

Univerzita Palackého v Olomouci

Přírodovědecká fakulta

Katedra experimentální fyziky



DISERTAČNÍ PRÁCE

Studium termicky indukované dekompozice Fe a Fe-Cu šťavelanů ve vybraných atmosférách

**Study of the thermally induced decomposition
of Fe and Fe-Cu oxalates in selected atmospheres**

Autor:	Mgr. Josef Kopp
Vedoucí práce:	doc. RNDr. Jiří Pechoušek, Ph.D.
Studijní obor:	Aplikovaná fyzika
Forma studia:	Prezenční
Rok:	2022

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem předloženou disertační práci vypracoval samostatně pod vedením doc. RNDr. Jiřího Pechouška, Ph.D., a že jsem použil zdroje, které cituji a uvádím v seznamu použitých zdrojů.

V Olomouci dne

.....

podpis

Poděkování

Rád bych mockrát poděkoval svému školiteli doc. RNDr. Jiřímu Pechouškovi, Ph.D. za odborné vedení a všechny cenné rady, které mi v průběhu mého doktorského studia poskytl. Mé velké díky patří i kolegům z pracovny 4.011, Mgr. Petru Novákovi, Ph.D. a Mgr. Vlastimilu Vrbovi, Ph.D., a to za poskytování cenných rad, za odborné (i neodborné) diskuze, a za předávání motivace, které vedly až k psaní a následnému dokončení této práce. Dále děkuji ostatním přátelům a kolegům z Katedry experimentální fyziky, kteří všichni dohromady vytvářeli jedinečnou pracovní atmosféru, do níž jsem měl chuť se každý den vracet.

V neposlední řadě patří velké poděkování také mojí rodině a trpělivé přítelkyni Pavle Wagnerové, kteří mi byli oporou po celou dobu mého studia.

Tato disertační práce vznikla za podpory vnitřních projektů Univerzity Palackého v Olomouci IGA (IGA_PrF_2021_003, IGA_PrF_2020_011, IGA_PrF_2019_002, IGA_PrF_2019_023, PrF_2018_002, PrF_2017_011, PrF_2016_022).

Seznam publikací, na nichž se autor této disertační práce podílel jako hlavní autor, nebo spoluautor, za období v letech 2016–2021 (v chronologickém pořadí).

- i. **Kopp J**, Novák P, Kašík J and Pechoušek J 2019 Preparation of Magnetite by Thermally Induced Decomposition of Ferrous Oxalate Dihydrate in the Combined Atmosphere Acta Chim. Slov. 66 455–465 (příloha 6)
- ii. Novák P, Procházka V, Stejskal A, **Kopp J** and Pechoušek J 2019 Pulse length and amplitude filtration of gamma radiation detection, utilization in the ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip. 940 152–155
- iii. Procházka V, Buřvalová A, Vrba V, **Kopp J** and Novák P 2020 Formation of cobalt ferrites investigated by transmission and emission Mössbauer spectroscopy Acta Chim. Slov. 67 522–529
- iv. Kumar S, Gawande M B, **Kopp J**, Kment S, Varma R S and Zbořil R 2020 P- and F-co-doped Carbon Nitride Nanocatalysts for Photocatalytic CO_2 Reduction and Thermocatalytic Furanics Synthesis from Sugars ChemSusChem 13 5231–5238
- v. **Kopp J**, Novák P, Lisníková S, Vrba V and Procházka V 2021 Co-Precipitation of Fe–Cu Bimetal Oxalates in an Aqueous Solution and Their Thermally Induced Decomposition Eur. J. Inorg. Chem. 2021 3886–3895 (příloha 7)
- vi. Lisníková S, **Kopp J**, Vrba V, Novák P 2022 Single-phase precursors for the preparation of spinel ferrites via oxalate route: the case study of cobalt ferrite (v recenzí)

Účast na mezinárodních konferencích (ústní prezentace)

- i. Mössbauer Spectroscopy in Material Science 2018 – MSMS 2018, Praha, 25.–28.6. 2018 Preparation of magnetite powder by thermal decomposition of ferrous oxalate in the combined atmosphere of inert and conversion gases.

Bibliografická identifikace:

Jméno a příjmení autora:	Mgr. Josef Kopp
Název práce:	Studium termicky indukované dekompozice Fe a Fe-Cu šťavelanů ve vybraných atmosférách
Typ práce:	Disertační
Pracoviště:	Katedra experimentální fyziky
Vedoucí práce:	doc. RNDr. Jiří Pechoušek, Ph.D.
Rok obhajoby práce:	2022
Počet stran:	142 (včetně příloh)
Počet příloh:	7
Jazyk:	Český
Abstrakt:	

Disertační práce se zaměřuje na studium přípravy oxidů termicky indukovanou dekompozicí šťavelanů železnatého a železnato-měďnatého. Teoretická část práce shrnuje dosavadní poznatky dekompozice Fe^{2+} a Cu^{2+} šťavelanů v různých atmosférách a popisuje vybrané produkty těchto reakcí. Experimentální část je rozdělena do dvou samostatných částí. V první je studován rozpad šťavelanu železnatého v inertní atmosféře doplněné o konverzní plyny, a to se zaměřením na přípravu magnetitu. Ve druhé části je studována příprava Fe-Cu bimetalových šťavelanů a jejich termicky indukovaná dekompozice v oxidační a inertní atmosféře. Stěžejními technikami pro charakterizaci studovaných materiálů jsou Mössbauerova spektroskopie a rentgenová prášková difrakce.

Klíčová slova:

šťavelany, termicky indukovaná dekompozice, Mössbauerova spektroskopie, rentgenová prášková difrakce, strukturní analýza.

Bibliographical identification:

Author's first name and surname:	Mgr. Josef Kopp
Title	Study of the thermally induced decomposition of Fe and Fe-Cu oxalates in selected atmospheres
Type of thesis:	Doctoral
Department	Department of Experimental Physics
Supervisor:	doc. RNDr. Jiří Pechoušek, Ph.D.
Year of presentation:	2022
Number of pages:	142 (including appendices)
Number of appendices:	7
Language:	Czech
Abstract:	

This doctoral thesis is focused on study of the preparation of oxides by the thermally induced decomposition of ferrous and ferrous-cupric oxalates. The theoretical part of this work summarises the up-to-date knowledge regarding the decomposition of Fe^{2+} and Cu^{2+} oxalates in various atmospheres. Additionally, it provides the description of the selected products that could be found during these reactions. The experimental part is then divided into two sections. The first experimental section investigates the ferrous oxalate decomposition in the combined atmosphere of inert and conversion gases with the focus on the magnetite formation. The other section studies the preparation of the Fe-Cu bimetal oxalates and their thermally induced decomposition in the oxidising and inert atmospheres. The principal experimental characterization techniques were Mössbauer spectroscopy and X-ray powder diffraction.

Keywords:

oxalates, thermally induced decomposition, Mössbauer spectroscopy, X-ray powder diffraction, structural analysis.

Obsah

Úvod.....	9
1. Šťavelany.....	11
1.1. Šťavelan železnatý dihydrát.....	11
1.2. Šťavelan měďnatý hydrát.....	14
2. Termicky indukovaná dekompozice šťavelanů.....	16
2.1. Termicky indukovaná dekompozice $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	16
2.2. Termicky indukovaná dekompozice $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	19
3. Bimetalové šťavelany.....	21
3.1. Bimetalové Fe-Cu šťavelany.....	22
4. Vybrané produkty termicky indukované dekompozice.....	24
4.1. Fe oxidy.....	24
4.2. Cu oxidy.....	33
4.3. Fe-Cu smíšené oxidy.....	35
5. Příprava magnetitu termicky indukovanou dekompozicí šťavelanu železnatého v kombinované atmosféře.....	40
5.1. Použité charakterizační techniky a přístroje.....	40
5.2. Použitý prekurzor.....	41
5.3. Syntéza.....	41
5.4. ^{57}Fe Mössbauerova spektroskopie.....	42
5.5. Rentgenová prášková difrakce.....	47
6. Příprava a charakterizace Fe-Cu bimetalových šťavelanů.....	51
6.1. Použité charakterizační techniky a přístroje.....	51
6.2. Chemikálie.....	53
6.3. Syntéza.....	53
6.4. Charakterizace Fe-Cu bimetalových šťavelanů.....	54
6.4.1. Energiově dizperzní analýza - poměr zastoupení kovů.....	54
6.4.2. Rentgenová prášková difrakce - strukturní analýza.....	55
6.4.3. ^{57}Fe transmisní Mössbauerova spektroskopie.....	62

6.4.4. Skenovací elektronová mikroskopie	63
7. Termicky indukovaný rozpad Fe-Cu šťavelanů	64
7.1. Termicky indukovaný rozpad Fe-Cu šťavelanů v oxidační atmosféře	64
7.1.1. Mechanická směs Fe ²⁺ a Cu ²⁺ šťavelanů	64
7.1.2. Bimetalový Fe-Cu šťavelan	67
7.1.3. Krystalizace amorfní fáze	70
7.1.4. Charakterizace produktů rozpadu Fe-Cu bimetalových šťavelanů v oxidační atmosféře.....	71
7.2. Termicky indukovaný rozpad Fe-Cu šťavelanů v inertní atmosféře.....	77
7.2.1. Mechanická směs Fe ²⁺ a Cu ²⁺ šťavelanů	77
7.2.2. Bimetalový Fe-Cu šťavelan	79
Závěr	82
Conclusion	85
Seznam použitých zdrojů.....	88
Seznam obrázků.....	96
Seznam použitých symbolů a zkratk.....	99
Přílohy.....	101

Úvod

Předmětem předkládané disertační práce je studium přípravy spinelových oxidů termicky indukovaným rozpadem šťavelanu železnatého a železato-měďnatého ve vybraných atmosférách. Železo obsahující spinelové oxidy, tzv. ferity, jsou předmětem neustálého zájmu pro jejich unikátní vlastnosti. Vysoká termická, mechanická, chemická odolnost, a zejména magnetické a katalytické vlastnosti, jsou parametry, které je činí zajímavými pro využití v řadě aplikací.^[1] Termicky indukovaná dekompozice šťavelanu za vhodných reakčních podmínek představuje relativně jednoduchou metodu přípravy těchto materiálů, a to s možností řídit jejich vlastnosti. Mezi nejdůležitější parametry patří výběr reakční atmosféry a teplota žíhání.

Teoretický úvod předkládané disertační práce se zaměřuje na strukturní popis šťavelanu železnatého a měďnatého a shrnuje dosavadní poznatky jejich termicky indukované dekompozice v různých atmosférách. Na to je navázáno shrnutím dosavadních poznatků týkajících se přípravy Fe-Cu bimetalových šťavelanů. Železo-měď je jednou z doposud méně probádaných kombinací, a to pravděpodobně díky rozdílným krystalovým strukturám obou šťavelanů, které výrazně komplikují precipitaci obou kovů do jedné struktury. V neposlední řadě jsou v teoretickém úvodu také popsány vybrané Fe, Cu a Fe-Cu oxidy jakožto možné produkty termicky indukované dekompozice, a to zejména z hlediska jejich struktury, a v případě železo-obsahujících materiálů i jejich projevu v ⁵⁷Fe Mössbauerově spektroskopii. Zmíněny jsou i aplikace těchto produktů.

Experimentální část práce je rozdělena do dvou tematicky oddělených celků, které vychází z autorových publikací a činností, na nichž se autor podílel během svého doktorského studia.

První z těchto celků komentuje výsledky článku „*Preparation of magnetite by thermally induced decomposition of FeC₂O₄·2H₂O in the combined atmosphere*“ (Kopp et al.^[2]). Tato práce navazuje na práci Hermanek et al.^[3] a je v ní systematicky studována možnost přípravy magnetitu pomocí rozpadu šťavelanu železnatého v inertní atmosféře doplněné o konverzní plyny, a to uzavřením a žíháním šťavelanu v nerezových komorách. Cílem této experimentální části práce bylo nalézt, z pohledu rentgenové práškové difrakce a Mössbauerovy spektroskopie, neoptimálnější podmínky pro přípravu magnetitu termicky indukovanou dekompozicí šťavelanu ve zvolené atmosféře. Druhým

cílem bylo ověřit možnou přítomnost karbidů, které se objevují jen v některých z předchozích studií.^[3-7]

Druhá sekce experimentální části komentuje a rozšiřuje výsledky článku „*Co-precipitation of Fe-Cu oxalates in an aqueous solution and their thermally induced decomposition.*“ (Kopp et al.^[8]) Tato studie si klade za cíl připravit Fe-Cu bimetalový šťavelan koprecipitační metodou a následně experimentálně ověřit propojení obou kovů do jedné krystalové struktury šťavelanu. Dalším cílem pak bylo prozkoumání termicky indukovaného rozpadu připravených materiálů v inertní a oxidační atmosféře, zejména za pomoci in-situ rentgenové práškové difrakce, a se zaměřením se na přípravu smíšených Fe-Cu oxidů, např. feritu, za relativně nízké teploty.

V závěru práce jsou shrnuty výsledky obou experimentálních částí. Závěr práce je mimo jiné uveden ve dvou jazycích; češtině a angličtině.

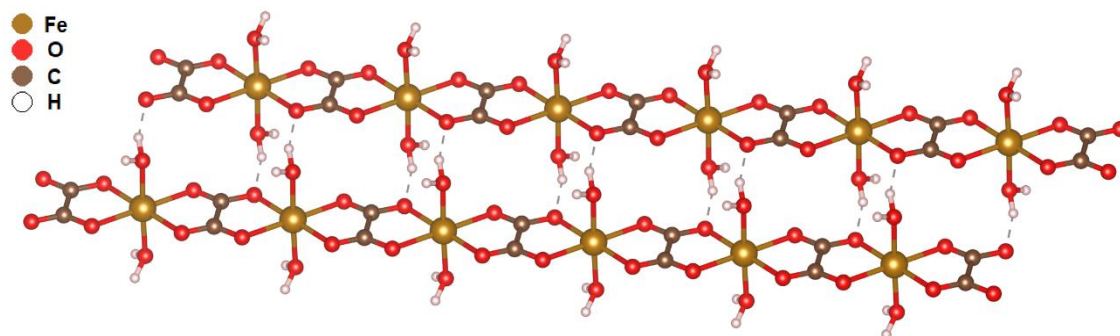
Poznámka: V celé práci je využíváno desetinné tečky namísto desetinné čárky.

1. Šťavelany

Šťavelany kovů jsou metalo-organické sloučeniny kyseliny šťavelové (oxalátové) a kovů. Sloučenina šťavelanu vzniká nahrazením atomů vodíku kationty kovů u obou karboxylových skupin kyseliny.^[9] Dle použitého kationtu kovu se tvoří různé barevné amorfni či krystalické sloučeniny. Většinu šťavelanů lze nalézt v přírodě ve formě různých minerálů. Mimo šťavelany alkalických kovů, jsou tyto sloučeniny nerozpustné ve vodě, a proto je lze jednoduše připravit precipitační reakcí. V literatuře lze najít odkazy o použití síranů, chloridů nebo dusičnanů jako zdrojů kovů. Šťavelový aniont se získá z roztoků kyseliny šťavelové, či šťavelanu sodného nebo draselného, které jsou rozpustné ve vodě. Běžně šťavelany nacházíme v hydratované formě. Nejčastěji se šťavelany využívají jako prekurzory pro přípravu nanočástic a mikročástic oxidů kovů.

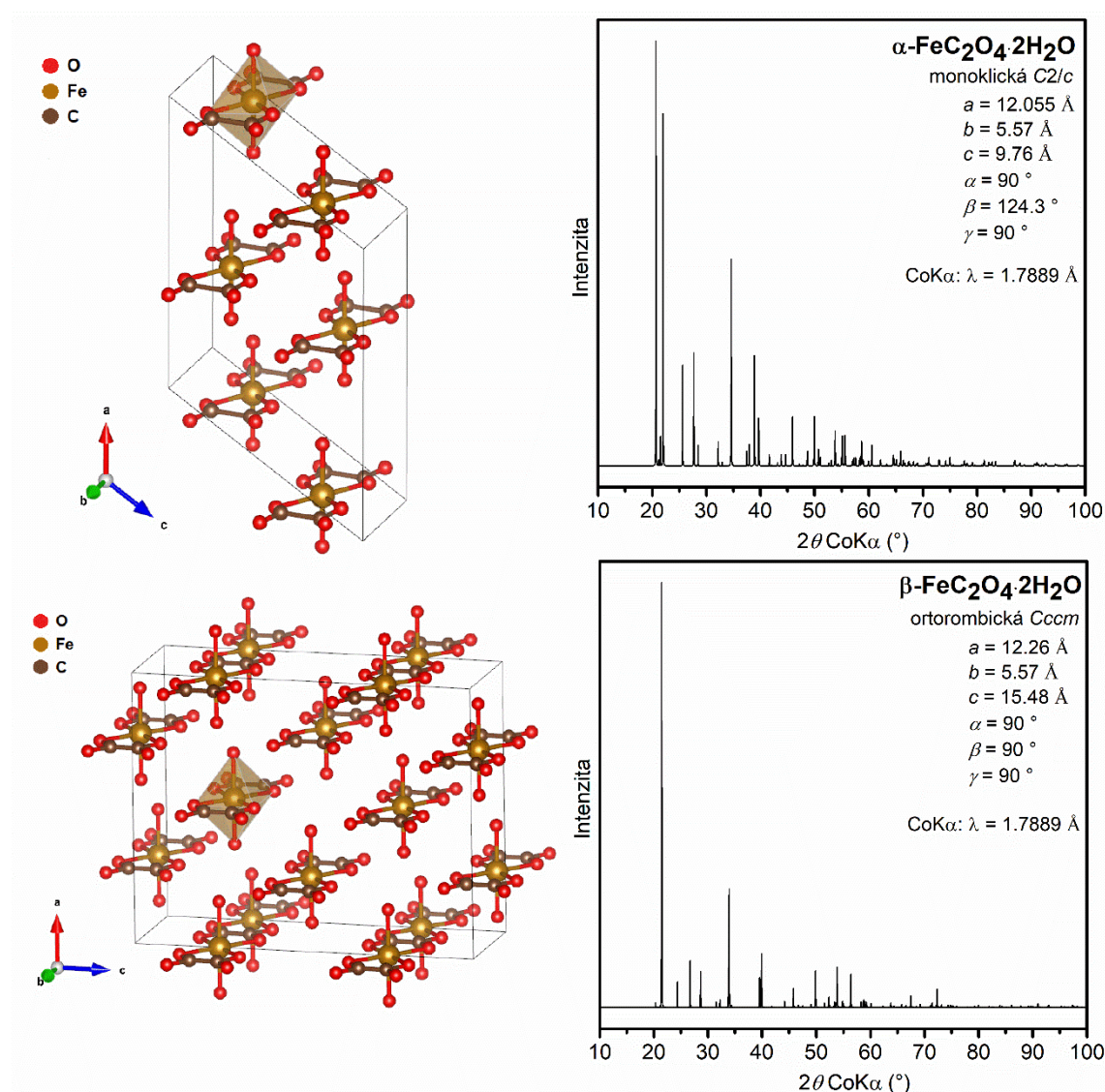
1.1. Šťavelan železnatý dihydrát

Komplexní sloučenina dihydrátu šťavelanu železnatého ($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) je tvořena centrálními atomy, kationty železa (Fe^{2+}), spojených 4 kovalentními vazbami se dvěma chelátovými ligandy, tj. anionty šťavelanu - ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) do dlouhých řetězců, viz Obr. 1. Oktaedrické uspořádání vazeb centrálních atomů je dotvořeno navázáním dvou molekul vody ke každému z kationtů.^[10,11] Krystalová struktura šťavelanu je výsledkem vzájemného svázání těchto řetězců, a to vázáním molekul vody na okolní atomy kyslíku pomocí vodíkových vazeb. Šťavelan železnatý může krystalizovat ve dvou strukturních modifikacích, které se nazývají α a β ,^[12] a jsou izostrukturní se šťavelany většiny prvků první periody přechodných kovů (např. se šťavelany Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , atd.).



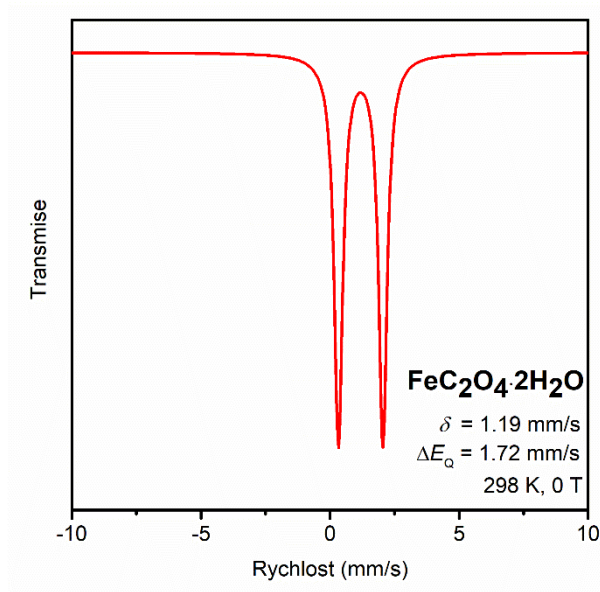
Obr. 1 Schéma dvou řetězců šťavelanu železnatého dihydrátu spojených vodíkovými vazbami. Vytvořeno ve VESTA.^[13]

Modifikace α tvoří monoklinickou krystalovou mříž s prostorovou grupou $C2/c$ a v přírodě se nachází jako minerál humboldtin.^[14] Modifikace β krystalizuje v ortorombické mříži s $Cccm$ prostorovou grupou.^[12] Elementární buňky a modelové difrakční záznamy obou polymorfů jsou ukázány na Obr. 2. Při dehydrataci, ke které dochází zahřátím nad ≈ 160 °C, oba polymorfy přechází na málo krystalickou fázi.^[15]



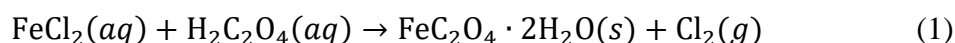
Obr. 2 Základní buňka a teoretické XRD záznamy α -FeC₂O₄·2H₂O (nahore) a β -FeC₂O₄·2H₂O (dole). V základních buňkách je zvýrazněno oktaedrické uspořádání vazeb jednoho z centrálních kationtů Fe²⁺. Obrázky byly vytvořeny v programu VESTA^[13] na základě krystalografických dat v Deyrieux et al.^[12] Použitá data (CIFy) neobsahují atomy vodíku, tudíž atomy vodíku nejsou zobrazeny.

Z pohledu Mössbauerovy spektroskopie jsou oba polymorfy totožné.^[16] Atomy Fe zůstávají odděleny šřavelovými skupinami a okolí Fe²⁺ jader se tak nemění. Typické spektrum dihydrátu šřavelanu železnatého společně s hyperjemnými parametry je prezentováno na Obr. 3. Při dehydrataci dihydrátu šřavelanu železnatého v dusíkové reakční atmosféře byl pozorován nárůst kvadrupólového štěpení z $\Delta E_Q = 1.72$ mm/s na $\Delta E_Q = 2.20$ mm/s.^[3]



Obr. 3 Modelové mössbauerovské spektrum α/β -FeC₂O₄·2H₂O. Hodnoty hyperjemných parametrů jsou převzaty ze zdroje.^[17] Hodnota izomerního posunu je vztažena k α -Fe při pokojové teplotě.

Vzhledem k nízké rozpustnosti ve vodných roztocích, lze šřavelan železnatý připravit precipitační reakcí smícháním roztoků vhodných prekurzorů. Přípravu šřavelanu precipitační reakcí z chloridu železnatého a kyseliny šřavelové lze popsat rovnicí (1):

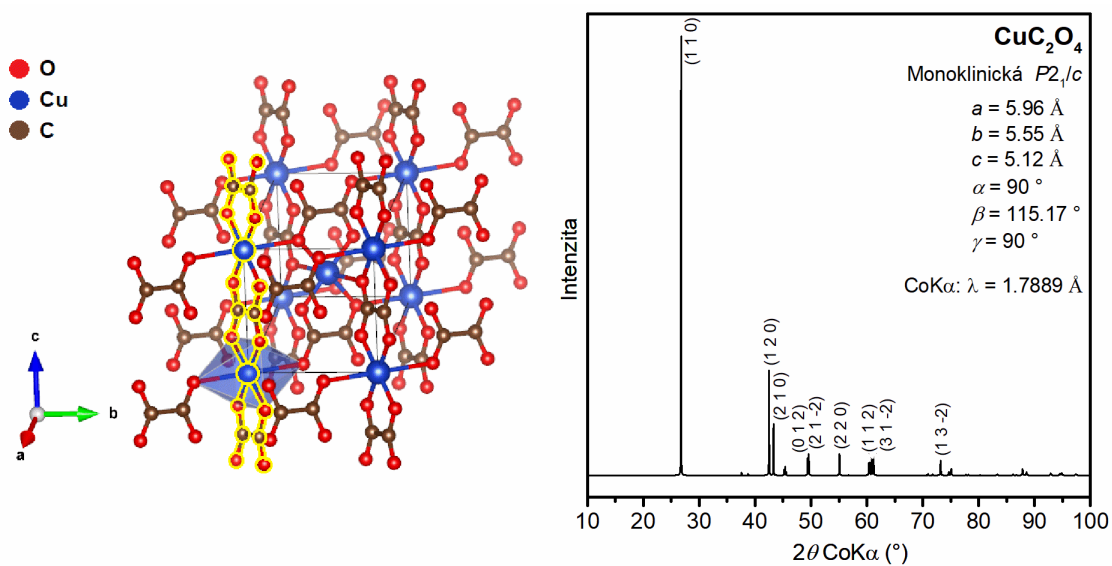


Výsledkem precipitační reakce bývá zpravidla modifikace β ve formě sytě žlutého prášku. Avšak v případě, že je vysrážený šřavelan ponechán dostatečně dlouhou dobu v mateřském roztoku, nebo je nedostatečně vysušen, přechází na modifikaci α stejné barvy.^[7,18] Dále lze šřavelan železnatý připravovat hydrotermální^[4,19] či mikroemulzní technikou,^[6,20] kterými lze řídit např. morfologii a velikost částic.

1.2. Šťavelan měďnatý hydrát

Šťavelan měďnatý tvoří strukturní výjimku z 1. řady tranzitních kovů a krystalizuje v monoklinické mříži s prostorovou grupou $P2_1/c$, ačkoliv lze v literatuře najít i informace o příbuzné ortorombické mříži $Pnmm$.^[21,22] Podle O'Connor et al.^[23] je ortorombická mříž typická pro přírodní šťavelan měďnatý, tj. minerál moolooit, zatímco monoklinická je typická pro jeho syntetický protějšek. Obdobně jako u šťavelanů jiných kovů tvoří strukturu šťavelanu měďnatého řetězce šťavelových aniontů návazných na centrální atomy Cu. Strukturní rozdíly mezi přírodním a syntetickým šťavelanem jsou patrně dány rozdílnými podmínkami vzniku. V přírodě se minerál precipituje velice pomalu, zatímco v laboratorních podmínkách je precipitace relativně rychlá.^[23] Syntetické podmínky pak mohou podle O'Connor et al.^[23] ovlivnit i množství vody v hydrátu šťavelanu. Množství vody ve šťavelanu měďnatém je předmětem častého rozporu a je uváděno ve formě $CuC_2O_4 \cdot nH_2O$, kde počet molekul $n = 0-1$.^[21,22] Oproti jiným šťavelanům 1. řady tranzitních kovů, které jsou většinou dihydráty, neobsahuje šťavelan měďnatý „krystalovou vodu“. Molekuly vody jsou vázány tzv. zeolitovým způsobem. Dehydratace šťavelanu měďnatého se tak neprojeví v XRD záznamu.^[22]

Jak bylo popsáno výše, u jiných šťavelanů první řady tranzitních kovů je vazbami na molekuly vody doplněno oktaedrické prostorové uspořádání vazeb centrálního atomu. Podle Schmittlera et al.^[24] je tohoto v případě šťavelanu měďnatého dosaženo vazbami na atomy kyslíku šťavelanových aniontů dalších řetězců. Naproti tomu, Donkova et al.^[22] na základě termicko-magnetických měření ukázali, že vlivem Jahn-Tellerova efektu je oktaedrické prostorové uspořádání centrálního atomu Cu silně deformováno a má spíše čtvercově planární (nebo tetraedrický) charakter.^[22] Model struktury šťavelanu měďnatého se zvýrazněným řetízkem je ukázán na Obr. 4 vlevo. Dále si lze povšimnout velké deformace vazebného oktaedru centrálního atomu a absence molekul vody. Deformace oktaedrického prostorového uspořádání vazeb může dále způsobovat rotaci řetězců okolo C-C vazeb šťavelanových aniontů a poruchy krystalové mříže.^[21,22,25] Modelový XRD záznam šťavelanu měďnatého je na Obr. 4 vpravo. Při porovnání s difrakčními záznamy na Obr. 2 lze vidět velké rozdíly, např. v pozici nejintenzivnější difrakční čáry.



Obr. 4 Model struktury šťavelanu měďnatého (vlevo) a příslušný modelový difrakční záznam (vpravo). V modelu je vyznačen jeden šťavelanový řetízek (žlutá) a deformované oktaedrické okolí jednoho z atomů Cu^{2+} . Oktaedrické vazebné okolí je doplněno vazbami na okolní šťavelanové řetízky. Oba modely byly vytvořeny v programu VESTA.^[13] Krystalografická data pochází ze zdroje ^[21].

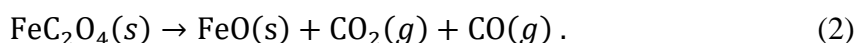
Obdobně jako šťavelan železnatý lze šťavelan měďnatý připravit precipitační metodou, a to smícháním roztoků vhodných prekurzorů. Výsledkem reakce je bledě modrý práškový materiál.^[26–28]

2. Termicky indukovaná dekompozice šťavelanů

Díky relativně nízké teplotě termicky indukovaného rozpadu lze šťavelany použít pro přípravu jemných prášků oxidů, ale i karbidů, různých kovů. Fázové složení výsledného produktu termicky indukovaného rozpadu lze řídit podmínkami reakce. Mezi nejdůležitější patří konečná teplota, typ reakční atmosféry, rychlost náběhu teploty a doba žhání. Mezi hlavní přednosti této metody patří relativní jednoduchost a možnost do jisté míry kontrolovat velikost částic díky nízkým teplotám rozpadu.^[29]

2.1. Termicky indukovaná dekompozice $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Šťavelan železnatý je všestranný prekurzor pro přípravu různých oxidů či karbidů železa. Termický indukovaný rozpad dihydrátu šťavelanu železnatého byl v minulosti studován řadou autorů (např. zdroje^[6,15,20,30–36]). Prvním pozorovaným strukturním přechodem je zpravidla odchod krystalové vody. Při termicky indukovaném rozpadu samotného šťavelanu železnatého dochází po dehydrataci k primární reakci (2):^[10,37,38]



Nicméně finální produkt reakce je výsledkem druhotných reakcí, které se odvíjí od zvolené reakční atmosféry, maximální teploty, ale i od rychlosti náběhu teploty, rychlosti chladnutí, době žhání či velikosti částic prekurzoru.^[39,40] Nejčastěji je pak v literatuře diskutován právě vliv teploty a typu reakční atmosféry.

V případě termicky indukovaného rozpadu v oxidační atmosféře opustí při teplotě cca 160–180 °C šťavelan krystalová voda.^[10,37] Dehydratace je poměrně rychle následována rozpadem sloučeniny samotného šťavelanu. Produkt reakce (2), tj. FeO, je v přítomnosti nadbytku kyslíku velice rychle oxidován (prakticky okamžitě) a při teplotě 180–210 °C dochází ke vzniku amorfni fáze oxidu železitého.^[15] Dalším zahříváním dochází k postupnému sintrování částic a přechodu na nejstabilnější polymorf z oxidů železa, tj. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.^[33] Dle studie Hermanek et al.^[30] je druhotným řídicím parametrem i výška vrstvy žíhaného vzorku. V případě překročení kritické tloušťky vrstvy pozorovali autoři tzv. exo-efekt, tj. prudké vznícení a nárůst teploty uvnitř vzorku spojený s opožděným prostupem kyslíku do spodních vrstev vzorku. Výsledným produktem rozpadu je v tomto případě směs $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Žháním za vyšších teplot přechází $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ na $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Tloušťkou vrstvy, teplotou a dobou žhání pak lze do jisté míry řídit

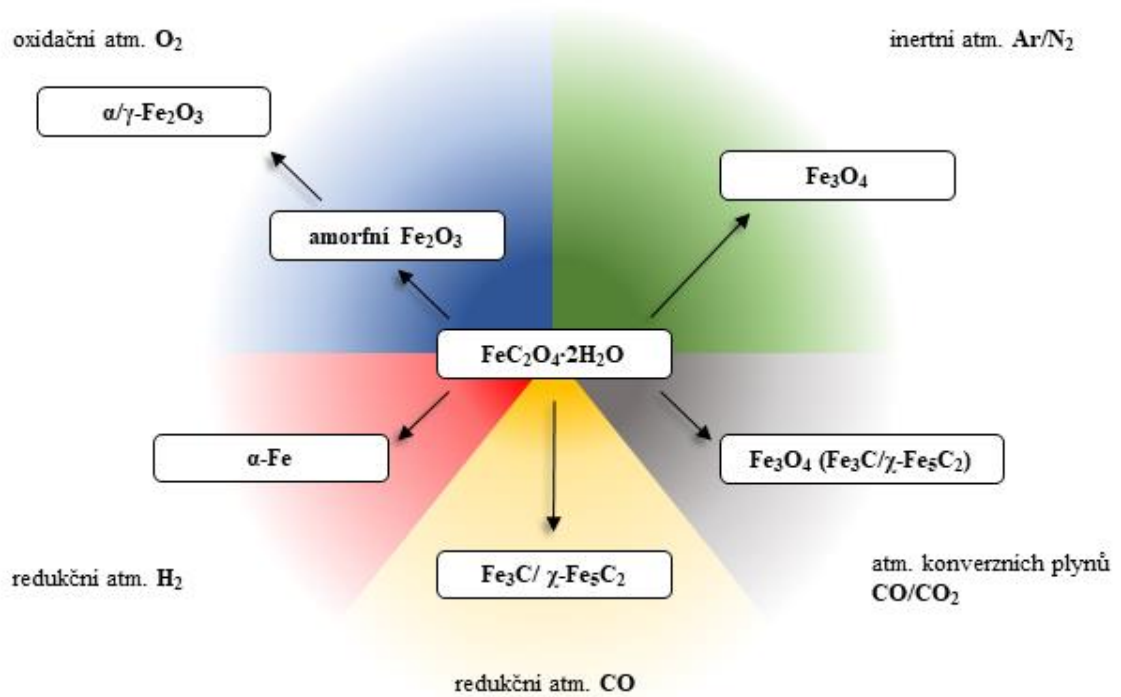
výsledný poměr obou fází.^[30] Maghemit $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ byl také produktem reakce v případě, že byla v oxidační atmosféře přítomna i vzdušná vlhkost.^[41]

Při termicky indukovaném rozpadu v inertní atmosféře (N_2 nebo Ar) dochází nejprve opět k dehydrataci ($160\text{--}180\text{ }^\circ\text{C}$).^[34,38] V dehydrované formě pak šťavelan železnatý zůstává přibližně do $330\text{ }^\circ\text{C}$, kdy dochází k dekompozici (2).^[27,34,36,42] Vzniklé FeO je termodynamicky nestabilní pod $567\text{ }^\circ\text{C}$ a přechází rychle na kombinaci Fe_3O_4 a $\alpha\text{-Fe}$. Při nižších teplotách žíhání zůstává Fe_3O_4 hlavním produktem reakce. V případě dusíkové reakční atmosféry se při vyšších teplotách ($> 875\text{ }^\circ\text{C}$) inertní atmosféra dusíku stává slabě redukční, což může vést k přítomnosti FeO .^[43] Nicméně, vzhledem k nestabilitě FeO je konečný produkt závislý i na rychlosti chladnutí.

Ve studii Hermanek et al.^[3] autoři studovali termicky indukovaný rozpad šťavelanu železnatého v atmosféře konverzních plynů, tj. v kombinaci plynů CO a CO_2 , které se uvolní během reakce (viz. rovnice (2)). Rozpad samotné sloučeniny šťavelanu byl pozorován při cca $330\text{ }^\circ\text{C}$, hlavními produkty byly Fe_3O_4 a při teplotách nad $567\text{ }^\circ\text{C}$ pak také FeO . Mezi produkty dekompozice byl v rozsahu teplot $400\text{--}550\text{ }^\circ\text{C}$ také pozorován Fe_3C (cementit), který podle autorů vznikal reakcí molekul CO s pozůstatky prekurzoru. V dalších studiích,^[4–6] které popisují přípravu Fe oxidů termicky indukovaným rozpadem šťavelanu železnatého v atmosféře konverzních plynů však Fe karbidy pozorovány nebyly. V případě studie Angermann et al.^[7], kteří pozorovali rozpad šťavelanu železnatého v průtoku směsi plynů CO_2/CO (simulující atm. konverzních plynů), byl jediným produktem Fe_3O_4 .

Probíhá-li reakce v atmosféře obsahující vodík, bude na základě zvolených podmínek (teplota, parciální tlak vodíku, rychlost náběhu teploty) hlavním produktem Fe_3O_4 , případně $\alpha\text{-Fe}$. Při použití redukční atmosféry s oxidem uhelnatým byly termicky indukovaným rozpadem šťavelanu železnatého připraveny i některé druhy karbidů, např. Fe_3C , ale i vzácný $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ (Haggův karbid).^[19,44]

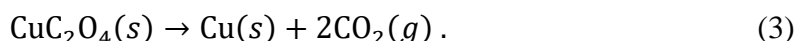
Obr. 5 ukazuje zjednodušené schéma termicky indukované dekompozice šřavelanu železnatého v různých reakčních atmosférách.



Obr. 5 Zjednodušené schéma termicky indukovaného rozpadu šřavelanu železnatého v závislosti na použité atmosféře. Použití různé reakční atmosféry vede k rozdílným produktům dekompozice.

2.2. Termicky indukovaná dekompozice $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Šťavelan měďnatý lze využít jako prekurzor pro přípravu nanočástic kovové Cu a oxidů Cu. Termicky indukovaná dekompozice šťavelanu měďnatého byla studována řadou autorů.^[22,26,38,45] Dle Dollimore et al.^[38] probíhá termicky indukovaná dekompozice šťavelanu měďnatého odlišně než v případě předchozího šťavelanu železnatého. Při zvýšení teploty na ≈ 270 °C se sloučenina šťavelanu primárně rozpadá na Cu^0 a dvě molekuly CO_2 :



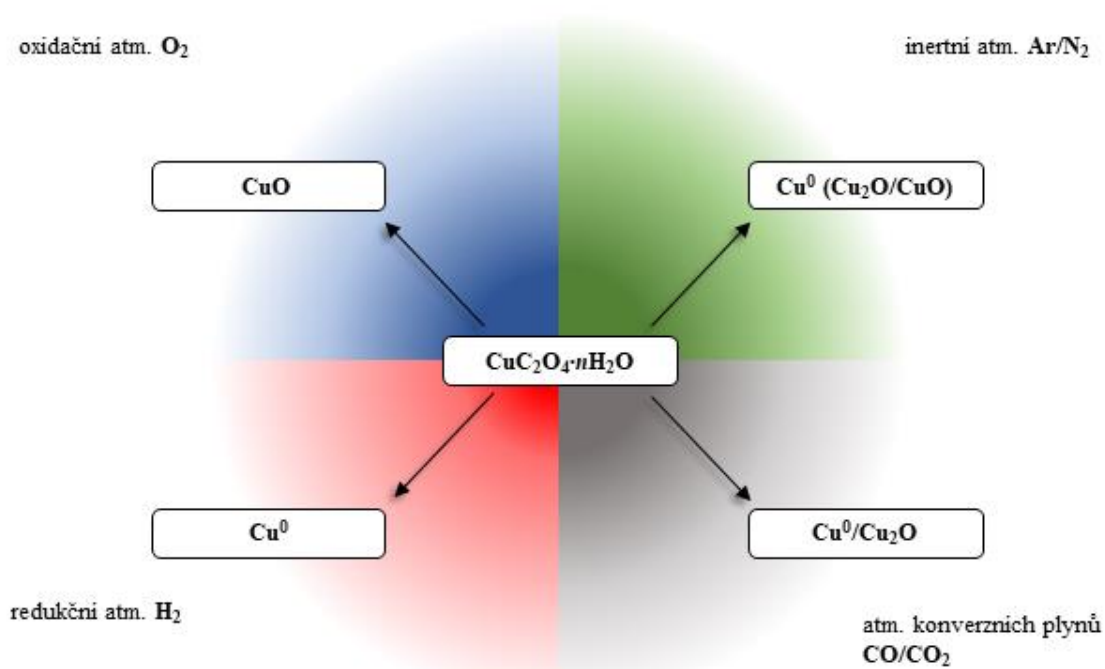
Podobný reakční mechanismus pozorujeme u šťavelanů Co nebo Ni.^[38] Podle Mohamed et al.^[26,27] dochází podobně jako u jiných Cu^{2+} organických sloučenin k postupné redukci $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{1+} \rightarrow \text{Cu}^0$ a to přes Cu^{1+} šťavelanový meziprodukt, ačkoliv jej dokazují ve své práci pouze nepřímo.^[26] Nicméně, postupná redukce kovového kationtu však byla pozorována i u rozpadu jiných šťavelanů, např. $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$.^[46] Výsledný produkt dekompozice je opětovně závislý na reakčních podmínkách. V inertní atmosféře je kovová měď hlavním produktem.^[10,38] Nicméně dle některých autorů^[27,45] není výsledným produktem pouze měď ale směs kovové mědi a malého množství oxidů: Cu_2O a CuO , které většina autorů odůvodnila zbytkovým množstvím vzduchu v laboratorních pecích.^[27,45]

Vzhledem k citlivosti na zbytkový kyslík, byl rozpad šťavelanu měďnatého doporučen i jako materiál pro testování inertních podmínek v termo-analytických přístrojích.^[47] Dalším uváděným důvodem pro nacházení oxidů mědi mezi produkty bývá uváděna částečná disproportionace CO_2 , při níž se může vytvářet malé množství O_2 nebo atomárního kyslíku.^[45] Podle Lamprecht et al.^[45], kteří prováděli experimenty v inertních atmosférách Ar a N_2 , záviselo množství oxidů v konečném produktu také na rychlosti průtoku reakčních plynů a náběhu teploty. Naopak složení atmosféry (Ar, N_2 , směs Ar a N_2) nemělo na výsledné složení významný vliv.^[45]

V případě oxidační atmosféry je kovová měď rychle oxidována a přechází nejprve na Cu_2O a z něj téměř současně na již stabilní CuO .^[22,45] Tento reakční mechanismus rozporoval Christensen et al.^[21] V jejich in-situ XRD experimentech přecházel měďnatý šťavelan už při 215 °C na Cu_2O . Ten se ve vzorku nacházel a byl stabilní až do 345 °C, kdy přecházel na CuO . Nicméně teplota 215 °C neodpovídá TGA/DSC (termogravimetrická analýza/diferenciální skenovací kalorimetrie) záznamům většiny

autorů (např. zdroje [22,27]), podle kterých dochází k dekompozici šťavelanu v rozsahu 270 °C až 310 °C, a to jak v inertní, tak oxidační atmosféře. [22,26,38,45]

V redukční atmosféře H_2 bývá jediným produktem dekompozice kovová měď. [27] V případě rozpadu šťavelanu měďnatého v atmosféře vlastních plynů je produktem směs Cu a Cu_2O . [45,48] Termicky indukovaný rozpad šťavelanu měďnatého v různých atmosférách lze obecně shrnout ve schématu na Obr. 6.



Obr. 6 Zjednodušené schéma termicky indukovaného rozpadu šťavelanu měďnatého v závislosti na použité reakční atmosféře.

3. Bimetalové šťavelany

Šťavelany, které v rámci své krystalové mříže obsahují dva různé prvky kovů, nazýváme bimetalové, v českém jazyce se také můžeme setkat s názvem „podvojně“. Nejvíce lze v literatuře najít zmínky o přípravě těchto smíšených šťavelanů pro kombinace, které obsahují prvky první periody přechodných kovů. Mezi způsoby přípravy lze nejčastěji najít koprecipitační,^[49,50] hydrotermální^[51] nebo mikroemulzní metody.^[52]

Úspěšnou substituci jednoho kovu za druhý lze určit několika způsoby. Pozorovatelná je např. práškovou rentgenovou difrakcí, nicméně detailní analýza záznamů práškové difrakce šťavelanů pomocí Rietveldovy metody je zpravidla velice složitá. Často se autoři spokojují pouze s kvalitativní analýzou spočívající v porovnání poloh difrakčních maxim s odpovídající kartou v databázi.^[7,53] Většina šťavelanů kovů první periody přechodných prvků je izostrukturní, substitute tak lze pozorovat jako posun poloh jednotlivých difrakčních maxim oproti polohám v záznamech původních jedno-kovových šťavelanů. Např. ve své práci, Gnanamani et al.^[54] ukázali postupnou změnu pozic difrakčních maxim s měnící se mírou substitute u série Fe-Co šťavelanů připravených koprecipitační metodou.

Další možností potvrzení substitute je např. mapování pomocí citlivé EDX (energiově disperzní rentgenová analýza). V práci Devillers et al.^[18] také poukázali na malou změnu kvadrupólového štěpení ve spektrech Mössbauerovy spektroskopie pro železo obsahující bimetalové šťavelany. Dále se úspěšná substitute projeví při termicky indukovaném rozpadu, např. v případě technik TGA/DSC lze o podařené substituci atomů kovů rozhodnout na základě jednotlivých úbytků hmotnosti a polohách a počtu endotermických či exotermických píků.^[55] Avšak oproti TGA/DSC jsou prve zmiňované techniky vůči vzorku nedestruktivní.

Obdobně jako v případě jednoduchých šťavelanů, lze využít bimetalové šťavelany pro přípravu oxidů, v případě železo-obsahujících kombinací např. feritů. Oproti klasickým pevnolátkovým syntézám přináší využití jediného prekurzoru o vhodném složení řadu výhod. Nejvýznamnější je pak zdolání difúzní bariéry, jelikož oba kovy jsou již ideálně smíchány na molekulární úrovni a není tak zapotřebí extrémně vysokých teplot (> 1000 °C).^[56] Vyšší teploty u klasických metod také mohou způsobit spékání a růst částic připravovaného prášku, což může být nežádoucí. Nízká teplota rozpadu naopak do

určité míry umožňuje kontrolovat parametry výsledného produktu, např. velikost částic, velikost BET (Brunauer, Emmett, Teller) plochy povrchu.^[56] Největším limitem této metody je právě příprava jednofázového prekursoru o vhodném chemickém složení. Nesrovnalosti objevující se v literatuře, spojené s teplotou termicky indukovaného rozpadu bimetalových šťavelanů, čistotou konečných fází či teplotou jednotlivých strukturních přechodů, mohou být výsledkem nedokonalé přípravy jednofázového prekursoru, tj. bimetalového šťavelanu.^[49,57] Probíhá-li reakce v oxidační atmosféře, v případě bimetalového šťavelanu byl primárním krystalickým produktem přímo smíšený oxid, typicky ferit.^[58,59] V případě mechanické směsi dvou šťavelanů byly nejprve pozorovány jednotlivé oxidy zastoupených kovů, které s postupným navyšováním teploty přešly na smíšený oxid.^[60]

3.1. Bimetalové Fe-Cu šťavelany

Jak bylo popsáno výše, šťavelan měďnatý tvoří strukturní výjimku mezi šťavelany kovů první periody přechodných prvků, a to nejspíše kvůli jedinečné elektronové konfiguraci Cu^{2+} kationtů. V literatuře lze pak najít odkazy na související obtíže a rozpory spojené s přípravou bimetalových šťavelanů obsahujících měď. Nejspíše z tohoto důvodu jsou pak odkazy v literatuře ohledně bimetalových Fe-Cu šťavelanů obecně poměrně vzácné.

V minulosti, články Berkowitz et al.^[61] a W. Schuele^[62] popisují přípravu řady šťavelanů Fe-M (2:1, M = Co, Ni, Cu) z vodných roztoků vhodných prekursorů. Avšak v případě Fe-Cu šťavelanu je konstatováno, že se oba kovy vysráží odděleně v rámci své vlastní struktury a nedochází k vytvoření bimetalové fáze, což bylo přířknuto rozdílným velikostem obou iontů.^[61,62] Ve studii autorů Tailhades et al.^[63] připravovali bimetalový Fe-Cu šťavelan (2:1) rozmícháním prekursorů v smíšeném roztoku etylén glykolu, kyseliny chlorovodíkové a destilované vody. Úspěšná příprava bimetalového šťavelanu byla přikládána rozdílným dielektrickým vlastnostem alkoholů oproti vodě. Ve vodném roztoku pak docházelo k precipitaci oddělených šťavelanů příslušných kovů. Žiháním nad 750 °C pak byl získán ferit měďnatý. Ačkoliv je pak v některých studiích^[64,65] popisována příprava Fe-Cu šťavelanů ve vodných roztocích s různými pH, autoři ne zcela jednoznačně deklarují, že se jedná o čistě bimetalové šťavelany, a nikoliv o směs více fází s různým Fe/Cu zastoupením. Obdobným případem jsou i studie Bhosale et al.,^[59,66] kde je popisována příprava a termicky indukovaná dekompozice více-kovového šťavelanu s Cu ve vodném roztoku ($\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Nicméně v jejich

případě žíháním připraveného prekursoru na 325 °C byla získána jediná spinelová fáze, což může ukazovat na úspěšnost přípravy více-kovového šťavelanu.

Mezi další Cu obsahující kombinace (bez přítomnosti Fe) lze zařadit studie Xiang et al.,^[67,68] kde autoři pro přípravu bimetalového Co-Cu šťavelanu využili jako rozpouštědlo aceton. Vzorky takovýchto šťavelanů pak žíhali in-situ v trubkovém reaktoru pro studium katalýzy hydrogenace CO₂. V nedávné studii se autorům Zwiener et al.^[25] podařilo připravit bimetalové Cu-Zn šťavelany ve vodném roztoku s kontrolovaným pH (= 1). Na připravené sérii vzorků pozorovali formování dvou bimetalových fází šťavelanů v závislosti na postupně se měnícím Cu/Zn poměru. Ačkoli byly obě fáze strukturně podobné (monoklinická struktura, *P2₁/c*), lišily se možností substituce jednoho atomu kovu za druhý. Fáze s nadbytkem Zn umožnila substituci až 21 % atomů Cu, naopak fáze s nadbytkem Cu obsahovala v rámci množství atomů kovu nejvýše 6.6 % Zn.^[25]

4. Vybrané produkty termicky indukované dekompozice

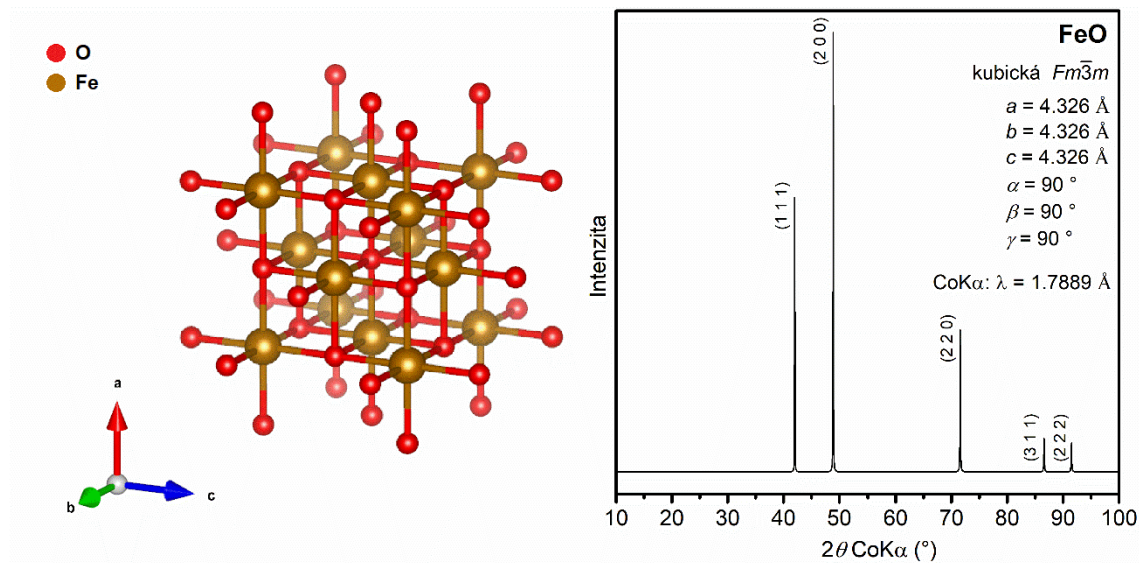
V této kapitole jsou představeny vybrané produkty termicky indukované dekompozice Fe^{2+} , Cu^{2+} a Fe-Cu šťavelanů v různých reakčních atmosférách, které se objevují v experimentální části práce. U jednotlivých materiálů jsou uvedeny základní fyzikálně-chemické vlastnosti, a to s důrazem na primární použité charakterizační techniky v této dizertační práci, tj. rentgenovou práškovou difrakci a pro železoobsahující materiály ^{57}Fe Mössbauerovu spektroskopii.

4.1. Fe oxidy

FeO

Oxid se strukturním názvem FeO, mineralogické jméno wüstit, je termodynamicky velice nestabilní a zpravidla se vyskytuje jako meziprodukt teplotně indukovaných redukčních reakcí.^[69] Stabilní ne-stechiometrický Fe_{1-x}O existuje v rozmezí standardního tlaku při teplotách nad $567\text{ }^\circ\text{C}$. Pod touto teplotou Fe_{1-x}O přechází na $\alpha\text{-Fe}$ a Fe_3O_4 . Avšak dostatečně rychlým zchlazením lze zachovat metastabilní Fe_{1-x}O i při pokojové teplotě.^[29,70]

Ideální stechiometrický FeO vykazuje podobnou strukturu jako NaCl. Na strukturu FeO tak lze nahlížet jako na dvě prolínající se kubické plošně centrované mříže Fe^{2+} a O^{2-} iontů (prostorová grupa $Fm\bar{3}m$). Základní buňka obsahuje 4 vzorcové jednotky. Základní buňka a difrakční záznam ideálního stechiometrického FeO je ukázán na Obr. 7. Na krystalovou mříž Fe_{1-x}O , lze pak nahlížet, jako na defektní mříž NaCl. Mřížkový parametr a je závislý na míře ne-stechiometrie, tj. na množství přítomných vakancí. Obvykle je udáván v rozmezí $a = 4.28\text{--}4.31\text{ \AA}$, s rostoucím x parametr a klesá. Kromě vakancí v místě Fe^{2+} kationtů může Fe_{1-x}O obsahovat i kationty Fe^{3+} , které mu umožňují zůstat elektricky neutrální.^[29,69,70]



Obr. 7 Model základní buňky a difrakční záznam ideálního stechiometrického FeO vytvořený v programu VESTA.^[13] Krystalografická data pochází ze zdroje^[71].

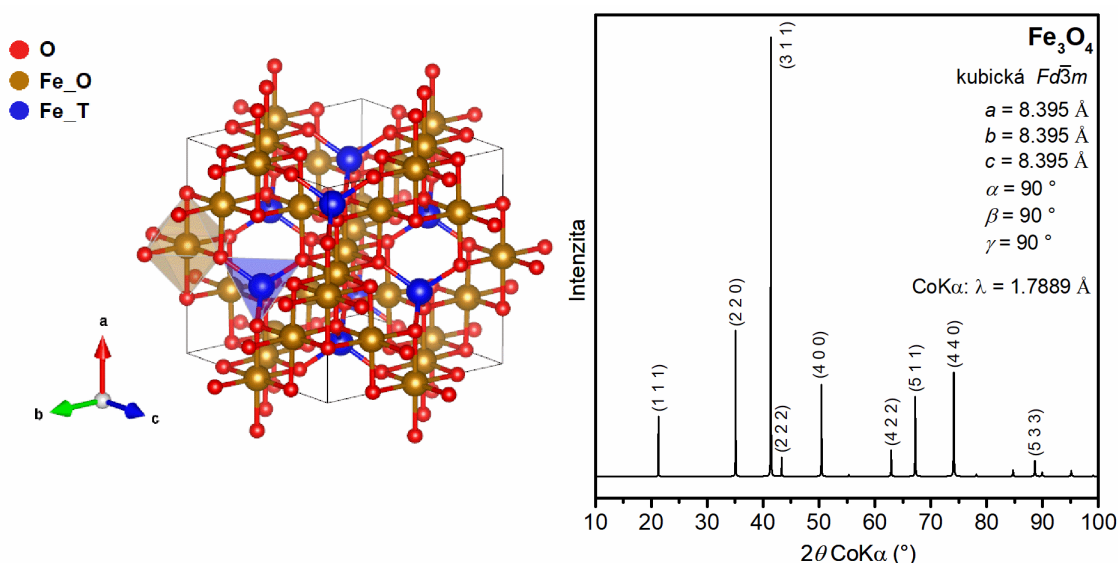
Z hlediska magnetických vlastností je FeO při pokojové teplotě paramagnetický a do antiferomagnetického stavu přechází při teplotě přibližně 210 K. Teplota přechodu do antiferomagnetického uspořádání je silně závislá na míře ne-stechiometrie.^[69]

Mössbauerovské spektrum ideálního stechiometrického FeO při pokojové teplotě obsahuje singlet zrcadlíci paramagnetické chování a symetrické okolí Fe^{2+} jader.^[72] Spektrum ne-stechiometrického Fe_{1-x}O při pokojové teplotě obsahuje zpravidla dublet. Avšak konkrétní model fitu a výsledné parametry se může měnit tak, aby reflektoval různá okolí železných jader, způsobených vakancemi nebo částečnou oxidací Fe^{2+} iontů na Fe^{3+} . Zpravidla se pak jedná o kombinace singletů nebo dubletů.^[29,72,73] Např. v knize *Iron oxides*^[29] je spektrum Fe_{1-x}O prezentováno jako dva dublety s hyperjemnými parametry: $\delta_1 = 0.95$ mm/s, $\delta_2 = 0.90$ mm/s, $\Delta E_{Q1} = 0.44$ mm/s, $\Delta E_{Q2} = 0.79$ mm/s.

Fe₃O₄

Oxid železa se strukturálním vzorcem Fe_3O_4 je nejvíce znám pro své magnetické vlastnosti. V podstatě se jedná o první studovaný magnetický materiál, a odtud plyne i mineralogický název magnetit. Jako jediný z krystalických oxidů železa obsahuje ve své struktuře jak kationty Fe^{2+} tak Fe^{3+} . Magnetit krystalizuje v tzv. spinelové struktuře s obecným vzorcem AB_2O_4 . Jedná se o kubickou mříž s prostorovou grupou $Fd\bar{3}m$.

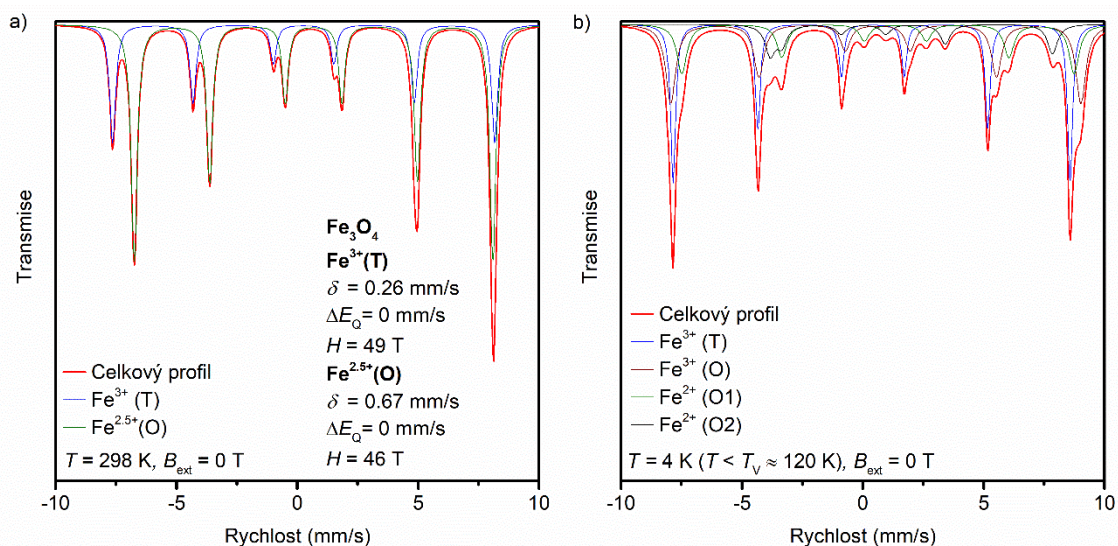
Velikost mřížového parametru Fe_3O_4 bývá uváděna $a = 8.39 \text{ \AA}$.^[29] Základní buňka obsahuje 32 aniontů kyslíku, tvořící kubickou plošně centrovanou mříž. V případě stechiometrického magnetitu, jsou kationty Fe^{2+} (8) a Fe^{3+} (16) rozmístěny mezi 8 tetraedrických a 16 oktaedrických pozic, viz Obr. 8. Tyto pozice se také nazývají A pozice (tetraedrické) a B pozice (oktaedrické). V případě inverzního spinelu, mezi které Fe_3O_4 patří, jsou všechny Fe^{2+} ionty umístěny pouze v oktaedrických pozicích. Nestechiometrie se projeví chybějícími Fe^{3+} ionty. Rozmístění kationtů utváří dvě magnetické sub-mříže, které v rozmezí teplot přibližně 120 K až 850 K dávají Fe_3O_4 jeho silně feromagnetické vlastnosti (jedná se o kolineární ferimagnet).^[29,69,74]



Obr. 8 Model základní buňky a difrakční záznam Fe_3O_4 vytvořený v programu VESTA.^[13] Fe_O a Fe_T značí atomy železa v oktaedrických a tetraedrických pozicích. Krystalografická data pochází ze zdroje ^[75].

Díky tzv. electron hoppingu mezi Fe^{2+} a Fe^{3+} ionty v oktaedrických pozicích, vnímají všechna jádra Fe v oktaedrických pozicích stejné okolí. Občas se tyto ionty také značí $\text{Fe}^{2.5+}$. Mössbauerovské spektrum je pak tvořeno dvěma sextety reflektující dvě různá okolí Fe^{3+} a $\text{Fe}^{2.5+}$ jader (tetraedrické a oktaedrické).^[69,74] V případě ideálního dobře krystalického magnetitu jsou v levé části spektra (tj. při záporných rychlostech) oba sextety dobře rozlišitelné, zatímco v pravé části sextety splývají, viz. Obr. 9a). Pod Verweyovým přechodem ($T_V \approx 120 \text{ K}$) dochází ke změně krystalové mříže na monoklinickou (prostorová grupa Cc), což je doprovázeno i změnou elektrické vodivosti a magnetických vlastností.^[69,76] Teplota Verweyova přechodu závisí na více faktorech, např. velikosti částic, případných příměsích, atd..^[69] Vzhledem k redukci symetrie, obsahuje monoklinická struktura magnetitu pod Verweyovým přechodem

24 neekvivalentních okolí Fe^{2+} a Fe^{3+} jader.^[76] Dle Řezníček et al.,^[76] lze experimentální data dobře aproximovat 4 sextety, které reprezentující 4 skupiny obdobných strukturních pozic (Obr. 9b). Hodnoty hyperjemných parametrů sub-spekter magnetitu pod T_V v Obr. 9b byly převzaty z Řezníček et al.^[76] Ze zmenšující se velikostí (< 20 nm) pak částice magnetitu získávají superparamagnetické vlastnosti.^[77]



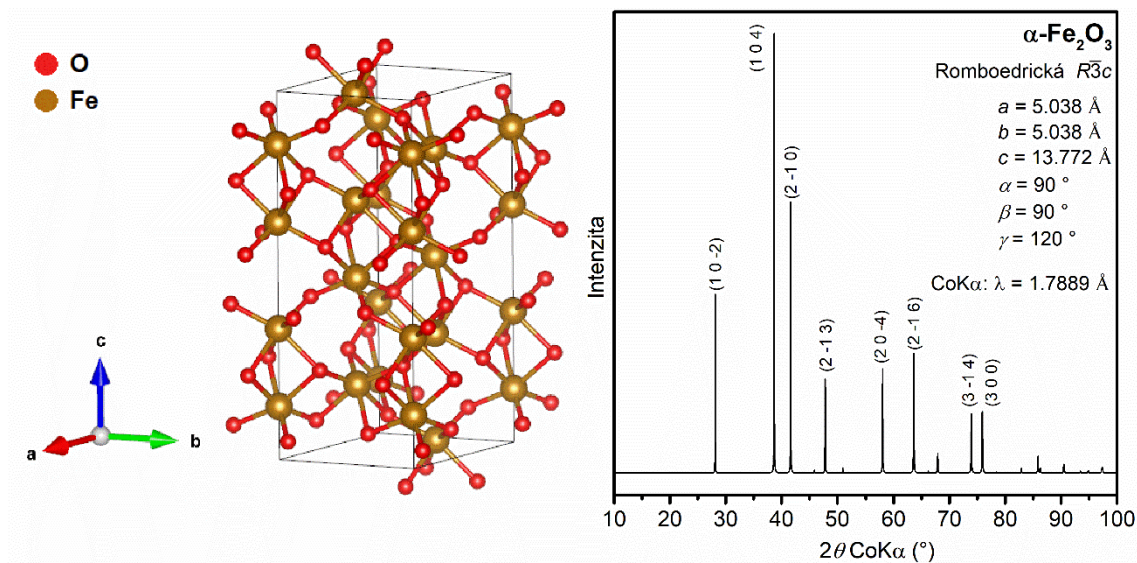
Obr. 9 Modelové mössbauerovské spektrum a) stechiometrického magnetitu za pokojové teploty (za předpokladu $f_T = f_O$); b) magnetitu měřeného pod Verweyovým přechodem ($T_V \approx 120$ K), 24 krystalograficky neekvivalentních pozic Fe jader lze aproximovat 4 sextety. Spektrum bylo nasimulováno s pomocí dat ze zdroje ^[76]. Hodnota izomerního posunu je vztažena k α -Fe při pokojové teplotě.

Magnetické vlastnosti, bio-kompatibilita a schopnost pojmout jak Fe^{2+} tak Fe^{3+} ionty umožňují využít Fe_3O_4 v řadě aplikací, např. biomedicína (kontrastní látky, hypertermie, nosiče léčiv)^[77–81], elektronika^[82] senzory plynů^[83], nebo katalýza.^[84,85]

α - Fe_2O_3

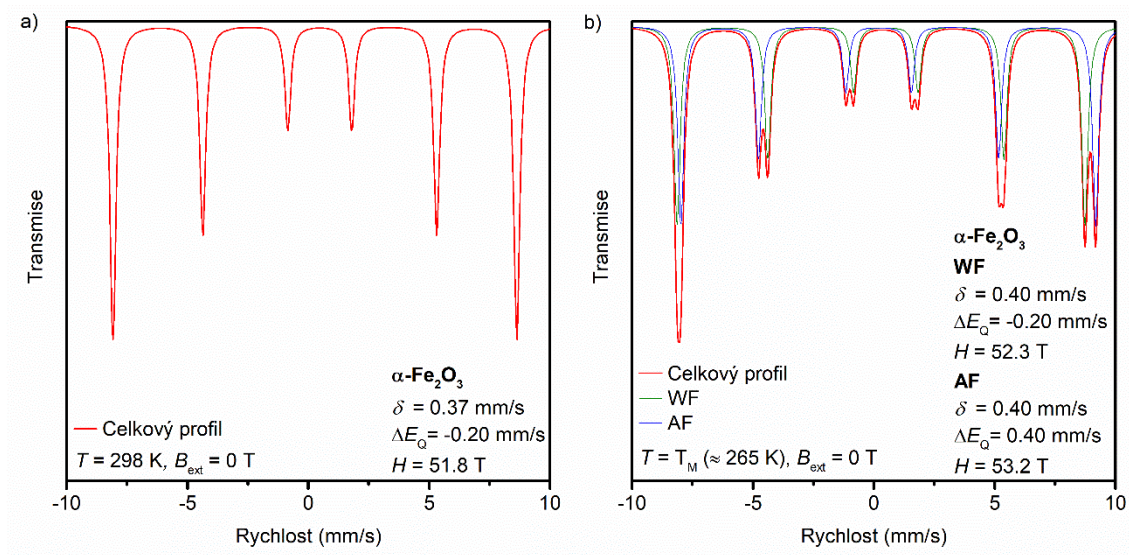
Polymorf s chemickým vzorcem α - Fe_2O_3 , známý také jako hematit (nebo česky krevet) je nejvíce přirozeně se vyskytující formou oxidu železa. Díky své vysoké termodynamické stabilitě bývá často konečným produktem nejrůznějších teplotních transformačních reakcí obsahujících $\text{Fe}^{2+/3+}$ ionty v oxidačních atmosférách. Z hlediska krystalové mříže je α - Fe_2O_3 izostrukturní s korundem. Anionty kyslíku tvoří hexagonální těsně uspořádanou mříž, zatímco kationty Fe^{3+} vyplňují dvě třetiny oktaedrických pozic.

Základní buňka $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ je romboedrická (prostorová grupa $R\bar{3}c$) s mřížovými parametry $a = 5.034 \text{ \AA}$ a $c = 13.75 \text{ \AA}$, viz Obr. 10.^[29,69,86,87]



Obr. 10 Model základní buňky a difrakční záznam $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ vytvořený v programu VESTA^[13] na základě dat uvedených ve zdroji^[88].

Za pokojové teploty se $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ řadí mezi slabé feromagnetny. Slabé feromagnetické chování vychází z ne zcela vykompenzovaného antiferomagnetického uspořádání magnetických spinů sub-mříží, a to vlivem jejich mírného stáčení ($\approx 5^\circ$).^[69,87] Mössbauerovské spektrum při 298 K obsahuje jeden sextet s hyperjemnými parametry $\delta = 0.37 \text{ mm/s}$, $\Delta E_Q = -0.20 \text{ mm/s}$ a $H = 51.8 \text{ T}$ (Obr. 11a). Do paramagnetického stavu přechází $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nad Néelovou teplotou ($T_N \approx 950 \text{ K}$). Antiferomagnetické chování získává $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pod Morinovou teplotou ($T_M \approx 265 \text{ K}$), kdy dochází k vyrovnání a přeorientování spinů magnetických sub-mříží o 90° do směru podél osy gradientu elektrického pole. Změna orientace magnetických spinů se v mössbauerovském spektru projeví velkým nárůstem (změnou znaménka) u kvadrupólového štěpení, z $\Delta E_Q = -0.20 \text{ mm/s}$ až na $\approx \Delta E_Q = 0.40 \text{ mm/s}$, a dále také nárůstem hyperjemného magnetického pole ($\approx 0.9 \text{ T}$)^[69,86,87] Teplota Morinova přechodu konkrétního systému závisí na velikosti částic, příměsích apod. U systému nanočástic s velikostní distribucí dochází k tomuto přechodu přes interval teplot. Pomocí Mössbauerovy spektroskopie lze určit Morinovu teplotu konkrétního systému jako teplotu, při které se relativní plochy sub-spekter (slabá feromagnetická (WF) a antiferomagnetická (AF) složka) navzájem rovnají (viz Obr. 11b).^[69]



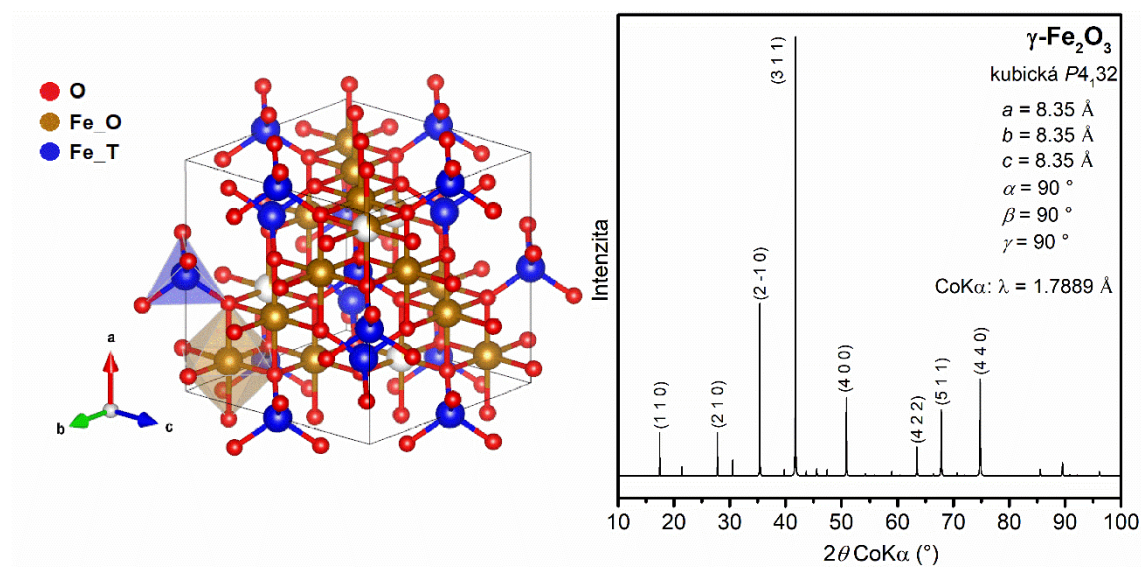
Obr. 11 Modelové mössbauerovské spektrum a) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ při pokojové teplotě; b) nanočástic $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ při teplotě Morinova přechodu T_M . Sub-spektra příslušící slabě feromagnetické (WF) a antiferomagnetické (AF) složce ve spektru jsou zobrazeny zelenou a modrou barvou. Hyperjenné parametry byly převzaty ze zdroje ^[69].

V případě malých částic (< 20 nm) je Morinův přechod potlačen, a částice si zachovávají feromagnetické vlastnosti. V případě ultra-malých částic (pod 10 nm) je $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ superparamagnetický.^[69,86,87] Superparamagnetický hematit se ve spektru projeví jako dublet, přičemž sextetu je možné dosáhnout měřením pod blokovací teplotou konkrétního systému.

Navzdory slabé magnetizaci nachází hematit uplatnění v různých aplikacích, např. pigmenty,^[89] katalýza,^[33,90] senzory plynů^[89,91] nebo elektrochemie.^[90,92]

γ -Fe₂O₃

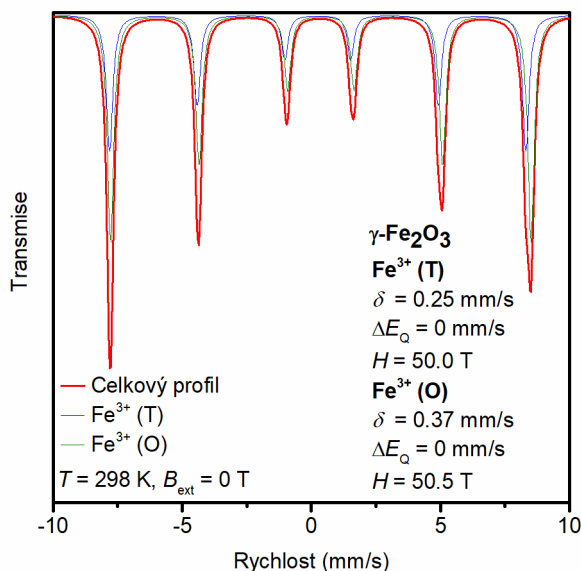
Polymorf oxidu železitého γ -Fe₂O₃, jehož mineralogický název je maghemit, krystalizuje, podobně jako magnetit, ve spinelové struktuře (prostorová grupa $Fd\bar{3}m$). Mřížový parametr bývá udáván nižší než v případě magnetitu, $a = 8.35 \text{ \AA}$.^[29] Anionty kyslíku (celkem 32) opět tvoří kubickou plošně centrovanou mříž. Oproti magnetitu obsahuje maghemit pouze Fe³⁺ ionty, které jsou rozmístěny v poměru 1:1.67 mezi tetraedrické a oktaedrické pozice. Část oktaedrických pozic zůstává vakantní, čímž si maghemit udržuje celkový neutrální náboj. V případě uspořádání těchto vakancí, se mohou v XRD záznamech objevit další difrakční čáry doprovázející změnu kubické mříže na tetragonální (mřížové parametry $a = 8.33 \text{ \AA}$, $c = 25.01 \text{ \AA}$; prostorová grupa $P4_32_12$). Při pouze částečném uspořádání si maghemit zachovává kubickou symetrii, ale prostorová grupa se mění z $Fd\bar{3}m$ na $P4_132$, viz Obr. 12.^[29,69,86,87]



Obr. 12 Model základní buňky γ -Fe₂O₃ s částečným uspořádáním vakancí. Fe_O a Fe_T značí atomy v oktaedrických a tetraedrických pozicích. Atomy Fe_O v základní buňce s okupací $\neq 1$ jsou značeny dvěma barvami (zlatá/bílá). V pravé části je příslušný modelový difrakční záznam. Oba modely byly vytvořeny v programu VESTA.^[13] Použitá krystalografická data pochází ze zdroje^[93].

