

Univerzita Palackého v Olomouci

Přírodovědecká fakulta

Katedra experimentální fyziky



DIPLOMOVÁ PRÁCE

Termicky indukovaná dekompozice bimetalových šťavelanů

Autor:	Bc. Soňa Lisníková
Vedoucí práce:	Mgr. Petr Novák, Ph.D.
Studijní obor:	Nanotechnologie
Forma studia:	Prezenční
Rok:	2022

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem předloženou diplomovou práci vypracovala samostatně pod vedením Mgr. Petra Nováka, Ph.D., a že jsem použila zdroje, které cituji a uvádím v seznamu použitých zdrojů.

V Olomouci dne

.....

podpis

Poděkování

Děkuji svému vedoucímu práce Mgr. Petru Novákovi, Ph.D., za odborné vedení práce, jeho cenné rady, za vstřícnost a laskavý přístup a za čas, který mé práci věnoval. Dále bych ráda poděkovala konzultantovi Mgr. Josefu Koppovi za časté konzultace, důležité rady, také za pomoc při experimentální realizaci práce a za měření BET plochy vzorků. Chtěla bych poděkovat také Mgr. Vlastimilovi Vrbovi, Ph.D. za pomoc při vyhodnocování XRD záznamů. Děkuji IGA projektu vedenému na Univerzitě Palackého v Olomouci (IGA_PrF_2021_003, IGA_PrF_2022_003).

Bibliografická identifikace:

Jméno a příjmení autora:	Bc. Soňa Lisníková
Název práce:	Termicky indukovaná dekompozice bimetalových šťavelanů
Typ práce:	diplomová
Pracoviště:	Katedra experimentální fyziky
Vedoucí práce:	Mgr. Petr Novák, Ph.D.
Rok obhajoby práce:	2022
Počet stran:	79 (včetně příloh)
Počet příloh:	4
Jazyk:	Český

Abstrakt:

Diplomová práce popisuje výhody bimetalových šťavelanových prekurzorů pro přípravu spinelových feritů termicky indukovanou dekompozicí. Přímé srovnání mezi bimetalovým šťavelanem a mechanickou směsí dvou jednoduchých šťavelanů je prezentováno na studii přípravy feritu kobaltnatého. Kontrola úspěšného navázání obou zvolených kovů, železa i kobaltu, do jedné šťavelanové struktury byla provedena před jejím tepelným rozkladem několika nedestruktivními experimentálními technikami, Mössbauerovou spektroskopií, rentgenovou práškovou difrakcí (XRD) a energiově disperzní rentgenovou analýzou (EDX). Dále byly provedeny *in-situ* XRD experimenty za účelem srovnání procesů rozkladu bimetalového prekurzoru a mechanické směsi. Kromě toho byly produkty termické dekompozice studovány *ex-situ* pomocí N₂ adsorpce, Mössbauerovy spektroskopie, XRD a skenovací elektronové mikroskopie. Výsledky získané pro různé reakční teploty demonstrují možnosti kontroly fyzikálních vlastností připravených oxidů. Tyto postupy lze aplikovat pro další varianty bimetalových šťavelanů.

Klíčová slova: Bimetalové šťavelany, termicky indukovaná dekompozice, ferit kobaltnatý, *in-situ* XRD, Mössbauerova spektroskopie

Bibliographical identification:

Author's first name and surname: BS Soňa Lisníková

Title: Thermally induced decomposition of the bimetal oxalates

Type of thesis: Master

Department: Department of Experimental Physics

Supervisor: MSc Petr Novák, Ph.D.

Year of presentation: 2022

Number of pages: 79 (including appendices)

Number of appendices: 4

Language: Czech

Abstract:

The diploma thesis explores the benefits of bimetal oxalate precursors for the preparation of spinel ferrites by the thermally induced decomposition. A direct comparison between the bimetal oxalate and the mechanical mixture of two simple oxalates is presented using the study of cobalt ferrite preparation. The verification of the successful binding of both selected metals, iron and cobalt, to single oxalate structure could be performed prior to its thermal decomposition by several non-destructive experimental techniques, namely Mössbauer spectroscopy, X-ray powder diffraction (XRD) and energy-dispersive X-ray spectroscopy. Next, *in-situ* XRD experiments were conducted to compare the decomposition processes of the bimetal precursor and the mechanical mixture. Additionally, the decomposition products were studied *ex-situ* by means of N₂ adsorption, Mössbauer spectroscopy, XRD and scanning electron microscopy. The results obtained for different reaction temperatures demonstrate the possibilities to control the physical properties of the prepared oxides. This approach could be applied to other variants of bimetal oxalates.

Keywords: Bimetal oxalates, thermally induced decomposition, cobalt ferrite, *in-situ* XRD, Mössbauer spectroscopy

Obsah

Úvod.....	8
1 Šťavelany.....	9
1.1 Struktura šťavelanů	9
1.2 Termická dekompozice šťavelanů	11
1.2.1 Rozpad šťavelanu železnatého dihydrátu v oxidační atmosféře.....	12
1.2.2 Rozpad šťavelanu kobaltnatého dihydrátu v oxidační atmosféře.....	13
1.3 Bimetalové šťavelany.....	13
2 Spinelové ferity	15
2.1 Struktura spinelových feritů.....	15
2.2 Základní vlastnosti a aplikace spinelových feritů	17
2.3 Metody přípravy spinelových feritů.....	18
2.4 Ferit kobaltnatý	21
3 Experimentální část	24
3.1 Použité chemikálie	24
3.2 Příprava vzorků	24
3.2.1 Příprava prekurzoru – bimetalový šťavelan.....	24
3.2.2 Příprava prekurzoru – mechanická směs šťavelanů.....	25
3.2.3 Termická dekompozice bimetalového prekurzoru	26
3.3 Použité metody charakterizace.....	26
4 Výsledky a diskuze.....	29
4.1 Charakterizace bimetalového prekurzoru	29
4.1.1 RTG prášková difrakce	29
4.1.2 Mössbauerova spektroskopie.....	30
4.1.3 EDX mikroanalýza	32
4.1.4 Skenovací elektronová mikroskopie.....	33
4.2 Termická dekompozice šťavelanů	34
4.3 Charakterizace produktů termické dekompozice	37
4.3.1 Mössbauerova spektroskopie.....	37
4.3.2 RTG prášková difrakce	44
4.3.3 Měření BET plochy povrchu	48
4.3.4 Skenovací elektronová mikroskopie.....	52
Závěr	55
Seznam použitých symbolů a zkratek.....	57
Seznam použitých zdrojů.....	59

Příloha 1	64
Příloha 2	66
Příloha 3	67
Příloha 4	68

Úvod

Předkládaná práce je zaměřena na metody ověřování bimetalové struktury šťavelanového prekurzoru a jeho následnou termicky indukovanou dekompozici. Část práce je věnována také produktům této termické dekompozice a jejich srovnání s produkty získanými tepelným rozkladem mechanické směsi jednoduchých šťavelanů. V případě bimetalových šťavelanů jsou těmito produkty zpravidla směsné oxidy, například ferity, které jsou perspektivními materiály pro širokou škálu aplikací.

Diplomová práce si v teoretické části klade za cíl představit problematiku struktury šťavelanů, jejich termickou dekompozici a metody poskytující ověření bimetalového charakteru šťavelanu. Celá kapitola je věnována také spinelovým feritům, jako produktům termické dekompozice bimetalových šťavelanů obsahujících ve své struktuře železo.

Cílem praktické části práce je příprava bimetalového železato-kobaltnatého šťavelanu koprecipitační metodou, jeho charakterizace cílená na ověření bimetalového charakteru, následná termická dekompozice a charakterizace produktů této dekompozice, kterými jsou ferity kobaltnaté. Pro možnost srovnání výsledků je připravena mechanická směs šťavelanu železnatého a šťavelanu kobaltnatého. Následně je provedena její termická dekompozice za stejných podmínek jako v případě bimetalového šťavelanu, a její výsledné produkty jsou také charakterizovány.

Kontrola úspěšného navázání obou zvolených kovů, železa i kobaltu, do jedné struktury šťavelanu je provedena pomocí vybraných měřících technik. Zejména se jedná o rentgenovou práškovou difrakci, Mössbauerovu spektroskopii a mikroanalýzu EDX. K charakterizaci následně připravených produktů termické dekompozice je kromě již zmíněných analytických technik použita také skenovací elektronová mikroskopie a měření BET plochy povrchu.

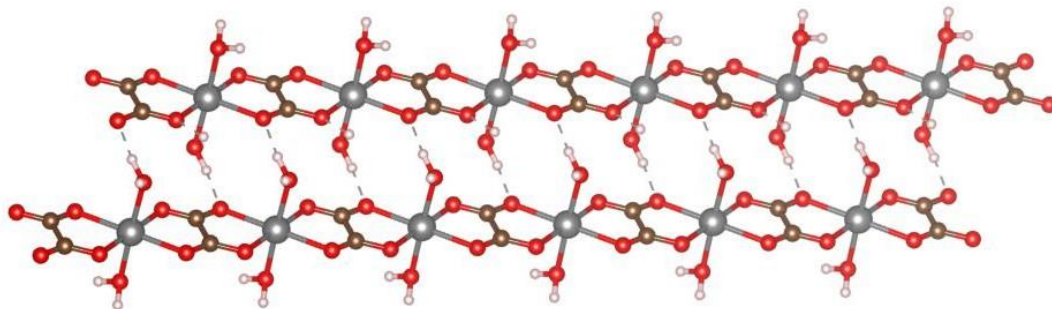
Text práce je založen na již vyšlé publikaci (viz Příloha 4), na niž se autorka této práce podílela jako hlavní autor. Publikované výsledky jsou v této diplomové práci rozšířeny o detailnější popis.

1 Šťavelany

Jednoduché soli kyseliny šťavelové nazývané kovové šťavelany, nebo pouze šťavelany, jsou tvořeny kombinací šťavelanových iontů $(\text{COO})_2^{2-}$ s jedním kovovým iontem, případně s více různými kovovými ionty.^[1] Šťavelany jsou velmi často využívány jako prekurzory pro přípravu různých materiálů.

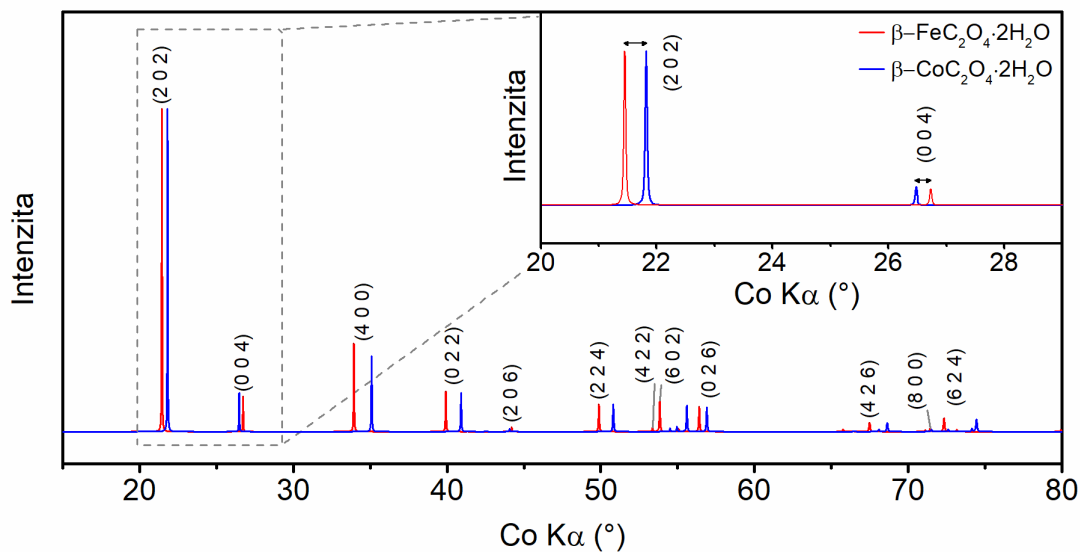
1.1 Struktura šťavelanů

Pro dihydráty dvojmocných šťavelanů reprezentované obecným vzorcem $\text{MC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, kde M představuje dvojmocný kov Fe, Co, Ni, Zn, Mn, Mg atd., existují dvě strukturní modifikace, monoklinická α -modifikace a ortorombická β -modifikace. Ukazuje se, že přechod $\beta \rightarrow \alpha$ je nevratný a α -modifikace je termodynamicky stabilní v rozmezí teplot 20 °C až 95 °C.^[2,3] Schématické znázornění dvou šťavelanových řetězců spojených vodíkovými vazbami je na *Obr. 1*.



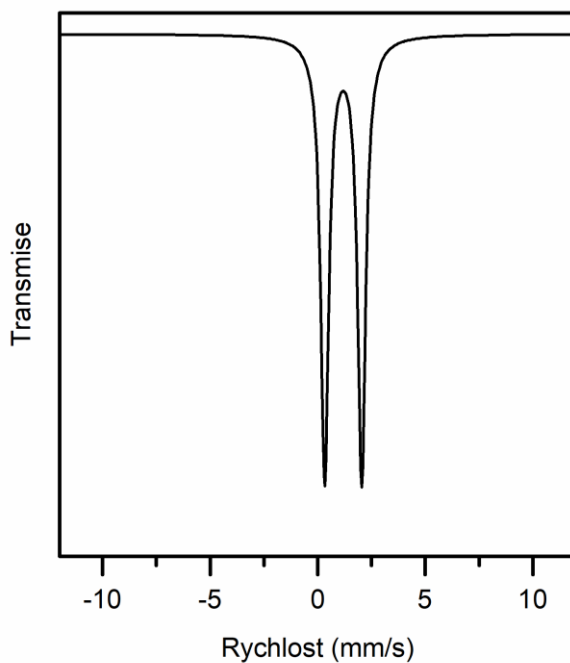
Obr. 1: Schéma dvou šťavelanových řetězců spojených vodíkovými vazbami, kde šedé kuličky představují atomy dvojmocného kovu M^{2+} , červené kuličky atomy kyslíku, hnědé kuličky atomy uhlíku a bílé kuličky atomy vodíku. Obrázek byl vytvořen v programu VESTA.^[4]

Na *Obr. 2* je srovnání ideálních RTG difrakčních záznamů β -modifikace šťavelanu železnatého a β -modifikace šťavelanu kobaltnatého s popisem nejvýznamnějších reflexí vymodelovaných na základě krystalografických údajů ze studií,^[3,5] ke kterým byly přidány tzv. stacking faults podle Christensena a kol.^[6] Přestože se v obou případech jedná o šťavelany se stejnou ortorombickou strukturou, při srovnání jejich difrakčních záznamů jsou vidět mírné rozdíly v pozicích jednotlivých reflexí, které jsou způsobeny malými rozdíly jejich mřížkových parametrů.



Obr. 2: Srovnání ideálních RTG difrakčních záznamů $\beta\text{-FeC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a $\beta\text{-CoC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ s popisem nejvýznamnějších reflexí. Difrakční záznamy byly vygenerovány v programu VESTA.^[4]

Model mössbauerovského spektra $\text{FeC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ na Obr. 3 je tvořen jedním dubletem.

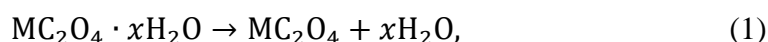


Obr. 3: Model mössbauerovského spektra $\text{FeC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Hyperjenné parametry pro modelování spektra byly převzaty ze studie.^[7]

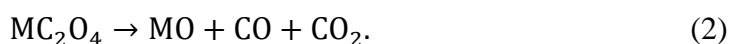
1.2 Termická dekompozice šťavelanů

Tepelným rozkladem jednoduchých šťavelanů v odlišných reakčních atmosférách mohou vznikat různé druhy primárních produktů, jako jsou kovy, oxidy kovů nebo také uhličitany. Mezi šťavelany, jejichž termickou dekompozicí lze získat kovy, řadíme např. šťavelan kobaltnatý, šťavelan nikelnatý nebo šťavelan kademnatý. Oxidy kovů získáme tepelným rozkladem šťavelanu zinečnatého, šťavelanu manganatého, šťavelanu železitého a dalších. V případě rozkladu šťavelanu železnatého bývá zpravidla primárním produktem také oxid, ale v závislosti na podmínkách je možné získat také kov, tedy železo. Uhličitany jako primární produkty termické dekompozice vznikají většinou v případě šťavelanů obsahujících některý z kovů I. A nebo II. A skupiny, jako např. Li, Na, K, Ca, Sr nebo Ba.^[8]

Prvním krokem termické dekompozice šťavelanů je dehydratace, kdy dochází ke vzniku dehydratované formy šťavelanu a ze vzorku odchází krystalová voda:



kde M označuje dvojmocný kov. Další průběh tepelného rozkladu šťavelanů se pak liší podle toho, jaké primární produkty vznikají jejich termickou dekompozicí. V případě šťavelanů dvojmocných kovů, jejichž termická dekompozice vede k přípravě oxidů, můžeme následující průběh vyjádřit rovnicí:



Na vzduchu, případně v kyslíkové atmosféře, může dále proběhnout reakce oxidu uhelnatého s kyslíkem za vzniku oxidu uhličitého, například při rozkladu šťavelanu zinečnatého je tato reakce katalyzována oxidem zinečnatým:



Případ, kdy primárním produktem rozpadu šťavelanu dvojmocného kovu je kov, popisuje následující rovnice:



Nicméně na vzduchu následně dochází k oxidaci kovu:



Jestliže dochází k tepelnému rozpadu šťavelanu dvojmocného kovu, jehož primárním produktem je uhličitán, pak je průběh následující:



Na vzduchu nebo v kyslíkové atmosféře dále může dojít k rozpadu uhličitánu za vzniku oxidu kovu (7) a také k reakci oxidu uhelnatého s kyslíkem (3):^[8,9]

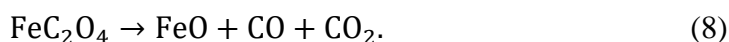


Kovové šťavelany jsou již delší dobu považovány za všestranné prekurzory, z nichž je možné například termickou dekompozicí připravit různé oxidy kovů nebo dokonce karbidy. Abboudi a kol.^[10] využili metody termické dekompozice šťavelanů k přípravě oxidů mědi a lanthanu, CuO, La₂O₃ a La₂CuO₄. Rovněž pro přípravu CuO, ale také Cu₂O a Co_{1,22}Fe_{1,78}O₄ navrhli Pasquet a kol.^[11] metodu dekompozice šťavelanových prekurzorů za použití laserového záření. Přípravu nanostrukturovaného Co₃O₄ termickou dekompozicí šťavelanu kobaltnatého popisuje Luisetto a kol.^[12] Amutha a kol.^[13] se také věnovali přípravě mikro/nanokrystalického Co₃O₄. Na syntézu karbidů rozkladem šťavelanů se zaměřili Hong a kol.,^[14] kteří připravili uhlíkem zapouzdřené nanočástice Fe₅C₂.

Proces rozkladu šťavelanu může být ovlivněn změnou různých podmínek, jako je teplota, rychlost ohřevu nebo reakční atmosféra. Řízením těchto podmínek je pak možné získat různé modifikace stejného materiálu.^[15] Například Zhou a kol.^[16] byli schopni připravit různé oxidy železa změnou reakční atmosféry. Změnou reakční teploty pak Gregor a kol.^[17] byli schopni řídit krystalinitu a velikost BET plochy připravených oxidů.

1.2.1 Rozpad šťavelanu železnatého dihydrátu v oxidační atmosféře

Termicky indukovanou dekompozici dihydrátu šťavelanu železnatého popisuje řada studií.^[7–9,16,18–22] Pokud je FeC₂O₄·2H₂O zahříván v oxidační atmosféře (vzduch, O₂), dochází k odchodu krystalové vody ze vzorku při teplotě okolo 180 °C a vzniká dehydratovaná forma šťavelanu železnatého. Po této reakci následuje rozpad samotného šťavelanu železnatého, přičemž jako primární produkt vzniká oxid železnatý:



Zformovaný oxid železnatý je ale v přítomnosti nadbytku kyslíku téměř okamžitě oxidován a při teplotě 180–210 °C vzniká amorfni fáze oxidu železitého. Další zahřívání

vede k formování α -Fe₂O₃. Heřmánek a kol.^[23] ve své studii popisují závislost složení polymorfního produktu termické dekompozice zároveň na teplotě i tloušťce vrstvy práškového vzorku. Uvádí, že při dané teplotě existuje určitá kritická tloušťka vrstvy vzorku, pod kterou má kyslík optimální přístup do celého objemu vzorku, a jediným produktem dekompozice je krystalický α -Fe₂O₃. Při větší tloušťce vzorku dochází ke vzniku tzv. exo-efektu, který je charakterizován prudkým nárůstem teploty uvnitř vzorku společně se zpožděným pronikáním kyslíku do nižších vrstev vzorku. V důsledku exo-efektu je pak výsledným produktem dekompozice směs α -Fe₂O₃ a γ -Fe₂O₃.

1.2.2 Rozpad šťavelanu kobaltnatého dihydrátu v oxidační atmosféře

Existuje také řada studií,^[24–28] které se zaměřují na studium termické dekompozice dihydrátu šťavelanu kobaltnatého. Při zahřívání CoC₂O₄·2H₂O v oxidační atmosféře dochází nejprve k dehydrataci při asi 160 °C, kdy ze vzorku odchází krystalová voda. V důsledku dalšího zahřívání pak dochází k tepelnému rozkladu dehydratovaného šťavelanu při teplotě okolo 270 °C, kdy jako primární produkt vzniká kovový kobalt:



Přítomnost nadbytku kyslíku ovšem způsobí okamžitou oxidaci Co na CoO, a ten pak dále přechází až na Co₃O₄.

1.3 Bimetalové šťavelany

Kovové šťavelany, které ve své struktuře obsahují právě dva různé kovy, jsou označovány jako bimetalové šťavelany. Podobně, jako je možné z jednoduchých šťavelanů připravit jednoduché oxidy, lze z bimetalových šťavelanů termicky indukovanou dekompozicí připravit směsné oxidy, například ferity,^[29] které lze využít v široké škále aplikací a věnuje se jim samostatná kapitola této práce.