Dvě magnetické sub-mříže s rozdílnými magnetickými momenty dávají maghemitu ferimagnetické vlastnosti pod Curierovou teplotou (T_C). Curierovu teplotu maghemitu nelze pozorovat přímo vzhledem k strukturnímu přechodu na hematit, ke kterému dochází při zahřívání maghemitu. Nicméně extrapolací křivek spontánní magnetizace ji lze přibližně určit mezi 780 K až 980 K. Ve formě malých nanočástic (< 10 nm) vykazuje maghemit superparamagnetismus.^[69,86,87]

Pohledem Mössbauerovy spektroskopie vykazuje typické spektrum dva překrývající se sextety s podobným hyperjemným magnetickým polem (viz Obr. 13). Dva sextety opět reflektují dvě různá okolí Fe^{3+} jader ve struktuře maghemitu. Oba sextety lze ve spektru od sebe rozlišit měřením při nízké teplotě, případně s přispěním externího magnetického pole.



Obr. 13 Modelové mössbauerovské spektrum a typické hyperjemné parametry $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ při pokojové teplotě. (T) a (O) značí tetraedrické a oktaedrické krystalografické pozice. Uvedené hodnoty izomerního posunu jsou vztaženy k $\alpha\text{-Fe}$ při pokojové teplotě.

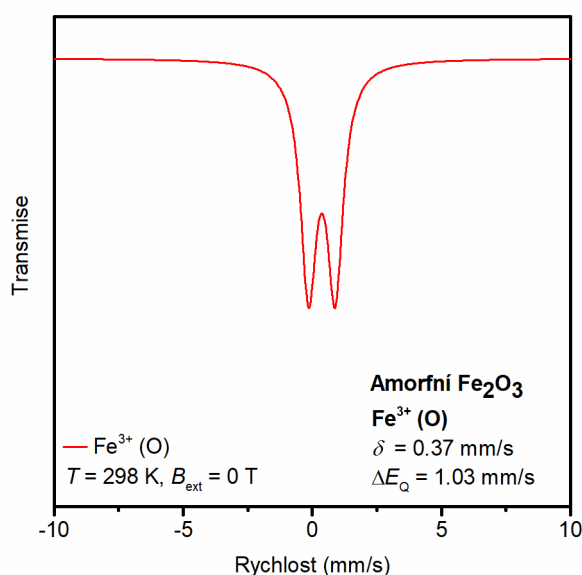
Pro svou stabilitu, výbornou magnetickou odezvu a bio-kompatibilitu je maghemit jedním z nejužívanějších polymorfů oxidu železitého, zejména v biomedicině,^[81,89,94] nebo informačních technologiích,^[29,82,89]

Amorfní Fe_2O_3

V případě amorfního oxidu železitého jsou Fe^{3+} ionty umístěny v oktaedrických pozicích tvořených 6 anionty kyslíku, přičemž každý z těchto oktaedrů má vlastní náhodnou orientaci. Společně pak tvoří neperiodickou mříž, která difraktuje do všech směrů; amorfní Fe_2O_3 tak nemá žádné typické reflexe v difrakčních záznamech. Zpravidla jsou částice amorfního Fe_2O_3 také velice malé, s velikostí $< 5 \text{ nm}$.^[69,86,95]

Z hlediska magnetického chování je amorfní Fe_2O_3 za standardních podmínek (super)paramagnetický, pod Néelovým přechodem (odpovídající $\approx 80 \text{ K}$ až $\approx 100 \text{ K}$)

mají jednotlivé částice amorfního Fe_2O_3 speromagnetický charakter. Avšak vzhledem k silným mezičásticovým magnetickým interakcím, vykazuje amorfní Fe_2O_3 vlastnosti spinových skel. Na každou z částic lze nahlížet jako na částici mající magnetický superspin. Se snižováním teploty dojde v určitý moment ke kolektivnímu magnetickému uspořádání těchto superspinů. Jako důkaz náhodné orientace magnetických momentů Fe^{3+} je udávána absence saturační magnetizace. Tento charakter si amorfní Fe_2O_3 udržuje i při nízkých teplotách, kdy již vykazuje magnetické uspořádání.^[69,86,95]



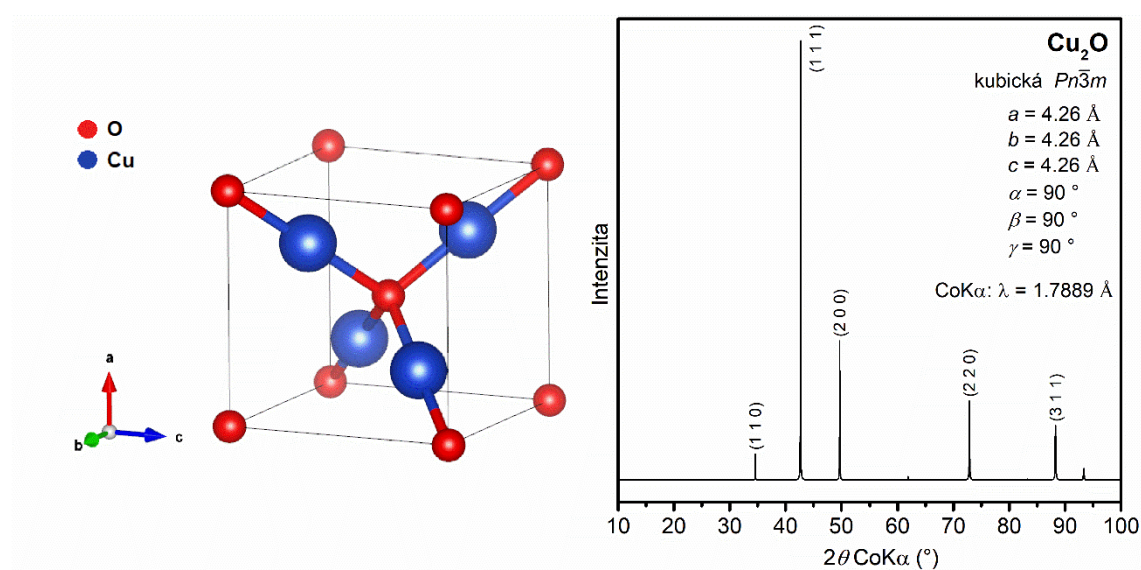
Obr. 14 Modelové mössbauerovské spektrum amorfního Fe_2O_3 při pokojové teplotě. (O) značí oktaedrické krystalografické pozice. Uvedená hodnota izomerního posunu je vztažena k α -Fe při pokojové teplotě.

V spektrech Mössbauerovy spektroskopie, měřených za pokojové teploty, se amorfní Fe_2O_3 projeví zpravidla jako rozšířený dublet s hyperjemnými parametry $\delta = 0.33\text{--}0.46$ mm/s a $\Delta E_Q = 0.56\text{--}1.19$ mm/s (viz. Obr. 14).^[95] Relativně vysoké ΔE_Q svědčí o prostorové deformaci oktaedrického okolí Fe^{3+} . U měření pod teplotou magnetického uspořádání se ve spektrech objevuje sextet. Díky speromagnetickému charakteru částic amorfního Fe_2O_3 nedochází při aplikaci externího magnetického pole ke změnám spektra, tj. poměr intenzit mezi jednotlivými čarami se nemění. Měření mössbauerovských spekter v externím magnetickém poli za nízké teploty je tak jednou z možností, jak odlišit amorfní Fe_2O_3 od superparamagnetických nanočástic ostatních polymorfů oxidu železitého (např. α - Fe_2O_3 , γ - Fe_2O_3).^[69,86,95] Amorfní Fe_2O_3 lze připravit ve formě nano-prášku či tenkých vrstev. Aplikace amorfního Fe_2O_3 zahrnují např. katalýzu,^[33,96] čištění vody^[97] nebo kontrastní látky^[98]

4.2. Cu oxidy

Cu₂O

Oxid měďný, mineralogické jméno kuprit, krystalizuje v mříži s kubickou symetrií (prostorová grupa $Pn\bar{3}m$, mřížový parametr $a = 4.26 \text{ \AA}$). Základní buňka (Obr. 15) obsahuje 6 atomů, tj. 2 vzorcové jednotky. Kyslíkové anionty tvoří prostorově centrovanou kubickou mříž, zatímco Cu^+ kationty tvoří vrcholy čtyřstěnu okolo každého z aniontů O^{2-} .^[99]



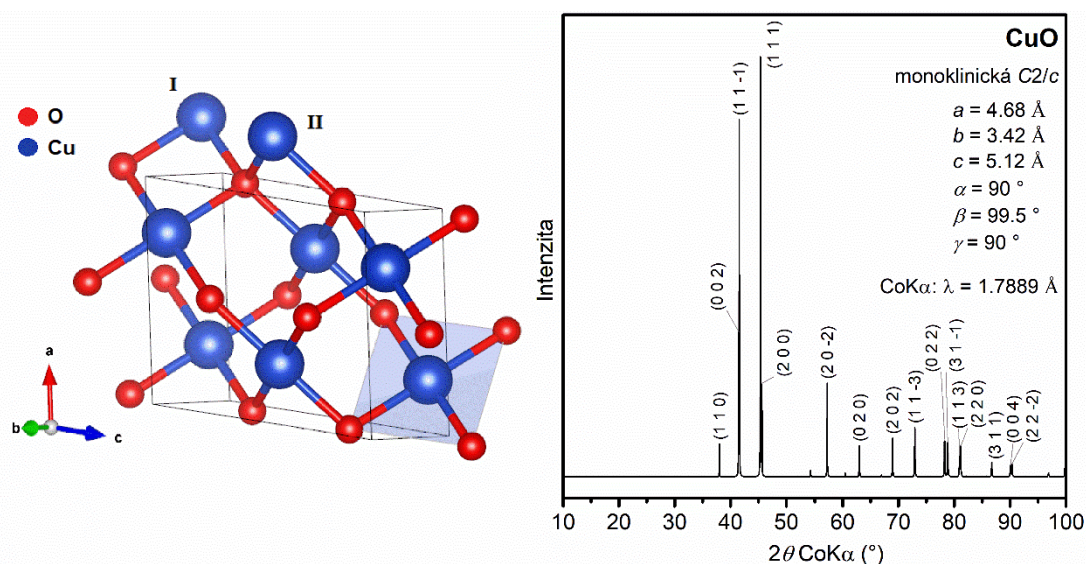
Obr. 15 Model základní buňky (vlevo) a modelový difrakční záznam (vpravo) Cu₂O vytvořené v programu VESTA.^[13]

Z hlediska magnetických vlastností se jedná o diamagnet, jelikož oba ionty Cu^+ a O^{2-} jsou nemagnetické. Magnetickou odezvu lze u nanočástic Cu₂O vyvolat dopováním dalšími kovy.^[100] Cu₂O je tak studován zejména pro své polovodivé vlastnosti (jedná se o polovodič typu *p*, šířka zakázaného pásu $\approx 2.17 \text{ eV}$)^[99] od nichž se odvíjí případné aplikace, např. elektrody do lithiových baterií,^[101–103] štěpení vody,^[104,105] výroba elektronických a optoelektronických součástek.^[106,107]

CuO

Mineralogické jméno CuO je tenorit. Na rozdíl od ostatních kovů první periody přechodných kovů, které krystalizují v kubických mřížkách, oxid měďnatý krystalizuje v monoklinické mříži s prostorovou grupou $C2/c$. Základní buňka (Obr. 16) má parametry $a = 4.68 \text{ \AA}$, $b = 3.42 \text{ \AA}$, $c = 5.12 \text{ \AA}$ a $\beta = 99.5^\circ$ a obsahuje 4 vzorcové jednotky. Každý

kationt Cu^{2+} leží ve středu čtyřúhelníku (téměř obdélníku) tvořeného anionty O^{2-} .^[108] Ty naopak tvoří střed deformovaného čtyřstěnu tvořeného kationty Cu^{2+} .^[99,109] Planární konfigurace Cu^{2+} je výsledkem silného Jahn-Tellerova efektu. Jedinečná struktura pak dává CuO zajímavé vlastnosti.^[110]



Obr. 16 Model základní buňky CuO (vlevo). Pro lepší vizualizaci okolí atomů kyslíku jsou nad rámec základní buňky do modelu přidány atomy Cu I a II. V modelu je též vyznačeno planární uspořádání okolí atomů Cu. Vpravo na obrázku je modelový difrakční záznam CuO z práškové rentgenové difrakce. Model buňky i záznam byly vytvořeny v programu VESTA^[13] na základě údajů ze zdroje^[109].

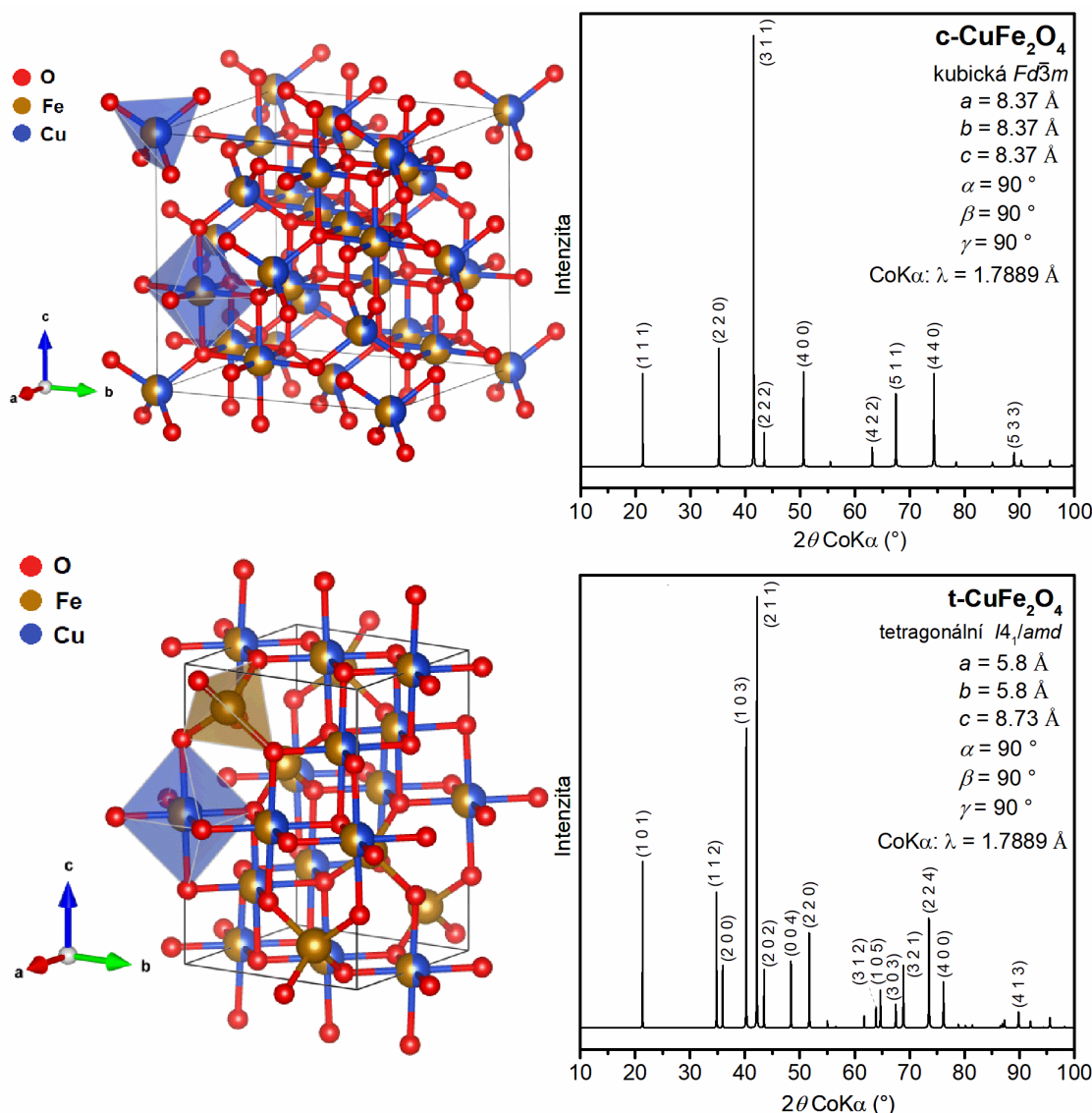
Z hlediska elektrické vodivosti se jedná o polovodič typu p, s poměrně úzkou šířkou zakázaného pásu, cca 1.2 eV pro objemové („bulk“) CuO. U tenkých vrstev bývá šířka pásu větší, 1.56–1.85 eV. Šířku zakázaného pásu lze také do jisté míry variovat pomocí velikosti a morfologie částic.^[110] Magnetické vlastnosti CuO jsou předmětem neustálého studování. CuO je nízko rozměrný antiferomagnet, u kterého byly pozorovány dva antiferomagnetické přechody. První Néelova teplota $T_{N1} \approx 230$ K odpovídá přechodu z vykompenzovaného antiferomagnetického stavu na nevykompenzovaný. Druhá Néelova teplota $T_{N2} \approx 213$ K pak odpovídá k přechodu do paramagnetického stavu. V případě malých částic (řádově nm) si CuO uchovává feromagnetické vlastnosti i nad T_{N2} díky nevykompenzování magnetických spinů na povrchu částic. Vlastnosti se odvíjí od velikosti částic, morfologie, vakancí nebo jiných strukturních defektů.^[110–112]

Vzhledem ke svým elektrickým a magnetickým vlastnostem je oxid měďnatý studován pro využití v nejrůznějších aplikacích, např. supravodiče,^[113] elektrody pro lithiové baterie,^[101,102,114] senzory plynu,^[115] katalýza^[116–118] nebo i čištění odpadních vod.^[119]

4.3. Fe-Cu smíšené oxidy

CuFe₂O₄

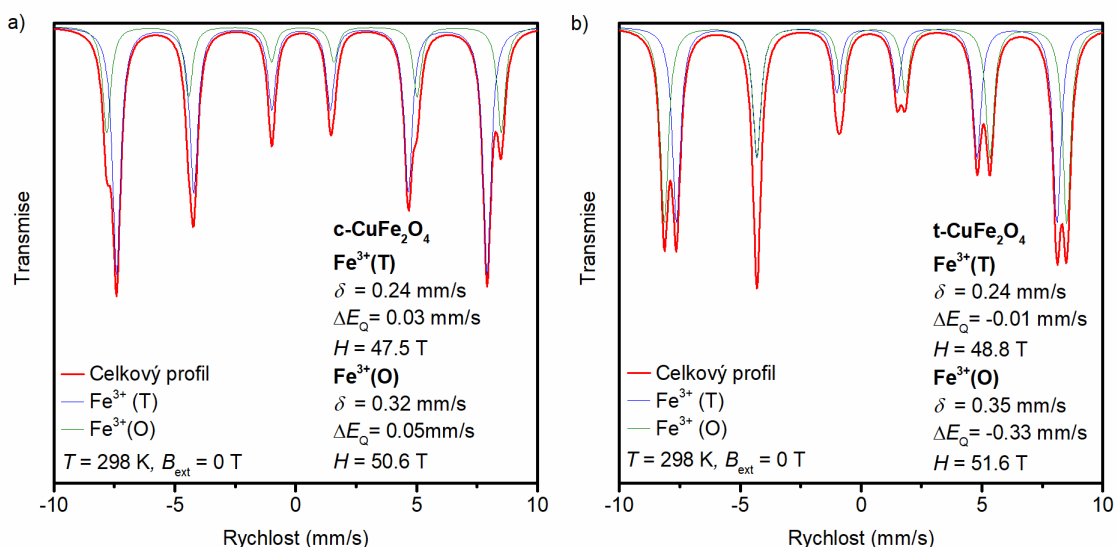
Smíšený oxid CuFe₂O₄ patří do skupiny anorganických materiálů, tzv. feritů. Ferit měďnatý pak existuje ve dvou krystalových mřížích. První, vysokoteplotní polymorf c-CuFe₂O₄, má kubickou spinelovou strukturu, s obecným vzorcem AB₂O₄, obdobnou s ostatními feritovými spinely. Základní buňku tvoří 32 aniontů v kubické plošně-centrované krystalové mříži. Celkem 24 kationtů je rozmístěno do tetraedrických (8) a oktaedrických (16) intersticiálních pozic. Výsledná prostorová grupa je $Fd\bar{3}m$.^[120] Kubický c-CuFe₂O₄ má smíšenou spinelovou strukturu, tzn. kationty Cu²⁺ jsou zastoupeny v obou pozicích. Stupeň inverze závisí na teplotě.^[121] Pomalým chladnutím c-CuFe₂O₄ dochází k přeskupení kationtů v rámci A a B pozic a přeměně smíšeného spinelu na inverzní přibližně při 400 °C.^[121] V inverzním stavu jsou všechny kationty Cu²⁺ soustředěny do oktaedrických pozic, a kationty Fe³⁺ jsou rovnoměrně rozděleny mezi tetraedrické a oktaedrické pozice. Vlivem Jahn-Tellerova efektu dochází koncentrací Cu²⁺ kationtů do oktaedrických pozic k distorzi celé krystalové mříže protažením oktaedrů podél osy *c* a přechodu z kubického c-CuFe₂O₄ na nízkoteplotní tetragonální t-CuFe₂O₄ (prostorová grupa $I4_1/amd$).^[122] S tímto je samozřejmě spojena i změna mřížových parametrů, z $a = 8.37 \text{ \AA}$ na $a = 5.8 \text{ \AA}$ a $c = 8.73 \text{ \AA}$.^[120,122] Tato tetragonální buňka může být přetransformována na nestandardní plošně centrovanou ($F4_1/ddm$), kde $a' = a\sqrt{2}$ a $c' = c$. Míra tetragonality c'/a' pak odpovídá ≈ 1.06 .^[121] Přejít z kubické mříže na tetragonální je vratný a se zvýšením teploty klesá stupeň inverze i míra tetragonality (poměr c/a) krystalové mříže.^[121] Kubickou strukturu lze při pokojových teplotách zachovat rychlým zchlazením c-CuFe₂O₄.^[123] Na Obr. 17 je ukázán model základní buňky a modelové difrakční záznamy obou CuFe₂O₄ struktur.



Obr. 17 Model základní buňky a modelový difrakční záznam kubického (nahore) a tetragonálního (dole) CuFe_2O_4 . Při porovnání obou difrakčních záznamů je patrné zdvojení některých difrakčních čar vlivem Jahn-Tellerova efektu. Modely byly vytvořeny v programu VESTA.^[13] Použitá krystalografická data pochází ze zdroje ^[120,122].

Z pohledu magnetismu se v případě obou strukturních modifikací CuFe_2O_4 jedná o ferimagnet s Curiovou teplotou $T_C \approx 780 \text{ K}$.^[121] Konkrétní hodnota T_C se odvíjí od distribuce kationtů v rámci A a B pozic, velikosti částic, příměsí, apod. Z hlediska Mössbauerovy spektroskopie mají obě modifikace různý celkový profil spektra a lze je od sebe dobře odlišit.^[123] Experimentální data z měření Mössbauerovy spektroskopie se v obou případech nejčastěji fitují dvěma sextety, které reflektují dvě různá strukturní okolí Fe^{3+} .^[123–125] Obdobně jako v případě jiných feritů se sextet s nižším izomerním posunem přisuzuje Fe^{3+} jádrům v tetraedrických pozicích, jelikož nižší izomerní posun odpovídá kratším Fe-O vazbám. Sextet s vyšším hyperjemným magnetickým polem

a izomerním posunem je pak přiřazován Fe^{3+} jádrům v oktaedrických pozicích (viz Obr. 18).^[124]



Obr. 18 Model mössbauerovského spektra a) kubického a b) tetragonálního CuFe_2O_4 . V obou případech byl použit model dvou sextetů popisujících Fe^{3+} v tetraedrických (modrá) a oktaedrických (zelená) pozicích. Uvedené hodnoty izomerního posunu jsou vztaženy k $\alpha\text{-Fe}$. Hodnoty hyperjenných parametrů převzaty z článků^[8,123].

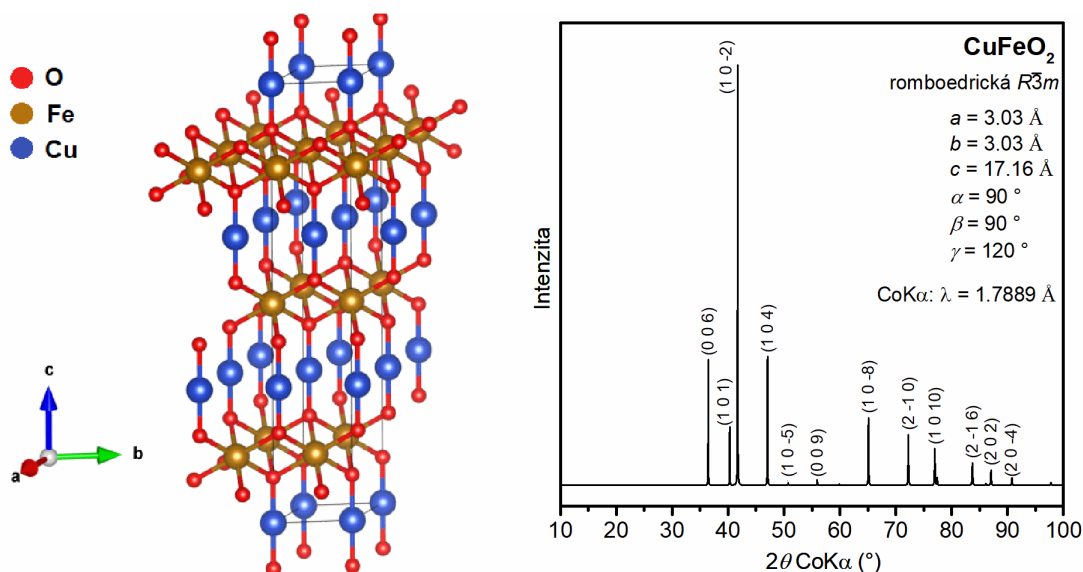
Porovnání relativních ploch obou sub-spekter, zejména u $\text{c-CuFe}_2\text{O}_4$, vede na první pohled k nefyzikální distribuci kationtů Fe^{3+} (počet oktaedrických pozic je nižší než počet tetraedrických). Kim et al.^[125] připisují tuto nesrovnalost velkému rozdílu v Lamb-Mössbauerově faktoru f pro obě krystalografické pozice. Na druhou stranu, podle Evans et al.^[124] existuje vlivem Jahn-Tellerova efektu (spojeným s přítomností Cu^{2+}) více neekvivalentních oktaedrických pozic. Čáry sub-spektra přiřazeného oktaedrickým pozicím pak nemají Lorentzovský tvar, což může také ovlivnit velikost relativní plochy obou sub-spekter. Např. v práci Amir et al.^[126] řešili možný ne-Lorentzovský tvar sub-spektra rozfitováním oktaedrických pozic do více spektrálních složek.

Díky svým vlastnostem, jako jsou vysoká odolnost, stabilita, vysoká elektrická rezistivita, frekvenční rozsah, si ferity získávají pozornost pro využití v řadě aplikací.^[127] Ferit měďnatý v tomto není výjimkou. Částice feritu měďnatého byly nedávno zkoumány např. pro: čištění odpadní vody,^[128,129] biomedicínu,^[130] ukládání energie (anody),^[131–133] senzory plynů,^[134–136] degradaci organických polutantů,^[137–144] a další katalytické reakce.^[145]

Nejběžnějším způsobem přípravy CuFe_2O_4 je pevnolátková syntéza, spočívající ve smíchání vhodných oxidů železa a mědi, tj, Fe_2O_3 a CuO , a jejich žhání při vysokých teplotách ($\approx 900\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$).^[123,146,147] Další možné roztokové způsoby přípravy zahrnují koprecipitaci,^[148] hydrotermální metodu,^[149] sol-gel metodu.^[150] Případně lze použít i vysokoenergetické mletí.^[151]

CuFeO_2

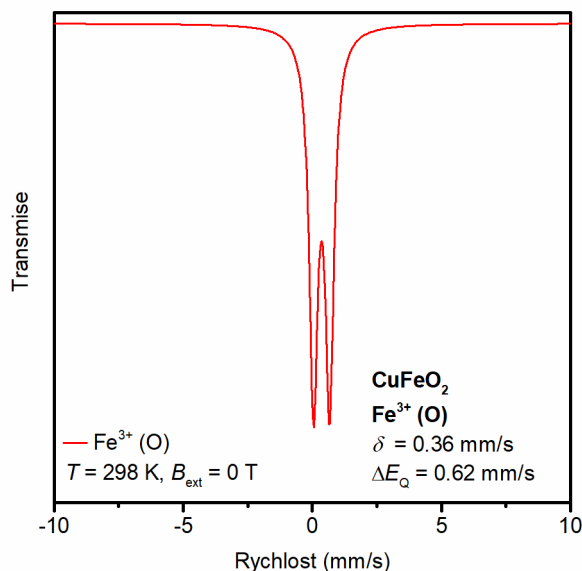
Smíšený oxid CuFeO_2 patří do strukturní skupiny oxidů tzv. delafositů s obecným strukturním vzorcem $\text{A}^+\text{B}^{3+}\text{O}_2$.^[152] Delafosity krystalizují v romboedrické krystalové mříži s prostorovou grupou $R\bar{3}m$ (někdy se uvádí hexagonální $P6_3/mmc$). Na strukturu delafositu lze také nahlížet jako na posloupnost vrstev vytvořených z různých typů iontů, v případě CuFeO_2 je tato posloupnost následující: $\text{O}^{2-}\text{-Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}\text{-Cu}^+\text{-O}^{2-}\text{-Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}$ (viz Obr. 19).^[153] Kationty Fe^{3+} se nachází v oktaedrech tvořených kyslíkovými anionty. Kationty Cu^+ spojují jednotlivé oktaedrické vrstvy. Základní buňka obsahuje 3 vzorcové jednotky. Mřížové parametry CuFeO_2 jsou uváděny $a = 3.03\text{ \AA}$, $c = 17.16\text{ \AA}$.^[153,154]



Obr. 19 Model struktury CuFeO_2 , doplněný o vypočítaný difrakční záznam. Modely byly vytvořeny v programu VESTA.^[13] V základní buňce lze pozorovat posloupnost vrstev O^{2-} , Cu^+ , O^{2-} , Fe^{3+} , atd.

Za běžných podmínek je CuFeO_2 paramagnetický, nicméně při snižování teploty dochází až ke třem magnetickým přechodům ($\approx 100\text{ K}$, $\approx 14\text{ K}$, $\approx 11\text{ K}$).^[155] Druhý přechod ($\approx 14\text{ K}$) je doprovázen i změnou krystalové mříže (romboedrická $R\bar{3}m \rightarrow$ monoklinická $C2/m$).^[155] Paramagnetické chování CuFeO_2 se odráží ve spektru Mössbauerovy

spektroskopie. Typické MS spektrum CuFeO_2 měřené za pokojové teploty obsahuje dublet s hyperjemnými parametry v přibližném rozsahu $\delta = 0.36\text{--}0.42$ mm/s a $\Delta E_Q = 0.62\text{--}0.64$ mm/s (viz Obr. 20).^[156]



Obr. 20 Modelové spektrum delafossitu CuFeO_2 . Hodnoty hyperjemných parametrů byly převzaty ze zdroje ^[156]. Izomerní posun je vztažen k α -Fe při pokojové teplotě.

Při zahřívání CuFeO_2 v oxidační atmosféře přechází na CuFe_2O_4 a CuO .^[152] Delafossite CuFeO_2 lze v práškové formě připravit pomocí pevnolátkové syntézy v kontrolované atmosféře za vysoké teploty,^[152,157] vysoko-energetickým mletím a následným žiháním^[152,156] nebo hydrotermální metodou v autoklávu.^[154,158,159] Ve formě tenkých vrstev lze připravit CuFeO_2 použitím radio-frekvenčního naprašování z předem připraveného terče.^[160] Nicméně, nehledě na zvolený způsob, je příprava čistého CuFeO_2 obtížná a vyžaduje přísnou kontrolu parametrů zvolené syntézy, např. parciální tlak O_2 v reakční atm., teplota, doba mletí apod.^[152,156,160]

Z hlediska aplikace je CuFeO_2 zajímavý převážně pro své polovodičové (typ p) vlastnosti a lze jej použít pro výrobu řady elektronických a optoelektronických součástek.^[159,160] Dále lze najít odkazy o využití delafossitu CuFeO_2 v katalýze např. redukce CO_2 ,^[161,162] fotoelektrochemické štěpení vody,^[154,163,164] nebo foto-degradace polutantů.^[154]

5. Příprava magnetitu termicky indukovanou dekompozicí šřavelanu železnatého v kombinované atmosféře

Následující kapitola obsahově čerpá z článku Kopp et al.^[2] *Preparation of magnetite by thermally induced decomposition of ferrous oxalate dihydrate in the combined atmosphere*. Na sérii vzorků byly studovány možnosti přípravy magnetitu pomocí termicky indukované dekompozice šřavelanu železnatého dihydrátu v uzavřené nerezové komůrce, tj. v reakční atmosféře konverzních plynů (CO₂/CO) a N₂, jelikož komůrky byly plněny a uzavírány v rukavicovém boxu s ochrannou atmosférou N₂.

5.1. Použité charakterizační techniky a přístroje

Rentgenová prášková difrakce

Difrakční záznamy žíhaných vzorků byly pořízeny za pokojové teploty na difraktometru X'PertPRO MPD (Malvern Panalytical) s Bragg-Brentanovým uspořádáním, a vybavený Co rentgenovou lampou ($\lambda = 0.178901$ nm), detektorem X'Celerator, programovatelnými divergentními a Sollerovými štěrbinami, Fe K β filtrem. Difrakční záznamy byly měřeny v rozsahu $2\theta = 5\text{--}120^\circ$ a 2θ rozlišením 0.017° . Identifikace fází a Rietveldova analýza byly provedeny v programu High Score Plus s databázemi PDF-4+ a ICSD.

⁵⁷Fe Mössbauerova spektroskopie

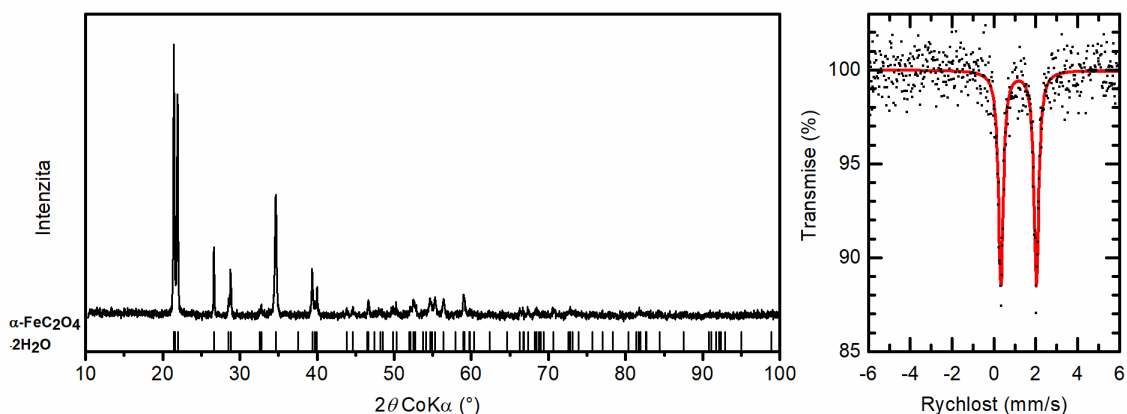
Studované vzorky byly měřeny transmisní Mössbauerovou spektrometrií za pokojové teploty. K měření byl použit mössbauerovský spektrometr MS2007, postavený na virtuální instrumentaci.^[165,166] Zdrojem gama záření byl ⁵⁷Co v rhodiové matici. Naměřená spektra byla fitována v softwaru MossWin 4.0.^[167] Hodnoty izomerního posunu jsou vztaženy k hodnotám fólie α -Fe měřeného za laboratorní teploty.

Skenovací elektronová mikroskopie

Snímky žíhaných vzorků byly pořízeny na skenovacím elektronovém mikroskopu VEGA3 LMU (Tescan) s detektorem sekundárních elektronů. Urychlovací napětí bylo nastaveno na 30 kV.

5.2. Použitý prekurzor

K přípravě všech vzorků v rámci této kapitoly byl použit komerční šťavelan železnatý dihydrát od firmy Sigma Aldrich (≥ 99.99). Obr. 21 ukazuje naměřené difrakční záznam (vlevo) a mösbauerovské spektrum (vpravo) použitého prekurzoru. Polohy difrakčních čár odpovídají pozicím $\alpha\text{-FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Spektrum obsahovalo dublet s typickými hyperjemnými parametry, tj. $\delta = 1.19$ mm/s a $\Delta E_Q = 1.72$ mm/s.^[16]



Obr. 21 Difrakční záznam (vlevo) a mösbauerovské spektrum (vpravo) šťavelanu železnatého dihydrátu (Sigma-Aldrich, ≥ 99.99).

5.3. Syntéza

Před samotným žiháním byl zakoupený šťavelan železnatý homogenizován za pomoci keramického hmoždíře a tloučku. Materiál byl drcen v misce po dobu přibližně 5 min, přičemž viditelně změnil barevný odstín. Pro každé žihání bylo přibližně 100 mg homogenizovaného šťavelanu uzavřeno do nerezové komůrky. Plnění a uzavírání nerezových komůrek probíhalo v rukavicovém boxu s atmosférou N_2 . Žihání probíhalo v laboratorní peci LAC LE/05 s kontrolérem HP40 při 8 různých teplotách v rozsahu 300–650 °C. Tento rozsah teplot byl zvolen s ohledem na teploty uváděné v literatuře.^[3,40] První žihání tak probíhalo stále pod teplotou termicky indukovaného rozpadu šťavelanu železnatého v inertní atmosféře (tj. 330–350 °C). Pro každou z teplot byly připraveny 3 vzorky lišící se dobou izotermního žihání, konkrétně 1, 6 a 12 h. Výsledkem žihání byl vždy černý prášek. Teplota a doba žihání posloužily jako podklad pro pojmenování vzorků v této kapitole. Všechny vzorky jsou pojmenovány obecným zápisem T_xH_y , kde x značí teplotu ve °C a y časový interval izotermního žihání v hodinách, např. T300H1. Celkem bylo studováno 24 různých vzorků.

5.4. ⁵⁷Fe Mössbauerova spektroskopie

Výsledky měření Mössbauerovy spektroskopie všech vzorků žíhaných v uzavřených komorách jsou shrnuty v Tab. 1. Všechna měření probíhala za pokojové teploty. Spektra vzorků žíhaných na nejnižší teplotě 300 °C, se skládala převážně z dubletu, jenž bylo možno přiřadit stále přítomnému prekurzoru. Oproti hydratované formě vykazoval dublet vyšší kvadrupólové štěpení $\Delta E_Q = 2.03$ mm/s. Zvýšení kvadrupólového štěpení po dehydrataci v atmosféře konverzních plynů zmiňuje i Hermanek et al.^[3] a je pravděpodobně důsledkem snížení symetrie okolí Fe^{2+} jader spojeného s odchodem molekul vody a vytvořením nových vazeb s okolními šřavelanovými řetězci. Mimo hlavní dublet šřavelanu železnatého obsahovala spektra i další dublet. Hyperjemné parametry druhého dubletu (viz Tab. 1) odpovídají jádrům Fe^{3+} v superparamagnetickém stavu a pravděpodobně se jedná o superparamagnetický (SP) magnetit vznikající částečným rozpadem prekurzoru. Superparamagnetický magnetit vznikající rozpadem šřavelanu železnatého v atmosféře konverzních plynů byl pozorován již dříve.^[3] V případě spektra vzorku T300H12 lze pozorovat pravidelné deformování pozadí, svědčící o přítomnosti magnetické komponenty, tj. sextetu (viz Obr. 22a). Vzhledem k relativně nízkému hyperjemnému magnetickému poli a s ohledem na výsledky měření vzorků žíhaných za vyšších teplot se nejspíše jednalo o přechodnou fázi formujícího se magnetitu.

Při navýšení teploty žíhání na 350 °C již spektra obsahovala dominantní magnetické komponenty. Nicméně v každém spektru bylo možno nalézt i dublet svědčící o stále přítomnosti malého množství prekurzoru (viz Tab. 1). Magnetické komponenty byly fitovány třemi sextety. Dva ze sextetů reprezentují $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ jádra v oktaedrických (O) a Fe^{3+} v tetraedrických (T) pozicích spinelové struktury magnetitu. Třetí sextet použitého modelu reprezentuje společný příspěvek Fe^{3+} jader v (O) a (T) pozicích ve struktuře maghemitu. Aby bylo možné rozfitovat příspěvek tří magnetických sub-spekter, počítá použitý model s fixním poměrem RA sub-spekter magnetitu $RA_{(O)}/RA_{(T)} = 2$, které je typické pro stechiometrický magnetit (za předpokladu $f_O = f_T$). Přítomnost maghemitu ve studovaných vzorcích by mohla vysvětlit vzájemný poměr prvních dvou čar v levé části spektra (viz např. Obr. 22b). Maghemit mohl vznikat oxidací menších částic magnetitu po otevření komor a vystavení jejich obsahu vzduchu. Největší zastoupení sextetu maghemitu bylo ve vzorcích T400H1 a T450H1. Nicméně je nutné zmínit, že

rozlišení nestechiometrického magnetitu a maghemitu na základě Mössbauerovy spektroskopie při pokojové teplotě je obecně velice obtížné.

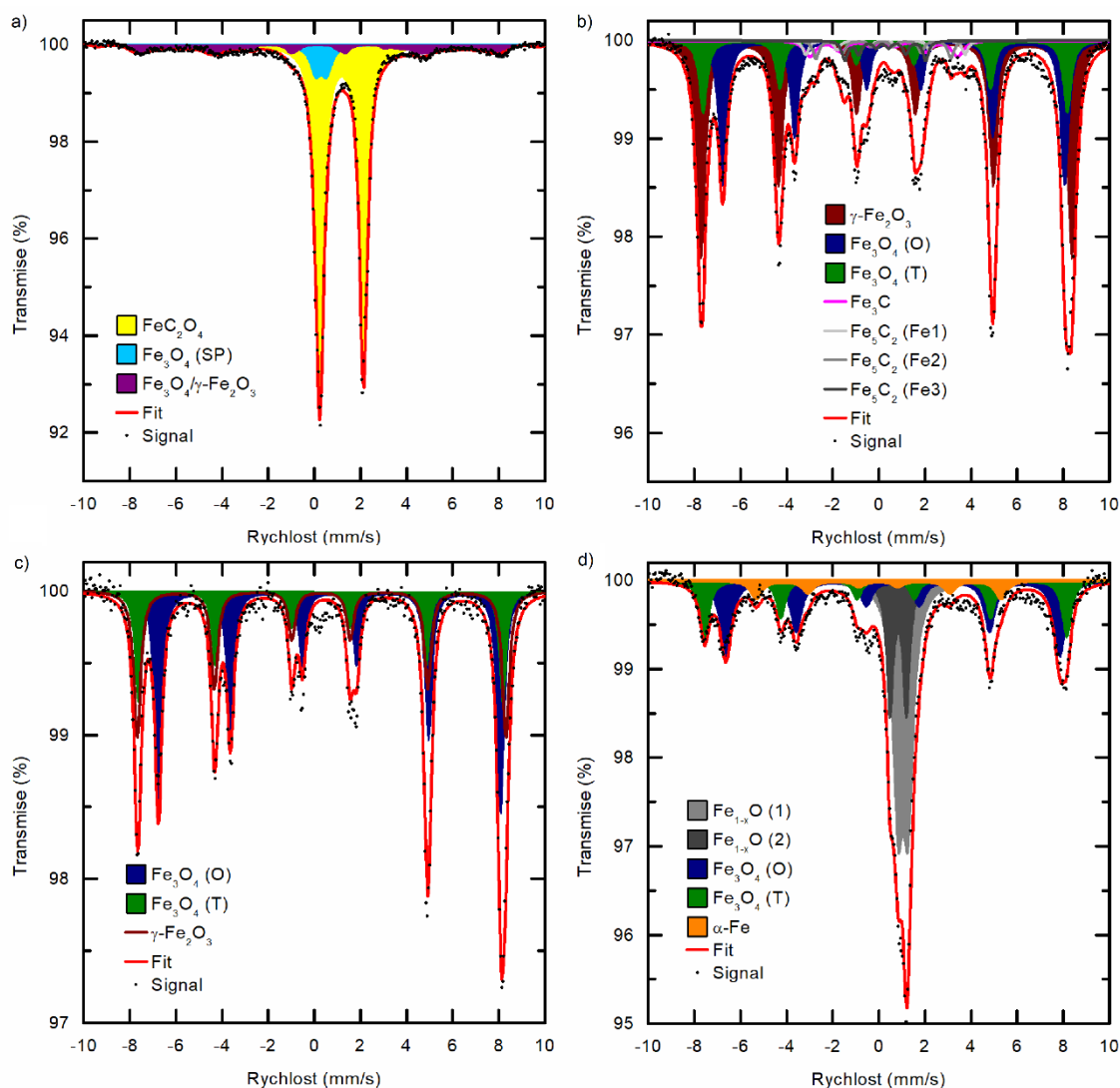
Po žíhání při teplotě 400 °C mössbauerovská spektra již neobsahovala dublet náležící prekurzoru. Většinu relativní plochy spekter tvořily 3 sextety, které byly opět přiřazeny kombinaci magnetitu a maghemitu, viz Tab. 1. V návaznosti na Rietveldovu analýzu difrakčních záznamů (viz níže) byla ve fitovacím modelu některých vzorků zohledněna přítomnost karbidů železa. Haggův karbid (Fe_5C_2) a cementit (Fe_3C) jsou ve spektrech zastoupeny celkem čtyřmi sextety, které reprezentují čtyři neekvivalentní pozice jader železa. Vzhledem k malému množství karbidů, byly hyperjemné parametry karbidů fixovány. Konkrétní hodnoty byly převzaty z článku Malina et al.^[168] Obr. 22b zobrazuje spektrum vzorku T400H1. Pozice čar karbidů dobře korespondují s celkovým profilem spektra v oblasti rychlostí ± 4 mm/s. Celková plocha sub-spekter náležících karbidům odpovídá 12 %. Hyperjemné parametry a zastoupení jednotlivých sub-spekter jsou opět v Tab. 1.

Pro srovnání, Hermanek et al.^[3] detekovali v mössbauerovských spektrech při žíhání šťavelanu železnatého v atmosféře konverzních plynů až 20 % cementitu. Naopak v případě dalších studií karbidy přítomné nebyly, nebo nebyly použitými metodami detekovány.^[4,5,7] Přítomnost karbidů je pravděpodobně způsobena výsledkem reakce zbylého prekurzoru s molekulami CO, které mají redukční účinky a mohou způsobit vytváření karbidů.^[3] Nedávno Hong et al.^[19] a Yang et al.^[44] použili termicky indukovaný rozpad šťavelanu železnatého v průtoku plynu CO k cílené přípravě částic Haggova karbidu. Je možné, že množství a parciální tlak CO v uzavřených komorách pak mohly určovat výsledné množství karbidů ve vzorcích. Náhodnost, kterou lze pozorovat v přítomnosti a množství karbidů v našich vzorcích, mohla být způsobena částečným únikem plynu z komor, v důsledku zahřívání a rozpínání plynu uvnitř.

Malé množství karbidů bylo nalezeno i v některých vzorcích žíhaných na 450 °C a 500 °C. V případě vzorků žíhaných při 550 °C obsahovala spektra již pouze sextety, jež bylo možno přisoudit oxidům železa. Poměr intenzit jednotlivých čar v levé části spekter opět indikoval přítomnost kombinace oxidů maghemitu a magnetitu. Spektrum vzorku T550H1 je zobrazeno na Obr. 22c.

Po žíhání vzorků při teplotách 600 °C a 650 °C se ve spektrech objevují komponenty náležící dalším fázím. V případě sextetu s hyperjemným polem $B_{\text{hf}} = 33$ T

se jedná o α -Fe. Dublety s kvadrupólovým štěpením v rozsahu $\Delta E_Q = 0.05\text{--}0.72$ mm/s reprezentují nestechiometrický wüstit. Nestechiometrický wüstit, tj. Fe_{1-x}O pravděpodobně vznikl redukcí magnetitu pomocí CO nad teplotou 567°C , kdy začíná být Fe_{1-x}O stabilní.^[29] Při relativně rychlém chladnutí pak nejspíše docházelo k pouze částečnému přechodu Fe_{1-x}O podle reakce: $4 \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}$, což by vysvětlovalo přítomnost α -Fe ve vzorcích. Zastoupení Fe_{1-x}O ve spektrech narůstalo se zvyšováním teploty. Nejvíce Fe_{1-x}O (60 %) bylo detekováno v posledním vzorku T650H12 (Obr. 22d).



Obr. 22 Mössbauerovská spektra žíhaných vzorků: a) T300H12, b) T400H1, c) T550H1, d) T650H12. Všechna spektra byla měřena za pokojové teploty.

Tab. 1 Hyperjemné parametry žíhaných vzorků.

Vzorek	Komponenta	$\delta \pm 0.01$ (mm/s)	$\Delta E_Q \pm 0.01$ (mm/s)	$B_{hf} \pm 0.3$ (T)	RA ± 2 (%)	Fáze
T300H1	dublet	1.19	2.04	-	92	FeC ₂ O ₄
	dublet	0.33	0.45	-	8	Fe ₃ O ₄ (SP)
T300H6	dublet	1.17	2.21	-	87	FeC ₂ O ₄
	dublet	0.33	0.45	-	13	Fe ₃ O ₄ (SP)
T300H12	dublet	1.19	1.90	-	78	FeC ₂ O ₄
	dublet	0.30	0.48	-	8	Fe ₃ O ₄ (SP)
	sextet	0.18	-	43.3	14	Fe ₃ O ₄ / γ -Fe ₂ O ₃
T350H1	dublet	1.19	2.20	-	78	FeC ₂ O ₄
	sextet	0.25	-	48.9	5	Fe ₃ O ₄ _T
	sextet	0.65	-	45.7	11	Fe ₃ O ₄ _O
	sextet	0.23	0.03	49.7	5	γ -Fe ₂ O ₃
T350H6	dublet	1.16	2.24	-	12	FeC ₂ O ₄
	sextet	0.26	-	48.9	12	Fe ₃ O ₄ _T
	sextet	0.65	-	45.7	24	Fe ₃ O ₄ _O
	sextet	0.33	0.02	49.7	52	γ -Fe ₂ O ₃
T350H12	dublet	1.19	2.20	-	12	FeC ₂ O ₄
	sextet	0.25	-	48.9	17	Fe ₃ O ₄ _T
	sextet	0.65	-	45.7	34	Fe ₃ O ₄ _O
	sextet	0.29	0.03	49.7	37	γ -Fe ₂ O ₃
T400H1	sextet	0.28	-	49.1	14	Fe ₃ O ₄ _T
	sextet	0.65	-	46.1	28	Fe ₃ O ₄ _O
	sextet	0.32	0.02	50.0	46	γ -Fe ₂ O ₃
	sextet	0.24*	0.09*	21.5*	2	Fe ₅ O ₂ _Fe1
	sextet	0.17*	0.06*	18.2*	3	Fe ₅ O ₂ _Fe2
	sextet	0.22*	0.13*	10.9*	3	Fe ₅ O ₂ _Fe3
	sextet	0.20*	0.03*	19.9*	4	Fe ₃ C
T400H6	sextet	0.28	-	49.1	21	Fe ₃ O ₄ _T
	sextet	0.65	-	45.9	42	Fe ₃ O ₄ _O
	sextet	0.31	0.02	49.7	24	γ -Fe ₂ O ₃
	sextet	0.24*	0.09*	21.5*	4	Fe ₅ O ₂ _Fe1
	sextet	0.17*	0.06*	18.2*	5	Fe ₅ O ₂ _Fe2
	sextet	0.22*	0.13*	10.9*	2	Fe ₅ O ₂ _Fe3
	sextet	0.20*	0.03*	19.9*	2	Fe ₃ C
T400H12	sextet	0.28	-	48.9	27	Fe ₃ O ₄ _T
	sextet	0.68	-	45.7	54	Fe ₃ O ₄ _O
	sextet	0.32	0.02	49.7	19	γ -Fe ₂ O ₃
T450H1	sextet	0.27	-	48.9	12	Fe ₃ O ₄ _T
	sextet	0.65	-	45.7	25	Fe ₃ O ₄ _O
	sextet	0.34	0.02	49.7	63	γ -Fe ₂ O ₃
T450H6	sextet	0.28	-	48.9	27	Fe ₃ O ₄ _T
	sextet	0.67	-	45.7	54	Fe ₃ O ₄ _O
	sextet	0.35	0.03	49.7	19	γ -Fe ₂ O ₃
T450H12	sextet	0.28	-	48.9	24	Fe ₃ O ₄ _T
	sextet	0.67	-	45.9	50	Fe ₃ O ₄ _O
	sextet	0.31	0.03	49.7	12	γ -Fe ₂ O ₃
	sextet	0.24*	0.09*	21.5*	2	Fe ₅ O ₂ _Fe1
	sextet	0.17*	0.06*	18.2*	2	Fe ₅ O ₂ _Fe2
	sextet	0.22*	0.13*	10.9*	2	Fe ₅ O ₂ _Fe3
	sextet	0.20*	0.03*	19.9*	6	Fe ₃ C
T500H1	sextet	0.26	-	48.9	24	Fe ₃ O ₄ _T
	sextet	0.66	-	45.7	48	Fe ₃ O ₄ _O
	sextet	0.33	0.02	49.7	18	γ -Fe ₂ O ₃
	sextet	0.20*	0.03*	19.9*	10	Fe ₃ C

Tab. 1 Hyperjemné parametry žíhaných vzorků. (pokračování)

T500H6	sextet	0.27	-	49.2	24	Fe ₃ O ₄ _T
	sextet	0.66	-	46.1	48	Fe ₃ O ₄ _O
	sextet	0.32	0.02	49.8	18	γ-Fe ₂ O ₃
	sextet	0.24*	0.09*	21.5*	3	Fe ₅ O ₂ _Fe1
	sextet	0.17*	0.06*	18.2*	3	Fe ₅ O ₂ _Fe2
	sextet	0.22*	0.13*	10.9*	2	Fe ₅ O ₂ _Fe3
T500H12	sextet	0.20*	0.03*	19.9*	2	Fe ₃ C
	sextet	0.28	-	48.9	28	Fe ₃ O ₄ _T
	sextet	0.67	-	45.9	56	Fe ₃ O ₄ _O
	sextet	0.28	0.02	49.7	7	γ-Fe ₂ O ₃
	sextet	0.24*	0.09*	21.5*	4	Fe ₅ O ₂ _Fe1
	sextet	0.17*	0.06*	18.2*	3	Fe ₅ O ₂ _Fe2
T550H1	sextet	0.22*	0.13*	10.9*	1	Fe ₅ O ₂ _Fe3
	sextet	0.20*	0.03*	19.9*	1	Fe ₃ C
	sextet	0.28	-	49.1	23	Fe ₃ O ₄ _T
	sextet	0.67	-	46.1	46	Fe ₃ O ₄ _O
	sextet	0.30	0.02	49.7	31	γ-Fe ₂ O ₃
	T550H6	sextet	0.28	-	48.9	22
sextet		0.66	-	45.9	43	Fe ₃ O ₄ _O
sextet		0.32	0.02	49.7	35	γ-Fe ₂ O ₃
T550H12	sextet	0.28	-	49.0	27	Fe ₃ O ₄ _T
	sextet	0.67	-	45.9	54	Fe ₃ O ₄ _O
	sextet	0.31	0.02	49.7	18	γ-Fe ₂ O ₃
T600H1	sextet	0.28	-	48.9	20	Fe ₃ O ₄ _T
	sextet	0.67	-	45.9	41	Fe ₃ O ₄ _O
	sextet	0.26	0.02	49.7	5	γ-Fe ₂ O ₃
	sextet	0.00	-	33.0	17	α-Fe
	dublet	1.04	0.05	-	16	Fe _{1-x} O
T600H6	sextet	0.28	-	48.9	24	Fe ₃ O ₄ _T
	sextet	0.67	-	46.0	48	Fe ₃ O ₄ _O
	sextet	0.29	0.02	49.7	6	γ-Fe ₂ O ₃
	sextet	0.00	-	32.8	7	α-Fe
	dublet	1.05	0.24	-	14	Fe _{1-x} O
T600H12	sextet	0.28	-	48.9	22	Fe ₃ O ₄ _T
	sextet	0.67	-	46.1	44	Fe ₃ O ₄ _O
	sextet	0.33	0.03	49.7	15	γ-Fe ₂ O ₃
	sextet	0.00	-	33.1	5	α-Fe
	dublet	1.03	0.25	-	14	Fe _{1-x} O
T650H1	sextet	0.27	-	49.1	14	Fe ₃ O ₄ _T
	sextet	0.65	-	46.0	29	Fe ₃ O ₄ _O
	sextet	0.00	-	32.8	8	α-Fe
	dublet	1.06	0.12	-	49	Fe _{1-x} O
T650H6	sextet	0.25	-	48.9	14	Fe ₃ O ₄ _T
	sextet	0.65	-	45.7	28	Fe ₃ O ₄ _O
	sextet	0.00	-	32.8	14	α-Fe
	dublet	1.05	0.19	-	44	Fe _{1-x} O
T650H12	sextet	0.25	-	48.9	12	Fe ₃ O ₄ _T
	sextet	0.65	-	47.0	24	Fe ₃ O ₄ _O
	sextet	0.00	-	32.8	5	α-Fe
	dublet	1.04	0.27	-	40	Fe _{1-x} O (1)
	dublet	0.86	0.72	-	20	Fe _{1-x} O (2)

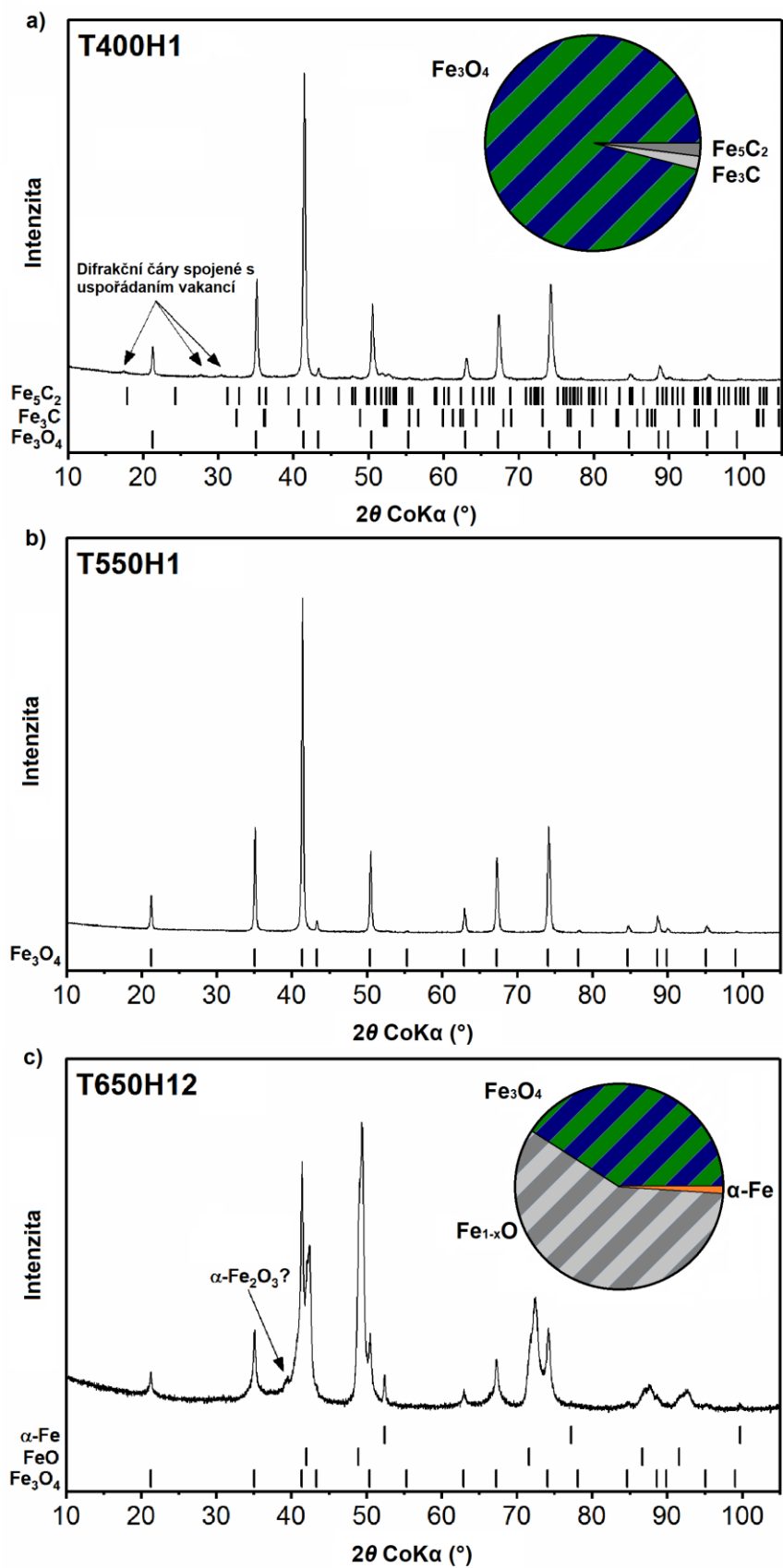
* nebylo fitováno, fixní hodnota

5.5. Rentgenová prášková difrakce

Difrakční záznamy sérií T300 a T350 byly vyhodnoceny pouze kvalitativně. Záznamy obsahovaly velké množství čar, z nichž většinu bylo možno kvalitativně přisoudit difrakčním čarám prekurzoru nebo jeho dehydrované formě. Kromě difrakčních čar prekurzoru bylo možné v záznamech identifikovat typické čáry pro spinelovou strukturu (prostorová grupa $Fd\bar{3}m$). S rostoucí teplotou a dobou žíhání docházelo k nárůstu intenzity čar spinelu na úkor čar prekurzoru.

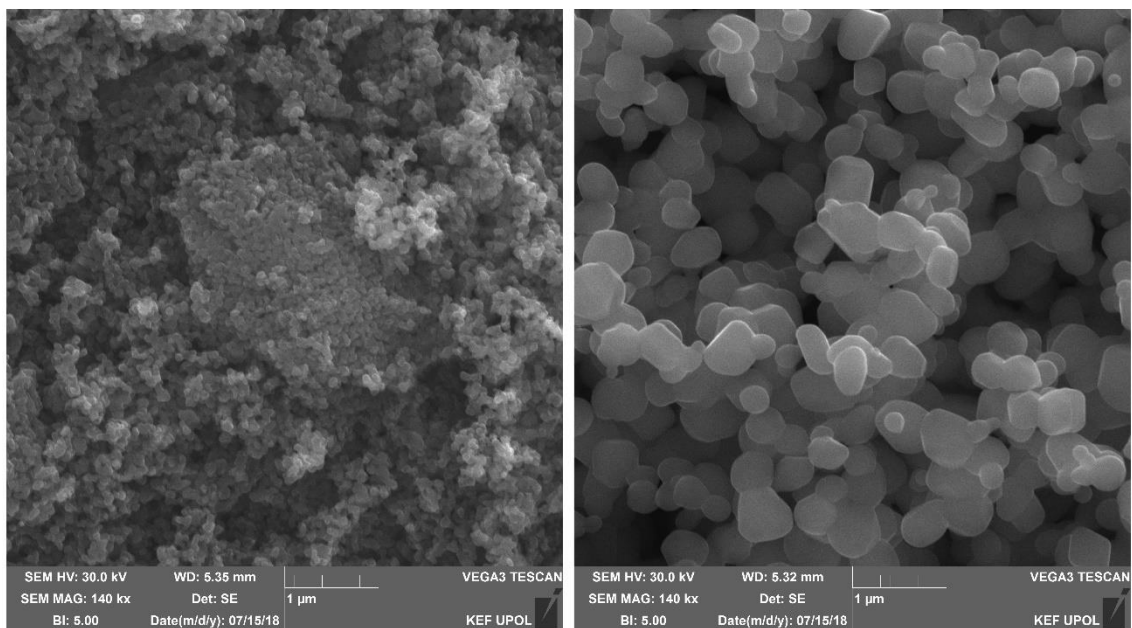
Při teplotě žíhání 400 °C, 450 °C a 500 °C dominují záznamům difrakční čáry fáze se strukturou spinelu. V některých záznamech byly detekovány málo intenzitní čáry patřící Fe_5C_2 a Fe_3C , svědčící o přítomnosti také velmi malého množství karbidů železa (< 5 hm. %). Všechny vzorky žíhané na teplotě 550 °C obsahovaly pouze difrakční čáry spinelové struktury. Ve všech vzorcích se mřížkový parametr spinelové struktury pohyboval v rozmezí $a = 8.390\text{--}8.398$ Å (Tab. 2). Oproti Mössbauerově spektroskopii tak rentgenová strukturní analýza indikuje spíše přítomnost nestechiometrického magnetitu nežli kombinaci maghemitu a magnetitu. Pro vzorky T400H1 (Obr. 23a) a T450H1, tedy vzorků s největším zastoupením sextetu maghemitu (viz výše v textu), bylo možné v difrakčních záznamech nalézt další difrakční čáry s malou intenzitou ($2\theta \approx 17^\circ$, 28° a 31°), které ukazují na uspořádání vakancí v krystalové struktuře spinelu a často jsou spojovány právě s maghemitem. V ostatních záznamech tyto difrakční čáry již pozorovány nebyly, viz např. difraktogram vzorku T550H1 na Obr. 23b.

V souladu se spektry Mössbauerovy spektroskopie se v difraktogramech vzorků žíhaných při 600 °C a 650 °C objevují i difrakční čáry α -Fe a $Fe_{1-x}O$. Množství α -Fe se pohybovalo do 6.6 hm. %. Vzorky žíhané při 600 °C pak obsahovaly 13 hm. % $Fe_{1-x}O$, zatímco v případě vzorků bylo množství fáze $Fe_{1-x}O$ až 58 hm. %. V difrakčním záznamu vzorku T650H12 (Obr. 23c) bylo možné pozorovat nesymetrické rozšíření difrakčních čar patřících $Fe_{1-x}O$, které nasvědčovalo přítomnosti dvou strukturně různých fází wüstitu. Obdobně, v mössbauerovském spektru vzorku T650H12 (Obr. 22d) byl wüstite fitován dvěma dublety. Mimo to nebylo možné v případě difrakčního záznamu vzorku T650H12 vyloučit přítomnost stopového množství hematitu. Mössbauerovou spektroskopií však hematit ve vzorcích detekován nebyl.



Obr. 23 XRD záznamy žíhaných vzorků: a) T400H1, b) T550H1, T650H12. Ve spodní části jsou vyznačeny pozice čar jednotlivých fází. Zastoupení fází ve vzorcích T400H1 a T60H12 je graficky znázorněno v pravém horním rohu difraktogramu.

S rostoucí teplotou a dobou žíhání také docházelo k růstu střední velikosti krystalových domén (MCL = mean coherent length) oxidu (Tab. 2). Růst MCL koreloval s růstem velikosti částic pozorovaných pomocí SEM. Např. v případě růstu mezi vzorky T550H1 a T550H12 byl pozorovaný růst jak MCL, tak velikosti částic ze SEM (Obr. 24) přibližně trojnásobný. Pokles v průměrné velikosti domén částic magnetitu při žíhání za vyšších teplot (≥ 600 °C) pak souvisí pravděpodobně s původem vzniku těchto částic, neboť je možné, že při 600 °C a 650 °C vznikaly až při rozpadu wüstitu během chladnutí vzorku.



Obr. 24 SEM snímky žíhaných vzorků T550H1 (vlevo) a T550H12 (vpravo).

Tab. 2 Výsledky Rietveldovy analýzy pro vzorky žíhané při teplotách 400–650 °C.

Vzorek	Fe ₃ O ₄			α-Fe		Fe ₃ C		Fe ₃ C ₂		Fe _{1-x} O	
	<i>a</i> [Å]	<i>w</i> [%]	MCL [nm]	<i>w</i> [%]	MCL [nm]	<i>w</i> [%]	MCL [nm]	<i>w</i> [%]	MCL [nm]	<i>w</i> [%]	MCL [nm]
T400H1	8.390	95.6	41	-	-	2.0	60	2.4	26	-	-
T400H6	8.393	98.0	44	-	-	1.4	59	0.6	15	-	-
T400H12	8.392	100.0	50	-	-	-	-	-	-	-	-
T450H1	8.396	100.0	51	-	-	-	-	-	-	-	-
T450H6	8.391	99.0	50	-	-	-	-	-	-	-	-
T450H12	8.395	97.9	55	-	-	1.0	58	1.1	26	-	-
T500H1	8.396	98.2	53	-	-	0.8	85	1.0	73	-	-
T500H6	8.393	98.8	55	-	-	0.6	-	0.6	-	-	-
T500H12	8.394	98.0	56	-	-	2.0	85	-	-	-	-
T550H1	8.394	100.0	56	-	-	-	-	-	-	-	-
T550H6	8.394	100.0	65	-	-	-	-	-	-	-	-
T550H12	8.396	100.0	162	-	-	-	-	-	-	-	-
T600H1	8.396	80.1	80	6.6	89	-	-	-	-	13.3	25
T600H6	8.393	86.3	76	2.5	86	-	-	-	-	11.2	31
T600H12	8.392	86.3	57	1.9	84	-	-	-	-	11.7	30
T650H1	8.398	41.0	64	0.3	-	-	-	-	-	58.8	32
T650H6	8.396	44.5	69	4.6	458	-	-	-	-	50.9	32
T650H12	8.388	40.5	25	1.1	109	-	-	-	-	58.4 [#]	21(26)

[#] hmotnostní zastoupení obou fází Fe_{1-x}O

6. Příprava a charakterizace Fe-Cu bimetalových šťavelanů

Následující kapitoly vychází převážně z článku Kopp et al.^[8] *Co-precipitation of Fe-Cu bimetal oxalates in an aqueous solution and their thermally induced decomposition*. Obdobně jako v původním článku je studována možnost přípravy Fe-Cu bimetalových šťavelanů s různým zastoupením obou kovů a následně jejich termicky indukovaná dekompozice. Konkrétně pak byl žihán vzorek s poměrovým zastoupením kovů Fe/Cu ≈ 2 . V této práci jsou také ukázána měření a data, která se do článku již nedostala. Pro zjednodušení je v pojmenování šťavelanových fází vynecháno označení hydrát/dihydrát. Nicméně není-li v textu řečeno jinak, vždy je myšlena hydratovaná forma šťavelanů.

6.1. Použité charakterizační techniky a přístroje

Skenovací elektronová mikroskopie

Morfologie a velikost částic byla určena ze snímků SEM. K pořízení snímků připravených šťavelanů byl použit skenovací elektronový mikroskop VEGA3 LMU (Tescan). Urychlovací napětí bylo nastaveno na 20 kV. Vzhledem ke špatné vodivosti a nabíjení některých vzorků, byly vzorky pokoveny 20 nm vrstvou stříbra. Ta byla vytvořena na naprašovacím zařízení QT 150T ES.

Energiově disperzní rentgenová analýza

S pomocí energiově disperzní analýzy byla získána chemická složení jednotlivých vzorků. Měření bylo provedeno přídavným detektorem pro skenovací elektronový mikroskop VEGA3, konkrétně se jednalo o Si(Li) XFlash 410 EDX detektor. Urychlovací napětí bylo i v tomto případě 20 kV. Sběr dat probíhal pod úhlem 35 °.

Rentgenová prášková difrakce

Krystalová struktura připravených vzorků byla studována pomocí rentgenové práškové difrakce na difraktometru D8 ADVANCE (Bruker) s Bragg-Brentanovým uspořádáním. Difrakční záznamy byly měřeny v rozsahu $2\theta = 10\text{--}100^\circ$ s krokem 0.02° . Pro měření byla použita Co rentgenová lampa, pozičně citlivý detektor LYNXEYE, 0.6 mm divergentní štěrby, Fe K β filtr a 2.5° Sollerovy štěrby. Standardní měření byla prováděna za laboratorní teploty. Rietveldova analýza naměřených difrakčních záznamů byla provedena v programu MAUD.^[169,170]

In-situ rentgenová prášková difrakce

K pozorování strukturních přechodů během termicky indukované dekompozice byla použita in-situ rentgenová prášková difrakce. Pro realizaci měření byla použita komerční reakční komora XRK900 (Anton Paar) umožňující zahřátí vzorku až na 900 °C. Bimetalové Fe-Cu šťavelany i mechanické směsi Fe a Cu šťavelanů byly žíhány v oxidačních a inertních reakčních atmosférách. Nejprve v rozsahu 30–900 °C (zahřívání vzorku) a poté v rozsahu 900–30 °C (chladnutí vzorku). Každých 10 °C byl náběh (pokles) teploty pozastaven a byl naměřen difrakční záznam. Každý krok trval přibližně 15–20 min.

N₂ adsorpční měření při 77.4 K

Velikost specifické plochy povrchu připravených i následně žíhaných vzorků byla získána pomocí adsorpce dusíku při 77.4 K. Dusíkové adsorpční izotermy byly naměřeny po saturační tlak dusíku při 77.4 K. Pro změření izoterem byl použit komerční přístroj Autosorb-iQ-C (Quantachrome Anton Paar), který používá statickou volumetrickou metodu měření. Před samotným měřením byly vzorky vakuovány při laboratorní teplotě po dobu nejméně 12 h. Plocha povrchu byla určena pomocí BET (Brunauer-Emmett-Teller) analýzy. Rozsah bodů pro BET analýzu byl stanoven pomocí Roquerelova pravidla.

⁵⁷Fe Mössbauerova spektroskopie

Železo-obsahující vzorky byly měřeny Mössbauerovou spektrometrií v transmisní geometrii. Mössbauerovská spektra byla získána na duálním spektrometru OLTWINS, který byl vyvinut na pracovišti KEF, Univerzitě Palackého v Olomouci.^[171] Zdrojem gama záření byl ⁵⁷Co v rhodiové matici. Naměřená spektra byla fitována v softwaru MossWin 4.0.^[167] Rychlostní osa byla kalibrována vzhledem ke spektru α -Fe měřeného za pokojové teploty.

Mössbauerova spektroskopie ve vnějším magnetickém poli a nízké teplotě

Vybrané vzorky byly také změřeny Mössbauerovou spektroskopií ve vnějším magnetickém poli za nízké teploty. K tomuto byl využit kryomagnetický systém (CRYOGENIC LIMITED) doplněný o spektrometr OLTWINS. Vzorky byly během měření zchlazeny na 5 K a vystaveny vnějšímu magnetickému poli 5 T působící ve směru vzájemného pohybu vzorek-zářič. Pro nafitování získaných spekter byl opět

použit program MossWin 4.0.^[167] Hodnoty rychlostní ose byly kalibrovány vzhledem ke spektru α -Fe měřeného za pokojové teploty.

6.2. Chemikálie

Všechny chemikálie byly zakoupeny u firem PENTA s.r.o. a Lach-Ner s.r.o. v p.a. kvalitě a dále nebyly nijak upravovány nebo čištěny.

Použité chemikálie: chlorid železnatý tetrahydrát (PENTA), chlorid měďnatý dihydrát (Lach-Ner), kyselina šťavelová dihydrát (Lach-Ner).

6.3. Syntéza

Vzorky bimetalových šťavelanů s různým poměrem obsažených kovů Fe/Cu byly připraveny koprecipitační metodou. V prvním kroku byly připraveny vodné roztoky reaktantů. První roztok byl připraven rozpuštěním 10 mmol chloridů vybraných kovů, chloridu železnatého tetrahydrátu a chloridu měďnatého dihydrátu, v 50 ml deionizované vody. Jednotlivé navážky jsou uvedeny v Tab. 3. Pro finální sérii bylo připraveno celkem 13 roztoků s různým zastoupením obou kovů. Nominální molární poměr obou kovů je reflektován v názvu připravených vzorků, tj. Fe₉₀Cu₁₀, Fe₈₀Cu₂₀ atd. Druhý roztok byl připraven rozmícháním nadbytku (23 mmol) kyseliny šťavelové dihydrátu v 50 ml deionizované vody. Připravené roztoky byly smíchány pomalým přidáváním roztoku chloridů v malých dávkách (po kapkách) do roztoku kyseliny šťavelové. Smíchání obou roztoků probíhalo za stálého míchání (450 ot./min) bez dodatečného ohřevu. Celý proces probíhal přibližně 2.5 h. Podobně jako ve studii Zwiener et al.^[25], bylo pro vysrážení bimetalového šťavelanu zásadní nízké pH (pH \approx 1), které bylo udržováno nadbytkem kyseliny šťavelové. Popsaný pomalý proces míšení obou roztoků a neustálé míchání bylo zvoleno pro udržení homogenního pH v rámci celého roztoku. Po smíchání obou roztoků dohromady byl výsledný roztok přefiltrován za sníženého tlaku a precipitát několikrát promyt ethanolem a poté sušen ve vakuu. Měnicí se poměr obou kovů se odrážel i v barvě vzniklého precipitátu. Od sytě žluté (šťavelan železnatý), přes odstíny světle zelené, až po bledě modrou barvu (šťavelan měďnatý), viz. Příloha_1. Pro referenci byly připraveny další dva vzorky šťavelanů, které obsahovaly pouze jeden z daných kovů. Tyto vzorky jsou v textu značeny Fe₁₀₀ a Cu₁₀₀.

6.4. Charakterizace Fe-Cu bimetalových št'avelanů

6.4.1. Energiově disperzní rentgenová analýza

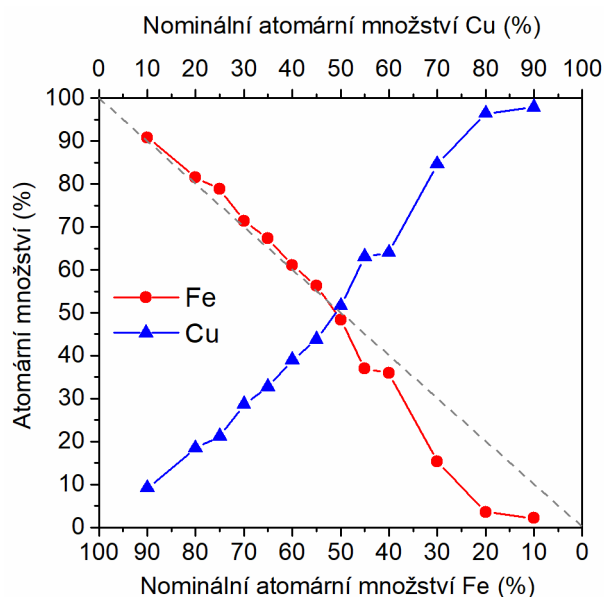
Chemické složení připravených bimetalových Fe-Cu št'avelanů bylo ověřeno pomocí energeticky disperzní analýzy (EDX). Změřená EDX spektra jsou součástí příloh (Příloha_2). Všechny spektrální čáry lze přisoudit prvkům obsažených v Fe-Cu št'avelanech, tj. Fe, Cu, O, C. Z naměřených spekter bylo určeno atomární procentuální zastoupení obou kovů v jednotlivých vzorcích. Výsledky jsou shrnuty v Tab. 3. Obr. 25 zobrazuje naměřené atomární procentuální zastoupení obou kovů v porovnání s nominálním zastoupením, které bylo předpokládáno vzhledem k původní navážce prekurzorů (viz Tab. 3).

Tab. 3 Seznam připravených vzorků, atomární zastoupení Fe ku Cu v jednotlivých vzorcích určené pomocí EDX a jednotlivé navážky Fe a Cu obsahujících prekurzorů.

Vzorek	Atomární zastoupení kovů (%) ^[a]		<i>m</i> (FeCl ₂ ·4H ₂ O)	<i>m</i> (CuCl ₂ ·2H ₂ O)
	Fe	Cu		
Fe100	100	0	1.988 g	-
Fe90Cu10	91	9	1.789 g	0.170 g
Fe80Cu20	82	18	1.590 g	0.341 g
Fe75Cu25	78	22	1.493 g	0.426 g
Fe70Cu30	71	29	1.391 g	0.511 g
Fe65Cu35	67	33	1.293 g	0.597 g
Fe60Cu40	61	39	1.193 g	0.681 g
Fe55Cu45	56	44	1.093 g	0.767 g
Fe50Cu50	48	52	0.994 g	0.852 g
Fe45Cu55	37	63	0.894 g	0.937 g
Fe40Cu60	36	64	0.795 g	1.022 g
Fe30Cu70	15	85	0.596 g	1.193 g
Fe20Cu80	4	96	0.397 g	1.363 g
Fe10Cu90	2	98	0.198 g	1.534 g
Cu100	0	100	-	1.704 g

^[a] Chyba určení ± 1 %

Z Obr. 25 je patrné, že zjištěné procentuální atomární zastoupení obou kovů se shoduje s nominálním pouze pro vzorky, které měly nominální obsah Fe ku Cu vyšší než 50 %. U zbývajících vzorků byl detekován rozdíl ve formě úbytku Fe. Tento rozdíl navíc narůstal s navyšujícím se množstvím Cu ku Fe. Poslední vzorky série, Fe20Cu80 a Fe10Cu90 pak obsahují jen 4 % a 2 % Fe ku Cu.

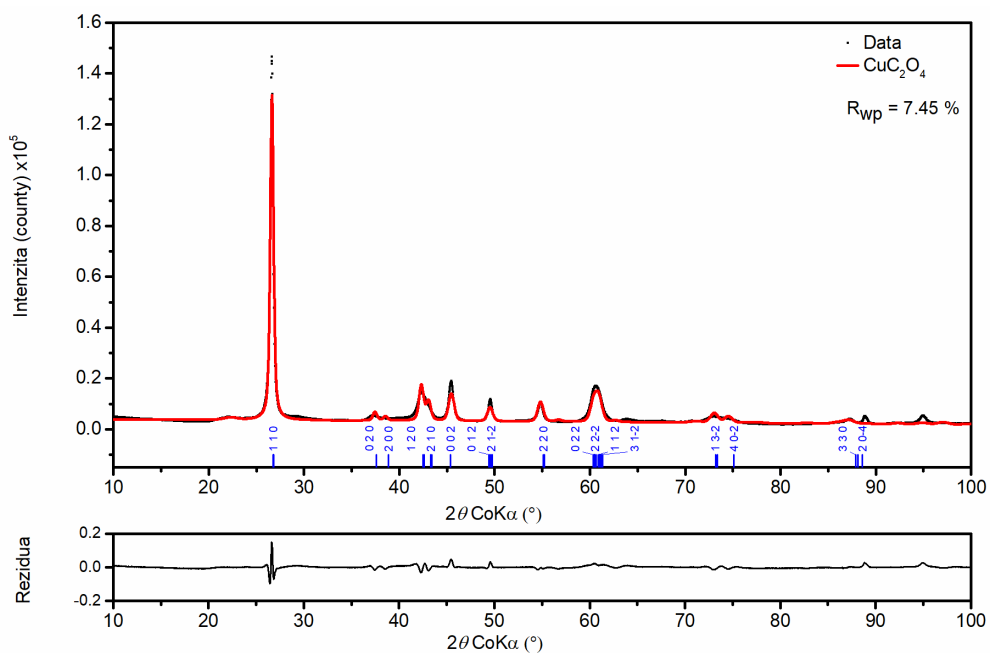


Obr. 25 Vývoj atomárního zastoupení obou kovů v jednotlivých vzorcích vzhledem k nominálnímu množství daného navážkou prekurzorů.

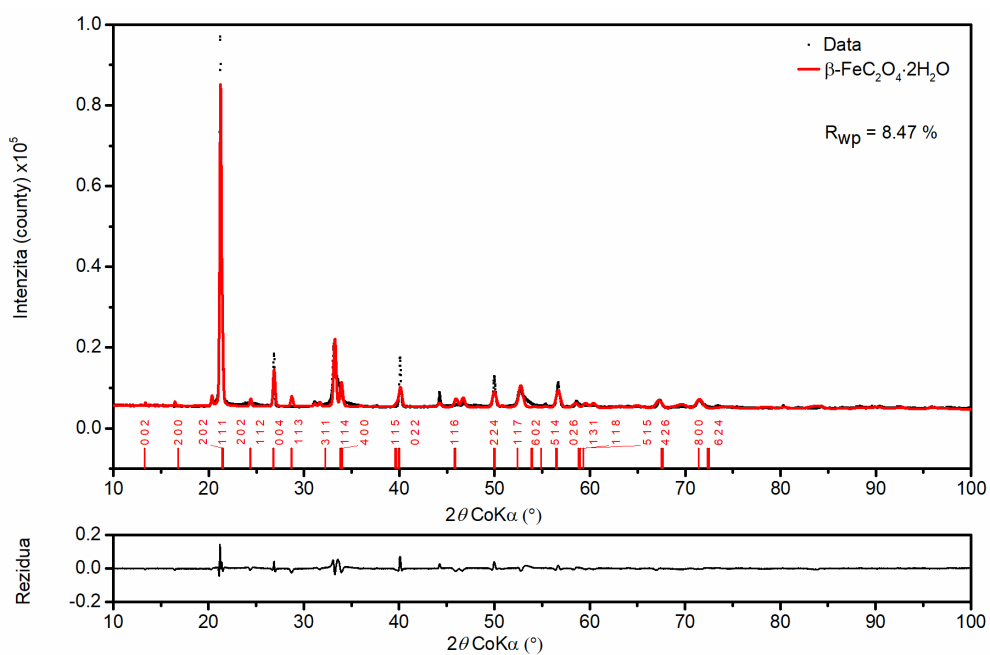
Výsledný poměr obou kovů mohl být ovlivněn nízkým pH roztoků. Ačkoliv se ukázalo nízké pH jako klíčové pro koprecipitaci obou kovů do jedné šťavelanové struktury, nízké pH mohlo bránit úplné disociaci kyseliny a tím ovlivnit výsledný výtěžek reakce i složení finálního produktu.^[172] Mírný úbytek Zn oproti nominálnímu množství byl pozorován i ve studii Zwiener et al.,^[25] zabývající se systémem šťavelanů Zn-Cu. Avšak ve srovnání s úbytkem Fe v této práci nebyl pozorovaný úbytek Zn tak velký.

6.4.2. Rentgenová prášková difrakce

Strukturální analýza a fázové složení připravených vzorků byly studovány pomocí rentgenové práškové difrakce (XRD). Obr. 26 a Obr. 27 ukazují difrakční záznamy vzorků Cu100 a Fe100. Všechny difrakční čáry bylo možno přiřadit reflexím krystalových mříží příslušných šťavelanů, tj. strukturám šťavelanu měďnatého (Cu100) a β šťavelanu železnatého (Fe100). Mřížové parametry získané Rietveldovou analýzou (Cu100: $a = 6.01 \text{ \AA}$, $b = 5.58 \text{ \AA}$, $c = 5.11 \text{ \AA}$, $\beta = 115.42^\circ$; Fe100: $a = 12.53 \text{ \AA}$, $b = 5.55 \text{ \AA}$, $c = 15.43 \text{ \AA}$) se blížily parametrům, které se uvádí pro oba šťavelany v literatuře.^[12,21]

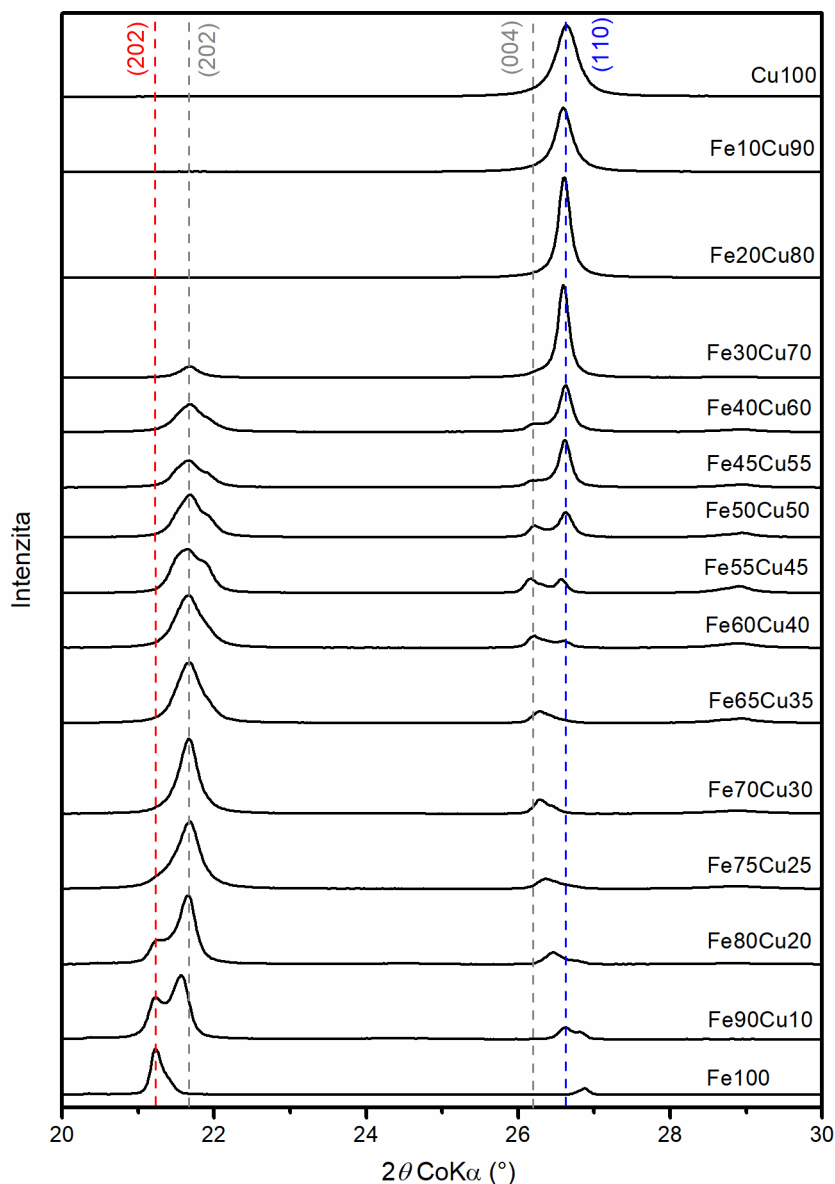


Obr. 26 Difrakční záznam a Ritveldovský fit vzorku Cu100. Vertikální úsečky značí pozice příslušných reflexí.



Obr. 27 Difrakční záznam a Ritveldovský fit vzorku Fe100. Vertikální úsečky značí pozice příslušných reflexí.

Na Obr. 28 lze pozorovat vývoj difrakčních záznamů připravených Fe-Cu šťavelanů v rozsahu 2θ 20–30 °. Vertikálními přerušovanými čarami jsou označeny pozice nejintenzivnějších čar.



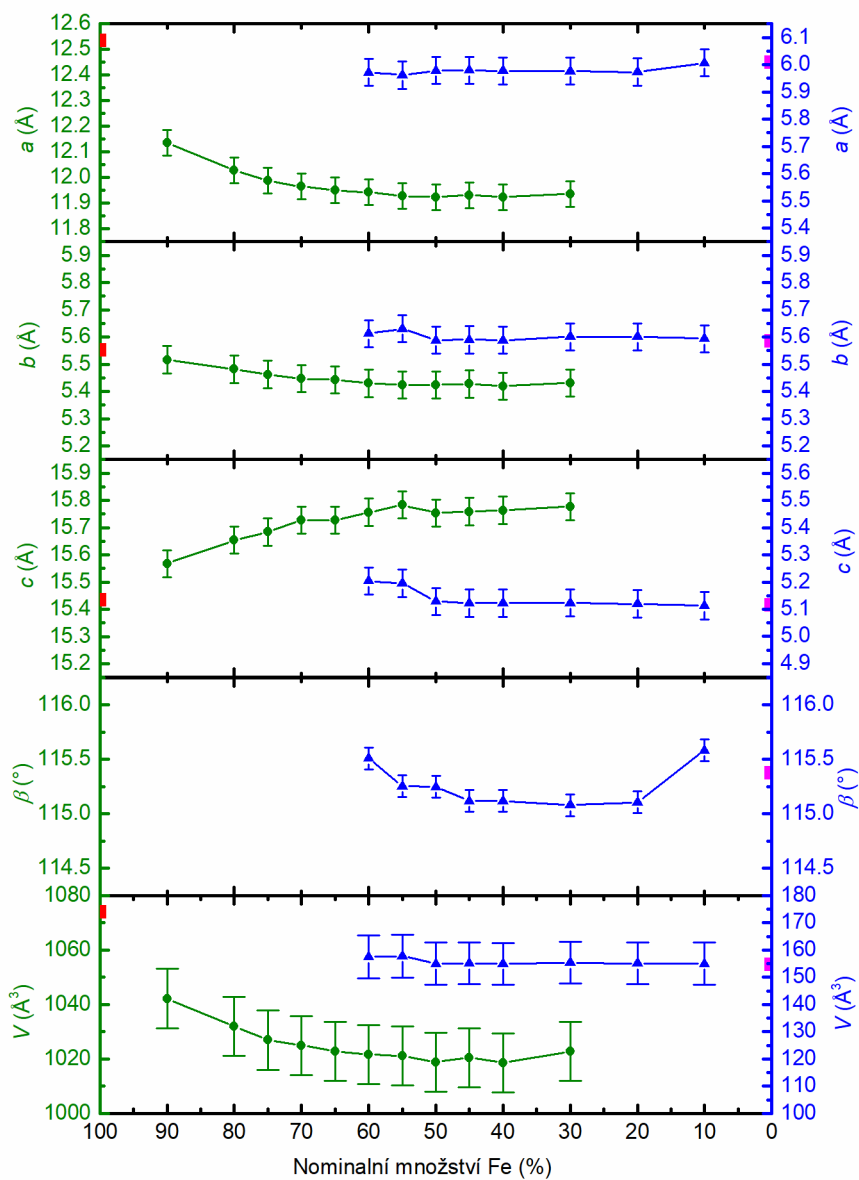
Obr. 28 Vývoj difrakčních záznamů Fe-Cu šťavelanů v rozsahu 2θ 20–30 °. Vertikální line značí pozice významných reflexí pro vzorky Fe100 (červená), Cu100 (modrá) a Fe60Cu40 (šedá).

Ve vzorcích Fe90Cu10, Fe80Cu20 a Fe75Cu25 je patrné rozdělení nejintenzivnější reflexe (202), což naznačuje přítomnost dvou podobných strukturních fází $\beta\text{-FeC}_2\text{O}_4$. Pro přehlednost jsou dále v textu tyto fáze označeny $\beta\text{-FeC}_2\text{O}_4$ (1) a $\beta\text{-FeC}_2\text{O}_4$ (2). V případě fáze $\beta\text{-FeC}_2\text{O}_4$ (1) je pozice nejintenzivnější difrakční čáry ($2\theta = 21.2^\circ$) shodná s pozicí čáry odpovídající reflexi (202) ve vzorku Fe100 (červená).

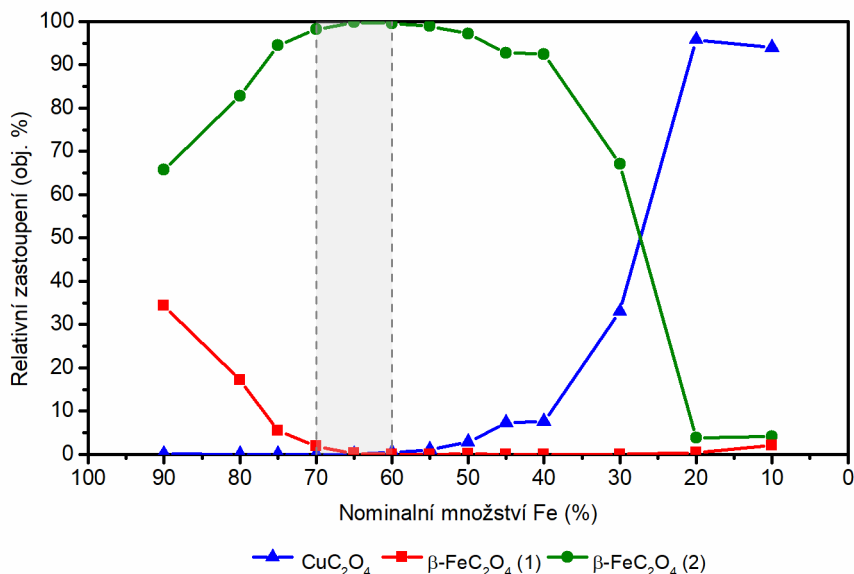
Intenzita čar $\beta\text{-FeC}_2\text{O}_4$ (1) ve vzorcích Fe₉₀Cu₁₀, Fe₈₀Cu₂₀ a Fe₇₅Cu₂₅ postupně klesá, až ve vzorku Fe₇₀Cu₃₀ fáze $\beta\text{-FeC}_2\text{O}_4$ (1) mizí. V případě druhé fáze, $\beta\text{-FeC}_2\text{O}_4$ (2), lze pozorovat postupnou změnu pozice difrakčních čar odpovídajících reflexím (202) a (004), dokud se jejich pozice neustálí ve vzorku Fe₆₀Cu₄₀ (šedá). Pozorovaný posun difrakčních čar $\beta\text{-FeC}_2\text{O}_4$ (2) je projevem distorze krystalové mřížky, která je nejspíše způsobena úspěšnou substitucí atomů Cu za atomy Fe ve struktuře $\beta\text{-FeC}_2\text{O}_4$. Od vzorku Fe₆₀Cu₄₀ lze v difrakčních záznamech pozorovat třetí fázi. Růst intenzity v pozici nejintenzivnější difrakční čáry CuC₂O₄ (reflexe (110), $2\theta = 26.6^\circ$) indikuje postupně se navyšující množství CuC₂O₄ ve vzorcích.

Hodnoty mřížových parametrů a relativní zastoupení nalezených fází v jednotlivých vzorcích byly určeny pomocí Rietveldovy analýzy. Vzhledem ke složitosti difrakčních záznamů šřavelanů bylo zkoušeno více fitačních modelů. Obr. 29 zobrazuje vývoj mřížových parametrů fází $\beta\text{-FeC}_2\text{O}_4$ (2) (zeleně) a CuC₂O₄ (modře) v závislosti na klesajícím nominálním množství Fe ve vzorcích. Ukázané nejistoty v Obr. 29 nevypovídají o kvalitě samotného fitu, ale odpovídají rozsahu hodnot, které byly získány zkoušením různých modelů v rámci Rietveldovy analýzy. Nejistoty vycházející v rámci použití jednotlivých modelů pak byly řádově nižší. Mřížové parametry fáze $\beta\text{-FeC}_2\text{O}_4$ (1), jejíž difrakční čáry se pozičně shodovaly s difrakčními čarami vzorku Fe₁₀₀, fitovány nebyly. Na Obr. 29 jsou hodnoty parametrů Fe₁₀₀ vyznačeny symbolem (■). Obdobně jsou v obrázku vyznačeny hodnoty parametrů pro vzorek Cu₁₀₀, a to symbolem (■).

Obr. 30 zobrazuje odhad množství jednotlivých strukturních fází $\beta\text{-FeC}_2\text{O}_4$ (1), $\beta\text{-FeC}_2\text{O}_4$ (2) a CuC₂O₄ v připravených vzorcích v závislosti na nominálním množství Fe. Relativní množství na svislé ose Obr. 30 jsou uváděna v objemových procentech. Ačkoliv byly všechny použité modely navzájem konzistentní výsledné hodnoty relativních množství fází se v případě krajních vzorků (např. Fe₉₀Cu₁₀, Fe₁₀Cu₉₀) mezi použitými modely lišily o cca 5–10 %. Difrakční záznamy jednotlivých Fe-Cu vzorků v rozsahu $2\theta = 10\text{--}100^\circ$ včetně finálních Rietveldovských fitů jsou součástí Přílohy_3. Další podrobnosti použitého modelu fitování jsou popsány v Příloze_3 též.



Obr. 29 Vývoj mřížových parametrů a objemu základní buňky pro strukturální fáze β -FeC₂O₄(2) (zelená) a CuC₂O₄ (modrá). Každá z fází má vlastní osu (y) v příslušné barvě. Hodnoty jednotlivých parametrů pro vzorky Fe100 a Cu100 jsou v grafu značeny symboly (■) a (■). Chybové úsečky reprezentují variaci jednotlivých parametrů mezi různými Rietveldovskými fity.

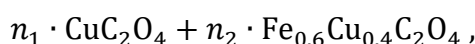


Obr. 30 Fázové složení Fe-Cu vzorků získané Rietveldovou analýzou. Šedá zóna značí vzorky s jedinou majoritní bimetalovou Fe-Cu fází $\beta\text{-FeC}_2\text{O}_4$ (2). Hodnoty na svislé ose jsou uvedeny v objemových procentech.

Výsledky XRD ukazují, že pro ko-existenci železnatých a měďnatých iontů v rámci jediné krystalové mřížky je upřednostňována struktura $\beta\text{-FeC}_2\text{O}_4$ (ortorombická *Cccm*). Vzorky s velkým nominálním obsahem železa obsahovaly dvě $\beta\text{-FeC}_2\text{O}_4$ fáze. Ačkoliv nebyly mřížové parametry fáze $\beta\text{-FeC}_2\text{O}_4$ (1) v jednotlivých vzorcích fitovány v rámci Rietveldovy analýzy, vzhledem k překryvu pozic nejintenzivnějších čar s pozicemi těch ve vzorku Fe100 (viz Obr. 28), lze předpokládat, že většina mědi se precipitovala v rámci $\beta\text{-FeC}_2\text{O}_4$ (2) fáze. U fáze $\beta\text{-FeC}_2\text{O}_4$ (2) lze pozorovat postupný posun difrakčních čar, který je reflektován i změnou mřížových parametrů. Tyto postupné změny pravděpodobně svědčí o vzrůstajícím množství substituovaných kationtů Fe^{2+} za Cu^{2+} . Obdobně jako v případě jiných Cu^{2+} sloučenin je vlivem Jahn-Tellerova efektu deformováno vazebné okolí centrálního atomu. Podobně jako u šřavelanu měďnatého tak pravděpodobně může lokálně docházet k vázání Cu^{2+} na kyslíky okolních řetězců, rotaci řetězků okolo C-C vazby a dalším mřížovým poruchám.^[22] Uvedené deformace mohou vysvětlovat rozdíly v mřížových parametrech Fe-Cu šřavelanů oproti parametrům šřavelanu železnatého ve vzorku Fe100. Na druhou stranu velice komplikují Rietveldovu analýzu. Z Obr. 29 je dále patrné, že hodnoty mřížových parametrů se od vzorku Fe60Cu40 víceméně stabilizují. To lze korelovat s ustálením pozic difrakčních čar fáze $\beta\text{-FeC}_2\text{O}_4$ (2) a výskytem strukturální fáze Cu_2O_4 od vzorku Fe60Cu40 (viz Obr. 28). Tyto výsledky indikují, že maximální možná míra substituce Cu je v případě fáze $\beta\text{-FeC}_2\text{O}_4$ přibližně 40 % atomů kovu. Jakmile je maximální míra substituce dosažena,

zbylé atomy mědi precipitují ve formě CuC_2O_4 (monoklinická struktura $P2_1/c$). Mřížové parametry fáze CuC_2O_4 zůstaly v rámci studované série Fe-Cu vzorků víceméně stabilní, což ukazuje na velmi nízkou míru substituce centrálních iontů Cu^{2+} za ionty Fe^{2+} . Odchylka v mřížových parametrech CuC_2O_4 ve vzorcích Fe60Cu40 a Fe55Cu45 může být způsobena mimo jiné velice malým nalezeným množstvím CuC_2O_4 v těchto vzorcích.

Odhad maximální míry substituce Cu ve struktuře $\beta\text{-FeC}_2\text{O}_4$ lze ověřit výpočtem za předpokladu znalosti chemického složení vzorků (EDX) a fázového složení (XRD). Předpokládáme-li maximální možnou míru substituce 40 %, lze fázové složení vzorků od Fe60Cu40 psát ve formě:



kde n_1 a n_2 značí molární množství. Vyjádříme-li nyní poměr obou kovů Fe/Cu, tento poměr musí odpovídat zastoupení obou kovů získaného z EDX (viz. Tab. 3). Pro vzorek Fe30Cu70 potom platí:

$$\frac{0.6n_2}{n_1 + 0.4n_2} = \frac{15}{85},$$

což vede k molárnímu poměru obou fází:

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{3}{1},$$

Jelikož molární hmotnost obou fází je přibližně stejná, lze molární poměr fází převést na poměr fází v objemových procentech vynásobením molárního množství hodnotami objemu základních buněk získaných Rietveldovou analýzou (viz. Obr. 29). Tedy:

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{n_1 \cdot V_{\text{CuC}_2\text{O}_4}}{n_2 \cdot V_{\text{Fe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{C}_2\text{O}_4}} = \frac{3 \cdot 160}{1 \cdot 1030} \approx \frac{1}{2.1},$$

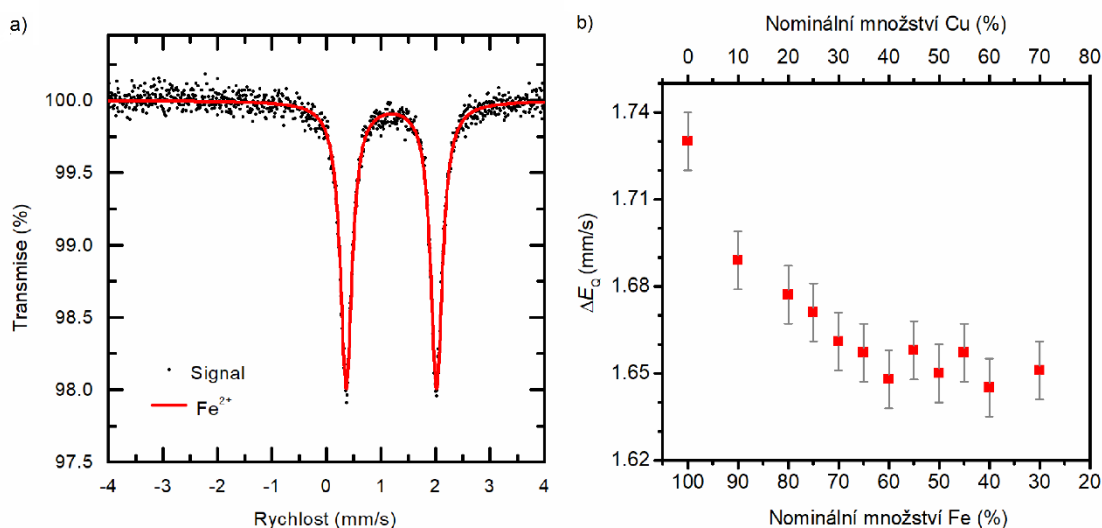
Předpokládaný poměr fází v objemových procentech ve vzorku Fe30Cu70 tak přibližně odpovídá poměru, tak jak byl určen pomocí Rietveldovy analýzy (viz hodnoty v Obr. 30), tj. pro vzorek Fe30Cu70 $v_1/v_2 = 33/67$. Tento výsledek potvrzuje původní odhad maximální míry substituce a zároveň dále nepřímou potvrzuje velice nízkou míru substituce iontů Fe^{2+} za ionty Cu^{2+} ve struktuře CuC_2O_4 .

Konečně, na Obr. 30 lze také pozorovat, že čistou bimetalovou fází Fe-Cu šřavelanu (tj. $\beta\text{-FeC}_2\text{O}_4$ (2)) se v rámci připravené série podařilo připravit pouze v úzkém rozsahu poměrů Fe:Cu, konkrétně od vzorku Fe70Cu30 po vzorek Fe60Cu40. Ostatní

vzorky obsahovaly kromě bimetalového Fe-Cu šťavelanu v různé míře další šťavelanové fáze, u nichž byla míra substituce pravděpodobně nízká.

6.4.3. ^{57}Fe transmisní Mössbauerova spektroskopie

Vzhledem k obsahu železa byly Fe-Cu vzorky studovány i pomocí ^{57}Fe transmisní Mössbauerovy spektroskopie. Obr. 31a zobrazuje reprezentativní mössbauerovské spektrum Fe-Cu vzorků, konkrétně se jedná o vzorek Fe65Cu35. Ostatní spektra jsou součástí Přílohy_4. Vzhledem k malému množství Fe ($\leq 5\%$), a také velkému množství Cu, které účinně absorbovalo fotony o energii 14.4 keV, nebyla změřena spektra posledních dvou vzorků série Fe20Cu80 a Fe10Cu90. Naměřená spektra zbylých vzorků obsahovala jednu komponentu, tj. relativně široký dublet, typický pro Fe^{2+} ve struktuře šťavelanu železnatého. Fitováním spekter byly získány hyperjemné parametry, viz Příloha_4, Tab. P 4. Izomerní posun byl v rámci nejistoty totožný pro všechny vzorky $\delta = (1.19 \pm 0.01)$ mm/s. Tato hodnota je typická pro šťavelan železnatý.^[3,30]

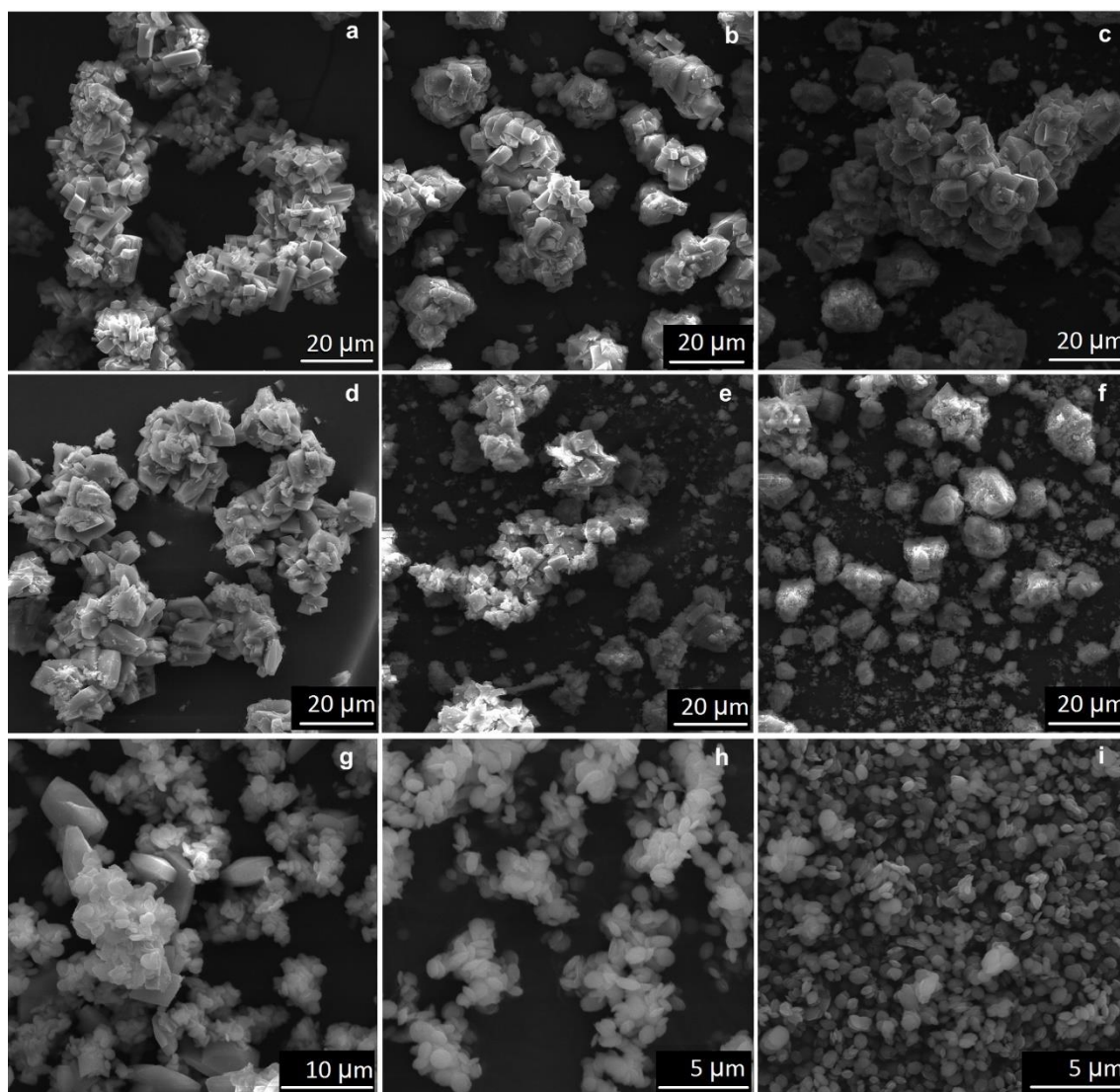


Obr. 31 a) Mössbauerovské spektrum vzorku Fe65Cu35; b) Změna kvadrupólového štěpení v závislosti na měnícím se poměru Fe/Cu ve vzorcích připravených šťavelanů.

V případě kvadrupólového štěpení ΔE_Q byl podobně jako ve studii Devillers et al.^[18] pozorován malý pokles hodnoty parametru kvadrupólového štěpení v závislosti na narůstající míře substituce jiného kovu za Fe. Naměřená závislost je ukázána v grafu na Obr. 31b. Podobně jako u difrakčních záznamů se zdá, že se vývoj stabilizuje u měření vzorku Fe60Cu40. Uvedený trend indikuje precipitaci obou kovů do jedné společné struktury. Po dosažení maximální míry substituce se ΔE_Q dále nemění.

6.4.4. Skenovací elektronová mikroskopie

Na Obr. 32 lze vidět snímky vybraných Fe-Cu vzorků ze SEM. V případě vzorků obsahujících více železa měly vzniklé částice velkou distribucí velikostí, přibližně 4–15 μm a tvar kvádru. Jednotlivé částice také srůstaly do velkých agregátů. S měnícím se poměrem Fe/Cu lze pozorovat postupnou změnu tvaru a snížení velikosti částic. Ke konci série převládaly uniformnější útvary s menší velikostí (0.5–1.0 μm) ve tvaru disku. Podobné diskovité částice byly již dříve pozorovány pro šťavelan měďnatý, zatímco kvádrové částice v řádech μm jsou naopak časté pro šťavelan železnatý.^[15,173] Vývoj morfologie částic tudíž víceméně koreluje s vývojem fázového složení (Obr. 30), kdy pro vzorky s velkým množstvím CuC_2O_4 jsou pozorovány právě menší částice ve tvaru disku.



Obr. 32 Snímky Fe-Cu vzorků a) Fe₉₀Cu₁₀, b) Fe₈₀Cu₂₀, c) Fe₇₀Cu₃₀, d) Fe₆₀Cu₄₀, e) Fe₅₀Cu₅₀, f) Fe₄₀Cu₆₀, h) Fe₂₀Cu₈₀, i) Fe₁₀Cu₉₀. Snímky g), h) a i) mají odlišné měřítko.

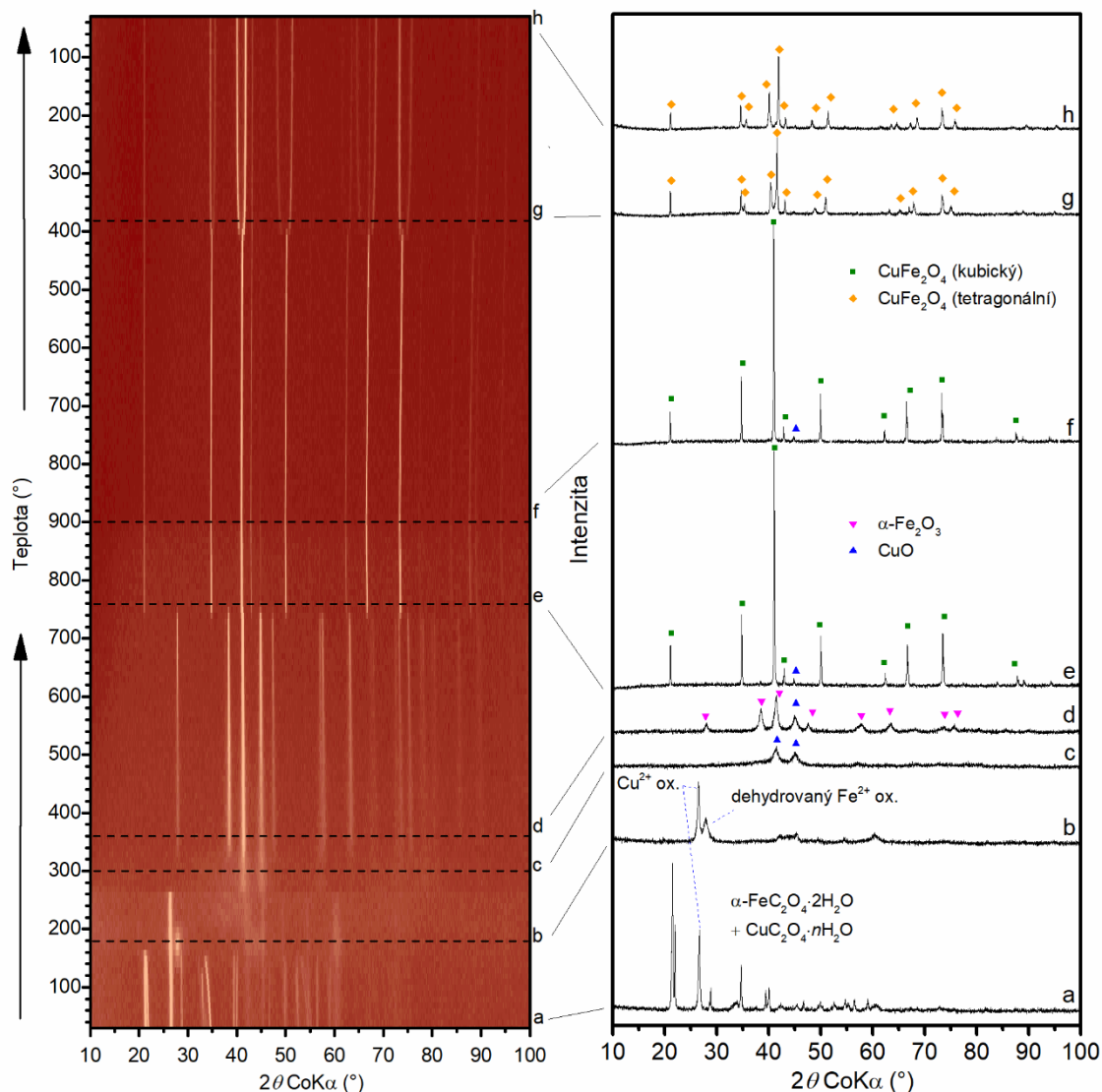
7. Termicky indukovaný rozpad Fe-Cu šťavelanů

Termicky indukovaný rozpad Fe-Cu šťavelanů byl studován pomocí in-situ XRD, konkrétně byl vybrán vzorek Fe₆₅Cu₃₅. Tento vzorek obsahoval největší zastoupení bimetalového Fe-Cu šťavelanu, a to s poměrem Fe/Cu ≈ 2 , který je typický i pro ferit měďnatý CuFe₂O₄. Pro lepší pochopení vlivu smíchání obou kovů do jediné struktury β -FeC₂O₄ na průběh termicky indukovaného rozpadu šťavelanů byla připravena také mechanická směs šťavelanů ze vzorků šťavelanů železnatého a měďnatého, a to v poměru 2:1. V následujících kapitolách bude popsán termicky indukovaný rozpad obou vzorků šťavelanu (bimetalový, mechanická směs) na základě in-situ XRD měření v oxidační (suchý vzduch) a inertní (dusík) reakční atmosféře. V obou případech byly vzorky v průběhu žíhání promývány příslušnými plyny. In-situ XRD měření probíhala jak během zahřívání, tak během chladnutí studovaných vzorků. Každých 10 °C byl nárůst (pokles) teploty zastaven a pořízen difrakční záznam. Každé z individuálních měření trvalo 15–20 minut. Vybrané XRD záznamy byly analyzovány pomocí Rietveldovy strukturní analýzy.

7.1. Termicky indukovaný rozpad Fe-Cu šťavelanů v oxidační atmosféře

7.1.1. Mechanická směs Fe²⁺ a Cu²⁺ šťavelanů

Prvním prezentovaným in-situ XRD experimentem je termicky indukovaná dekompozice mechanické směsi Fe²⁺ a Cu²⁺ šťavelanů v molárním poměru 2:1. Obr. 33 zobrazuje v levé části 2D teplotní vývoj difrakčních záznamů. Vybrané difrakční záznamy mezi jednotlivými významnými strukturními přechody jsou prezentovány na stejném Obr. 33 vpravo. První difrakční záznam (Obr. 33a) odpovídá připravené mechanické směsi obou kovových šťavelanů před začátkem žíhání. V příslušném záznamu lze rozpoznat čáry α -FeC₂O₄·2H₂O, viz dvě nejintenzivnější difrakční čáry v okolí $2\theta \approx 21^\circ$. Pozice třetí nejintenzivnější difrakční čáry ($2\theta \approx 26^\circ$) se pak shoduje s pozicí nejintenzivnější čáry CuC₂O₄·nH₂O. Vzhledem k časové prodlevě mezi přípravou vzorků a tímto in-situ experimentem, přítomnost α -FeC₂O₄·2H₂O (a nikoliv β -FeC₂O₄·2H₂O) byla nespíše výsledkem strukturního přechodu $\beta \rightarrow \alpha$ během skladování připraveného vzorku šťavelanu železnatého.



Obr. 33 Teplotní 2D in-situ XRD záznam žhání mechanické směsi Fe^{2+} a Cu^{2+} šťavelanů (2:1) v oxidační atmosféře (vlevo) a vybrané XRD záznamy (vpravo) při teplotách a) 30 °C, b) 180 °C, c) 300 °C, d) 360 °C, e) 760 °C, f) 900 °C, g) 380 °C (chladnutí) a g) 30 °C (chladnutí).

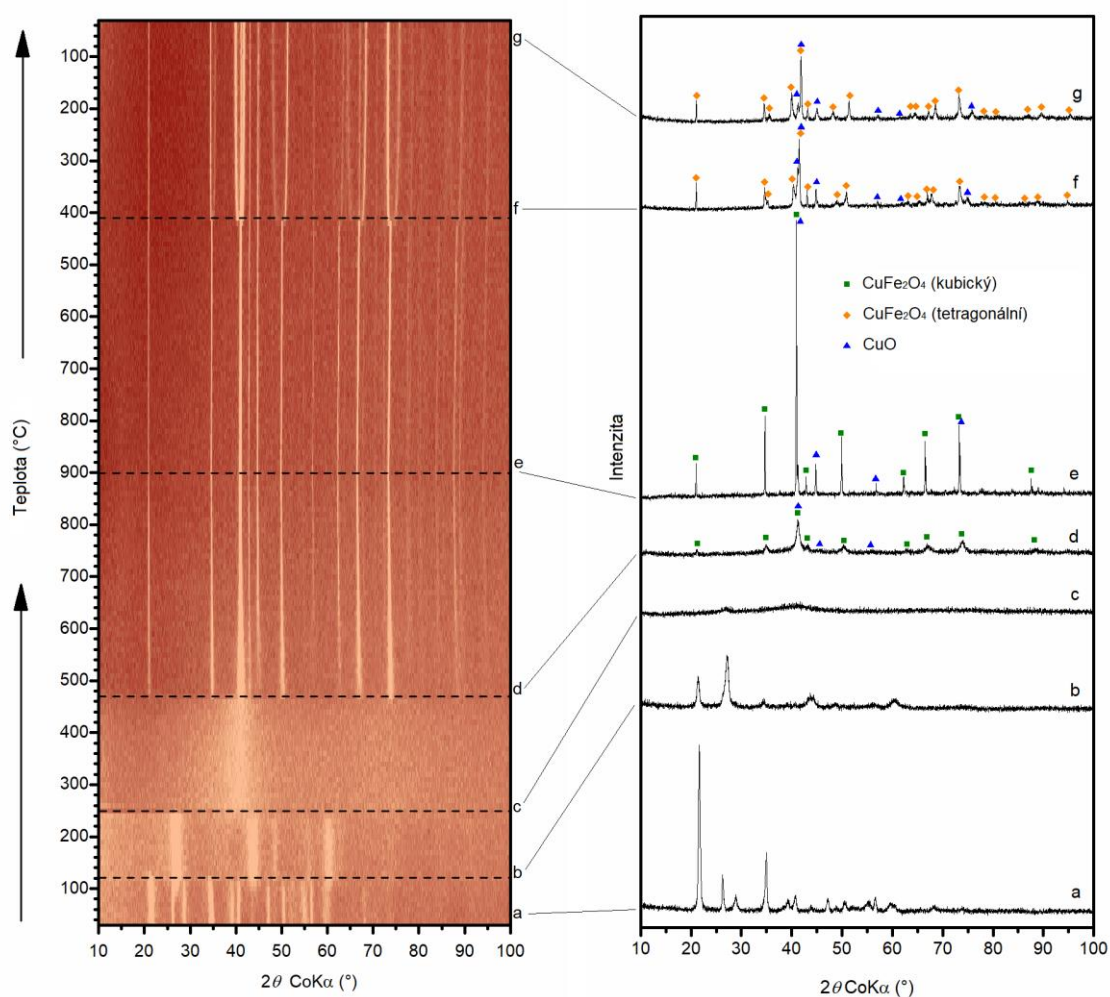
První strukturní přechod byl pozorován v rozsahu teplot 160–180 °C, kdy docházelo k dehydrataci $\alpha\text{-FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Obr. 33b zobrazuje difrakční záznam při teplotě 180 °C. V záznamu lze vidět zmizení difrakčních čar $\alpha\text{-FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, které jsou nahrazeny čarami špatně krystalického bezvodého FeC_2O_4 .^[15] V záznamu naopak zůstává patrná dominantní difrakční čára na pozici $2\theta \approx 26^\circ$ náležící CuC_2O_4 (označena Cu^{2+} ox., pozn.: ox. odvozeno z oxalát/oxalate). Patrná je také podobnost difrakčních záznamů CuC_2O_4 a již bezvodého FeC_2O_4 , což by mohlo indikovat, že po dehydrataci se šťavelanové řetězky spojují podobným způsobem jako v případě šťavelanu měďnatého.

Fáze bezvodého FeC_2O_4 se rychle rozpadá za vzniku amorfního Fe_2O_3 . Přibližně při $200\text{ }^\circ\text{C}$ v záznamu zůstávají pouze difrakční čáry náležící $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Difrakční čáry šťavelanu měďnatého mizí z difrakčních záznamů při teplotě $\approx 270\text{ }^\circ\text{C}$, kdy dochází k jeho termicky indukovanému rozpadu. Pozorované teploty rozpadů obou šťavelanů leží v rozsahu teplot nejčastěji uváděných v literatuře.^[15,22,45] Po rozpadu šťavelanu měďnatého se v difrakčních záznamech objevuje nová strukturní fáze, tj. CuO (viz Obr. 33c). Až při teplotě $\approx 330\text{ }^\circ\text{C}$ se v difraktogramech začínají objevovat difrakční čáry $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, který vzniká sintrováním a krystalizací částic amorfni fáze. V rozmezí teplot $330\text{--}750\text{ }^\circ\text{C}$ zůstaly CuO a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ jedinými pozorovanými krystalickými fázemi. Obr. 33d zobrazuje in-situ difrakční záznam při teplotě $360\text{ }^\circ\text{C}$.

Při teplotě $750\text{ }^\circ\text{C}$ lze v difraktogramu pozorovat vznik spinelové struktury, feritu měďnatého, na úkor obou doposud zastoupených oxidů (viz Obr. 33e). Zatímco difrakční čáry $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mizí v rámci teplotního rozsahu přibližně $20\text{ }^\circ\text{C}$, v případě CuO difrakční čáry ze záznamů zcela vymizí až během měření při chladnutí (přibližně při teplotě $820\text{ }^\circ\text{C}$). Vznikající spinel se rychle stává dominantní zastoupenou fází, přičemž relativně pomalý rozpad CuO indikuje postupnou změnu poměru Fe/Cu v rámci spinelové struktury. Obr. 33f zobrazuje in-situ difrakční záznam při teplotě $900\text{ }^\circ\text{C}$. Poslední významný strukturní přechod byl pozorován až při měření při chladnutí studovaného vzorku cca při $410\text{ }^\circ\text{C}$. Tato změna v difrakčním záznamu odráží přechod kubického feritu měďnatého na tetragonální vlivem přeskupení Cu a Fe iontů v tetraedrických a oktaedrických pozicích. Snížení symetrie mříže je reflektováno zvýšeným počtu difrakčních čar. Obr. 33g zobrazuje naměřený difrakční záznam při teplotě $380\text{ }^\circ\text{C}$. Tetragonální ferit měďnatý je pak jedinou zastoupenou fází až do úplného zchladnutí (viz Obr. 33h).

7.1.2. Bimetalový Fe-Cu šťavelan

Výsledky in-situ XRD měření termicky indukovaného rozpadu bimetalového Fe-Cu šťavelanu (vzorek Fe65Cu35) v atmosféře suchého vzduchu jsou ukázány na Obr. 34. V levé části Obr. 34 je ukázána výsledná 2D teplotní mapa v rozsahu 2θ 10–100 °, v pravé části jsou ukázány vybrané záznamy mezi hlavními strukturními přechody, počínaje difrakčním záznamem připraveného Fe-Cu šťavelanu (Obr. 34a). Při srovnání s Obr. 33 tak lze pozorovat několik rozdílů v průběhu obou in-situ experimentů v oxidační atmosféře, zvláště během nárůstu teploty.



Obr. 34 Teplotní 2D in-situ XRD záznam žhání vzorku Fe65Cu35 v oxidační atmosféře (vlevo) a vybrané XRD záznamy (vpravo) při teplotách a) 30 °C, b) 120 °C, c) 250 °C, d) 470 °C, e) 900 °C, f) 410 °C (chladnutí) a g) 30 °C (chladnutí).

K prvnímu strukturnímu přechodu dochází při teplotě ≈ 120 °C. Tento přechod je spojen z dehydratací vody obsažené ve struktuře šťavelanu. Hlavní difrakční čáry záznamu pozorovaného při teplotě 120 °C (Obr. 34b) odpovídají (s výjimkou první difrakční čáry) záznamu, který ve studii Koga et al.^[15] přisoudili bezvodému šťavelanu železnatému. První čára patrně patří nejintenzivnější čáře hydratované formy, která v rozmezí teplot 120–140 °C ze záznamů rychle mizí. Teplota dehydratace Fe-Cu šťavelanu se tak zdá být nižší než v případě dihydrátu šťavelanu železnatého (≈ 160 °C).^[15] Termicky indukovaný rozpad Fe-Cu šťavelanu pak nastává mezi teplotami typickými pro rozpad šťavelanu železnatého a měďnatého, tj. přibližně 180–210 °C a 280–310 °C (viz. předchozí kapitoly). V případě Fe-Cu bimetalového šťavelanu studovaného v rámci této práce zůstala dehydrovaná forma stabilní do 240 °C, poté difrakční čáry v difraktogramech zcela zmizely, a vzorek přešel do amorfního stavu (Obr. 34c).

Podle 2D mapy na Obr. 34 se krystalický materiál začal opět vytvářet mezi teplotami 460–470 °C. Nejintenzivnější difrakční čáry příslušného difraktogramu (Obr. 34d) bylo možné přisoudit fázi se spinelovou strukturou (prostorová grupa $Fd\bar{3}m$). S největší pravděpodobností se jednalo o vysokoteplotní kubickou formu CuFe_2O_4 . Ačkoliv obdobnou strukturu má i Fe_3O_4 , je přítomnost magnetitu vzhledem k použité reakční atmosféře nepravděpodobná. Přítomnost feritu měďnatého pak byla potvrzena měřeními Mössbauerovy spektroskopie (viz níže v textu). Dále byly v záznamu objeveny difrakční čáry odpovídající malému množství další fáze, nejspíše CuO. XRD záznamy naopak neobsahovaly žádné difrakční čáry, které by bylo možno přisoudit hematitu, tj. oxidu železitému, který bývá nejčastějším produktem termicky indukované dekompozice železnatých šťavelanů v oxidační atmosféře. Absence hematitu, relativně výrazně vyšší teplota krystalizace amorfní fáze a vznikající majoritní fáze měďnatého feritu pak indikují smíchání obou kovů již ve formě amorfního oxidu. Malé množství CuO mohlo být výsledkem lokální nehomogenity rozložení Fe a Cu atomů v rámci struktury šťavelanu během koprecipitace.

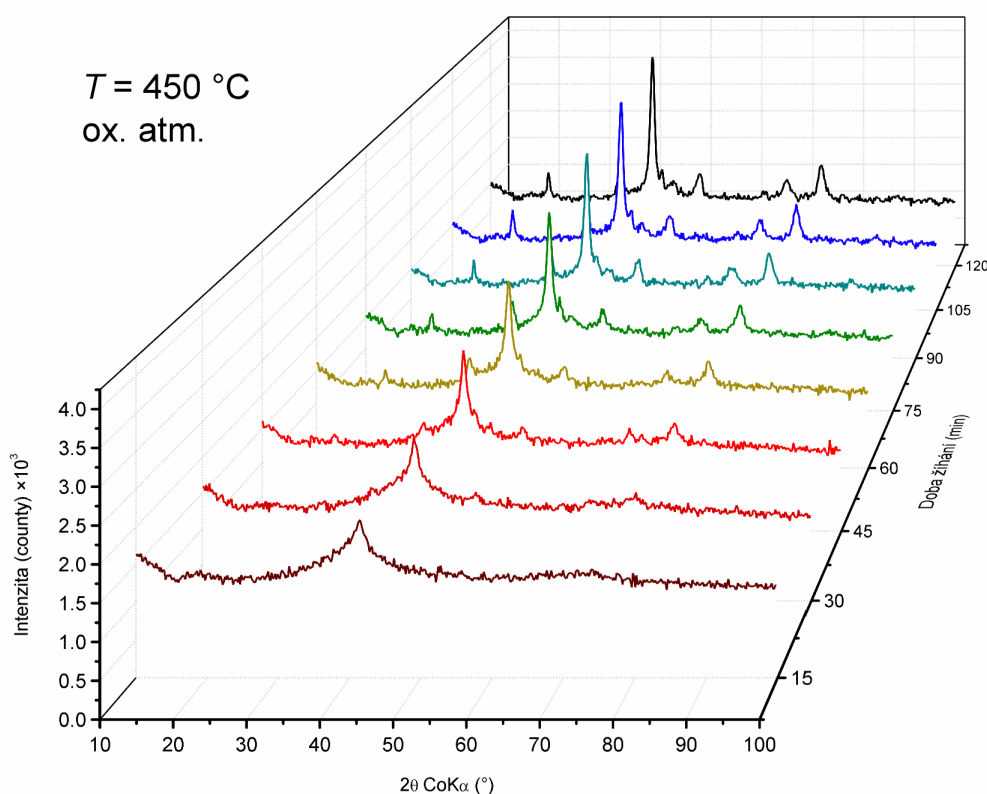
S dalším navyšováním teploty až do 900 °C se fázové složení žíhaného vzorku již neměnilo. Z Obr. 34 (vlevo) je patrné postupné zužování difrakčních čar značící postupné navyšování krystalinity. Obr. 34e zobrazuje difrakční záznam při maximální teplotě 900 °C. Množství CuO bylo pomocí Rietveldovy analýzy stanoveno na 7.5 hm. % (viz Příloha_5).

K poslednímu strukturnímu přechodu materiálu došlo během chladnutí při teplotě 420 °C (viz Obr. 34f). S klesající teplotou dochází k výměně Cu^{2+} a Fe^{3+} kationtů v rámci tetraedrických a oktaedrických strukturních pozic feritu měďnatého, a tak dochází k přechodu ze smíšeného spinelu na inverzní. Tento přechod je pak u feritu měďnatého doprovázen i změnou symetrie krystalové mříže (kubická \rightarrow tetragonální), viz kapitola 4.3. Změna symetrie se v XRD záznamu projeví zdvojením většiny difrakčních čar (viz Obr. 34f). Tetragonální ferit měďnatý pak zůstává hlavní zastoupenou fází až do úplného zchladnutí při 30 °C (Obr. 34g).

Porovnáním výsledků obou in-situ experimentů v oxidační atmosféře lze pozorovat patrné rozdíly ve studovaných reakcích. Při žhání mechanického mixu Fe a Cu šťavelanů docházelo k rozpadu jednotlivých šťavelanů při různých teplotách, které byly v souladu s teplotami rozpadu uváděných v literatuře pro oba šťavelany. Při teplotách 270–750 °C se v naměřených in-situ difrakčních záznamech objevují pouze difrakční čáry CuO a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Difrakční čáry feritu měďnatého jsou v difraktogramech přítomné až od teploty 750 °C. Oproti tomu, při žhání vzorku bimetalového Fe-Cu šťavelanu (vzorek Fe₆₅Cu₃₅) docházelo k rozpadu veškerého šťavelanu při 240 °C. Mezi teplotami 240–470 °C nebyly v záznamech pozorovány žádné krystalické fáze (pouze viditelné zvlnění v místě nejintenzivnější čáry spinelu, grupa $Fd\bar{3}m$). Od 470 °C vystupují z amorfního pozadí přímo difrakční čáry feritu. Pozorované rozdíly mohou indikovat, že v případě bimetalového šťavelanu Fe₆₅Cu₃₅ dochází k vzniku smíšené amorfni fáze Fe-Cu oxidu, ze které se pak formuje přímo spinelová struktura feritu měďnatého.

7.1.3. Krystalizace amorfni fáze

Postupná krystalizace amorfni fáze byla pozorována pomocí in-situ XRD měření za izotermního žihání na teplotě 450 °C v oxidační atmosféře po dobu 2 h. Celkem bylo pořizeno 8 záznamů po 15 min. Výsledný 3D graf je ukázán na Obr. 35. Z amorfniho pozadí nejprve vystupuje nejintenzivnější čára spinelu ($2\theta \approx 40^\circ$). Po ≈ 45 min žihání při 450 °C jsou již rozeznatelné i další difrakční čáry náležící spinelové struktuře. S dalším žiháním dochází k zužování jednotlivých čar indikující zvyšující se krystalinitu vzorku a růst krystalových domén. Kromě difrakčních čar spinelu je v záznamech možné rozeznat i jednu z difrakčních čar tenoritu o malé intenzitě ($2\theta \approx 45^\circ$). Žádné další meziproducty nebyly pozorovány.



Obr. 35 Postupná krystalizace amorfni Fe-Cu fáze při izotermním žihání na teplotě 450 °C v oxidační atmosféře.

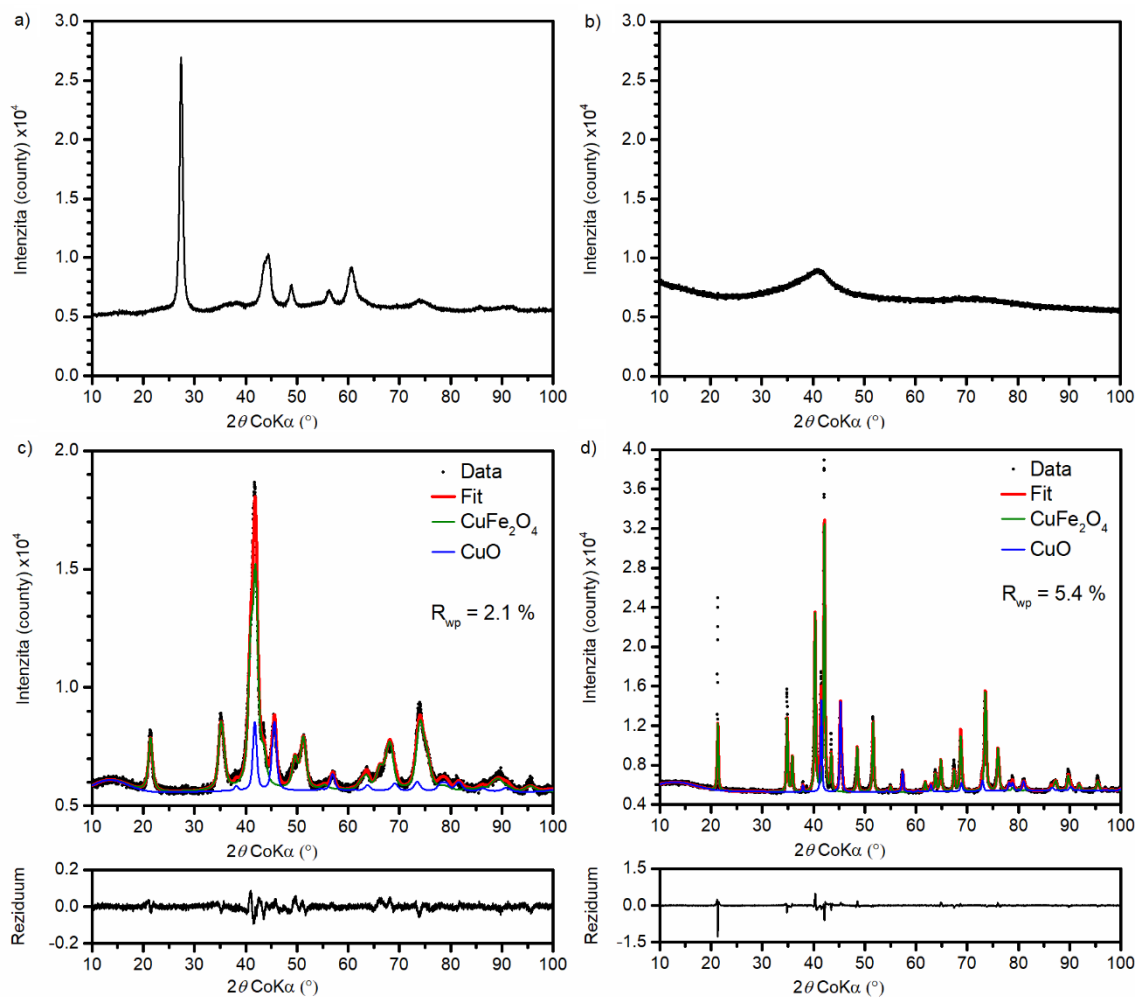
7.1.4. Charakterizace produktů rozpadu Fe-Cu bimetalových št'avelanů v oxidační atmosféře

In-situ experimenty posloužily jako podklad pro přípravu Fe-Cu materiálů, které byly následně ex-situ charakterizovány pomocí vybraných technik. Pro žihání bylo dodatečně připraveno větší množství vzorku Fe₆₅Cu₃₅. Šarže vzorku Fe₆₅Cu₃₅ pak byly žihány v laboratorní peci LAC LE/05 s kontrolérem HP40. Maximální teplota v peci (120 °C, 250 °C, 470 °C a 900 °C) byla volena s ohledem na teplotu strukturních přechodů, vypočítaných z in-situ XRD experimentu. Doba izotermního žihání byla ve všech případech 2 h. Pro všechny experimenty byla zvolena rychlost náběhu teploty 2 °C/min. Názvy vzorků se odvíjely od použitého prekurzoru a teploty izotermního žihání, tj. např. Fe₆₅Cu₃₅_120 atd.

Rentgenová prášková difrakce

Obr. 36a–d zobrazuje difrakční záznamy žihaných vzorků Fe₆₅Cu₃₅. Záznamy jsou podobné těm, které byly pozorovány při in-situ měření (viz Obr. 34). Difrakční záznam Fe₆₅Cu₃₅_120 (Obr. 36a) odpovídá záznamům pozorovaným v teplotním rozsahu in-situ experimentu přibližně 140–240 °C. Difrakční záznam vzorku Fe₆₅Cu₃₅_250 neobsahuje žádné difrakční čáry vyjma viditelného zvlnění v místě nejintenzivnější čáry spinelu ($2\theta \approx 40^\circ$). V případě difrakčních záznamů vzorků Fe₆₅Cu₃₅_470 (Obr. 36c) a Fe₆₅Cu₃₅_900 (Obr. 36d) jsou ukázány i výsledné fity Rietveldovy analýzy. Oproti in-situ experimentu, obsahovaly vzorky žihané v laboratorní peci vyšší množství CuO. Množství CuO ve vzorku Fe₆₅Cu₃₅_470 bylo pomocí Rietveldovy analýzy stanoveno na 15 hm. %. V případě Fe₆₅Cu₃₅_900 se při použití stávajícího modelu nepodařilo plně dofitovat některé čáry tetragonálního feritu měďnatého, a to zejména první čáru, která se jeví užší než ostatní. Množství CuO tak bylo odhadnuto na 15–20 hm. %. Poměrně velký rozdíl v množství CuO ve vzorcích Fe₆₅Cu₃₅_470 a Fe₆₅Cu₃₅_900 oproti in-situ experimentu mohl být způsoben rozdílným průběhem žihání, které ovlivnilo formování obou fází. Během žihání v muflové laboratorní peci se také mohl projevit tzv. exo-efekt, zmiňovaný v úvodních kapitolách, a ovlivnit tak výsledné složení vzorků.^[30] Difrakční čáry feritu měďnatého byly v obou případech fitovány tetragonální strukturou. Rozdíl v celkovém profilu obou difrakčních záznamů vypovídá o rozdílné distribuci kationtů v rámci

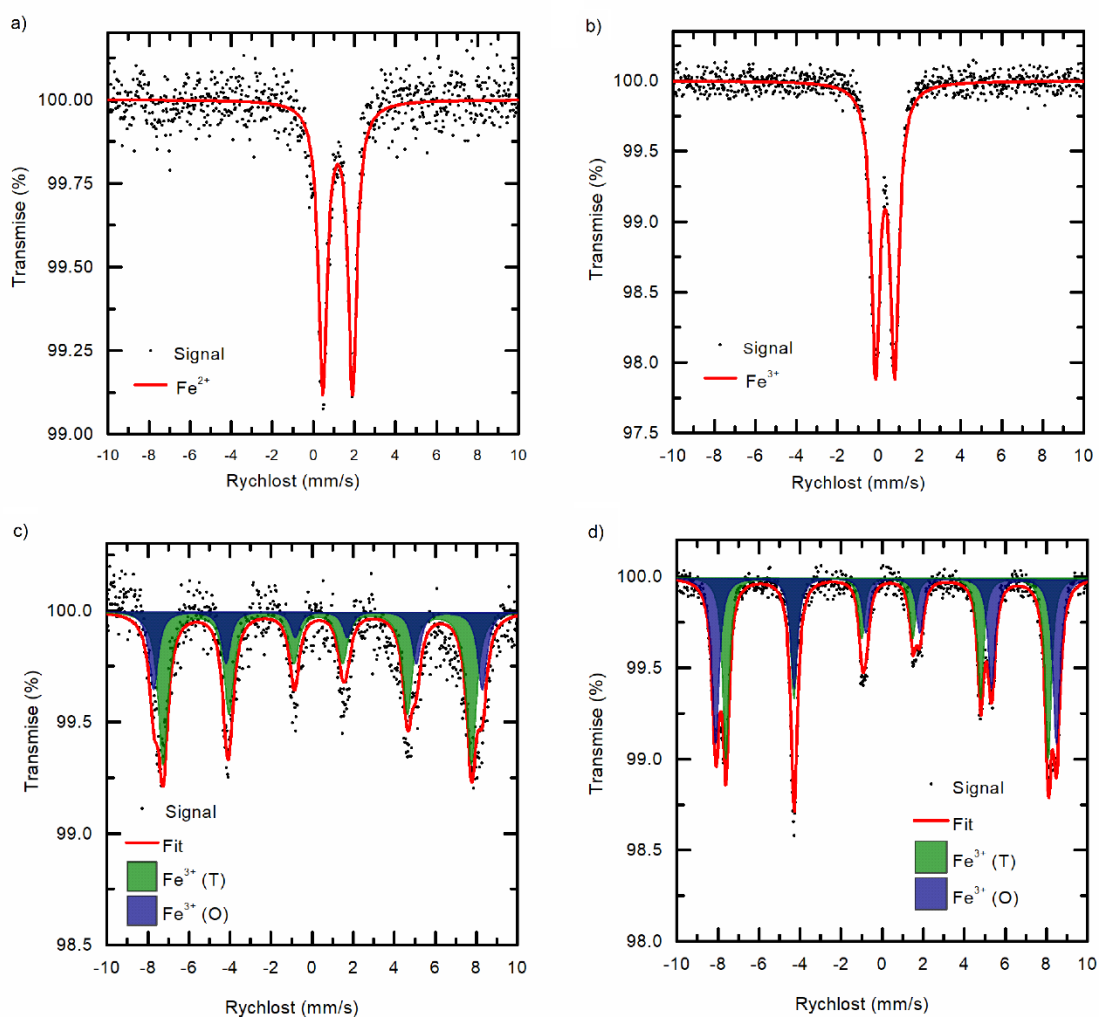
struktury feritu. Distribuci kationtů ve feritu měďnatém odráží míra tetragonality krystalové mříže (viz kapitola 4.3). Míra tetragonality c'/a' byla pomocí výsledků Rietveldovy analýzy určena $c'/a' = 1.03$, což indikuje spíše smíšený ferit v případě vzorku Fe65Cu35_470, a $c'/a' = 1.06$, která je typická pro inverzní ferit, ve vzorku Fe65Cu35_900.^[121] Střední velikost koherentních domén feritu byla z Rietveldovy analýzy odhadnuta na 144 nm (Fe65Cu35_470) a 632 nm (Fe65Cu35_900).



Obr. 36 XRD záznamy žíhaných vzorků a) Fe65Cu35_120, b) Fe65Cu35_250, c) Fe65Cu35_470, d) Fe65Cu35_900. Záznamy c) a d) jsou doplněné o Rietveldův fit a rezidua.

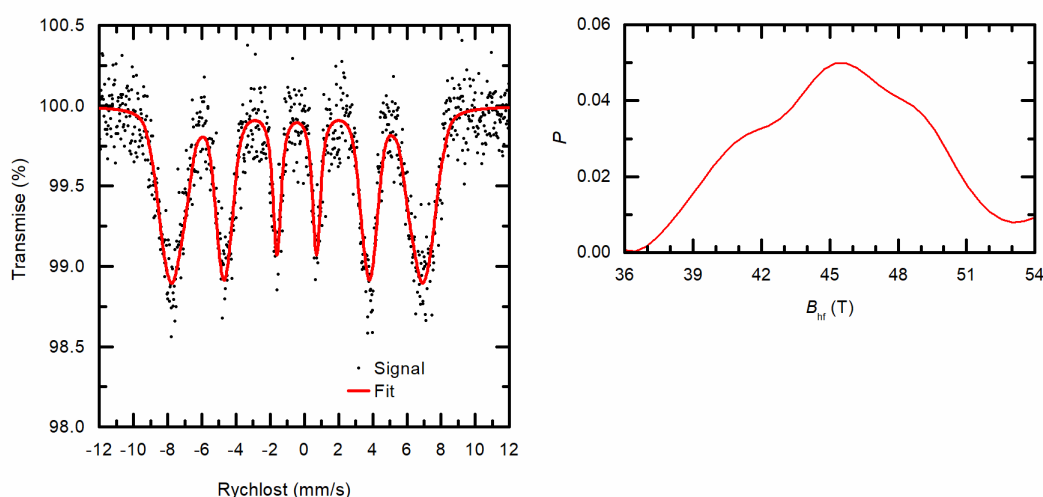
⁵⁷Fe Mössbauerova spektroskopie

Připravené vzorky byly měřeny pomocí transmisní Mössbauerovy spektroskopie za pokojové teploty. Výsledná spektra společně s fity jsou na Obr. 37a–d. Hyperjemné parametry získané fitováním spekter jsou v Tab. 4. Na Obr. 37a je ukázáno spektrum vzorku žíhaného při teplotě 120 °C. Spektrum obsahuje jednu komponentu, tj. dublet náležící bezvodému Fe-Cu bimetalovému šťavelanu. Při porovnání s hydratovanou formou lze pozorovat snížení hodnoty kvadrupólového štěpení, z $\Delta E_Q = 1.66$ mm/s na $\Delta E_Q = 1.42$ mm/s.



Obr. 37 Mössbauerovská spektra žíhaných vzorků a) Fe₆₅Cu₃₅_120, b) Fe₆₅Cu₃₅_250, c) Fe₆₅Cu₃₅_470, d) Fe₆₅Cu₃₅_900. Všechna spektra byla měřena při pokojové teplotě.

Mössbauerovské spektrum vzorku Fe₆₅Cu₃₅_250 je zobrazeno na Obr. 37b. Spektrum obsahovalo opět jeden dublet. Hyperjenné parametry $\delta = 0.31$ mm/s a $\Delta E_Q = 0.92$ mm/s jsou velice podobné parametrům jader Fe³⁺ v superparamagnetickém stavu u amorfního oxidu železitého.^[95] Výsledky měření Mössbauerovy spektroskopie téhož vzorku Fe₆₅Cu₃₅_250 ve vnějším magnetickém poli $B_{\text{ext}} = 5$ T při teplotě $T = 5$ K jsou na Obr. 38. Naměřené spektrum bylo fitováno distribucí hyperjenného magnetického pole (Obr. 38 vpravo). Střední hodnota hyperjenného pole byla $B_{\text{hf}} = 45.4$ T, a neliší se od hodnot uváděných v literatuře v případě amorfního oxidu železitého, např. ve studii Casas et al.^[174] Měřením vzorku Fe₆₅Cu₃₅_250 s pomocí Mössbauerovy spektroskopie tak nebylo možné jednoznačně potvrdit ani vyvrátit smíchání Fe a Cu na atomární úrovni již v amorfní fázi. Avšak vzhledem k pozorovaným rozdílům v průběhu dekompozice bimetalového šťavelanu a mechanické směsi (viz. předchozí kapitola) bylo smíchání obou kovů již v amorfní fázi přesto pravděpodobné.



Obr. 38 Mössbauerovské spektrum vzorku Fe₆₅Cu₃₅_250 měřené ve vnějším magnetickém poli 5 T při teplotě 5 K (vlevo) a příslušná distribuce hyperjenného magnetického pole (vpravo).

Po žhání vzorku při teplotě 470 °C (Obr. 37c) lze ve spektru rozlišit dvě magnetické komponenty. Hyperjenné parametry obou sextetů jsou v Tab. 4. Celkový profil spektra je velice podobný tomu, který pozorovali Janicki et al.^[123] v případě kubického feritu měďnatého se smíšenou spinelovou strukturou. Nenulové kvadrupólové štěpení v obou sextetech pak může indikovat narušení symetrie vazebných tetraedrů a oktaedrů kationtů Fe³⁺, které je způsobeno Jahn-Tellerovými distorzemi v okolí Cu²⁺.