Bimetalové šťavelany jsou krystalické práškové látky, jejichž velikost částic a morfologie je závislá převážně na způsobu přípravy a jejím průběhu. Kromě toho mohou vlastnosti připravených částic ovlivnit také druhy použitých kovových kationtů a jejich vzájemný poměr, ve kterém jsou vázány ve struktuře.^[30] K přípravě těchto látek se velmi často využívá metoda koprecipitace,^[31,32] mikroemulzní metoda^[33] nebo hydrotermální syntéza.^[34]

Kontrolu úspěšného navázání obou zvolených kovů do jedné struktury lze provést např. pomocí RTG práškové difrakce. V tomto případě se většinou provádí kvalitativní analýza srovnávající polohy difrakčních maxim měřeného vzorku s vhodnou kartou v databázi.^[11] Substituce dalšího kovu ve struktuře pak způsobí posun difrakčních maxim bimetalového šťavelanu oproti difrakčním maximům v obou záznamech samostatných jedno-kovových šťavelanů. Ve své studii to popisuje Gnanamani a kol.^[35] na sérii bimetalových CoFe šťavelanů, kdy přímo ukazuje změnu poloh difrakčních maxim s měnícím se poměrem Co:Fe ve šťavelanové struktuře.

K potvrzení provázanosti obou kovů ve struktuře je možné využít také mapování pomocí energiově disperzní rentgenové analýzy (EDX) nebo Mössbauerovu spektroskopii. Devillers a kol.^[36] ve své studii informovali o mírných rozdílech kvadrupólového štěpení v mössbauerovských spektrech v rámci série bimetalových šťavelanů. To naznačuje, že dostatečná substituce jiným kovem ve struktuře šťavelanu železnatého způsobí znatelnou změnu v okolí jader Fe^{2+} , přestože jsou kovové ionty odděleny šťavelanovými skupinami.

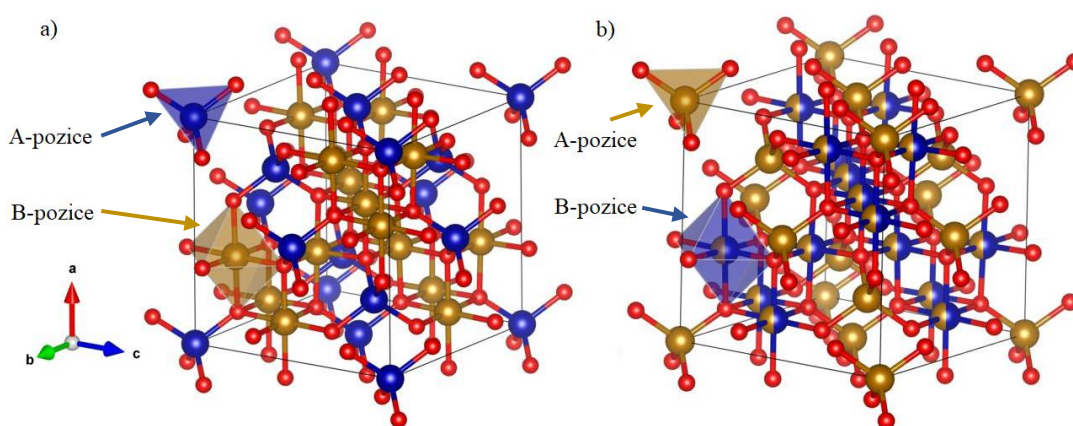
2 Spinelové ferity

Termínem ferit se označují všechny magnetické oxidy, které ve své struktuře jako hlavní kovovou složku obsahují železo. Ferity se řadí k velmi atraktivním materiálům, protože zároveň vykazují vysoký měrný odpor a vysokou saturační magnetizaci. Pro feritové materiály je charakteristická vynikající chemická stabilita, vysoká odolnost proti korozi, magnetokrystalová anizotropie, magnetostrikce a magnetooptické vlastnosti.^[37]

Jedním z typů feritů jsou ferity se spinelovou strukturou, které získaly název podle minerálu spinelu s chemickým vzorcem $MgAl_2O_4$.^[38] Tyto spinelové ferity jsou anorganické materiály s obecným vzorcem $M^{2+}Fe_2^3+O_4^{2-}$, kde M označuje kov – například: Co, Zn, Ni, Ca...^[39]

2.1 Struktura spinelových feritů

Spinelové ferity krystalizují v plošně centrované kubické mřížce s prostorovou grupou $Fd\bar{3}m$ a tvoří těsně sbalené uspořádání atomů kyslíku s M^{2+} a Fe^{3+} kationty distribuovanými mezi dvě neekvivalentní krystalografická místa – tetraedrické (A) a oktaedrické (B) pozice.^[40,41] Na Obr. 4 je možné vidět schématické znázornění struktur normálního a inverzního spinelu.



Obr. 4: Schématické znázornění struktury a) normálního a b) inverzního spinelu, kde červené kuličky představují atomy kyslíku, modré kuličky atomy kobaltu a zlaté kuličky atomy železa. Obrázky byly vytvořeny v programu VESTA.^[4]

Ve struktuře spinelového feritu je 8 A-pozic, ve kterých jsou kovové kationty tetraedricky koordinovány s kyslíkem, a 16 B-pozic s oktaedrickou koordinací. V případě, kdy jsou všechny A-pozice obsazeny kationtem M^{2+} a B-pozice kationtem Fe^{3+} , vykazuje ferit normální spinelovou strukturu a je nazýván jako normální spinel. Strukturální vzorec tohoto feritu je $M^{2+}[Fe_2^{3+}]O_4^{2-}$. V této struktuře krystalizují například ferity $ZnFe_2O_4$ a $CdFe_2O_4$. Naopak pokud všechny dvojmocné kationty obsazují B-pozice a kationty Fe^{3+} jsou rovnoměrně rozděleny mezi A-pozice a B-pozice, nazýváme strukturu jako inverzní spinel. Strukturální vzorec inverzního spinelu je $Fe^{3+}[M^{2+}Fe^{3+}]O_4^{2-}$. Inverzní spinelovou strukturu má magnetit Fe_3O_4 nebo ferity $CoFe_2O_4$ a $NiFe_2O_4$.^[40,41] Rozložení kationtů M^{2+} a Fe^{3+} mezi tetraedrické a oktaedrické pozice závisí především na jejich poloměrech, elektronické konfiguraci a elektrostatické energii spinelové mřížky.^[42,43]

Z hlediska distribuce kationtů mohou mít ferity i smíšenou spinelovou strukturu, kdy kationty M^{2+} a Fe^{3+} obsazují obě A i B pozice. Strukturální vzorec takového feritu je $M_{1-j}^{2+}Fe_j^{3+}[M_j^{2+}Fe_{2-j}^{3+}]O_4^{2-}$, kde j představuje stupeň inverze. Stupeň inverze se pohybuje v intervalu $0 < j < 1$. Jestliže je $j = 0$, pak se jedná o normální spinel a naopak v případě, kdy $j = 1$, jde o inverzní spinel. Například ferit $MnFe_2O_4$ vykazuje smíšenou spinelovou strukturu s nízkým stupněm inverze $j = 0,2$.^[40,41]

Struktura spinelového feritu je z pohledu vzdáleností mezi kationty a anionty popisována dvěma důležitými parametry, kdy prvním z nich je mřížková konstanta a a druhým kyslíkový parametr u .^[42] K určení těchto dvou strukturálních parametrů mohou být použity tetraedrické (R_{tet}) a oktaedrické (R_{oct}) délky vazeb, které jsou dány vztahy:^[44]

$$R_{tet} = a \sqrt{3 \left(u - \frac{1}{8} \right)}, \quad (10)$$

$$R_{oct} = a \sqrt{3u^2 - 2u + \frac{3}{8}}. \quad (11)$$

V následující tabulce (*Tab. 1*) jsou uvedeny mřížkové parametry a pro vybrané jednoduché spinelové ferity.

Tab. 1: Mřížkové parametry vybraných spinelových feritů.^[39]

Spinelový ferit	Mřížkový parametr (Å)
ZnFe ₂ O ₄	8,44
MnFe ₂ O ₄	8,51
Fe ₃ O ₄	8,39
CoFe ₂ O ₄	8,38
NiFe ₂ O ₄	8,34
MgFe ₂ O ₄	8,36

2.2 Základní vlastnosti a aplikace spinelových feritů

Spinelové ferity se vyznačují vysokou tepelnou, mechanickou a chemickou stabilitou, což společně s jejich magnetickými a katalytickými vlastnostmi z nich činí perspektivní materiály pro širokou škálu aplikací. Například je možné tyto materiály využít v magnetických a elektronických technologiích,^[45–50] jako senzory plynu,^[51,52] k výrobě anodových materiálů,^[53–55] jako materiály s katalytickou aktivitou^[43,56–58] nebo jako součást kompozitních nanočástic s mikrobiální aktivitou.^[59]

Výhoda spinelových feritů spočívá v možnosti měnit jejich vlastnosti prostřednictvím řízené úpravy jejich chemického složení, změnou distribuce kationtů mezi tetraedrické a oktaedrické pozice spinelové mřížky, přidáním dopantů, změnou velikosti částic nebo krystalinity, či použitím různých způsobů přípravy.^[31,60,61]

Z magnetického hlediska vykazují spinelové ferity ferimagnetické uspořádání. Magnetické momenty kationtů v A- i B-pozicích jsou vzájemně paralelně uspořádány, zatímco mezi A- a B-pozicemi je uspořádání magnetických momentů kationtů antiparalelní. B-pozic je dvakrát více než A-pozic, a proto zde nedochází k vyrušení všech momentů a výsledný magnetický moment je pak nenulový. Modifikace magnetického systému je možné dosáhnout změnou kationtu kovu a distribuce iontů mezi A- a B-pozicemi.^[41]

Magnetické interakce ve spinelových feritech jsou zprostředkovány kyslíkovými ionty a vyskytují se mezi spiny kovových kationtů nacházejících se v tetraedrických a oktaedrických pozicích spinelové mřížky. Tyto interakce jsou řízeny mechanismem tzv. supervýměny a je možné rozlišit tři typy: J_{AB} (A–O–B), J_{AA} (A–O–A) a J_{BB} (B–O–B).

Velikost těchto interakcí závisí na vzdálenosti mezi kovovými kationty a kyslíkovými anionty. Nejsilnější je supervýměnná interakce A–O–B. Interakce A–O–A je téměř desetkrát slabší a interakce B–O–B je nejslabší. Dominantní J_{AB} interakce tedy indukuje nekompensovaný antiferomagnetismus, tj. ferimagnetismus.^[40]

2.3 Metody přípravy spinelových feritů

Příprava nanočástic spinelových feritů o požadované velikosti a magnetických vlastnostech byla již v minulosti předmětem zkoumání.^[62] Mezi nejjednodušší a nejrozšířenější metody přípravy spinelových feritů patří reakce v pevné fázi, která zahrnuje mechanické smíchání prekurzorů ve formě prášků a následně dlouhé zahřívání ve vysokoteplotní peci. Výhodou metody reakce v pevné fázi je její jednoduchost, relativně krátká doba přípravy, univerzálnost a možnost výroby velkého množství. Vzhledem k vysokým teplotám (> 900 °C) nutným k překonání difúzní bariéry však metoda téměř neumožňuje kontrolu nad procesem přípravy a homogenitou produktu.^[63]

V posledních letech se vědci zaměřují na přípravu spinelových nanočástic jinými metodami, převážně v rámci tzv. „mokrých chemie“, jejichž cílem je překonat nevýhody syntézy v pevné fázi, jako je například spékání částic. Mezi tyto metody je možné zařadit například sol-gel metody, solvotermální a hydrotermální syntézy, mikroemulzní metody, koprecipitaci nebo tepelný rozklad vhodného prekurzoru.

Sol-gel metody

Sol-gel metoda popisuje přípravu pevných materiálů z malých molekul prekurzoru. Při tomto chemickém postupu postupně dochází k přeměně roztoku (sol) na gelovitý dvojfázový systém obsahující jak kapalnou, tak pevnou, fázi. Obecně probíhá syntéza kovových nanočástic v několika krocích. V prvním kroku dochází k přípravě homogenního roztoku, který musí obsahovat všechny kationtové složky v požadovaném poměru. Poté je provedena hydrolýza a polykondenzační reakce připraveného roztoku, přičemž se tvoří viskózní sol obsahující částice koloidních rozměrů. Následuje stárnutí, kdy koloidní částice pomalu agregují a vytvářejí průhledné, homogenní, amorfni pevné látky známé jako gel, s trojrozměrnými síťovými strukturami, bez vysrážení jakékoliv krystalické fáze. Nakonec se gel vypaluje při vysokých teplotách pro odstranění těkavých složek zachycených v pórech gelu a pro vykrystalizování konečného produktu.^[63,64]

Mezi výhody této metody patří možnost přípravy materiálů s mikrostrukturami nebo dokonce nanostrukturami, relativně vysoká čistota připravených materiálů, kontrolovatelný stupeň porézности nebo možnost jemné kontroly chemického složení výsledného produktu.^[64] Sol-gel metodu syntézy spinelových feritů použili např. Sedlář a kol.^[65] k přípravě NiZn feritových vrstev.

Solvotermální a hydrotermální syntézy

Hydrotermální syntéza je označení pro syntézu probíhající v roztoku zahřátém nad okolní teplotu a při vyšším než atmosférickém tlaku. Při této syntéze jsou reaktanty rozpuštěny ve vodě, která má nejen funkci rozpouštědla, ale slouží také jako médium přenášející tlak. Syntéza je prováděna v aparatuře, která je tvořena ocelovou tlakovou nádobou zvanou autokláv, do které jsou spolu s vodou přidávány reaktanty. Na opačných koncích komory nádoby je udržován teplotní gradient, kdy v místě teplejšího konce jsou reaktanty rozpuštěny a chladnější konec způsobuje růst krystalů.^[63,64]

Solvotermální syntéza je velmi podobná hydrotermální syntéze, ale namísto vody využívá superkritická rozpouštědla nebo případně směsi rozpouštědel.^[63]

Výhodou těchto metod je snadná a přesná kontrola velikosti, distribuce tvarů a krystalinity konečného produktu, neboť metoda umožňuje nastavení parametrů jako je reakční teplota, reakční doba, typ rozpouštědla, typ povrchově aktivní látky a typ prekurzoru.^[64]

Hydrotermální syntézu použili např. Zhang a kol.^[66] k syntéze nanočástic CoFe_2O_4 , zatímco k přípravě nanovláken CoFe_2O_4 využili Dong a kol.^[67] solvotermální syntézu.

Mikroemulzní metoda

Mikroemulzní metoda je jednou z technik sloužících k přípravě anorganických nanočástic. Při syntéze dochází ke smísení mikroemulzního materiálu a reaktantů, přičemž srážky vodních kapiček v mikroemulzi způsobí výměnu mezi reaktanty. Výměna reaktantů je velice rychlá a v nanokapičkách dochází k precipitační reakci, která je následována nukleačním růstem a koagulací primárních částic. Výsledkem reakce jsou nanočástice obklopené vodou, které mohou být případně stabilizované povrchově aktivními látkami.^[64]

Příprava nanočástic pomocí mikroemulze přináší řadu výhod. Jednou z nich je jednoduchost přípravy, protože mikroemulze se tvoří spontánně i při laboratorní teplotě.

Mikroemulze je také termodynamicky stabilní a je složena z malých kapiček s velkou plochou rozhraní, což usnadňuje její použití při syntéze nanočástic. Tato metoda umožňuje syntézu anorganických nanočástic s minimální aglomerací, často s krystalickou strukturou a velikou specifickou plochou povrchu. Metoda také zahrnuje vysoký stupeň kontroly velikosti a složení částic.^[64]

Reakce s mikroemulzí tvořenou vodními kapkami v oleji je také známá pod názvem syntéza pomocí reverzních micel.^[68] Tuto syntézu použil např. Yener a kol.^[69] k přípravě Fe_2O_3 a ZnFe_2O_4 dopovaného manganem, příp. niklem. K přípravě MnZn feritu použil mikroemulzní techniku také Košak a kol.^[70]

Koprecipitace

Proces koprecipitace spojuje současně výskyt procesů nukleace, růstu, hrubnutí a aglomerace. Pro tyto koprecipitační reakce jsou typické určité charakteristiky, jako například vznik nerozpustných produktů vzniklých za podmínek vysokého přesycení. Proces nukleace představuje klíčový krok reakce, při kterém vznikne velké množství malých částic. Průběh sekundárních procesů, mezi které patří Ostwaldovo zrání a agregace, výrazně ovlivňuje velikost, morfologii a vlastnosti výsledného produktu. Pro koprecipitační syntézu jsou typické některé metody, jako třeba vznik kovů z vodných roztoků, redukci z nevodných roztoků, elektrochemickou redukcí nebo rozkladem kovoorganických prekurzorů. Oxidy jsou většinou připravovány z vodných i nevodných roztoků.^[64]

Výhodou koprecipitační reakce je její jednoduchá a rychlá příprava, snadná kontrola velikosti částic a jejich složení, možnost úpravy povrchu částic, energetická úspornost a možnost provádět přípravu za laboratorní teploty.^[64]

Metodu koprecipitace použili např. Gyergyek a kol.^[71] k syntéze nanočástic CoFe_2O_4 obalených kyselinou olejovou nebo ji také použili Ren a kol.^[72] k přípravě čistého spinelového feritu ZnFe_2O_4 .

Termicky indukovaná dekompozice

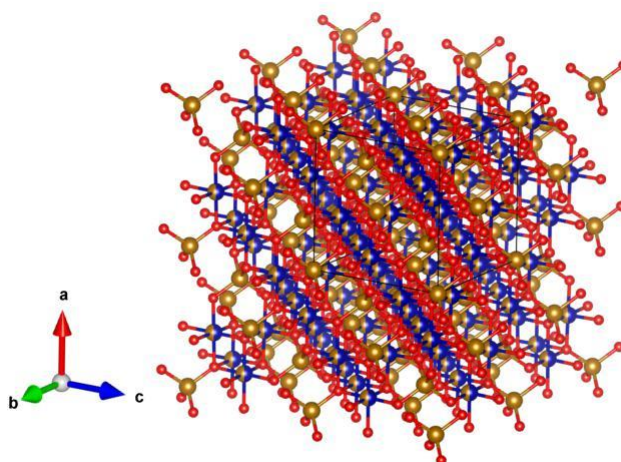
Další zajímavou možností přípravy spinelových feritů představuje termická dekompozice. Metoda nabízí poměrně jednoduchý přístup společně s možností řízení procesu díky relativně nízkým teplotám, které jsou s ním spojeny. Na druhou stranu nevýhodou tohoto přístupu může být nedostupnost vhodného prekurzoru, protože

v případě spinelových feritů jsou vyžadovány jednofázové prekurzory obsahující všechny požadované kationty ve správném poměru. Tyto prekurzory by navíc neměly být nijak zvlášť stabilní, neboť se při zahřívání rozkládají na požadované produkty. Je tedy nutné najít takový jednofázový prekurzor, který má stejný poměr kationtů jako požadovaná fáze produktu a zvýšení teploty způsobí jeho rozklad.^[63]

Tuto metodu použil k přípravě spinelových feritů Diodati a kol.,^[31] kdy jako jednofázové prekurzory použil bimetalové šťavelany připravené metodou koprecipitace, přičemž výchozími látkami byly chloridy kovů a dihydrát kyseliny šťavelové. Bimetalové šťavelany jako prekurzory použil k přípravě spinelových feritů termickou dekompozicí také Schuele.^[30] V jiné studii popisuje Vinosha a kol.^[73] přípravu nanočástic kobaltferitu substituovaného niklem za použití prekurzoru připraveného koprecipitací dusičnanů.

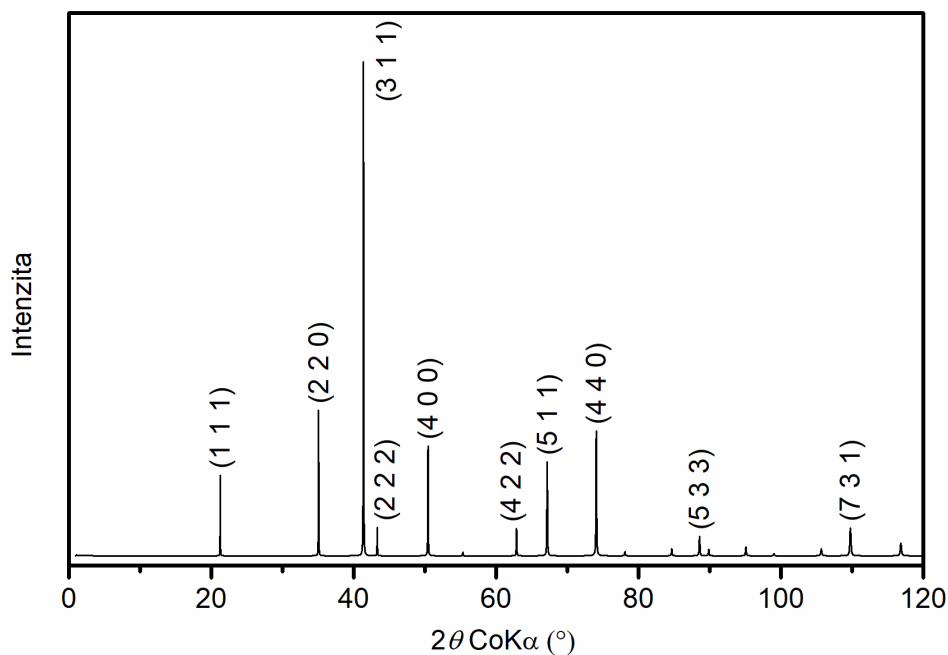
2.4 Ferit kobaltnatý

Ferit kobaltnatý většinou vykazuje inverzní spinelovou strukturu (viz *Obr. 5*), avšak v některých případech je CoFe_2O_4 popisován jako částečně invertovaný spinel se stupněm inverze okolo $j = 0,8$. CoFe_2O_4 patří mezi nejběžnější a nejrozšířenější magnetické materiály. Řadí se mezi tvrdé ferity a vyznačuje se velkou magnetickou anizotropií, mírnou saturační magnetizací, dobrou chemickou stabilitou a mechanickou tvrdostí.^[40,41,74]



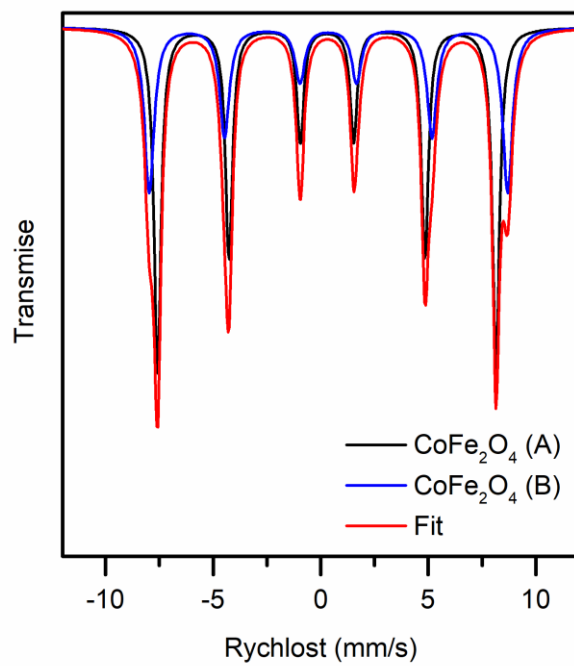
Obr. 5: Inverzní spinelová struktura CoFe_2O_4 . Obrázek byl vytvořen v programu VESTA.^[4]

Na Obr. 6 je ideální difrakční záznam CoFe_2O_4 s popisem deseti nejvýznamnějších reflexí vymodelovaný na základě krystalografických údajů ze zdroje.^[75] Při vyhodnocování difrakčních záznamů může být někdy obtížné odlišit od sebe reflexe CoFe_2O_4 a Fe_3O_4 z důvodu jejich velmi blízkých hodnot mřížkových parametrů, $a = 8,38 \text{ \AA}$, respektive $a = 8,39 \text{ \AA}$. V případě Co_3O_4 je mřížkový parametr menší, $a = 8,17 \text{ \AA}$.^[76]



Obr. 6: Model ideálního difrakčního záznamu CoFe_2O_4 s popisem nejvýznamnějších reflexí.