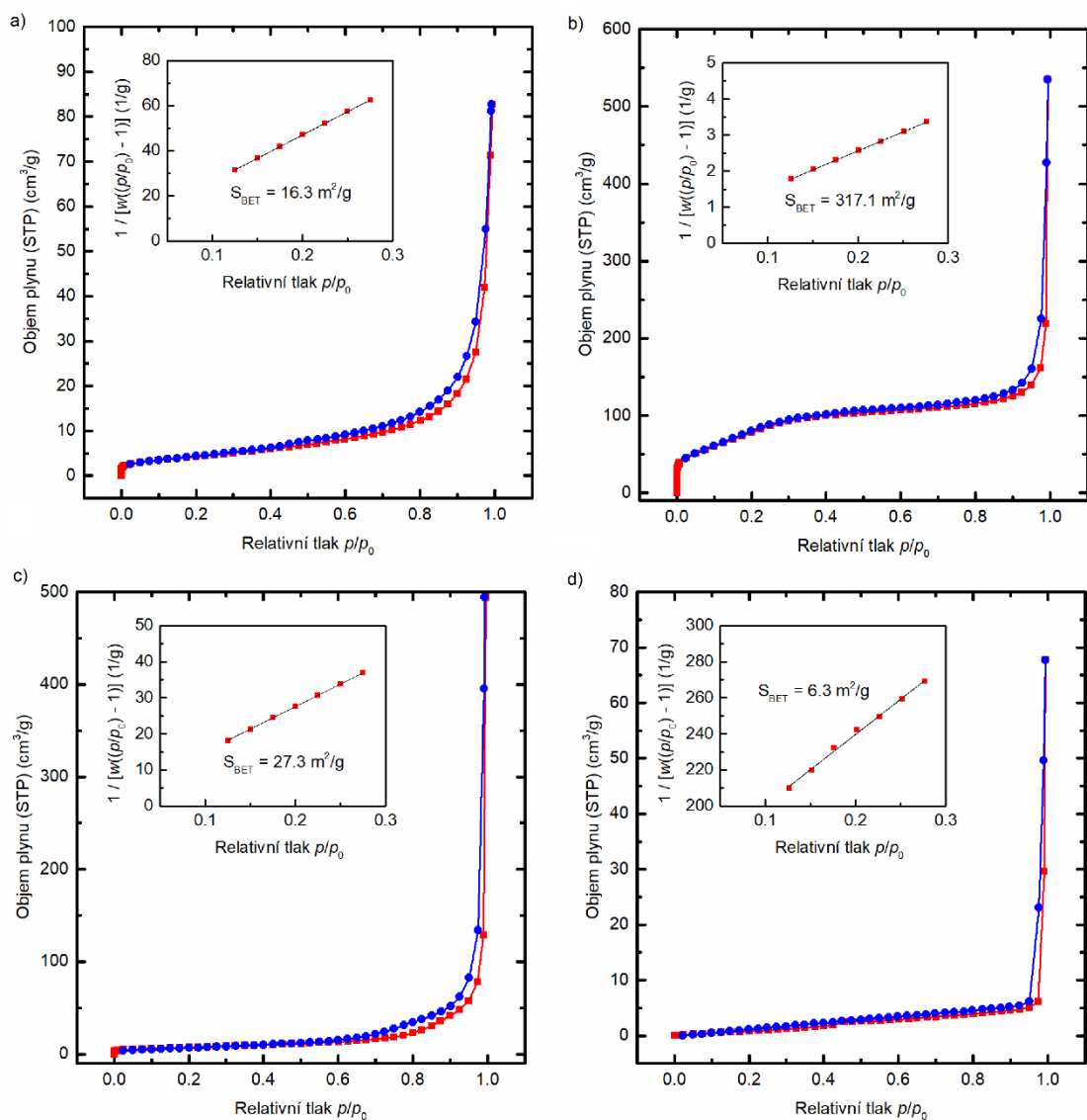
Poslední spektrum náleží vzorku Fe65Cu35_900 (Obr. 37d). Ve spektru jsou dobře rozeznatelné dva sextety. Celkový profil, hyperjemné parametry a poměr zastoupení obou sextetů ve spektru (viz Tab. 4) odpovídají tetragonálnímu CuFe_2O_4 v inverzní spinelové struktuře.^[123] Velké kvadrupólové štěpení v případě Fe^{3+} v O-pozicích je následkem koncentrace Cu^{2+} kationtů v oktaedrických pozicích (inverzní spinel), což způsobuje protažení vazebných oktaedrů podél osy c v důsledku Jahn-Tellerova efektu. Výsledky Mössbauerovy spektroskopie tak dobře korelují s výsledky XRD.

Tab. 4 Hyperjemné parametry žíhaných Fe-Cu vzorků (spektra měřena za pokojové teploty).

Vzorek	$\delta \pm 0.01$ (mm/s)	$\Delta E_Q \pm 0.01$ (mm/s)	$B_{\text{hf}} \pm 0.1$ (T)	RA ± 2 (%)	Fáze
Fe65Cu35_120	1.17	1.42	-	100	Fe-Cu šřavelan (bezvodý)
Fe65Cu35_250	0.31	0.92	-	100	Fe^{3+} (SP)
Fe65Cu35_470	0.28	-0.05	46.7	68	ferit měďnatý T-pozice (kubic.)
	0.36	-0.16	49.7	32	ferit měďnatý O-pozice (kubic.)
Fe65Cu35_900	0.24	-0.01	48.8	49	ferit měďnatý T-pozice (tetrag.)
	0.35	-0.33	51.6	51	ferit měďnatý O-pozice (tetrag.)

Adsorpční měření s N_2

Připravené vzorky byly podrobeny adsorpčním měřením s N_2 při teplotě 77 K. Obr. 39a–d zobrazuje adsorpční (červeně) a desorpční (modré) části naměřených izoterm. Do každého z obrázků je vložen příslušný více-bodový BET graf a zapsána výsledná BET plocha. Největší BET plocha $S_{\text{BET}} = 317.1 \text{ m}^2/\text{g}$ byla stanovena pro vzorek Fe65Cu35_250. Velké plochy povrchu v případě amorfních oxidů připravovaných termicky indukovanou dekompozicí šřavelanu byly pozorovány již dříve.^[175] S rostoucí teplotou docházelo k prudkému snížení pozorované BET plochy (pro Fe65Cu35_470 $S_{\text{BET}} = 27.3 \text{ m}^2/\text{g}$ a pro Fe65Cu35_900 $S_{\text{BET}} = 6.3 \text{ m}^2/\text{g}$), pravděpodobně v důsledku sintrování částic.

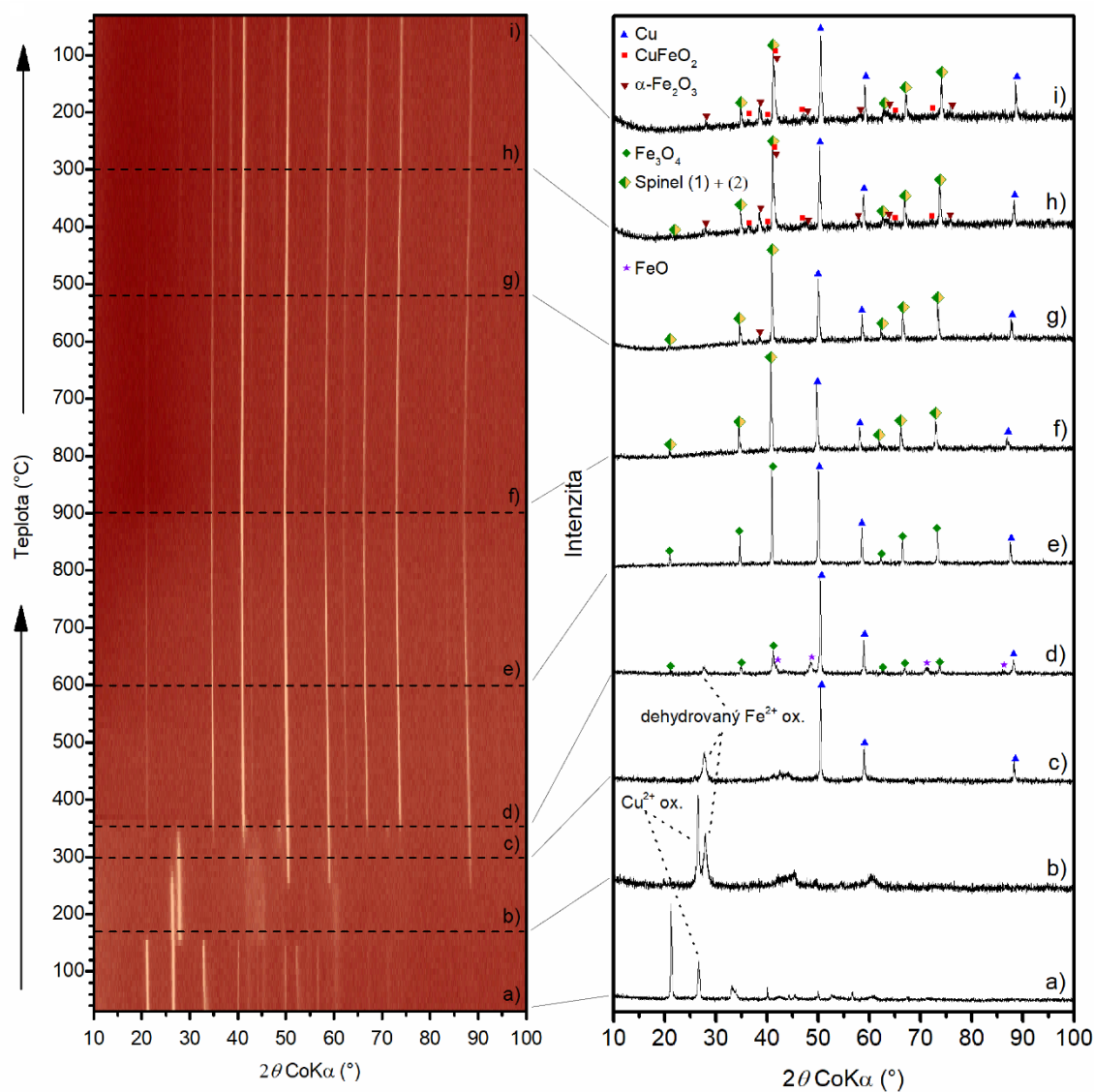


Obr. 39 Adsorpční/desorpční izoterm (červená/modrá) vzorků připravených žíháním Fe₆₅Cu₃₅ po 2 h při a) 120 °C, b) 250 °C, c) 470 °C, d) 900 °C. U každé z izoterm je přiložen i graf vícebodové BET s výslednou plochou.

7.2. Termicky indukovaný rozpad Fe-Cu šťavelanů v inertní atmosféře

7.2.1. Mechanická směs Fe²⁺ a Cu²⁺ šťavelanů

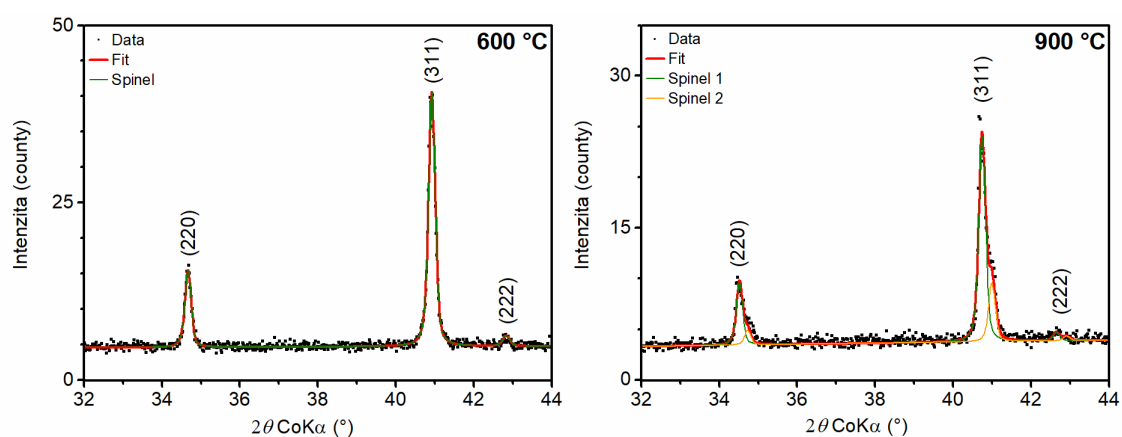
Obr. 40 (vlevo) ukazuje výslednou 2D XRD teplotní mapu žíhání mechanické směsi šťavelanů v inertní (N₂) atmosféře. V pravé části jsou zobrazeny XRD záznamy při vybraných teplotách. Intenzitní osa každého ze záznamů byla normalizována. Program in-situ experimentu byl zvolen tak, aby odpovídal nastavení použitému pro měření v oxidační atmosféře. XRD záznam připravené směsi šťavelanů na počátku žíhání je na Obr. 40a. Přítomnost Cu²⁺ šťavelanu (Cu²⁺ ox.) není v záznamu na první pohled patrná, jelikož jeho nejintenzivnější difrakční čára se částečně překrývá s druhou čarou β-FeC₂O₄·2H₂O.



Obr. 40 Teplotní 2D in-situ XRD záznam pro žíhání mechanické směsi Fe²⁺ a Cu²⁺ šťavelanů (2:1) v inertní atmosféře (vlevo) a vybrané XRD záznamy (vpravo) při teplotách a) 30 °C, b) 170 °C, c) 300 °C, d) 350 °C, e) 600 °C, f) 900 °C, g) 520 °C (chladnutí), h) 300 °C (chladnutí) a i) 30 °C (chladnutí).

Kolem teploty 160 °C došlo k dehydrataci šťavelanu železnatého a s tím spojené jeho strukturní změně. Poté co strukturu opustily molekuly vody, přešel šťavelan železnatý na málo krystalickou fázi.^[15] V příslušných difraktogramech lze již dobře rozpoznat nejintenzivnější čáru CuC_2O_4 , viz Obr. 40b. Rozpad šťavelanů probíhal ve dvou stupních, což dobře deklaruje, že se jednalo o směs dvou fází. Přibližně při 270 °C se první rozpadl šťavelan měďnatý a v difrakčních záznamech se začaly objevovat čáry kovové mědi (Obr. 40c). Šťavelan železnatý se začal rozpadat až přibližně při 330 °C. Současně s rozpadem šťavelanu železnatého se v záznamech objevují i další difrakční čáry odpovídající fázi se spinelovou strukturou ($Fd\bar{3}m$) a pravděpodobně se jedná o magnetit. V rozmezí teplot 330–360 °C lze také v záznamech pozorovat málo intenzivní difrakční čáry wüstitu (Obr. 40d). Jak teploty rozpadu, tak vzniklé produkty odpovídají dřívějším pozorováním rozpadu jednotlivých šťavelanů v inertní atmosféře.

V průběhu dalšího navyšování teploty až do 900 °C byly v difraktogramech pozorovány pouze čáry, které bylo možné přisoudit kovové mědi (Cu^0) a fázi se spinelovou strukturou (Obr. 40e a Obr. 40f). Při vyšších teplotách pak bylo možné pozorovat asymetrické rozšiřování všech čar náležících spinelu, svědčící o přítomnosti druhé spinelové fáze s menším mřížovým parametrem (viz. Obr. 41). Avšak, pouze na základě vysokoteplotních difraktogramů, nebylo možné jednoznačně určit o jakou transformaci se jedná. Vzhledem k měnícímu se zastoupení Cu^0 v záznamech je možné, že část atomů mědi difundovala do spinelové struktury. Při 900 °C bylo zastoupení spinelových fází přibližně 58 a 25 hm. % (+ 17 hm. % Cu^0).



Obr. 41 Detail vybraných difrakčních čar spinelové fáze ($2\theta = 32\text{--}44^\circ$) při 600 °C (vlevo) a 900 °C (vpravo). Mimo data je ukázán výsledný fit Rietveldovy analýzy.

Během kontrolovaného chladnutí vzorku se v záznamech objevily difrakční čáry dalších fází, např. při 520 °C lze v difrakčních záznamech pozorovat zárodek nejméně intenzivnější čáry α -Fe₂O₃ ($2\theta \approx 38^\circ$), viz Obr. 40g. S dalším chladnutím nabývají čáry α -Fe₂O₃ postupně na intenzitě (přibližně k 20–25 hm. %) a v záznamech lze také najít malé množství (< 10 hm. %) CuFeO₂ (Obr. 40h a Obr. 40i). Dále v difrakčních záznamech pořízených během chladnutí vzorku nebylo pozorováno rozštěpení vybraných spinelových čar, které by provázely přechod kubického CuFe₂O₄ na tetragonální (viz termicky indukovaný rozpad v oxidační atmosféře).^[121] To nasvědčuje, že v konečném fázovém složení vzorku CuFe₂O₄ chybí a přítomen je pouze magnetit nebo je substituce atomů Cu za atomy Fe ve spinelu natolik nízká, že se Jahn-Tellerův efekt neprojeví změnou symetrie mříže.

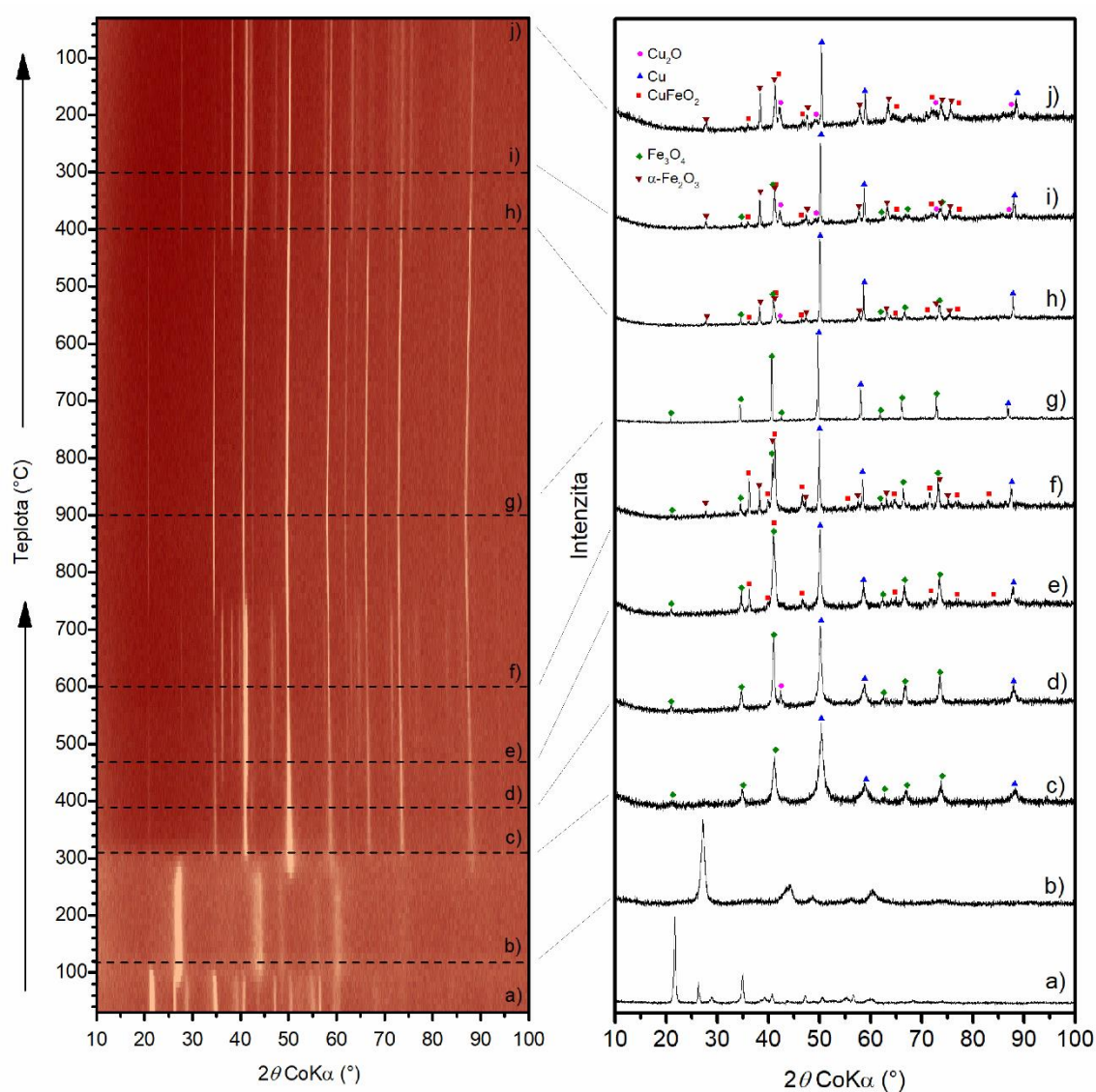
7.2.2. Bimetalový Fe-Cu šťavelan

Výsledky XRD in-situ pozorování termicky indukovaného rozpadu Fe-Cu bimetalového šťavelanu, tj. vzorku Fe₆₅Cu₃₅ v inertní atmosféře jsou na Obr. 42. Teplotní program byl stejný jako ve všech předešlých in-situ experimentech. V levé části Obr. 42 je 2D teplotní vývoj XRD záznamů, zatímco vybrané záznamy jsou v části pravé. Intenzitní osa každého ze záznamů byla normalizována vzhledem k nejméně intenzivnější čáře.

Dehydratace připraveného bimetalového šťavelanu (Obr. 42a) započala již za nízkých teplot přibližně 90–100 °C. Při teplotě 120 °C (Obr. 42b) už jsou v záznamu přítomny pouze široké čáry dehydrovaného šťavelanu. Termicky indukovaná dekompozice dehydrované fáze začala při $\approx 280^\circ\text{C}$. Kromě ztráty intenzity příslušných difrakčních čar, se v záznamech objevily také další čáry, které svými pozicemi odpovídaly kovové Cu⁰. Kolem teploty 300 °C se v záznamech objevily také difrakční čáry spinelu (Obr. 42c). Vzhledem k velkému zastoupení kovové Cu⁰ v příslušných difrakčních záznamech by se mohlo jednat o magnetit.

Od teploty přibližně 370 °C docházelo k částečné oxidaci kovové mědi na Cu₂O. Detekované množství Cu₂O je nicméně malé (4–8 hm. % při 390 °C, Obr. 42d) a v difrakčních záznamech je patrná pouze nejméně intenzivnější čára na pozici $2\theta \approx 42^\circ$. Další difrakční čáry se v záznamech objevily s navýšením teploty na $\approx 450^\circ\text{C}$, kdy ve vzorku začal vznikat CuFeO₂. Intenzita difrakčních CuFeO₂ narůstala se zvyšující se teplotou. Od teploty přibližně 470 °C se v záznamech začaly objevovat také difrakční čáry α -Fe₂O₃ (Obr. 42e). Při 600 °C dosahovalo množství CuFeO₂ ve vzorku přibližně

50–60 hm. % (Obr. 42f). Nicméně s dále se zvyšující teplotou se pravděpodobně projeví redukční účinky N_2 atmosféry. Při ≈ 700 °C intenzita čar náležících $CuFeO_2$ a $\alpha-Fe_2O_3$ začala klesat. Při maximální dosažené teplotě 900 °C jsou ve vzorku pouze přítomny dvě fáze; kovová měď a spinelová fáze (Obr. 42g). Poměrně vysoké zastoupení kovové mědi (až 30 %) by mohlo indikovat, že v případě spinelové fáze se jedná o magnetit. Oproti termickému rozpadu mechanické směsi v předchozí části nebylo u vysokých teplot pozorováno rozdělení difrakčních čar náležících spinelu, které by nasvědčovalo přítomnosti dvou spinelových fází.



Obr. 42 Teplotní 2D in-situ XRD záznam pro žíhání bimetaloého Fe-Cu šřavelanu (Fe65Cu35) v inertní atmosféře (vlevo) a vybrané XRD záznamy (vpravo) při teplotách a) 30 °C, b) 120 °C, c) 310 °C, d) 390 °C, e) 470 °C, f) 600 °C, g) 900 °C, h) 400 °C (chladnutí), i) 300 °C (chladnutí), j) 30 °C (chladnutí).

Při chladnutí vzorku docházelo k dalším strukturním transformacím. Po klesnutí teploty na přibližně 440 °C se v záznamech objevily opět difrakční čáry α -Fe₂O₃ a poté při \approx 400 °C difrakční čáry CuFeO₂ a Cu₂O, viz Obr. 42h. S dalším poklesem teploty zastoupení těchto tří fází, zejména hematitu, roste na úkor spinelu a kovové mědi (viz Obr. 42i). Po zchladnutí na 30 °C (Obr. 42j) zůstaly ve vzorku výrazné difrakční čáry α -Fe₂O₃ (\approx 50 hm. %) a kovové Cu⁰ (\approx 15 hm. %), doplněné o méně intenzivní čáry náležící Cu₂O a CuFeO₂. Vzhledem k překryvu většiny čar a malé statistice záznamu nebylo možné vyloučit přítomnost i malého množství (< 10 hm. %) spinelové fáze.

Na první pohled je obecně patrné, že výsledné difrakční záznamy z obou experimentů v inertní atmosféře jsou složitější nežli při žíhání v oxidační atmosféře. Při vzájemném porovnání obou 2D map z experimentů v inertní atmosféře se jeví, že smíchání obou kovů do jedné struktury bimetalového šťavelanu mělo i v tomto případě významný vliv na fázové složení v průběhu experimentu. Zásadní rozdíl mezi oběma experimenty v inertní atmosféře byl pozorován v rozsahu teplot 400–800 °C, kdy v případě termicky indukovaného rozpadu bimetalového šťavelanu vznikalo navíc i větší množství aplikačně zajímavé fáze CuFeO₂ doplněné o α -Fe₂O₃. Nicméně, s ohledem na možnou přípravu Fe-Cu smíšených oxidů termicky indukovanou dekompozicí, se inertní atmosféra (na základě provedených experimentů) jeví pro přípravu smíšených oxidů problémová, a to zejména z následujících důvodů:

- i) Ve všech difrakčních záznamech se po rozpadu šťavelanu objevuje v nemalém množství i kovová měď, což svědčí, že v systému pravděpodobně není pro vytvoření Fe-Cu oxidů v maximálním rozsahu dostatek kyslíku.
- ii) Ačkoliv se v difrakčních záznamech objevovala fáze CuFeO₂, v celém studovaném teplotním rozsahu smíšené Fe-Cu oxidy nebyly majoritně zastoupenými fázemi (90–100 hm. %). V celém studovaném rozsahu vystupují produkty ve směsích.
- iii) Výhoda smíchání obou kovů do společné krystalové struktury bimetalového šťavelanu je částečně anulována, jelikož se jeví, že při žíhání v inertní atmosféře se oba kovy vyloučí ze šťavelanu odděleně, viz Obr. 42c.

Ačkoliv zůstávají některé otázky týkající se dekompozice Fe-Cu šťavelanů v inertní atmosféře otevřené, další studium dekompozice v inertní atmosféře, např. s použitím jiných technik (měření Mössbauerovy spektroskopie, ex-situ XRD atd.), nebylo s ohledem na uvedené body v rámci této disertační práce provedeno.

Závěr

Hlavní náplní předkládané disertační práce bylo studium přípravy oxidů kovů pomocí termicky indukované dekompozice Fe a Fe-Cu šťavelanů. Experimentální část práce je rozdělena do dvou oddělených celků, které komentují a doplňují dvě již vydané publikace.

První část se zabývá přípravou magnetitu, a to konkrétně rozpadem šťavelanu železnatého v uzavřených nerezových komorách. Komory byly uzavírány v rukavicovém boxu s dusíkovou atmosférou, aby se zamezila přítomnost zbytkového kyslíku. Reakce tak probíhaly v inertní atmosféře doplněné o konverzní plyny. Stěžejními experimentálními technikami byly rentgenová prášková difrakce a Mössbauerova spektroskopie. Uzavření komor brání přístupu vzduchu, který by produkty dekompozice oxidoval na hematit. Zároveň zvolený postup nevyžaduje průtokovou atmosféru inertních plynů. Výsledky prokázaly možnost přípravy Fe oxidů se spinelovou strukturou pomocí termicky indukované dekompozice šťavelanu železnatého v uzavřených komorách. Při teplotách 300 °C a 350 °C obsahovaly vzorky kromě vznikajícího oxidu stále zbytky prekurzoru, a to i po 12 h žíhání. V teplotním intervalu 400–550 °C tvořily Fe oxidy s kubickou spinelovou strukturou majoritní fázi vzorků (≥ 90 hm. %). Zatímco Rietveldova analýza difrakčních záznamů indikovala vzhledem k získaným mřížovým parametrům magnetit, zastoupení sub-spekter v Mössbauerově spektroskopii naopak poukazovalo na přítomnost strukturně podobného maghemitu. Tento nesoulad lze nejpravděpodobněji vysvětlit časovým odstupem mezi měřeními jednotlivými technikami s tím, že maghemit vznikal postupnou oxidací na povrchu produktů dekompozice po otevření komor. V souladu s tímto tvrzením, bylo nejvíce maghemitu stanoveno ve vzorcích T400H1 a T450H1, u nichž bylo možné vzhledem k parametrům syntézy očekávat nejmenší částice. V souladu se studií Hermanek et al.^[3] bylo objeveno malé množství karbidů Fe některých vzorcích připravených při teplotách 400 °C, 450 °C a 500 °C. Karbidy pravděpodobně vznikaly v důsledku reakce CO a prekurzoru. Nicméně, jejich množství a výskyt ve vzorcích byly náhodné a nebylo možné pozorovat jakýkoli trend. Přípravy čistých oxidů bez příměsí karbidů bylo možné docílit při vyšší teplotě 550 °C za cenu větší velikosti částic. Po žíhání za vyšších teplot, tj. 600 °C a 650 °C, se ve vzorcích objevily další fáze, konkrétně wüstite a kovové železo, jež byly pravděpodobně výsledkem redukce magnetitu skrze molekuly CO. Na výsledky studie

nedávno navázali autoři studie Skrypnik et al.,^[176] kteří obdobně připravené $Fe_xO_yC_z$ materiály úspěšně testovali v katalytických reakcích, konkrétně hydrogenaci CO_2 .

Druhá obsáhlejší část se věnovala přípravě Fe-Cu bimetalových šťavelanů a jejich termicky indukované dekompozici v oxidační a inertní atmosféře. Bimetalové šťavelany byly syntetizovány koprecipitační metodou ve vodných roztocích s nízkým pH. Celkem bylo připraveno 15 vzorků Fe-Cu šťavelanů s postupně se měnícím nominálním zastoupením obou kovů. Množství jednotlivých kovů ve vzorcích bylo zjištěno pomocí EDX. U vzorků s vyšším nominálním obsahem mědi byl odhalen deficit v množství železa oproti množství nominálnímu, který mohl souviset s podmínkami přípravy. Změna polohy čar v difrakčních záznamech, změna mřížových parametrů a pokles kvadrupólového štěpení v mössbauerovských spektrech prokázaly úspěšnou, byť částečnou, substituci atomů Cu do struktury šťavelanu železnatého. Jednofázové složení bylo nalezeno jen v případě úzkého nominálního poměru Fe:Cu. Většina vzorků obsahovala též šťavelan železnatý nebo měďnatý, jejichž zastoupení v jednotlivých vzorcích záviselo na celkovém poměru Fe:Cu.

Pro studium termicky indukované dekompozice bimetalového Fe-Cu šťavelanu s pomocí in-situ XRD byl vybrán vzorek v molárním poměrem Fe:Cu \approx 2:1. Společně s rozpadem Fe-Cu bimetalového šťavelanu byl studován i rozpad mechanické směsi Fe a Cu šťavelanů s obdobným molárním poměrem obou kovů. Rozdíly v průběhu obou pozorovaných reakcí, zejména v případě oxidační atmosféry, opět prokázali úspěšnou substituci atomů Cu v případě žíhaného vzorku.

V případě žíhání bimetalového šťavelanu v oxidační atmosféře se veškerý prekurzor rozpadl v rámci úzkého rozsahu teplot v okolí 240 °C. Mezi teplotami 240 °C až 470 °C nebyly v záznamech pozorovány žádné difrakční čáry. Finálním produktem dekompozice byl ferit měďnatý, který vznikal již při teplotě 450–470 °C. Mimo ferit měďnatý bylo v záznamech detekováno malé množství CuO. Přítomnost feritu měďnatého byla potvrzena i pomocí ex-situ Mössbauerovy spektroskopie na vzorcích dodatečně připravených v muflové peci. Nicméně, ani s pomocí Mössbauerovy spektroskopie se nepodařilo jednoznačně prokázat propojení obou kovů na molekulární úrovni již v amorfní fázi.

Ex-situ výsledky Mössbauerovy spektroskopie, XRD, a N_2 adsorpčních měření ukázaly rozdílné vlastnosti feritu (distribuce kationtů, velikost koherentních domén,

plocha povrchu) vznikajícího za různých teplot a indikují tak do budoucna možnost řídit tyto vlastnosti zvolenými podmínkami termicky indukovaného rozpadu šťavelanu.

Termicky indukovaný rozpad bimetalového šťavelanu v inertní atmosféře dusíku probíhal za vzniku kovové mědi a oxidů železa (wüstite, magnetit). Ačkoliv při žihání na teplotách přibližně 500–700 °C vznikal i smíšený oxid CuFeO_2 , nebyl tento oxid v celém sledovaném rozsahu teplot majoritní fází. Konečným produktem žihání byla směs fází, konkrétně kovové mědi, oxidů železa a menšího množství CuFeO_2 .

Experimenty a výsledky prezentované v práci ukazují výhody využití bimetalových Fe-Cu šťavelanů oproti využití mechanických směsí šťavelanů pro přípravu smíšených oxidů, a to zejména při žihání v oxidační atmosféře. Všechny vytyčené cíle práce byly splněny. Vhodným navázáním na dosažené výsledky by bylo prozkoumání vlivu možného exoefektu na přípravu feritu měďnatého, charakterizace vznikajících částic s pomocí dalších technik, např. s pomocí magnetizačních měření, a také vyzkoušení připravených Fe-Cu materiálů v řadě potenciálních aplikací. Mezi nejzajímavější se pak řadí aplikace v katalýze (např. hydrogenace CO_2) nebo čištění odpadních vod. V době dokončování této práce pak probíhaly pilotní experimenty hydrogenace CO_2 v trubkovém reaktoru na katedře fyzikální chemie Přírodovědecké fakulty UP.

Conclusion

The main focus of the presented dissertation theses was the study of the preparation of oxides using thermally induced decomposition of Fe and Fe-Cu oxalates. The experimental part of the work could be divided into two separate sections, which follow and supplement two already accepted impacted publications.

The first part focused on the preparation of magnetite by the decomposition of ferrous oxalate in the sealed stainless-steel cells. The cells were closed in a glove box with nitrogen atmosphere to prevent the presence of residual oxygen. The reactions thus took place in an inert nitrogen atmosphere supplemented with conversion gases. The main experimental techniques were X-ray powder diffraction and Mössbauer spectroscopy. The encapsulation of the oxalate inside the cells prevents the access of air, which would otherwise oxidize the decomposition products to hematite. At the same time, the selected procedure did not require a dynamic atmosphere of inert gases. The results showed the possibility of preparing Fe oxides with the spinel structure by thermally induced decomposition of ferrous oxalate in closed chambers. At 300 °C and 350 °C the samples still contained precursor residues, even after 12 hours of annealing. In the temperature range 400–550 °C, Fe oxides with a cubic spinel structure formed the majority of the samples (≥ 90 wt.%). While Rietveld analysis of diffraction patterns indicated the presence of magnetite with respect to the obtained lattice parameters, the relative area of individual of sub-spectra in Mössbauer spectroscopy indicated the presence of a structurally similar maghemite. This discrepancy can most likely be explained by the time lag between the measurements by each technique. The maghemite might have formed by gradual oxidation of the magnetite surface after the cells were opened. Consistent with this assertion, the highest amount of maghemite was determined in samples T400H1 and T450H1, for which the smallest particles could be expected due to the synthesis parameters. In agreement with the study of Hermanek et al.,^[3] small amounts of Fe carbides were found in some samples prepared at 400 °C, 450 °C and 500 °C. However, their amount and presence in the samples were mostly random and there was no trend. The preparation of pure oxides without carbides could be achieved at a higher temperature of 550 °C, but at the cost of a larger particle size. Annealing at higher temperatures, i.e. 600 °C and 650 °C, led to an appearance of other phases in the samples, namely wüstite and metallic iron. These were probably the result of the reduction of magnetite by CO molecules. The results of this study were cited by Skrypnik et al.,^[176]

who prepared their $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{C}_z$ materials in a similar way and successfully tested them in CO_2 hydrogenation.

The second more extensive part of the thesis was devoted to the preparation of Fe-Cu bimetallic oxalates and their thermally induced decomposition in oxidizing and inert atmospheres. Bimetallic oxalates were synthesized by the coprecipitation method in low pH aqueous solutions. A total of 15 samples of Fe-Cu oxalates were prepared with gradually changing nominal molar ratio of both metals. The amount of both metals in the samples was determined by energy dispersion X-ray analysis. Samples with a higher nominal copper content revealed a deficit in the amount of iron compared to the nominal amount, which could be related to the preparation conditions. The change in the position of the lines in the diffraction patterns, the change in the lattice parameters and the decrease in the quadrupole splitting in the Mössbauer spectra proved a successful, albeit partial, substitution of Cu atoms into the structure of ferrous oxalate. A single-phase composition was found only in the case of a narrow nominal Fe:Cu ratio. Most of the samples also contained ferrous or cupric monometal oxalate. The phase composition of the individual samples depended on the total Fe:Cu ratio.

For the study of thermally induced of bimetal Fe-Cu oxalate the sample with the nominal molar ratio of Fe:Cu $\approx 2:1$ was selected. The investigation was conducted with the in-situ XRD. Together with the decomposition of Fe-Cu bimetallic oxalate, the decomposition of a mechanical mixture of Fe and Cu oxalates with the same molar ratio of both metals was studied as well. The differences between the two experiments again confirmed the successful coprecipitation of bimetal oxalate in the case of the calcined sample.

In the case of the oxidising atmosphere all the precursor decomposed within a very narrow temperature interval around 240 °C. Between 240 °C to 470 °C the studied diffraction patterns were free of any line. The final product of decomposition was copper ferrite which formed already at 450–470 °C. A minor amount of CuO was also found inside the sample. The presence of copper ferrite was confirmed by ex-situ Mössbauer spectroscopy measurements. The samples for ex-situ investigation were prepared in a muffle furnace. However, even with the use of Mössbauer spectroscopy it was not possible unambiguously verify the mixing of both metals at a molecular level in the amorphous phase.

The results of Mössbauer spectroscopy, XRD, and N₂ adsorption measurements showed that ferrites prepared at different temperatures exhibited different properties (cation distribution, size of coherent domains, surface area). This indicates the possibility to control the ferrite properties in the future by selecting and controlling the conditions of thermally induced oxalate decomposition.

In both case of thermally induced decomposition in the inert nitrogen atmosphere, the primary products of the oxalate decomposition were metallic copper and iron oxides (wüstite, magnetite). Although, the mixed CuFeO₂ oxide was also formed during annealing at temperatures of approximately 500–700 °C, this oxide was not the major phase in the entire monitored temperature range. The final product in both samples consisted of a mixture of phases, namely metallic copper, iron oxides and a small amount of CuFeO₂.

The experiments and results presented in this work show the advantages of using bimetal Fe-Cu oxalates instead of using mechanical mixtures of oxalates for the preparation of mixed oxides, especially in the case of annealing in an oxidizing atmosphere. All set goals of this work have been achieved. A suitable continuation to the acquired results could be the investigation of a possible exo-effect influence on the preparation of copper ferrite, characterization of the materials with other additional techniques, e.g. magnetization measurements, and also the testing of the prepared Fe-Cu materials in potential applications. The applications in catalysis (e.g. CO₂ hydrogenation) or wastewater treatment seem to be among the most interesting ones. At the time of finalizing this work, pilot CO₂ hydrogenation experiments were conducted in a tubular reactor at the Department of Physical Chemistry (Faculty of Science, Palacký University).

Seznam použitých zdrojů

- [1] Alex Goldman, *Modern Ferrite Technology (Second Edition)*, **2006**.
- [2] J. Kopp, P. Novak, J. Kaslik, J. Pechousek, *Acta Chim. Slov.* **2019**, *66*, 455–465.
- [3] M. Hermanek, R. Zboril, M. Mashlan, L. Machala, O. Schneeweiss, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 1273–1280.
- [4] Z. Kozakova, I. Kuritka, P. Bazant, M. Pastorek, V. Babayan, *Mater. Lett.* **2015**, *138*, 116–119.
- [5] T. Plachy, M. Cvek, Z. Kozakova, M. Sedlacik, *Smart Mater. Struct.* **2017**, 025026.
- [6] W. Zhou, K. Tang, S. Zeng, Y. Qi, *Nanotechnology* **2008**, *19*, 065602 (9).
- [7] A. Angermann, J. Töpfer, *J. Mater. Sci.* **2008**, *43*, 5123–5130.
- [8] J. Kopp, P. Novák, S. Lisníková, V. Vrba, V. Procházka, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, *2021*, 3886–3895.
- [9] K. V Krishnamurty, G. M. Harris, *Chem. Rev.* **1961**, *61*, 213–246.
- [10] K. Nagase, K. Sato, N. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1975**, *48*, 439–442.
- [11] H. Müller, L. Bourcet, M. Hanfland, *Minerals* **2021**, *113*, 1–17.
- [12] R. Deyrieux, A. Peneloux, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1969**, *8*, 2675–2681.
- [13] K. Momma, F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1272–1276.
- [14] E. J. Baran, *Chemie der Erde - Geochemistry* **2016**, *76*, 449–460.
- [15] N. Koga, Y. Sato, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 141–151.
- [16] M. C. D'Antonio, A. Wladimirsky, D. Palacios, L. Coggiola, E. J. Baran, R. C. Mercader, **2009**, *20*, 445–450.
- [17] D. Smrčka, V. Procházka, P. Novák, J. Kašlík, V. Vrba, *AIP Conf. Proc.* **2016**, *1781*, 020012.
- [18] M. Devillers, D. Apers, *Inorganica Chim. Acta* **1987**, *126*, 71–77.
- [19] S. Y. Hong, D. H. Chun, J.-I. Yang, H. Jung, H.-T. Lee, S. Hong, S. Jang, J. T. Lim, C. S. Kim, J. C. Park, *Nanoscale* **2015**, *7*, 16616–16620.
- [20] L. Yue, R. Liu, D. Jin, *Russ. J. Electrochemistry* **2015**, *51*, 352–357.
- [21] A. N. Christensen, B. Lebech, N. H. Andersen, J. Grivel, *Dalt. Trans.* **2014**, *43*, 16754–16768.
- [22] B. Donkova, D. Mehandjiev, *J. Mater. Sci.* **2005**, *0*, 3881–3886.
- [23] B. H. O'Connor, R. M. Clarke, J. A. Kimpton, *Powder Diffr.* **2019**, *34*, 21–34.
- [24] H. Schmittler, *Monatsber. Deut. Akad. Wiss. Berlin* **1968**, 581–604.
- [25] L. Zwiener, F. Girgsdies, R. Schlögl, E. Frei, *Chem. - A Eur. J.* **2018**, *56*, 15080–15088.

- [26] M. A. Mohamed, A. K. Galwey, *Thermochim. Acta* **1993**, *217*, 263–276.
- [27] M. A. Mohamed, A. K. Galwey, S. A. Halawy, *Thermochim. Acta* **2005**, *429*, 57–72.
- [28] S. Lisnikova, Koprecipitace Bimetalových Šťavelanů, Palacký University Olomouc, **2020**.
- [29] R. M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides*, **2003**.
- [30] M. Hermanek, R. Zboril, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 5284–5295.
- [31] V. Borker, K. S. Rane, *J. Mater. Sci.* **1993**, *4*, 241–248.
- [32] A. K. Ganguli, T. Ahmad, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2007**, *7*, 2029–2035.
- [33] C. Gregor, M. Hermanek, D. Jancik, J. Pechousek, J. Filip, J. Hrbac, R. Zboril, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 2343–2351.
- [34] M. J. Halsey, A. M. Pritchard, *J. Chem.* **1968**, 2878–2880.
- [35] M. Katada, T. Ogimoto, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2000**, *246*, 7–14.
- [36] E. D. Macklen, *J. inorg. nucl. Chem.* **1967**, *29*, 1229–1234.
- [37] D. Broadbent, D. Dollimore, J. Dollimore, *J. Chem. Soc.* **1967**, *0*, 451–454.
- [38] D. Dollimore, D. L. Griffiths, D. Nicholson, *J. Chem. Soc.* **1962**, 488, 2617–2623.
- [39] W. Zhou, K. Tang, S. Zeng, Y. Qi, *Nanotechnology* **2008**, *19*, 065602.
- [40] R. A. Brown, *J. inorg. nucl. Chem.* **1966**, *28*, 387–391.
- [41] V. Rao, A. L. Shashimohan, A. B. Biswas, *J. Mater. Sci.* **1974**, *9*, 430–433.
- [42] A. Mohamed, A. K. Galwey, *Thermochim. Acta* **1993**, *213*, 269–278.
- [43] J. Havláková, Termicky Indukované Transformace Polymorfů Oxidu Železitého v Různých Atmosférách, Palacký University Olomouc, **2017**.
- [44] X. Yang, H. Zhang, Y. Liu, W. Ning, W. Han, H. Liu, C. Huo, *Catalysts* **2019**, *9*, 1–14.
- [45] E. Lamprecht, G. M. Watkins, M. E. Brown, *Thermochim. Acta* **2006**, *446*, 91–100.
- [46] P. Hermankova, M. Hermanek, R. Zboril, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 1110–1118.
- [47] J. Mullens, A. Vos, R. Carleer, J. Yperman, L. C. Van Poucke, *Thermochim. Acta* **1992**, *207*, 337–339.
- [48] E. A. Gusev, S. V. Dalidovich, V. A. Shandakov, E. E. Večer, *Thermochim. Acta* **1985**, *89*, 391–394.
- [49] S. Diodati, L. Nodari, M. Natile, A. Caneschi, D. J. Fernández, C. Hoffmann, S. Kaskel, A. Lieb, V. Di Noto, S. Mascotto, R. Saini, S. Gross, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 875–887.
- [50] Z. Shu, W. Huang, Z. Hua, L. Zhang, X. Cui, Y. Chen, H. Chen, C. Wei, Y. Wang, X. Fan, H. Yao, D. He, J. Shi, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 10218–10227.

- [51] Z. Jia, D. Ren, Q. Wang, R. Zhu, *Appl. Surf. Sci.* **2013**, *270*, 312–318.
- [52] L. Hao, Y. Zhao, Q. Jiao, P. Chen, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 15650–15654.
- [53] I. Pasquet, H. Le Trong, V. Baco-carles, L. Presmanes, C. Bonningue, V. Baylac, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2017**, *37*, 5315–5320.
- [54] M. K. Gnanamani, G. Jacobs, H. H. Hamdeh, W. D. Shafer, F. Liu, S. D. Hopps, G. A. Thomas, B. H. Davis, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 913–927.
- [55] P. Peshev, A. Toshev, G. Gyurov, *Mater. Res. Bull.* **1989**, *24*, 33–40.
- [56] W. A. Dollase, *Solid State Chemistry and Its Applications by A. R. West*, **1985**.
- [57] P. P. Sarangi, S. R. Vadera, M. K. Patra, N. N. Ghosh, *Powder Technol.* **2010**, *203*, 348–353.
- [58] L. Guo, H. Arafune, N. Teramae, *Langmuir* **2013**, *29*, 4404–4412.
- [59] D. N. Bhosale, V. M. S. Verenkar, K. S. Rane, P. P. Bakare, S. R. Sawant, *Mater. Chem. Phys.* **1999**, *59*, 57–62.
- [60] M. A. Gabal, A. A. El-Bellihi, S. S. Ata-Allah, *Mater. Chem. Phys.* **2003**, *81*, 84–92.
- [61] A. E. Berkowitz, W. J. Schuele, *J. Appl. Phys.* **1959**, *134*, 10–12.
- [62] W. J. Schuele, *J. Phys. Chem.* **1959**, *63*, 83–86.
- [63] P. Tailhades, C. Villette, A. Rousset, *J. Solid State Chem.* **1998**, *63*, 56–63.
- [64] O. Carp, L. Patron, G. Marinescu, G. Pascu, P. Budrugaec, M. Brezeanu, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2003**, *72*, 263–270.
- [65] N. F. Kushchevskaya, *Powder Metallurgy Met. Ceram.* **1998**, *37*, 343–346.
- [66] D. N. Bhosale, N. D. Choudkari, S. R. Sawant, V. Y. Patil, P. L. Kulkarni, V. D. Kelkar, *J. Therm. Anal. Calorim.* **1999**, *55*, 851–859.
- [67] Y. Xiang, R. Barbosa, N. Kruse, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 2792–2800.
- [68] Y. Xiang, R. Barbosa, X. Li, N. Kruse, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 2929–2934.
- [69] J. Tuček, L. Machala, J. Frydrych, J. Pechousek, R. Zboril, in *Mössbauer Spectrosc. Appl. Chem. Biol. Nanotechnol.* (Eds.: V.K. Sharma, G. Klingelhofer, T. Nishida), Wiley, **2013**, pp. 349–393.
- [70] R. M. Hazen, R. Jeanloz, *Rev. Geophys.* **1984**, *22*, 37–46.
- [71] H. Fjellvåg, F. Grønvold, S. Stølen, B. Hauback, *J. Solid State Chem.* **1996**, *124*, 52–57.
- [72] B. Hentschel, *Z. Naturforsch* **1970**, 1996–1997.
- [73] C. A. McCammon, D. C. Price, *Phys. Chemistry Miner.* **1985**, 250–254.
- [74] J. Havlakova, J. Tucek, R. Zboril, in *Nanocon 2018*, **2018**, pp. 93–98.
- [75] B. A. Wechsler, D. H. Lindsley, C. T. Prewitt, *Am. Mineral.* **1984**, *69*, 754–770.
- [76] R. Řezníček, V. Chlan, H. Štěpánková, P. Novák, J. Zukrowski, A. Kozłowski, Z.

- Kakol, Z. Tarnawski, J. M. Honig, *Phys. Rev. B* **2017**, *96*, 195124.
- [77] L. S. Ganapathe, M. A. Mohamed, R. M. Yunus, D. D. Berhanuddin, *Magnetochemistry* **2020**, *6*, 1–35.
- [78] K. Mylkie, P. Nowak, P. Rybczynski, M. Ziegler-Borowska, *Materials (Basel)* **2021**, *14*, 1–40.
- [79] Y. P. Yew, K. Shameli, M. Miyake, N. B. B. Ahmad Khairudin, S. E. B. Mohamad, T. Naiki, K. X. Lee, *Arab. J. Chem.* **2020**, *13*, 2287–2308.
- [80] Y. Piñeiro, M. G. Gómez, L. de C. Alves, A. A. Prieto, P. G. Acevedo, R. S. Gudiña, J. Puig, C. Teijeiro, S. Y. Vilar, J. Rivas, *Magnetochemistry* **2020**, *6*, 1–27.
- [81] Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones, J. Dobson, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **2003**, R167–R181.
- [82] N. Ajinkya, X. Yu, P. Kaithal, H. Luo, P. Somani, S. Ramakrishna, *Materials (Basel)* **2020**, *13*, 1–35.
- [83] J. Siregar, N. L. W. Septiani, S. A. Abrori, K. Sebayang, Irzaman, M. Z. Fahmi, S. Humaidi, T. Sembiring, K. Sembiring, B. Yulianto, *J. Electrochem. Soc.* **2021**, *168*, 027510.
- [84] M. Zhu, I. E. Wachs, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 722–732.
- [85] V. Poza-Nogueiras, E. Rosales, M. Pazos, M. Á. Sanromán, *Chemosphere* **2018**, *201*, 399–416.
- [86] R. Zboril, M. Mashlan, D. Petridis, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 969–982.
- [87] L. Machala, J. Tuček, R. Zbořil, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 3255–3272.
- [88] R. L. Blake, R. E. Hessevick, T. Zoltai, L. W. Finger, *Am. Mineral.* **1966**, *51*, 123–129.
- [89] M. Mohapatra, S. Anand, *Int. J. Eng. Sci. Technol.* **2011**, *2*, 127–146.
- [90] M. Ashraf, I. Khan, M. Usman, A. Khan, S. S. Shah, A. Z. Khan, K. Saeed, M. Yaseen, M. F. Ehsan, M. N. Tahir, N. Ullah, *Chem. Res. Toxicol.* **2020**, *33*, 1292–1311.
- [91] Y. Li, N. Luo, G. Sun, B. Zhang, G. Ma, H. Jin, Y. Wang, J. Cao, Z. Zhang, *J. Alloys Compd.* **2018**, *737*, 255–262.
- [92] K. Sivula, F. Le Formal, M. Grätzel, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 432–449.
- [93] C. Pecharromán, T. Gonzalez-Carreno, J. E. Iglesias, *Phys. Chem. Miner.* **1995**, *22*, 21–29.
- [94] J. Estelrich, M. Antònia Busquets, *Molecules* **2018**, *23*, 1567.
- [95] L. Machala, R. Zboril, A. Gedanken, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 4003–4018.
- [96] A. Halder, M. Kilianová, B. Yang, E. C. Tyo, S. Seifert, R. Prucek, A. Panáček, P. Suchomel, O. Tomanec, D. J. Gosztola, D. Milde, H. H. Wang, L. Kvítek, R. Zbořil, S. Vajda, *Appl. Catal. B Environ.* **2018**, *225*, 128–138.

- [97] V. K. Yadav, D. Ali, S. H. Khan, G. Gnanamoorthy, N. Choudhary, K. K. Yadav, V. N. Thai, S. A. Hussain, S. Manhrdas, *Nanomaterials* **2020**, *10*, 1–17.
- [98] Z. Wang, L. Zhao, P. Yang, Z. Lv, H. Sun, Q. Jiang, *Chem. Eng. J.* **2014**, *235*, 231–235.
- [99] J. Ghijsen, L. H. Tjeng, J. van Elp, H. Eskes, J. Westerink, G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **1988**, *38*, 11323–11330.
- [100] C. Chen, L. He, L. Lai, H. Zhang, J. Lu, L. Guo, Y. Li, *J. Phys. Condens. Matter* **2009**, *21*, 145601.
- [101] J. C. Park, J. Kim, H. Kwon, H. Song, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 803–807.
- [102] S. Grugeon, S. Laruelle, R. Herrera-Urbina, L. Dupont, P. Poizot, J.-M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, A285–A292.
- [103] J. Gong, T. Lu, Z. Xu, J. Yin, H. Shao, J. Wang, *Electrochim. Acta* **2021**, *388*, 138546.
- [104] A. Paracchino, V. Laporte, K. Sivula, M. Grätzel, E. Thimsen, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 456–461.
- [105] M. Hara, T. Kondo, M. Komoda, S. Ikeda, K. Shinohara, A. Tanaka, J. N. Kondo, K. Domen, *Chem. Commun.* **1998**, *2*, 357–358.
- [106] S. S. Sawant, A. D. Bhagwat, C. M. Mahajan, *J. Nano- Electron. Phys.* **2016**, *8*, 1–5.
- [107] P. Lin, X. Chen, X. Yan, Z. Zhang, H. Yuan, P. Li, Y. Zhao, Y. Zhang, *Nano Res.* **2014**, *7*, 860–868.
- [108] G. Döring, C. Sternemann, A. Kaprolat, A. Mattila, K. Hämäläinen, W. Schülke, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2004**, *70*, 085115.
- [109] S. Åsbrink, L. J. Norrby, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1970**, *26*, 8–15.
- [110] T. H. Tran, V. T. Nguyen, *Int. Sch. Res. Not.* **2014**, *2014*, 1–14.
- [111] E. Gmelin, U. Köbler, W. Brill, T. Chattopadhyay, S. Sastry, *Bull. Mater. Sci.* **1991**, *14*, 117–123.
- [112] E. Batsaikhan, C. H. Lee, H. Hsu, C. M. Wu, J. C. Peng, M. H. Ma, S. Deleg, W. H. Li, *ACS Omega* **2020**, *5*, 3849–3856.
- [113] A. H. MacDonald, *Nature* **2001**, *414*, 409–410.
- [114] H. Liu, Y. Lin, Z. Hu, R. Hu, H. Ruan, L. Zhang, *J. Nanomater.* **2016**, *2016*, 2–7.
- [115] J. H. Kim, A. Katoch, S. W. Choi, S. S. Kim, *Sensors Actuators, B Chem.* **2015**, *212*, 190–195.
- [116] M. R. Quirino, G. L. Lucena, J. A. Medeiros, I. M. G. dos Santos, M. J. C. de Oliveira, *Mater. Res.* **2018**, *21*, e20180227.
- [117] S. Sonia, S. Poongodi, P. S. Kumar, D. Mangalaraj, N. Ponpandian, C. Viswanathan, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2015**, *30*, 585–591.

- [118] G. Avgouropoulos, T. Ioannides, *Appl. Catal. A Gen.* **2003**, *244*, 155–167.
- [119] K. J. Reddy, K. J. McDonald, H. King, *J. Colloid Interface Sci.* **2013**, *397*, 96–102.
- [120] E. J. Verwey, P. W. Haayman, F. C. Romeijn, *J. Chem. Phys.* **1947**, *15*, 181–187.
- [121] R. Köferstein, T. Walther, D. Hesse, S. G. Ebbinghaus, *J. Solid State Chem.* **2014**, *213*, 57–64.
- [122] E. Prince, R. G. Treuting, *Acta Crystallogr.* **1956**, *9*, 1025–1028.
- [123] J. Janicki, J. Pietrzak, A. Porebska, J. Suwalski, *Phys. Status Solidi* **1982**, *95*, 95–98.
- [124] B. J. Evans, S. S. Hafner, *J. Phys. Chem. Solids* **1968**, *29*, 1573–1588.
- [125] S. Kim, J. S. Yang, D. H. An, K. U. Kang, K. S. Baek, H. N. Oak, *J. Korean Phys. Soc.* **2000**, *37*, 557–560.
- [126] M. Amir, H. Gungunes, Y. Slimani, N. Tashkandi, H. S. El Sayed, F. Aldakheel, M. Sertkol, H. Sozeri, A. Manikandan, I. Ercan, A. Baykal, *J. Supercond. Nov. Magn.* **2019**, *32*, 557–564.
- [127] R. Srivastava, B. C. Yadav, *Int. J. Green Nanotechnol. Biomed.* **2012**, *4*, 141–154.
- [128] N. Masunga, O. K. Mmelesi, K. K. Kefeni, B. B. Mamba, *J. Environ. Chem. Eng.* **2019**, *7*, 103179.
- [129] T. Zhang, H. Zhu, J. P. Croué, *Environ. Sci. Technol.* **2013**, *47*, 2784–2791.
- [130] M. A. Ansari, A. Baykal, S. Asiri, S. Rehman, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2018**, *28*, 2316–2327.
- [131] M. I. Díez-García, T. Lana-Villarreal, R. Gómez, *ChemSusChem* **2016**, *9*, 1504–1512.
- [132] C. A. Cama, C. J. Pelliccione, A. B. Brady, J. Li, E. A. Stach, J. Wang, J. Wang, E. S. Takeuchi, K. J. Takeuchi, A. C. Marschilok, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 16930–16940.
- [133] J. Wang, Q. Deng, M. Li, K. Jiang, J. Zhang, Z. Hu, J. Chu, *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 1–12.
- [134] S. Tao, F. Gao, X. Liu, O. T. Sørensen, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* **2000**, *77*, 172–176.
- [135] S. Singh, B. C. Yadav, V. D. Gupta, P. K. Dwivedi, *Mater. Res. Bull.* **2012**, *47*, 3538–3547.
- [136] A. Singh, A. Singh, S. Singh, P. Tandon, *Sensors Actuators, B Chem.* **2017**, *244*, 806–814.
- [137] P. Jing, J. Li, L. Pan, J. Wang, X. Sun, Q. Liu, *J. Hazard. Mater.* **2014**, *284*, 163–170.
- [138] M. Vosoughifar, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2016**, *27*, 10449–10453.
- [139] R. Wu, J. Qu, H. He, Y. Yu, *Appl. Catal. B Environ.* **2004**, *48*, 49–56.

- [140] A. R. Tehrani-Bagha, M. Gharagozlou, F. Emami, *J. Environ. Chem. Eng.* **2016**, *4*, 1530–1536.
- [141] F. Qi, W. Chu, B. Xu, *Chem. Eng. J.* **2015**, *262*, 552–562.
- [142] J. Li, Y. Ren, F. Ji, B. Lai, *Chem. Eng. J.* **2017**, *324*, 63–73.
- [143] T. Kiyokawa, N. Ikenaga, *Appl. Catal. A Gen.* **2017**, *536*, 97–103.
- [144] W. Qin, G. Fang, Y. Wang, D. Zhou, *Chem. Eng. J.* **2018**, *348*, 526–534.
- [145] X. Lin, Y. Zhang, L. Yin, *J. Fuel Chem. Technol.* **2014**, *42*, 1087–1092.
- [146] T. Yamada, T. Mitui, T. Okada, *J. Phys. Soc. Japan* **1962**, *17*, 1987.
- [147] T. F. Marinca, I. Chicinaş, O. Isnard, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2012**, *110*, 301–307.
- [148] A. Bazgir, G. Hosseini, R. Ghahremanzadeh, *ACS Comb. Sci.* **2013**, *15*, 530–534.
- [149] M. M. Rashad, R. M. Mohamed, M. A. Ibrahim, L. F. M. Ismail, E. A. Abdel-Aal, *Adv. Powder Technol.* **2012**, *23*, 315–323.
- [150] A. Subha, M. G. Shalini, B. Sahu, S. C. Sahoo, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2018**, *29*, 20790–20799.
- [151] J. Z. Jiang, G. F. Goya, H. R. Rechenberg, *J. Phys. Condens. Matter.* **1991**, *11*, 4063–4078.
- [152] A. P. Amrute, Z. Łodziana, C. Mondelli, F. Krumeich, J. Pérez-Ramírez, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 4423–4435.
- [153] R. Attili, R. Saxena, A. Carbonari, J. Mestnik Filho, M. Uhrmacher, K. Lieb, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **1998**, *58*, 2563–2569.
- [154] Q. L. Liu, Z. Y. Zhao, R. D. Zhao, J. H. Yi, *J. Alloys Compd.* **2020**, *819*, 153032.
- [155] O. A. Petrenko, M. R. Lees, G. Balakrishnan, S. De Brion, G. Chouteau, *J. Phys. Condens. Matter* **2005**, *17*, 2741–2747.
- [156] K. Siedliska, T. Pikula, D. Oleszak, E. Jartych, *Acta Phys. Pol. A* **2018**, *133*, 372–375.
- [157] P. Dordor, J. P. Chaminade, A. Wichainchai, E. Marquestaut, J. P. Doumerc, M. Pouchard, P. Hagenmuller, A. Ammar, *J. Solid State Chem.* **1988**, *75*, 105–112.
- [158] D. Xiong, Y. Qi, X. Li, X. Liu, H. Tao, W. Chen, X. Zhao, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 49280–49286.
- [159] M. M. Moharam, M. M. Rashad, E. M. Elsayed, R. M. Abou-Shahba, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2014**, *25*, 1798–1803.
- [160] A. Barnabé, E. Mugnier, L. Presmanes, P. Tailhades, *Mater. Lett.* **2006**, *60*, 3468–3470.
- [161] Y. H. Choi, Y. J. Jang, H. Park, W. Y. Kim, Y. H. Lee, S. H. Choi, J. S. Lee, *Appl. Catal. B Environ.* **2017**, *202*, 605–610.
- [162] C. Baiano, E. Schiavo, C. Gerbaldi, F. Bella, G. Meligrana, G. Talarico, P.

- Maddalena, M. Pavone, A. B. Muñoz-García, *Mol. Catal.* **2020**, 496, 111181.
- [163] M. S. Prévot, N. Guijarro, K. Sivula, *ChemSusChem* **2015**, 8, 1359–1367.
- [164] C. Xu, T. Jiang, Z. Wu, W. Zhou, X. Zhang, T. Guo, L. Wu, H. Xue, *J. Mater. Sci.* **2018**, 53, 12407–12412.
- [165] J. Pechousek, R. Prochazka, D. Jancik, J. Frydrych, M. Mashlan, *J. Phys. Conf. Ser.* **2009**, 217, 012006.
- [166] J. Pechoušek, D. Jančík, J. Frydrych, J. Navařík, P. Novák, *AIP Conf. Proc.* **2012**, 1489, 186–193.
- [167] Z. Klencsár, E. Kuzmann, a Vértes, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1996**, 210, 105–118.
- [168] O. Malina, P. Jakubec, J. Kaslik, J. Tucek, R. Zbořil, *Nanoscale* **2017**, 9, 10440–10446.
- [169] “MAUD: Materials Analysis Using Diffraction,” can be found under <http://maud.radiographema.eu/>, **2021**.
- [170] L. Lutterotti, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **2010**, 268, 334–340.
- [171] “Mössbauer spectrometry at Palacký University Olomouc, Faculty of science: Department of Experimental Physics,” can be found under <http://mossbauer.upol.cz/en>, **2020**.
- [172] P. W. Slade, G. W. Rayner-Canham, *J. Chem. Educ.* **1990**, 67, 316.
- [173] I. Pasquet, H. Le Trong, V. Baco-Carles, L. Presmanes, C. Bonningue, V. Baylac, P. Tailhades, V. Conedera, P. F. Calmon, D. Dragomirescu, H. Camon, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2017**, 37, 5315–5320.
- [174] L. Casas, A. Roig, E. Molins, J. M. Grenèche, J. Asenjo, J. Tejada, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **2002**, 74, 591–597.
- [175] M. Křížek, J. Pechoušek, J. Tuček, K. Šafářová, I. Medřík, L. Machala, *AIP Conf. Proc.* **2012**, 1489, 88–94.
- [176] A. S. Skrypnik, Q. Yang, A. A. Matvienko, V. Y. Bychkov, Y. P. Tulenin, H. Lund, S. A. Petrov, R. Kraehnert, A. Arinchtin, J. Weiss, A. Brueckner, E. V. Kondratenko, *Appl. Catal. B Environ.* **2021**, 291, 120121.

Seznam obrázků

Obr. 1 Schéma dvou řetězců šřavelanu železnatého dihydrátu spojených vodíkovými vazbami. Vytvořeno ve VESTA. ^[11]	11
Obr. 2 Základní buňka a teoretické XRD záznamy α -FeC ₂ O ₄ ·2H ₂ O (nahore) a β -FeC ₂ O ₄ ·2H ₂ O (dole).	12
Obr. 3 Modelové mössbauerovské spektrum α/β -FeC ₂ O ₄ ·2H ₂ O.....	13
Obr. 4 Model struktury šřavelanu měďnatého (vlevo) a příslušný modelový difraktogram (vpravo).....	15
Obr. 5 Zjednodušené schéma termicky indukovaného rozpadu šřavelanu železnatého v závislosti na použité atmosféře.....	18
Obr. 6 Zjednodušené schéma termicky indukovaného rozpadu šřavelanu měďnatého v závislosti na použité reakční atmosféře.	20
Obr. 7 Model základní buňky a difrakční záznam ideálního stechiometrického FeO vytvořený v programu VESTA. ^[11]	25
Obr. 8 Model základní buňky a difrakční záznam Fe ₃ O ₄ vytvořený v programu VESTA. ^[11]	26
Obr. 9 Modelové mössbauerovské spektrum a) stechiometrického magnetitu za pokojové teploty (za předpokladu $f^*_T = f^*_O$); b) magnetitu měřeného pod Verweyovým přechodem ($T_V \approx 120$ K).....	27
Obr. 10 Model základní buňky a difrakční záznam α -Fe ₂ O ₃ vytvořený v programu VESTA ^[11]	28
Obr. 11 Modelové mössbauerovské spektrum a) α -Fe ₂ O ₃ při pokojové teplotě; b) nanočástic α -Fe ₂ O ₃ při teplotě Morinova přechodu T_M	29
Obr. 12 Model základní buňky γ -Fe ₂ O ₃ s částečným uspořádáním vakancí.	30
Obr. 13 Modelové mössbauerovské spektrum a typické hyperjemné parametry γ -Fe ₂ O ₃	31
Obr. 14 Modelové mössbauerovské spektrum a typické hyperjemné parametry amorfního Fe ₂ O ₃	32
Obr. 15 Model základní buňky (vlevo) a modelový difrakční záznam (vpravo) Cu ₂ O vytvořený v programu VESTA. ^[11]	33
Obr. 16 Model základní buňky CuO (vlevo). Vpravo na obrázku je modelový difrakční záznam CuO z práškové rentgenové difrakce.....	34

Obr. 17 Model základní buňky a modelový difrakční záznam kubického (nahore) a tetragonálního (dole) CuFe_2O_4	36
Obr. 18 Model mössbauerovského spektra a) kubického a b) tetragonálního CuFe_2O_4 ..	37
Obr. 19 Model struktury CuFeO_2 , doplněný o vypočítaný difrakční záznam. Modely byly vytvořeny v programu VESTA. ^[11]	38
Obr. 20 Modelové spektrum delafossitu CuFeO_2	39
Obr. 21 Difrakční záznam (vlevo) a mössbauerovské spektrum (vpravo) šťavelanu železnatého dihydrátu (Sigma-Aldrich, ≥ 99.99).....	41
Obr. 22 Mössbauerovská spektra žíhaných vzorků: a) T300H12, b) T400H1, c) T550H1, d) T650H12. Všechna spektra byla měřena za pokojové teploty.	
Obr. 23 XRD záznamy žíhaných vzorků: a) T400H1, b) T550H1, T650H12.....	48
Obr. 24 SEM snímky žíhaných vzorků T550H1 (vlevo) a T550H12 (vpravo).	49
Obr. 25 Vývoj atomárního zastoupení obou kovů v jednotlivých vzorcích vzhledem k nominálnímu množství daného navážkou prekurzorů.	55
Obr. 26 Difrakční záznam a Rietveldovský fit vzorku Cu100.	56
Obr. 27 Difrakční záznam a Rietveldovský fit vzorku Fe100.	56
Obr. 28 Vývoj difrakčních záznamů Fe-Cu šťavelanů v rozsahu 2θ 20–30 °.	57
Obr. 29 Vývoj mřížových parametrů a objemu základní buňky pro strukturní fáze $\beta\text{-FeC}_2\text{O}_4$ (2) (zelená) a CuC_2O_4 (modrá).	59
Obr. 30 Fázové složení Fe-Cu vzorků získané Rietveldovou analýzou.	60
Obr. 31 a) Mössbauerovské spektrum vzorku Fe65Cu35; b) Změna kvadrupólového štěpení v závislosti na měnícím se poměru Fe/Cu ve vzorcích připravených šťavelanů.	62
Obr. 32 Snímky Fe-Cu vzorků a) Fe90Cu10, b) Fe80Cu20, c) Fe70Cu30, d) Fe60Cu40, e) Fe50Cu50, f) Fe40Cu60, h) Fe20Cu80, i) Fe10Cu90.	63
Obr. 33 Teplotní 2D in-situ XRD záznam žíhání mechanické směsi Fe^{2+} a Cu^{2+} šťavelanů (2:1) v oxidační atmosféře (vlevo) a vybrané XRD záznamy (vpravo)	65
Obr. 34 Teplotní 2D in-situ XRD záznam žíhání vzorku Fe65Cu35 v oxidační atmosféře (vlevo) a vybrané XRD záznamy (vpravo).....	67
Obr. 35 Postupná krystalize amorfni Fe-Cu fáze při izotermním žíhání na teplotě 450 °C v oxidační atmosféře.....	70
Obr. 36 XRD záznamy žíhaných vzorků a) Fe65Cu35_120, b) Fe65Cu35_250, c) Fe65Cu35_470, d) Fe65Cu35_900.....	72

Obr. 37 Mössbauerovská spektra žíhaných vzorků a) Fe ₆₅ Cu ₃₅ _120, b) Fe ₆₅ Cu ₃₅ _250, c) Fe ₆₅ Cu ₃₅ _470, d) Fe ₆₅ Cu ₃₅ _900. Všechna spektra byla měřena při pokojové teplotě.	73
Obr. 38 Mössbauerovské spektrum vzorku Fe ₆₅ Cu ₃₅ _250 měřené ve vnějším magnetickém poli 5 T při teplotě 5 K (vlevo) a příslušná distribuce hyperjemného magnetického pole (vpravo).	74
Obr. 39 Adsorpční/desorpční izotermy (červená/modrá) vzorků připravených žíháním Fe ₆₅ Cu ₃₅ po 2 h při a) 120 °C, b) 250 °C, c) 470 °C, d) 900 °C.	76
Obr. 40 Teplotní 2D in-situ XRD záznam pro žíhání mechanické směsi Fe ²⁺ a Cu ²⁺ šťavelanů (2:1) v inertní atmosféře (vlevo) a vybrané XRD záznamy.	77
Obr. 41 Detail vybraných difrakčních čar spinelové fáze ($2\theta = 32\text{--}44^\circ$) při 600 °C (vlevo) a 900 °C (vpravo).	78
Obr. 42 Teplotní 2D in-situ XRD záznam pro žíhání bimetalového Fe-Cu šťavelanu (Fe ₆₅ Cu ₃₅) v inertní atmosféře (vlevo) a vybrané XRD záznamy.	80

Seznam použitých symbolů a zkratek

XRD	rentgenová prášková difrakce
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
EDX	energievě disperzní analýza
TGA	termogravimetrická analýza
DSC	diferenciální skenovací kalorimetrie
BET	metoda stanovení plochy povrchu z adsorpční izotermy (pojmenována podle Brunauer, Emmett a Teller)
STP	standardní tlak a teplota
MAUD	Material Analysis Using Diffraction - software pro analýzu difrakčních záznamů
MossWin	software pro analýzu mössbauerovských spekter
VESTA	program pro 3D vizualizaci krystalografických dat
m	hmotnost
n	molární množství
T	teplota
T_C	teplota Curieova přechodu
T_M	teplota Morinova přechodu
T_N	teplota Néelova přechodu
T_V	teplota Verweyova přechodu
(T)	označení tetraedrických krystalografických pozic
(O)	označení oktaedrických krystalografických pozic
S_{BET}	plocha povrchu určená metodou více-bodové BET

W	hmotnost adsorbátu
p/p_0	relativní tlak (tlak N_2 v měřicí cele/saturační tlak N_2 při 77.4 K)
δ	isomerní posuvu
ΔE_Q	kvadrupólového štěpení
B_{hf}	hyperjemného magnetického pole
RA	relativní plochy sub-spektra (z ang. relative area)
Γ	šířka čáry komponenty
f	označení Lamb-Mössbauerova faktoru
a, b, c	mřížové parametry - délky
α, β, γ	mřížové parametry - úhly
V	objem základní buňky
x, y, z	relativní souřadnice krystalové mříže
λ	vlnová délka
Co $K\alpha$	označení $K\alpha$ čáry kobaltu
θ	difrakčního úhel
w	označení hmotnostního zastoupení fáze v Rietveldově analýze
v	označení objemového zastoupení fáze v Rietveldově analýze
hm. %	hmotnostní procenta
obj. %	objemová procenta
MCL	střední velikosti koherentních domén (z ang. Mean Coherent Length)
R_{wp}	parametr kvality fitu
B	označení teplotního faktoru

Přílohy

Příloha 1_Připravené Fe-Cu šřavelanové vzorky

Příloha 2_EDX spektra - Fe-Cu šřavelany

Příloha 2_Rietveldova analýza difrakčních záznamů Fe-Cu šřavelanů

Příloha 4_Mössbauerova spektroskopie - Fe-Cu šřavelany

Příloha 5_Rietveldova analýza vybraných XRD záznamů z in-situ experimentů.

Příloha 6_Článek *Preparation of magnetite by thermally induced decomposition of ferrous oxalate dihydrate in the combined atmosphere.*

Příloha 7_Článek *Co-precipitation of Fe-Cu bimetal oxalates in an aqueous solution and their thermally induced decomposition.*

Příloha 1_Připravené Fe-Cu š'avelanové vzorky



Fe100



Fe90Cu10



Fe80Cu20



Fe75Cu25



Fe70Cu30



Fe65Cu35



Fe60Cu40



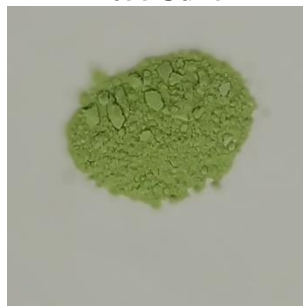
Fe55Cu45



Fe50Cu50



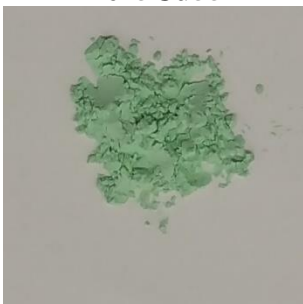
Fe45Cu55



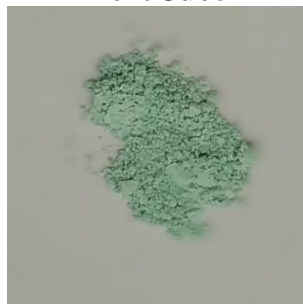
Fe40Cu60



Fe30Cu70



Fe20Cu80

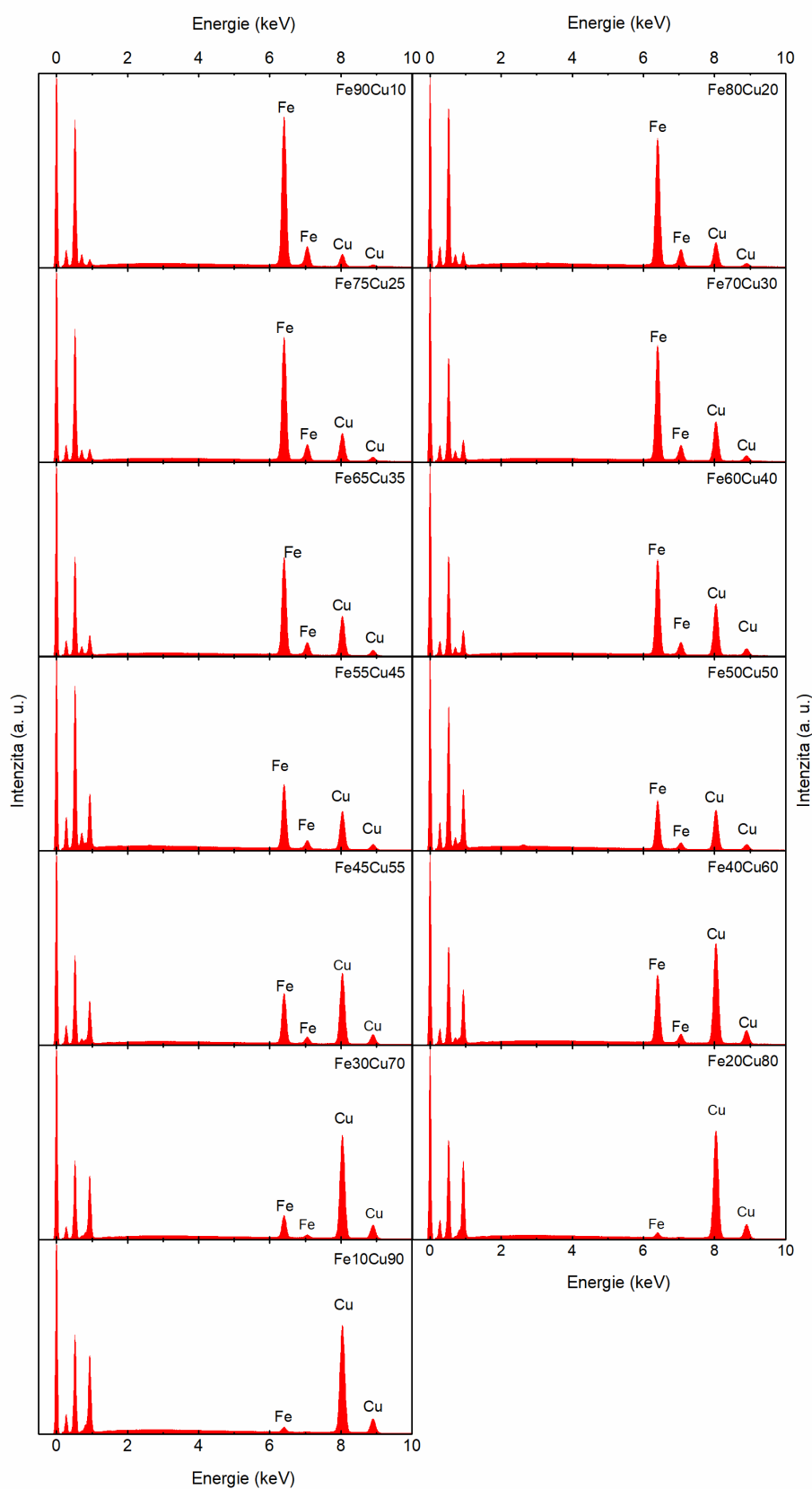


Fe10Cu90



Cu100

Příloha 2_EDX spektra - Fe-Cu šťavelany



Obr. P 1 EDX spektra série připravených vzorků Fe-Cu bimentalových šťavelanů. Hodnoty na svislé ose byly normovány na 1 vzhledem k intenzitě nejintenzivnější čáry.

Příloha 3_Rietveldova analýza difrakčních záznamů Fe-Cu št'avelanů

Rietveldova analýza difrakčních záznamů Fe-Cu vzorků byla prováděna sekvenčním fitováním, kde výsledky fitu záznamu vzorku byly použity jako vstupní parametry pro fitování záznamu následujícího vzorku. Fitovací model obsahoval 3 různé strukturální fáze: β -FeC₂O₄ (1), β -FeC₂O₄ (2) and CuC₂O₄. Výchozím bodem pro fitování fází β -FeC₂O₄ (1) a CuC₂O₄ byly výsledky Rietveldovy analýzy pro difrakční záznamy vzorků Fe100 a Cu100 (viz Tab. P 1 a Tab. P 2). Výchozí parametry pro fitování fáze β -FeC₂O₄ (2) byly získány počáteční Rietveldovou analýzou vzorku Fe65Cu35 (Tab. P 3). Mřížové parametry β -FeC₂O₄ (1) byly v rámci sekvenčního fitování zafixovány. Mřížové parametry ostatních zbylých dvou fází byly fitovány v případě, že jejich difrakční čáry bylo možno v příslušných záznamech identifikovat. Při fitování záznamů bylo vyzkoušeno několik modelů lišících se jak počtem fitovaných parametrů, tak pořadím záznamů při sekvenčním fitování. Nicméně všechny výsledky Rietveldovy analýzy byly navzájem konzistentní. Rozdíly mezi těmito modely jsou pak např. vyjádřeny pomocí chybových úseček v Obr. 29 v hlavní části textu. Nejistoty získané v programu MAUD v rámci zkoušení jednotlivých fitovacích modelů pak byly přibližně řádově menší. Výsledné fity nejsou ideální, avšak i přes relativně vysoká R_{wp} čísla, lze z výsledků vyčíst trendy, které jsou uváděny v hlavní části textu.

Tab. P 1 Mřížové parametry a relativní pozice atomů získané Rietveldovou analýzou difrakční záznamu vzorku Fe100.

Název	Ion	Okupance	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>
Fe1_Fe ²⁺	Fe ²⁺	1	0.25	0.25	0	1
Fe2_Fe ²⁺	Fe ²⁺	1	0	0	0.25	1
C1_C	C	1	0.25	0.75	0.041	1
C2_C	C	1	0	0.5	0.291	1
O1_O ²⁻	O ²⁻	1	0.249(1)	1.046(2)	0.086(1)	1
O2_O ²⁻	O ²⁻	1	0.012(1)	0.695(2)	0.323(1)	1
O3_O ²⁻	O ²⁻	1	0.438(1)	0.292(2)	0	1
O4_O ²⁻	O ²⁻	1	0.145(1)	0	0.25	1

Mřížové parametry: $a = 12.533(1)$ Å, $b = 5.551(1)$ Å, $c = 15.434(2)$ Å

Číslo prostorové grupy: 66

Prostorová grupa: *Cccm*

Tab. P 2 Mřížové parametry a relativní pozice atomů získané Rietveldovou analýzou difrakční záznamu vzorku Cu100. Relativní pozice atomů O3_O, O4_O a C2_C byly svázány s pozicemi O1_O, O2_O a C1_C, způsobem popsaným v publikaci Christensen et al.^[21]

Název	Ion	Okupance	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>
Cu1_Cu	Cu ²⁺	0.5	0	0	0	1
O1_O	O ²⁻	1	0.112(1)	0.130(1)	0.695(2)	1
O2_O	O ²⁻	1	0.217(1)	0.175(1)	0.393(3)	1
C1_C	C	1	0.064(2)	0.038(2)	0.524(5)	1
Cu2_Cu	Cu ²⁺	0.5	0	0	0.5	1
O3_O	O ²⁻	1	0.112	0.130	0.195	1
O4_O	O ²⁻	1	0.217	0.175	0.893	1
C2_C	C	1	0.064	0.038	1.024	1

Mřížové parametry: $a = 6.009(1) \text{ \AA}$, $b = 5.584(1) \text{ \AA}$, $c = 5.112(1) \text{ \AA}$, $\beta = 115.42(2)^\circ$

Číslo prostorové grupy: 14

Prostorová grupa: $P2_1/c$

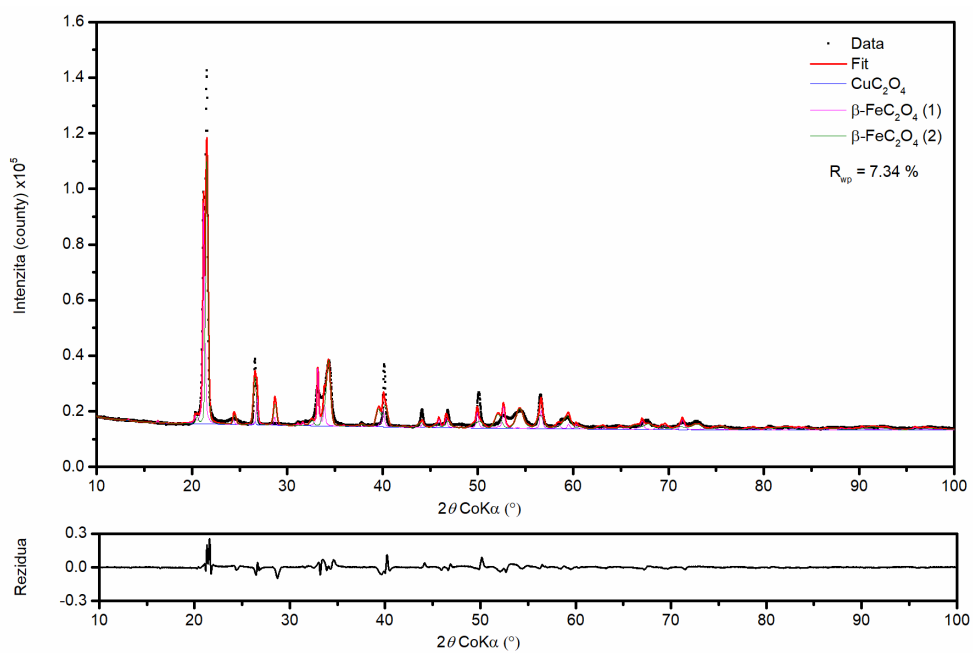
Tab. P 3 Mřížové parametry a relativní pozice atomů získané Rietveldovou analýzou difrakční záznamu vzorku Fe65Cu35.

Název	Ion	Okupance	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>
Fe1_Fe ²⁺	Fe ²⁺	1	0.249(1)	0.249(1)	0	1
Fe2_Fe ²⁺	Fe ²⁺	1	0	0	0.249(1)	1
C1_C	C	1	0.249(1)	0.749(1)	0.097(1)	1
C2_C	C	1	0	0.5	0.25(3)	1
O1_O ²⁻	O ²⁻	1	0.262(1)	0.897(2)	0.058(1)	1
O2_O ²⁻	O ²⁻	1	-0.016(1)	0.714(2)	0.333(1)	1
O3_O ²⁻	O ²⁻	1	0.433(1)	0.282(3)	0	1
O4_O ²⁻	O ²⁻	1	0.176(2)	0	0.25	1

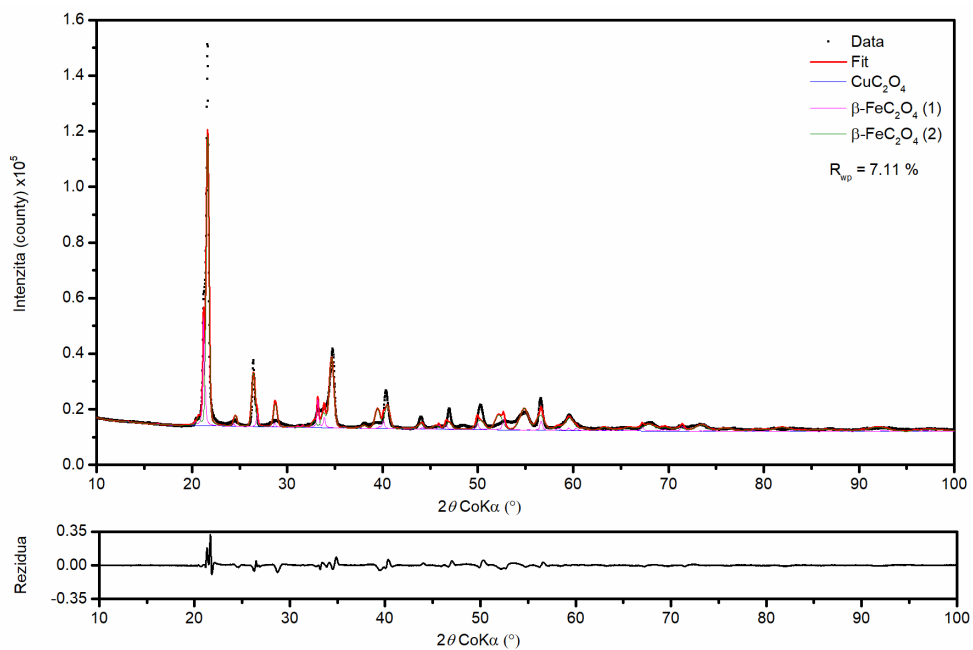
Mřížové parametry: $a = 11.929(2) \text{ \AA}$, $b = 5.439(1) \text{ \AA}$, $c = 15.695(4) \text{ \AA}$

Číslo prostorové grupy: 66

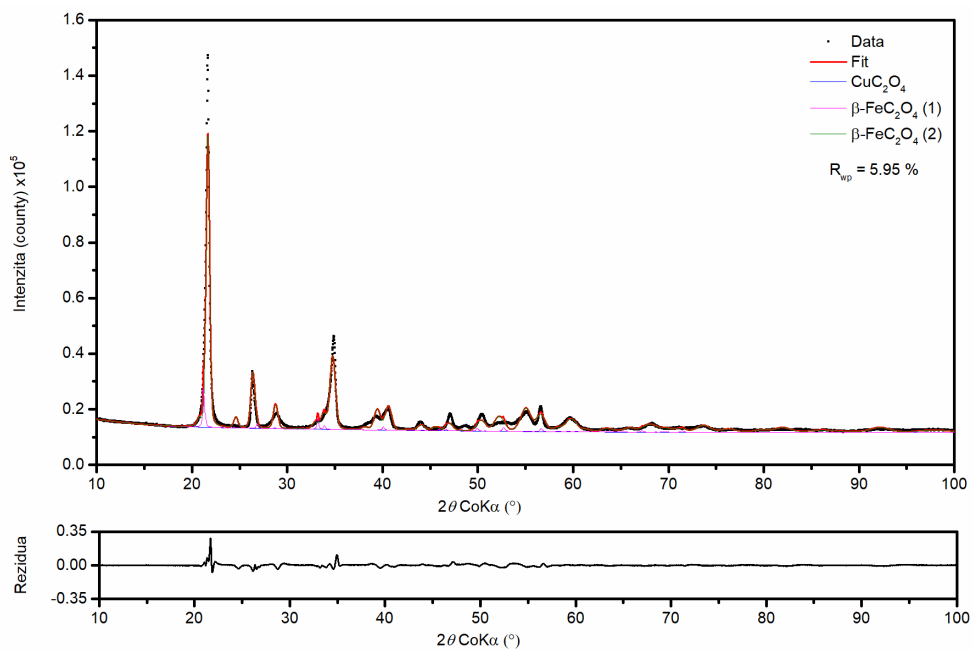
Prostorová grupa: Ccm



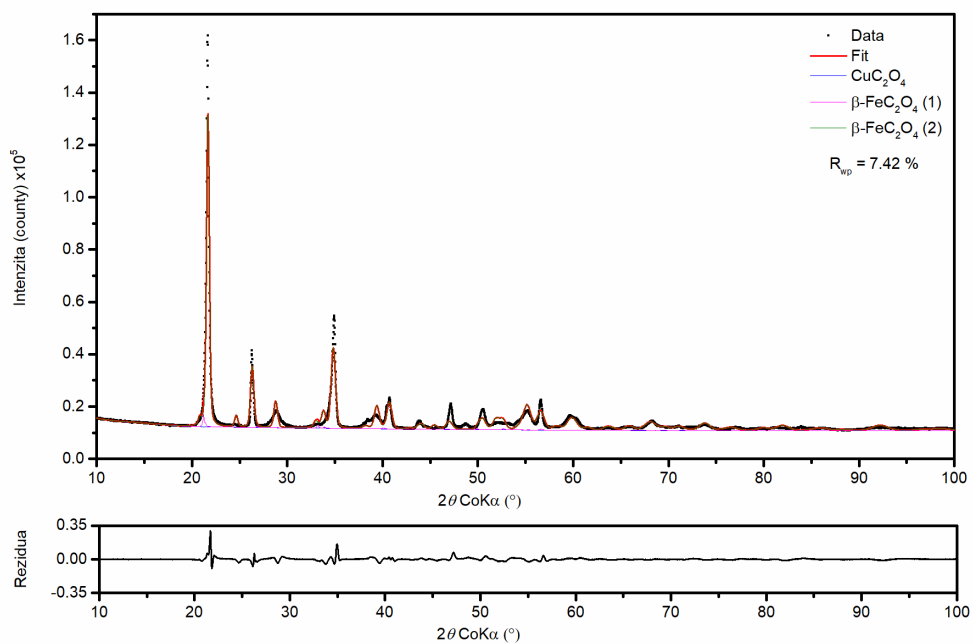
Obr. P 2 Difrakční záznam vzorku Fe90Cu10.



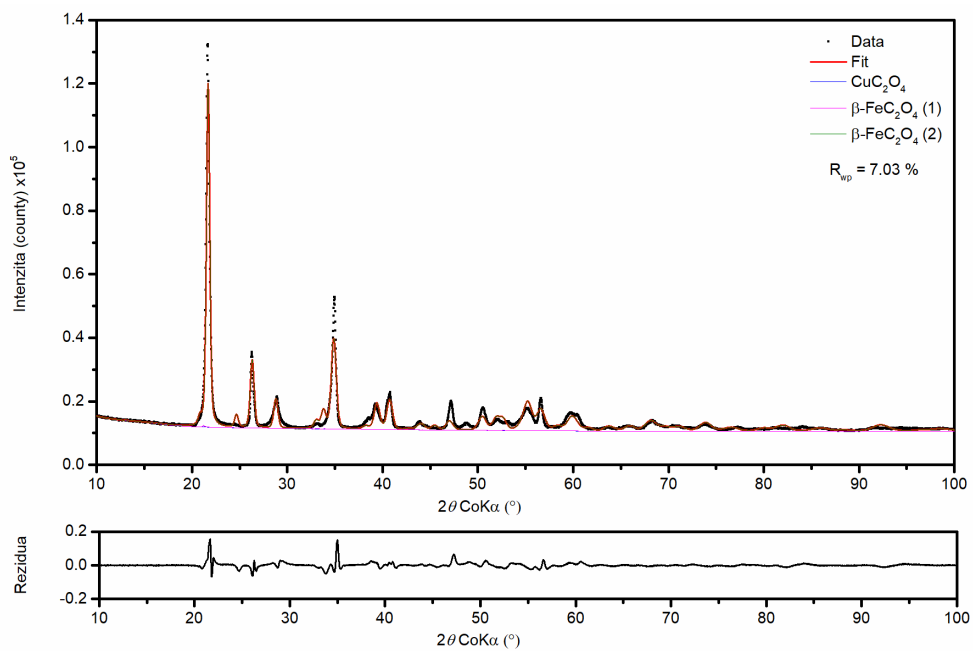
Obr. P 3 Difrakční záznam vzorku Fe80Cu20.



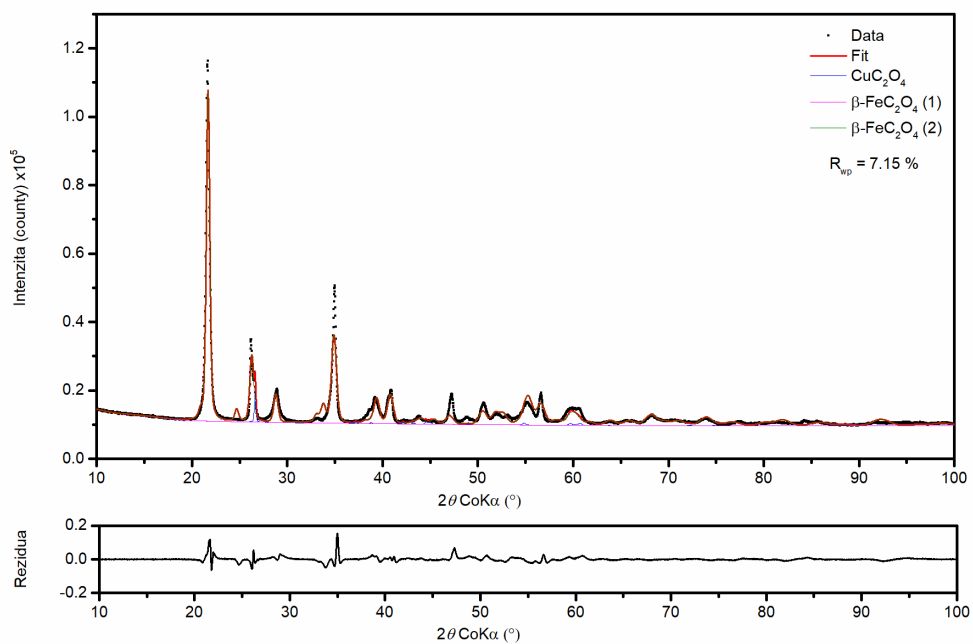
Obr. P 4 Difrakční záznam vzorku Fe75Cu25.



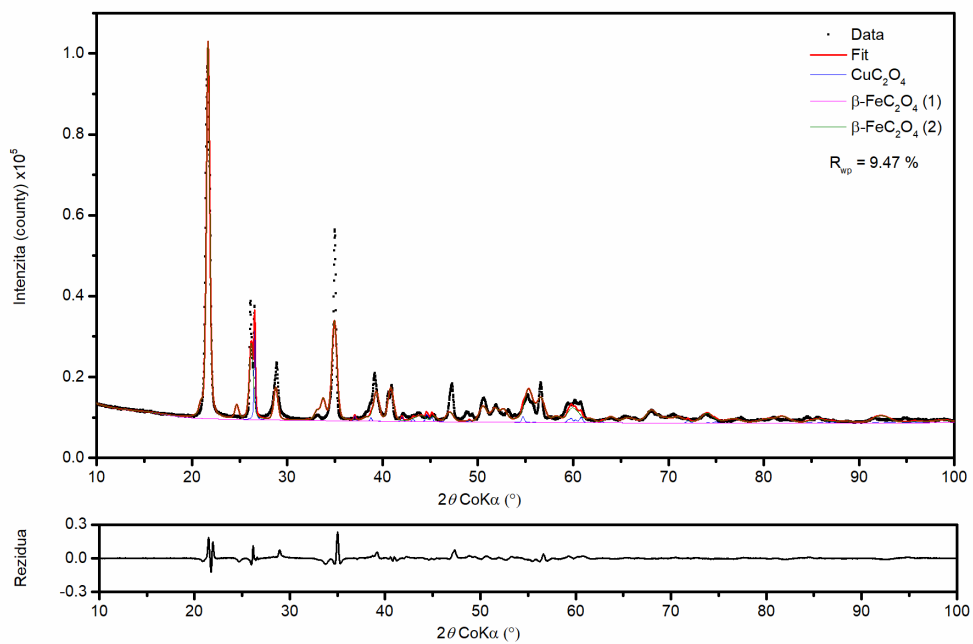
Obr. P 5 Difrakční záznam vzorku Fe70Cu30.



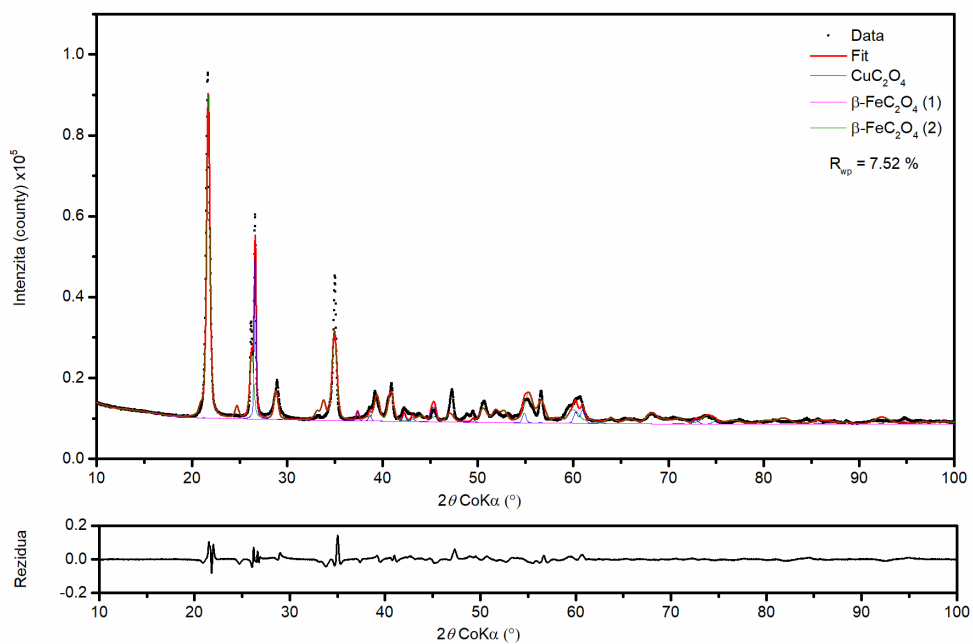
Obr. P 6 Difrakční záznam vzorku Fe65Cu35.



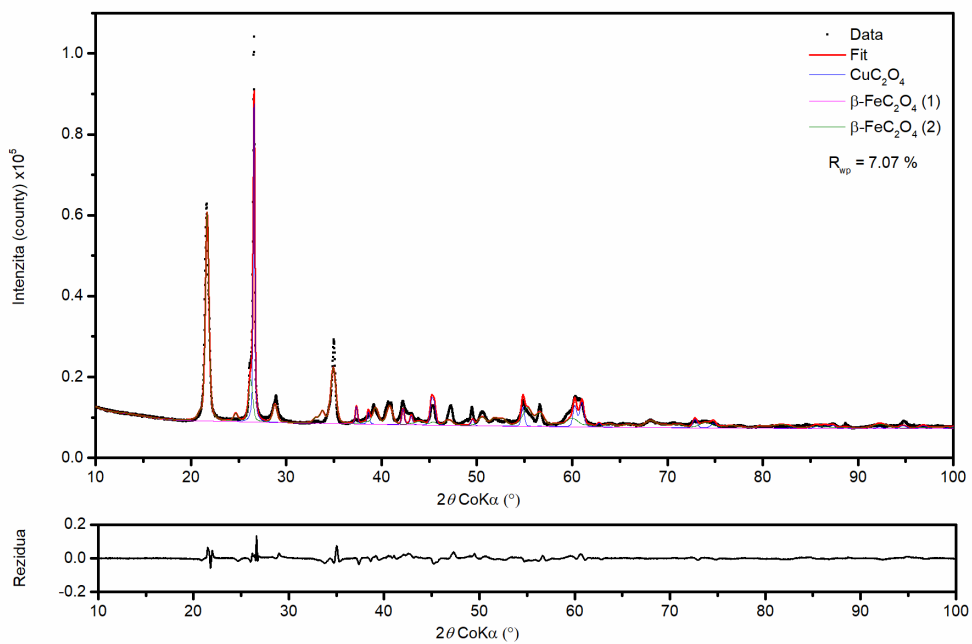
Obr. P 7 Difrakční záznam vzorku Fe60Cu40.



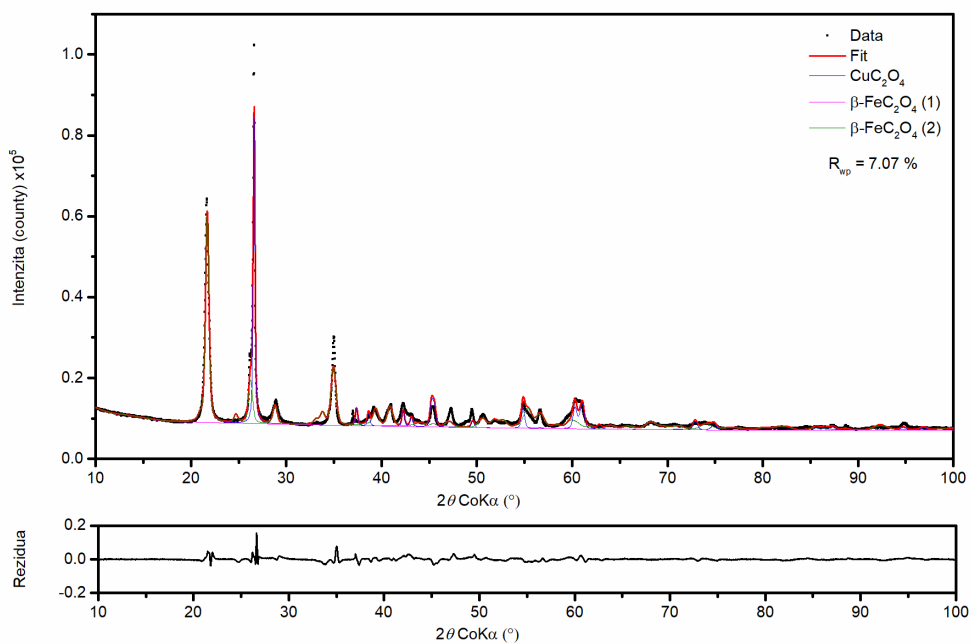
Obr. P 8 Difrakční záznam vzorku Fe55Cu45.



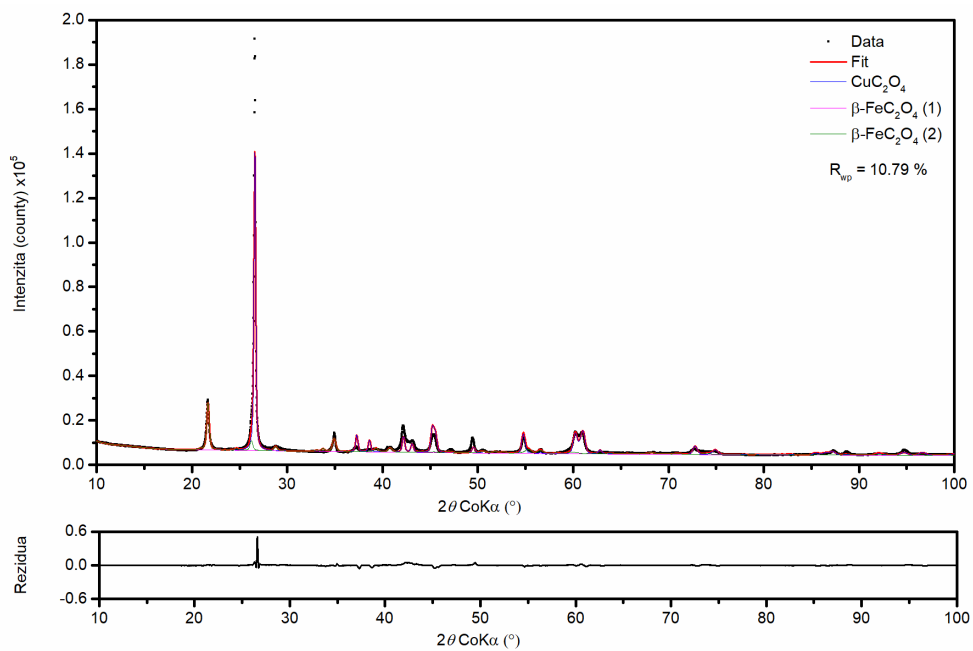
Obr. P 9 Difrakční záznam vzorku Fe50Cu50.



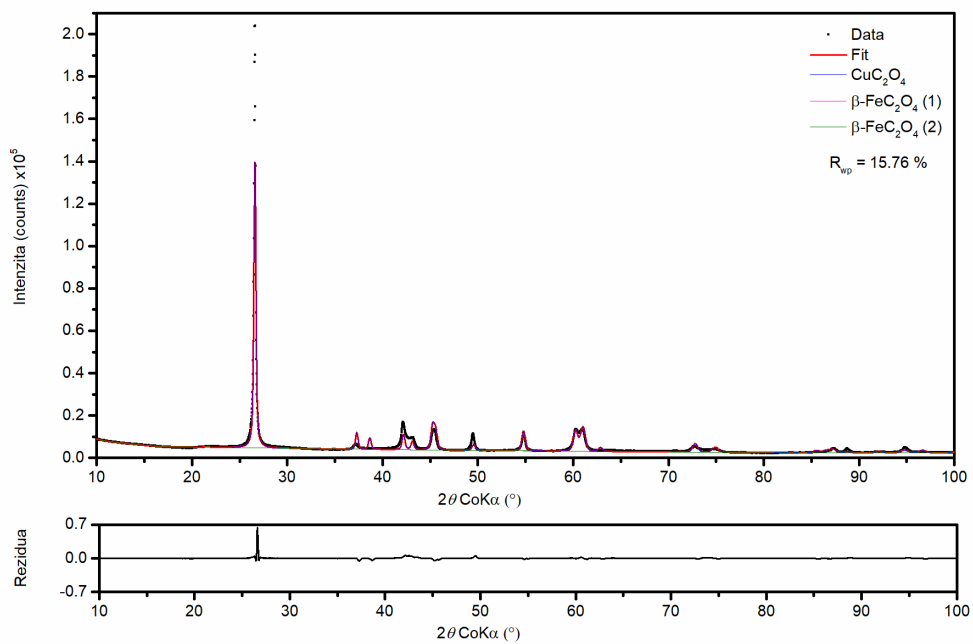
Obr. P 10 Difrakční záznam vzorku Fe45Cu55.



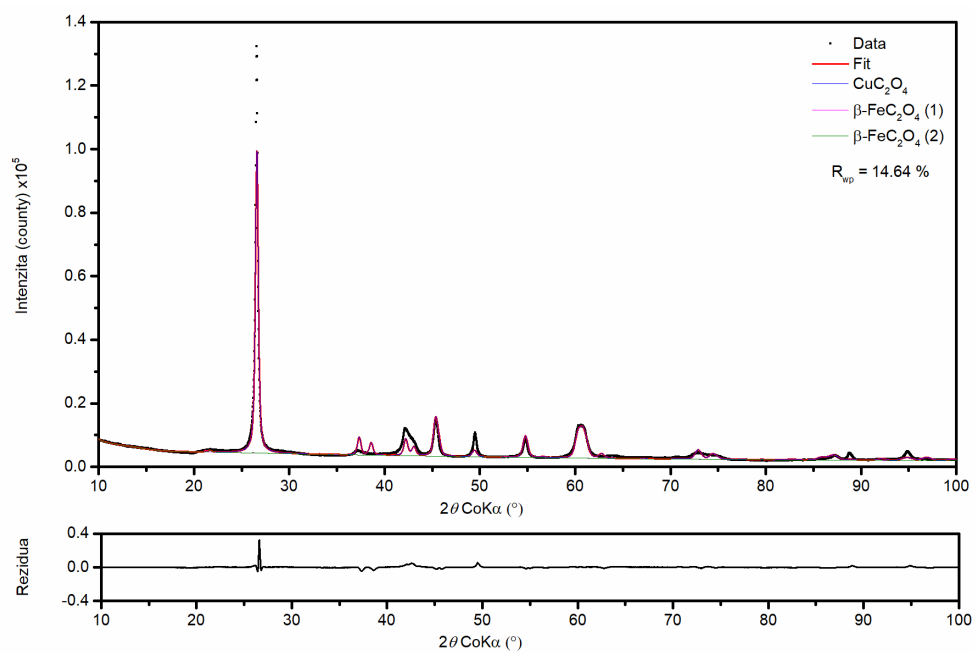
Obr. P 11 Difrakční záznam vzorku Fe40Cu60.



Obr. P 12 Difrakční záznam vzorku Fe₃₀Cu₇₀.

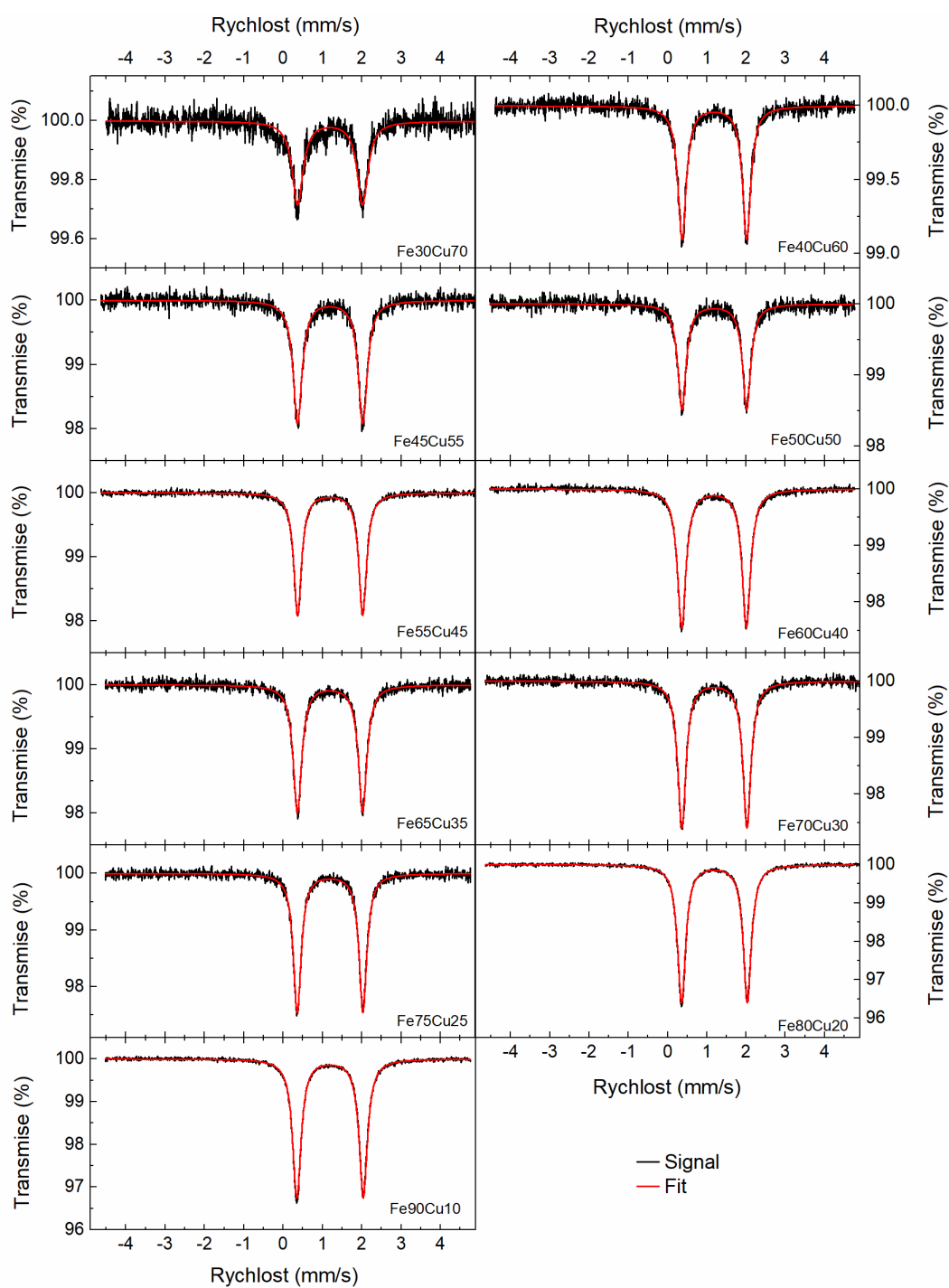


Obr. P 13 Difrakční záznam vzorku Fe₂₀Cu₈₀.



Obr. P 14 Difrakční záznam vzorku Fe₁₀Cu₉₀.

Příloha 4_Mössbauerova spektroskopie - Fe-Cu šťavelany

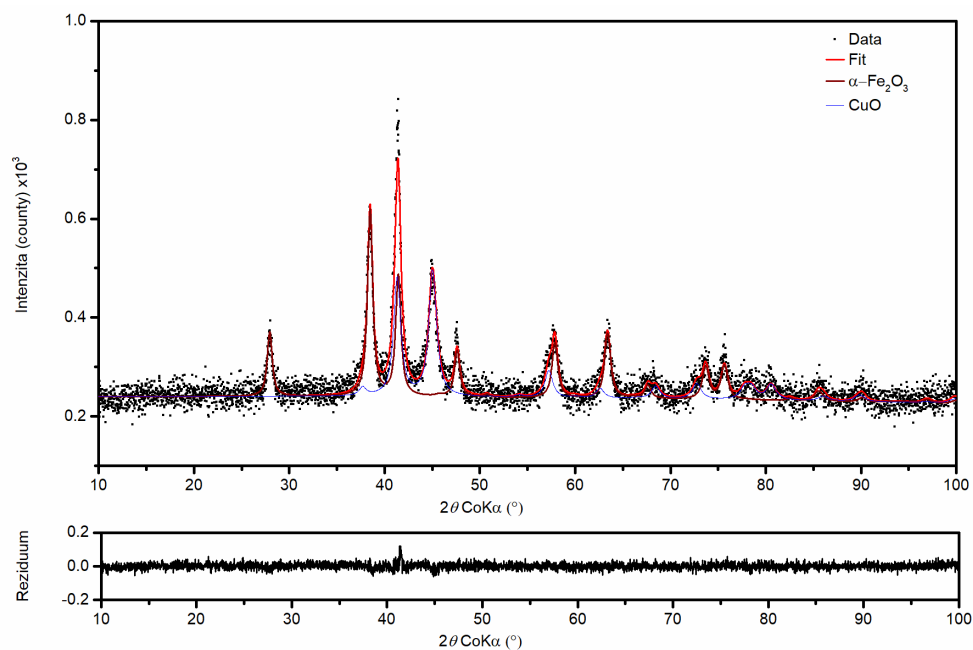


Obr. P 15 Mössbauerovská spektra Fe-Cu šťavelanů. Všechna spektra byla měřena při pokojové teplotě.

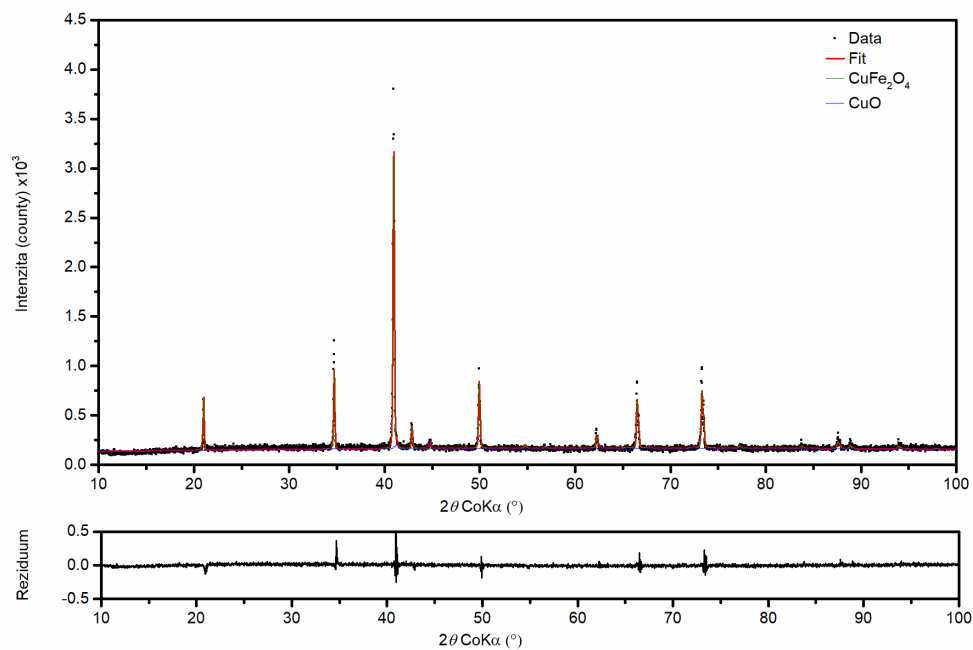
Tab. P 4 Hyperjemné parametry Fe-Cu šřavelanů.

Vzorek	$\delta \pm 0.01$ (mm/s)	$\Delta E_Q \pm 0.010$ (mm/s)	$\Gamma \pm 0.01$ (mm/s)
Fe30Cu70	1.19	1.650	0.33
Fe40Cu60	1.19	1.647	0.26
Fe45Cu55	1.19	1.657	0.27
Fe50Cu50	1.19	1.650	0.25
Fe55Cu45	1.19	1.654	0.23
Fe60Cu40	1.19	1.648	0.26
Fe65Cu35	1.19	1.658	0.26
Fe70Cu30	1.19	1.661	0.25
Fe75Cu25	1.19	1.671	0.24
Fe80Cu20	1.19	1.677	0.25
Fe90Cu10	1.19	1.689	0.26

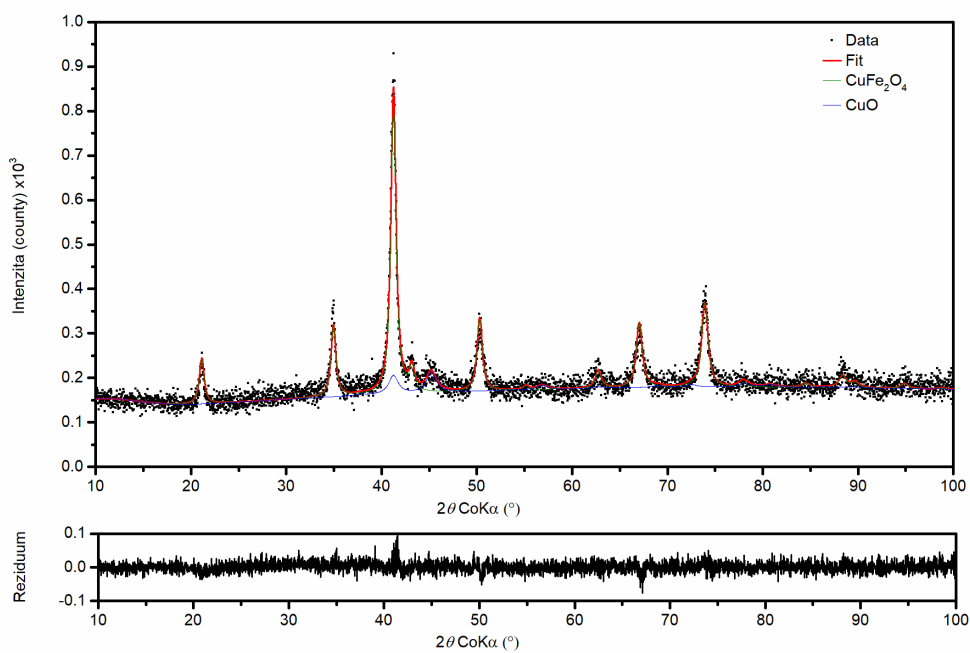
Příloha 5_Rietveldova analýza vybraných XRD záznamů z in-situ experimentů.



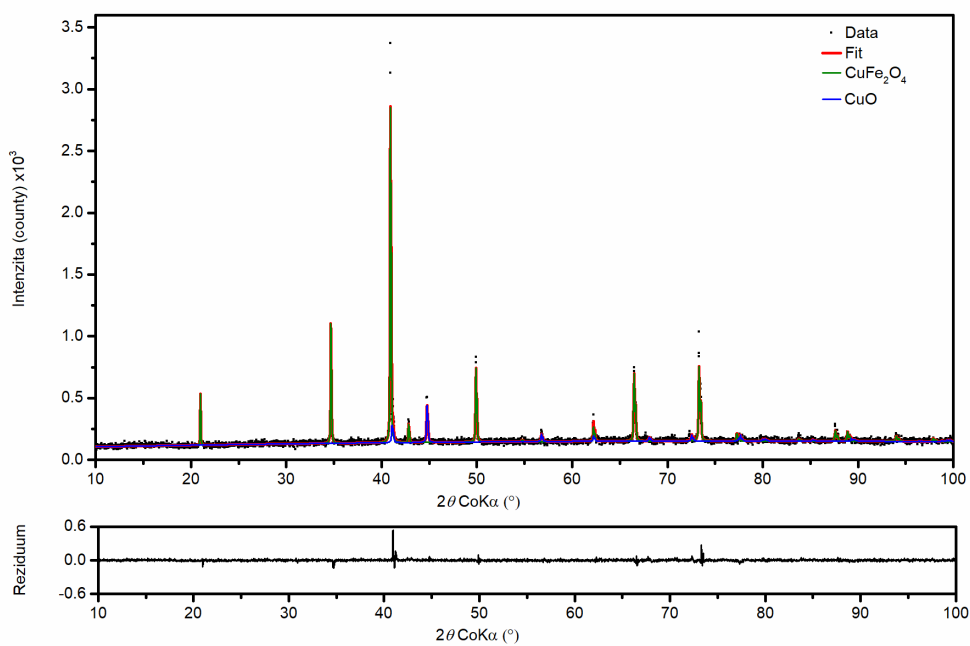
Obr. P 16 Rietveldova analýza difrakčního záznamu směsi šťavelanů při 360 °C in-situ v oxidační atmosféře.



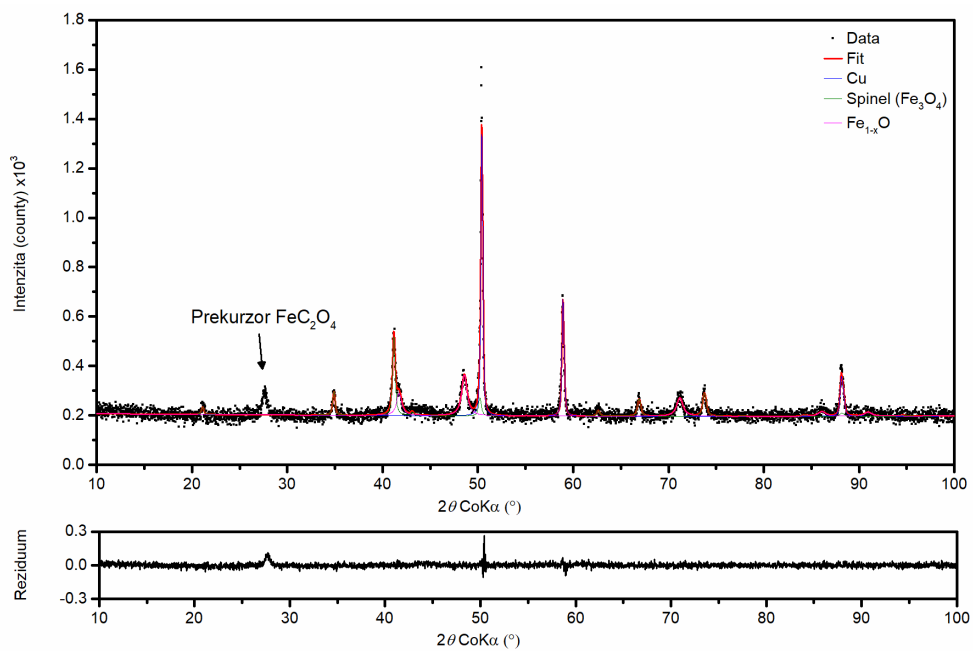
Obr. P 17 Rietveldova analýza difrakčního záznamu směsi šťavelanů při 900 °C in-situ v oxidační atmosféře.



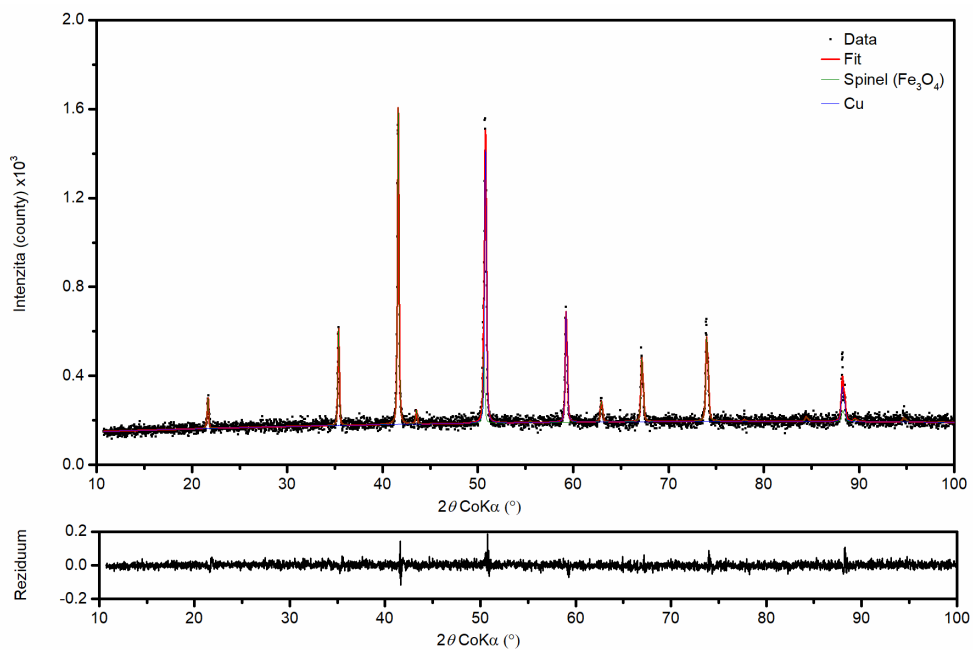
Obr. P 18 Rietveldova analýza difrakčního záznamu Fe₆₅Cu₃₅ při 470 °C in-situ v oxidační atmosféře.



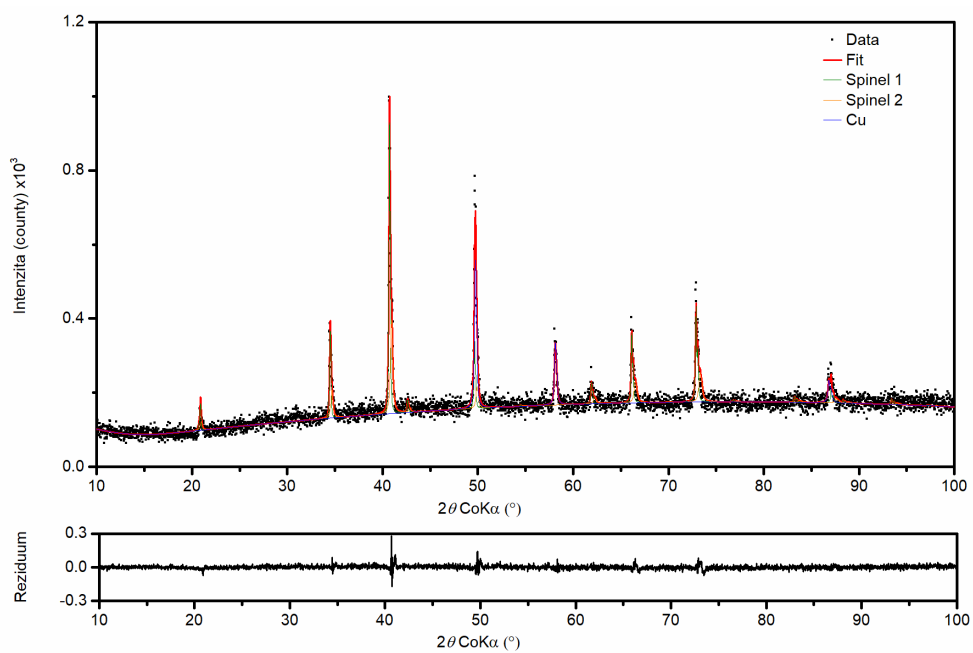
Obr. P 19 Rietveldova analýza difrakčního záznamu Fe₆₅Cu₃₅ při 900 °C in-situ v oxidační atmosféře.



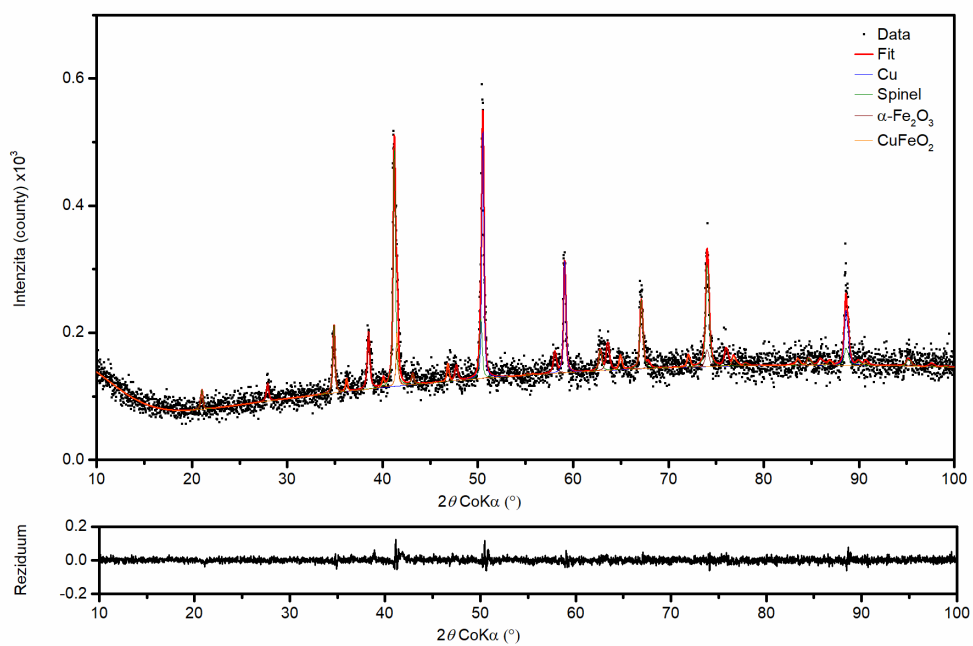
Obr. P 20 Rietveldova analýza difrakčního záznamu směsi šřavelanů při 350 °C in-situ v inertní atmosféře.



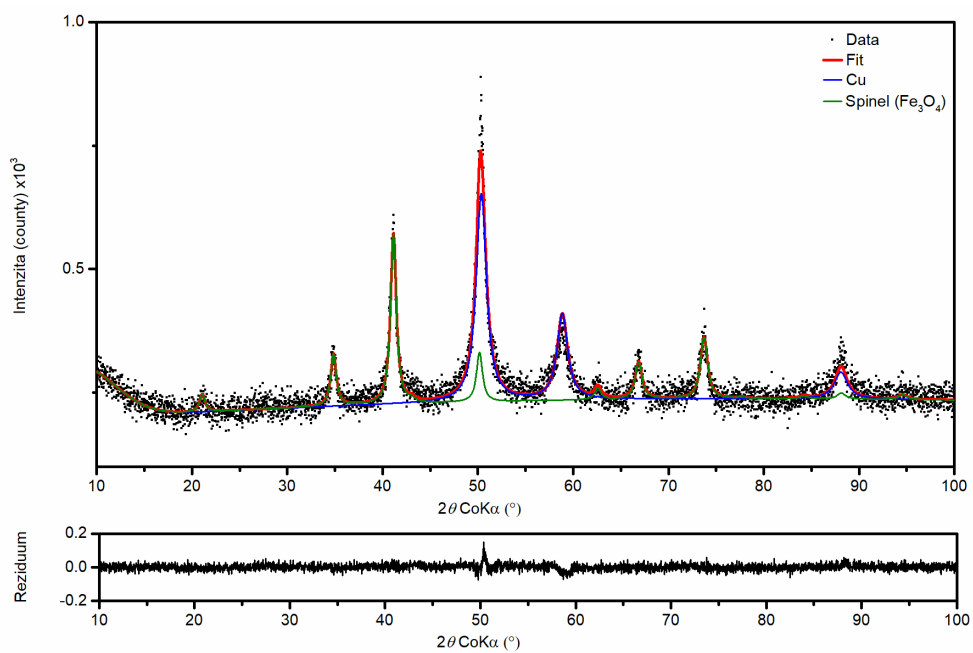
Obr. P 21 Rietveldova analýza difrakčního záznamu směsi šřavelanů při 600 °C in-situ v inertní atmosféře.



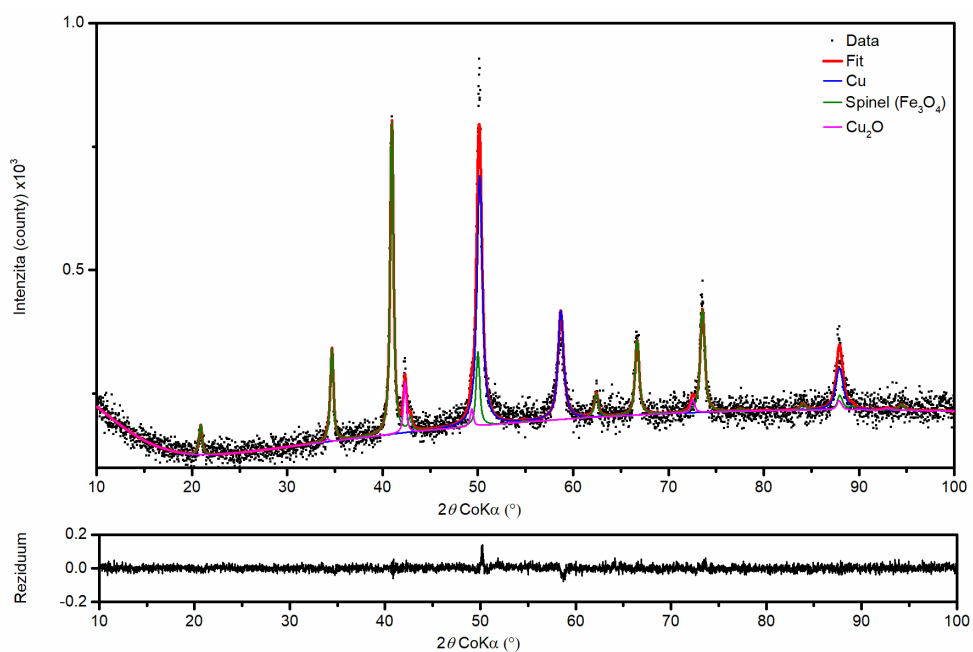
Obr. P 22 Rietveldova analýza difrakčního záznamu směsi šřavelanů při 900 °C in-situ v inertní atmosféře.



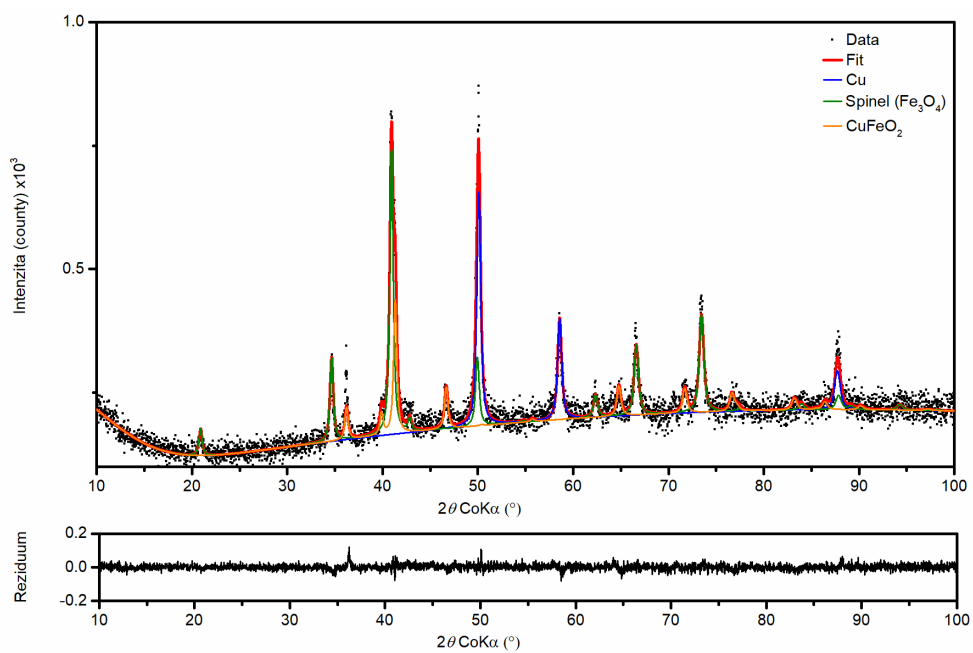
Obr. P 23 Rietveldova analýza difrakčního záznamu směsi šřavelanů při 30 °C po ukončení in-situ experimentu v inertní atmosféře.



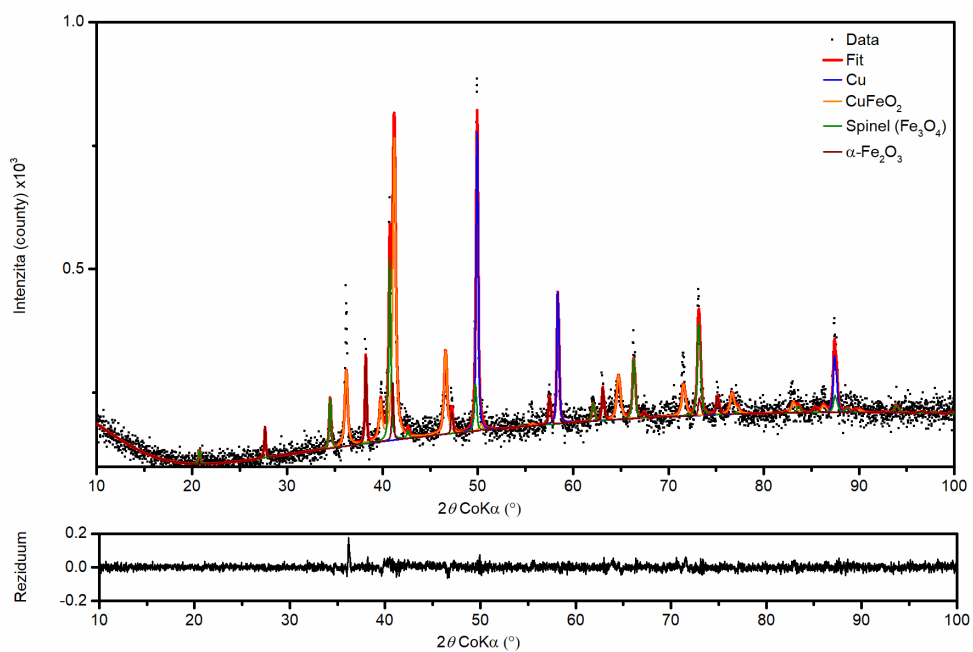
Obr. P 24 Rietveldova analýza difrakčního záznamu Fe₆₅Cu₃₅ při 310 °C in-situ v inertní atmosféře.



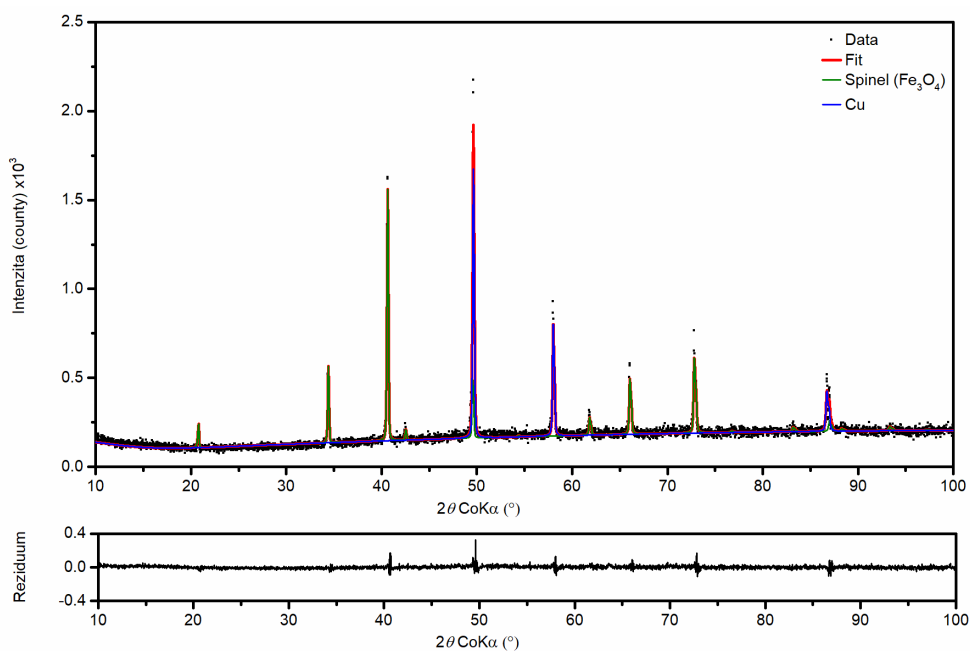
Obr. P 25 Rietveldova analýza difrakčního záznamu Fe₆₅Cu₃₅ při 390 °C in-situ v inertní atmosféře.



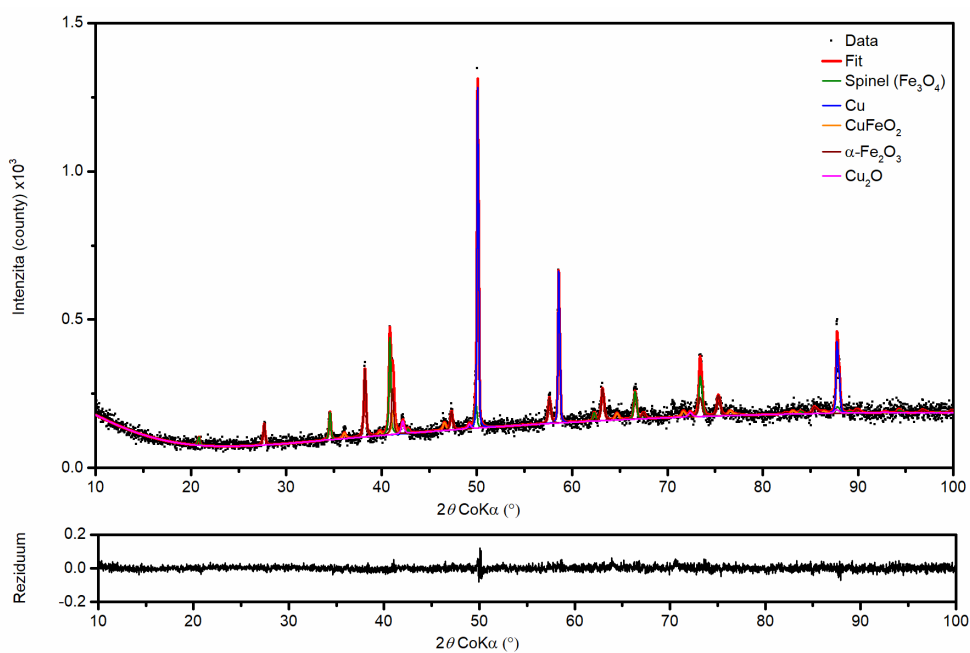
Obr. P 26 Rietveldova analýza difrakčního záznamu Fe₆₅Cu₃₅ při 470 °C in-situ v inertní atmosféře.



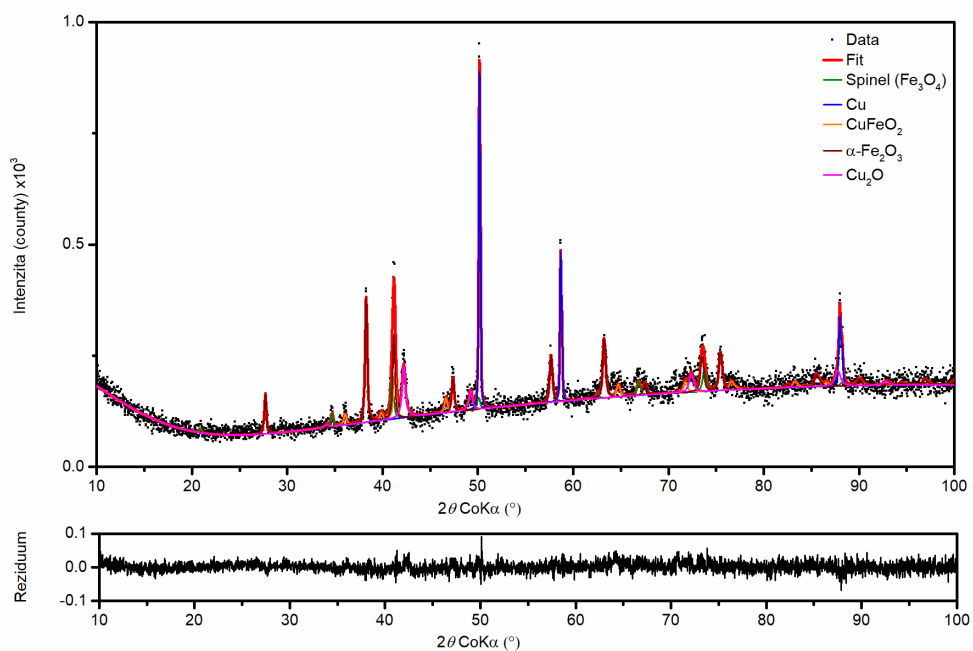
Obr. P 27 Rietveldova analýza difrakčního záznamu Fe₆₅Cu₃₅ při 600 °C in-situ v inertní atmosféře.



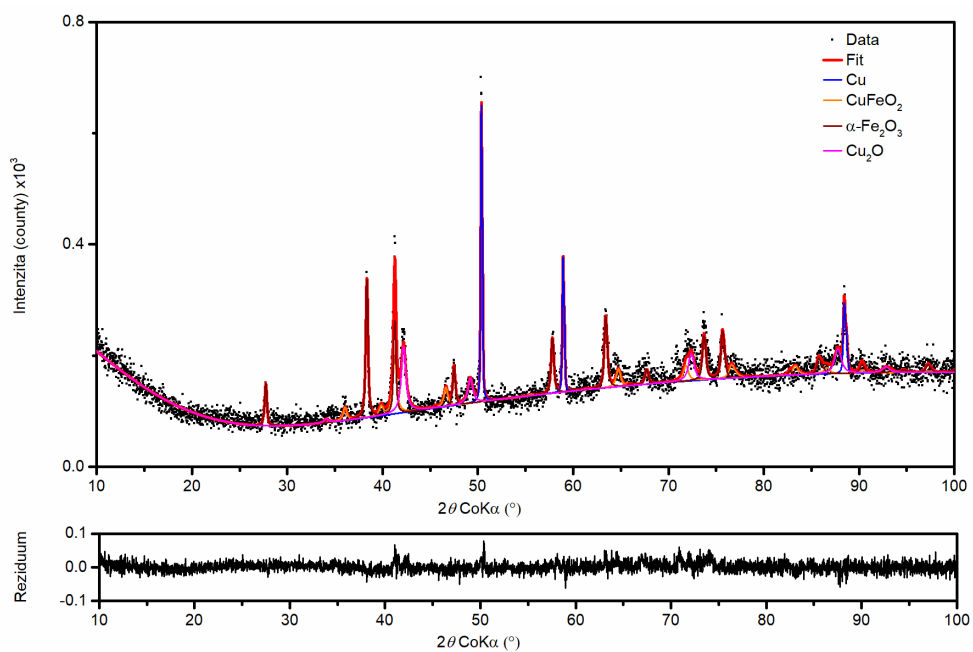
Obr. P 28 Rietveldova analýza difrakčního záznamu Fe65Cu35 při 900 °C in-situ v inertní atmosféře.



Obr. P 29 Rietveldova analýza difrakčního záznamu Fe65Cu35 při 400 °C (chladnutí) in-situ v inertní atmosféře.



Obr. P 30 Rietveldova analýza difrakčního záznamu Fe₆₅Cu₃₅ při 300 °C (chladnutí) in-situ v inertní atmosféře.



Obr. P 31 Rietveldova analýza difrakčního záznamu Fe₆₅Cu₃₅ při 30 °C po ukončení in-situ experimentu v inertní atmosféře.

Scientific paper

Preparation of Magnetite by Thermally Induced Decomposition of Ferrous Oxalate Dihydrate in the Combined Atmosphere

Josef Kopp,¹ Petr Novak,^{1,*} Josef Kaslik² and Jiri Pechousek¹¹Department of Experimental Physics, Faculty of Science, Palacký University, 17. listopadu 1192/12, 77 146 Olomouc, Czech Republic²Regional Centre of Advanced Technologies and Materials, Palacký University, Šlechtitelů 27, 783 71 Olomouc, Czech Republic

* Corresponding author: E-mail: petr.novak@upol.cz

Received: 01-04-2019

Abstract

This study presents an investigation of thermal decomposition of ferrous oxalate dihydrate in the combined atmosphere of inert and conversion gases to find an optimal route for a simple magnetite preparation. Homogenized precursor was isothermally treated inside the stainless-steel cells at 8 equidistant temperatures ranging from 300 to 650 °C for 1, 6, and 12 hours. The enclosure of samples inside the cells with the combined atmosphere eliminates the necessity of the inert gas to flow over the treated samples. Structural, magnetic, and morphological aspects of the prepared materials were examined by the combination of experimental techniques, such as Mössbauer spectroscopy, X-ray powder diffraction, and scanning electron microscopy.

Keywords: Mössbauer spectroscopy; XRD; maghemite/magnetite mixture.