Model mössbauerovského spektra CoFe_2O_4 na Obr. 7 je tvořen dvěma sextety. Užší sextet reprezentuje Fe^{3+} ionty v tetraedrických pozicích spinelového feritu, zatímco širší sextet přísluší Fe^{3+} iontům v oktaedrických pozicích.



Obr. 7: Model mössbauerovského spektra CoFe₂O₄. Hyperjemné parametry pro modelování spektra byly převzaty ze studie Niu a kol.^[74]

3 Experimentální část

V experimentální části práce jsou nejprve uvedeny všechny chemikálie použité k přípravě vzorků, poté následují popisy přípravy jednotlivých vzorků. Poslední kapitola této části se věnuje popisu použitých charakterizačních technik.

3.1 Použité chemikálie

Zde je uveden seznam použitých chemikálií společně s jejich chemickými vzorci, molárními hmotnostmi, čistotou a výrobcem. Všechny chemikálie byly zakoupeny v p. a. kvalitě, tj. chemikálie pro analýzu, a dále byly použity bez dalšího čištění.

- Kyselina šťavelová dihydrát $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M_m = 126,07 \text{ g/mol}$)
- Ethanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ($M_m = 46,07 \text{ g/mol}$)

Výrobce certifikuje čistotu kyseliny šťavelové dihydrátu na hodnotu min. 98 % a čistotu ethanolu na hodnotu 96 %. Obě výše popsané chemikálie byly zakoupeny od firmy Lach-Ner, s.r.o.

- Chlorid železnatý tetrahydrát $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($M_m = 198,81 \text{ g/mol}$)

Výrobce certifikuje čistotu chloridu železnatého tetrahydrátu na hodnotu min. 99 %. Tato chemikálie byla zakoupena od firmy PENTA s.r.o.

- Chlorid kobaltnatý bezvodý CoCl_2 ($M_m = 129,83 \text{ g/mol}$)

Výrobce certifikuje čistotu chloridu kobaltnatého bezvodého na hodnotu 98 %. Tato chemikálie byla zakoupena od firmy Merck.

3.2 Příprava vzorků

V této části jsou podrobně popsány přípravy dvou prekurzorů, bimetalového šťavelanu a mechanické směsi dvou šťavelanů. Tyto prekurzory byly následně použity jako výchozí látky pro přípravu spinelových feritů termickou dekompozicí.

3.2.1 Příprava prekurzoru – bimetalový šťavelan

Příprava bimetalového železno-kobaltnatého šťavelanu $\text{CoFe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ probíhala metodou koprecipitace. Syntéza byla zvolena tak, aby kovy Fe a Co byly ve struktuře

připraveného bimetalového šťavelanu obsažený v poměru 2:1 (Fe:Co), což je typický poměr pro feritové spinely.

Proces syntézy byl realizován následujícím postupem. Nejprve byl připraven kationtový roztok obsahující Fe^{2+} a Co^{2+} ionty. V jedné kádince bylo v 50 ml deionizované vody rozpuštěno nejprve 10,45 mmol chloridu železnatého tetrahydrátu a poté 5,22 mmol chloridu kobaltnatého bezvodého. Zvlášť byl připraven vodný roztok kyseliny šťavelové, kdy ve druhé kádince bylo v 50 ml deionizované vody rozpuštěno 23,5 mmol kyseliny šťavelové dihydrátu. Následně byl kationtový roztok po kapkách přidáván do připraveného vodného roztoku kyseliny šťavelové. Tento proces probíhal za stálého míchání přibližně 1,5 h. Vzniklý precipitát byl filtrován při sníženém tlaku za použití nylonového membránového filtru s velikostí pórů 220 nm. Poté následovalo promývání vzorku ethanolem a deionizovanou vodou. Několikrát promytý vzorek byl sušen ve vakuu. Výsledným produktem přípravy byl vysušený bimetalový šťavelan kobaltnato-železnatý $\text{CoFe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ s jasně žlutou barvou.

Vážení prekurzorových chemikálií probíhalo na analytických vahách Kern ABJ-NM/ABS-N a objemy deionizované vody byly odměřovány skleněným odměrným válcem. K rozmíchávání roztoků byly použity magnetické míchačky Wisd WiseStir MSH-20A za konstantní rychlosti 400 ot/min. Sníženého tlaku při filtraci bylo dosaženo pomocí membránové vývěvy od firmy Welch, která umožňuje získat tlak menší než 8 mbar s rychlostí čerpání 16 litrů za minutu. Veškeré syntézy probíhaly při laboratorní teplotě.

3.2.2 Příprava prekurzoru – mechanická směs šťavelanů

Mechanická směs šťavelanu železnatého a šťavelanu kobaltnatého byla připravena obdobným způsobem jako bimetalový železnato-kobaltnatý šťavelan. Rozdíl spočíval pouze v oddělené přípravě obou šťavelanů, tedy zvlášť byl připraven šťavelan železnatý a zvlášť šťavelan kobaltnatý.

Šťavelan železnatý byl připraven rozpuštěním 15,67 mmol chloridu železnatého tetrahydrátu v 50 ml deionizované vody. Tento kationtový roztok byl poté za stálého míchání po kapkách přidáván do předem připraveného roztoku kyseliny šťavelové, který vznikl rozpuštěním 23,5 mmol kyseliny šťavelové dihydrátu v 50 ml deionizované vody. Proces smíchávání trval přibližně 1,5 hodiny. Stejně jako při přípravě bimetalového

šťavelanu byl vzniklý precipitát filtrován při sníženém tlaku za použití nylonového membránového filtru s velikostí pórů 220 nm. Připravený vzorek byl následně několikrát promýván ethanolem a deionizovanou vodou, a poté byl sušen ve vakuu.

Příprava šťavelanu kobaltnatého probíhala stejným způsobem, pouze bylo zaměněno 15,67 mmol chloridu železnatého tetrahydrátu za 15,67 mmol chloridu kobaltnatého bezvodého jako prekurzoru pro kationtový roztok. Při obou syntézách bylo použito stejné přístrojové vybavení jako v případě syntézy bimetalového prekurzoru.

Připravené práškové vzorky byly mechanicky smíchány v achátové třecí misce v molárním poměru 2:1 (Fe:Co), který je typický pro spinelové ferity.

3.2.3 Termická dekompozice bimetalového prekurzoru

Termickou dekompozicí bimetalového prekurzoru byly připraveny směsné oxidy. *Ex-situ* kalcinace bimetalového vzorku probíhala po dobu 2 hodin v laboratorní peci (LAC LE/05 s kontrolerem HP40) při teplotách 160 °C, 180 °C, 240 °C, 450 °C, 500 °C, 560 °C, 630 °C, 750 °C, 900 °C a 1000 °C, přičemž jednotlivých teplot bylo dosaženo s rychlostí ohřevu 2 °C/min. Tyto teploty byly zvoleny na základě *in-situ* XRD dat. Během procesu kalcinace byl šťavelanový prekurzor rozprostřen do tenké vrstvy ~ 1 mm uvnitř keramické misky.

3.3 Použité metody charakterizace

V této kapitole jsou uvedeny všechny techniky použité k charakterizaci připravených vzorků. Mezi ně patří Mössbauerova spektroskopie, rentgenová prášková difrakce, skenovací elektronová mikroskopie včetně mikroanalýzy EDX a měření BET plochy povrchu. Pro každou z technik je zde uveden konkrétní použitý přístroj společně s popisem jeho nastavení při měření.

Mössbauerova spektroskopie

K měření transmisních ^{57}Fe mössbauerovských spekter připravených vzorků byl použit duální Mössbauerův spektrometr OLTWINS (viz *Obr. 8a*) vyvinutý na katedře experimentální fyziky Univerzity Palackého v Olomouci.^[77] Jako zdroj záření byl použit ^{57}Co uložený v rhodiové matici. Měření byla provedena za laboratorní teploty a k vyhodnocení mössbauerovských spekter byl použit software MossWinn 4.0.^[78]

Všechny izomerní posuny byly uvedeny vzhledem ke kovovému α -Fe měřenému při laboratorní teplotě.

Rentgenová prášková difrakce

Difrakční záznamy z rentgenové práškové difrakce připravených vzorků šťavelanů i spinelových feritů byly získány pomocí difraktometru Bruker D8 ADVANCE, který je možné vidět na *Obr. 8b*. Difraktometr s Braggovým-Brentanovým uspořádáním je vybaven polohově citlivým detektorem LYNXEYE a rentgenovou lampou využívající Co K_α záření. Při měření byly do dráhy primárního rentgenového paprsku vloženy 2 štěrby, 0,6 mm divergenční štěrbina a $2,5^\circ$ axiální Sollerova štěrbina, zatímco do dráhy sekundárního paprsku byl implementován Fe K_β filtr a $2,5^\circ$ axiální Sollerova štěrbina. Všechny difrakční záznamy byly pořízeny v rozsahu úhlů 2θ od 10° do 100° s krokem skenování $0,02^\circ$. Změřené difrakční záznamy byly dále zpracovány a analyzovány pomocí programu MAUD.^[79]

Termická dekompozice vzorku bimetalového šťavelanu a mechanické směsi šťavelanů byla monitorována pomocí *in-situ* XRD za použití XRK900 *in-situ* XRD komory (Anton Paar) s konstantním průtokem syntetického vzduchu. Koprecipitovaný vzorek bimetalového šťavelanu byl zahříván v rozmezí teplot 30°C a 750°C a vzorek mechanické směsi v rozmezí teplot 30°C a 900°C . V obou případech byly difrakční záznamy měřeny během zahřívání vzorku každých 10°C , přičemž měření jednoho záznamu trvalo 10 minut.

Skenovací elektronová mikroskopie a mikroanalýza EDX

Morfologie vzorků kovových šťavelanů a vzorků připravených termickou dekompozicí byla studována pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (SEM) VEGA3 LMU (viz *Obr. 8c*), který je vybaven Everhart-Thornley detektorem sekundárních elektronů, od společnosti Tescan. Urychlovací napětí bylo nastaveno na 20 kV. SEM pozorování vzorků byla provedena po nanesení 20nm vrstvy stříbra na jejich povrch. Stříbrné vrstvy byly nanесeny pomocí naprašovacího zařízení QT 150T ES (Quorum Technologies). Spektra a mapy prvkového složení ve vzorku byly získány EDX detektorem Si(Li) XFlash 410 od společnosti Bruker.

Měření BET plochy povrchu

Adsorpční a desorpční N_2 izotermy vzorků připravených termickou dekompozicí bimetalového šřavelanu byly získány pomocí adsorpčního analyzátoru Autosorb iQ (viz Obr. 8d) od společnosti Quantachrome Instruments (brand of Anton Paar). Plocha povrchu vzorku byla vypočtena podle BET modelu (Brunauer-Emmett-Teller) a BET rozsah adsorpčních bodů byl stanoven Rouquerolovým pravidlem. Před měřením bylo provedeno odplynění vzorků po dobu 12 hodin při laboratorní teplotě.



Obr. 8: a) Duální Mössbauerův spektrometr OLTWINS, b) Rentgenový difraktometr Bruker D8 ADVANCE, c) Skenovací elektronový mikroskop Tescan VEGA3 LMU a d) Adsorpční analyzátor Autosorb iQ.

4 Výsledky a diskuze

Poslední část práce se věnuje charakterizaci bimetalového šťavelanu, který je zde srovnáván s mechanickou směsí dvou šťavelanů. Dále jsou pak popsány výsledky termické dekompozice nejen bimetalového šťavelanu, ale i mechanické směsi dvou šťavelanů. Nakonec jsou charakterizovány produkty termicky indukované dekompozice převážně bimetalového prekurzoru.

4.1 Charakterizace bimetalového prekurzoru

Nejprve byly zkoumány oba připravené vzorky šťavelanových prekurzorů, bimetalový šťavelan i mechanická směs dvou šťavelanů. Bimetalový železato-kobaltnatý šťavelan, připravený metodou koprecipitace, je dále označován jako FeCo_ox a mechanická směs šťavelanu železnatého a šťavelanu kobaltnatého (označovaných jako Fe_ox, respektive Co_ox) je označována jako Fe+Co_ox. (Pozn. zkratka ox je odvozena od anglického oxalate, tj. šťavelan.)

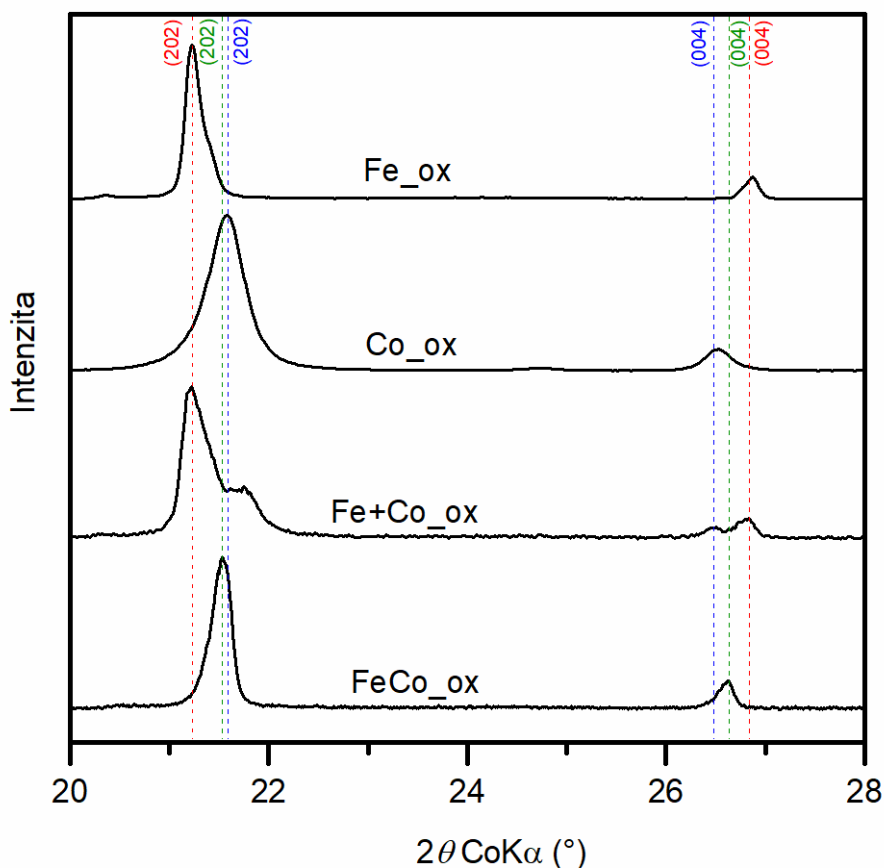
Ke studiu těchto prekurzorů byly použity čtyři charakterizační techniky – RTG prášková difrakce, Mössbauerova spektroskopie, EDX mikroanalýza a skenovací elektronová mikroskopie.

4.1.1 RTG prášková difrakce

Za účelem možné kontroly úspěšné koprecipitace atomů železa a kobaltu ve vzorku FeCo_ox byla provedena RTG prášková difrakce všech připravených vzorků, tedy konkrétně vzorků Fe_ox, Co_ox, Fe+Co_ox a FeCo_ox.^[35] Data z těchto měření byla následně porovnána, jak je vidět na *Obr. 9*, který ukazuje RTG difrakční záznamy těchto vzorků v rozsahu úhlů 2θ od 20° do 28° (RTG difrakční záznamy připravených vzorků v kompletním rozsahu jsou uvedeny v Příloze 1, *Obr. P1-P4*).

U všech připravených vzorků šťavelanů bylo zjištěno, že krystalizují v β -polymorfu.^[3] Při porovnání RTG difrakčních záznamů vzorků Fe_ox a Co_ox jsou viditelné významné rozdíly mezi polohami difrakčních maxim odpovídajících reflexím (202) a (004). V důsledku toho lze pozorovat zdvojnásobení počtu difrakčních píků v difrakčním záznamu vzorku Fe+Co_ox, což ukazuje na přítomnost dvou oddělených fází ve vzorku. Naproti tomu je vidět, že difrakční záznam vzorku FeCo_ox žádné takové

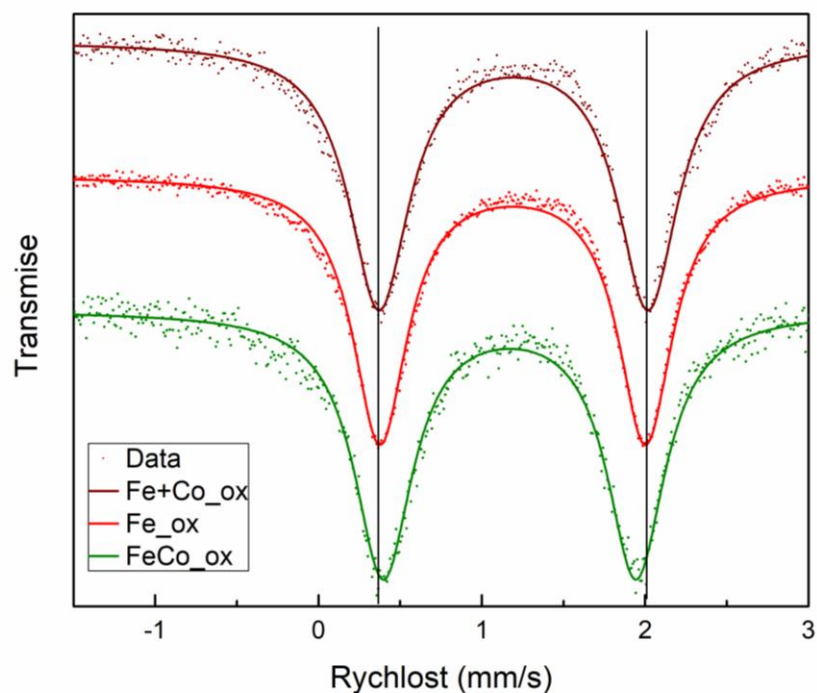
zdvojení difrakčních čar nevykazuje. Tato skutečnost dokazuje úspěšnou koprecipitaci bimetalového šťavelanu.



Obr. 9: RTG difrakční záznamy vzorků Fe_{ox}, Co_{ox}, Fe+Co_{ox} a FeCo_{ox} v rozsahu úhlů 2θ 20–28°. Vertikální linie ukazují polohy difrakčních piků odpovídající vzorkům Fe_{ox} (červená), Co_{ox} (modrá) a FeCo_{ox} (zelená).

4.1.2 Mössbauerova spektroskopie

Vzorky připravených šťavelanů obsahujících atomy železa byly studovány také pomocí Mössbauerovy spektroskopie, která mimo jiné potvrzuje i to, že železná část připravených vzorků je předpokládáný šťavelan. Před samotným mössbauerovským měřením byly vzorky dehydratovány zahřátím na 200 °C v dusíkové atmosféře.



Obr. 10: Porovnání transmisních Mössbauerových spekter vzorků Fe_{ox} , $Fe+Co_{ox}$ a $FeCo_{ox}$ měřených při laboratorní teplotě (spektrální efekt byl normalizován).

Na Obr. 10 jsou znázorněna transmisní Mössbauerova spektra dehydratovaných vzorků Fe_{ox} , $Fe+Co_{ox}$ a $FeCo_{ox}$ měřená při laboratorní teplotě. Všechna tři spektra byla fitována jedním dubletem. Při porovnání těchto spekter je možné pozorovat, že zatímco spektra vzorků Fe_{ox} a $Fe+Co_{ox}$ jsou prakticky identická, u spektra vzorku $FeCo_{ox}$ dochází k mírnému poklesu kvadrupólového štěpení z $\Delta E_Q = 1,65$ mm/s na $\Delta E_Q = 1,55$ mm/s. Tato změna kvadrupólového štěpení tedy v případě vzorku $FeCo_{ox}$ indikuje existenci bimetalového šřavelanu. Kompletní seznam hyperjemných parametrů lze nalézt v Tab. 2.