1. Introduction

Magnetite is a form of an iron oxide, which finds numerous applications in the fields of materials science, information storage, medicine^{1,2} or catalysis (e.g. hydrogenation of CO₂,³ and water gas shift reaction⁴). Since the boom of nanotechnology, the synthesis of magnetite in the form of nanoparticles have been discussed in many studies.^{5–11} Among the methods reported the thermally induced solid state synthesis represents a facile and cost effective method for preparation of iron oxides in the size of nanometres.^{12,13}

Ferrous oxalate dihydrate is considered being a versatile precursor for iron oxides preparation. It is a metal organic mineral whose thermal decomposition leads to various forms of oxide, both pure or mixtures.¹⁴ The individual transformation routes of FeC₂O₄ · 2H₂O are influenced by many experimental conditions, but the composition of reaction atmosphere, temperature and time of calcination process are among the most important ones. For example, Zhou et al.¹⁵ reported the use of different reaction atmospheres to prepare rod-like particles composed of different forms of iron oxides.

The thermal decomposition of ferrous oxalate dihydrate in oxygen rich atmosphere (e.g., in air) has been reported in many studies.^{16–24} If the FeC₂O₄ · 2H₂O is decomposed in air, the reaction is straight-forward and proceeds in two consecutive steps. It was shown that these two steps (endo + exothermal) partially overlap in differential thermal analysis (DTA) in the range up to 450 °C.¹⁹ Firstly, approximately at 180 °C the water evaporates from the crystals; and then the anhydrous ferrous oxalate decomposes to iron oxides. At the temperature of 210 °C the amorphous ferric oxide is formed.^{25,26} With increased temperature and prolonged calcination, the amorphous ferric oxide transforms to hematite, which is the final product of the reaction.²⁵ It is also possible to obtain hematite in mixture with maghemite by employing specific reaction conditions, for example, changing the thickness of the precursor layer and the annealing temperature, which allows to control the hematite/maghemite ratio.¹⁹ Nanoparticles prepared in a such simple way were reported to have the superior catalytic activity in degradation of hydrogen peroxide.^{16,27} In addition, Rao et al.²⁸ reported an occurrence of the maghemite in the composition of the final decomposition product if the

reaction atmosphere contained a significant amount of moisture.

Another decomposition process was reported to take place under the inert atmosphere (e.g., nitrogen or argon).^{23,29–33} The differential thermal analysis (DTA) of this process generally show two major events in the range up to 450 °C, which are well separated and both of them are endothermic.²⁹ The first event corresponds to the evaporation of water molecules (180 °C), while the other one, a large asymmetric peak that starts at approximately 320–350 °C, is attributed to the decomposition of oxalate group and the formation of oxides. One of the generally accepted decomposition mechanisms assumes that the anhydrous ferrous oxalate decomposes to wüstite, which immediately transforms to magnetite and α -iron, due to its instability under 570 °C.³¹ However, the experimental confirmation of this mechanism is still required, as the formation of wüstite phase has never been observed directly. This mechanism was indirectly supported by the findings in studies^{31–33} which identified magnetite and α -iron as major and minor phases of the final product at the temperature up to 550 °C. Another accepted mechanism³⁴ assumes that the anhydrous oxalate decomposes directly to ultra-fine magnetite particles with no wüstite intermediate. The two Mössbauer spectroscopy investigations^{35,36} of thermal decomposition of ferrous oxalate dihydrate in the inert atmosphere did not exhibit any formation of α -iron, although the experiments as well as Mössbauer measurements were performed inside the glass tube, which prevented the oxidation of small particles of α -iron.³⁶ Nevertheless, some authors^{15,37} reported completely different composition of the decomposition product in the inert atmosphere. For example, hematite was determined as a major phase of the decomposition in nitrogen at 440 °C in the study of Mohamed et al.³⁷ In addition, Zhou et al.¹⁵ reported that the maghemite was the only decomposition product after treating the sample at 400 °C for 2 h in nitrogen atmosphere.

A unique study of iron oxalate's decomposition in the atmosphere of its conversion gases was reported by Hermanek et al.,³⁴ in which both Mössbauer spectroscopy and XRD were used to determine the composition of the samples. The magnetite was reported to be the main product of the thermal decomposition in the temperature range between 400–550 °C. In contrast to Hermanek et al.,³⁴ the pure magnetite was obtained in three other studies,^{15,38,39} which reported the decomposition of ferrous oxalate dihydrate in the atmosphere of its conversion gases as a very facile method of magnetite preparation. In each of these studies the ferrous oxalate was reported to be sealed inside a container and then calcined for a certain period.

Being aware of the discrepancies concerning the possible contamination of magnetite by other iron phases, in this work we present a systematic study of thermal decomposition of ferrous oxalate in the combined atmosphere of inert and conversion gases to find an optimal synthetic route for magnetite preparation. The usage of

conversion gases eliminates the necessity of the inert gas to flow through the furnace thus simplifying the magnetite synthesis process. All the samples were prepared inside the stainless-steel cells. To eliminate the possible effects of residual oxygen on the sample composition, the cells were sealed inside the box with nitrogen atmosphere. The composition and properties of the decomposition products were studied by Mössbauer spectroscopy and XRD.

2. Experimental Section

2.1. Chemicals

Ferrous Oxalate Dihydrate (500 g) supplied by Sigma Aldrich was utilized for all the experiments.

2.2. Synthesis

The ferrous oxalate dihydrate (Sigma Aldrich) was homogenized in the ceramic mortar for 5 minutes. This process was accompanied by a visible change in the material colour. Approximately 100 mg of homogenized material was enclosed inside each of the prepared sealable stainless-steel cells. The filling of the cells was conducted inside the box with a controlled atmosphere (nitrogen). Once filled and sealed, the cells were put inside the high-temperature laboratory furnace LAC LE/05 with HP40 controller. The decomposition of ferrous oxalate dihydrate and the subsequent formation of magnetite were observed at 8 equidistant temperature steps from 300 °C to 650 °C (one step each 50 °C). The temperature range was chosen in accordance with the previous thermogravimetric analysis (TGA) or DTA studies performed on the ferrous oxalate dihydrate.^{23,28,31–34} In addition, the samples were calcinated during 3 different time intervals: 1, 6 and 12 hours, for each of the temperature steps, to study the influence of calcination time on properties of the prepared samples. Overall, twenty-four samples with the different temperature and time combinations were prepared. The temperature was measured by both in-built thermometer of the furnace and by an external thermocouple situated in the same place as the sample cell.

2.3. Characterization

Transmission ⁵⁷Fe Mössbauer spectra of the studied samples were measured at room temperature using the MS2007 Mössbauer spectrometer based on virtual instrumentation technique.^{40,41} Constant acceleration mode and ⁵⁷Co(Rh) source were employed. The Mössbauer spectra were processed by use of MossWinn software program.⁴² The isomer shift values were referred to the value of an α -Fe foil sample at room temperature.

All the X-ray diffraction (XRD) patterns were measured by use of the X'PertPRO MPD diffractometer (Malvern Panalytical, Ltd) in the Bragg–Brentano geometry

equipped with a Co X-ray tube (iron filtered Co K α radiation: $\lambda = 0.178901$ nm), programmable divergence and diffracted beam anti-scatter slits and a fast X'Celerator detector. The patterns were recorded in the 2θ range of 5–120° (2θ resolution of 0.017°) at room temperature. Line positions determination and instrumental line broadening evaluation were carried out using commercially available standards SRM640 (Si) and SRM660 (LaB $_6$) from the NIST (National Institute of Standard and Technologies). High Score Plus software in conjunction with the PDF-4+ and ICSD databases was employed for crystalline phase identification and Rietveld refinement.

The Scanning electron microscopy (SEM) images were recorded by employing the Scanning electron microscope VEGA3 LMU equipped with Everhart-Thornley type secondary electron detector (TESCAN, Brno, Czech Republic). The accelerating voltage was set to 30 kV. The pressure inside the chamber during the measurements was decreased to 10^{-2} Pa using an in-built rotary vacuum pump.

3. Results and Discussion

Before starting, the calcination of homogenized ferrous oxalate dihydrate precursor a portion of it was examined by room temperature Mössbauer spectroscopy. The acquired spectrum exhibited a symmetrical doublet with an isomer shift of $\delta = 1.19$ mm/s and quadrupole splitting of $\Delta E_Q = 1.72$ mm/s. Both the spectrum shape and the parameter values are typical for ferrous oxalate dihydrate.^{23,34} The results obtained by XRD and Mössbauer spectroscopy of all 24 prepared samples are presented below. The individual samples are presented within the series, where each of them was prepared at different temperature (8 series, 3 samples each). All the samples were labelled T x H y , where x stands for temperature in °C and y stands for calcination time in hours. The complete list of obtained XRD and Mössbauer results is shown in Table 1. and Table 2., respectively.

3. 1. The T300 Series

The calcination of the first series of samples was conducted at 300 °C (i.e., T300 series). The Mössbauer spectrum of the first sample T300H1 showed an asymmetrical doublet composed of two components. The first one, forming most of the spectrum, was a doublet with hyperfine parameters of $\delta = 1.19$ mm/s and $\Delta E_Q = 2.03$ mm/s that could be assigned to anhydrous ferrous oxalate. In comparison with its hydrated counterpart, the quadrupole splitting was slightly higher, possibly because of the increased asymmetry of the electric field in the surroundings of the iron cations, which was caused by the missing water molecules. The ferrous oxalate doublet formed most of the MS spectrum. The other component was small, singlet resembling doublet with an isomer shift of $\delta = 0.33$ mm/s and quadrupole splitting of $\Delta E_Q = 0.45$ mm/s. It possibly originated from the presence of amor-

phous iron oxide or superparamagnetic magnetite. The similar doublet was also observed by Hermanek et al.,³⁴ who identified the doublet as a superparamagnetic magnetite based on low temperature Mössbauer spectroscopy measurements in magnetic field. Due to relative similarity of the observed components we could suggest that the doublet was a superparamagnetic magnetite (SP). The relative area of the smaller doublet component was around 7 %. The other two samples of the series were comparable in the sample composition to the first one. The gradual increase up to 13 % in the relative area corresponding to the smaller doublet was observed in the second sample T300H6. Then, in the third sample, it dropped to 8 %. However, another component or components, which have the magnetic field, could be observed in a form of small distortions in the background (see Figure 1.) taking roughly 10 % of the relative area. This component or components could be small particles of crystalline magnetite, but they were too small to specify their nature. As it was expected, the calcination of ferrous oxalate at 300 °C did not result in a complete decomposition of the precursor, but some minor part of it was transformed.

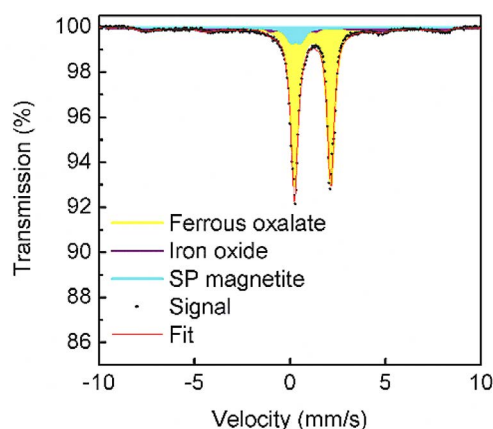


Figure 1. Mössbauer spectrum of T300H12.

3. 2. The T350 Series.

The temperature 350 °C used for calcination of the samples of the second series T350 fits well inside the range of the second DTA peak as it was reported in previous works, e.g.^{31–33} The T350 series showed a gradual decomposition of anhydrous ferrous oxalate and formation of crystalline oxides. The Mössbauer spectra of all the three samples of the series exhibited the combination of a doublet and three sextets. The doublet could be again assigned to the remains of the precursor in the sample. Two new sextets were recognised to belong to two different cation sites (i.e., octahedral (O) and tetrahedral (T)) of a spinel structure of magnetite. The last sextet was ascribed to maghemite, whose presence in the spectra was probably the product of oxidation of nano-sized magnetite, which occurred after the sample cells were opened and the mate-

rial located inside was exposed to ambient atmosphere. The presence of maghemite in the spectra explains the ratio between the two left-most spectral lines. To distinguish the mixture of magnetite and maghemite from non-stoichiometric magnetite based on Mössbauer spectra is generally very difficult.⁴³ To fit all three sextet components, hyperfine parameters of magnetite sub-spectra were allowed to oscillate in a small interval around the fixed previously reported values.⁴⁴ Generally, the maghemite spectra compose of two very similar sextets.⁴⁴ To simplify the overall fit, maghemite was fitted by only one sextet whose hyperfine parameter values could belong only to an interval where the lower and upper limits were chosen to comply with the hyperfine parameters of both maghemite sub-spectra.⁴⁴ Moreover, the ratio between the O and T sites of magnetite was firmly fixed at 2:1. The described approach was also employed for all the remaining series. The obtained hyperfine parameters of the samples are shown in Table 2. Compared with T300 series no superparamagnetic magnetite was detected in any of the T350 samples. In contrast with our results, Hermanek et al.³⁴ reported that at 363 °C the doublet of superparamagnetic magnetite formed about 30 % of their Mössbauer spectrum area. Discrepancies could be explained by the absence of the prolonged calcination process in the study.³⁴ The evaluation of diffraction patterns of the samples of both T300 and T350 series could be done from qualitative point of view. Although quantitative analysis was also employed for evaluation of all other diffraction patterns, the lack of suitable available patterns with different grade of iron oxalate dihydrate decomposition disabled quantification in this case. Nevertheless, the diffraction patterns displayed relatively broad peaks that could be qualitatively ascribed to anhydrous ferrous oxalate and magnetite. It was observed that the weight ratio of magnetite to oxalate increased with longer calcination and was higher for all the samples in the T350 series compared to the samples of T300 series. By evaluation of both Mössbauer and XRD data of the T350 series, the temperature 350 °C seemed

sufficient for decomposition of the majority of ferrous oxalate and subsequent formation of iron oxides. However, even after 12 h of calcination a part of the precursor remained undecomposed.

3. 3. The T400 Series

Regarding the third series, after heating up to 400 °C and treating the sample for 1 hour, i.e. sample T400H1, the product did not exhibit any traces of the precursor probably because the whole of the oxalate had been decomposed already. Employing the approach described above, Mössbauer spectrum of the sample T400H1 displayed three partially overlapping sextets that could be assigned to a contribution of Fe^{3+} and $\text{Fe}^{2,5+}$ cations in tetrahedral (T) and octahedral (O) sites of magnetite and maghemite. Based on the XRD analysis four additional sextets were fitted in Mössbauer spectrum and ascribed to iron carbides. Three sextets were assigned the three different sites of iron nuclei in the structure of Hagg's carbide (Fe_5C_2) whereas the fourth sextet was assigned to cementite (Fe_3C). Fitting such small sub-spectra into an overall fit the hyperfine parameters values of sextets corresponding to carbides were strictly fixed to the values previously reported by Malina et al.⁴⁵ Although the inclusion of the carbides sub-spectra into the overall fit was based strictly on the XRD analysis, the carbide sub-spectra corresponded well with the distortions in the background of the spectra e.g. T400H1 spectrum (Figure 2.).

The obtained XRD pattern of T400H1 agreed with the acquired Mössbauer data. Apart from the diffraction peaks that could be assigned to the spinel-structured iron oxide, a small amount of cementite (2.4 wt.%) and Hagg's carbide, (2.0 wt.%) were detected. Moreover, three additional small diffraction peaks could be observed at 17° , 28° and $31^\circ 2\theta$ for the sample T400H1. Although some authors¹⁵ reported these peaks to be an unambiguous sign of maghemite, they might represent a reduction in crystal symmetry of cubic spinel structure driven by partial ordering of vacancies, which is also generated by magnetite non-stoichiometry.

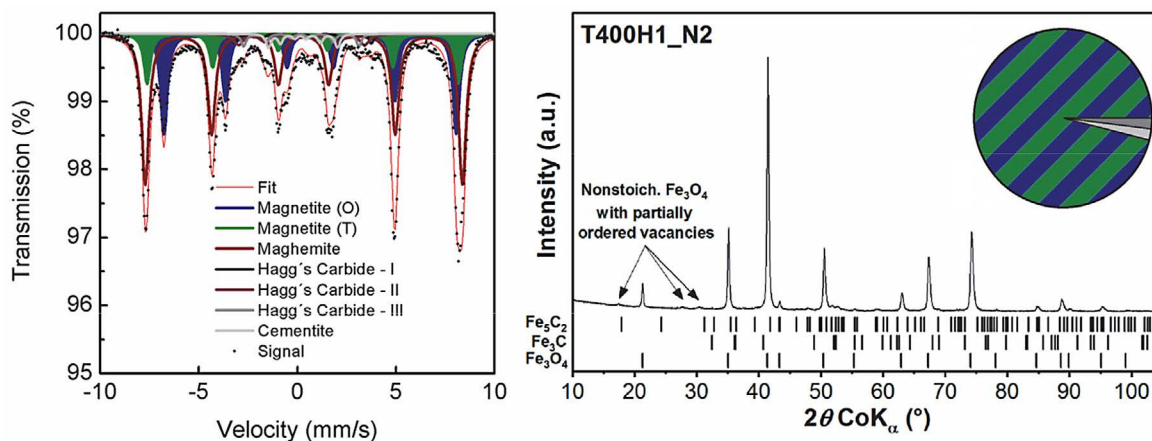


Figure 2. Mössbauer and XRD data of sample T400H1.

Table 1. XRD parameters of the measured samples.

Sample	Magnetite/Maghemitite		α -iron		Cementite		Hagg's carbide		Wüstite		
	a [Å]	w [%]	MCL [nm]	w [%]	MCL [nm]	w [%]	MCL [nm]	w [%]	MCL [nm]	w [%]	MCL [nm]
T300H1											
T300H6											
T300H12											
T350H1											
T350H6											
T350H12											
T400H1	8.390	95.6	41	-	-	2.0	60	2.4	26	-	-
T400H6	8.393	98.0	44	-	-	1.4	59	0.6**	15	-	-
T400H12	8.392	100.0	50	-	-	-	-	-	-	-	-
T450H1	8.396	100.0	51	-	-	-	-	-	-	-	-
T450H6	8.391	99.0	50	-	-	-	-	1	-	-	-
T450H12	8.395	97.9	55	-	-	1.0	58	1.1	26	-	-
T500H1	8.396	98.2	53	-	-	0.8**	85	1.0	73	-	-
T500H6	8.393	98.8	55	-	-	0.6**	-	0.6**	-	-	-
T500H12	8.394	98.0	56	-	-	2.0	85	-	-	-	-
T550H1	8.394	100.0	56	-	-	-	-	-	-	-	-
T550H6	8.394	100.0	65	-	-	-	-	-	-	-	-
T550H12	8.396	100.0	162	-	-	-	-	-	-	-	-
T600H1	8.396	80.1	80	6.6	89	-	-	-	-	13.3	25
T600H6	8.393	86.3	76	2.5	86	-	-	-	-	11.2	31
T600H12	8.392	86.3	57	1.9	84	-	-	-	-	11.7	30
T650H1	8.398	41.0	64	0.3**	-	-	-	-	-	58.8	32
T650H6	8.396	44.5	69	4.6	458	-	-	-	-	50.9	32
T650H12	8.388	40.5	25	1.1	109	-	-	-	-	58.4***	21(26)

COULD NOT BE ACCURATELY QUANTIFIED*

a – lattice parameter, w – weight ratio, MCL – mean coherence length

* XRD patterns contain peaks belonging to anhydrous ferrous oxalate and magnetite. amount of magnetite gradually increases

** Quantification limit is 1 %

*** Two different structures of wüstite were observed in ratio of 15.5 % to 42.9 %.

This idea was supported by values of acquired cell parameters (see Table 1.), which reflected the presence of non-stoichiometric magnetite instead of the mixture of magnetite and maghemite. On the other hand, Mössbauer spectrum suggested the presence of maghemite in the sample, as its absence in the spectrum would lead to highly unprobeable reversed magnetite stoichiometry of 1:2 (O:T). Similar results were obtained for the other two remaining spectra of the series T400. The presence of maghemite in the samples due to gradual oxidation of nano-sized magnetite could ex-

plain the discrepancies in the results of these two techniques as both measurements were carried out at different time. The crystallite size of iron oxide particles was determined by Rietveld refinement and varied for all the samples in the T400 series between 40 and 50 nm.

3. 4. The T450/T500 Series

No major changes were observed in the results of the following two series, i.e. T450 and T500 series. The results

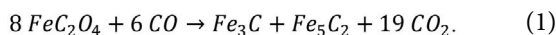
Table 2. Mössbauer parameters of the measured samples.

Sample	$\delta \pm 0.01$ (mm/s)	$\Delta E_Q \pm 0.01$ (mm/s)	$H \pm 0.3$ (T)	RA ± 2 (%)	Site assignment
T300H1	1.19	2.04	–	92	Ferrous oxalate
	0.33	0.45	–	8	SP magnetite
T300H6	1.17	2.21	–	87	Ferrous oxalate
	0.33	0.45	–	13	SP magnetite
T300H12	1.19	1.90	–	78	Ferrous oxalate
	0.30	0.48	–	8	SP magnetite
	0.18	–	43.3	14	Magnetite/Maghemite
T350H1	1.19	2.20	–	78	Ferrous oxalate
	0.25	–	48.9	5	Magnetite (site T)
	0.65	–	45.7	11	Magnetite (site O)
	0.23	0.03	49.7	5	Maghemite
T350H6	1.16	2.24	–	12	Ferrous oxalate
	0.26	–	48.9	12	Magnetite (site T)
	0.65	–	45.7	24	Magnetite (site O)
	0.33	0.02	49.7	52	Maghemite
T350H12	1.19	2.20	–	12	Ferrous oxalate
	0.25	–	48.9	17	Magnetite (site T)
	0.65	–	45.7	34	Magnetite (site O)
	0.29	0.03	49.7	37	Maghemite
T400H1	0.28	–	49.1	14	Magnetite (site T)
	0.65	–	46.1	28	Magnetite (site O)
	0.32	0.02	50.0	46	Maghemite
	0.24	0.09	21.5	2	Hagg's Carbide – I
	0.17	0.06	18.2	3	Hagg's Carbide – II
	0.22	0.13	10.9	3	Hagg's Carbide – III
T400H6	0.20	0.03	19.9	4	Cementite
	0.28	–	49.1	21	Magnetite (site T)
	0.65	–	45.9	42	Magnetite (site O)
	0.31	0.02	49.7	24	Maghemite
	0.24	0.09	21.5	4	Hagg's Carbide – I
	0.17	0.06	18.2	5	Hagg's Carbide – II
	0.22	0.13	10.9	2	Hagg's Carbide – III
T400H12	0.20	0.03	19.9	2	Cementite
	0.28	–	48.9	27	Magnetite (site T)
	0.68	–	45.7	54	Magnetite (site O)
	0.32	0.02	49.7	19	Maghemite
T450H1	0.27	–	48.9	12	Magnetite (site T)
	0.65	–	45.7	25	Magnetite (site O)
	0.34	0.02	49.7	63	Maghemite
T450H6	0.28	–	48.9	27	Magnetite (site T)
	0.67	–	45.7	54	Magnetite (site O)
	0.35	0.03	49.7	19	Maghemite
T450H12	0.28	–	48.9	24	Magnetite (site T)
	0.67	–	45.9	50	Magnetite (site O)
	0.31	0.03	49.7	12	Maghemite
	0.24	0.09	21.5	2	Hagg's Carbide – I

Sample	$\delta \pm 0.01$ (mm/s)	$\Delta E_Q \pm 0.01$ (mm/s)	$H \pm 0.3$ (T)	RA ± 2 (%)	Site assignment	
T500H1	0.17	0.06	18.2	2	Hagg's Carbide – II	
	0.22	0.13	10.9	2	Hagg's Carbide – III	
	0.20	0.03	19.9	6	Cementite	
	0.26	–	48.9	24	Magnetite (site T)	
	0.66	–	45.7	48	Magnetite (site O)	
	0.33	0.02	49.7	18	Maghemite	
T500H6	0.20	0.03	19.9	10	Cementite	
	0.27	–	49.2	24	Magnetite (site T)	
	0.66	–	46.1	48	Magnetite (site O)	
	0.32	0.02	49.8	18	Maghemite	
	0.24	0.09	21.5	3	Hagg's Carbide – I	
	0.17	0.06	18.2	3	Hagg's Carbide – II	
T500H12	0.22	0.13	10.9	2	Hagg's Carbide – III	
	0.20	0.03	19.9	2	Cementite	
	0.28	–	48.9	28	Magnetite (site T)	
	0.67	–	45.9	56	Magnetite (site O)	
	0.28	0.02	49.7	7	Maghemite	
	0.24	0.09	21.5	4	Hagg's Carbide – I	
	0.17	0.06	18.2	3	Hagg's Carbide – II	
	0.22	0.13	10.9	1	Hagg's Carbide – III	
	0.20	0.03	19.9	1	Cementite	
	T550H1	0.28	–	49.1	23	Magnetite (site T)
		0.67	–	46.1	46	Magnetite (site O)
		0.30	0.02	– 49.7	31	Maghemite
T550H6	0.28	–	48.9	22	Magnetite (site T)	
	0.66	–	45.9	43	Magnetite (site O)	
	0.32	0.02	49.7	35	Maghemite	
T550H12	0.28	–	49.0	27	Magnetite (site T)	
	0.67	–	45.9	54	Magnetite (site O)	
	0.31	0.02	49.7	18	Maghemite	
T600H1	0.28	–	48.9	20	Magnetite (site T)	
	0.67	–	45.9	41	Magnetite (site O)	
	0.26	0.02	49.7	5	Maghemite	
	0.00	–	33.0	17	α -Iron	
	1.04	0.05	–	16	Wüstite	
T600H6	0.28	–	48.9	24	Magnetite (site T)	
	0.67	–	46.0	48	Magnetite (site O)	
	0.29	0.02	49.7	6	Maghemite	
	0.00	0.24	32.8	7	α -Iron	
	1.05	–	–	14	Wüstite	
T600H12	0.28	–	48.9	22	Magnetite (site T)	
	0.67	–	46.1	44	Magnetite (site O)	
	0.33	0.03	49.7	15	Maghemite	
	0.00	–	33.1	5	α -Iron	
	1.03	0.25	–	14	Wüstite	
	T650H1	0.27	–	49.1	14	Magnetite (site T)
		0.65	–	46.0	29	Magnetite (site O)
0.00		–	32.8	8	α -Iron	
1.06		0.12	–	49	Wüstite	
T650H6	0.25	–	48.9	14	Magnetite (site T)	
	0.65	–	45.7	28	Magnetite (site O)	
	0.00	–	32.8	14	α -Iron	
	1.05	0.19	–	44	Wüstite	
T650H12	0.25	–	48.9	12	Magnetite (site T)	
	0.65	–	47.0	24	Magnetite (site O)	
	0.00	–	32.8	5	α -Iron	
	1.04	0.27	–	40	Wüstite	
	0.86	0.72	–	20	Wüstite	

δ – isomer shift, ΔE_Q – quadrupole splitting, H – hyperfine magnetic field, RA – relative area. The f-factor was considered equal to 1 for all reported phases.

demonstrated similar composition of phases compared to the series T400 (see Table 1. and Table 2.). In both series, the crystallite size of iron oxide particles was slightly higher (50–56 nm) as expected due to the increased calcination temperature. A slight rise in the crystallite size was also observed within individual series with prolonged calcination time. Mossbauer spectra displayed three overlapping sextets that could be ascribed to magnetite and maghemite. In some cases, according to XRD analysis, iron carbides were present in the samples and were fitted along in the Mössbauer spectra. However, there was no observed trend in the overall amount of iron carbides in individual samples and some samples of the series did not contain any carbides at all. The presence of carbides in the samples of T400, T450 and T500 series was probably caused by the reducing effect of CO molecule, which evolve during the decomposition of the oxalate anion. The molecules of CO then reacted with still undecomposed ferrous oxalate to form iron carbides (1).



Here, this reaction mechanism, firstly introduced by Hermanek et al.,³⁴ is modified to accommodate the formation of Hagg's carbide as well. Hong et al.⁴⁶ even used the thermal decomposition of ferrous oxalate in dynamic atmosphere of CO to prepare the microcubes of Hagg's carbide for their subsequent application in Fischer-Tropsch synthesis.

Concerning the observed overall amounts of carbides, Hermanek³⁴ reported that up to 20 % of iron ions belonged to cementite in Mössbauer spectra, that is higher compared to our results, where only up to 12 % of iron ions was ascribed to iron carbides. In contrast, no carbides were registered in other studies,^{15,38,39} where the conversion gases synthesis route was used for magnetite preparation. In addition, no carbides were also reported in the study by Angermann and Töpfer⁴⁷ who decomposed ferrous oxalate in a combined atmosphere of CO/CO₂. These discrepancies allowed us to conclude that the presence of iron

carbides might depend on the partial pressure of CO inside the cells. The high amount of carbides in Hermanek's study³⁴ could be explained by enclosing the sample into a relatively small container, which caused the high partial pressure of the formed CO. When the relatively larger containers were used^{15,38,39} the samples did not contain any iron carbides or their amounts were simply undetectable by the employed instruments. Some of the evolved CO could also react with the remaining oxygen to form CO₂. On the basis of our experimental results, we could suggest that although the sealing of the sample cells prevented the intrusion of the oxygen into the cells, it was not sufficient to withstand the pressure evolved inside during decomposition of the ferrous oxalate. After reaching the critical level of pressure, a part of the gas leaked out and lowered the partial pressure of CO, which might explain the low amount of iron carbides or even their absence in the composition of the samples and the randomness in the carbide's occurrence.

3. 5. The T550 Series

The next series was calcinated at 550 °C. All three samples of the T550 series were composed of spinel-structured iron oxides according to the data acquired from both Mössbauer spectroscopy and XRD (see Table 1., Table 2.). No signs of carbides or any other material were observed. Although the evaluation of the XRD patterns, especially the cell parameter, pointed to a non-stoichiometric magnetite, the relative areas of individual spectral lines in Mössbauer spectra suggest the presence of maghemite and magnetite mixture, see Figure 3. Compared with our results, Hermanek et al.³⁴ also reported a significant amount of α -iron (around 20 % in Mössbauer spectrum) in the temperature range of 500–570 °C. They suggested that the α -iron was a product of iron carbides decomposition. The missing α -iron in our samples might be explained by relatively lower amount of iron carbides. In addition, the eventual traces of α -iron might have been

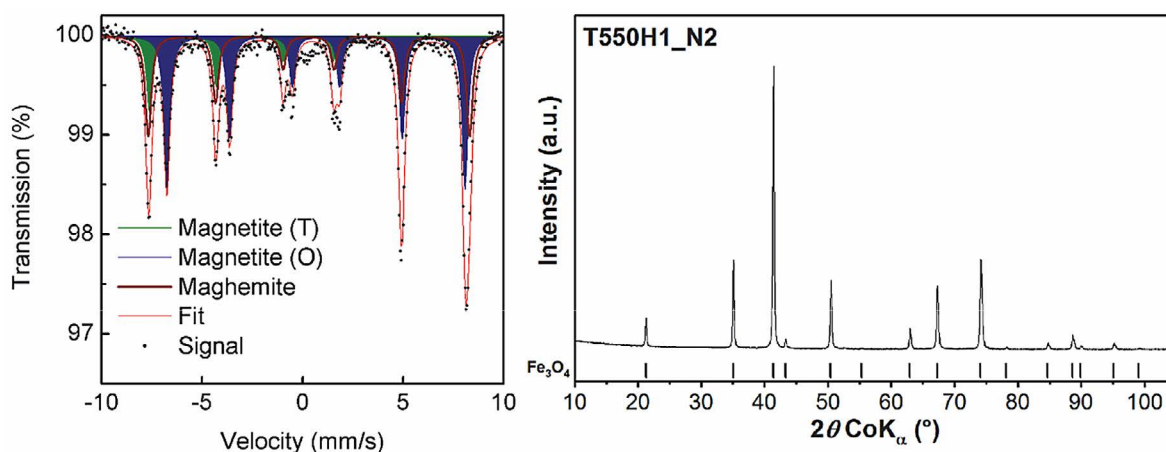


Figure 3. Mössbauer and XRD data of sample T550H1.

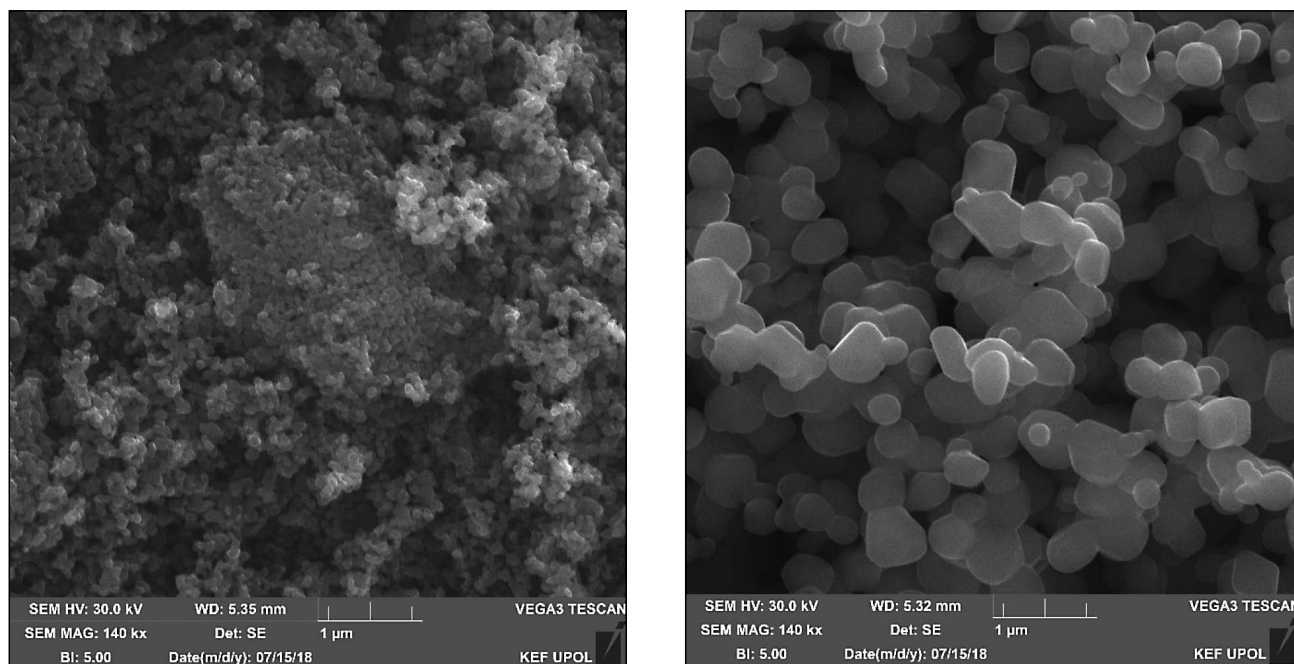


Figure 4. SEM images of samples T550H1 (left) and T550H12 (right).

re-oxidised upon its exposure to the ambient atmosphere after the cells were open. The relatively high temperature of 550 °C is probably the cause of gradually increasing crystallite size within the series; from 56 nm to 162 nm for samples T550H1 and T550H12, respectively. The dramatic increase in particle size was also observed in SEM images of samples T500H1 and T550H12 (Figure 4.).

3. 6. The T600 Series

After the samples of the seventh series had been calcinated at 600 °C, the significant change in Mössbauer spectra was observed. The two sextets which were ascribed to magnetite remained, but they were reduced in area and only a trace amount of maghemite was detected. Additionally, two new components appeared. Firstly, a relatively narrow sextet with hyperfine parameters $\delta = 0.0$ mm/s, $H = 33.0$ T was identified as α -iron. Secondly, a doublet with a low quadrupole splitting, which was assigned to non-stoichiometric wüstite. The exhibition of quadrupole splitting in Mössbauer spectra is a manifestation of the non-equivalent surroundings of iron cations and implies that the observed wüstite phase is non-stoichiometric. The non-stoichiometry of wüstite is generally caused by missing iron cations in its structure.⁴⁴ On the other hand, in some cases it is also possible to fit wüstite component with broad singlet, which suggests it being stoichiometric.⁴⁴ The detailed hyperfine parameters obtained for individual samples of the T600 series are listed in Table 2. The results obtained by Mössbauer spectroscopy were in good agreement to those obtained by XRD (Table 1.). All diffraction peaks could be ascribed to magnetite, wüstite and α -iron. Such significant change in both Mössbauer spectra and XRD

patterns was probably caused by the combination of increased temperature and reducing nature of conversion gases, which resulted in thermally induced reduction of magnetite to wüstite and α -iron, as it was suggested by Hermanek et al.³⁴ The increase in quadrupole splitting of wüstite phase, which was observed in samples T600H6 and T600H12, was probably caused by the prolonged exposure of wüstite to high temperature and it could be suggested that this rise was a result of wüstite increasing non-stoichiometry. Similar trend was also observed in the T650 series.

3. 7. The T650 Series

Evaluation of data acquired for samples of the last T650 series showed very similar composition in comparison to the samples of T600 series. Mössbauer spectra revealed the increased amount of wüstite and decreased amount of α -iron and magnetite. An increase in a quadrupole splitting of the wüstite was observed with prolonged calcination, similarly to the previous series. Moreover, the large middle component in the spectrum of the sample T650H12 could not be fitted by only one doublet. Two doublets with following hyperfine parameters were thus ascribed to wüstite in overall T650H12 spectrum fit, $\delta = 1.04$ mm/s, $\Delta E_Q = 0.27$ mm/s for the first one of the two doublets and $\delta = 0.86$ mm/s, $\Delta E_Q = 0.72$ mm/s for the other one. Concerning the XRD analysis of the sample T650H12, the acquired patterns were composed of two wüstite structures with different cell parameters thus pointing to the presence of two different forms of wüstite. The second wüstite structure was probably the result of the increased non-stoichiometry after the wüstite had been exposed to high temperatures for 12 h. In addition to

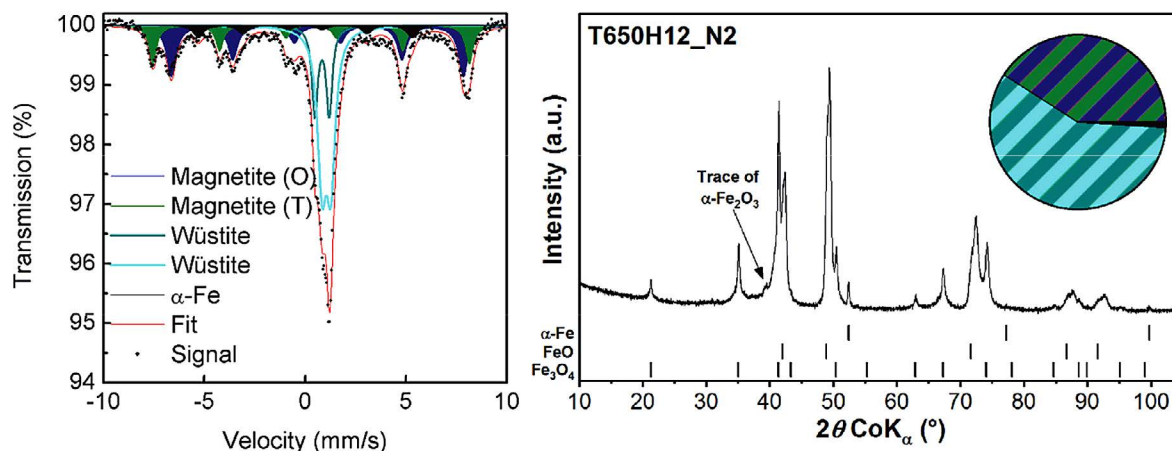


Figure 5. Mössbauer and XRD data of sample T650H12.

quantified phases, part of the α -Fe might have been re-oxidised back the most stable iron oxide, i.e., hematite, which was in a trace amount identified in the diffraction pattern of the sample T650H12 (Figure 5.).

4. Conclusion

Ferrous oxalate dihydrate was enclosed inside stainless-steel cells under the nitrogen atmosphere. Thermal decomposition of the precursor was systematically carried out at 24 different temperature/time combinations (300–650 °C; 1, 6 and 12 hours) to find the optimal route for magnetite preparation. The prepared materials were studied by Mössbauer spectroscopy and XRD. However, all decomposition routes resulted in obtaining the magnetite particles containing impurities. The remains of the precursor were observed in all the samples calcined below 400 °C, even after long calcination time (12 h). Almost spinel-structured iron oxide particles, magnetite and maghemite, (e.g. 90 %) were prepared in the temperature range of 400–500 °C. Maghemite was most probably formed by oxidation of small particles of magnetite, which is unstable in the air. Other phases consisted solely of iron carbides phases (i.e., Fe_3C and Fe_5C_2). Mixture of magnetite and maghemite, free of carbides, was obtained at 550 °C. Above that temperature the formation of wüstite and α -iron was observed. Both of them seemed to be products of thermally induced reduction of magnetite and maghemite by CO. The crystallite size of the obtained iron oxide particles was in the range of 41 to 162 nm, depending on the temperature and the calcination time of the preparation process.

5. Acknowledgment

The authors gratefully acknowledge the financial support from the internal IGA grants of Palacký University (IGA_PrF_2019_002 and IGA_PrF_2019_023) and

from the Czech-China mobility project Nr. 8H17065 of Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic. Authors would also like to thank Mgr. Ivo Medřík for sharing his expertise and offering a practical advice, Mgr. Tomáš Ingr for SEM images and Helena Sedláčková for her help with the paper.

6. References

1. A. S. Teja, P. Y. Koh, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **2009**, *55*, 22–45. DOI:10.1016/j.pcrysgrow.2008.08.003
2. A. Ito, M. Shinkai, H. Honda, T. Kobayashi, *J. Biosci. Bioeng.* **2005**, *100*, 1–11. DOI:10.1263/jbb.100.1
3. S. Saeidi, N. A. S. Amin, M. R. Rahimpour, *J. CO2 Util.* **2014**, *5*, 66–81.
4. M. Zhu, I. E. Wachs, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 722–732. DOI:10.1021/acscatal.5b02594
5. J. M. Honig, *Proc. Indian Acad. Sci. (Chemical Sci.)* **1986**, *96*, 391–409. DOI:10.1007/BF02936294
6. X. Li, Z. Si, Y. Lei, J. Tang, S. Wang, S. Su, S. Song, L. Zhao, H. Zhang, *CrystEngComm* **2010**, *12*, 2060–2063. DOI:10.1039/b926780h
7. S. Komarneni, W. Hu, Y. D. Noh, A. Van Orden, S. Feng, C. Wei, H. Pang, F. Gao, Q. Lu, H. Katsuki, *Ceram. Int.* **2012**, *38*, 2563–2568. DOI:10.1016/j.ceramint.2011.11.027
8. S. H. Sun, H. Zeng, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8204–8205. DOI:10.1021/ja026501x
9. D. Amara, I. Felner, I. Nowik, S. Margel, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2009**, *339*, 106–110. DOI:10.1016/j.colsurfa.2009.02.003
10. J.-N. Park, P. Zhang, Y.-S. Hu, E. W. McFarland, *Nanotechnology* **2010**, *21*, 225708 (8).
11. D. Maity, S. G. Choo, J. Yi, J. Ding, J. M. Xue, *J. Magn. Magn. Mater.* **2009**, *321*, 1256–1259. DOI:10.1016/j.jmmm.2008.11.013
12. M. Stefanescu, O. Stefanescu, M. Stoia, C. Lazau, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2007**, *88*, 27–32. DOI:10.1007/s10973-006-8003-6

13. R. Zboril, M. Mashlan, D. Petridis, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 969–982. DOI:10.1021/cm0111074
14. E. J. Baran, *Chemie der Erde - Geochemistry* **2016**, *76*, 449–460.
15. W. Zhou, K. Tang, S. Zeng, Y. Qi, *Nanotechnology* **2008**, *19*, 065602 (9).
16. C. Gregor, M. Hermanek, D. Jancik, J. Pechousek, J. Filip, J. Hrbac, R. Zboril, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 2343–2351.
17. R. Zboril, L. Machala, M. Mashlan, M. Hermanek, M. Migliorini, A. Fojtik, *Phys. Status Solidi C Conf.* **2004**, *1*, 3583–3588.
18. N. Koga, Y. Sato, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 141–151. DOI:10.1021/jp110407n
19. M. Hermanek, R. Zboril, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 5284–5295. DOI:10.1021/cm8011827
20. Y. Feng, T. Hu, Z. Pu, M. Wu, J. Mi, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2015**, *122*, 947–953. DOI:10.1007/s10973-015-4757-z
21. L. Yue, R. Liu, D. Jin, *Russ. J. Electrochemistry* **2015**, *51*, 299–304.
22. A. K. Ganguli, T. Ahmad, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2007**, *7*, 2029–2035. DOI:10.1166/jnn.2007.763
23. P. Hermankova, M. Hermanek, R. Zboril, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 1110–1118.
24. V. Borker, K. S. Rane, V. N. Kamat Dalal, *J. Mater. Sci.* **1993**, *4*, 241–248.
25. D. Smrčka, V. Procházka, P. Novák, J. Kašlík, V. Vrba, *AIP Conf. Proc.* **2016**, *1781*, 020012 (8).
26. L. Machala, R. Zboril, A. Gedanken, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 4003–4018. DOI:10.1021/jp064992s
27. M. Hermanek, R. Zboril, I. Medrik, J. Pechousek, C. Gregor, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10929–10936. DOI:10.1021/ja072918x
28. V. Rao, A. L. Shashimohan, A. B. Biswas, *J. Mater. Sci.* **1974**, *9*, 430–433. DOI:10.1007/BF00737843
29. M. A. Mohamed, A. K. Galwey, *Thermochim. Acta* **1993**, *213*, 269–278. DOI:10.1016/0040-6031(93)80021-2
30. M. E. Mendoza, F. Donado, R. Silva, M. A. Peréz, J. L. Carrillo, *J. Phys. Chem. Solids* **2005**, *66*, 927–931. DOI:10.1016/j.jpcs.2004.06.019
31. E. D. Macklen, *J. inorg. nucl. Chem.* **1967**, *29*, 1229–1234. DOI:10.1016/0022-1902(67)80362-2
32. D. Broadbent, D. Dollimore, J. Dollimore, *J. Chem. Soc.* **1967**, *0*, 451–454. DOI:10.1039/j19670000451
33. R. A. Brown, S. C. Bevan, *J. inorg. nucl. Chem.* **1966**, *28*, 387–391. DOI:10.1016/0022-1902(66)80316-0
34. M. Hermanek, R. Zboril, M. Mashlan, L. Machala, O. Schneeweiss, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 1273–1280. DOI:10.1039/b514565a
35. M. J. Halsey, A. M. Pritchard, *J. Chem. Soc.* **1968**, 2878–2880. DOI:10.1039/J19680002878
36. M. Katada, T. Ogimoto, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2000**, *246*, 7–14. DOI:10.1023/A:1006744006158
37. M. A. Mohamed, A. K. Galwey, S. A. Halawy, *Thermochim. Acta* **2005**, *429*, 57–72. DOI:10.1016/j.tca.2004.08.021
38. T. Plachy, M. Cvek, Z. Kozakova, M. Sedlacik, *Smart Mater. Struct.* **2017**, *26*, 025026 (8).
39. Z. Kozakova, I. Kuritka, P. Bazant, M. Pastorek, V. Babayan, *Mater. Lett.* **2015**, *138*, 116–119. DOI:10.1016/j.matlet.2014.09.125
40. J. Pechoušek, D. Jančík, J. Frydrych, J. Navařík, P. Novák, *AIP Conf. Proc.* **2012**, *1489*, 186–193. DOI:10.1063/1.4759489
41. J. Pechousek, R. Procházka, D. Jancik, J. Frydrych, M. Mashlan, *J. Phys. Conf. Ser.* **2010**, *217*, 012006 (4).
42. Z. Klencsár, E. Kuzmann, A. Vértes, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1996**, *210*, 105–118. DOI:10.1007/BF02055410
43. G. M. Da Costa, E. De Grave, P. M. A. De Bakker, R. E. Vandenberghe, *Clays Clay Miner.* **1995**, *43*, 656–668. DOI:10.1346/CCMN.1995.0430602
44. R. M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides*, **2003**.
45. O. Malina, P. Jakubec, J. Kašlík, J. Tuček, R. Zbořil, *Nanoscale* **2017**, *9*, 10440–10446. DOI:10.1039/C7NR02383A
46. S. Y. Hong, D. H. Chun, J.-I. Yang, H. Jung, H.-T. Lee, S. Hong, S. Jang, J. T. Lim, C. S. Kim, J. C. Park, *Nanoscale* **2015**, *7*, 16616–16620. DOI:10.1039/C5NR04546K
47. A. Angermann, J. Töpfer, *J. Mater. Sci.* **2008**, *43*, 5123–5130. DOI:10.1007/s10853-008-2738-3

Povzetek

V tej študiji predstavljamo raziskavo termičnega razkroja železovega oksalat dihidrata v kombinirani atmosferi inertnih in pretvorbenih plinov, z namenom iskanja optimalne poti za pripravo magnetita. Homogeniziran prekursor je bil izotermično obdelan v celicah iz nerjavnega jekla pri različnih temperaturah v območju od 300 °C do 650 °C. Spreminjali smo tudi čas razkroja (1 uro, 6 ur in 12 ur). Vzorce smo zaprli v celice s kombinirano atmosfero in s tem odpravili potrebo po pretoku inertnega plina. Strukturne, magnetne in morfološke vidike pripravljenih materialov smo preučili s kombinacijo eksperimentalnih tehnik, kot so Mössbauerjeva spektroskopija, rentgenska praškovna difrakcija in vrstična elektronska mikroskopija (SEM).

Co-Precipitation of Fe–Cu Bimetal Oxalates in an Aqueous Solution and Their Thermally Induced Decomposition

Josef Kopp,^[a] Petr Novák,^{*[a]} Soňa Lisníková,^[a] Vlastimil Vrba,^[a] and Vít Procházka^[a]

This work focuses on the preparation of bimetal Fe–Cu oxalates by a co-precipitation reaction in an aqueous solution and subsequently on their thermally induced decomposition. The formation of solid solutions of Fe–Cu oxalates with various Fe/Cu ratios was studied by energy dispersive X-ray analysis, X-ray powder diffraction, transmission ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy, and scanning electron microscopy. The results suggest that the bimetal Fe–Cu oxalate precipitated in a structure similar to β-FeC₂O₄·2H₂O. The maximum relative amount of Cu obtained within the bimetal oxalate was approximately 40%. However,

the single bimetal phase composition was obtained only for a limited range of Fe/Cu ratios. The Fe-rich samples contained also β-FeC₂O₄·2H₂O, while the Cu-rich samples were predominantly composed of CuC₂O₄·nH₂O and contained much lower amounts of Fe than expected. The thermal decomposition of the prepared oxalate with the nominal Fe/Cu ratio of 65/35 was studied by in-situ X-ray powder diffraction in combination with ex-situ Mössbauer spectroscopy. The mixing of both metals at the molecular level allowed the preparation of copper ferrite particles at a relatively low temperature of 470 °C.

Introduction

Oxalate compounds are salts of an oxalic acid and various metals. The oxalic acid readily reacts with most metal cations to form crystalline or amorphous powders of different colours depending on the metal cations.^[1] Most of the bivalent metal oxalates can crystallize in two different structures, a monoclinic α-form (the space group *C2/c*) and an orthorhombic β-form (the space group *Cccm*).^[2–4] The observed structure depends on the reaction conditions. However, the only exception among the 3d metals is copper. The copper oxalate crystallizes in a unique monoclinic structure with the space group *P2₁/c*. The structural formula is usually denoted as CuC₂O₄·nH₂O where *n* = 0–1.^[5]

By the term ‘bimetal oxalate’ we mean oxalate compounds, where two different metal cations are incorporated into a single lattice (i.e. forming a solid solution). The most common combinations are those from the first row of transition metals, due to their similarities in crystal structure. The successful co-precipitation of oxalate solid solutions containing copper is rarely reported. Berkowitz et al.^[6] and W. Schuele,^[7] who were able to prepare various metal combinations, reported that the co-precipitation of Fe–Cu oxalates in an aqueous solution led only to a precipitation of the mixture of monometallic oxalates. In their respective studies they concluded that this is due to the difference in Fe and Cu ionic radii. Later, Tailhades et al.^[8] informed about the necessity to use alcoholic solutions in order to obtain the solid solution of both metal oxalates because of the different dielectric properties of alcohols. They used

mixtures of an ethylene glycol, water, and a hydrochloric acid to prepare their bimetal and trimetal copper-containing oxalates. Nonetheless, Bhosale et al.^[9,10] prepared a series of mixed Cu_{1-x}Mg_xZn_{0.5}Fe₂(C₂O₄)₃·nH₂O oxalates by the co-precipitation from respective metal acetates and oxalic acid in aqueous solutions. They were able to prepare the solid solution in the aqueous solution of doubly distilled water following the procedure that had been reported earlier by Wickham.^[11] Later, Xiang et al.^[12,13] prepared Cu–Co oxalates with the use of acetone as a solvent. Recently, Zwiener et al.^[14] studied the co-precipitation of Cu–Zn bimetal oxalates in aqueous solutions. In their study, they kept the pH sufficiently low to obtain the solid solution and to prevent Cu²⁺ cations from precipitating separately. They found that bimetal Cu–Zn oxalates co-precipitated as two similar phases (both with space group *P2₁/c*): Cu-rich phase with the Zn substitution up to 6.6% and Zn-rich phase with the Cu substitution up to 21%.^[14]

The oxalate compounds have long been recognized as excellent precursors for a facile preparation of metal oxides in a nanoparticle form by the thermal decomposition.^[15–22] These materials then have been proposed for the use in various applications such as heterogeneous catalysis,^[23,24] gas and moisture sensors,^[25,26] electrodes,^[27] ferrofluids,^[28] energy conversion, storage devices,^[29] etc. Thanks to a large number of existing studies,^[30–33] there is a general consensus about the thermal decomposition mechanism for various metal oxalates. For example, it is generally believed, that at early stages of the decomposition, the ferrous oxalate follows the reaction:



while the cupric oxalate decomposes to a metallic copper and carbon dioxide



[a] J. Kopp, Dr. P. Novák, S. Lisníková, Dr. V. Vrba, Dr. V. Procházka
Department of Experimental Physics, Faculty of Science, Palacký University
Olomouc
17. listopadu 1192/12, 779 00 Olomouc, Czech Republic
E-mail: petr.novak@upol.cz

Supporting information for this article is available on the WWW under
<https://doi.org/10.1002/ejic.202100581>

Nonetheless, the final products of the thermal decomposition of oxalates are strongly dependent on the chosen reaction atmosphere.^[34–37]

The investigations of the thermally induced decomposition of Fe–Cu bimetal oxalates have rarely been reported.^[9,38] In the case of an oxalate solid solution, all of the bimetal oxalate should decompose within the narrow interval of temperatures (there should be only a single event corresponding to a decomposition step in differential scanning calorimetry measurements).^[17] Assuming the decomposition of oxalates in oxygen-rich conditions, the amorphous oxides are usually formed first and only at higher temperatures they transform into crystallized compounds, e.g. ferrites, their respective single metal oxides or both. By utilizing the mixing of both metals at the molecular level, the temperature of the ferrite formation is lower when compared to traditional solid state reactions, which involve a mechanical mix of monometal oxalates; thus, they are largely dependent on the diffusion and involve high temperatures (> 750 °C).^[39]

In this work we address the issue of the formation of bimetal Fe–Cu oxalates and investigate the limits of the Fe and Cu atomic substitution within the different structures of the cupric and ferrous oxalates during their co-precipitation in the acidic (pH ≈ 1) aqueous solution. The co-precipitation and the formation of a solid solution was studied on the series of samples with a varying Fe/Cu ratio by energy dispersive X-ray analysis (EDX), X-ray powder diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and transmission ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy (TMS). Subsequently, the thermally induced transformations of the bimetal Fe–Cu oxalate sample were studied by in-situ XRD, ex-situ TMS and N₂ adsorption at 77.4 K. The formed solid solution of the Fe–Cu oxalate can serve as a precursor for the preparation of amorphous Fe–Cu oxides or copper ferrite particles at relatively low temperatures, especially if compared to the classical solid-state reaction approaches. Recently, the copper ferrite particles were studied for the use in a number of applications, e.g. water treatment,^[40,41] gas sensors,^[42–45] biomedicine,^[46] energy storage^[47–49] and catalysis (e.g. degradation of dyes^[50–53] and other organic compounds,^[54–57] or water gas shift^[58]). Additionally, the Fe–Cu materials were also studied in other catalytic reactions, e.g. the hydrogenation of CO₂.^[59–62]

Results and Discussion

Characterization of Fe–Cu oxalates

A series of samples with a gradually increasing amount of copper was prepared by the co-precipitation in acidic aqueous solution (pH ≈ 1). The notation of the samples (Fe100, Fe90Cu10, Fe80Cu20, etc.) refers to the nominal atomic amounts (%) of the respective metals. The chemical composition and the precipitation of both metals was investigated by EDX. Table S1 (see Supporting information (SI)) shows the list of the samples and the Fe/Cu ratio determined by EDX standard method. Figure 1 shows the dependence of the measured Fe/Cu ratio on the nominal one.

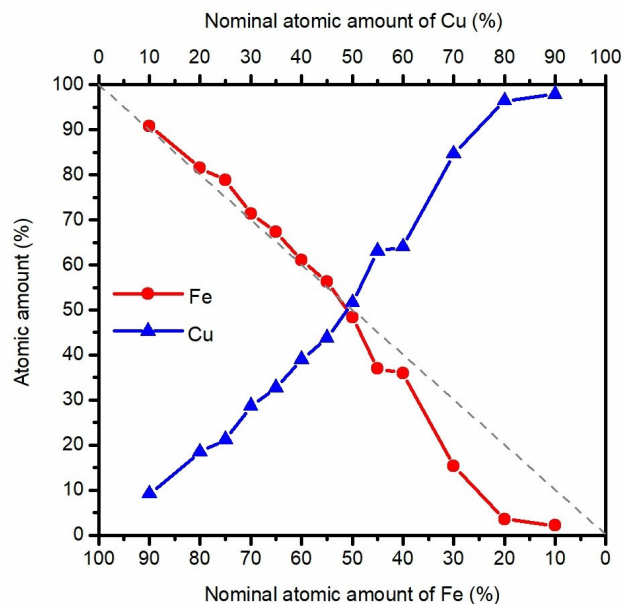


Figure 1. The measured Fe/Cu ratio vs. the nominal Fe/Cu ratio. The error bars do not exceed the size of data points.

Up to the sample Fe50Cu50, the measured ratio almost coincided with the nominal ratio. Starting from Fe45Cu55 the samples contained significantly less iron than expected. This disproportion between the detected and the nominal amount of copper increased with the rising nominal amount of copper. It can be noted that samples Fe20Cu80 and Fe10Cu90 contained almost no iron. We suspect that this might be caused by the low pH of the solution, which is needed for the successful co-precipitation of both metals. However, the low pH may also hinder the full dissociation of oxalic acid. Thus it might have lowered the overall yield of the reaction and possibly negatively impacted the resulting Fe/Cu ratio.^[63] Similarly, Zwiener et al.^[14] observed lesser amount of zinc in their Zn–Cu oxalates, although not in such degree.

The co-precipitation of both metals into a single structure was studied by XRD. The crystal structures of single metal oxalates (samples Fe100 and Cu100) were evaluated first (see Figure S1 and Figure S2 in SI). Their XRD patterns were recognised as those of β -FeC₂O₄·2H₂O and CuC₂O₄, respectively. In the XRD patterns of the Fe–Cu co-precipitated samples, the third phase was identified. This phase was structurally similar to β -FeC₂O₄·2H₂O with the orthorhombic symmetry (space group *Cccm*). To simplify the following text, the water molecules in the naming of oxalates are omitted. However, unless it is said otherwise, the oxalate phases mentioned in the text below are expected to be in a hydrated form.

Figure 2 shows the evolution of the XRD patterns in 2θ range from 20° to 30°. In samples Fe90Cu10, Fe80Cu20, and Fe75Cu25 the existence of the two similar β -FeC₂O₄ phases could be clearly derived from the splitting of the most intensive peak (reflection (202), see the red and grey vertical lines in Figure 2). These phases are further denoted as β -FeC₂O₄ (1) and

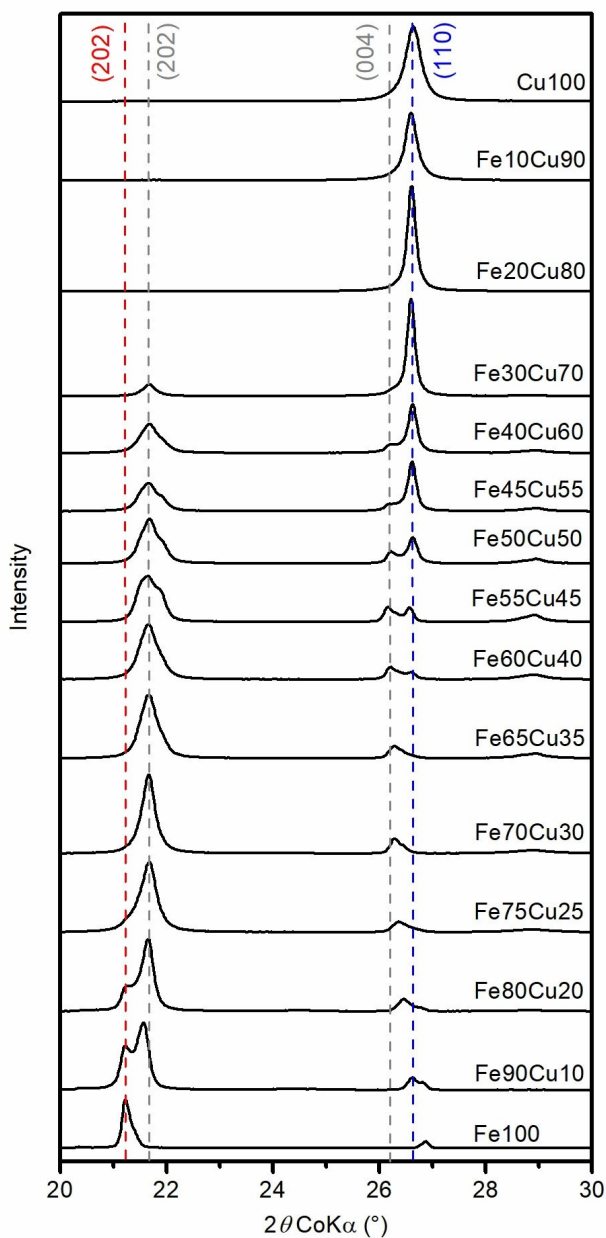


Figure 2. Evolution of the XRD patterns in the 2θ range $20\text{--}30^\circ$. The vertical lines show the positions of the major reflections of Fe100 (red) and Cu100 (blue) and Fe60Cu40 (grey).

$\beta\text{-FeC}_2\text{O}_4$ (2). While the intensity of the lines corresponding to the $\beta\text{-FeC}_2\text{O}_4$ (1) phase gradually decreased (e.g. $2\theta = 21.2^\circ$), a shift in the diffraction lines position corresponding to the $\beta\text{-FeC}_2\text{O}_4$ (2) phase could be observed in the first five samples (e.g. lines at 21.6° (202) and in the range $26.2\text{--}26.6^\circ$ (004)). This shift, which stopped in the sample Fe60Cu40, indicates the distortion of the crystal structure which could be an indication of the successful substitution of Cu atoms.

Starting from the sample Fe60Cu40, the presence and relative amount of CuC_2O_4 like phase in the samples could be monitored at the position of its most intense peak ($2\theta = 26.6^\circ$,

reflection (110)). In the rest of the samples the gradual increase in intensity of the (110) reflection line could be observed while the intensity of lines corresponding to the $\beta\text{-FeC}_2\text{O}_4$ (2) phase decreased until they disappeared (Fe20Cu80).

The phase composition and cell parameters were derived from the Rietveld analysis of the XRD patterns. The complicated crystal structure of oxalates made the Rietveld refinement very difficult. The details of the used refinement model, as well as the fitted XRD patterns (Figure S3), can be found in SI. Although the presented fits are not optimal, they still provide useful insight into the formation of the Fe–Cu oxalates.

Figure 3 shows the cell parameters and unit cell volume of the $\beta\text{-FeC}_2\text{O}_4$ (2) (green) and CuC_2O_4 (blue) phases, as they evolve with the increasing nominal amount of Fe. The lattice parameters of $\beta\text{-FeC}_2\text{O}_4$ (1) phase, whose diffraction line positions overlapped with the line positions of the Fe100, were kept fixed and they are marked in Figure 3 by the (■) symbol. Similarly, the parameters of Cu100 are expressed as (■). The shown error bars represent the variation in the lattice parameter values that was observed between different refinement models.

Figure 4 then depicts the estimated amounts of the observed phases for each sample of the Fe–Cu series. The data are expressed as the volume percentages. Note that the x-axis is expressed as the nominal amount of Fe. Moreover, due to the imperfection of the fit caused by the limitation of the used refinement model, we believe the presented estimated amounts may vary by up to 5% for the Cu-rich samples and 10% for the Fe-rich samples.

Overall, the XRD results suggest that $\beta\text{-FeC}_2\text{O}_4$ structure is preferred for the co-existence of Fe and Cu within a single oxalate phase. The Fe-rich samples contained two $\beta\text{-FeC}_2\text{O}_4$ phases. Although the parameters of the $\beta\text{-FeC}_2\text{O}_4$ (1) phase were kept fixed, by comparing the position of diffraction lines of both structures with the line positions of the prepared Fe100, we believe the majority of Cu was concentrated in the second $\beta\text{-FeC}_2\text{O}_4$ (2) phase, which experienced a significant shift of its diffraction lines. The gradual change in the cell parameters of the bimetal $\beta\text{-FeC}_2\text{O}_4$ (2) phase (Figure 3, green) is probably the result of the increasing amount of the substituting Cu. The coordination sphere of the central Cu^{2+} ions is distorted by Jahn-Teller effect, which in turn causes the rotation of oxalate ions around their C–C bond axes.^[64] This may then lead to stacking faults and other distortions inside the oxalate structure. Such distortions might then explain the observed large difference from the lattice parameters of Fe100. Moreover, they also make Rietveld refinement especially difficult. The values of cell parameters gradually stabilized, which could be correlated with the stabilization of the $\beta\text{-FeC}_2\text{O}_4$ (2) diffraction lines positions and with the appearance of the CuC_2O_4 phase (Figure 2). The maximum attainable relative amount of substituting Cu would seem to be approximately 40%. Once this amount is reached, the rest of the Cu atoms precipitate as CuC_2O_4 (i.e. monoclinic $P2_1/c$ structure).

On the contrary, the lattice parameters, as well as the lines positions, of CuC_2O_4 phase (Figure 3, blue) remained mostly stable throughout the series, which would indicate very limited

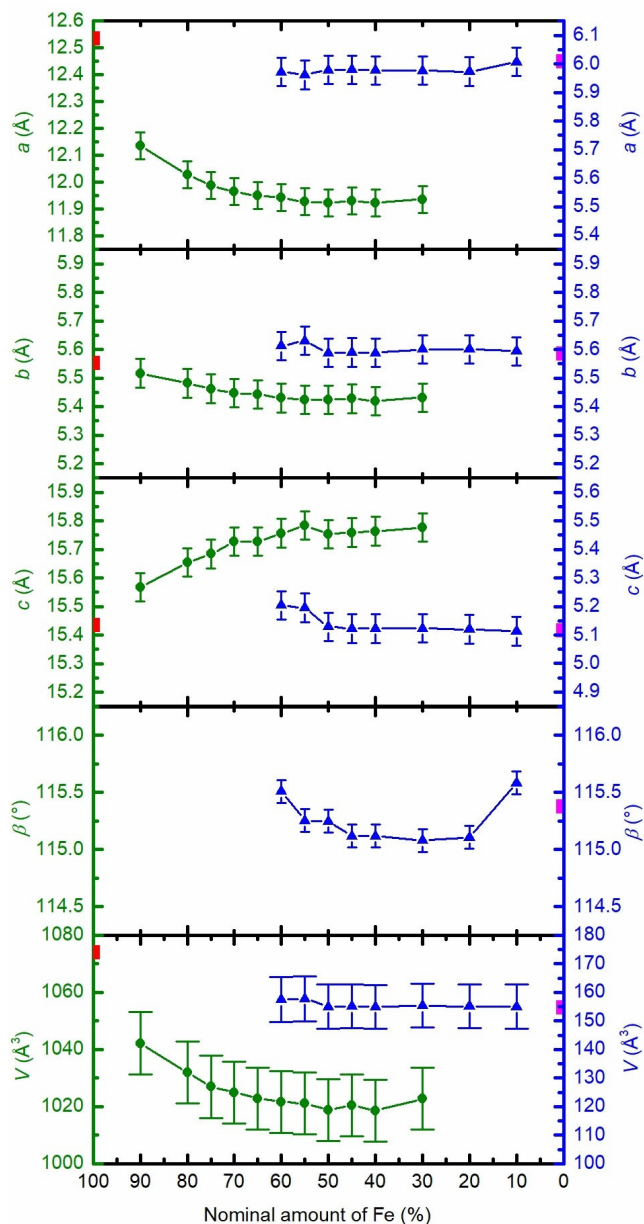


Figure 3. The evolution of the cell parameters and the unit cell volume for β -FeC₂O₄ (2) (green) and CuC₂O₄ (blue) phase. Parameters of each phase have their own y-axis. The values for Fe100 and Cu100 are marked (■) and (■) respectively. The error bars represent the variation for different refinement models.

substitution of Fe into the CuC₂O₄ structure. The difference in values for Fe60Cu40 and Fe55Cu45 probably resulted from very small amount of CuC₂O₄ in these samples. The single bimetal phase composition (phase β -FeC₂O₄ (2)) was obtained for only a narrow range of Fe/Cu ratios, i.e. starting from the sample Fe70Cu30 to the sample Fe60Cu40.

The prepared oxalates were also investigated by transmission Mössbauer spectroscopy. The transmission Mössbauer spectra of samples Fe90Cu10 to Fe30Cu70 could be fitted with one doublet (see Figure 5 for representative spectrum).

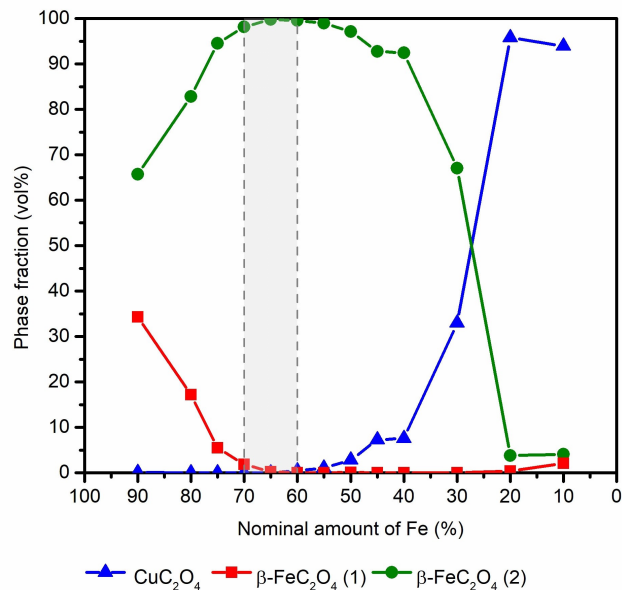


Figure 4. Phase composition for Fe–Cu samples determined by XRD. The marked zone (grey) denotes the single-phase bimetal zone.

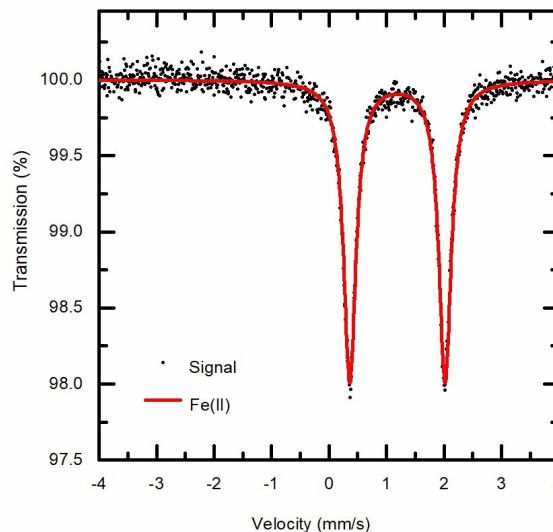


Figure 5. Mössbauer spectrum of sample Fe65Cu35 as a representative spectrum of the Fe–Cu oxalate series.

Although, the samples Fe90Cu10, Fe80Cu20 and Fe75Cu25 contained two iron bearing phases, only a single doublet was observed due to their similar hyperfine parameters. The very small amount of iron hindered the measurements of samples Fe20Cu80 and Fe10Cu90. Additionally, the relatively large amount of copper readily absorbed 14.4 keV photons. The isomer shift remained constant in all the measurements. Its

value $\Delta = (1.19 \pm 0.01)$ mm/s is in agreement with those reported for iron oxalate hydrate in the literature.^[22,37] The results also showed that the value of the quadrupole splitting ΔE_Q slightly decreased with the increasing amount of copper, from (1.73 ± 0.01) mm/s to approximately (1.65 ± 0.01) mm/s (Figure 6). Similarly, Devillers et al.^[3] also observed this decreasing trend in the value of ΔE_Q for Fe–Ni and Fe–Co bimetal oxalates. The observed evolution of the ΔE_Q might further indicate the successful co-precipitation of the bimetal phase as the presence of Cu in the structure and deformations caused by Jahn-Teller effect could influence the symmetry of an electric field surrounding Fe nuclei.

The SEM images of the prepared samples (Figure 7) demonstrate the development of the particles size and their morphology with the varying Fe/Cu ratio. The samples containing the higher amount of iron formed large aggregates, tens of μm in size. The individual particles forming these aggregates are approximately 4–15 μm in size and have a cuboid shape. The particle size seems to be correlated with the changing chemical and phase composition of the samples. The particle size decreased with the increasing amount of the copper oxalate phase (see Figure 4) in the sample until it reached 0.5–1 μm for particles in sample Fe10Cu90 (Figure 7i). Moreover, the morphology of the particles transformed from cuboids to small discs. Similar discs were previously observed in the case of copper oxalate particles.^[65]

Thermal decomposition of Fe–Cu bimetal oxalate

The thermal decomposition of the sample Fe65Cu35 was investigated by the in-situ XRD experiment. The sample Fe65Cu35 was chosen for its nearly 2:1 ratio that is found in

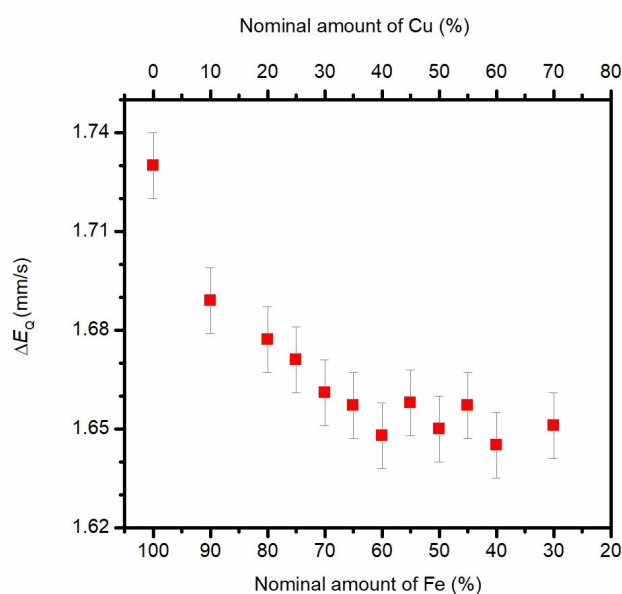


Figure 6. The evolution of ΔE_Q in Fe–Cu samples.

ferrites. The experiment was carried out during the heating from 30 °C to 900 °C and the successive cooling from 900 °C back to 30 °C. After each 10 °C step the temperature was kept constant until the corresponding XRD pattern was measured. The whole experiment was conducted with the synthetic air flowing through the sample. The resulting 2D map and representative XRD patterns among the major sample transformations are shown in Figure 8.

The first transition was observed between 100 °C and 120 °C, when the hydrated oxalate lost its water molecules (Figure 8b). The temperature of this water loss is lower than the temperature of the dehydration of the ferrous oxalate dihydrate, which starts at 160 °C.^[66] In the case of the cupric oxalate, this transformation step is not observed.^[64] At temperatures 240–250 °C the diffraction lines disappeared and the material became amorphous (Figure 8c). These temperatures lie in between the values that had been previously observed for ferrous and cupric oxalates, i.e. 180 °C and 270 °C respectively.^[64,66] This single-step transformation further verified the bimetal nature of Fe65Cu35 sample.

The crystalline material was not formed again until the temperature reached 460–470 °C (Figure 8d). The most intensive lines of the respective XRD pattern could be ascribed to a spinel phase. Although the differentiation between the magnetite and copper ferrite based solely on diffraction data is difficult, the formation of the magnetite in the used atmosphere (synthetic air) is not probable as it would most likely be oxidized to hematite. No hematite diffraction lines were found, although a trace amount could not be excluded due to the low statistics. The remaining diffraction lines could be ascribed to tenorite (CuO). Contrary to the decomposition of metal oxalate mixtures, the decomposition of the bimetal oxalate seems to lead directly to the formation of mixed oxides. Minor amounts of tenorite and/or possibly hematite might have been caused by the local inhomogeneity of Fe and Cu atoms distribution that was formed during the co-precipitation. With further increase of the temperature, up to its maximum value of 900 °C (Figure 8e), the phase composition remained unchanged while the crystallinity gradually increased. Using the Rietveld refinement, the amount of CuO impurity was determined to be approximately 7.5% wt. (the corresponding XRD pattern is in Figure S4). The last transition occurred during the cooldown at temperatures 420–410 °C. Starting from 410 °C, the splitting of copper ferrite diffraction lines was observed (Figure 8f). It signifies the change of the copper ferrite crystal symmetry. It is well-known, that copper compounds are prone to undergo Jahn-Teller distortions due to Cu^{2+} electronic structure. In this case the Jahn-Teller distortions accompany the migration of copper ions from A to B positions, i.e. the transition from a mixed to an inverse spinel structure.^[8,39]

Part of the Fe65Cu35 sample was separately calcined at chosen temperatures (120 °C, 250 °C, 470 °C and 900 °C) for 2 h to be studied by transmission Mössbauer spectroscopy and N_2 adsorption. Figure 9 depicts the room temperature Mössbauer spectra of these samples. The doublet ascribed to the dehydrated Fe–Cu oxalate in Figure 9a exhibited a decrease of ΔE_Q . This is in contrast with other reported Mössbauer measure-

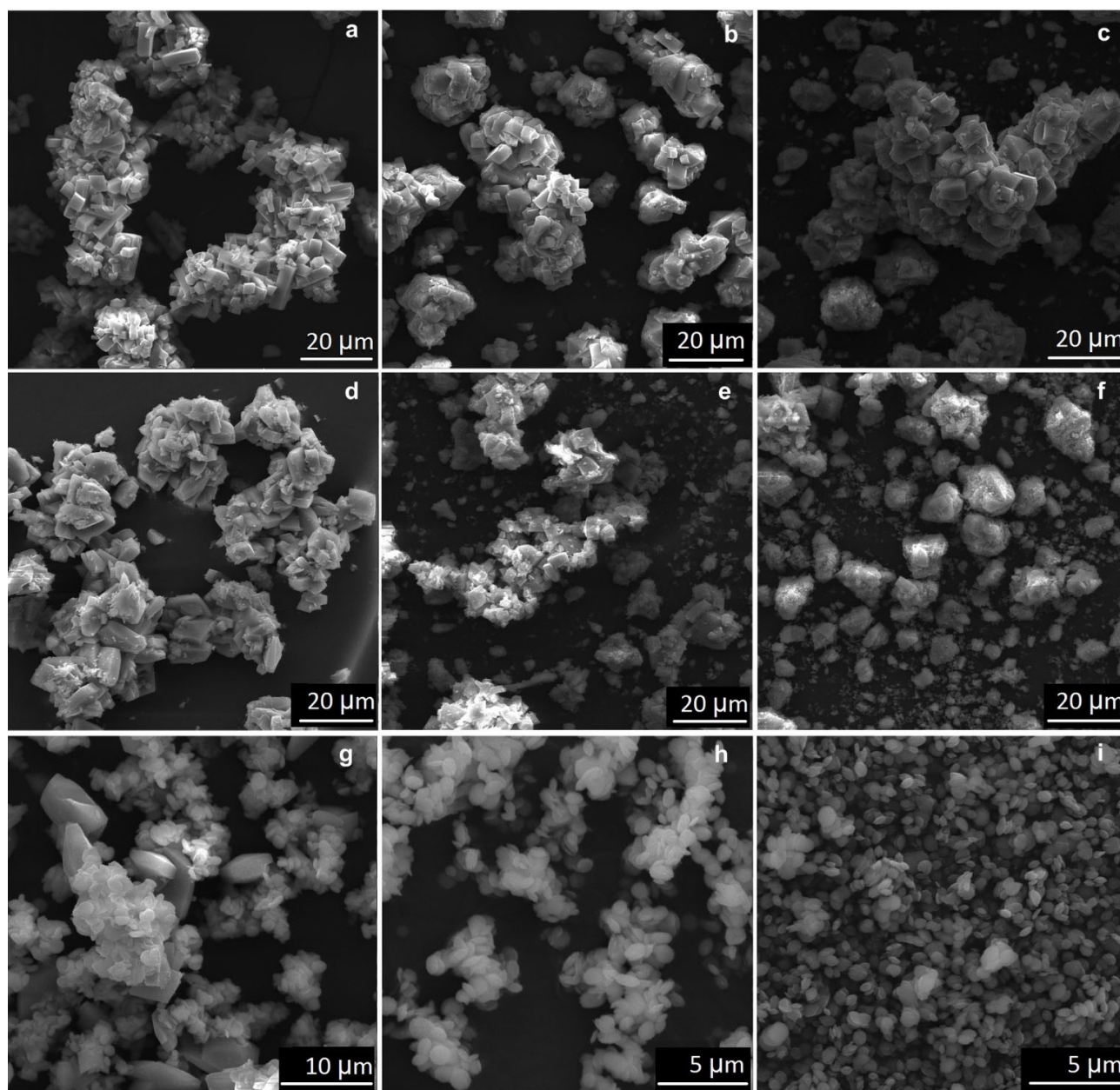


Figure 7. SEM images of samples a) Fe₉₀Cu₁₀, b) Fe₈₀Cu₂₀, c) Fe₇₀Cu₃₀, d) Fe₆₀Cu₄₀, e) Fe₅₀Cu₅₀, f) Fe₄₀Cu₆₀, g) Fe₃₀Cu₇₀, h) Fe₂₀Cu₈₀, i) Fe₁₀Cu₉₀. Please, note the increased magnification of images g), h) and i).

ments of the dehydrated ferrous oxalate, where the increase of ΔE_Q was observed after dehydration.^[22,37] The Mössbauer hyperfine parameters of all calcined samples are listed in Table 1.

The Mössbauer spectrum of the sample in the amorphous state is shown in Figure 9b. The spectrum was fitted with one doublet. The hyperfine parameters (Table 1) were similar to those of Fe³⁺ atoms in the superparamagnetic state.^[67]

The spectrum of Fe₆₅Cu₃₅ calcined at 470 °C is shown in Figure 9c. It was fitted with two sextet components to represent A (tetrahedral) and B (octahedral) positions of copper ferrite. The relative area of the two sub-spectra suggests the mixed spinel structure, which is usually the case of the cubic copper

ferrite. The recorded spectrum further indicates the direct formation of copper ferrite instead of the magnetite from the amorphous phase. The magnetite spectrum would be strongly asymmetric, where the two most-left lines of A and B sites would not overlap and be well resolved, which is not the case here.^[22]

Figure 9d shows the Mössbauer spectrum of sample calcined at 900 °C. The shape of the spectrum and the obtained hyperfine parameters (Table 1) were similar to those previously reported for tetragonal copper ferrite, e.g. by Janicki et al.^[39] The ratio of Fe³⁺ atoms in A (T-sites) to B (O-sites) positions in this spectrum indicates the inverse spinel structure.

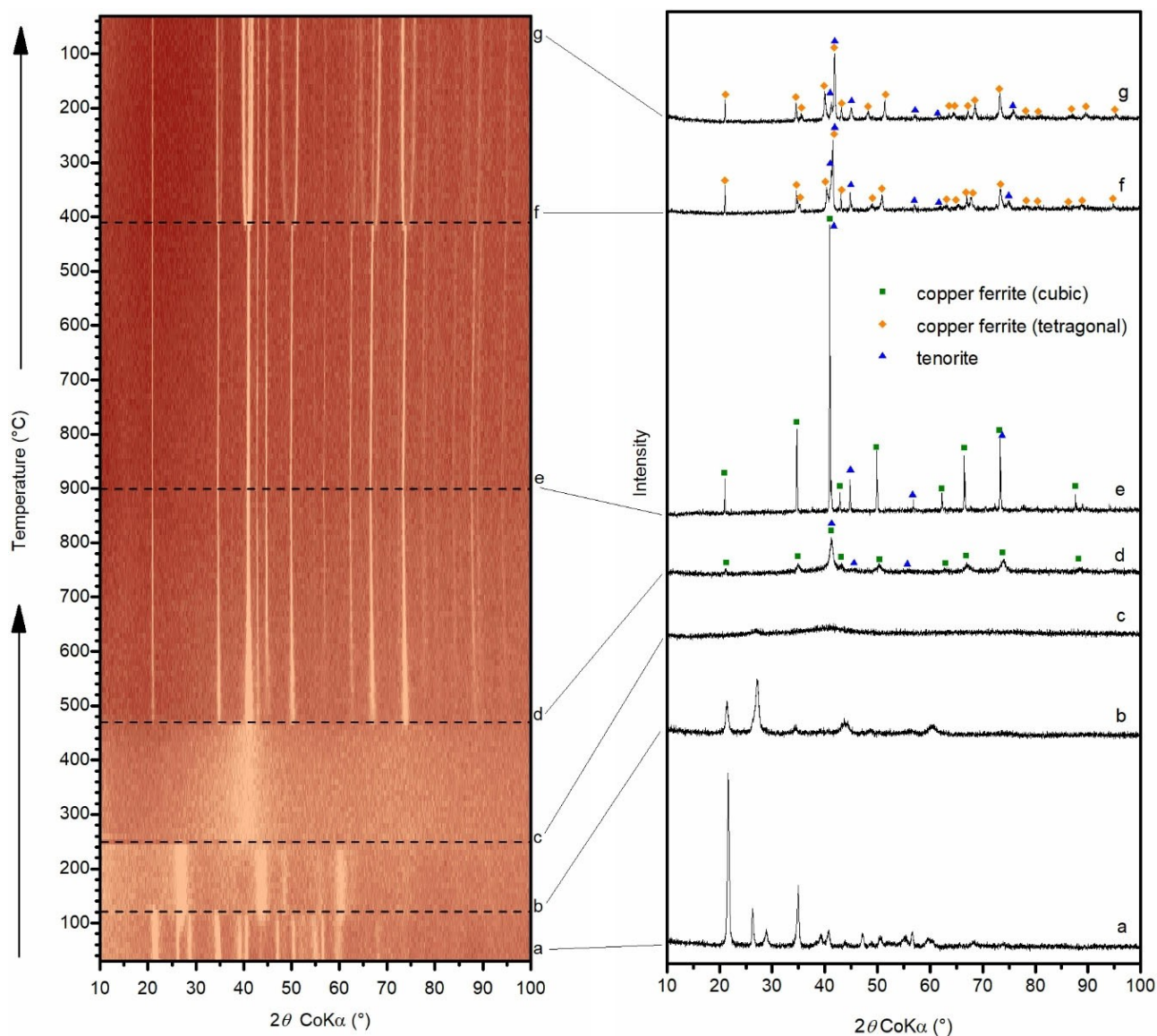


Figure 8. The 2D in-situ XRD map of sample Fe65Cu35 (left) and representative XRD patterns (right) recorded at a) 30 °C, b) 120 °C, c) 250 °C, d) 470 °C, e) 900 °C, f) 410 °C (cooldown), g) 30 °C (cooldown).

Table 1. Mössbauer hyperfine parameters and BET of the samples calcined at 120 °C, 250 °C, 470 °C, 900 °C.

Sample	$\Delta^{[a]} \pm 0.01$ [mm/s]	$\Delta E_Q^{[b]} \pm 0.01$ [mm/s]	$B_{hf}^{[c]} \pm 0.1$ [T]	RA ^[d] ± 2 [%]	Phase	BET area ± 0.5 [m ² /g]
Fe65Cu35_120	1.17	1.42	–	100	Fe–Cu oxalate (dehydrated)	16.2
Fe65Cu35_250	0.31	0.92	–	100	superparamagnetic Fe ³⁺	317.0
Fe65Cu35_470	0.28	-0.05	46.7	68	copper ferrite_T-sites	27.3
	0.36	-0.16	49.7	32	copper ferrite_O-sites	
Fe65Cu35_900	0.24	-0.01	48.8	49	copper ferrite (tetragonal)_T-sites	5.4
	0.35	-0.33	51.6	51	copper ferrite (tetragonal)_O-sites	

[a] Isomer shift. [b] Quadrupole splitting. [c] Hyperfine magnetic field. [d] Relative area.

The last column of the Table 1 shows the measured BET area of the calcined samples. The especially high area of 317 m²/g was obtained for the amorphous sample. On the other hand, it is evident that the calcination at 900 °C led to severe reduction of BET area, most probably due to a sintering of

particles. The measured isotherms can be found in SI (Figure S5).

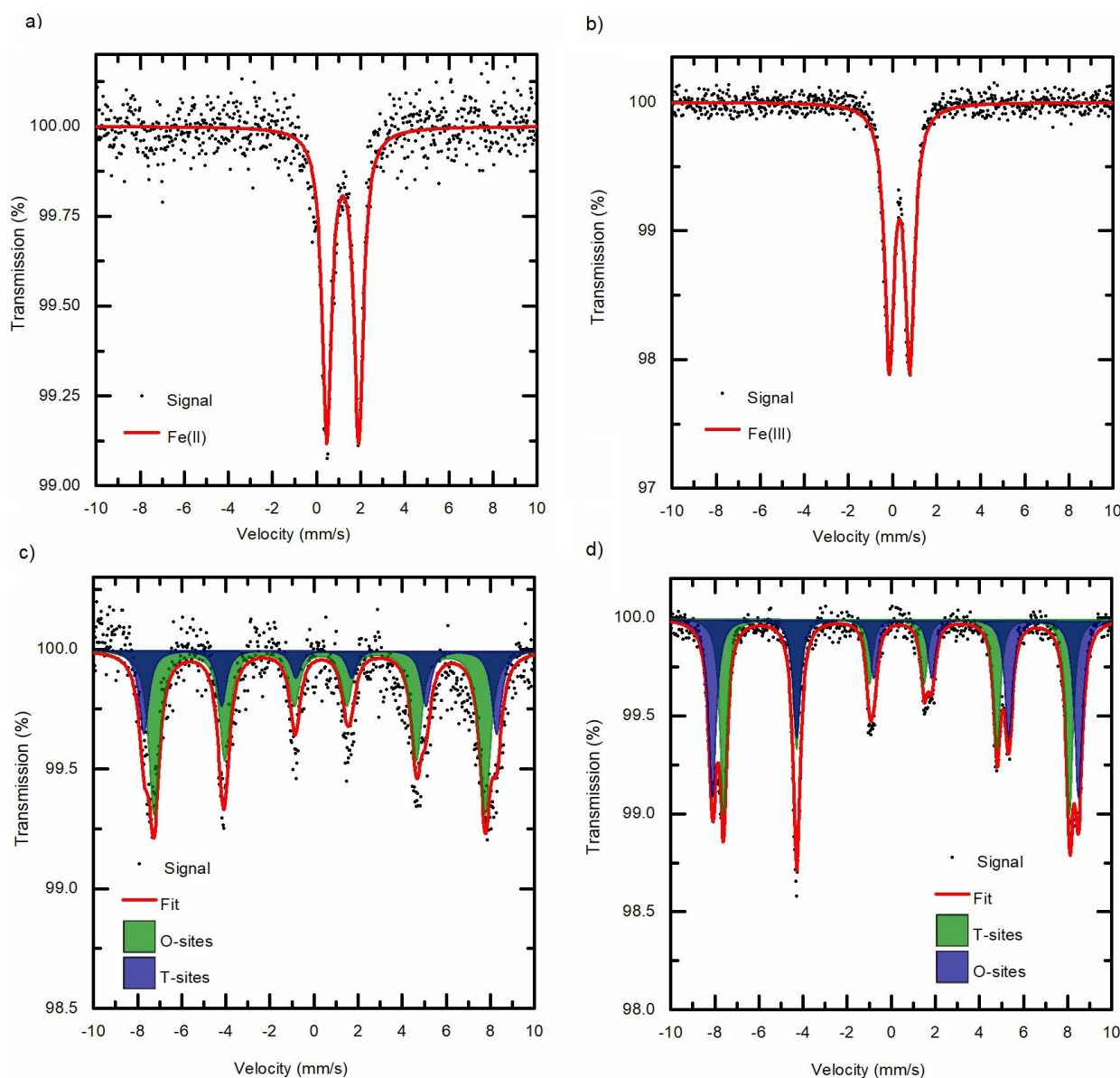


Figure 9. Mössbauer spectra of sample Fe₆₅Cu₃₅ calcined at a) 120 °C, b) 250 °C, c) 470 °C, d) 900 °C.

Conclusion

The series of Fe–Cu oxalates samples with the varying Fe/Cu ratio was prepared via the co-precipitation method in an aqueous solution. The formation of the solid solution of the Fe–Cu oxalate could be monitored by the gradual change of the diffraction patterns, particle size and quadrupole splitting.

The results suggest that the bimetal Fe–Cu oxalate preferentially forms a crystal structure very similar to β -FeC₂O₄·2H₂O. The maximum relative amount of Cu obtained within the bimetal oxalate was approximately 40%. The single bimetal phase composition was obtained for only a limited range of Fe/Cu ratios, approximately from 60% to 70% of Fe. Outside of this range other phases appeared in the samples. The Fe-rich samples contained also what appears to be β -FeC₂O₄·2H₂O,

although a small-scale substitution of Cu could not be excluded. At reaching the Fe/Cu ratio \approx 3/2 (the relative amount of Cu \approx 40%) the diffraction lines of CuC₂O₄·*n*H₂O could be detected in the samples. From sample Fe₆₀Cu₄₀ the amount of CuC₂O₄·*n*H₂O gradually increased. The stable evolution of the cell parameters for the CuC₂O₄·*n*H₂O phase then suggests a very limited substitution of Cu by Fe. Cu-rich samples also contained very low amounts of Fe in comparison with the reaction inputs.

The sample Fe₆₅Cu₃₅ was subjected to the calcination in in-situ XRD to study its thermal transformations. The results further verified the bimetallic nature of the Fe–Cu oxalate, when all of the dehydrated oxalate decomposed in a single step at 240 °C. The formed solid solution of Fe–Cu oxalate can serve as a precursor for preparation of pure amorphous Fe–Cu

oxides with very high BET areas or copper ferrites at relatively low temperatures of 470–500 °C. Such prepared materials may be desirable for certain applications, e.g. catalysis.

Experimental Section

Chemicals

Iron (II) chloride tetrahydrate (99%) was purchased from Penta Ltd. Copper (II) chloride dihydrate (98%) and oxalic acid dihydrate (99.8%) were bought from Lach-Ner Ltd. All chemicals were used without further purification.

Synthesis

A series of samples with gradually increasing amount of copper were prepared by a co-precipitation. The cation solution was prepared by dissolving 10 mmol of metal chlorides ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) in particular molar ratio (9:1, 8:2, etc.) in 50 ml of deionised water. The feed solution was then dropwise added into a prepared solution of 23 mmol oxalic acid dihydrate in 50 ml of deionised water under continuous stirring. The process of mixing took approximately 2.5 h. The excess of oxalic acid should keep the solution at the necessarily low $\text{pH} \approx 1$,^[14] while the continuous stirring and slow mixing should ensure that the solution keeps homogeneous distribution of pH. After mixing, the precipitate was filtered, washed several times with ethyl alcohol and left to dry in vacuum. The increasing amount of copper in the samples could be correlated with the gradual change of the sample colour; from yellowish, through green to light blue (Figure S5). Samples Fe100 and Cu100 containing only oxalates of their respective metals were prepared as well for reference purposes.

Based on the in-situ XRD data, the part of Fe65Cu35 sample was calcinated (2 h, with rate 2 °C/min) in laboratory furnace (LAC LE/05 with HP40 controller) at 150 °C, 250 °C, 470 °C and 900 °C. During the calcination process the oxalate precursor was spread into a thin layer inside the ceramic crucible to prevent the so-called “exo-effect.”^[68]

Characterization techniques

The structure of the prepared oxalates was analysed by X-ray powder diffraction (XRD). Diffraction patterns in 2θ range from 10° to 100° with step of 0.02° were measured at ambient conditions by D8 ADVANCE diffractometer (Bruker) with Bragg-Brentano geometry, LYNXEYE position sensitive detector and Co tube. The 0.6 mm divergence slit and 2.5° axial Soller slits were implemented to primary beam path. The Fe K β filter and 2.5° axial Soller slits were present at the secondary beam path. Rietveld refinement of the measured patterns was conducted in MAUD program.^[69,70] In-situ investigation of the thermal decomposition of the bimetal Fe–Cu oxalate sample was performed in XRD in-situ chamber XRK900 (Anton Paar) under constant flow of synthetic air. The investigation was carried out within temperature ranges of 30–900 °C (sample heating) and then 900–30 °C (sample cooling). The temperature step was set to 10 °C. Each measurement step lasted 15 min. Instrument settings were identical to those used for ambient conditions measurements.

The Scanning electron microscopy (SEM) images were recorded by employing the scanning electron microscope VEGA3 LMU equipped with Everhart-Thornley type secondary electron detector (Tescan). The accelerating voltage was set to 20 kV.

The Energy Dispersive X-ray analysis (EDX) spectra and maps were acquired by using additional Si(Li) XFlash 410 EDX detector (Bruker). The accelerating voltage of primary electrons was again 20 keV with take-off angle of 35°. The conductivity of the samples was increased by 20 nm layer of silver prepared by QT 150T ES sputtering device.

Transmission ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy (TMS) analysis of iron containing samples at room temperature was performed using OLTWINS dual spectrometer developed at Palacký University Olomouc, Czech Republic.^[71] The ⁵⁷Co embedded in rhodium matrix was employed as a radioactive source and the recorded transmission spectra were evaluated with the use of MossWinn 4.0 software.^[72] The calibration of the velocity axis was carried out by measuring the spectrum of α -iron sample at room temperature.

The surface area of the samples was determined by nitrogen adsorption at 77.4 K. Autosorb-iQ-C analyser (Quantachrome Anton Paar), which uses the static volumetric technique, was employed to measure the adsorption isotherms up to the saturation pressure of nitrogen. Prior to the measurements all samples were outgassed at 25 °C for at least 12 h. The surface areas were calculated by multipoint BET (Brunauer-Emmett-Teller) model over the relative pressure range determined by Rouquerol's criteria.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the financial support from the internal IGA grant of Palacký University (IGA_PrF_2021_003). Authors would like to thank Tomáš Ingr for his help with EDX analysis.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Keywords: Fe/Cu oxalates · In-situ XRD · Mössbauer spectroscopy · Solid solution · Structural analysis

- [1] K. V. Krishnamurthy, G. M. Harris, *Chem. Rev.* **1961**, *61*, 213–246.
- [2] E. J. Baran, *Chem. Erde Geochem.* **2016**, *76*, 449–460.
- [3] M. Devillers, D. Apers, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *126*, 71–77.
- [4] R. Deyrieux, A. Peneloux, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1969**, *8*, 2675–2681.
- [5] A. N. Christensen, B. Lebeck, N. H. Andersen, J. Grivel, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 16754–16768.
- [6] A. E. Berkowitz, W. J. Schuele, *J. Appl. Phys.* **1959**, *134*, 10–12.
- [7] W. J. Schuele, *J. Phys. Chem.* **1959**, *63*, 83–86.
- [8] P. Tailhades, C. Villette, A. Rousset, *J. Solid State Chem.* **1998**, *63*, 56–63.
- [9] D. N. Bhosale, N. D. Choudkari, S. R. Sawant, V. Y. Patil, P. L. Kulkarni, V. D. Kelkar, *J. Therm. Anal. Calorim.* **1999**, *55*, 851–859.
- [10] D. N. Bhosale, V. M. S. Verenkar, K. S. Rane, P. P. Bakare, S. R. Sawant, *Mater. Chem. Phys.* **1999**, *59*, 57–62.
- [11] D. G. Wickham, *Inorg. Synth.* **1967**, *9*, 152–156.
- [12] Y. Xiang, R. Barbosa, N. Kruse, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 2792–2800.
- [13] Y. Xiang, R. Barbosa, X. Li, N. Kruse, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 2929–2934.
- [14] L. Zwiener, F. Girgsdies, R. Schlögl, E. Frei, *Chem. A Eur. J.* **2018**, *56*, 15080–15088.
- [15] A. Angermann, J. Töpfer, *J. Mater. Sci.* **2008**, *43*, 5123–5130.
- [16] S. Diodati, L. Nodari, M. Natile, A. Caneschi, D. J. Fernández, C. Hoffmann, S. Kaskel, A. Lieb, V. Di Noto, S. Mascotto, R. Saini, S. Gross, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 875–887.
- [17] P. Peshev, A. Toshev, G. Gyurov, *Mater. Res. Bull.* **1989**, *24*, 33–40.

- [18] B. C. Yu, L. Zhang, J. Shi, J. Zhao, J. Gao, D. Yan, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 1544–1554.
- [19] N. Du, Y. Xu, H. Zhang, *Nanoscale Res. Lett.* **2010**, *5*, 1295–1300.
- [20] Z. Kozakova, I. Kuritka, P. Bazant, M. Pastorek, V. Babayan, *Mater. Lett.* **2015**, *138*, 116–119.
- [21] Z. Shu, W. Huang, Z. Hua, L. Zhang, X. Cui, Y. Chen, H. Chen, C. Wei, Y. Wang, X. Fan, H. Yao, D. He, J. Shi, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 10218–10227.
- [22] J. Kopp, P. Novak, J. Kaslik, J. Pechousek, *Acta Chim. Slov.* **2019**, *66*, 455–465.
- [23] M. K. Gnanamani, G. Jacobs, H. H. Hamdeh, W. D. Shafer, F. Liu, S. D. Hopps, G. A. Thomas, B. H. Davis, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 913–927.
- [24] Z. Ma, B. Zhou, Y. Ren, *Front. Envir. Sci. Eng.* **2013**, *7*, 341–355.
- [25] J. Park, X. Shen, G. Wang, *Sens. Actuators B* **2009**, *136*, 494–498.
- [26] Y. Li, N. Luo, G. Sun, B. Zhang, G. Ma, H. Jin, Y. Wang, J. Cao, Z. Zhang, *J. Alloys Compd.* **2018**, *737*, 255–262.
- [27] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, J.-M. Tarascon, *Nature* **2000**, *407*, 496–499.
- [28] M. H. Sousa, E. Hasmonay, J. Depeyrot, F. A. Tourinho, J.-C. Bacri, E. Dubois, R. Perzynski, Y. L. Raikher, *J. Magn. Magn. Mater.* **2002**, *245*, 572–574.
- [29] M. I. A. Abdel Maksoud, R. A. Fahim, A. E. Shalan, M. A. Elkodous, S. O. Olojede, A. O. Osman Ahmed, C. Farrell, A. H. Al-Muhtaseb, A. H. Ashour, A. S. Awed, D. W. Rooney, *Environ. Chem. Lett.* **2021**, *19*, 375–439.
- [30] D. Dollimore, D. L. Griffiths, D. Nicholson, *J. Chem. Soc.* **1962**, *488*, 2617–2623.
- [31] D. Broadbent, D. Dollimore, J. Dollimore, *J. Chem. Soc.* **1967**, 451–454.
- [32] K. Nagase, K. Sato, N. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1975**, *48*, 439–442.
- [33] M. A. Mohamed, A. K. Galwey, S. A. Halawy, *Thermochim. Acta* **2005**, *429*, 57–72.
- [34] W. Zhou, K. Tang, S. Zeng, Y. Qi, *Nanotechnology* **2008**, *19*, 065602 (9).
- [35] T. Ahmad, K. V. Ramanujachary, S. E. Lofland, A. K. Ganguli, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 3406–3410.
- [36] E. D. Macklen, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1967**, *29*, 1229–1234.
- [37] M. Hermanek, R. Zboril, M. Mashlan, L. Machala, O. Schneeweiss, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 1273–1280.
- [38] O. Carp, L. Patron, G. Marinescu, G. Pascu, P. Budrugaec, M. Brezenanu, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2003**, *72*, 263–270.
- [39] J. Janicki, J. Pietrzak, A. Porebska, J. Suwalski, *Phys. Status Solidi* **1982**, *95*, 95–98.
- [40] N. Masunga, O. K. Mmesi, K. K. Kefeni, B. B. Mamba, *J. Environ. Chem. Eng.* **2019**, *7*, 103179.
- [41] T. Zhang, H. Zhu, J. P. Croué, *Environ. Sci. Technol.* **2013**, *47*, 2784–2791.
- [42] S. Tao, F. Gao, X. Liu, O. T. Sørensen, *Mater. Sci. Eng. B* **2000**, *77*, 172–176.
- [43] S. Singh, B. C. Yadav, V. D. Gupta, P. K. Dwivedi, *Mater. Res. Bull.* **2012**, *47*, 3538–3547.
- [44] A. Singh, A. Singh, S. Singh, P. Tandon, *Sens. Actuators B* **2017**, *244*, 806–814.
- [45] P. T. T. Hoa, N. P. Duong, T. T. Loan, L. N. Anh, N. M. Hong, *Vietnam J. Chem.* **2019**, *57*, 32–38.
- [46] M. A. Ansari, A. Baykal, S. Asiri, S. Rehman, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2018**, *28*, 2316–2327.
- [47] M. I. Díez-García, T. Lana-Villarreal, R. Gómez, *ChemSusChem* **2016**, *9*, 1504–1512.
- [48] C. A. Cama, C. J. Pelliccione, A. B. Brady, J. Li, E. A. Stach, J. Wang, J. Wang, E. S. Takeuchi, K. J. Takeuchi, A. C. Marschilok, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 16930–16940.
- [49] J. Wang, Q. Deng, M. Li, K. Jiang, J. Zhang, Z. Hu, J. Chu, *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 1–12.
- [50] P. Jing, J. Li, L. Pan, J. Wang, X. Sun, Q. Liu, *J. Hazard. Mater.* **2014**, *284*, 163–170.
- [51] M. Vosoughifar, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2016**, *27*, 10449–10453.
- [52] R. Wu, J. Qu, H. He, Y. Yu, *Appl. Catal. B* **2004**, *48*, 49–56.
- [53] A. R. Tehrani-Bagha, M. Gharagozlou, F. Emami, *J. Environ. Chem. Eng.* **2016**, *4*, 1530–1536.
- [54] F. Qi, W. Chu, B. Xu, *Chem. Eng. J.* **2015**, *262*, 552–562.
- [55] J. Li, Y. Ren, F. Ji, B. Lai, *Chem. Eng. J.* **2017**, *324*, 63–73.
- [56] T. Kiyokawa, N. Ikenaga, *Appl. Catal. A* **2017**, *536*, 97–103.
- [57] W. Qin, G. Fang, Y. Wang, D. Zhou, *Chem. Eng. J.* **2018**, *348*, 526–534.
- [58] X. Lin, Y. Zhang, L. Yin, *J. Fuel Chem. Technol.* **2014**, *42*, 1087–1092.
- [59] Y. H. Choi, Y. J. Jang, H. Park, W. Y. Kim, Y. H. Lee, S. H. Choi, J. S. Lee, *Appl. Catal. B* **2017**, *202*, 605–610.
- [60] W. Wang, X. Jiang, X. Wang, C. Song, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**, *57*, 4535–4542.
- [61] A. Halder, M. Kilianová, B. Yang, E. C. Tyo, S. Seifert, R. Pucek, A. Panáček, P. Suchomel, O. Tomanec, D. J. Gosztola, D. Milde, H. H. Wang, L. Kvítek, R. Zbořil, S. Vajda, *Appl. Catal. B* **2018**, *225*, 128–138.
- [62] N. Bai, Z. Gao, C. Hao, H. Deng, S. Zhang, W. Huang, *ChemistrySelect* **2020**, *5*, 6585–6593.
- [63] P. W. Slade, G. W. Rayner-Canham, *J. Chem. Educ.* **1990**, *67*, 316.
- [64] B. Donkova, D. Mehandjiev, *J. Mater. Sci.* **2005**, *0*, 3881–3886.
- [65] I. Pasquet, H. Le Trong, V. Baco-carles, L. Presmanes, C. Bonningue, V. Baylac, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2017**, *37*, 5315–5320.
- [66] N. Koga, Y. Sato, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 141–151.
- [67] L. Machala, R. Zboril, A. Gedanken, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 4003–4018.
- [68] M. Hermanek, R. Zboril, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 5284–5295.
- [69] L. Lutterotti, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* **2010**, *268*, 334–340.
- [70] “MAUD: Materials Analysis Using Diffraction,” can be found under <http://maud.radiographema.eu/> **2021**.
- [71] “Mössbauer spectrometry at Palacký University Olomouc, Faculty of science: Department of Experimental Physics,” can be found under <http://mossbauer.upol.cz/en> **2020**.
- [72] Z. Klencsár, E. Kuzmann, A. Vértes, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1996**, *210*, 105–118.

Manuscript received: July 7, 2021

Revised manuscript received: August 23, 2021

Univerzita Palackého v Olomouci

Přírodovědecká fakulta

Katedra experimentální fyziky



AUTOREFERÁT DISERTAČNÍ PRÁCE

**Studium termicky indukované dekompozice
Fe a Fe-Cu šťavelanů ve vybraných atmosférách**

**Study of the thermally induced decomposition
of Fe and Fe-Cu oxalates in selected atmospheres**

Autor:	Mgr. Josef Kopp
Vedoucí práce:	doc. RNDr. Jiří Pechoušek, Ph.D.
Studijní obor:	Aplikovaná fyzika
Forma studia:	Prezenční
Rok:	2022

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem předkládanou disertační práci vypracoval samostatně pod vedením doc. RNDr. Jiřího Pechouška, Ph.D., za použití citované literatury.

Podpis autora:

Student: Mgr. Josef Kopp
Katedra experimentální fyziky,
Univerzita Palackého v Olomouci, Česká republika

Školitel: Doc. RNDr. Jiří Pechoušek, Ph.D.
Katedra experimentální fyziky,
Univerzita Palackého v Olomouci, Česká republika

Oponenti: Ing. Oldřich Schneeweiss, DrSc.
Ústav fyziky materiálů
Akademie věd České republiky, Brno, Česká republika

Doc. Mgr. Jaroslav Kohout, Dr.
Matematicko-fyzikální fakulta
Univerzita Karlova v Praze, Česká republika

Datum a místo obhajoby dizertační práce:

.....
.....

Abstrakt

Disertační práce se zaměřuje na studium přípravy oxidů termicky indukovanou dekompozicí šťavelanů železnatého a železnato-měďnatého. Teoretická část práce shrnuje dosavadní poznatky dekompozice Fe^{2+} a Cu^{2+} šťavelanů v různých atmosférách. Experimentální část je rozdělena do dvou samostatných částí. V první je studován rozpad šťavelanu železnatého v inertní atmosféře doplněné o konverzní plyny, a to se zaměřením na přípravu magnetitu. Ve druhé části je studována příprava Fe-Cu bimetalových šťavelanů a jejich termicky indukovaná dekompozice v oxidační a inertní atmosféře. Stěžejními technikami pro charakterizaci studovaných materiálů jsou Mössbauerova spektroskopie a rentgenová prášková difrakce.

Abstract

This doctoral thesis is focused on study of the preparation of oxides by the thermally induced decomposition of ferrous and ferrous-cupric oxalates. The theoretical part of this work summarises the up-to-date knowledge regarding the decomposition of Fe^{2+} and Cu^{2+} oxalates in various atmospheres. The experimental part is then divided into two sections. The first experimental section investigates the ferrous oxalate decomposition in the combined atmosphere of inert and conversion gases with the focus on the magnetite formation. The other section studies the preparation of the Fe-Cu bimetal oxalates and their thermally induced decomposition in the oxidising and inert atmospheres. The principal experimental characterization techniques were Mössbauer spectroscopy and X-ray powder diffraction.

Obsah

Úvod.....	5
1. Šťavelany.....	6
1.1. Šťavelan železnatý dihydrát.....	6
1.2. Šťavelan měďnatý hydrát.....	8
2. Termicky indukovaná dekompozice šťavelanů.....	9
3. Bimetalové Fe-Cu šťavelany.....	11
4. Příprava magnetitu termicky indukovanou dekompozicí šťavelanu železnatého v kombinované atmosféře.....	13
4.2. Rentgenová prášková difrakce.....	17
5. Příprava a charakterizace Fe-Cu bimetalových šťavelanů.....	19
5.1. Energiově disperzní analýza.....	19
5.2. Rentgenová prášková difrakce.....	20
5.3. ⁵⁷ Fe transmisní Mössbauerova spektroskopie.....	24
6. Termicky indukovaný rozpad Fe-Cu šťavelanů.....	26
6.1. Termicky indukovaný rozpad Fe-Cu šťavelanů v oxidační atmosféře.....	26
6.1.1. Charakterizace produktů rozpadu Fe-Cu bimetalových šťavelanů v oxidační atmosféře.....	28
6.2. Termicky indukovaný rozpad Fe-Cu šťavelanů v inertní atmosféře.....	32
Závěr.....	35
Seznam použitých zdrojů.....	38

Úvod

Předmětem předkládané disertační práce je studium přípravy spinelových oxidů termicky indukovaným rozpadem šťavelanu železnatého a železnato-měďnatého ve vybraných atmosférách. Experimentální část práce je rozdělena do dvou tematicky oddělených celků, které vychází z autorových publikací a činností, na nichž se autor podílel během svého doktorského studia.

První z těchto celků komentuje výsledky článku „*Preparation of magnetite by thermally induced decomposition of $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ in the combined atmosphere*“ (Kopp et al.^[1]). Tato práce navazuje na práci Hermanek et al.^[2] a je v ní systematicky studována možnost přípravy magnetitu pomocí rozpadu šťavelanu železnatého v inertní atmosféře doplněné o konverzní plyny, a to uzavřením a žíháním šťavelanu v nerezových komorách. Cílem této experimentální části práce bylo nalézt, z pohledu rentgenové práškové difrakce a Mössbauerovy spektroskopie, neoptimálnější podmínky pro přípravu magnetitu termicky indukovanou dekompozicí šťavelanu ve zvolené atmosféře. Druhým cílem bylo ověřit možnou přítomnost karbidů, které se objevují jen v některých z předchozích studií.^[2-6]

Druhá sekce experimentální části komentuje a rozšiřuje výsledky článku „*Co-precipitation of Fe-Cu oxalates in an aqueous solution and their thermally induced decomposition.*“ (Kopp et al.^[7]) Tato studie si klade za cíl připravit Fe-Cu bimetalový šťavelan koprecipitační metodou a následně experimentálně ověřit propojení obou kovů do jedné krystalové struktury šťavelanu. Dalším cílem pak bylo prozkoumání termicky indukovaného rozpadu připravených materiálů v inertní a oxidační atmosféře, zejména za pomoci in-situ rentgenové práškové difrakce, a se zaměřením se na přípravu smíšených Fe-Cu oxidů, např. feritu, za relativně nízké teploty.

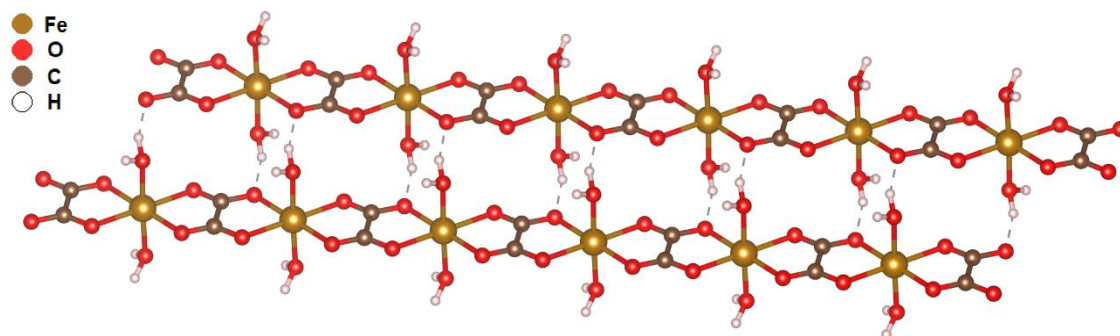
Poznámka: V celé práci je využíváno desetinné tečky namísto desetinné čárky.

1. Šťavelany

Šťavelany kovů jsou metalo-organické sloučeniny kyseliny šťavelové (oxalátové) a kovů. Sloučenina šťavelanu vzniká nahrazením atomů vodíku kationty kovů u obou karboxylových skupin kyseliny.^[8] Dle použitého kationtu kovu se tvoří různě barevné amorfnní či krystalické sloučeniny. Většinu šťavelanů lze nalézt v přírodě ve formě různých minerálů. Mimo šťavelany alkalických kovů, jsou tyto sloučeniny nerozpustné ve vodě, a proto je lze jednoduše připravit precipitační reakcí. V literatuře lze najít odkazy o použití síranů, chloridů nebo dusičnanů jako zdrojů kovů. Šťavelový aniont se získá z roztoků kyseliny šťavelové, či šťavelanu sodného nebo draselného, které jsou rozpustné ve vodě. Běžně šťavelany nacházíme v hydratované formě. Nejčastěji se šťavelany využívají jako prekurzory pro přípravu nanočástic a mikročástic oxidů kovů.

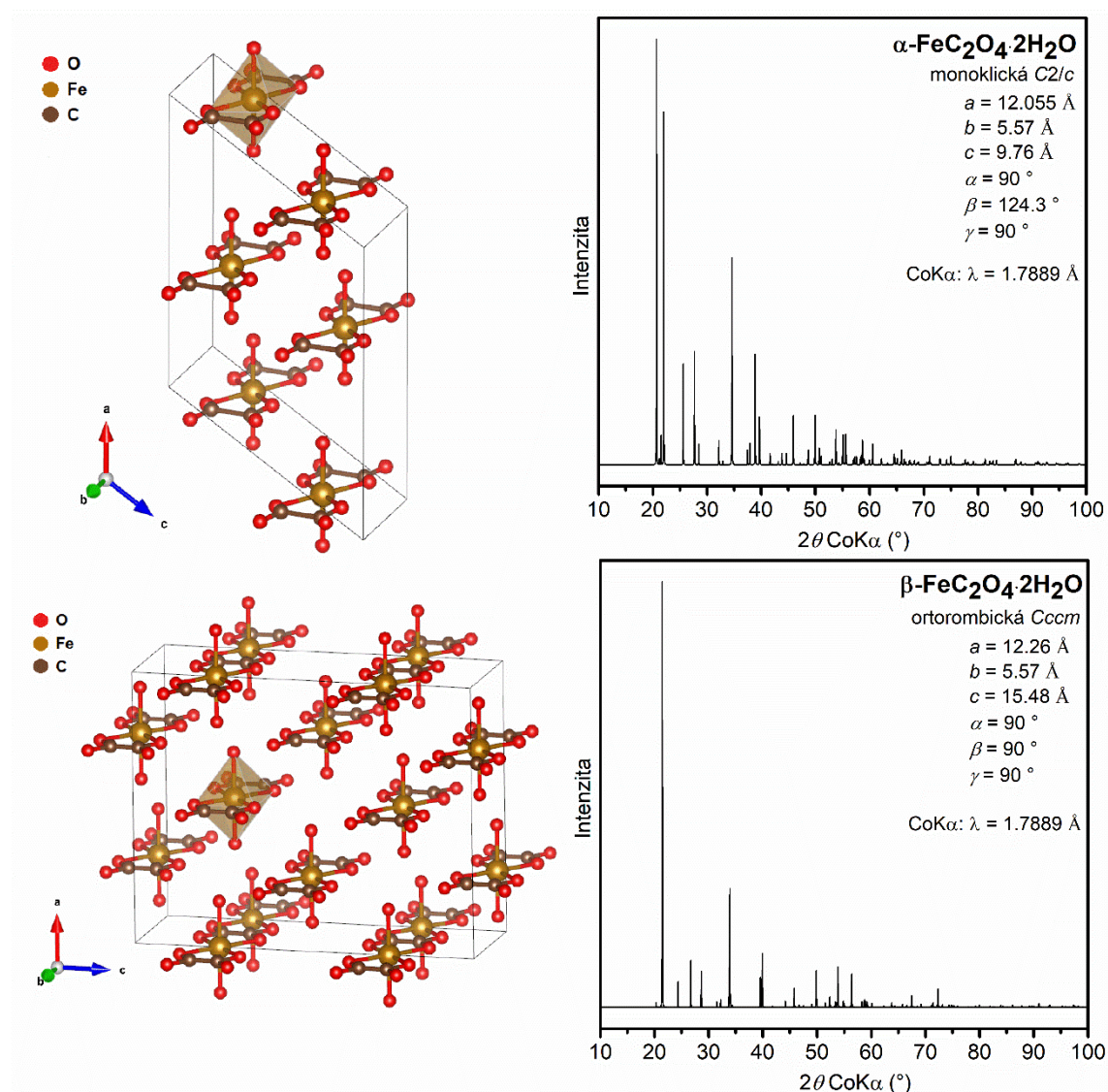
1.1. Šťavelan železnatý dihydrát

Komplexní sloučenina dihydrátu šťavelanu železnatého ($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) je tvořena centrálními atomy, kationty železa (Fe^{2+}), spojených 4 kovalentními vazbami se dvěma chelátovými ligandy, tj. anionty šťavelanu - ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) do dlouhých řetězců, viz **Obr. 1**. Oktaedrické uspořádání vazeb centrálních atomů je dotvořeno navázáním dvou molekul vody ke každému z kationtů.^[9,10] Krystalová struktura šťavelanu je výsledkem vzájemného svázání těchto řetězců, a to vázáním molekul vody pomocí vodíkových vazeb. Šťavelan železnatý může krystalizovat ve dvou strukturních modifikacích, které se nazývají α a β ,^[11] a jsou izostrukturní se šťavelany většiny prvků první periody přechodných kovů (např. se šťavelany Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , atd.).



Obr. 1 Schéma dvou řetězců šťavelanu železnatého dihydrátu spojených vodíkovými vazbami. Vytvořeno ve VESTA.^[12]

Modifikace α tvoří monoklinickou krystalovou mříž s prostorovou grupou $C2/c$ a v přírodě se nachází jako minerál humboldtin.^[13] Modifikace β krystalizuje v ortorombické mříži s $Cccm$ prostorovou grupou.^[11] Elementární buňky a modelové difrakční záznamy obou polymorfů jsou ukázány na Obr. 2. Při dehydrataci, ke které dochází zahřátím nad ≈ 160 °C, oba polymorfy přechází na málo krystalickou fázi.^[14]

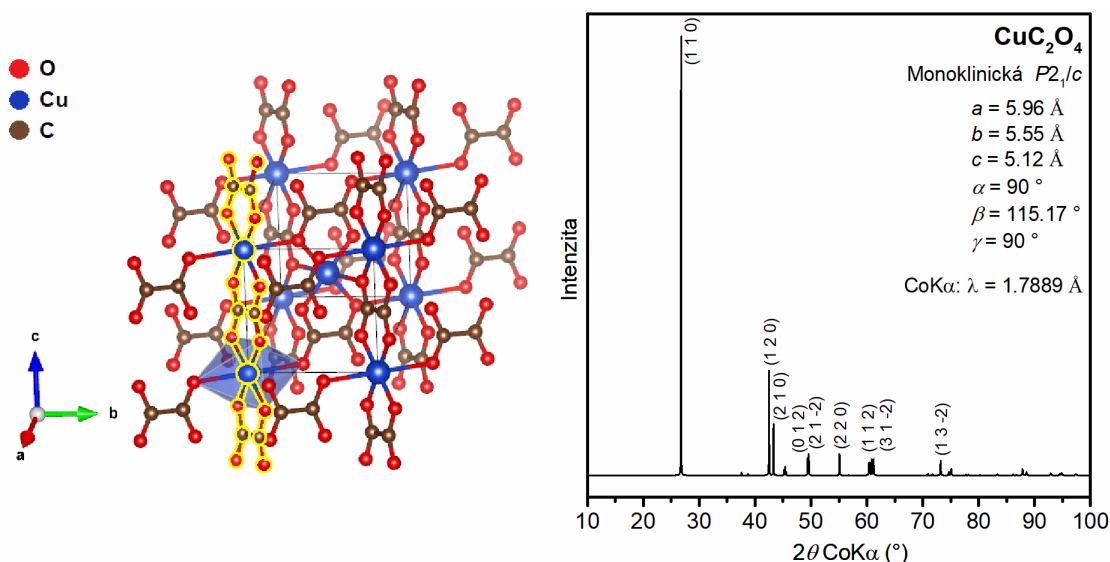


Obr. 2 Základní buňka a teoretické XRD záznamy α - $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (nahore) a β - $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (dole). V základních buňkách je zvýrazněno oktaedrické uspořádání vazeb jednoho z centrálních kationtů Fe^{2+} . Strukturální modely (CIFy) neobsahují atomy vodíku. Obrázky byly vytvořeny v programu VESTA^[12] na základě krystalografických dat v Deyrieux et al.^[11]

Vzhledem k nízké rozpustnosti ve vodných roztocích, lze šťavelan železnatý připravit precipitační reakcí smícháním roztoků vhodných prekurzorů. Výsledkem precipitační reakce bývá zpravidla modifikace β ve formě sytě žlutého prášku. Avšak v případě, že je vysrážený šťavelan ponechán dostatečně dlouhou dobu v mateřském roztoku, nebo je nedostatečně vysušen, přechází na modifikaci α stejné barvy.^[6,15] Dále lze šťavelan železnatý připravovat hydrotermální^[3,16] či mikroemulzní technikou,^[5,17] kterou lze řídit např. morfologii a velikost částic.

1.2. Šťavelan měďnatý hydrát

Šťavelan měďnatý tvoří strukturní výjimku z 1. řady tranzitních kovů a krystalizuje v monoklinické mříži s prostorovou grupou $P2_1/c$, ačkoliv lze v literatuře najít i informace o příbuzné ortorombické mříži $Pnmm$.^[18,19] Podle O'Connor et al.^[20] je ortorombická mříž typická pro přírodní šťavelan měďnatý, tj. minerál moolooit, zatímco monoklinická je typická pro jeho syntetický protějšek. Obdobně jako u šťavelanů jiných kovů tvoří strukturu šťavelanu měďnatého řetězce šťavelových aniontů návazných na centrální atomy Cu. Strukturní rozdíly mezi přírodním a syntetickým šťavelanem jsou patrně dány rozdílnými podmínkami vzniku. V přírodě se minerál precipituje velice pomalu, zatímco v laboratorních podmínkách je precipitace relativně rychlá.^[20] Syntetické podmínky pak mohou podle O'Connor et al.^[20] ovlivnit i množství vody v hydrátu šťavelanu. Množství vody ve šťavelanu měďnatém je předmětem častého rozporu a je uváděno ve formě $CuC_2O_4 \cdot nH_2O$, kde počet molekul $n = 0-1$.^[18,19] Oproti jiným šťavelanům 1. řady tranzitních kovů, které jsou většinou dihydráty, neobsahuje šťavelan měďnatý „krystalovou vodu“. Molekuly vody jsou vázány tzv. zeolitovým způsobem. Dehydratace šťavelanu měďnatého se tak neprojeví v XRD záznamu.^[19] Model struktury šťavelanu měďnatého se zvýrazněným řetízkem je ukázán na Obr. 3 vlevo. Modelový XRD záznam šťavelanu měďnatého je na Obr. 3 vpravo.



Obr. 3 Model struktury šťavelanu měďnatého (vlevo) a příslušný modelový difraktogram (vpravo). V modelu je vyznačen jeden šťavelanový řetízek (žlutá) a deformované oktaedrické okolí jednoho z atomů Cu^{2+} . Oktaedrické vazebné okolí je doplněno vazbami na okolní šťavelanové řetízky. Oba modely byly vytvořeny v programu VESTA.^[12] Krystalografická data pochází ze zdroje ^[18].

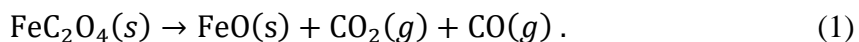
Obdobně jako šťavelan železnatý lze šťavelan měďnatý připravit precipitační metodou, a to smícháním roztoků vhodných prekurzorů. Výsledkem reakce je bledě modrý práškový materiál.^[21–23]

2. Termicky indukovaná dekompozice šťavelanů

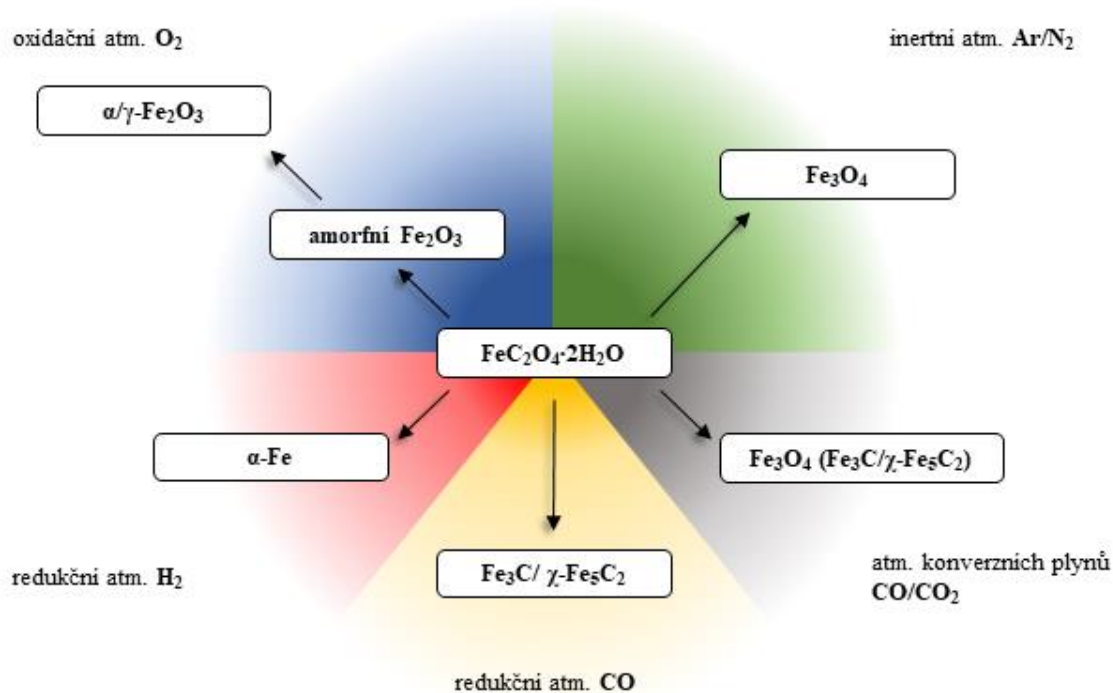
Díky relativně nízké teplotě termicky indukovaného rozpadu lze šťavelany použít pro přípravu jemných prášků oxidů, ale i karbidů, různých kovů. Fázové složení výsledného produktu termicky indukovaného rozpadu lze řídit podmínkami reakce. Mezi nejdůležitější patří konečná teplota, typ reakční atmosféry, rychlost náběhu teploty a doba žihání. Mezi hlavní přednosti této metody patří jednoduchost a možnost do jisté míry kontrolovat velikost částic díky nízkým teplotám rozpadu.^[24]

Šťavelan železnatý je všestranný prekurzor pro přípravu různých oxidů či karbidů železa. Termicky indukovaný rozpad dihydrátu šťavelanu železnatého byl v minulosti studován řadou autorů.^[5,14,25–28] První pozorovanou termicky indukovanou strukturální změnou je obvykle odchod krystalové vody.

Při termicky indukovaném rozpadu samotného šťavelanu železnatého dochází po dehydrataci k primární reakci:^[9,29,30]



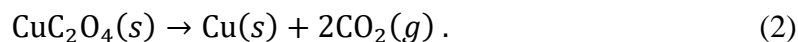
Nicméně finální produkt reakce je výsledkem druhotných reakcí, které se odvíjí od zvolené reakční atmosféry, maximální teploty, ale i od rychlosti náběhu teploty, rychlosti chladnutí, době žíhání či velikosti částic prekursoru.^[31,32] Nejčastěji je pak v literatuře diskutován právě vliv teploty a typu reakční atmosféry. Vliv reakční atmosféry na výsledný produkt termicky indukované dekompozice je shrnut ve schématu na Obr. 4.



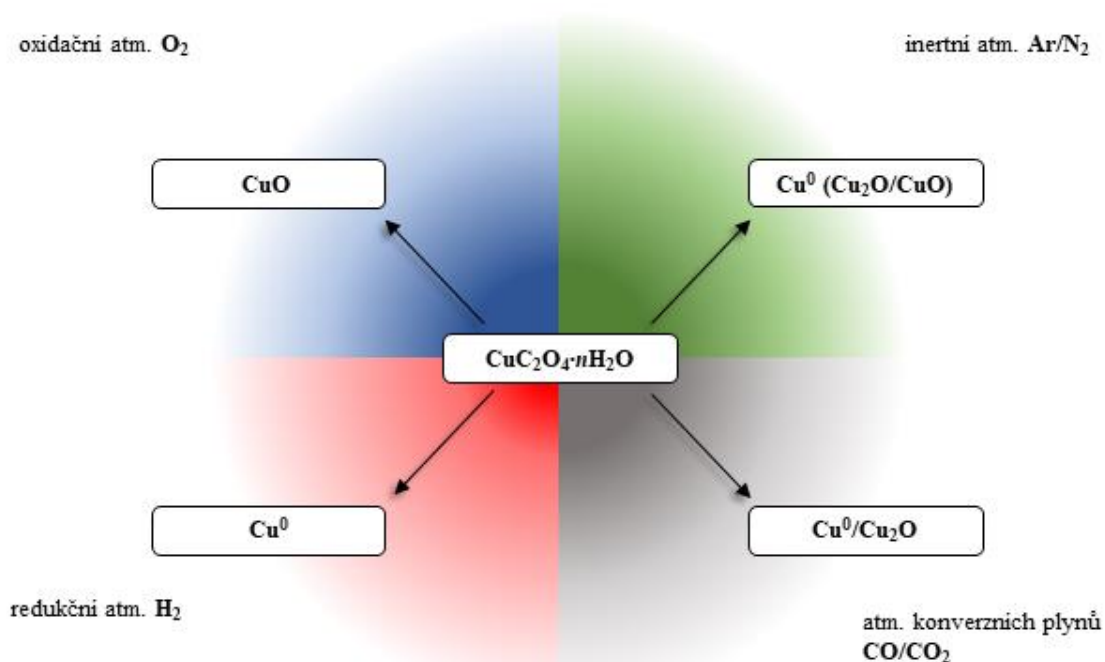
Obr. 4 Zjednodušené schéma termicky indukovaného rozpadu šťavelanu železnatého v závislosti na použité atmosféře.

Šťavelan měďnatý lze využít jako prekursor pro přípravu nanočástic kovové Cu a oxidů Cu. Obdobně, i termicky indukovaná dekompozice šťavelanu měďnatého byla studována řadou autorů.^[19,21,30,33] Dle Dollimore et al.^[30] probíhá termicky indukovaná dekompozice šťavelanu měďnatého odlišně než v případě předchozího šťavelanu železnatého.

Při zvýšení teploty na přibližně 270 °C se sloučenina šťavelanu primárně rozpadá na Cu^0 a dvě molekuly CO_2 :



Podobný reakční mechanismus pozorujeme u šťavelanů Co nebo Ni.^[30] Produkt dekompozice je opětovně závislý na reakčních podmínkách. Vliv reakční atmosféry na výsledný produkt je shrnut ve schématu na Obr. 5.



Obr. 5 Zjednodušené schéma termicky indukovaného rozpadu šťavelanu měďnatého v závislosti na použité reakční atmosféře.

3. Bimetalové Fe-Cu šťavelany

Šťavelany, které v rámci své krystalové mřížky obsahují dva různé prvky kovů, nazýváme bimetalové, v českém jazyce se také můžeme setkat s názvem „podvojně“. Nejvíce lze v literatuře najít zmínky o přípravě těchto smíšených šťavelanů pro kombinace, které obsahují prvky první periody přechodných kovů. Mezi způsoby přípravy lze nejčastěji najít koprecipitační,^[34] hydrotermální nebo mikroemulzní metody.

Avšak, jak bylo popsáno výše, šťavelan měďnatý tvoří strukturální výjimku mezi šťavelany kovů první periody přechodných prvků, a to díky jedinečné elektronové

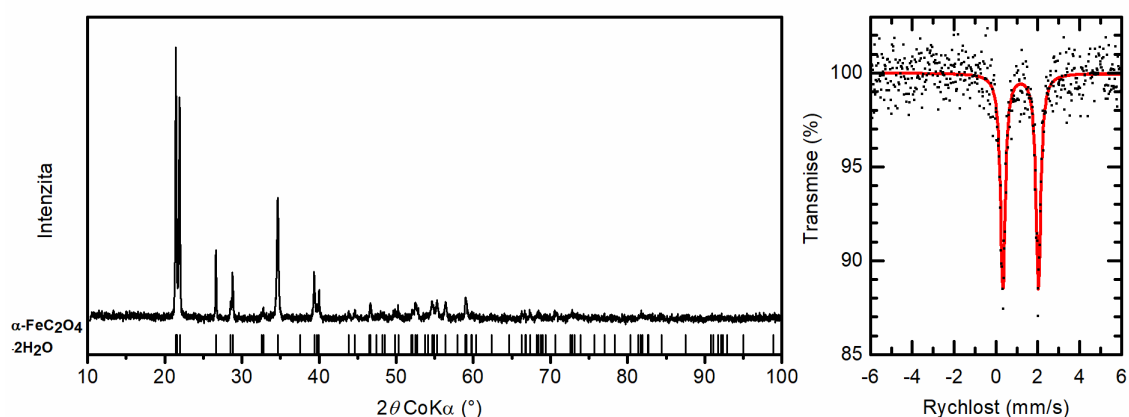
konfiguraci Cu^{2+} kationtů. V literatuře lze pak najít odkazy na související obtíže a rozpory spojené s přípravou bimetalových šťavelanů obsahujících měď. Nejspíše z tohoto důvodu jsou pak odkazy v literatuře ohledně bimetalových Fe-Cu šťavelanů obecně poměrně vzácné. V minulosti, články Berkowitz et al.^[35] a W. Schuele^[36] popisují přípravu řady šťavelanů Fe-M (2:1, M = Co, Ni, Cu, Zn) z vodných roztoků vhodných prekurzorů. Avšak v případě Fe-Cu šťavelanu bylo konstatováno, že se oba kovy vysráží odděleně v rámci své vlastní struktury a nedochází k vytvoření bimetalové fáze, což bylo přiřknuto rozdílným velikostem obou iontů.^[35,36] Ve studii autorů Tailhades et al.^[37] se podařilo připravit bimetalový Fe-Cu šťavelan (2:1) rozmícháním prekurzorů v smíšeném roztoku etylén glykolu, kyseliny chlorovodíkové a destilované vody. Úspěšná příprava bimetalového šťavelanu byla přikládána rozdílným dielektrickým vlastnostem alkoholů. Ve vodném roztoku naopak docházelo k precipitaci oddělených šťavelanů příslušných kovů. Žíháním nad 750 °C pak byl získán ferit měďnatý. Ačkoliv je pak v některých studiích^[38,39] popisována příprava Fe-Cu šťavelanů ve vodných roztocích s různými pH, autoři ne zcela jednoznačně deklarují, že se jedná o čistě bimetalové šťavelany, a nikoliv o směs více fází s různým Fe/Cu zastoupením. Obdobným případem jsou i studie Bhosale et al.,^[40,41] kde je popisována příprava a termicky indukovaná dekompozice více-kovového šťavelanu s Cu ve vodném roztoku ($\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Nicméně žíháním připraveného prekurzoru na 325 °C byla získána jediná spinelová fáze, což může ukazovat na úspěšnost přípravy více-kovového šťavelanu.

Mezi dalšími Cu obsahujícími kombinacemi lze zařadit studie Xiang et al.,^[42,43] kde autoři pro přípravu bimetalového Co-Cu šťavelanu využili jako rozpouštědlo aceton. Vzorky takovýchto šťavelanů pak žíhali in-situ v trubkovém reaktoru pro studium katalýzy hydrogenace CO_2 . V nedávné studii se autorům Zwiener et al.^[44] podařilo připravit bimetalové Cu-Zn šťavelany ve vodném roztoku s kontrolovaným pH (= 1). Na připravené sérii vzorků pozorovali formování dvou bimetalových fází šťavelanů v závislosti na postupně se měnícím Cu/Zn poměru. Ačkoli byly obě fáze strukturně podobné (monoklinická struktura, $P2_1/c$), lišily se možností substituce jednoho atomu kovu za druhý. Fáze s nadbytkem Zn umožnila substituci až 21 % atomů Cu, naopak fáze s nadbytkem Cu obsahovala v rámci množství atomů kovu nejvýše 6.6 % Zn.^[44]

4. Příprava magnetitu termicky indukovanou dekompozicí šřavelanu železnatého v kombinované atmosféře

Následující kapitola obsahově čerpá z článku Kopp et al.^[1] *Preparation of magnetite by thermally induced decomposition of ferrous oxalate dihydrate in the combined atmosphere*. Na sérii vzorků byly studovány možnosti přípravy magnetitu pomocí termicky indukované dekompozice šřavelanu železnatého dihydrátu v uzavřené nerezové komůrce, tj. v reakční atmosféře konverzních plynů (CO_2/CO) a N_2 , jelikož komůrky byly plněny a uzavírány v rukavicovém boxu s ochrannou atmosférou N_2 . Produkty žihání byly charakterizovány pomocí Mössbauerovy spektroskopie a XRD.

K přípravě všech vzorků v rámci této kapitoly byl použit komerční šřavelan železnatý dihydrát od firmy Sigma Aldrich (≥ 99.99). Před samotným žiháním byl zakoupený šřavelan železnatý homogenizován za pomoci keramického hmoždíře a tloučku. Pro každé žihání bylo přibližně 100 mg homogenizovaného šřavelanu uzavřeno do nerezové komůrky. Rozsah teplot, 300–650 °C, byl zvolen s ohledem na teploty uváděné v literatuře.^[2,32] Pro každou z teplot byly připraveny 3 vzorky lišící se dobou izotermního žihání, konkrétně 1, 6 a 12 h. Výsledkem žihání byl vždy černý prášek. Teplota a doba žihání posloužily jako podklad pro pojmenování vzorků v této kapitole. Všechny vzorky jsou pojmenovány obecným zápisem T_xH_y , kde x značí teplotu ve °C a y časový interval izotermního žihání v hodinách, např. T300H1. Celkem bylo studováno 24 různých vzorků, nicméně v rámci autoreferátu jsou ukázány pouze reprezentativní výsledky. Výsledky měření prekurzoru jsou na Obr. 6.



Obr. 6 Difrakční záznam (vlevo) a mössbauerovské spektrum (vpravo) šřavelanu železnatého dihydrátu (Sigma-Aldrich, ≥ 99.99).

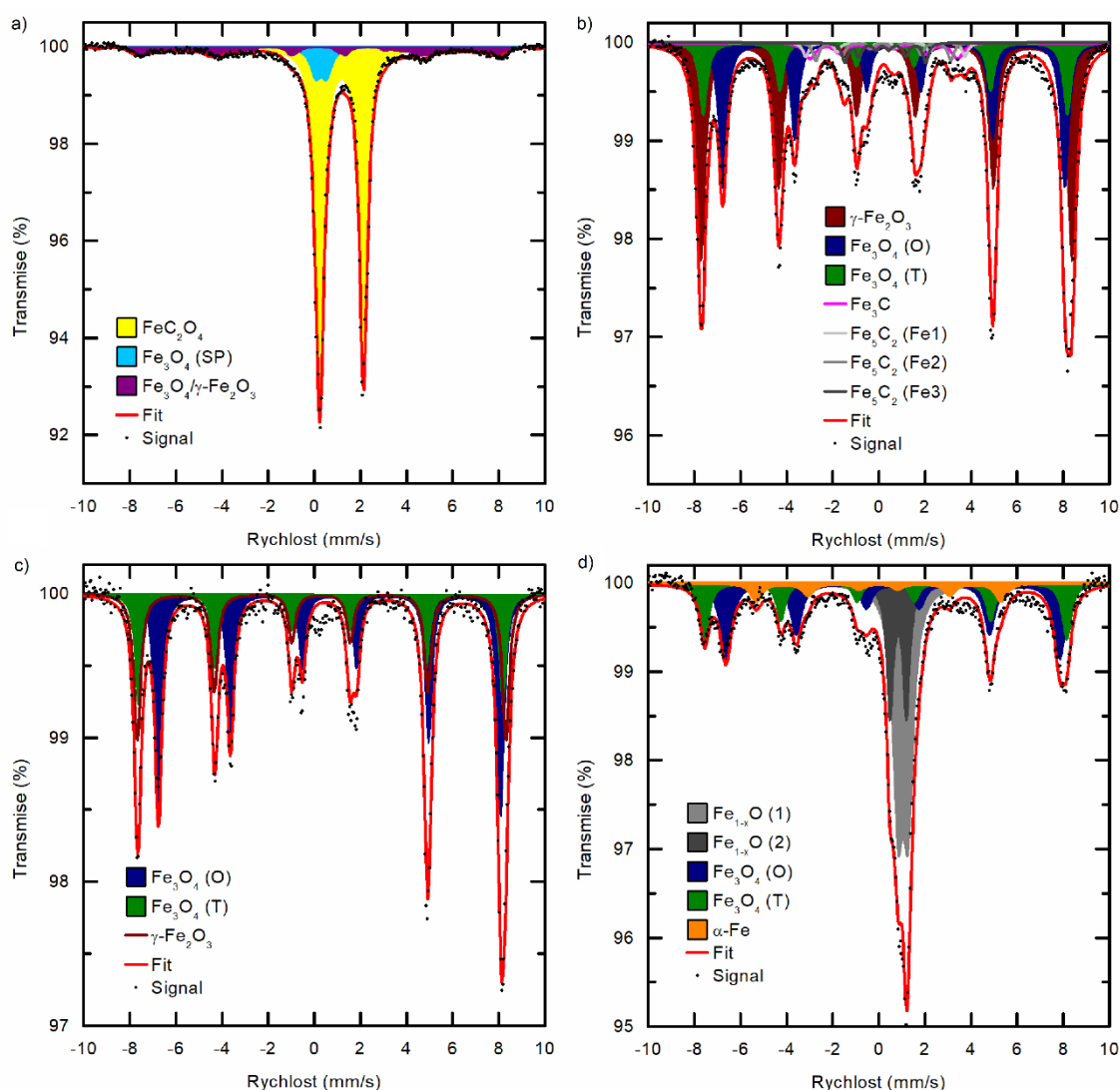
4.1. ^{57}Fe Mössbauerova spektroskopie

Spektra vzorků žíhaných na nejnižší teplotě 300 °C, se skládala převážně z dubletu, jenž bylo možno přiřadit stále přítomnému prekurzoru. Oproti hydratované formě vykazoval dublet vyšší kvadrupólové štěpení $\Delta E_Q = 2.03$ mm/s. Mimo hlavní dublet šťavelanu železnatého obsahovala spektra i další dublet, jehož hyperjemné parametry dubletu odpovídají jádrům Fe^{3+} v superparamagnetickému stavu. Pravděpodobně se jedná o superparamagnetický (SP) magnetit vznikající částečným rozpadem prekurzoru. Superparamagnetický magnetit vznikající rozpadem šťavelanu železnatého v atmosféře konverzních plynů byl pozorován již dříve.^[2] V případě spektra vzorku T300H12 lze pozorovat pravidelné deformování pozadí, svědčící o přítomnosti magnetické komponenty, (viz Obr. 7a). Vzhledem k relativně nízkému hyperjemnému magnetickému poli a s ohledem na výsledky měření vzorků žíhaných za vyšších teplot se nejspíše jednalo o přechodnou fázi formujícího se magnetitu.

Po žíhání při teplotě 400 °C mössbauerovská spektra již neobsahovala dublet náležící prekurzoru. Většinu relativní plochy spekter tvořily 3 sextety. Dva ze sextetů reprezentují $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ jádra v oktaedrických (O) a Fe^{3+} v tetraedrických (T) pozicích spinelové struktury magnetitu. Třetí sextet použitého modelu reprezentuje společný příspěvek Fe^{3+} jader v (O) a (T) pozicích ve struktuře maghemitu. Aby bylo možné rozfítovat příspěvek magnetických sub-spekter Fe oxidů, počítá použitý model s fixním poměrem RA sub-spekter magnetitu $RA_{(O)}/RA_{(T)} = 2$, které je typické pro stechiometrický magnetit. Maghemit mohl vznikat oxidací menších částic magnetitu po otevření komor a vystavení jejich obsahu vzduchu. Přítomnost maghemitu ve studovaných vzorcích by mohla vysvětlit vzájemný poměr prvních dvou čar v levé části spektra (viz např. Obr. 7b). Nicméně je nutné zmínit, že rozlišení nestechiometrického magnetitu a maghemitu na základě Mössbauerovy spektroskopie při pokojové teplotě je obecně velice obtížné. Největší zastoupení sextetu maghemitu bylo ve vzorcích T400H1 a T450H1. V návaznosti na Rietveldovu analýzu difrakčních záznamů (viz níže) byla ve fitovacím modelu některých vzorků zohledněna přítomnost karbidů železa. Haggův karbid (Fe_5C_2) a cementit (Fe_3C) jsou ve spektrech zastoupeny celkem čtyřmi sextety, které reprezentují čtyři neekvivalentní pozice Fe jader. Vzhledem k malému množství karbidů, byly hyperjemné parametry karbidů fixovány. Konkrétní hodnoty byly převzaty z článku Malina et al.^[45] Obr. 7b zobrazuje spektrum vzorku T400H1. Pozice čar karbidů dobře korespondují s celkovým profilem spektra v oblasti

rychlostí ± 4 mm/s. Celková plocha sub-spekter náležících karbidům odpovídá 12 %. Malé množství karbidů bylo nalezeno i v některých vzorcích žíhaných na 450 °C a 500 °C.

Přítomnost karbidů je pravděpodobně způsobena výsledkem reakce zbylého prekurzoru s molekulami CO, které mají redukční účinky a mohou způsobit vytváření karbidů.^[2] Je možné, že množství a parciální tlak CO v uzavřených komorách pak mohly určovat výsledné množství karbidů ve vzorcích. Náhodnost, kterou lze pozorovat v přítomnosti a množství karbidů v našich vzorcích, mohla být způsobena částečným únikem plynu z komor, v důsledku zahřívání a rozpínání plynu uvnitř.



Obr. 7 Mössbauerovská spektra žíhaných vzorků: a) T300H12, b) T400H1, c) T550H1, d) T650H12. Všechna spektra byla měřena za pokojové teploty. Hyperjemné parametry jsou ukázány v Tab. 1.

V případě vzorků žíhaných při 550 °C obsahovala spektra již pouze sextety, jež bylo možno přisoudit oxidům železa. Poměr intenzit jednotlivých čar v levé části spektra opět indikoval přítomnost kombinace oxidů maghemitu a magnetitu. Spektrum vzorku T550H1 je zobrazeno na Obr. 7c.

Po žíhání vzorků při teplotě 650 °C se ve spektrech opět objevují komponenty náležící dalším fázím. V případě sextetu s hyperjemným polem $B_{hf} = 33$ T se jedná o α -Fe. Dublety s kvadrupólovým štěpením v rozsahu $\Delta E_Q = 0.05\text{--}0.72$ mm/s reprezentují nestechiometrický wüstit. Nestechiometrický wüstit, tj. $Fe_{1-x}O$, pravděpodobně vznikl redukcí magnetitu pomocí CO nad teplotou 567 °C, kdy začíná být $Fe_{1-x}O$ stabilní.^[24] Při relativně rychlém chlazení pak nejspíše docházelo k pouze částečnému přechodu $Fe_{1-x}O$ podle reakce: $4 FeO \rightarrow Fe_3O_4 + Fe$, což by vysvětlovalo přítomnost α -Fe ve vzorcích. Zastoupení $Fe_{1-x}O$ ve spektrech narůstalo se zvyšováním teploty. Nejvíce $Fe_{1-x}O$ (60 %) bylo detekováno v posledním vzorku T650H12 (Obr. 7d).