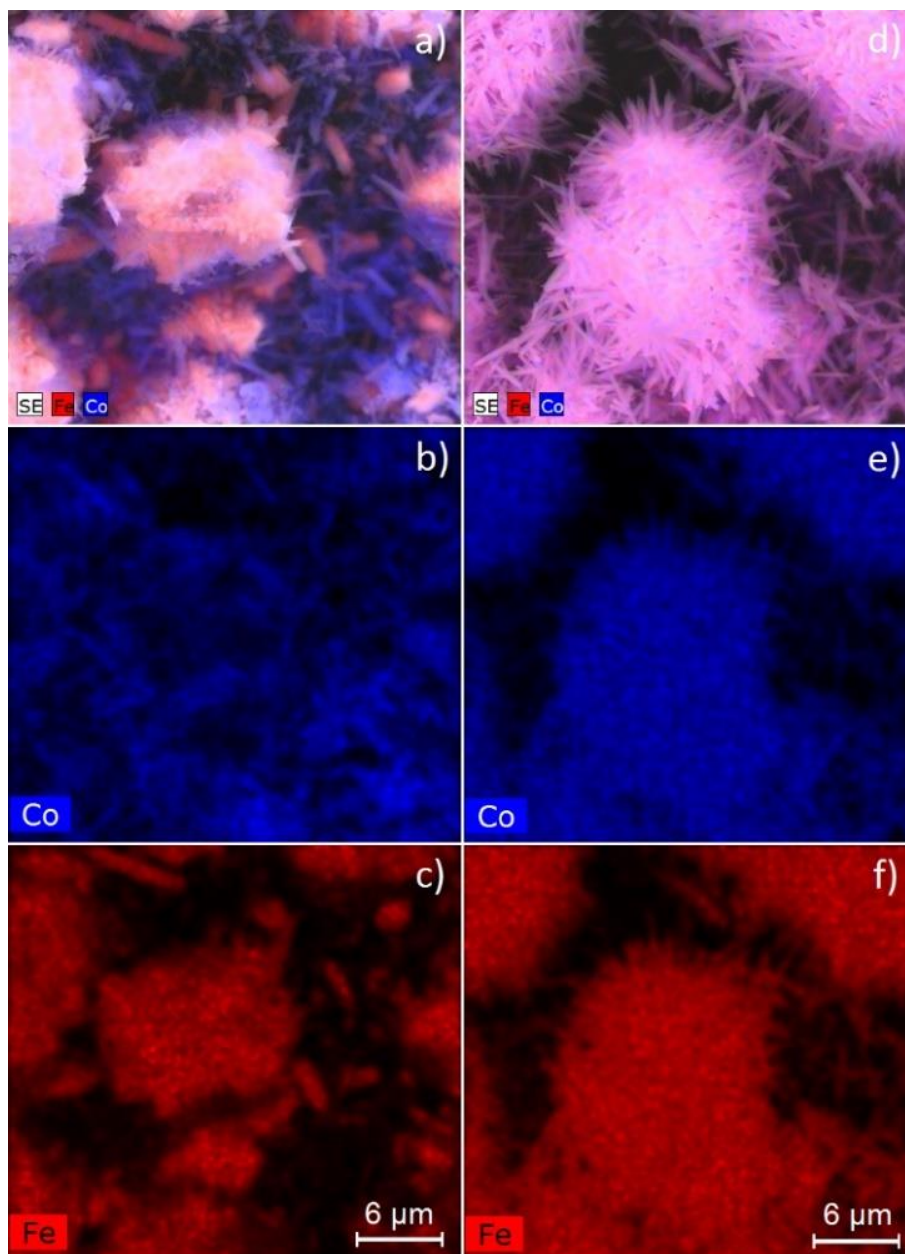
Tab. 2: Hyperjemné parametry vzorků šřavelanů.

Vzorek	Komponenta	$\delta^{[a]}$	$\Delta E_Q^{[b]}$	$\Gamma^{[c]}$
		$\pm 0,01$ (mm/s)	$\pm 0,01$ (mm/s)	$\pm 0,01$ (mm/s)
$Fe+Co_{ox}$	Dublet	1,19	1,65	0,45
Fe_{ox}	Dublet	1,19	1,63	0,41
$FeCo_{ox}$	Dublet	1,17	1,55	0,43

^[a] izomerní posun, ^[b] kvadrupólové štěpení, ^[c] šířka čáry

4.1.3 EDX mikroanalýza

Analýza připravených vzorků šťavelanů byla provedena také pomocí energiově disperzní rentgenové spektroskopie. Aby mohlo být potvrzeno začlenění obou kovů, železa i kobaltu, do jediné struktury, bylo provedeno mapování prvků ve vzorcích Fe+Co_ox a FeCo_ox pomocí mikroanalýzy EDX.



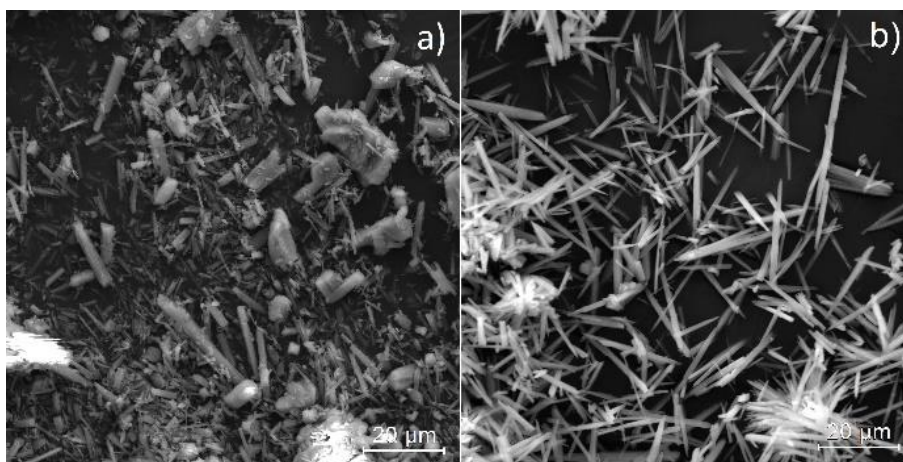
Obr. 11: EDX mikroanalýza vzorků Fe+Co_ox (a–c) a FeCo_ox (d–f).

Jednotlivé snímky na Obr. 11 ukazují výskyt železa a kobaltu v obou studovaných vzorcích. Na rozdíl od kompletní mapy distribuce kovových prvků ve vzorku Fe+Co_ox (Obr. 11a), kde je možné pozorovat místa s dominantním výskytem pouze jednoho

z kovových prvků, mapa distribuce FeCo_{ox} (Obr. 11d) naznačuje homogenní výskyt obou kovových prvků ve vzorku. Pokud porovnáme samostatné mapy distribuce kobaltu a železa u vzorku Fe+Co_{ox} (Obr 11b, 11c), můžeme mezi nimi vidět významný rozdíl. Naproti tomu u vzorku FeCo_{ox} mapa distribuce kobaltu odpovídá mapě distribuce železa (Obr. 11e, 11f).

4.1.4 Skenovací elektronová mikroskopie

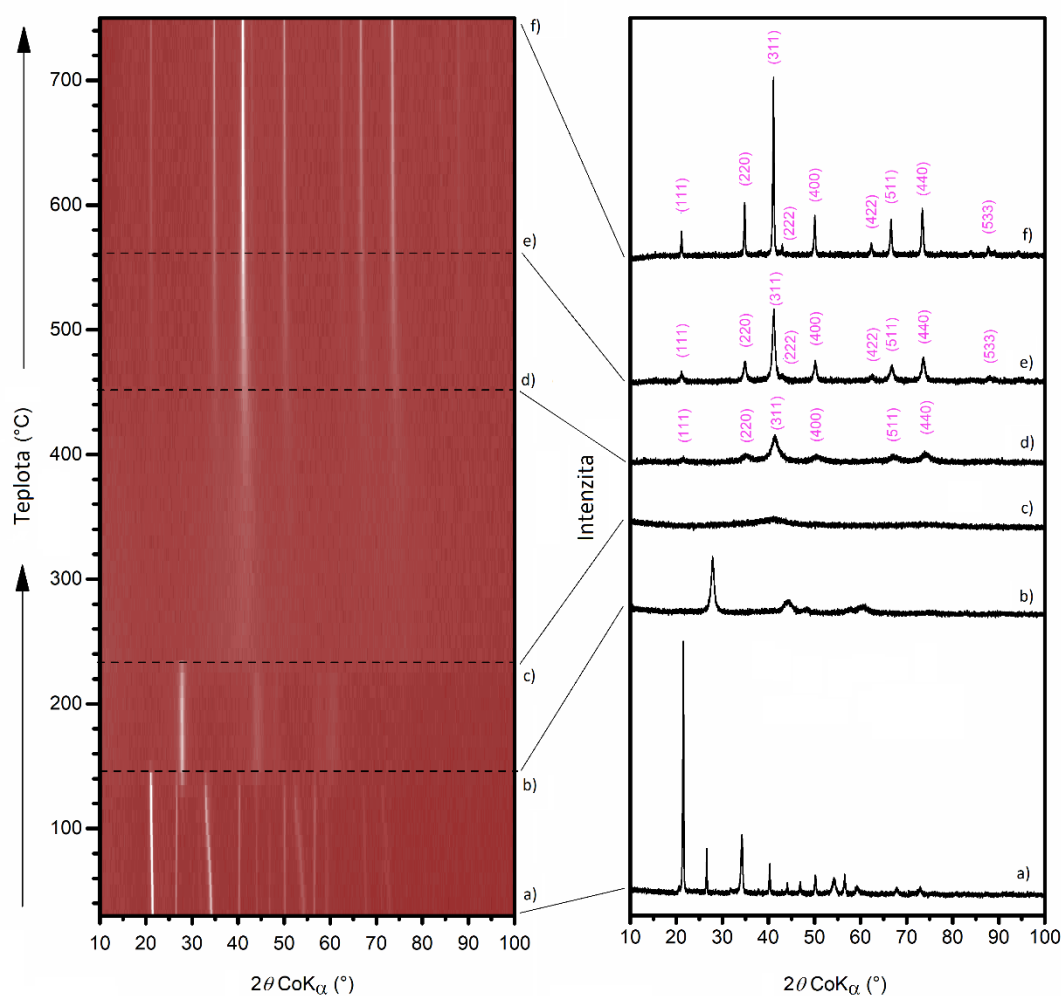
Kromě EDX mikroanalýzy byly pro vzorky Fe+Co_{ox} a FeCo_{ox} získány také snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu, které je možné vidět na Obr. 12. Na základě pozorování SEM snímků obou vzorků Fe+Co_{ox} (Obr. 12a) a FeCo_{ox} (Obr. 12b) je patrné, že začlenění obou kovů do jedné struktury, tedy vznik bimetalového šťavelanu, ovlivnilo také morfologii vzniklých částic. Částice vzorku FeCo_{ox} (Obr. 12b) vykazovaly tyčinkovitou morfologii, přičemž rozměry jednotlivých tyčinek se pohybovaly v rozmezí desetin až jednotek μm na šířku a 10–20 μm na délku. Na druhou stranu vzorek Fe+Co_{ox} (Obr. 12a) obsahoval jednak částice s tyčinkovitou morfologií patřící šťavelanu kobaltnatému a jednak částice kvádrových tvarů patřící šťavelanu železnatému.



Obr. 12: SEM snímky vzorků a) Fe+Co_{ox} a b) FeCo_{ox}.

4.2 Termická dekompozice šťavelanů

S oběma připravenými vzorky, bimetalovým šťavelanem FeCo_{ox} i mechanickou směsí šťavelanů Fe+Co_{ox}, byla provedena termicky indukovaná dekompozice pomocí *in-situ* RTG práškové difrakce. Transformace vzorků byly pozorovány během jejich zahřívání, pro vzorek FeCo_{ox} to bylo od 30 °C do 750 °C a pro vzorek Fe+Co_{ox} od 30 °C do 900 °C. Jednotlivé RTG difrakční záznamy transformovaných vzorků byly měřeny každých 10 °C, přičemž každé měření trvalo přibližně 10 minut. Během všech měření byl pozastaven nárůst teploty.



Obr. 13: 2D mapa *in-situ* RTG práškové difrakce vzorku FeCo_{ox} (vlevo) a vybrané RTG difrakční záznamy (vpravo) získané při teplotách a) 30 °C, b) 160 °C, c) 240 °C, d) 450 °C, e) 560 °C, f) 750 °C. Fialově jsou označeny reflexe příslušející feritu kobaltnatému (CoFe₂O₄).

Naměřené 2D mapy *in-situ* RTG práškové difrakce a vybrané difrakční záznamy kalcinovaných vzorků FeCo_{ox} a Fe+Co_{ox} jsou ukázány na *Obr. 13*, respektive *Obr. 14*. Pro určení fázových složení vzorků při vybraných teplotách byla provedena Rietveldova analýza odpovídajících RTG difrakčních záznamů.

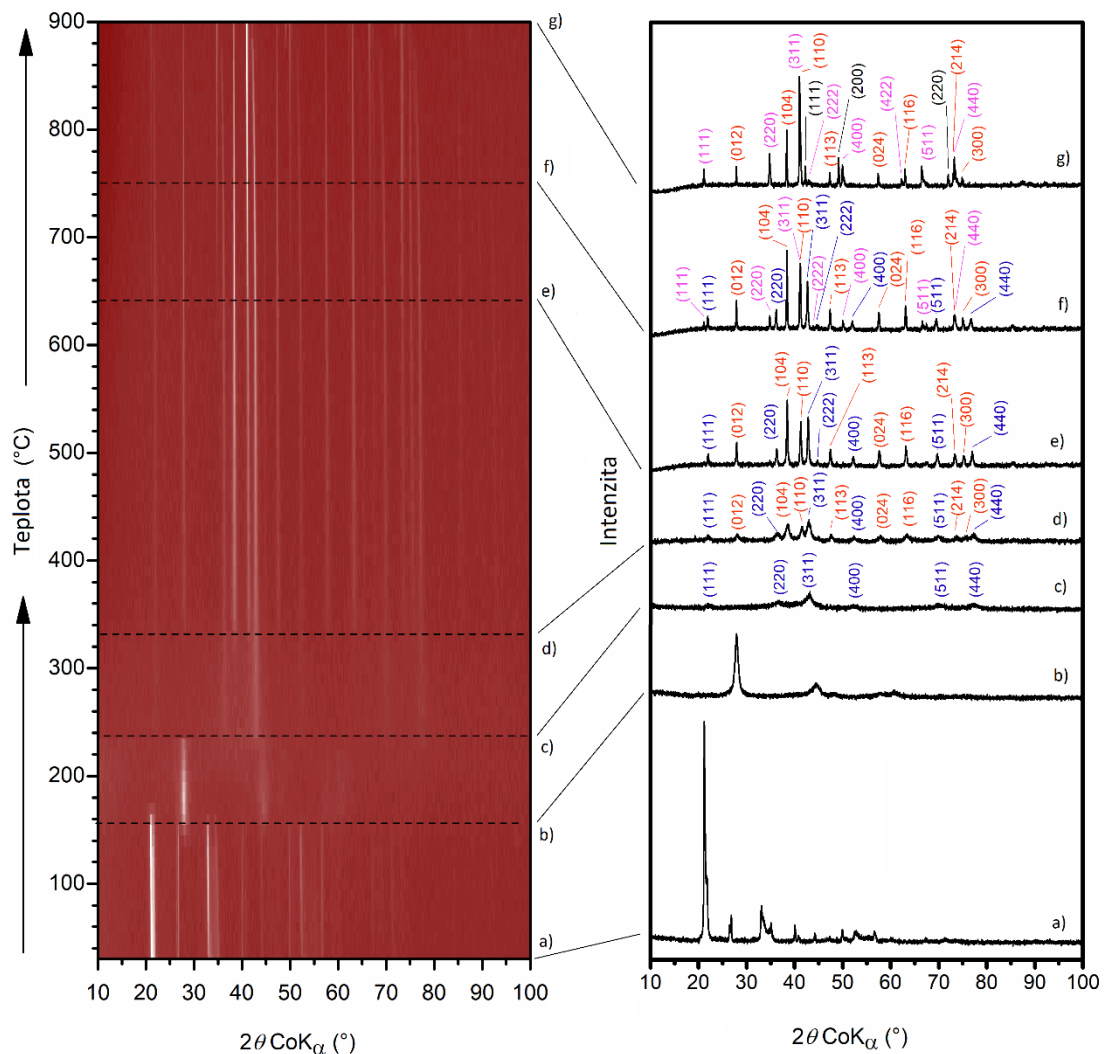
Při termické dekompozici byla prvním transformačním krokem v případě obou vzorků dehydratace. Teploty, při kterých došlo k dehydrataci vzorků, se v obou případech mírně lišily. Vzorek bimetalového šťavelanu FeCo_{ox} dehydratoval při ≈ 160 °C, zatímco vzorek mechanické směsi šťavelanů Fe+Co_{ox} ztratil vodu při teplotě ≈ 180 °C. U bimetalového vzorku i mechanické směsi se dehydratace projevila jako přeměna na čistě krystalickou fázi,^[19] jak je možné vidět na *Obr. 13b* a *Obr. 14b*. Další proces dekompozice následující po dehydrataci už byl pro oba vzorky velmi odlišný.

V případě bimetalového vzorku FeCo_{ox} (viz *Obr. 13* vlevo) je možné pozorovat, že při teplotě ≈ 240 °C vymizely všechny difrakční píky a veškerý materiál se stal amorfním (*Obr. 13c*). Naproti tomu při dekompozici vzorku Fe+Co_{ox} nebyla pozorována tato kompletně amorfni fáze, protože se zde při teplotě ≈ 240 °C začaly objevovat difrakční píky odpovídající Co₃O₄ (*Obr. 14c*). Vzhledem k absenci jiných difrakčních piků v tomto stádiu dekompozice se předpokládá, že oxidy železa budou ve vzorku Fe+Co_{ox} v amorfni fázi. Při ≈ 330 °C se v difrakčním záznamu začínají znovu objevovat píky příslušející materiálu obsahujícímu železo. Na základě vyhodnocení v programu DIFFRAC.EVA bylo určeno, že se jedná o α -Fe₂O₃ (*Obr. 14d*). Na druhou stranu v průběhu termické dekompozice vzorku FeCo_{ox} nebylo možné nalézt žádné množství α -Fe₂O₃ nebo Co₃O₄ (*Obr. 13*).

V průběhu dekompozice vzorku FeCo_{ox} se krystalický materiál vytvořil, až když teplota dosáhla 450 °C (*Obr. 13d*). V příslušném RTG difrakčním záznamu lze všechny pozorované difrakční píky připsat spinelové fázi, tj. feritu kobaltnatému CoFe₂O₄. Také tato jednokroková transformace ověřila bimetalovou povahu vzorku FeCo_{ox}. Při následném zahřívání bimetalového vzorku se již neobjevily žádné další difrakční píky. Nicméně s rostoucí teplotou postupně docházelo ke zužování difrakčních piků, které ukazuje na rostoucí krystalinitu a velikost částic ve vzorku FeCo_{ox}.

V případě vzorku Fe+Co_{ox} se ferit kobaltnatý CoFe₂O₄ začal formovat až kolem teploty ≈ 640 °C. Kvantitativní analýzou příslušného difrakčního záznamu v programu MAUD^[79] bylo zjištěno, že ve vzorku je při této teplotě obsaženo kolem 4 % spinelové

fáze, zbytek připadá na Co_3O_4 (32 %) a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (64 %). Množství feritu kobaltnatého CoFe_2O_4 ve vzorku se během dekompozice s rostoucí teplotou pomalu zvyšovalo a dosáhlo 18 % při teplotě 750 °C a 59 % při teplotě 900 °C. Zároveň kolem teploty 900 °C vymizely z difrakčního záznamu difrakční píky Co_3O_4 , a kromě feritu kobaltnatého a hematitu bylo při této teplotě v difrakčním záznamu pozorováno stopové množství FeO (Obr. 14g). Ze získaných dat tedy vyplývá, že ani teplota 900 °C nebyla v případě mechanické směsi Fe a Co šřavelanů dostatečná pro přípravu čistého feritu kobaltnatého CoFe_2O_4 .



Obr. 14: 2D mapa in-situ RTG práškové difrakce vzorku Fe+Co_{ox} (vlevo) a vybrané RTG difrakční záznamy (vpravo) získané při teplotách a) 30 °C, b) 180 °C, c) 240 °C, d) 340 °C, e) 640 °C, f) 750 °C, g) 900 °C. Fialově jsou označeny reflexe příslušející feritu kobaltnatému (CoFe_2O_4), modře jsou reflexe Co_3O_4 , červeně reflexe Fe_2O_3 a černě reflexe FeO .

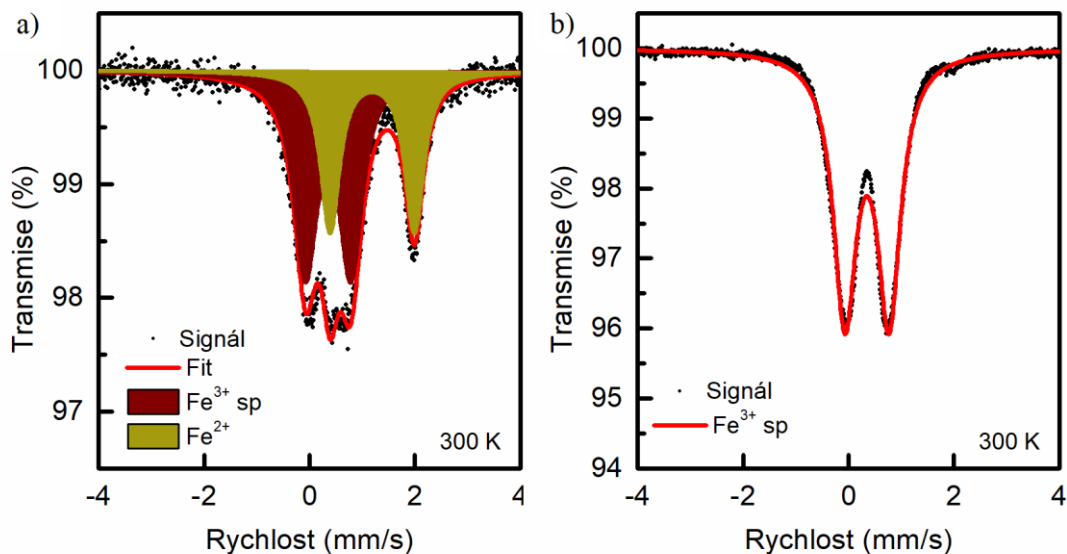
4.3 Charakterizace produktů termické dekompozice

Na základě výsledků z termicky indukované dekompozice byla připravena řada směsných oxidů pro zkoumání možností řízení fyzikálních vlastností připravených částic. Jako prekurzor pro přípravu těchto směsných oxidů byl použit vzorek bimetalového šťavelanu FeCo_ox. Vzorek byl kalcinován při několika různých teplotách, které byly zvoleny na základě přechodů viditelných v 2D mapách *in-situ* RTG práškové difrakce vzorků FeCo_ox a Fe+Co_ox. Cílem bylo ukázat vliv různé reakční teploty na vlastnosti připravených částic. Na základě zvolených teplot byly jednotlivé připravené směsné oxidy příslušně pojmenovány, např. FeCo_ox_240, FeCo_ox_450, atd. Pro porovnání byl i vzorek Fe+Co_ox kalcinován při několika teplotách.

4.3.1 Mössbauerova spektroskopie

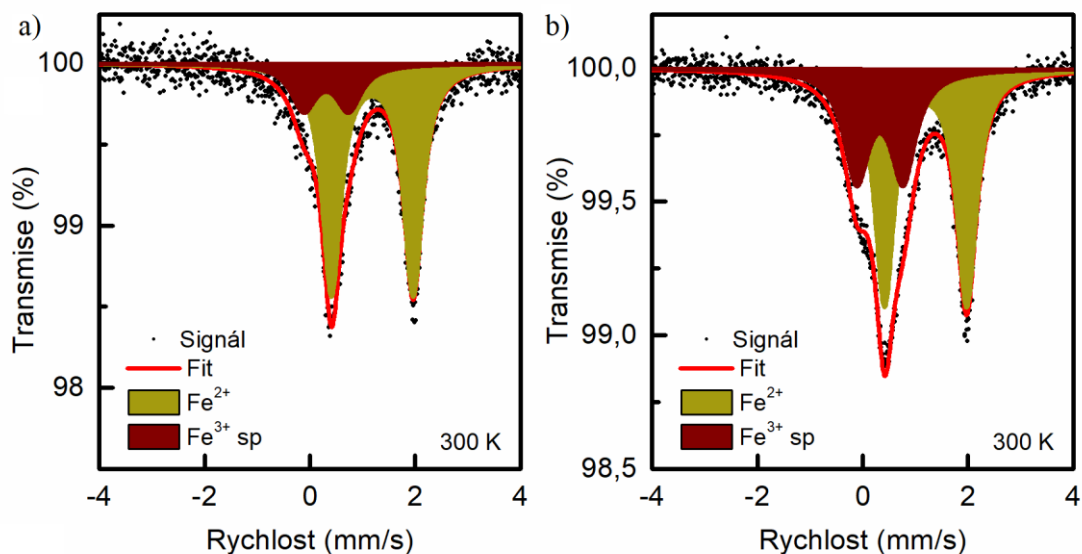
Pro jednotlivé vzorky připravené žháním FeCo_ox a také Fe+Co_ox byla změřena Mössbauerova spektra při laboratorní teplotě. Hyperjemné parametry všech měřených vzorků jsou uvedeny níže v *Tab. 3* a *Tab. 4*.

Na *Obr. 15a* je vyobrazeno mössbauerovské spektrum vzorku Fe+Co_ox_160 (vzorek Fe+Co_ox kalcinovaný při 160 °C). Spektrum obsahuje dvě komponenty, tj. dva dublety, přičemž hyperjemné parametry jednoho dubletu $\delta = 1,19$ mm/s a $\Delta E_Q = 1,60$ mm/s přísluší železnatým iontům Fe²⁺ v dehydratovaném šťavelanu železnatém, druhý dublet s izomerním posunem $\delta = 0,35$ mm/s a kvadrupólovým štěpením $\Delta E_Q = 0,86$ mm/s je typický pro železo Fe³⁺ v amorfní fázi Fe₂O₃. *Obr. 15b* pak znázorňuje mössbauerovské spektrum vzorku Fe+Co_ox_180, které je tvořeno již pouze jedním dubletem s hyperjemnými parametry odpovídajícími železu Fe³⁺ v amorfní fázi Fe₂O₃.



Obr. 15: Transmisní Mössbauerova spektra vzorku Fe+Co_ox kalcinovaného při teplotách a) 160 °C a b) 180 °C, měřena při laboratorní teplotě.

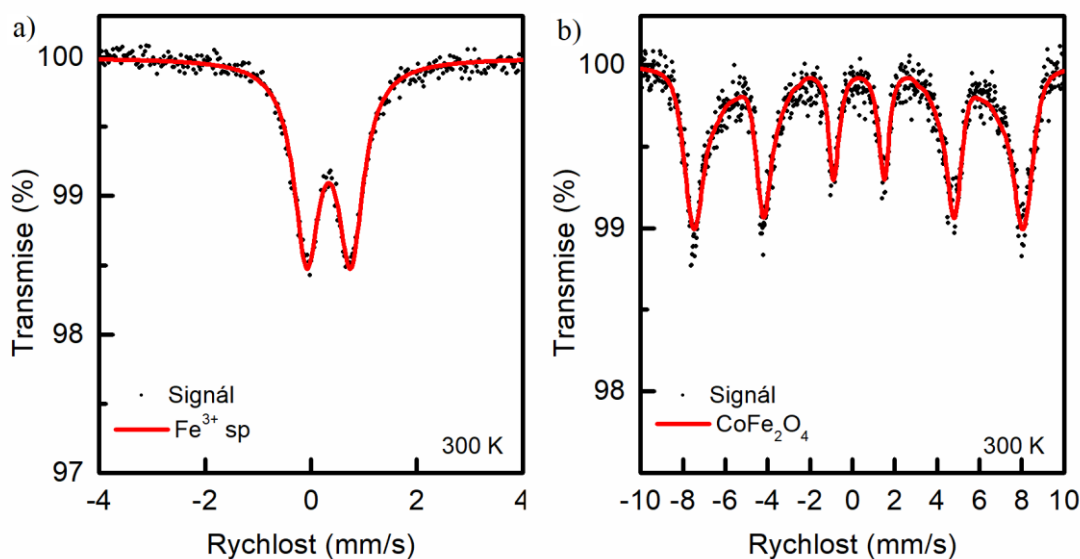
Naproti tomu na *Obr. 16a, b* jsou transmisní mössbauerovská spektra vzorku FeCo_ox kalcinovaného při teplotách 160 °C, resp. 180 °C. Obě spektra jsou tvořena dvěma dublety, kdy v obou případech dublet s větším izomerním posunem $\delta = 1,19$ mm/s přísluší železu Fe^{2+} v dehydratovaném bimetalovém šťavelanu. Druhý dublet s menší relativní plochou RA odpovídá Fe^{3+} v superparamagnetickém stavu. Na základě porovnání mössbauerovských spekter vzorků Fe+Co_ox_180 (*Obr. 15b*) a FeCo_ox_180 (*Obr. 16b*), kde spektrum FeCo_ox_180 stále obsahuje dublet dehydratovaného šťavelanu, zatímco spektrum Fe+Co_ox_180 už je tvořeno pouze dubletem superparamagnetického Fe^{3+} v amorfním Fe_2O_3 , je možné pozorovat, že bimetalový šťavelan je z teplotního hlediska stabilnější a rozpadá se při vyšší teplotě než samostatný šťavelan železnatý.



Obr. 16: Transmisní Mössbauerova spektra vzorku FeCo_ox kalcinovaného při teplotách a) 160 °C a b) 180 °C, měřena při laboratorní teplotě.

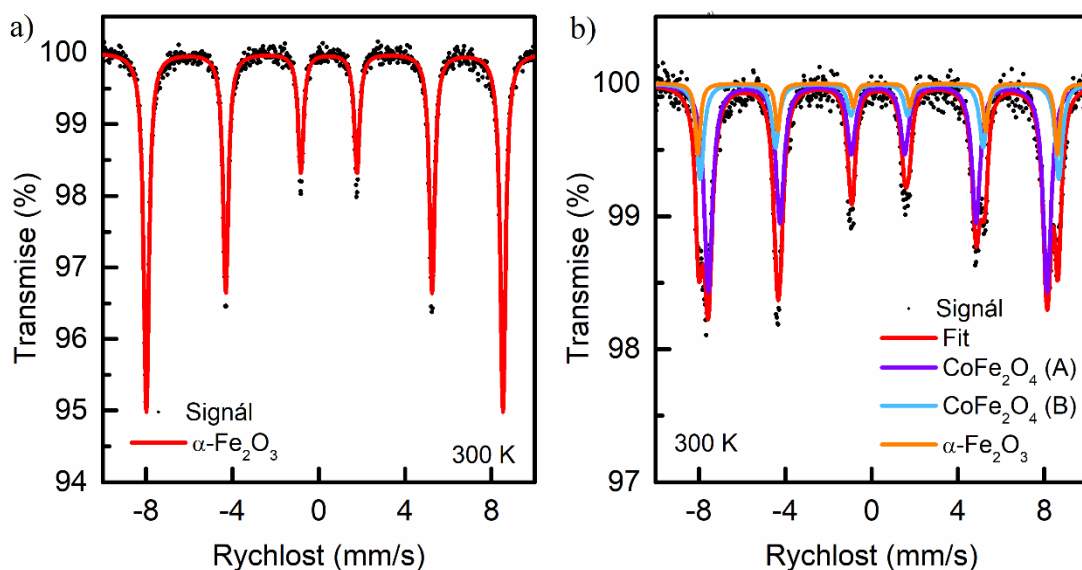
V mössbauerovkém spektru na *Obr. 17a* je již možné i pro vzorek FeCo_ox_240 pozorovat pouze jeden dublet, jehož hyperjemné parametry $\delta = 0,33$ mm/s a $\Delta E_Q = 0,83$ mm/s jsou typické pro Fe³⁺ v superparamagnetickém stavu. Mössbauerovo spektrum tedy indikuje přítomnost superparamagnetických nanočástic CoFe₂O₄ ve vzorku FeCo_ox kalcinovaného při 240 °C, což je dále podpořeno výsledky z RTG práškové difrakce a z měření BET plochy povrchu (viz dále).

Vzorek FeCo_ox_450 již vykazuje magnetické uspořádání, což je reprezentováno sextetem v mössbauerovském spektru na *Obr. 17b*. Získané spektrum bylo fitováno pomocí distribuce hyperjemných magnetických polí, která je znázorněna na *Obr. P5* viz Příloha 2. Relaxační stav spektra neumožňuje rozlišit mezi tetraedrickými (A) a oktaedrickými (B) pozicemi Fe³⁺ iontů ve struktuře spinelového feritu CoFe₂O₄.



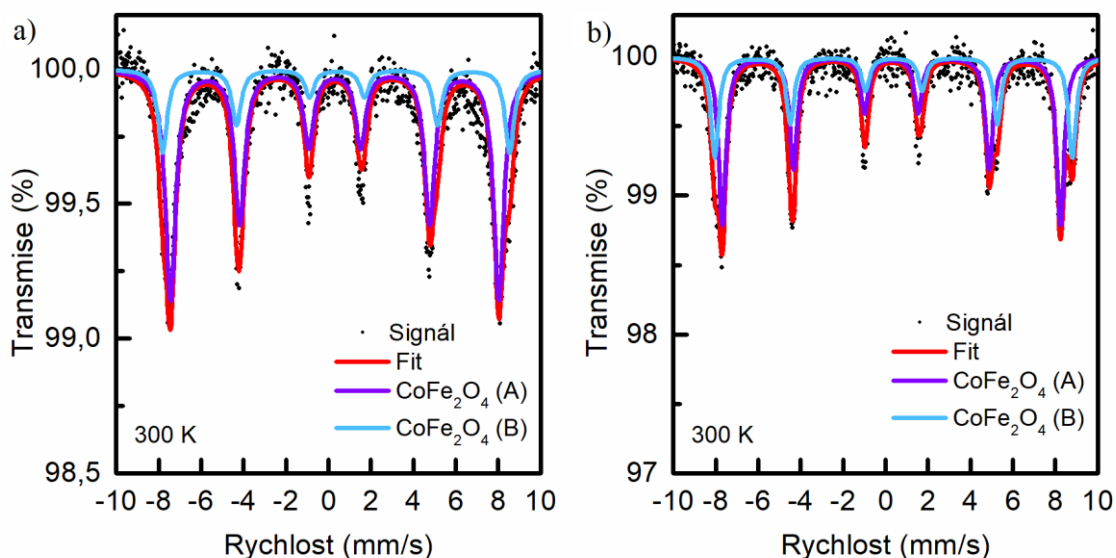
Obr. 17: Transmisní Mössbauerova spektra vzorku FeCo_ox kalcinovaného při teplotách a) 240 °C a b) 450 °C, měřena při laboratorní teplotě.

Na druhé straně mössbauerovské spektrum vzorku Fe+Co_ox_450 je sice také tvořeno jedním sextetem odkazujícím na magnetické uspořádání, ale z hodnot hyperjemných parametrů $\delta = 0,37$ mm/s, $\Delta E_Q = -0,20$ mm/s a $B_{hf} = 51,0$ T vyplývá, že se v tomto případě jedná o α -Fe₂O₃ (Obr. 18a). Na Obr. 18b je spektrum vzorku Fe+Co_ox_1000, které bylo fitováno třemi sextety, kdy jeden ze sextetů přísluší α -Fe₂O₃ a další dva pak A a B pozicím železitých kationtů v CoFe₂O₄. Je tedy vidět, že termickou dekompozicí mechanické směsi železnatého a kobaltnatého šřavelanu se nepodařilo připravit čistý CoFe₂O₄ ani při teplotě 1000 °C.



Obr. 18: Transmisní Mössbauerova spektra vzorku $Fe+Co_{ox}$ kalcinovaného při teplotách a) 450 °C a b) 1000 °C, měřena při laboratorní teplotě.

Spektrum vzorku $FeCo_{ox}_{560}$ na Obr. 19a bylo fitováno dvěma komponentami, tj. dvěma sextety, které reprezentují tetraedrické (A) a oktaedrické (B) pozice železitých iontů Fe^{3+} ve struktuře $CoFe_2O_4$. Hyperjenné parametry obou sextetů jsou uvedeny v Tab. 3 a jsou typické pro kobaltnaté ferity, jak ve své studii uvádí například Niu a kol.^[74] Z fitu bylo zjištěno, že plochy obou dílčích spekter jsou v poměru A:B = 78:22.



Obr. 19: Transmisní Mössbauerova spektra vzorku $FeCo_{ox}$ kalcinovaného při teplotách a) 560 °C a b) 1000 °C, měřena při laboratorní teplotě.

Další zvýšení kalcinační teploty u vzorku FeCo_ox vedlo k výrazné změně relativních ploch dílčích spekter. Nicméně poměr A:B dosáhl u vzorku FeCo_ox_750 hodnoty 61:39 a se zvyšující se dekompoziční teplotou se již dále neměnil. Na *Obr. 19b* je možné vidět mössbauerovské spektrum vzorku FeCo_ox_1000, jehož poměr A:B je tedy také 61:39. Pouze v případě ostatních hyperjemných parametrů byly zaznamenány mírné změny. Celkově tato mössbauerovská měření vzorků, které byly připraveny kalcinací FeCo_ox, naznačují možnost do určité míry řídit distribuci kationtů připraveného kobaltnatého feritu změnou teploty dekompozice.

Tab. 3: Hyperjemné parametry kalcinovaných vzorků FeCo_ox.

Vzorek	Komponenta	$\delta^{[a]}$	$\Delta E_Q^{[b]}$	$B_{hf}^{[d]}$	$\Gamma^{[c]}$	$RA^{[e]}$	Pozn.
		$\pm 0,01$ (mm/s)	$\pm 0,01$ (mm/s)	$\pm 0,3$ (T)	$\pm 0,01$ (mm/s)	± 1 (%)	
FeCo_ox_160	Dublet	1,19	1,55	---	0,43	79	Fe ²⁺
	Dublet	0,31	0,86	---	0,58	21	Fe ³⁺ _SP
FeCo_ox_180	Dublet	1,19	1,56	---	0,45	63	Fe ²⁺
	Dublet	0,32	0,88	---	0,58	37	Fe ³⁺ _SP
FeCo_ox_240	Dublet	0,33	0,83	---	0,58	100	Fe ³⁺ _SP
FeCo_ox_450	Sextet	0,30	-0,02	46,0*	0,48	100	Fe ³⁺ _AB
FeCo_ox_500	Sextet	0,39	-0,01	51,2	0,57	28	Fe ³⁺ _B
	Sextet	0,29	0,02	48,2	0,58	72	Fe ³⁺ _A
FeCo_ox_560	Sextet	0,39	-0,01	51,1	0,53	22	Fe ³⁺ _B
	Sextet	0,29	0,02	48,2	0,58	78	Fe ³⁺ _A
FeCo_ox_630	Sextet	0,39	-0,04	52,1	0,40	20	Fe ³⁺ _B
	Sextet	0,29	0,00	49,1	0,58	80	Fe ³⁺ _A
FeCo_ox_750	Sextet	0,38	-0,04	52,1	0,48	39	Fe ³⁺ _B
	Sextet	0,28	-0,01	49,3	0,44	61	Fe ³⁺ _A
FeCo_ox_900	Sextet	0,38	-0,05	52,2	0,45	39	Fe ³⁺ _B
	Sextet	0,27	-0,01	49,4	0,44	61	Fe ³⁺ _A
FeCo_ox_1000	Sextet	0,38	-0,02	52,4	0,45	39	Fe ³⁺ _B
	Sextet	0,27	0,00	49,5	0,42	61	Fe ³⁺ _A

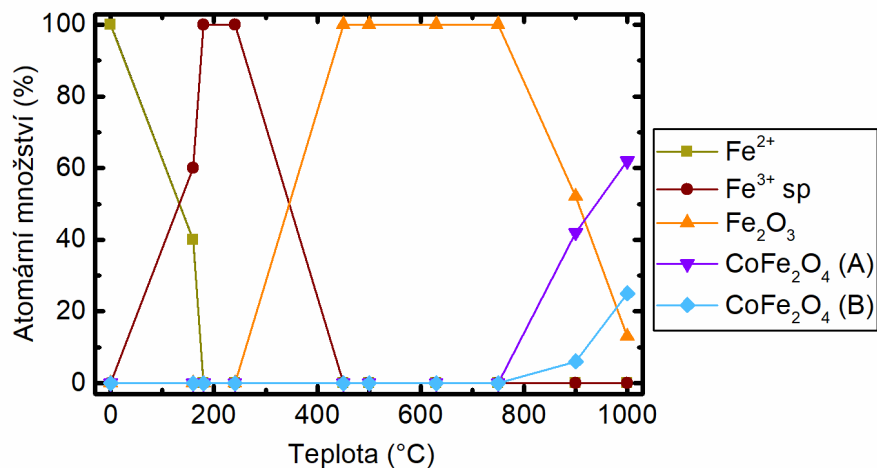
^[a] izomerní posun, ^[b] kvadrupólové štěpení, ^[c] šířka spektrální čáry, ^[d] hyperjemné magnetické pole, ^[e] relativní plocha, * průměrné hyperjemné magnetické pole, A – tetraedrické pozice CoFe₂O₄, B – oktaedrické pozice CoFe₂O₄, AB – v rámci fitu nelze rozlišit A a B pozice CoFe₂O₄, SP - superparamagnetický.

Tab. 4: Hyperjemné parametry kalcinovaných vzorků Fe+Co_ox.

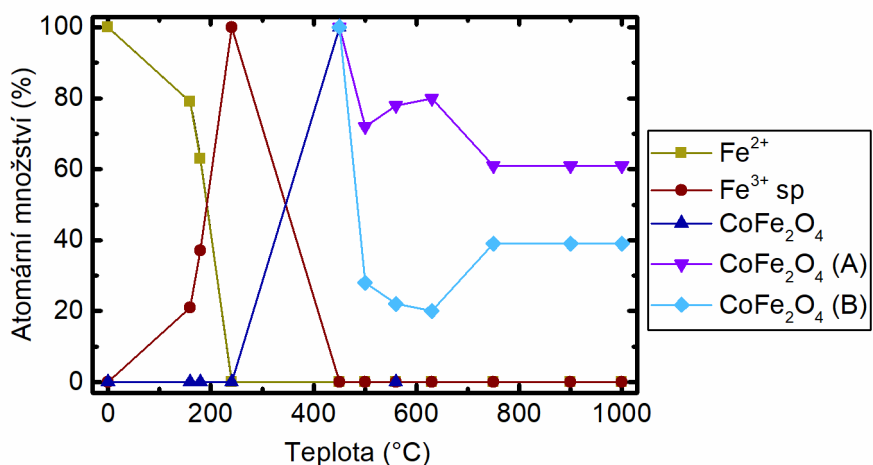
Vzorek	Komponenta	$\delta^{[a]}$ $\pm 0,01$ (mm/s)	$\Delta E_Q^{[b]}$ $\pm 0,01$ (mm/s)	$B_{hf}^{[d]}$ $\pm 0,3$ (T)	$\Gamma^{[c]}$ $\pm 0,01$ (mm/s)	RA ^[e] ± 1 (%)	Pozn.
Fe+Co_ox_160	Dublet	1,19	1,60	---	0,43	40	Fe ²⁺
	Dublet	0,35	0,86	---	0,52	60	Fe ³⁺ _SP
Fe+Co_ox_180	Dublet	0,35	0,84	---	0,53	100	Fe ³⁺ _SP
Fe+Co_ox_240	Dublet	0,33	0,91	---	0,58	100	Fe ³⁺ _SP
Fe+Co_ox_450	Sextet	0,37	-0,20	51,0	0,30	100	Fe ³⁺
Fe+Co_ox_500	Sextet	0,37	-0,20	51,5	0,28	100	Fe ³⁺
Fe+Co_ox_630	Sextet	0,37	-0,20	51,5	0,26	100	Fe ³⁺
Fe+Co_ox_750	Sextet	0,37	-0,20	51,6	0,27	100	Fe ³⁺
Fe+Co_ox_900	Sextet	0,37	-0,19	51,8	0,28	52	Fe ³⁺
	Sextet	0,36	0,01	51,6	0,41	6	Fe ³⁺ _B
	Sextet	0,29	-0,01	48,8	0,45	42	Fe ³⁺ _A
Fe+Co_ox_1000	Sextet	0,37	-0,19	51,8	0,28	13	Fe ³⁺
	Sextet	0,36	0,01	51,6	0,41	25	Fe ³⁺ _B
	Sextet	0,29	-0,01	48,8	0,45	62	Fe ³⁺ _A

^[a] izomerní posun, ^[b] kvadrupólové štěpení, ^[c] šířka spektrální čáry, ^[d] hyperjemné magnetické pole, ^[e] relativní plocha, A – tetraedrické pozice CoFe₂O₄, B – oktaedrické pozice CoFe₂O₄, SP – superparamagnetický.

Obr. 20 a Obr. 21 znázorňují vývoj atomárních množství jednotlivých druhů železoobsahujících fází v kalcinovaných vzorcích Fe+Co_ox a FeCo_ox vzhledem k rostoucí dekompoziční teplotě. Porovnáním obou grafů můžeme sledovat rozdíly v produktech vzniklých kalcinací bimetalového šťavelanu a mechanické a směsi dvou šťavelanů při dílčích teplotách.



Obr. 20: Vývoj atomárních množství jednotlivých druhů železo-obsahujících fází v kalcinovaných vzorcích Fe+Co_ox v závislosti na rostoucí teplotě dekompozice.