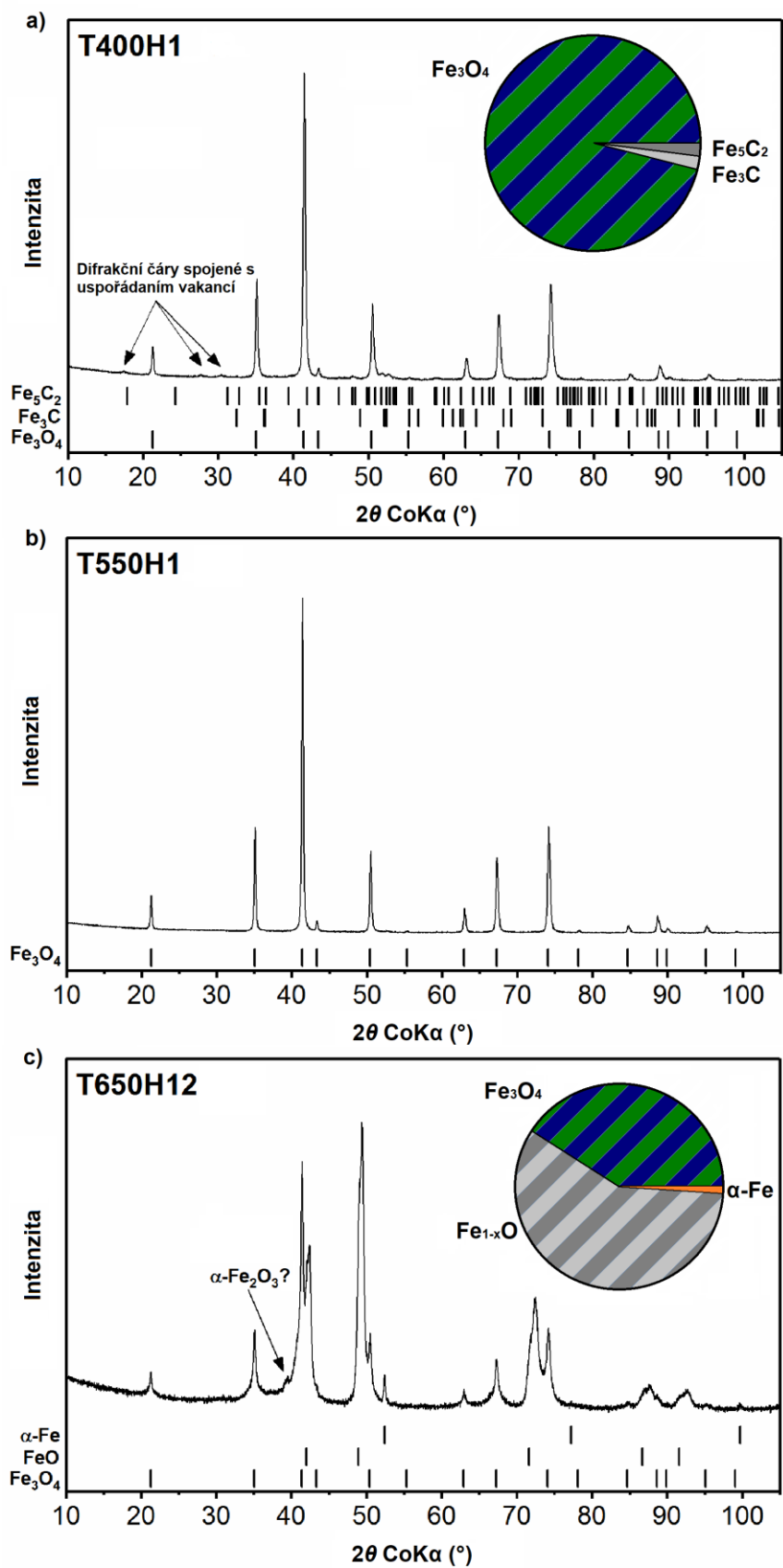
Tab. 1 Hyperjemné parametry pro vzorky T300H12, T400H1, T550H1, T650H12

Vzorek	Komponenta	$\delta \pm 0.01$ (mm/s)	$\Delta E_Q \pm 0.01$ (mm/s)	$B_{hf} \pm 0.3$ (T)	$RA \pm 2$ (%)	Fáze
T300H12	dublet	1.19	1.90	-	78	Fe_2O_3
	dublet	0.30	0.48	-	8	Fe_3O_4 (SP)
	sextet	0.18	-	43.3	14	Fe_3O_4 / γ - Fe_2O_3
T400H1	sextet	0.28	-	49.1	14	Fe_3O_4 _T
	sextet	0.65	-	46.1	28	Fe_3O_4 _O
	sextet	0.32	0.02	50.0	46	γ - Fe_2O_3
	sextet	0.24*	0.09*	21.5*	2	Fe_5O_2 _Fe1
	sextet	0.17*	0.06*	18.2*	3	Fe_5O_2 _Fe2
	sextet	0.22*	0.13*	10.9*	3	Fe_5O_2 _Fe3
	sextet	0.20*	0.03*	19.9*	4	Fe_3C
T550H1	sextet	0.28	-	49.1	23	Fe_3O_4 _T
	sextet	0.67	-	46.1	46	Fe_3O_4 _O
	sextet	0.30	0.02	49.7	31	γ - Fe_2O_3
T650H12	sextet	0.25	-	48.9	12	Fe_3O_4 _T
	sextet	0.65	-	47.0	24	Fe_3O_4 _O
	sextet	0.00	-	32.8	5	α -Fe
	dublet	1.04	0.27	-	40	$Fe_{1-x}O$ (1)
	dublet	0.86	0.72	-	20	$Fe_{1-x}O$ (2)

* fixní hodnota, nebylo fitováno

4.2. Rentgenová prášková difrakce

Při teplotě žíhání 400–550 °C dominují záznamům difrakční čáry fáze se strukturou spinelu. V některých záznamech vzorků žíhaných při teplotách 400 °C, 450 °C a 500 °C byly detekovány málo intenzitní čáry patřící Fe_5C_2 a Fe_3C , svědčící o přítomnosti velmi malého množství karbidů železa (< 5 hm. %). Všechny vzorky žíhané na teplotě 550 °C pak obsahovaly pouze difrakční čáry spinelové struktury. Ve všech vzorcích se mřížkový parametr spinelové struktury pohyboval v rozmezí $a = 8.390\text{--}8.398$ Å. Oproti Mössbauerově spektroskopii tak rentgenová strukturní analýza indikuje spíše přítomnost nestechiometrického magnetitu nežli kombinaci maghemitu a magnetitu. Pro vzorky T400H1 (Obr. 8a) a T450H1, tedy vzorků s největším zastoupením sextetu maghemitu (viz výše v textu), bylo možné v difrakčních záznamech nalézt další difrakční čáry s malou intenzitou ($2\theta \approx 17^\circ$, 28° a 31°), které ukazují na uspořádání vakancí v krystalové struktuře spinelu a často jsou spojovány právě s maghemitem. V ostatních záznamech tyto difrakční čáry již pozorovány nebyly, viz např. difraktogram vzorku T550H1 na Obr. 8b. V difrakčním záznamu vzorku T650H12 (Obr. 8c) bylo možné pozorovat nesymetrické rozšíření difrakčních čar patřících Fe_{1-x}O , které nasvědčovalo přítomnosti dvou strukturně různých fází wüstitu. Obdobně, v mössbauerovském spektru vzorku T650H12 (Obr. 7d) byl wüstite fitován dvěma dublety. Mimo to nebylo možné v případě difrakčního záznamu vzorku T650H12 vyloučit přítomnost stopového množství hematitu. Mössbauerovou spektroskopií však hematit ve vzorcích detekován nebyl.



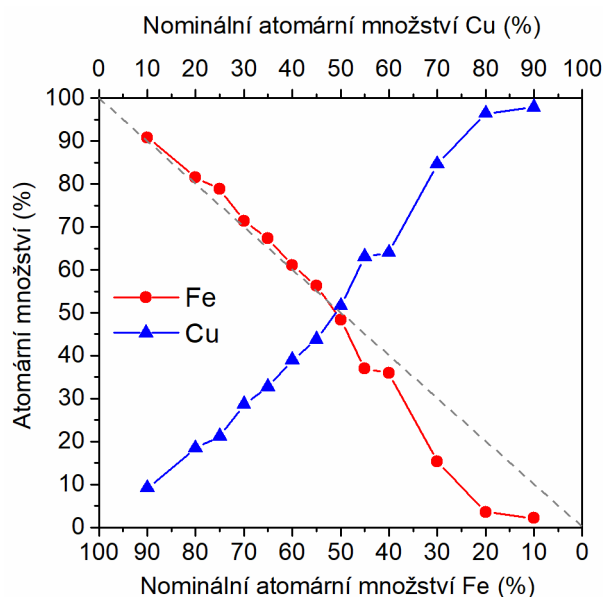
Obr. 8 XRD záznamy žháných vzorků: a) T400H1, b) T550H1, T650H12. Ve spodní části jsou vyznačeny pozice čar jednotlivých fází. Zastoupení fází ve vzorcích T400H1 a T60H12 je graficky znázorněno v pravém horním rohu difraktogramu.

5. Příprava a charakterizace Fe-Cu bimetalových šťavelanů

Následující kapitoly vychází převážně z článku Kopp et al.^[7] *Co-precipitation of Fe-Cu bimetal oxalates in an aqueous solution and their thermally induced decomposition*. Obdobně jako v původním článku je studována možnost přípravy Fe-Cu bimetalových šťavelanů s různým zastoupením obou kovů a následně jejich termicky indukovaná dekompozice. Vzorky bimetalových šťavelanů s různým poměrem obsažených kovů Fe/Cu byly připraveny koprecipitační metodou. Všechny byly připraveny ve vodných roztocích s nízkým pH ($\text{pH} \approx 1$). Celkem bylo připraveno 13 vzorků s měnícím se zastoupením kovů Fe a Cu. Nominální molární poměr obou kovů je reflektován v názvu připravených vzorků, tj. Fe₉₀Cu₁₀, Fe₈₀Cu₂₀ atd. Pro referenci byly připraveny další dva vzorky šťavelanů, které obsahovaly pouze jeden z daných kovů. Tyto vzorky jsou v textu značeny Fe₁₀₀ a Cu₁₀₀. Výsledné zastoupení obou kovů a jejich propojení do jedné struktury bylo studováno pomocí technik EDX, XRD, Mössbauerovy spektroskopie.

5.1. Energiově disperzní analýza

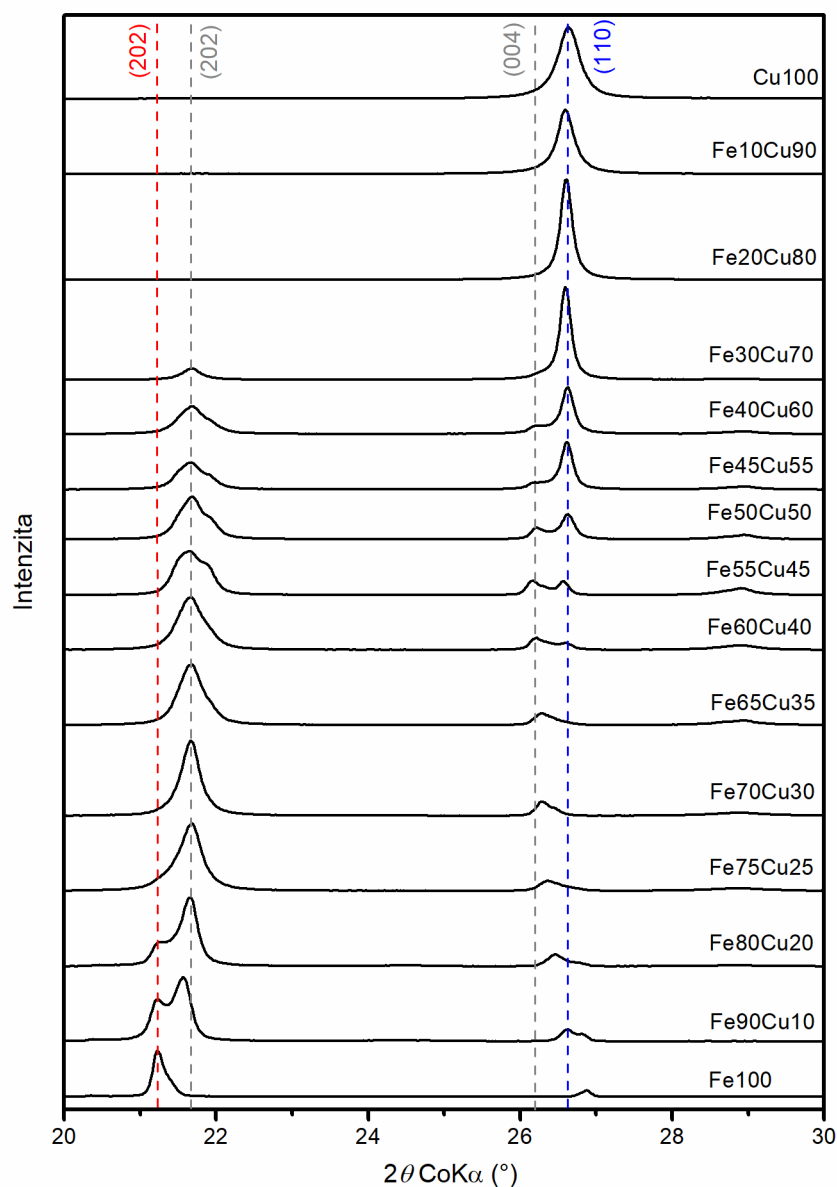
Chemické složení připravených bimetalových Fe-Cu šťavelanů bylo ověřeno pomocí energiově disperzní analýzy (EDX). Obr. 9 zobrazuje naměřené atomární procentuální zastoupení obou kovů v porovnání s nominálním zastoupením, které bylo předpokládáno vzhledem k původní navážce prekurzorů. Z Obr. 9 je patrné, že zjištěné procentuální atomární zastoupení obou kovů se shoduje s nominálním pouze pro vzorky, které měly nominální obsah Fe ku Cu vyšší než 50 %. U zbývajících vzorků byl detekován rozdíl ve formě úbytku Fe. Tento rozdíl navíc narůstal s navyšujícím se množstvím Cu ku Fe. Poslední vzorky série, Fe₂₀Cu₈₀ a Fe₁₀Cu₉₀ pak obsahují jen 4 % a 2 % Fe ku zbytku Cu.



Obr. 9 Vývoj atomárního zastoupení obou kovů v jednotlivých vzorcích vzhledem k nominálnímu množství daného navážkou prekurzorů.

5.2. Rentgenová prášková difrakce

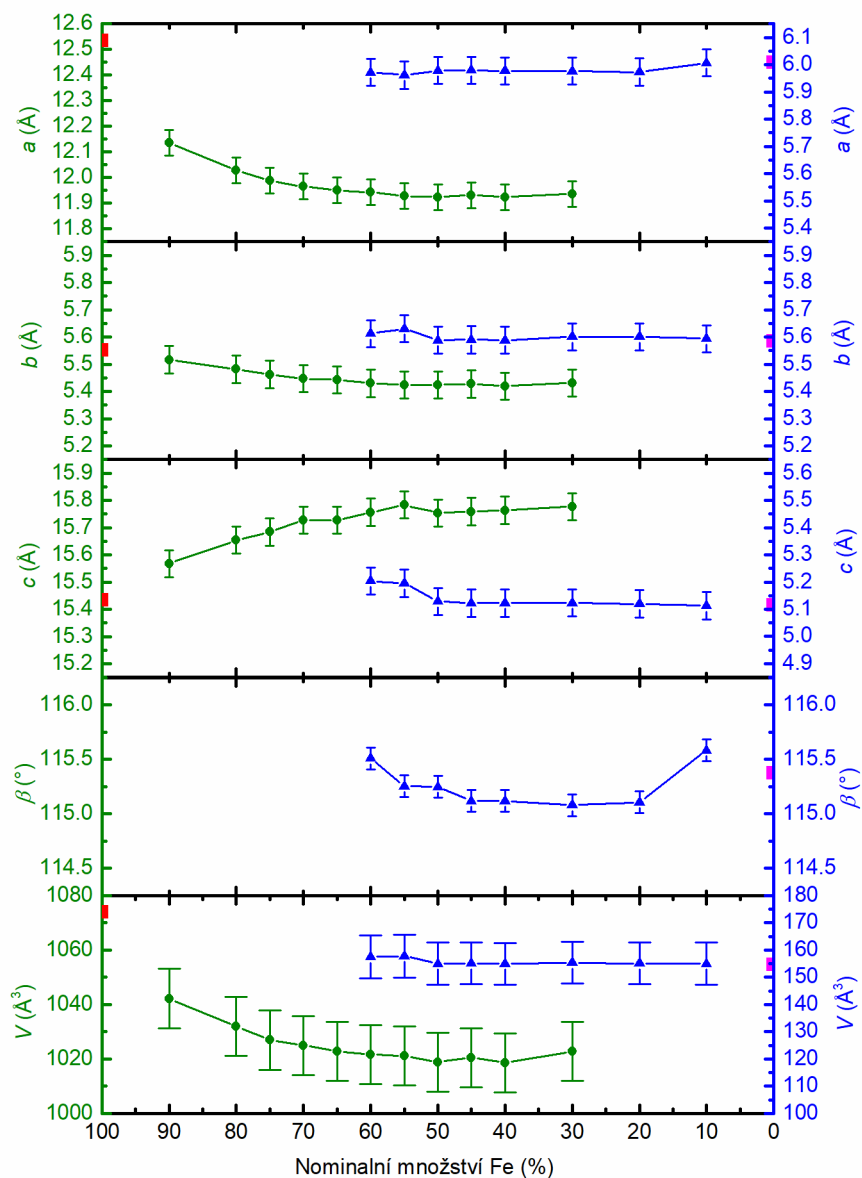
Na Obr. 10 lze pozorovat vývoj difrakčních záznamů připravených Fe-Cu šťavelanů v rozsahu 2θ 20–30°. Vertikálními přerušovanými čarami jsou označeny pozice nejintenzivnějších čar. Ve vzorcích Fe₉₀Cu₁₀, Fe₈₀Cu₂₀ a Fe₇₅Cu₂₅ je patrné rozdvojení nejintenzivnější reflexe (202), což naznačuje přítomnost dvou podobných strukturních fází β -FeC₂O₄. Pro přehlednost jsou dále v textu tyto fáze označeny β -FeC₂O₄ (1) a β -FeC₂O₄ (2). V případě fáze β -FeC₂O₄ (1) je pozice nejintenzivnější difrakční čáry ($2\theta = 21.2^\circ$) shodná s pozicí čáry odpovídající reflexi (202) ve vzorku Fe₁₀₀ (červená). Intenzita čar β -FeC₂O₄ (1) ve vzorcích Fe₉₀Cu₁₀, Fe₈₀Cu₂₀ a Fe₇₅Cu₂₅ postupně klesá, až ve vzorku Fe₇₀Cu₃₀ fáze β -FeC₂O₄ (1) mizí. V případě druhé fáze, β -FeC₂O₄ (2), lze pozorovat postupnou změnu pozice difrakčních čar odpovídajících reflexím (202) a (004), dokud se jejich pozice neustálí ve vzorku Fe₆₀Cu₄₀ (šedá). Pozorovaný posun difrakčních čar β -FeC₂O₄ (2) je projevem distorze krystalové mřížky, která je nejspíše způsobena úspěšnou substitucí atomů Cu za atomy Fe ve struktuře β -FeC₂O₄. Od vzorku Fe₆₀Cu₄₀ lze v difrakčních záznamech pozorovat třetí fázi. Růst intenzity v pozici nejintenzivnější difrakční čáry CuC₂O₄ (reflexe (110), $2\theta = 26.6^\circ$) indikuje postupně se navyšující množství CuC₂O₄ ve vzorcích.



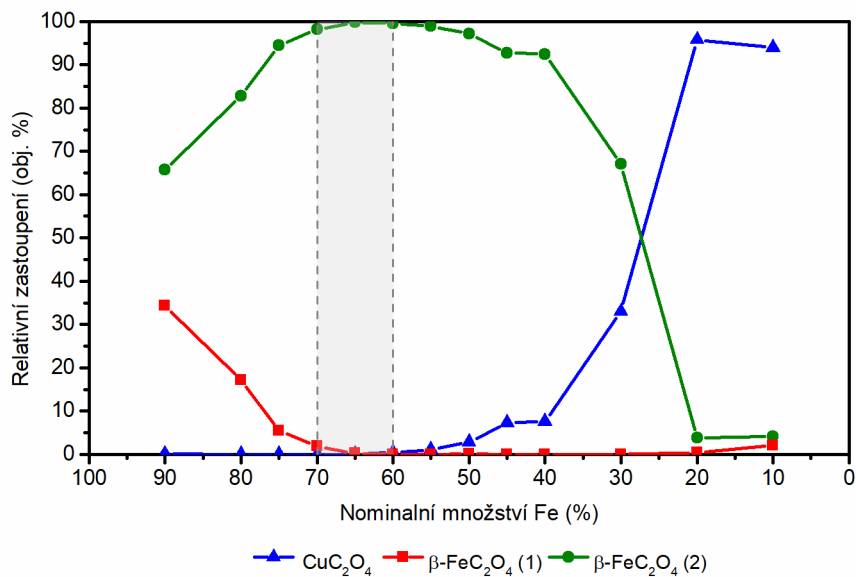
Obr. 10 Vývoj difrakčních záznamů Fe-Cu šťavelanů v rozsahu 2θ 20–30 °. Vertikální line značí pozice významných reflexí pro vzorky Fe100 (červená), Cu100 (modrá) a Fe60Cu40 (šedá).

Hodnoty mřížových parametrů a relativní zastoupení nalezených fází v jednotlivých vzorcích byly určeny pomocí Rietveldovy analýzy. Vzhledem ke složitosti difrakčních záznamů šťavelanů bylo zkoušeno více fitačních modelů. Obr. 11 zobrazuje vývoj mřížových parametrů fází β - FeC_2O_4 (2) (zeleně) a CuC_2O_4 (modře) v závislosti na klesajícím nominálním množství Fe ve vzorcích. Ukázané nejistoty v Obr. 11 nevypovídají o kvalitě samotného fitu, ale odpovídají rozsahu hodnot, které byly získány zkoušením různých modelů v rámci Rietveldovy analýzy. Nejistoty vycházející v rámci použití jednotlivých modelů pak byly řádově nižší. Mřížové parametry fáze β - FeC_2O_4 (1),

jejíž difrakční čáry se pozičně shodovaly s difrakčními čarami vzorku Fe100, fitovány nebyly. Na Obr. 11 jsou hodnoty parametrů Fe100 vyznačeny symbolem (■). Obdobně jsou v obrázku vyznačeny hodnoty parametrů pro vzorek Cu100, a to symbolem (■).



Obr. 11 Vývoj mřížových parametrů a objemu základní buňky pro strukturální fáze β -FeC₂O₄(2) (zelená) a CuC₂O₄ (modrá). Každá z fází má vlastní osu (y) v příslušné barvě. Hodnoty jednotlivých parametrů pro vzorky Fe100 a Cu100 jsou v grafu značeny symboly (■) a (■). Chybové úsečky reprezentují variaci jednotlivých parametrů mezi různými Rietveldovskými fity.



Obr. 12 Fázové složení Fe-Cu vzorků získané Rietveldovou analýzou. Šedá zóna značí vzorky s jedinou bimetalovou Fe-Cu fází $\beta\text{-FeC}_2\text{O}_4$ (2). Hodnoty na ose (y) jsou uvedeny v objemových procentech.

Obr. 12 zobrazuje odhad množství jednotlivých strukturních fází $\beta\text{-FeC}_2\text{O}_4$ (1), $\beta\text{-FeC}_2\text{O}_4$ (2) a CuC_2O_4 v připravených vzorcích v závislosti na nominálním množství Fe. Relativní množství na svislé ose Obr. 12 jsou uváděna v objemových procentech. Ačkoliv byly všechny použité modely navzájem konzistentní výsledné hodnoty relativních množství fází se v případě krajních vzorků (např. Fe90Cu10, Fe10Cu90) mezi použitými modely lišily o cca 5–10 %

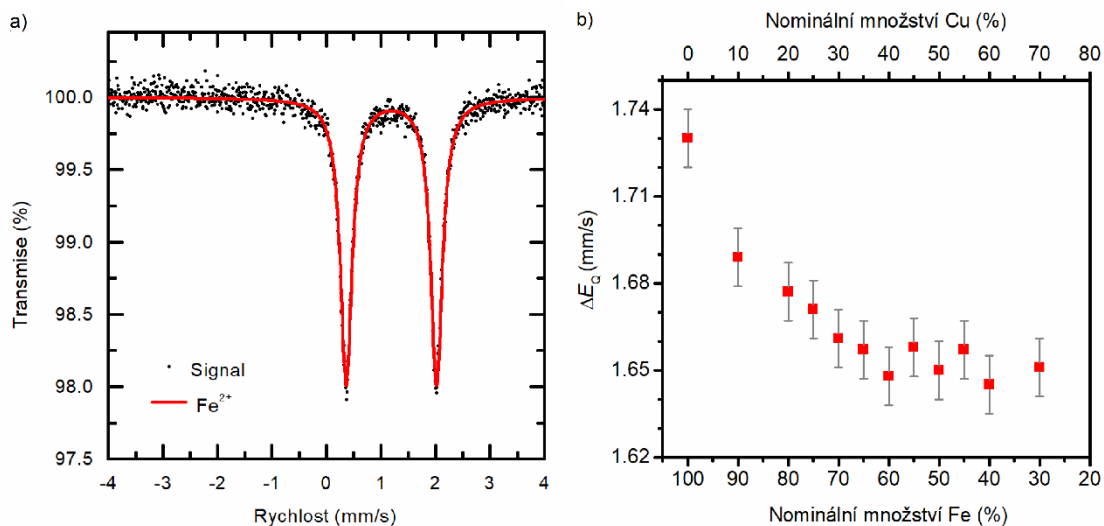
Výsledky z XRD ukazují, že pro ko-existenci železnatých a měďnatých iontů v rámci jediné krystalové mřížky je upřednostňována struktura $\beta\text{-FeC}_2\text{O}_4$ (ortorombická *Cccm*). Vzorky s velkým nominálním obsahem železa obsahovaly dvě $\beta\text{-FeC}_2\text{O}_4$ fáze. Ačkoliv nebyly mřížové parametry fáze $\beta\text{-FeC}_2\text{O}_4$ (1) v jednotlivých vzorcích fitovány v rámci Rietveldovy analýzy, vzhledem k překryvu pozic nejintenzivnějších čar s pozicemi těch ve vzorku Fe100 (viz Obr. 10), lze předpokládat, že většina mědi se precipitovala v rámci $\beta\text{-FeC}_2\text{O}_4$ (2) fáze. U fáze $\beta\text{-FeC}_2\text{O}_4$ (2) lze pozorovat postupný posun difrakčních čar, který je reflektován i změnou mřížových parametrů. Tyto postupné změny pravděpodobně svědčí o vzrůstajícím množství substituovaných kationtů Fe^{2+} za Cu^{2+} . Obdobně jako v případě jiných Cu^{2+} sloučenin je vlivem Jahn-Tellerova efektu deformováno vazebné okolí centrálního atomu. Podobně jako u šťavelanu měďnatého pak pravděpodobně může lokálně docházet k vázání Cu^{2+} na kyslíky okolních řetězců,

rotaci řetízků okolo C-C vazby a dalším mřížovým poruchám.^[19] Uvedené deformace mohou vysvětlovat rozdíly v mřížových parametrech Fe-Cu šřavelanů oproti parametrům šřavelanu železnatého ve vzorku Fe100. Na druhou stranu velice komplikují Rietveldovu analýzu. Z Obr. 11 je dále patrné, že hodnoty mřížových parametrů se od vzorku Fe60Cu40 víceméně stabilizují. To lze korelovat s ustálením pozic difrakčních čar fáze β -FeC₂O₄ (2) a výskytem strukturní fáze CuC₂O₄ od vzorku Fe60Cu40 (viz Obr. 10). Tyto výsledky indikují, že maximální možná míra substituce Cu je v případě fáze β -FeC₂O₄ přibližně 40 % atomů kovu. Jakmile je maximální míra substituce dosažena, zbylé atomy mědi precipitují ve formě CuC₂O₄ (monoklinická struktura *P2₁/c*). Mřížové parametry fáze CuC₂O₄ zůstaly v rámci studované série Fe-Cu vzorků víceméně stabilní, což ukazuje na velmi nízkou míru substituce centrálních iontů Cu²⁺ za ionty Fe²⁺. Odchylka v mřížových parametrech CuC₂O₄ ve vzorcích Fe60Cu40 a Fe55Cu45 může být způsobena mimo jiné velice malým nalezeným množstvím CuC₂O₄ v těchto vzorcích.

Na Obr. 12 lze pozorovat, že čistou bimetalovou fází Fe-Cu šřavelanu (tj. β -FeC₂O₄(2)) se v rámci připravené série podařilo připravit pouze v úzkém rozsahu poměrů Fe:Cu, konkrétně od vzorku Fe70Cu30 po vzorek Fe60Cu40. Ostatní vzorky obsahovaly kromě bimetalového Fe-Cu šřavelanu v různé míře další šřavelanové fáze, u nichž byla míra substituce pravděpodobně nízká.

5.3. ⁵⁷Fe transmisní Mössbauerova spektroskopie

Vzhledem k obsahu železa byly Fe-Cu vzorky studovány i pomocí ⁵⁷Fe transmisní Mössbauerovy spektroskopie. Obr. 13a zobrazuje reprezentativní mössbauerovské spektrum Fe-Cu vzorků, konkrétně se jedná o vzorek Fe65Cu35. Vzhledem k malému množství Fe (≤ 5 %), a také velkému množství Cu, které účinně absorbovalo fotony o energii 14.4 keV, nebylo možné změřit spektra posledních dvou vzorků série Fe20Cu80 a Fe10Cu90. Naměřená spektra všech vzorků obsahovala jednu komponentu, tj. relativně široký dublet, typický pro Fe²⁺ ve struktuře šřavelanu železnatého. Izomerní posun byl v rámci nejistoty totožný pro všechny vzorky $\delta = (1.19 \pm 0.01)$ mm/s. Tato hodnota je typická pro šřavelan železnatý.^[2,27]



Obr. 13 a) Mössbauerovské spektrum vzorku Fe₆₅Cu₃₅; b) Změna kvadrupólového štěpení v závislosti na měnícím se poměru Fe/Cu ve vzorcích připravených šťavelanů.

V případě kvadrupólového štěpení ΔE_Q byl podobně jako ve studii Devillers et al.^[15] pozorován malý pokles hodnoty parametru kvadrupólového štěpení v závislosti na měnícím se poměru Fe/Cu. Naměřená závislost je ukázána v grafu na Obr. 13b. Podobně jako u difrakčních záznamů se zdá, že se vývoj stabilizuje u měření vzorku Fe₆₀Cu₄₀. Uvedený trend indikuje precipitaci obou kovů do jedné společné struktury. Po dosažení maximální míry substituce se ΔE_Q dále nemění.

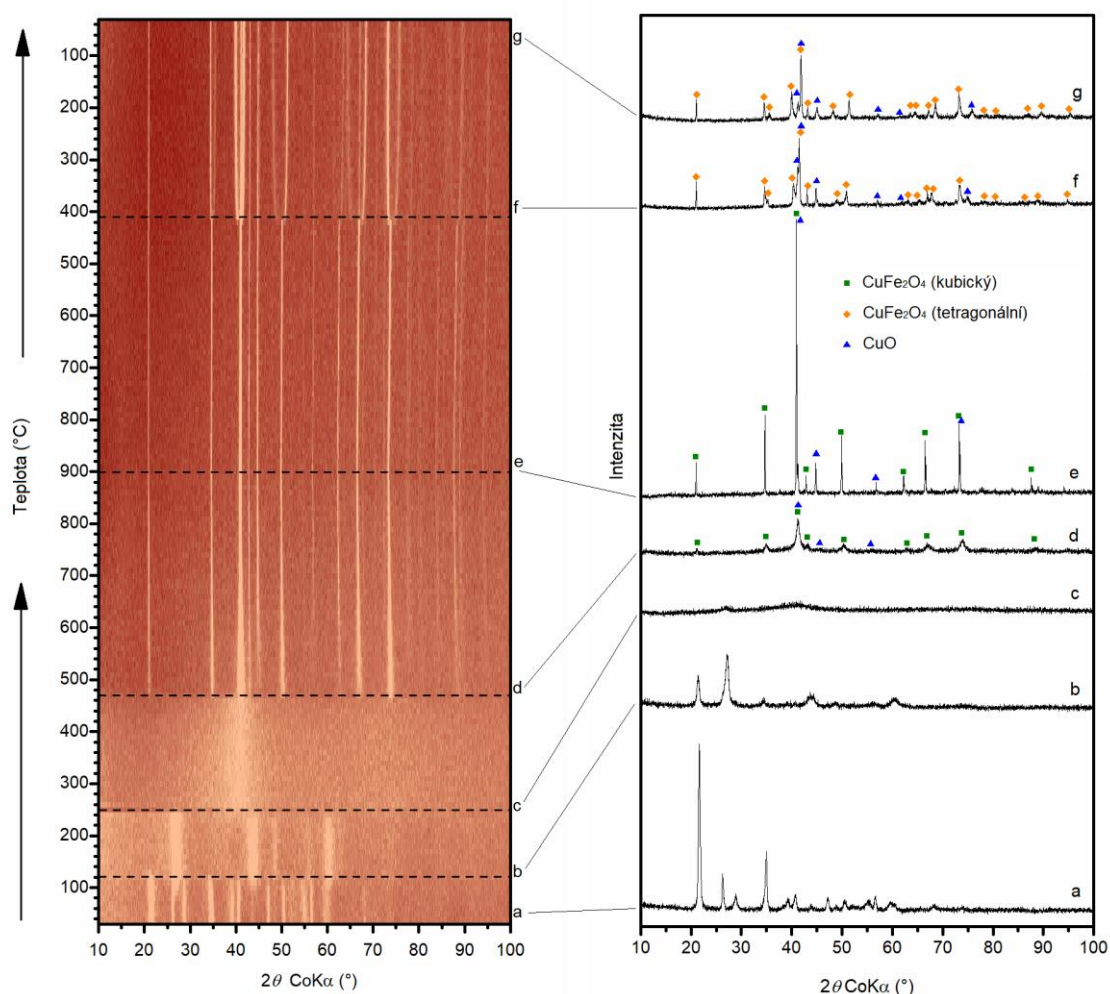
6. Termicky indukovaný rozpad Fe-Cu šťavelanů

Termicky indukovaný rozpad Fe-Cu šťavelanů byl studován pomocí in-situ XRD, konkrétně byl vybrán vzorek Fe₆₅Cu₃₅. Tento vzorek obsahoval největší zastoupení bimetalového Fe-Cu šťavelanu, a to s poměrem Fe/Cu ≈ 2 , který je typický i pro ferit měďnatý CuFe₂O₄. Pro lepší pochopení vlivu smíchání obou kovů do jediné struktury β -FeC₂O₄ na průběh termicky indukovaného rozpadu šťavelanů byla připravena také mechanická směs šťavelanů ze vzorků šťavelanů železnatého a měďnatého, a to v poměru 2:1. V následujících kapitolách bude popsán termicky indukovaný rozpad obou vzorků šťavelanu (bimetalový, mechanická směs) na základě in-situ XRD měření v oxidační (suchý vzduch) a inertní (dusík) reakční atmosféře. V obou případech byly vzorky v průběhu žíhání promývány příslušnými plyny. In-situ XRD měření probíhala jak během zahřívání, tak během chladnutí studovaných vzorků. Každých 10 °C byl nárůst (pokles) teploty zastaven a pořízen difrakční záznam. Každé z individuálních měření trvalo 15–20 minut. Vybrané XRD záznamy byly analyzovány pomocí Rietveldovy strukturní analýzy. Rietveldovské fity jsou součástí příloh dizertační práce. V plné dizertační práci jsou dále pro srovnání uvedeny a diskutovány termicky indukované rozpady mechanických směsí šťavelanů měďnatého a železnatého v obou reakčních atmosférách.

6.1. Termicky indukovaný rozpad Fe-Cu šťavelanů v oxidační atmosféře

Výsledky in-situ XRD měření termicky indukovaného rozpadu bimetalového Fe-Cu šťavelanu (vzorek Fe₆₅Cu₃₅) v atmosféře suchého vzduchu jsou ukázány na Obr. 14. V levé části Obr. 14 je ukázána výsledná 2D teplotní mapa v rozsahu 2θ 10–100 °, v pravé části jsou ukázány vybrané záznamy mezi hlavními strukturními přechody, počínaje difrakčním záznamem připraveného Fe-Cu šťavelanu (Obr. 14a).

K prvnímu strukturnímu přechodu dochází při teplotě ≈ 120 °C. Tento přechod je spojen z dehydratací vody obsažené ve struktuře šťavelanu. Hlavní difrakční čáry záznamu pozorovaného při teplotě 120 °C (Obr. 14b) odpovídají (s výjimkou první difrakční čáry) záznamu, který ve studii Koga et al.^[14] přisoudili bezvodému šťavelanu železnatému. První čára patrně patří nejintenzivnější čáře hydratované formy, která v rozmezí teplot 120–140 °C ze záznamů rychle mizí.



Obr. 14 Teplotní 2D in-situ XRD záznam žhání vzorku Fe₆₅Cu₃₅ v oxidační atmosféře (vlevo) a vybrané XRD záznamy (vpravo) při teplotách a) 30 °C, b) 120 °C, c) 250 °C, d) 470 °C, e) 900 °C, f) 410 °C (chlazení) a g) 30 °C (chlazení).

V případě Fe-Cu bimetalového šťavelanu studovaného v rámci této práce zůstala dehydrovaná forma stabilní do ≈ 240 °C, poté difrakční čáry v difraktogramech zcela zmizely, a vzorek přešel do amorfního stavu (Obr. 14c).

Podle 2D mapy na Obr. 14 se krystalický materiál začal opět vytvářet mezi teplotami 460–470 °C. Nejintenzivnější difrakční čáry příslušného difraktogramu (Obr. 14d) bylo možné přisoudit fázi se spinelovou strukturou (prostorová grupa $Fd\bar{3}m$). S největší pravděpodobností se jednalo o vysokoteplotní kubickou formu CuFe₂O₄. Ačkoliv obdobnou strukturu má i Fe₃O₄, je přítomnost magnetitu vzhledem k použité reakční atmosféře nepravděpodobná. Přítomnost feritu měďnatého pak byla potvrzena

měřeními Mössbauerovy spektroskopie (viz níže v textu). Dále byly v záznamu objeveny difrakční čáry odpovídající malému množství další fáze, nejspíše CuO. XRD záznamy naopak neobsahovaly žádné difrakční čáry, které by bylo možno přisoudit hematitu, tj. oxidu železitému, který bývá nejčastějším produktem termicky indukované dekompozice železnatých šťavelanů v oxidační atmosféře. Absence hematitu, relativně výrazně vyšší teplota krystalizace amorfni fáze a vznikající majoritní fáze měďnatého feritu pak indikují smíchání obou kovů již ve formě amorfniho oxidu. Malé množství CuO mohlo být výsledkem lokální nehomogenity rozložení Fe a Cu atomů v rámci struktury šťavelanu během koprecipitace.

S dalším navyšováním teploty až do 900 °C se fázové složení žíhaného vzorku již neměnilo. Z Obr. 14 (vlevo) je patrné postupné zužování difrakčních čar značící postupné navyšování krystalinity. Obr. 14e zobrazuje difrakční záznam při maximální teplotě 900 °C. Množství CuO bylo pomocí Rietveldovy analýzy stanoveno na 7.5 hm. %.

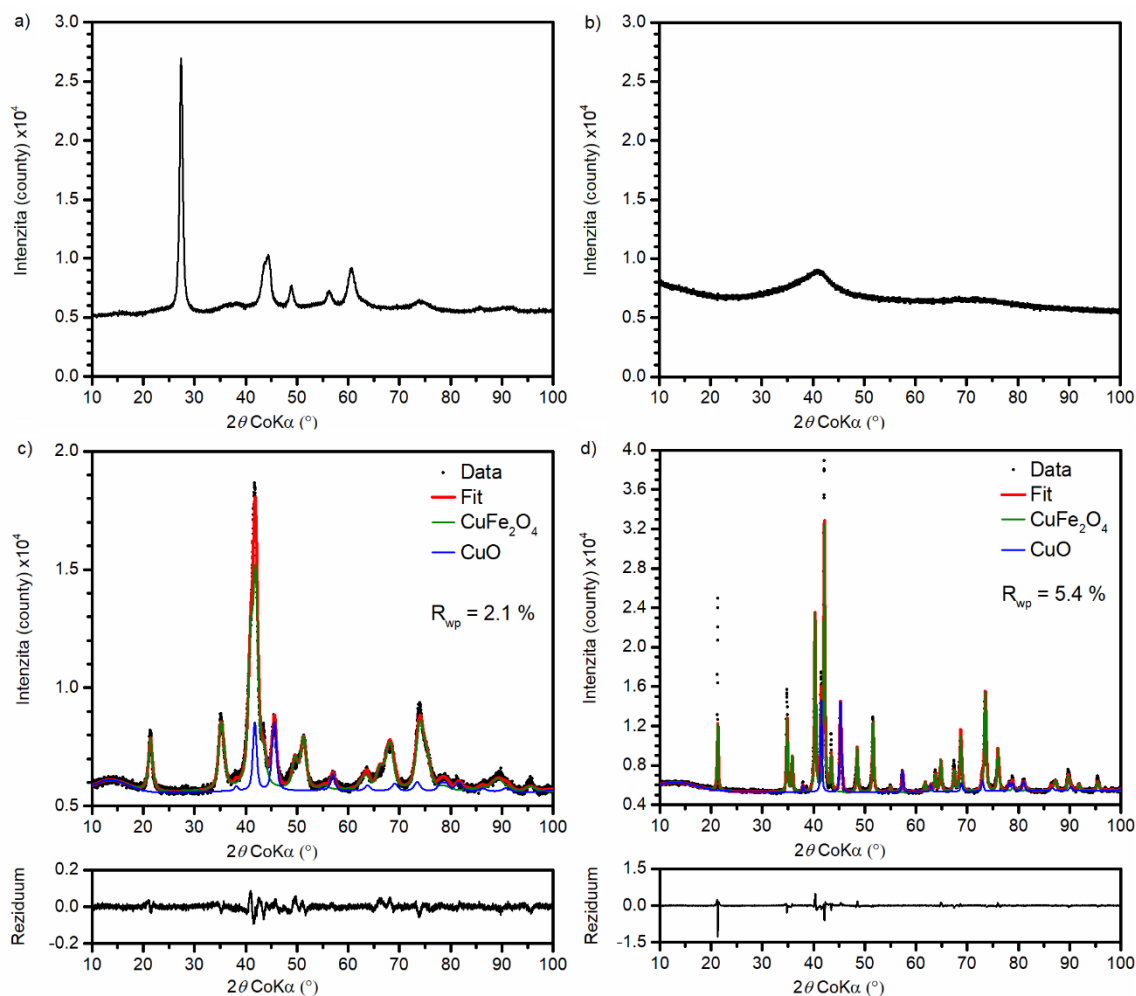
K poslednímu strukturnímu přechodu materiálu došlo během chladnutí při teplotě ≈ 420 °C (viz Obr. 14f). S klesající teplotou dochází k výměně Cu^{2+} a Fe^{3+} kationtů v rámci tetraedrických a oktaedrických strukturních pozic feritu měďnatého, a tak dochází k přechodu ze smíšeného spinelu na inverzní. Tento přechod je pak u feritu měďnatého doprovázen i změnou symetrie krystalové mříže (kubická \rightarrow tetragonální). Změna symetrie se v XRD záznamu projeví zdvojením většiny difrakčních čar (viz Obr. 14f). Tetragonální ferit měďnatý pak zůstává hlavní zastoupenou fází až do úplného zchlazení při 30 °C (Obr. 14g).

6.1.1. Charakterizace produktů rozpadu Fe-Cu bimetalových šťavelanů v oxidační atmosféře

In-situ experimenty posloužily jako podklad pro přípravu Fe-Cu materiálů, které byly následně ex-situ charakterizovány pomocí vybraných technik. Maximální teplota v peci (120 °C, 250 °C, 470 °C a 900 °C) byla volena s ohledem na teplotu strukturních přechodů, vypočítaných z in-situ XRD experimentu. Doba izotermního žíhání byla ve všech případech 2 h. Pro všechny experimenty byla zvolena rychlost náběhu teploty 2 °C/min. Názvy vzorků se odvíjely od použitého prekurzoru a teploty izotermního žíhání, tj. např. Fe65Cu35_120 atd.

Rentgenová prášková difrakce

Obr. 15a–d zobrazuje difrakční záznamy žíhaných vzorků Fe₆₅Cu₃₅. Záznamy jsou podobné těm, které byly pozorovány při in-situ měření (viz Obr. 14). Difrakční záznam Fe₆₅Cu₃₅_120 (Obr. 15a) odpovídá záznamům pozorovaným v teplotním rozsahu in-situ experimentu přibližně 140–240 °C. Difrakční záznam vzorku Fe₆₅Cu₃₅_250 neobsahuje žádné difrakční čáry vyjma viditelného zvlnění v místě nejintenzivnější čáry spinelu ($2\theta \approx 40^\circ$).



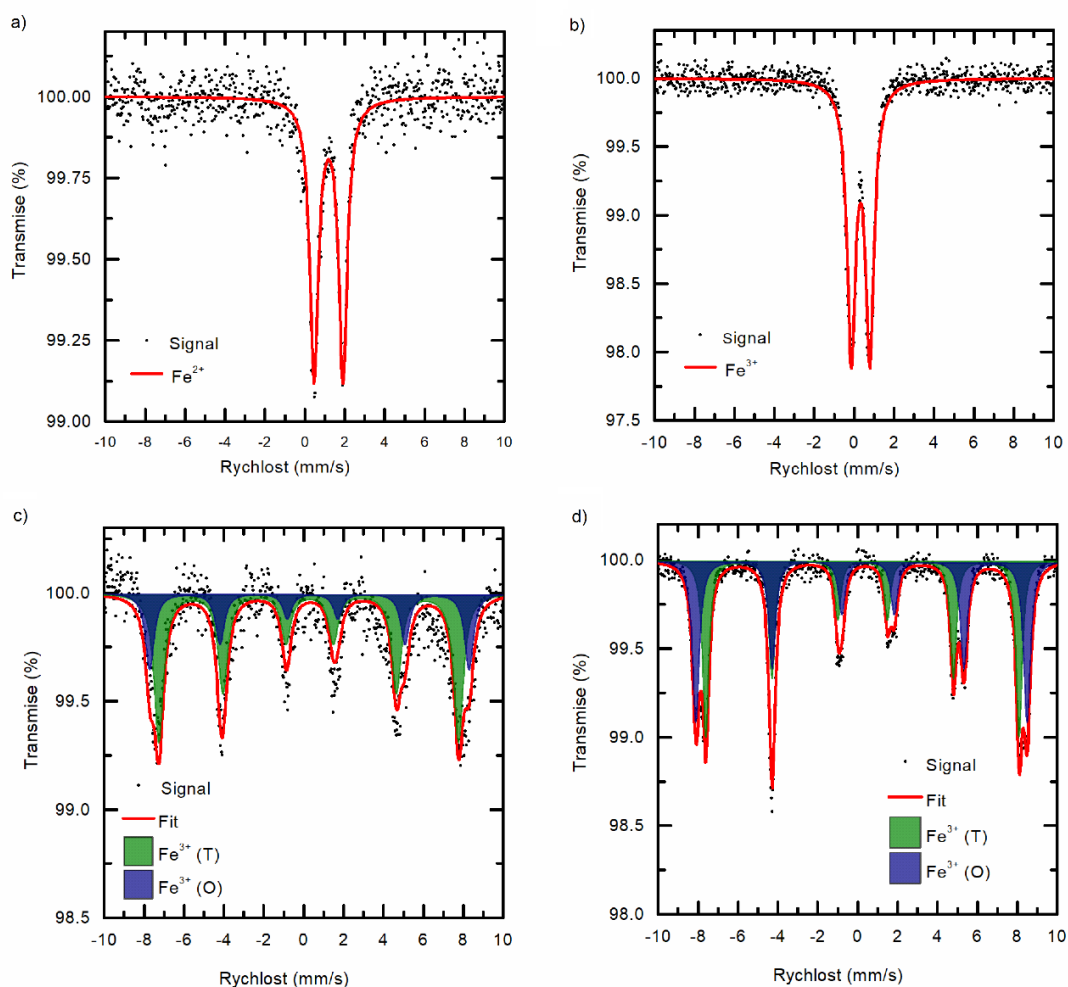
Obr. 15 XRD záznamy žíhaných vzorků a) Fe₆₅Cu₃₅_120, b) Fe₆₅Cu₃₅_250, c) Fe₆₅Cu₃₅_470, d) Fe₆₅Cu₃₅_900. Záznamy c) a d) jsou doplněné o Rietveldův fit a rezidua.

V případě difrakčních záznamů vzorků Fe₆₅Cu₃₅_470 (Obr. 15c) a Fe₆₅Cu₃₅_900 (Obr. 15d) jsou ukázány i výsledné fity Rietveldovy analýzy. Oproti in-situ experimentu, obsahovaly vzorky žíhané v laboratorní peci vyšší množství CuO. Množství CuO ve vzorku Fe₆₅Cu₃₅_470 bylo pomocí Rietveldovy analýzy stanoveno na 15 hm. %.

V případě Fe65Cu35_900 se při použití stávajícího modelu nepodařilo plně dofitovat některé čáry tetragonálního feritu měďnatého, a to zejména první čáru, která se jeví užší než ostatní. Množství CuO tak bylo odhadnuto na 15–20 hm. %. Poměrně velký rozdíl v množství CuO ve vzorcích Fe65Cu35_470 a Fe65Cu35_900 oproti in-situ experimentu mohl být způsoben rozdílným průběhem žíhání, které ovlivnilo formování obou fází. Během žíhání v muflové laboratorní peci se také mohl projevit tzv. exo-efekt, zmiňovaný v úvodních kapitolách, a ovlivnit tak výsledné složení vzorků.^[27]

⁵⁷Fe Mössbauerova spektroskopie

Výsledná spektra společně s fity jsou na Obr. 16a–d. Na Obr. 16a je ukázáno spektrum vzorku žíhaného při teplotě 120 °C. Spektrum obsahuje jednu komponentu, tj. dublet náležící bezvodému Fe-Cu bimetalovému šřavelanu. Při porovnání s hydratovanou formou lze pozorovat snížení hodnoty kvadrupólového štěpení, z $\Delta E_Q = 1.66$ mm/s na $\Delta E_Q = 1.42$ mm/s.



Obr. 16 Mössbauerovská spektra žíhaných vzorků a) Fe65Cu35_120, b) Fe65Cu35_250, c) Fe65Cu35_470, d) Fe65Cu35_900. Všechna spektra byla měřena při pokojové teplotě.

Mössbauerovské spektrum vzorku Fe65Cu35_250 je zobrazeno na Obr. 16b. Spektrum obsahovalo opět jeden dublet. Hyperjenné parametry $\delta = 0.31$ mm/s a $\Delta E_Q = 0.92$ mm/s jsou velice podobné parametrům jader Fe^{3+} v superparamagnetickém stavu u amorfního oxidu železitého.^[46] Měřením vzorku Fe65Cu35_250 s pomocí Mössbauerovy spektroskopie tak nebylo možné jednoznačně potvrdit ani vyvrátit smíchání Fe a Cu na atomární úrovni již v amorfní fázi. Avšak vzhledem k pozorovanému průběhu dekompozice bimetalového štávelanu bylo smíchání obou kovů již v amorfní fázi přesto pravděpodobné.

Po žihání vzorku při teplotě 470 °C (Obr. 16c) lze ve spektru rozlišit dvě magnetické komponenty. Hyperjenné parametry obou sextetů jsou v Tab. 2. Celkový profil spektra je velice podobný tomu, který pozorovali Janicki et al.^[47] v případě kubického feritu měďnatého se smíšenou spinelovou strukturou. Nenulové kvadrupólové štěpení v obou sextetech pak může indikovat narušení symetrie vazebných tetraedrů a oktaedrů kationtů Fe^{3+} , které je způsobeno Jahn-Tellerovými distorzemi v okolí Cu^{2+} .

Poslední spektrum náleží vzorku Fe65Cu35_900 (Obr. 16d). Ve spektru jsou dobře rozeznatelné dva sextety. Celkový profil, hyperjenné parametry a poměr zastoupení obou sextetů ve spektru (viz Tab. 2) odpovídají tetragonálnímu CuFe_2O_4 v inverzní spinelové struktuře.^[47] Velké kvadrupólové štěpení v případě Fe^{3+} v O-pozicích je následkem koncentrace Cu^{2+} kationtů v oktaedrických pozicích (inverzní spinel), což způsobuje protažení vazebných oktaedrů podél osy *c* v důsledku Jahn-Tellerova efektu. Výsledky Mössbauerovy spektroskopie tak dobře korelují s výsledky XRD.

Tab. 2 Hyperjenné parametry žiháných Fe-Cu vzorků (spektra měřena za pokojové teploty).

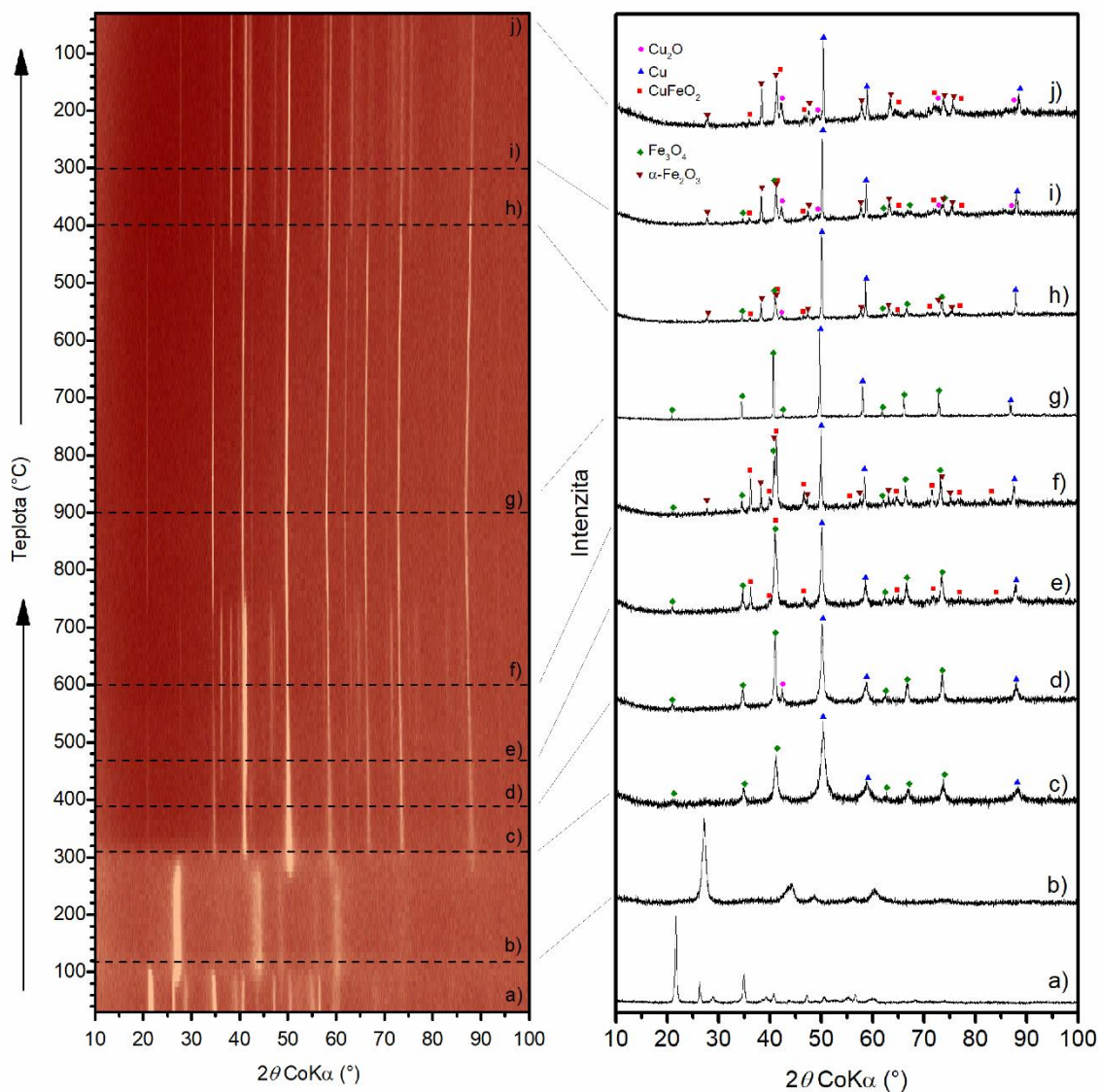
Vzorek	$\delta \pm 0.01$ (mm/s)	$\Delta E_Q \pm 0.01$ (mm/s)	$B_{\text{hf}} \pm 0.1$ (T)	RA ± 2 (%)	Fáze
Fe65Cu35_120	1.17	1.42	-	100	Fe-Cu štávelan (bezvodý)
Fe65Cu35_250	0.31	0.92	-	100	Fe^{3+} (SP)
Fe65Cu35_470	0.28	-0.05	46.7	68	ferit měďnatý T-pozice (kubic.)
	0.36	-0.16	49.7	32	ferit měďnatý O-pozice (kubic.)
Fe65Cu35_900	0.24	-0.01	48.8	49	ferit měďnatý T-pozice (tetrag.)
	0.35	-0.33	51.6	51	ferit měďnatý O-pozice (tetrag.)

6.2. Termicky indukovaný rozpad Fe-Cu šťavelanů v inertní atmosféře

Výsledky XRD in-situ pozorování termicky indukovaného rozpadu Fe-Cu bimetalového šťavelanu, tj. vzorku Fe₆₅Cu₃₅ v inertní atmosféře jsou na Obr. 17. Teplotní program byl stejný jako ve všech předešlých in-situ experimentech. V levé části Obr. 17 je 2D teplotní vývoj XRD záznamů, zatímco vybrané záznamy jsou v části pravé. Intenzitní osa každého ze záznamů byla normalizována.

Dehydratace připraveného bimetalového šťavelanu (Obr. 17a) započala již za nízkých teplot přibližně 90–100 °C. Při teplotě 120 °C (Obr. 17b) už jsou v záznamu přítomny pouze široké čáry dehydrovaného šťavelanu. Termicky indukovaná dekompozice dehydrované fáze začala při ≈ 280 °C. Kromě ztráty intenzity příslušných difrakčních čar, se v záznamech objevily také další čáry, které svými pozicemi odpovídaly kovové Cu⁰. Kolem teploty 300 °C se v záznamech objevily také difrakční čáry spinelu (Obr. 17c). Vzhledem k velkému zastoupení kovové Cu⁰ v příslušných difrakčních záznamech by se mohlo jednat o magnetit.

Od ≈ 370 °C docházelo k částečné oxidaci kovové mědi na Cu₂O. Detekované množství Cu₂O je nicméně malé (4–8 hm. % při 390 °C, Obr. 17d) a v difrakčních záznamech je patrná pouze nejintenzivnější čára na pozici $2\theta \approx 42$ °. Další difrakční čáry se v záznamech objevily s navýšením teploty na ≈ 450 °C, kdy ve vzorku začal vznikat CuFeO₂. Intenzita difrakčních CuFeO₂ narůstala se zvyšující se teplotou. Od teploty přibližně 470 °C se v záznamech začaly objevovat také difrakční čáry α -Fe₂O₃ (Obr. 17e). Při 600 °C dosahovalo množství CuFeO₂ ve vzorku přibližně 50–60 hm. % (Obr. 17f). Nicméně s dále se zvyšující teplotou se pravděpodobně projeví redukční účinky N₂ atmosféry. Při ≈ 700 °C intenzita čar náležících CuFeO₂ a α -Fe₂O₃ začala klesat. Při maximální dosažené teplotě 900 °C jsou ve vzorku pouze přítomny dvě fáze; kovová měď a spinelová fáze (Obr. 17g). Poměrně vysoké zastoupení kovové mědi (až 30 %) by mohlo indikovat, že v případě spinelové fáze se jedná o magnetit.



Obr. 17 Teplotní 2D in-situ XRD záznam pro žhání bimetalového Fe-Cu šťavelanu (Fe65Cu35) v inertní atmosféře (vlevo) a vybrané XRD záznamy (vpravo) při teplotách a) 30 °C, b) 120 °C, c) 310 °C, d) 390 °C, e) 470 °C, f) 600 °C, g) 900 °C, h) 400 °C (chladnutí), i) 300 °C (chladnutí), j) 30 °C (chladnutí).

Při chladnutí vzorku docházelo k dalším strukturním transformacím. Po klesnutí teploty na přibližně 440 °C se v záznamech objevily opět difrakční čáry $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a poté při ≈ 400 °C difrakční čáry CuFeO_2 a Cu_2O , viz Obr. 17h. S dalším poklesem teploty zastoupení těchto tří fází, zejména hematitu, roste na úkor spinelu a kovové mědi (viz Obr. 17i). Po zchladnutí na 30 °C (Obr. 17j) zůstaly ve vzorku výrazné difrakční čáry $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (≈ 50 hm. %) a kovové Cu^0 (≈ 15 hm. %), doplněné o méně intenzivní čáry náležící Cu_2O a CuFeO_2 . Vzhledem k překryvu většiny čar a malé statistice záznamu nebylo možné vyloučit přítomnost i malého množství (< 10 hm. %) spinelové fáze.

Na první pohled je obecně patrné, že výsledné difrakční záznamy z experimentu v inertní atmosféře jsou složitější nežli při žíhání v oxidační atmosféře. Nicméně, s ohledem na možnou přípravu Fe-Cu smíšených oxidů termicky indukovanou dekompozicí, se inertní atmosféra (na základě provedených experimentů) jeví pro přípravu smíšených oxidů problémová, a to zejména z následujících důvodů:

- i) Ve všech difrakčních záznamech se po rozpadu šťavelanu objevuje v nemalém množství i kovová měď, což svědčí, že v systému pravděpodobně není pro vytvoření Fe-Cu oxidů v maximálním rozsahu dostatek kyslíku.
- ii) Ačkoliv se v difrakčních záznamech objevovala fáze CuFeO_2 , v celém studovaném teplotním rozsahu smíšené Fe-Cu oxidy nebyly majoritně zastoupenými fázemi (90–100 hm. %.) V celém studovaném rozsahu vystupují produkty ve směsích.
- iii) Výhoda smíchání obou kovů do společné krystalové struktury bimetalového šťavelanu je částečně anulována, jelikož se jeví, že při žíhání v inertní atmosféře se oba kovy vyloučí ze šťavelanu odděleně, viz Obr. 17c.

Ačkoliv zůstávají některé otázky týkající se dekompozice Fe-Cu šťavelanů v inertní atmosféře otevřené, další studium dekompozice v inertní atmosféře, např. s použitím jiných technik (měření Mössbauerovy spektroskopie, *ex-situ* XRD atd.), nebylo s ohledem na uvedené body v rámci této disertační práce provedeno.

Závěr

Hlavní náplní předkládané disertační práce bylo studium přípravy oxidů kovů pomocí termicky indukované dekompozice Fe a Fe-Cu šťavelanů. Experimentální část práce je rozdělena do dvou oddělených celků, které komentují a doplňují dvě již vydané publikace.

První část se zabývá přípravou magnetitu, a to konkrétně rozpadem šťavelanu železnatého v uzavřených nerezových komorách. Komory byly uzavírány v rukavicovém boxu s dusíkovou atmosférou, aby se zamezila přítomnost zbytkového kyslíku. Reakce tak probíhaly v inertní atmosféře doplněné o konverzní plyny. Stěžejními experimentálními technikami byly rentgenová prášková difrakce a Mössbauerova spektroskopie. Uzavření komor brání přístupu vzduchu, který by produkty dekompozice oxidoval na hematit. Zároveň zvolený postup nevyžaduje průtokovou atmosféru inertních plynů. Výsledky prokázaly možnost přípravy Fe oxidů se spinelovou strukturou pomocí termicky indukované dekompozice šťavelanu železnatého v uzavřených komorách. Při teplotách 300 °C a 350 °C obsahovaly vzorky kromě vznikajícího oxidu stále zbytky prekurzoru, a to i po 12 h žíhání. V teplotním intervalu 400–550 °C tvořily Fe oxidy s kubickou spinelovou strukturou majoritní fázi vzorků (≥ 90 hm. %). Zatímco Rietveldova analýza difrakčních záznamů indikovala vzhledem k získaným mřížovým parametrům magnetit, zastoupení sub-spekter v Mössbauerově spektroskopii naopak poukazovalo na přítomnost strukturně podobného maghemitu. Tento nesoulad lze nejpravděpodobněji vysvětlit časovým odstupem mezi měřeními jednotlivými technikami s tím, že maghemit vznikal postupnou oxidací na povrchu produktů dekompozice po otevření komor. V souladu s tímto tvrzením, bylo nejvíce maghemitu stanoveno ve vzorcích T400H1 a T450H1, u nichž bylo možné vzhledem k parametrům syntézy očekávat nejmenší částice. V souladu se studií Hermanek et al.^[2] bylo objeveno malé množství karbidů Fe některých vzorcích připravených při teplotách 400 °C, 450 °C a 500 °C. Karbidy pravděpodobně vznikaly v důsledku reakce CO a prekurzoru. Nicméně, jejich množství a výskyt ve vzorcích byly náhodné a nebylo možné pozorovat jakýkoli trend. Přípravy čistých oxidů bez příměsí karbidů bylo možné docílit při vyšší teplotě 550 °C za cenu větší velikosti částic. Po žíhání za vyšších teplot, tj. 600 °C a 650 °C, se ve vzorcích objevily další fáze, konkrétně wüstite a kovové železo, jež byly pravděpodobně výsledkem redukce magnetitu skrze molekuly CO. Na výsledky studie

nedávno navázali autoři studie Skrypnik et al.,^[49] kteří obdobně připravené $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{C}_z$ materiály úspěšně testovali v katalytických reakcích, konkrétně hydrogenaci CO_2 .

Druhá obsáhlejší část se věnovala přípravě Fe-Cu bimetalových šťavelanů a jejich termicky indukované dekompozici v oxidační a inertní atmosféře. Bimetalové šťavelany byly syntetizovány koprecipitační metodou ve vodných roztocích s nízkým pH. Celkem bylo připraveno 15 vzorků Fe-Cu šťavelanů s postupně se měnícím nominálním zastoupením obou kovů. Množství jednotlivých kovů ve vzorcích bylo zjištěno pomocí EDX. U vzorků s vyšším nominálním obsahem mědi byl odhalen deficit v množství železa oproti množství nominálnímu, který mohl souviset s podmínkami přípravy. Změna polohy čar v difrakčních záznamech, změna mřížových parametrů a pokles kvadrupólového štěpení v mössbauerovských spektrech prokázaly úspěšnou, byť částečnou, substituci atomů Cu do struktury šťavelanu železnatého. Jednofázové složení bylo nalezeno jen v případě úzkého nominálního poměru Fe:Cu. Většina vzorků obsahovala též šťavelan železnatý nebo měďnatý, jejichž zastoupení v jednotlivých vzorcích záviselo na celkovém poměru Fe:Cu.

Pro studium termicky indukované dekompozice bimetalového Fe-Cu šťavelanu s pomocí in-situ XRD byl vybrán vzorek v molárním poměrem Fe:Cu $\approx 2:1$. Společně s rozpadem Fe-Cu bimetalového šťavelanu byl studován i rozpad mechanické směsi Fe a Cu šťavelanů s obdobným molárním poměrem obou kovů. Rozdíly v průběhu obou pozorovaných reakcí, zejména v případě oxidační atmosféry, opět prokázali úspěšnou substituci atomů Cu v případě žíhaného vzorku.

V případě žíhání bimetalového šťavelanu v oxidační atmosféře se veškerý prekurzor rozpadl v rámci úzkého rozsahu teplot v okolí 240 °C. Mezi teplotami 240 °C až 470 °C nebyly v záznamech pozorovány žádné difrakční čáry. Finálním produktem dekompozice byl ferit měďnatý, který vznikal již při teplotě 450–470 °C. Mimo ferit měďnatý bylo v záznamech detekováno malé množství CuO. Přítomnost feritu měďnatého byla potvrzena i pomocí ex-situ Mössbauerovy spektroskopie na vzorcích dodatečně připravených v muflové peci. Nicméně, ani s pomocí Mössbauerovy spektroskopie se nepodařilo jednoznačně prokázat propojení obou kovů na molekulární úrovni již v amorfní fázi.

Ex-situ výsledky Mössbauerovy spektroskopie, XRD, a N_2 adsorpčních měření ukázaly rozdílné vlastnosti feritu (distribuce kationtů, velikost koherentních domén,

plocha povrchu) vznikajícího za různých teplot a indikují tak do budoucna možnost řídit tyto vlastnosti zvolenými podmínkami termicky indukovaného rozpadu šťavelanu.

Termicky indukovaný rozpad bimetalového šťavelanu v inertní atmosféře dusíku probíhal za vzniku kovové mědi a oxidů železa (wüstite, magnetit). Ačkoliv při žihání na teplotách přibližně 500–700 °C vznikal i smíšený oxid CuFeO_2 , nebyl tento oxid v celém sledovaném rozsahu teplot majoritní fází. Konečným produktem žihání byla směs fází, konkrétně kovové mědi, oxidů železa a menšího množství CuFeO_2 .

Experimenty a výsledky prezentované v práci ukazují výhody využití bimetalových Fe-Cu šťavelanů oproti využití mechanických směsí šťavelanů pro přípravu smíšených oxidů, a to zejména při žihání v oxidační atmosféře. Všechny vytyčené cíle práce byly splněny. Vhodným navázáním na dosažené výsledky by bylo prozkoumání vlivu možného exoejektu na přípravu feritu měďnatého, charakterizace vznikajících částic s pomocí dalších technik, např. s pomocí magnetizačních měření, a také vyzkoušení připravených Fe-Cu materiálů v řadě potenciálních aplikací. Mezi nejzajímavější se pak řadí aplikace v katalýze (např. hydrogenace CO_2) nebo čištění odpadních vod. V době dokončování této práce pak probíhaly pilotní experimenty hydrogenace CO_2 v trubkovém reaktoru na katedře fyzikální chemie Přírodovědecké fakulty UP.

Seznam použitých zdrojů

- [1] J. Kopp, P. Novak, J. Kaslik, J. Pechousek, *Acta Chim. Slov.* **2019**, *66*, 455–465.
- [2] M. Hermanek, R. Zboril, M. Mashlan, L. Machala, O. Schneeweiss, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 1273–1280.
- [3] Z. Kozakova, I. Kuritka, P. Bazant, M. Pastorek, V. Babayan, *Mater. Lett.* **2015**, *138*, 116–119.
- [4] T. Plachy, M. Cvek, Z. Kozakova, M. Sedlacik, *Smart Mater. Struct.* **2017**, 025026.
- [5] W. Zhou, K. Tang, S. Zeng, Y. Qi, *Nanotechnology* **2008**, *19*, 065602 (9).
- [6] A. Angermann, J. Töpfer, *J. Mater. Sci.* **2008**, *43*, 5123–5130.
- [7] J. Kopp, P. Novák, S. Lisníková, V. Vrba, V. Procházka, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, *2021*, 3886–3895.
- [8] K. V Krishnamurty, G. M. Harris, *Chem. Rev.* **1961**, *61*, 213–246.
- [9] K. Nagase, K. Sato, N. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1975**, *48*, 439–442.
- [10] H. Müller, L. Bourcet, M. Hanfland, *Minerals* **2021**, *113*, 1–17.
- [11] R. Deyrieux, A. Peneloux, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1969**, *8*, 2675–2681.
- [12] K. Momma, F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1272–1276.
- [13] E. J. Baran, *Chemie der Erde - Geochemistry* **2016**, *76*, 449–460.
- [14] N. Koga, Y. Sato, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 141–151.
- [15] M. Devillers, D. Apers, *Inorganica Chim. Acta* **1987**, *126*, 71–77.
- [16] S. Y. Hong, D. H. Chun, J.-I. Yang, H. Jung, H.-T. Lee, S. Hong, S. Jang, J. T. Lim, C. S. Kim, J. C. Park, *Nanoscale* **2015**, *7*, 16616–16620.
- [17] L. Yue, R. Liu, D. Jin, *Russ. J. electrochemistry* **2015**, *51*, 352–357.
- [18] A. N. Christensen, B. Lebech, N. H. Andersen, J. Grivel, *Dalt. Trans.* **2014**, *43*, 16754–16768.
- [19] B. Donkova, D. Mehandjiev, *J. Mater. Sci.* **2005**, *0*, 3881–3886.
- [20] B. H. O'Connor, R. M. Clarke, J. A. Kimpton, *Powder Diffr.* **2019**, *34*, 21–34.
- [21] M. A. Mohamed, A. K. Galwey, *Thermochim. Acta* **1993**, *217*, 263–276.
- [22] M. A. Mohamed, A. K. Galwey, S. A. Halawy, *Thermochim. Acta* **2005**, *429*, 57–72.
- [23] S. Lisnikova, Koprecipitace Bimetalových Šťavelanů, Palacký University Olomouc, **2020**.
- [24] R. M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides*, **2003**.
- [25] M. J. Halsey, A. M. Pritchard, *J. Chem.* **1968**, 2878–2880.

- [26] M. Katada, T. Ogimoto, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2000**, *246*, 7–14.
- [27] M. Hermanek, R. Zboril, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 5284–5295.
- [28] C. Gregor, M. Hermanek, D. Jancik, J. Pechousek, J. Filip, J. Hrbac, R. Zboril, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 2343–2351.
- [29] D. Broadbent, D. Dollimore, J. Dollimore, *J. Chem. Soc.* **1967**, *0*, 451–454.
- [30] D. Dollimore, D. L. Griffiths, D. Nicholson, *J. Chem. Soc.* **1962**, *488*, 2617–2623.
- [31] W. Zhou, K. Tang, S. Zeng, Y. Qi, *Nanotechnology* **2008**, *19*, 065602.
- [32] R. A. Brown, *J. inorg. nucl. Chem.* **1966**, *28*, 387–391.
- [33] E. Lamprecht, G. M. Watkins, M. E. Brown, *Thermochim. Acta* **2006**, *446*, 91–100.
- [34] S. Diodati, L. Nodari, M. Natile, A. Caneschi, D. J. Fernández, C. Hoffmann, S. Kaskel, A. Lieb, V. Di Noto, S. Mascotto, R. Saini, S. Gross, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 875–887.
- [35] A. E. Berkowitz, W. J. Schuele, *J. Appl. Phys.* **1959**, *134*, 10–12.
- [36] W. J. Schuele, *J. Phys. Chem.* **1959**, *63*, 83–86.
- [37] P. Tailhades, C. Villette, A. Rousset, *J. Solid State Chem.* **1998**, *63*, 56–63.
- [38] O. Carp, L. Patron, G. Marinescu, G. Pascu, P. Budrugaec, M. Brezeanu, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2003**, *72*, 263–270.
- [39] N. F. Kushchevskaya, *Powder Metallurgy Met. Ceram.* **1998**, *37*, 343–346.
- [40] D. N. Bhosale, V. M. S. Verenkar, K. S. Rane, P. P. Bakare, S. R. Sawant, *Mater. Chem. Phys.* **1999**, *59*, 57–62.
- [41] D. N. Bhosale, N. D. Choudkari, S. R. Sawant, V. Y. Patil, P. L. Kulkarni, V. D. Kelkar, *J. Therm. Anal. Calorim.* **1999**, *55*, 851–859.
- [42] Y. Xiang, R. Barbosa, N. Kruse, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 2792–2800.
- [43] Y. Xiang, R. Barbosa, X. Li, N. Kruse, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 2929–2934.
- [44] L. Zwiener, F. Girgsdies, R. Schlögl, E. Frei, *Chem. - A Eur. J.* **2018**, *56*, 15080–15088.
- [45] O. Malina, P. Jakubec, J. Kaslik, J. Tucek, R. Zbořil, *Nanoscale* **2017**, *9*, 10440–10446.
- [46] L. Machala, R. Zboril, A. Gedanken, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 4003–4018.
- [47] J. Janicki, J. Pietrzak, A. Porebska, J. Suwalski, *Phys. Status Solidi* **1982**, *95*, 95–98.
- [48] J. Mullens, A. Vos, R. Carleer, J. Yperman, L. C. Van Poucke, *Thermochim. Acta* **1992**, *207*, 337–339.
- [49] A. S. Skrypnik, Q. Yang, A. A. Matvienko, V. Y. Bychkov, Y. P. Tulenin, H. Lund, S. A. Petrov, R. Kraehnert, A. Arinchtin, J. Weiss, A. Brueckner, E. V. Kondratenko, *Appl. Catal. B Environ.* **2021**, *291*, 120121.

Seznam publikací, na nichž se autor této disertační práce podílel jako hlavní autor, nebo spoluautor, za období v letech 2016–2021 (v chronologickém pořadí).

- i. **Kopp J**, Novák P, Kašík J and Pechoušek J 2019 Preparation of Magnetite by Thermally Induced Decomposition of Ferrous Oxalate Dihydrate in the Combined Atmosphere Acta Chim. Slov. 66 455–465 (příloha 6)
- ii. Novák P, Procházka V, Stejskal A, **Kopp J** and Pechoušek J 2019 Pulse length and amplitude filtration of gamma radiation detection, utilization in the ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip. 940 152–155
- iii. Procházka V, Buřvalová A, Vrba V, **Kopp J** and Novák P 2020 Formation of cobalt ferrites investigated by transmission and emission mössbauer spectroscopy Acta Chim. Slov. 67 522–529
- iv. Kumar S, Gawande M B, **Kopp J**, Kment S, Varma R S and Zbořil R 2020 P- and F-co-doped Carbon Nitride Nanocatalysts for Photocatalytic CO_2 Reduction and Thermocatalytic Furanics Synthesis from Sugars ChemSusChem 13 5231–5238
- v. **Kopp J**, Novák P, Lisníková S, Vrba V and Procházka V 2021 Co-Precipitation of Fe–Cu Bimetal Oxalates in an Aqueous Solution and Their Thermally Induced Decomposition Eur. J. Inorg. Chem. 2021 3886–3895 (příloha 7)
- vi. Lisníková S, **Kopp J**, Vrba V, Novák P 2022 Single-phase precursors for the preparation of spinel ferrites via oxalate route: the case study of cobalt ferrite (v recenzi)

Účast na mezinárodních konferencích (ústní prezentace)

- i. Mössbauer Spectroscopy in Material Science 2018 – MSMS 2018, Praha, 25.–28.6. 2018 Preparation of magnetite powder by thermal decomposition of ferrous oxalate in the combined atmosphere of inert and conversion gases.