Obr. 21: Vývoj atomárních množství jednotlivých druhů železo-obsahujících fází v kalcinovaných vzorcích FeCo_ox v závislosti na rostoucí teplotě dekompozice.

4.3.2 RTG prášková difrakce

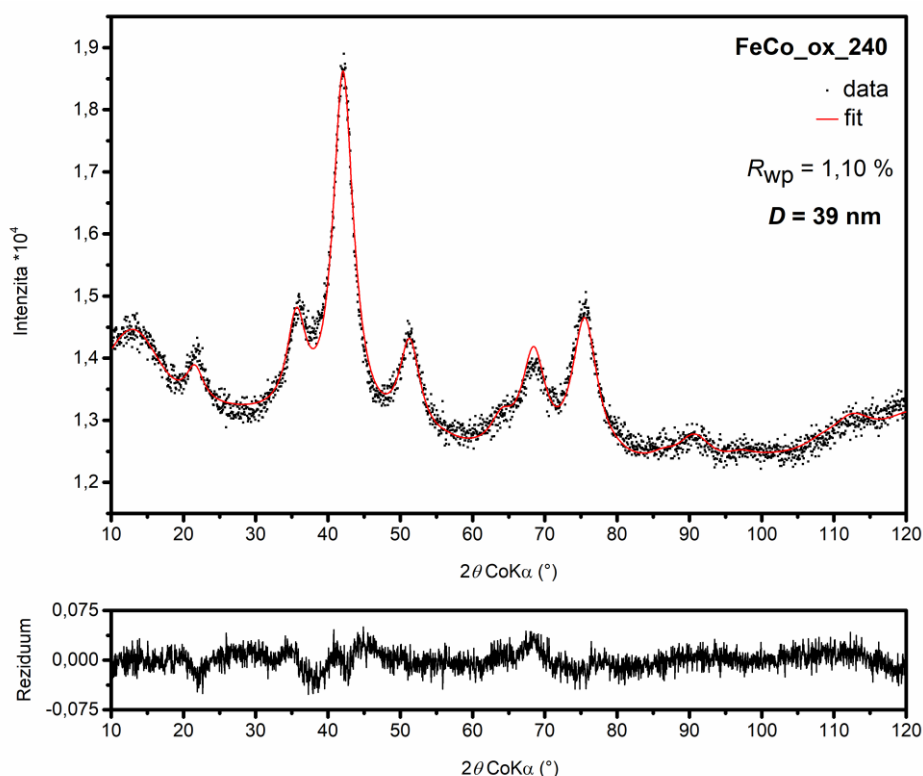
Pro některé ze vzorků připravených kalcinací FeCo_ox, popř. Fe+Co_ox, byly změřeny RTG difrakční záznamy při laboratorní teplotě. K fitování získaných difrakčních záznamů byla použita Rietveldova analýza. Kvalita každého fitu je vyjádřena parametrem R_{wp} .

Na Obr. 22 je RTG difrakční záznam vzorku FeCo_ox_240, na kterém je možné vidět difrakční čáry, jejichž poloha je typická pro kobaltnatý ferit CoFe_2O_4 . Šířka

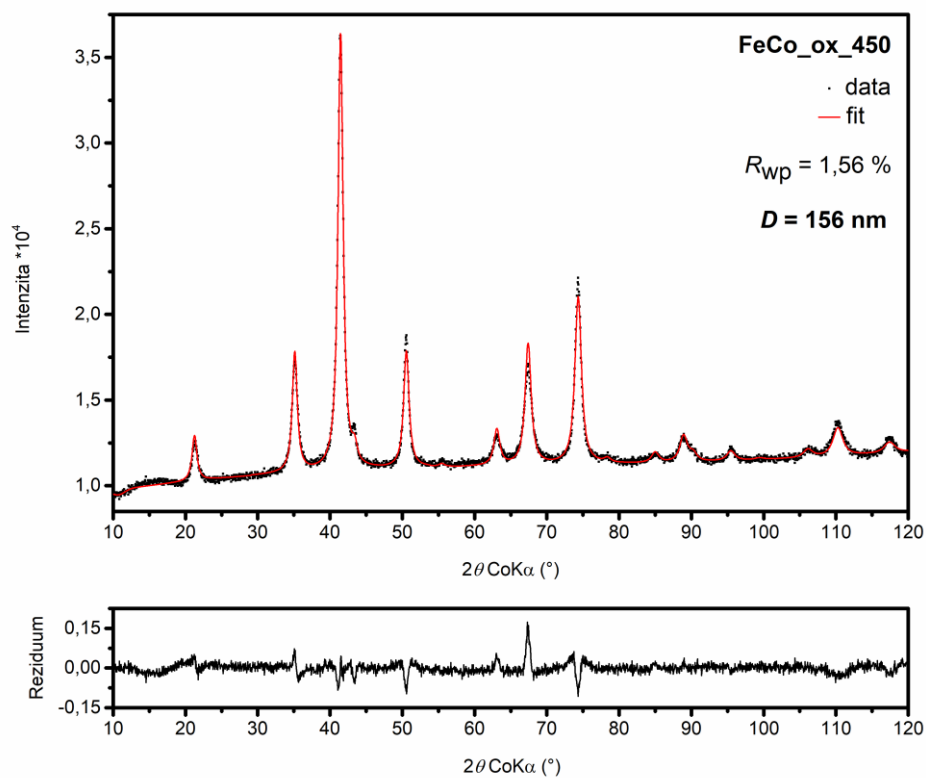
difrakčních čar poukazuje na formování feritových nanočástic z bimetalového šťavelanu již při teplotě 240 °C. Rietveldovou analýzou v programu MAUD^[79] byla vypočtena střední velikost koherentních domén (D) ve vzorku na 39 nm. Kvalitativní analýza provedená pomocí programu DIFFRAC.EVA potvrdila, že se v záznamu nevyskytují žádné další difrakční čáry příslušející jiné sloučenině.

Nafitované RTG difrakční záznamy vzorků FeCo_ox_450, FeCo_ox_560 a FeCo_ox_1000 je možné si prohlédnout na *Obr. 23*, *Obr. 24* a *Obr. 25*. S rostoucí dekompoziční teplotou zde můžeme pozorovat zužování jednotlivých difrakčních čar v záznamech, což souvisí s rostoucí střední velikostí koherentních domén ve vzorcích.

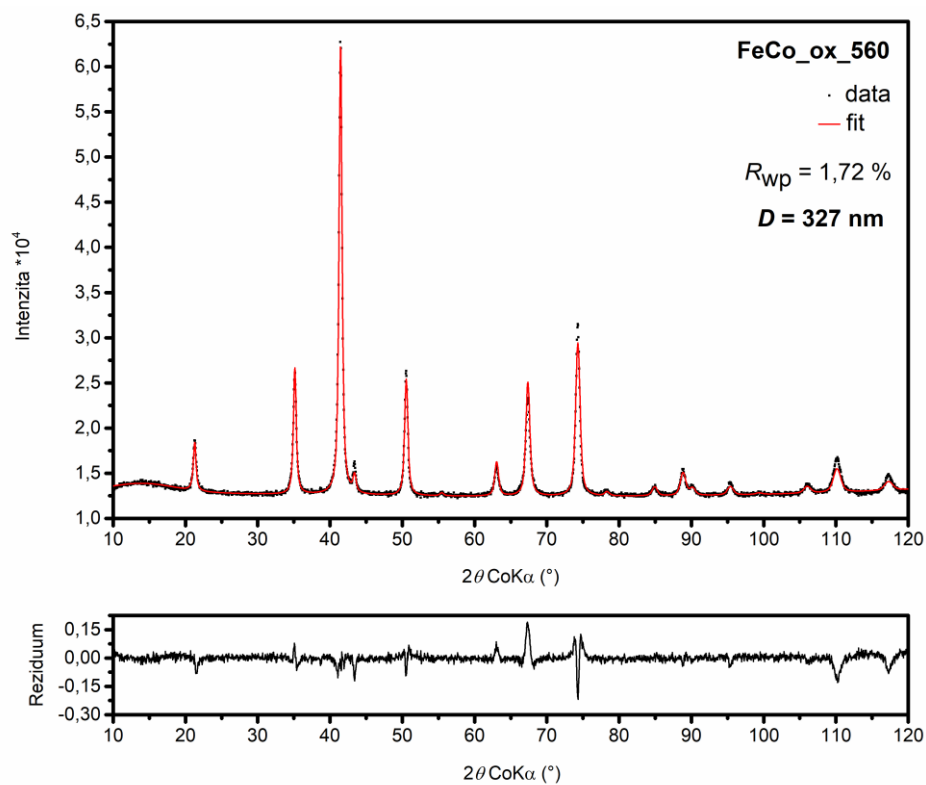
Je zde uveden také RTG difrakční záznam vzorku Fe+Co_ox_1000 na *Obr. 26*, který je tvořen třemi fázemi. Podíl CoFe_2O_4 ve vzorku byl kvantitativní analýzou v programu MAUD^[79] určen na 90 %, dále vzorek obsahuje přibližně 9 % $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a 1 % Co_3O_4 . RTG prášková difrakce tedy stejně jako Mössbauerova spektroskopie potvrzuje výhodnost přípravy CoFe_2O_4 jako jediné fáze z bimetalového šťavelanu.



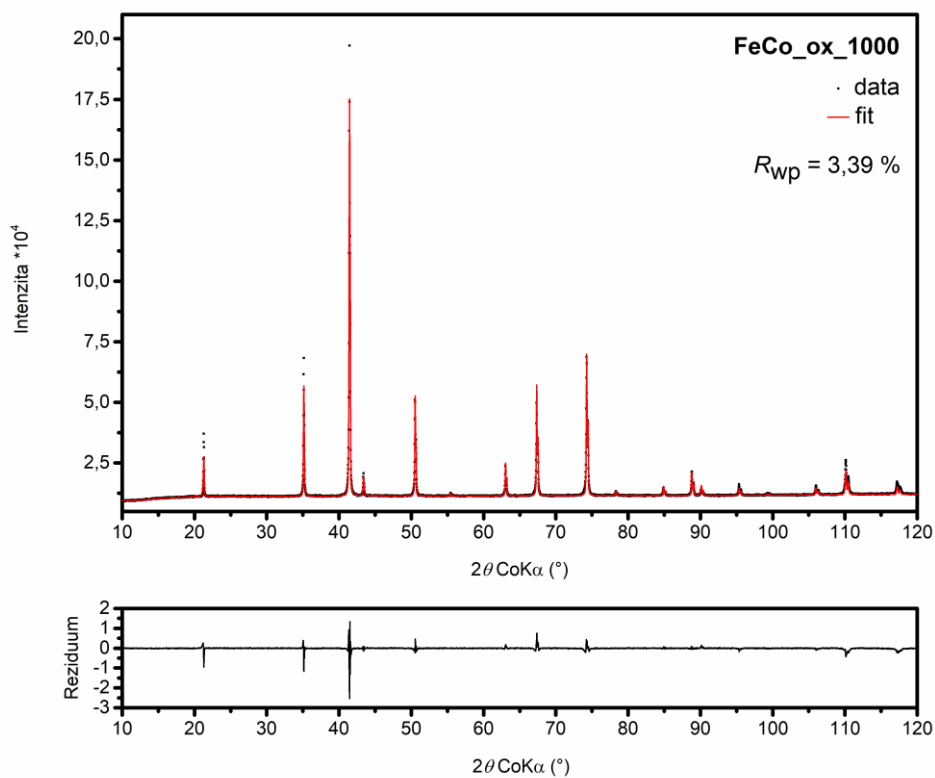
Obr. 22: RTG difrakční záznam vzorku FeCo_ox_240 měřený při laboratorní teplotě a vyhodnocený pomocí Rietveldovy analýzy.



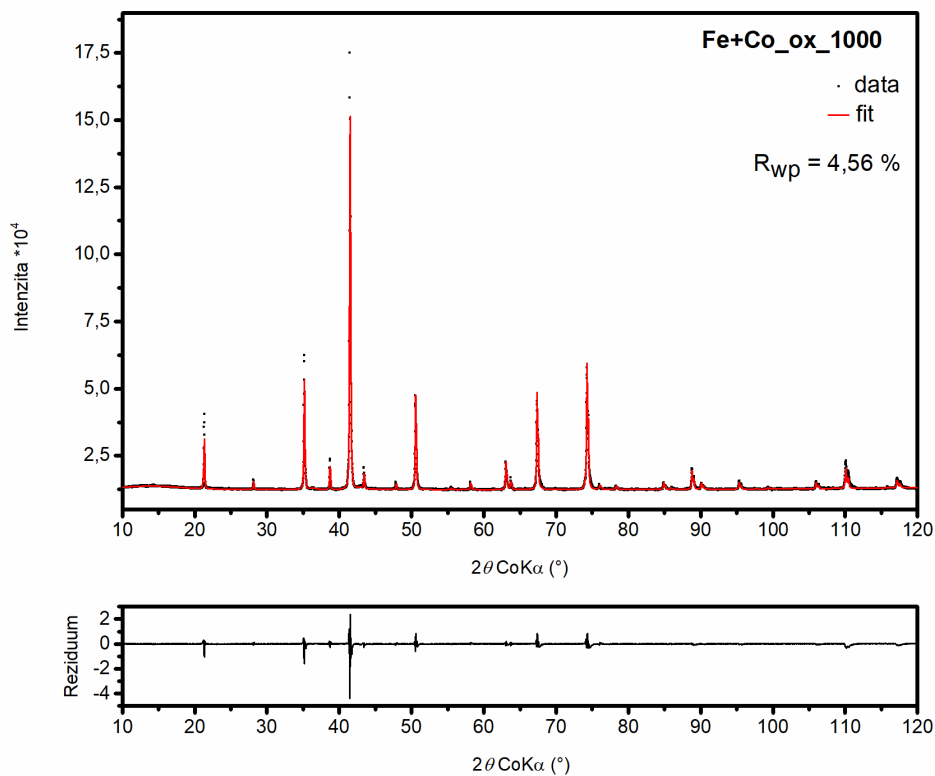
Obr. 23: RTG difrakční záznam vzorku FeCo_ox_450 měřený při laboratorní teplotě a vyhodnocený pomocí Rietveldovy analýzy.



Obr. 24: RTG difrakční záznam vzorku FeCo_ox_560 měřený při laboratorní teplotě a vyhodnocený pomocí Rietveldovy analýzy.

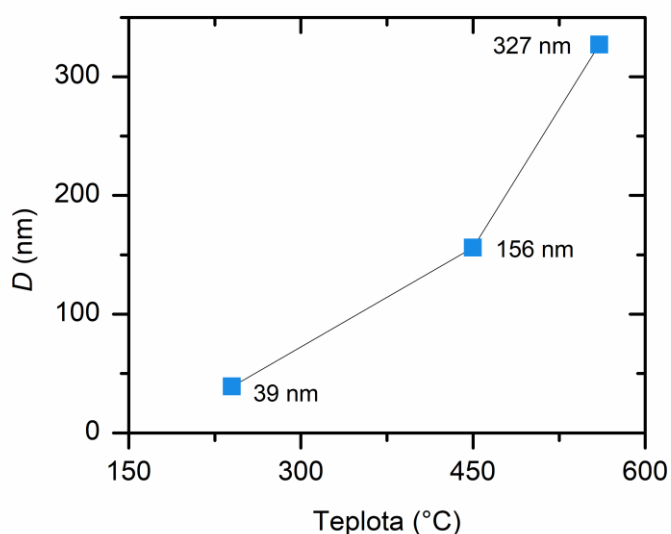


Obr. 25: RTG difrakční záznam vzorku FeCo_ox_1000 měřený při laboratorní teplotě a vyhodnocený pomocí Rietveldovy analýzy.



Obr. 26: RTG difrakční záznam vzorku Fe+Co_ox_1000 měřený při laboratorní teplotě a vyhodnocený pomocí Rietveldovy analýzy.

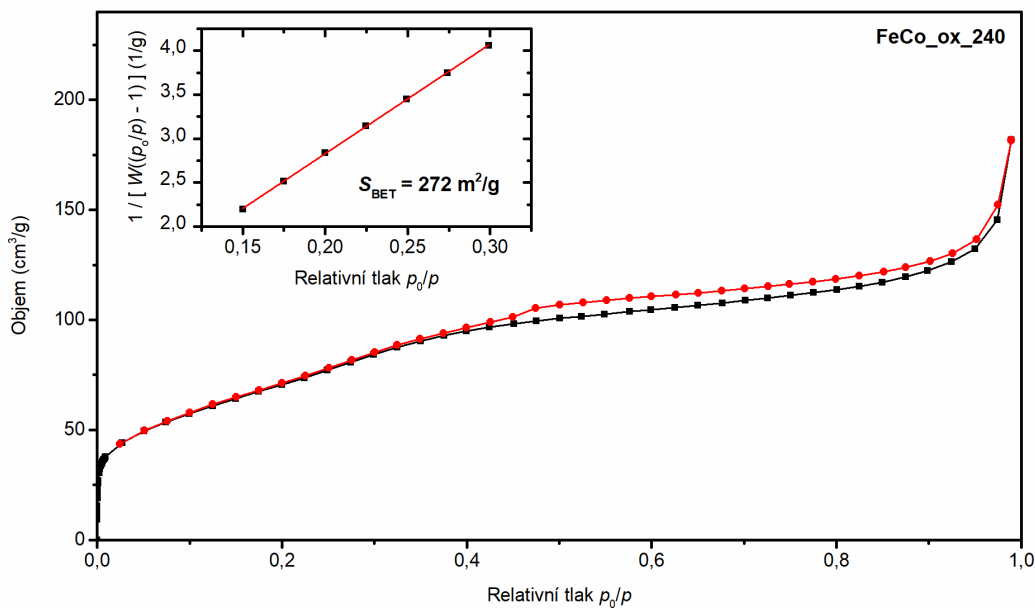
Obr. 27 ukazuje vývoj střední velikosti koherentních domén ve vzorcích FeCo_ox kalcinovaných při různých teplotách (240 °C, 450 °C a 560 °C). Hodnoty velikosti koherentních domén D byly získány Rietveldovou analýzou RTG difrakčních záznamů kalcinovaných vzorků. Z grafu je patrné, že s rostoucí dekompoziční teplotou rostla také střední velikost koherentních domén z 39 nm (vzorek FeCo_ox_240) na 327 nm (vzorek FeCo_ox_560). Střední velikost koherentních domén vzorku FeCo_ox_1000 zde není uvedena, protože byla za hranicí citlivosti Rietveldovy analýzy.



Obr. 27: Vývoj střední velikosti koherentních domén (D) kalcinovaných FeCo_ox vzorků v závislosti na rostoucí teplotě dekompozice.

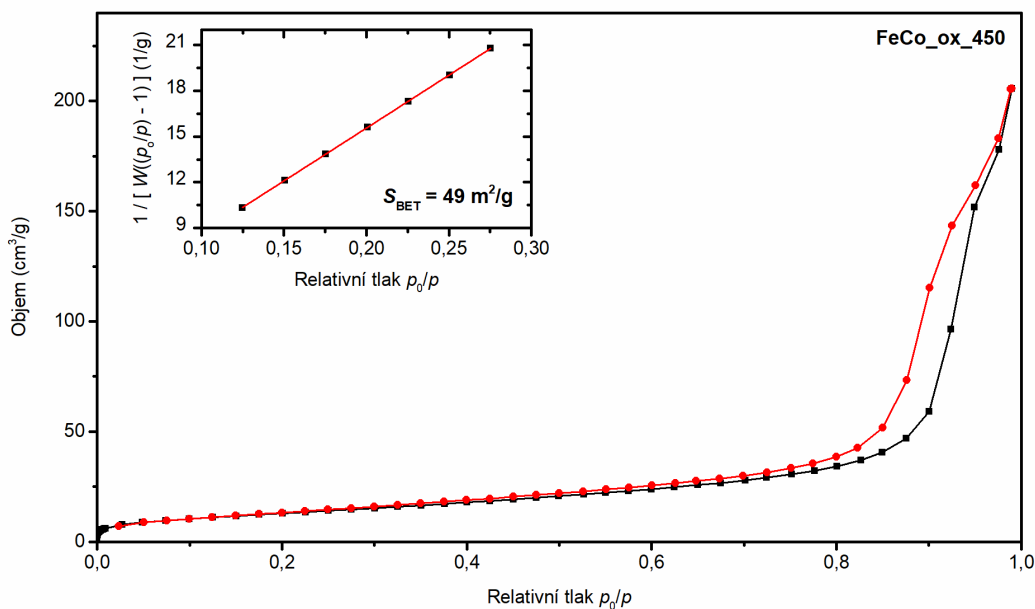
4.3.3 Měření BET plochy povrchu

Pro stanovení specifické plochy povrchu studovaných materiálů byly změřeny N_2 adsorpční a desorpční izotermy pro vzorky FeCo_ox_240, FeCo_ox_450, FeCo_ox_560, FeCo_ox_1000 a Fe+Co_ox_1000.

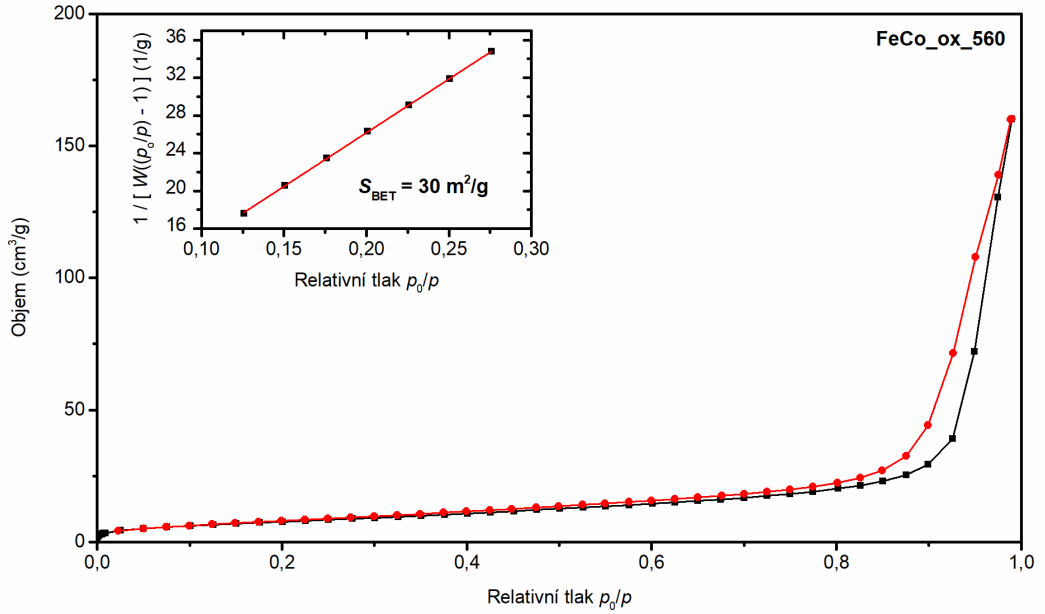


Obr. 28: N_2 adsorpční (černá) a desorpční (červená) izotermy vzorku FeCo_ox_240 s vyhodnocením pomocí metody BET.

Na každém z Obr. 28–32 je možné vidět kromě izoterem také vyhodnocení pomocí metody BET, na jehož základě byla vypočtena BET plocha každého ze vzorků označena jako S_{BET} . Tvar izotermy vzorku FeCo_ox_240 odpovídá izotermě typu I, která se v případě fyzisorpce vyskytuje u materiálů s mikropóry.

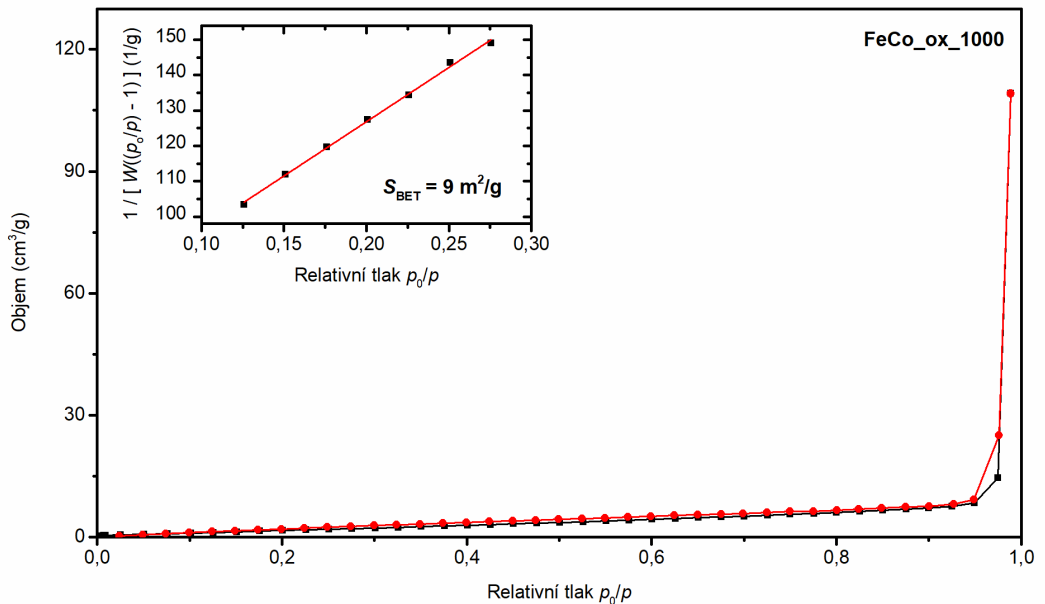


Obr. 29: N_2 adsorpční (černá) a desorpční (červená) izotermy vzorku FeCo_ox_450 s vyhodnocením pomocí metody BET.

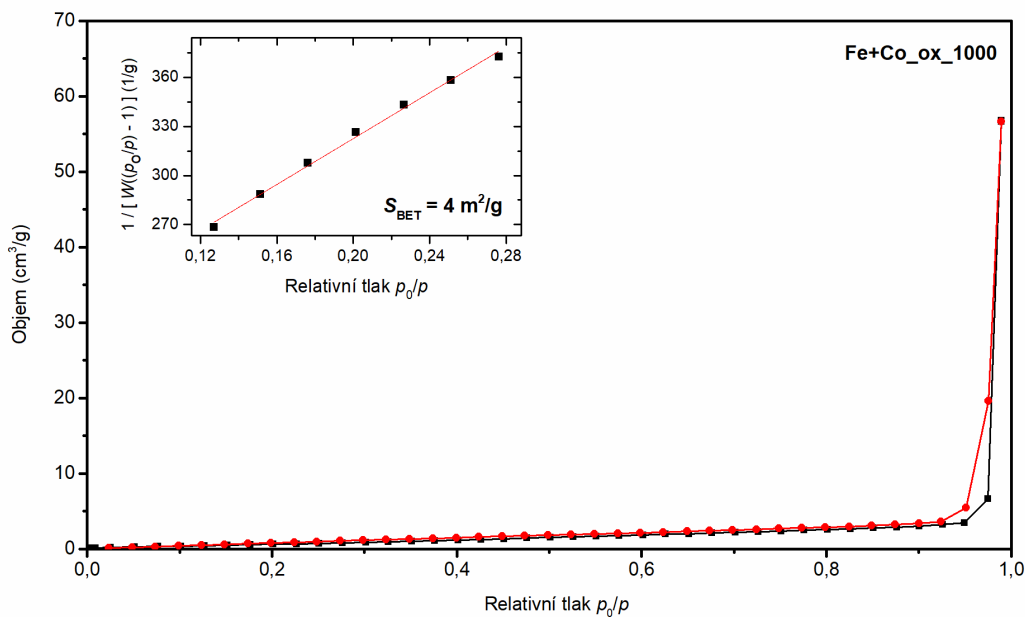


Obr. 30: N₂ adsorpční (černá) a desorpční (červená) izotermy vzorku FeCo_{ox}_560 s vyhodnocením pomocí metody BET.

V případě vzorků FeCo_{ox}_450 a FeCo_{ox}_560 se jedná o izotermu typu IV, která je typická pro mezoporézní materiály. Hysterezní smyčky obou izoterm lze dle tvaru klasifikovat jako typ H3, který je typický pro práškové materiály.

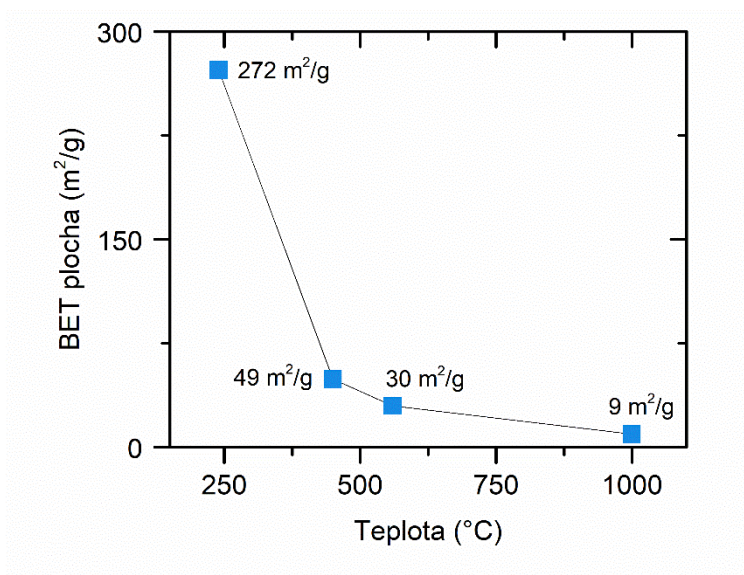


Obr. 31: N₂ adsorpční (černá) a desorpční (červená) izotermy vzorku FeCo_{ox}_1000 s vyhodnocením pomocí metody BET.



Obr. 32: N_2 adsorpční (černá) a desorpční (červená) izotermy vzorku Fe+Co_ox_1000 s vyhodnocením pomocí metody BET.

Izotermy vzorků FeCo_ox_1000 a Fe+Co_ox_1000 je možné zařadit mezi izotermy typu II, které jsou většinou pozorovány pro neporézní nebo makroporézní materiály.



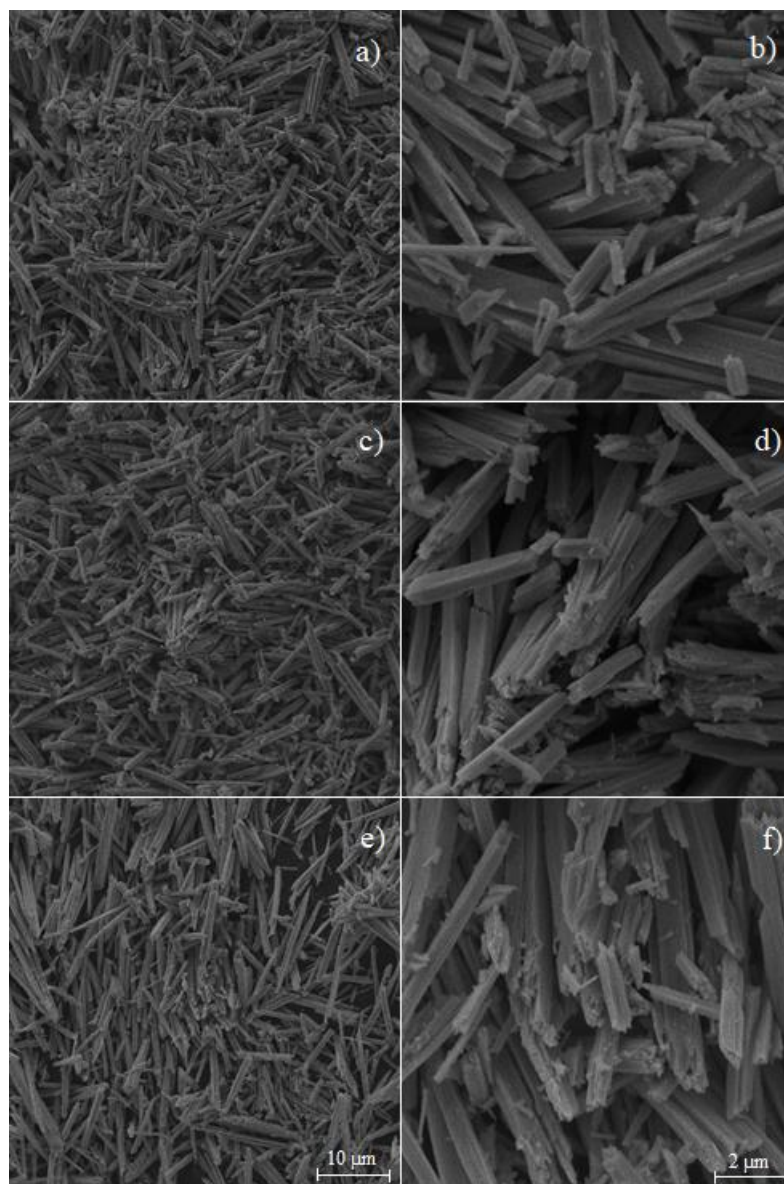
Obr. 33: Vývoj velikosti BET plochy povrchu kalcinovaných FeCo_ox vzorků v závislosti na rostoucí teplotě dekompozice.

Výsledky získané měřením N_2 adsorpce dobře korelují s výsledky středních velikostí koherentních domén kalcinovaných vzorků zjištěných vyhodnocením RTG difrakčních záznamů. Obr. 33 ukazuje vývoj BET plochy kalcinovaných FeCo_ox vzorků. Je zde

možné pozorovat výrazný pokles BET plochy s rostoucí teplotou dekompozice z 272 m²/g (pro vzorek FeCo_ox_240) na 9 m²/g (pro vzorek FeCo_ox_1000). V případě vzorku Fe+Co_ox_1000 byla vypočtena BET plocha jen 4 m²/g. Z výsledků je patrné, že s rostoucí teplotou dochází k výraznému snížení plochy povrchu, která je klíčová pro aplikační potenciál připraveného materiálu.

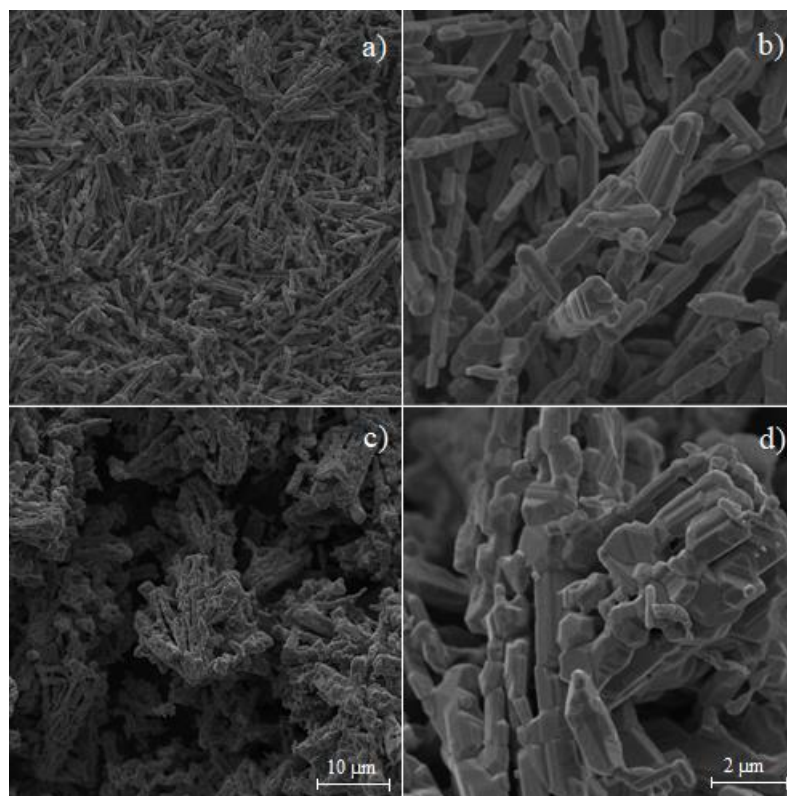
4.3.4 Skenovací elektronová mikroskopie

Vzorky připravené kalcinací FeCo_ox a Fe+Co_ox byly studovány také pomocí skenovacího elektronového mikroskopu. Série SEM snímků na *Obr. 34* a *Obr. 35* zachycuje vývoj morfologie a částečně i velikosti částic vzorků FeCo_ox žíhaných postupně na vyšší teploty. Na *Obr. 34a, b* jsou snímky vzorku FeCo_ox_240 pořízené v režimu sekundárních elektronů se zvětšením 10 000x, respektive 50 000x, následující *Obr. 34c, d* zachycují vzorek FeCo_ox_450 při stejných zvětšeních, *Obr. 34e, f* pak vzorek FeCo_ox_560 a *Obr. 35a, b* vzorek FeCo_ox_1000. Snímky na *Obr. 35c, d* zobrazují vzorek Fe+Co_ox_1000 také se stejnými zvětšeními.



Obr. 34: SEM snímky vzorků FeCo_ox_240 (a, b), FeCo_ox_450 (c, d) a FeCo_ox_560 (e, f).

Na snímcích patřících kalcinovaným vzorkům FeCo_ox můžeme pozorovat částice s tyčinkovitou morfologií stejně tak jako u samotného vzorku FeCo_ox před kalcinací (viz *Obr. 12b*). Na druhé straně částice vzorku Fe+Co_ox_1000 netvoří jednotlivé tyčinky, ale spíše shluky částic s kombinací tyčinkovitých a kvádrových tvarů.



Obr. 35: SEM snímky vzorků $FeCo_{ox_1000}$ (a, b), $Fe+Co_{ox_1000}$ (c, d).

Závěr

Diplomová práce je zaměřena na problematiku přípravy spinelových feritů termicky indukovanou dekompozicí bimetalových šťavelanů. Na studii přípravy feritu kobaltnatého jsou ukázány výhody použití bimetalového šťavelanového prekurzoru pomocí jeho srovnání s mechanickou směsí jednoduchých šťavelanů.

Úvodní část práce je věnována charakteristice jak šťavelanových prekurzorů, tak i spinelových feritů jako produktů termické dekompozice. V případě šťavelanů byla popsána jejich struktura a termická dekompozice se zaměřením na šťavelan železnatý a šťavelan kobaltnatý. U bimetalových šťavelanů byl kladen důraz na metody pro ověření bimetalové struktury. Dále byla popsána struktura spinelových feritů, jejich vlastnosti, aplikace a příprava společně se základními poznatky o feritu kobaltnatém.

V další části práce jsou uvedeny popisy přípravy všech vzorků a jednotlivé analytické metody, pomocí kterých byly připravené vzorky analyzovány. Mezi ně patří Mössbauerova spektroskopie, rentgenová prášková difrakce (XRD), skenovací elektronová mikroskopie (SEM), mikroanalýza EDX a měření BET plochy povrchu.

Závěrečná část práce je rozdělena do tří podkapitol. První z nich je zaměřena na charakterizaci bimetalového železnato-kobaltnatého šťavelanu, který je srovnáván s mechanickou směsí šťavelanu železnatého a šťavelanu kobaltnatého. Na základě analýzy obou vzorků pomocí rentgenové práškové difrakce, Mössbauerovy spektroskopie, mikroanalýzy EDX a skenovací elektronové mikroskopie byl potvrzen bimetalový charakter železnato-kobaltnatého šťavelanu. V druhé podkapitole je pomocí *in-situ* XRD porovnáván průběh termické dekompozice bimetalového šťavelanu opět s mechanickou směsí dvou jednoduchých šťavelanů. Výsledky ukazují, že produktem termické dekompozice bimetalového šťavelanu je ferit kobaltnatý bez dalších příměsí, zatímco v případě mechanické směsi šťavelanů se čistou fází feritu kobaltnatého nepodařilo získat ani při žihání na 900 °C. V poslední podkapitole jsou charakterizovány jednotlivé produkty termické dekompozice převážně bimetalového šťavelanu. Nejzajímavější výsledek přineslo žihání bimetalového šťavelanu při 240 °C po dobu dvou hodin, jehož výsledkem byly superparamagnetické nanočástice CoFe_2O_4 .

Hlavním přínosem této práce je představená metodika a měřicí metody vedoucí k ověření bimetalového charakteru šťavelanového prekurzoru. Je zde také ukázáno, jak

je možné změnou reakční teploty řídit vlastnosti finálních směsných oxidů připravených tepelným rozkladem bimetalového železnato-kobaltnatého šťavelanu. Popsané postupy je možné aplikovat pro další kombinace bimetalových šťavelanů. Všechny stanovené cíle práce byly splněny.

Seznam použitých symbolů a zkratek

M, M^{2+}	dvojmocný kov
x	počet molekul
j	stupeň inverze
a	mřížková konstanta
u	kyslíkový parametr
R_{tet}	délka tetraedrické vazby
R_{oct}	délka oktaedrické vazby
M_m	molární hmotnost
δ	izomerní posun
ΔE_Q	kvadrupólové štěpení
Γ	šířka čáry
D	střední velikost koherentních domén
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)
B_{hf}	hyperjemné magnetické pole
RA	relativní plocha (z ang. relative area)
Co $K\alpha$	označení $K\alpha$ čáry kobaltu
θ	difrakční úhel
R_{wp}	parametr kvality fitu
VESTA	Visualization for Electronic and STructural Analysis – program pro 3D vizualizaci krystalografických dat
BET	metoda stanovení plochy povrchu z adsorpční izotermy (pojmenována podle Brunauer, Emmett a Teller)

EDX	energievě disperzní rentgenová analýza (Energy Dispersive X-Ray Analysis)
MAUD	Material Analysis Using Diffraction – software pro analýzu difrakčních záznamů
XRD	rentgenová prášková difrakce
SEM	skenovací elektronová mikroskopie

Seznam použitých zdrojů

- [1] K. V. Krishnamurty, G. M. Harris, *Chem. Rev.* **1961**, *61*, 213–246.
- [2] D. Y. Naumov, N. V. Podberezskaya, E. V. Boldyreva, A. V. Virovets, *J. Struct. Chem.* **1996**, *37*, 480–503.
- [3] R. Deyrieux, A. Peneloux, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1969**, *8*, 2675–2681.
- [4] K. Momma, F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1272–1276.
- [5] L. Ren, P. Wang, Y. Han, C. Hu, B. Wei, *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *476*, 78–83.
- [6] A. N. Christensen, B. Lebech, N. H. Andersen, J. C. Grivel, *Dalt. Trans.* **2014**, *43*, 16754–16768.
- [7] J. Kopp, P. Novak, J. Kaslik, J. Pechousek, *Acta Chim. Slov.* **2019**, *66*, 455–465.
- [8] D. Dollimore, *Thermochim. Acta* **1987**, *111*, 275–282.
- [9] D. Dollimore, D. L. Griffiths, D. Nicholson, **1962**, 2617–2623.
- [10] M. Abboudi, M. Messali, N. Kadiri, A. Ben Ali, E. Moran, *Synth. React. Inorganic, Met. Nano-Metal Chem.* **2011**, *41*, 683–688.
- [11] 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.
- [12] I. Luisetto, F. Pepe, E. Bemporad, *J. Nanoparticle Res.* **2008**, *10*, 59–67.
- [13] R. Amutha, S. Akilandeswari, M. Muruganandham, M. Sillanpää, B. Ahmmad, T. Ohkubo, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2011**, *11*, 3171–3179.
- [14] S. Y. Hong, D. H. Chun, Yang, H. Jung, H.-T. Lee, S. Hong, S. Jang, J. T. Lim, C. S. Kim, J. C. Park, *Nanoscale* **2015**, *1–3*, 1–14.
- [15] T. Ahmad, K. V. Ramanujachary, S. E. Lofland, A. K. Ganguli, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 3406–3410.
- [16] W. Zhou, K. Tang, S. Zeng, Y. Qi, *Nanotechnology* **2008**, *19*, 065602.
- [17] C. Gregor, M. Hermanek, D. Jancik, J. Pechousek, J. Filip, J. Hrbac, R. Zboril, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2343–2351.

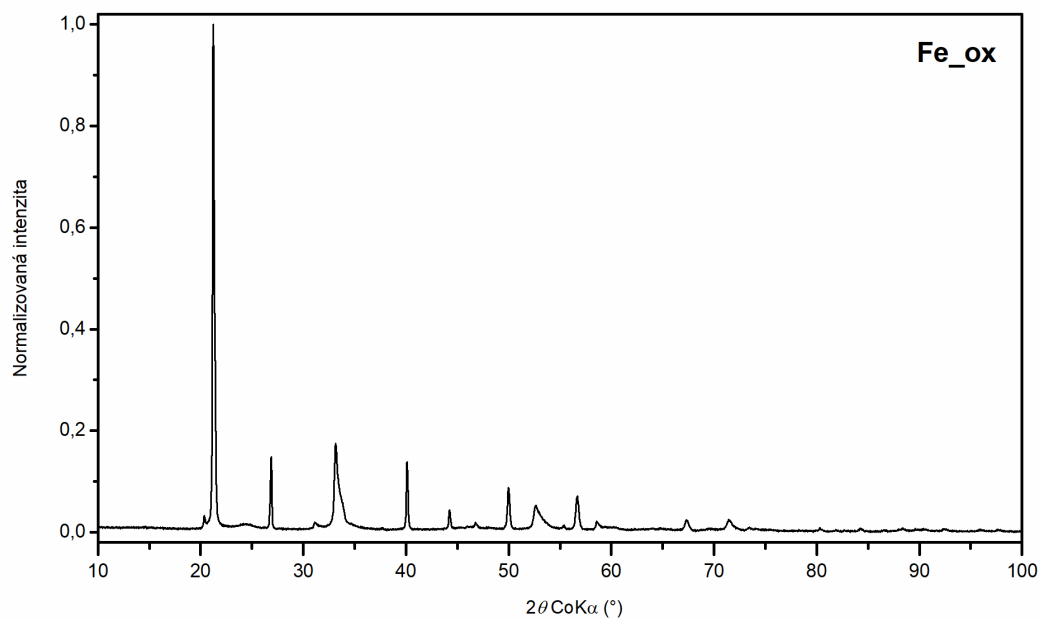
- [18] M. Hermanek, R. Zboril, M. Mashlan, L. Machala, O. Schneeweiss, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 1273–1280.
- [19] N. Koga, Y. Sato, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 141–151.
- [20] A. Angermann, J. Töpfer, *J. Mater. Sci.* **2008**, *43*, 5123–5130.
- [21] B. D. Broadbent, D. Dollimore, J. Dollimore, *Inorg. Phys. Theor.* **1966**, 1491–1493.
- [22] R. Zboril, L. Machala, M. Mashlan, M. Hermanek, M. Miglierini, A. Fojtik, *Phys. stat. sol.* **2004**, *3588*, 3583–3588.
- [23] M. Hermanek, R. Zboril, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 5284–5295.
- [24] S. A. A. Mansour, *Mater. Chem. Phys.* **1994**, *36*, 324–331.
- [25] S. Majumdar, I. G. Sharma, A. C. Bidaye, A. K. Suri, *Thermochim. Acta* **2008**, *473*, 45–49.
- [26] E. Ingier-Stocka, A. Grabowska, *J. Therm. Anal.* **1998**, *54*, 115–123.
- [27] M. Maciejewski, E. Ingier-Stocka, W.-D. Emmerich, A. Baiker, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2000**, *60*, 735–758.
- [28] B. Małecka, E. Drożdż-Cieśla, A. Małecki, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2002**, *68*, 819–831.
- [29] L. Guo, H. Arafune, N. Teramae, *Langmuir* **2013**, *29*, 4404–4412.
- [30] W. J. Schuele, *J. Phys. Chem.* **1959**, *63*, 83–86.
- [31] S. Diodati, L. Nodari, M. M. Natile, A. Caneschi, C. De Julián Fernández, C. Hoffmann, S. Kaskel, A. Lieb, V. Di Noto, S. Mascotto, R. Saini, S. Gross, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 875–887.
- [32] 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.
- [33] L. Hao, Y. Zhao, Q. Jiao, P. Chen, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 15650–15654.
- [34] Z. Jia, D. Ren, Q. Wang, R. Zhu, *Appl. Surf. Sci.* **2013**, *270*, 312–318.
- [35] 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.
- [36] M. Devillers, J. Ladrière, D. Apers, *Inorganica Chim. Acta* **1987**, *126*, 71–77.
- [37] R. B. Jotania, H. S. Virk, *Ferrites and Ceramic Composites*, **2013**.
- [38] S. H. Wei, S. B. Zhang, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2001**, *63*, 1–8.
- [39] A. Goldman, *Modern Ferrite Technology (Second Edition)*, **2006**.
- [40] F. G. da Silva, J. Depeyrot, A. F. C. Campos, R. Aquino, D. Fiorani, D. Peddis, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2019**, *19*, 4888–4902.
- [41] D. S. Mathew, R. S. Juang, *Chem. Eng. J.* **2007**, *129*, 51–65.
- [42] J. Smit, H. P. J. Wijn, *Ferrites*, **1959**.
- [43] Z. Bielan, S. Dudziak, A. Kubiak, E. Kowalska, *Appl. Sci.* **2021**, *11*, 1–24.
- [44] H. S. C. O'Neill, A. Navrotsky, *Am. Mineral.* **1983**, *68*, 181–194.
- [45] P. Chavan, L. R. Naik, P. B. Belavi, G. Chavan, C. K. Ramesha, R. K. Kotnala, *J. Electron. Mater.* **2017**, *46*, 188–198.
- [46] M. H. Dhaou, S. Hcini, A. Mallah, M. L. Bouazizi, A. Jemni, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **2017**, *123*, 1–9.
- [47] J. L. Xie, M. Han, L. Chen, R. Kuang, L. Deng, *J. Magn. Magn. Mater.* **2007**, *314*, 37–42.
- [48] A. Ghasemi, M. Mousavinia, *Ceram. Int.* **2014**, *40*, 2825–2834.
- [49] S. B. Narang, K. Pubby, *J. Magn. Magn. Mater.* **2021**, *519*, 1–58.
- [50] L. Chen, H. Dai, Y. Shen, J. Bai, *J. Alloys Compd.* **2010**, *491*, 33–38.
- [51] A. Šutka, K. A. Gross, *Sensors Actuators, B Chem.* **2016**, *222*, 95–105.
- [52] H. J. Zhang, L. Z. Liu, X. R. Zhang, S. Zhang, F. N. Meng, *J. Alloys Compd.* **2019**, *788*, 1103–1112.
- [53] L. John Berchmans, R. Kalai Selvan, C. O. Augustin, *Mater. Lett.* **2004**, *58*, 1928–1933.

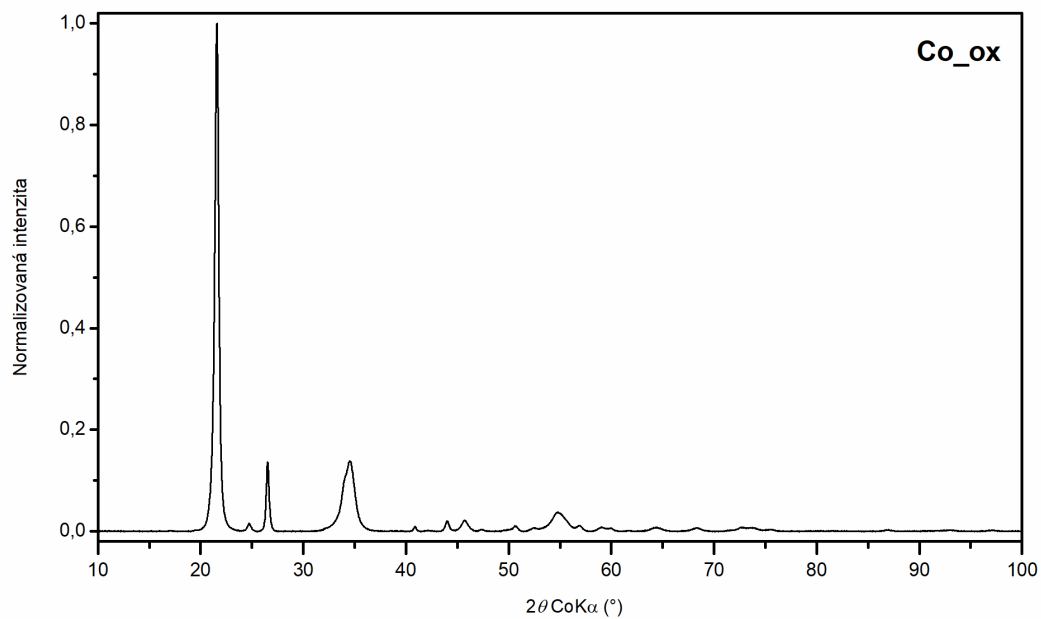
- [54] E. Olsen, J. Thonstad, *J. Appl. Electrochem.* **1999**, *29*, 293–299.
- [55] Z. Zhang, Y. Wang, Q. Tan, Z. Zhong, F. Su, *J. Colloid Interface Sci.* **2013**, *398*, 185–192.
- [56] C. G. Ramankutty, S. Sugunan, *Appl. Catal. A Gen.* **2001**, *218*, 39–51.
- [57] Y. Shen, Y. Wu, H. Xu, J. Fu, X. Li, Q. Zhao, Y. Hou, *Mater. Res. Bull.* **2013**, *48*, 4216–4222.
- [58] B. I. Kharisov, H. V. R. Dias, O. V. Kharissova, *Arab. J. Chem.* **2019**, *12*, 1234–1246.
- [59] J. Rawat, S. Rana, R. Srivastava, R. D. K. Misra, *Mater. Sci. Eng. C* **2007**, *27*, 540–545.
- [60] Z. K. Heiba, M. B. Mohamed, H. H. Hamdeh, M. A. Ahmed, *J. Alloys Compd.* **2015**, *618*, 755–760.
- [61] I. H. Gul, A. Maqsood, *J. Alloys Compd.* **2008**, *465*, 227–231.
- [62] M. Eshraghi, P. Kameli, *Curr. Appl. Phys.* **2011**, *11*, 476–481.
- [63] A. R. West, *Solid State Chemistry and Its Applications*, **1985**.
- [64] S. M. Bhagyaraj, O. S. Oluwafemi, N. Kalarikkal, S. Thomas, *Synthesis of Inorganic Nanomaterials. Advances and Key Technologies*, **2018**.
- [65] M. Sedlář, V. Matějec, T. Grygar, J. Kadlecová, *Ceram. Int.* **2000**, *26*, 507–512.
- [66] F. Zhang, R. Su, L. Shi, Y. Liu, Y. Chen, Z. Wang, *Adv. Mater. Res.* **2013**, *822*, 1358–1361.
- [67] N. Dong, F. He, J. Xin, Q. Wang, Z. Lei, B. Su, *Mater. Lett.* **2015**, *141*, 238–241.
- [68] S. Ranjan, N. Dasgupta, E. Lichtfouse, *Nanoscience in Food and Agriculture 4*, **2016**.
- [69] D. O. Yener, H. Giesche, *J. Am. Ceram. Soc.* **2001**, *84*, 1987–1995.
- [70] A. Košak, D. Makovec, A. Žnidaršič, M. Drogenik, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2004**, *24*, 959–962.
- [71] M. Drogenik, D. Makovec, *Mater. Chem. Phys.* **2012**, *133*, 515–522.

- [72] Z. Junxi, D. Huiyong, *J. Wuhan Univ. Technol.* **2009**, *24*, 927–930.
- [73] P. A. Vinosha, A. Manikandan, R. Ragu, A. Dinesh, K. Thanrasu, Y. Slimani, A. Baykal, B. Xavier, *J. Alloys Compd.* **2021**, *857*, 157517.
- [74] Z. P. Niu, Y. Wang, F. S. Li, *Phys. Status Solidi Basic Res.* **2010**, *201*, 198–201.
- [75] T. A. S. Ferreira, J. C. Waerenborgh, M. H. R. M. Mendonça, M. R. Nunes, F. M. Costa, *Solid State Sci.* **2003**, *5*, 383–392.
- [76] P. J. Brown, J. B. Forsyth, *The Crystal Structure of Solids*, **1973**.
- [77] P. Novak, A. Stejskal, J. Kopp, V. Prochazka, V. Vrba, “OLTWINS,” dostupné z: <http://mossbauer.upol.cz/>, **2021**.
- [78] Z. Klencsár, E. Kuzmann, A. Vértes, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1996**, *210*, 105–118.
- [79] “MAUD: Materials Analysis Using Diffraction,” dostupné z: <http://maud.radiographema.eu/>, **2021**.

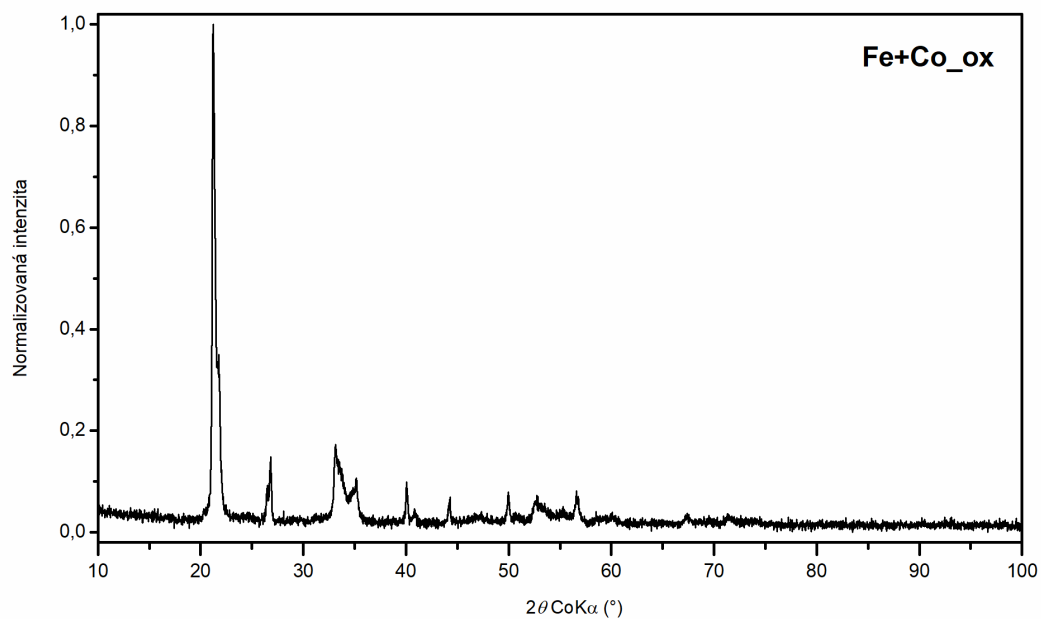
Příloha 1



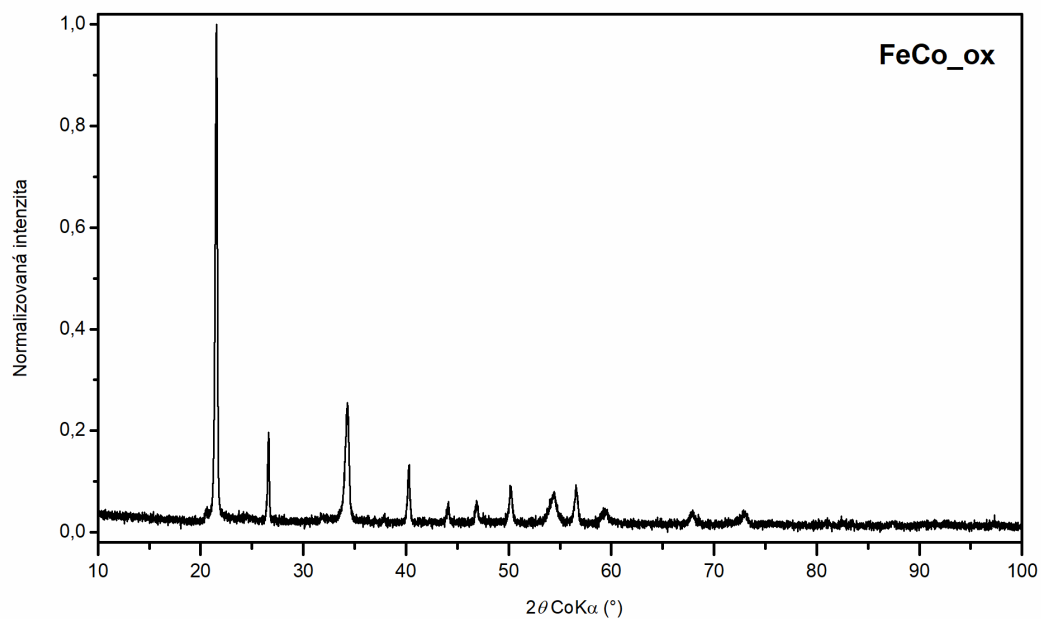
Obr. P1: RTG difrakční záznam vzorku šťavelanu železnatého v kompletním rozsahu.



Obr. P2: RTG difrakční záznam vzorku šťavelanu kobaltnatého v kompletním rozsahu.

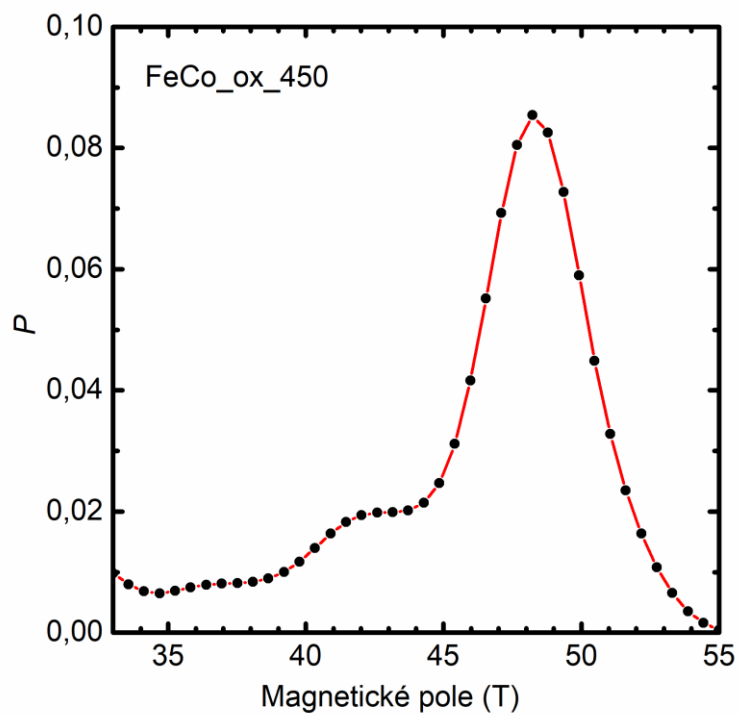


Obr. P3: RTG difrakční záznam vzorku mechanické směsi štavelanu železnatého a štavelanu kobaltnatého v kompletním rozsahu.



Obr. P4: RTG difrakční záznam vzorku bimetalového FeCo štavelanu v kompletním rozsahu.

Příloha 2



Obr. P5: Distribuce hyperjenných magnetických polí vzorku FeCo_ox_450.

Příloha 3

Tab. P1: Seznam vzorků.

Vzorek	Popis
Fe_ox	Šťavelan železnatý
Co_ox	Šťavelan kobaltnatý
Fe+Co_ox	Mechanická směs šťavelanu železnatého a kobaltnatého
FeCo_ox	Železnato-kobaltnatý bimetalový šťavelan
Fe+Co_ox_160	Fe+Co_ox žíhaný na 160 °C po dobu 2 h
Fe+Co_ox_180	Fe+Co_ox žíhaný na 180 °C po dobu 2 h
Fe+Co_ox_240	Fe+Co_ox žíhaný na 240 °C po dobu 2 h
Fe+Co_ox_450	Fe+Co_ox žíhaný na 450 °C po dobu 2 h
Fe+Co_ox_500	Fe+Co_ox žíhaný na 500 °C po dobu 2 h
Fe+Co_ox_630	Fe+Co_ox žíhaný na 630 °C po dobu 2 h
Fe+Co_ox_750	Fe+Co_ox žíhaný na 750 °C po dobu 2 h
Fe+Co_ox_900	Fe+Co_ox žíhaný na 900 °C po dobu 2 h
Fe+Co_ox_1000	Fe+Co_ox žíhaný na 1000 °C po dobu 2 h
FeCo_ox_160	FeCo_ox žíhaný na 160 °C po dobu 2 h
FeCo_ox_180	FeCo_ox žíhaný na 180 °C po dobu 2 h
FeCo_ox_240	FeCo_ox žíhaný na 240 °C po dobu 2 h
FeCo_ox_450	FeCo_ox žíhaný na 450 °C po dobu 2 h
FeCo_ox_500	FeCo_ox žíhaný na 500 °C po dobu 2 h
FeCo_ox_560	FeCo_ox žíhaný na 560 °C po dobu 2 h
FeCo_ox_630	FeCo_ox žíhaný na 630 °C po dobu 2 h
FeCo_ox_750	FeCo_ox žíhaný na 750 °C po dobu 2 h
FeCo_ox_900	FeCo_ox žíhaný na 900 °C po dobu 2 h
FeCo_ox_1000	FeCo_ox žíhaný na 1000 °C po dobu 2 h

Příloha 4

Soňa Lisníková, Josef Kopp, Vlastimil Vrba a Petr Novák*, Single-phase precursors for the preparation of spinel ferrites via oxalate route: the study of cobalt ferrite synthesis, *Chemistry – A European Journal*, 2022, **DOI:** 10.1002/chem.202104331

Chemistry A European Journal

 **Chemistry
Europe**
European Chemical
Societies Publishing

Accepted Article

Title: Single-phase precursors for the preparation of spinel ferrites via oxalate route: the study of cobalt ferrite synthesis

Authors: Soňa Lisníková, Josef Kopp, Vlastimil Vrba, and Petr Novák

This manuscript has been accepted after peer review and appears as an Accepted Article online prior to editing, proofing, and formal publication of the final Version of Record (VoR). The VoR will be published online in Early View as soon as possible and may be different to this Accepted Article as a result of editing. Readers should obtain the VoR from the journal website shown below when it is published to ensure accuracy of information. The authors are responsible for the content of this Accepted Article.

To be cited as: *Chem. Eur. J.* **2022**, e202104331

Link to VoR: <https://doi.org/10.1002/chem.202104331>

FULL PAPER

Single-phase precursors for the preparation of spinel ferrites via oxalate route: the study of cobalt ferrite synthesis

Soňa Lisníková,^[a] Josef Kopp,^[a] Vlastimil Vrba,^[a] and Petr Novák*^[a]

[a] Soňa Lisníková, Josef Kopp, Vlastimil Vrba, Petr Novák
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 given via a link at the end of the document.

Abstract: This work explores the benefits of single-phase oxalate precursors for the preparation of spinel ferrites by thermal decomposition. A direct comparison between the genuine oxalate solid solution and the physical mixture of simple oxalates is presented using the case study of cobalt ferrite preparation. The mixing of metal cations within a single oxalate structure could be verified prior to its thermal decomposition by several non-destructive experimental techniques, namely Mössbauer spectroscopy, X-ray powder diffraction (XRD) and energy-dispersive X-ray spectroscopy. In-situ XRD experiments were conducted to compare the decomposition processes of the solid solution and the physical mixture. Additionally, the decomposition products of the FeCo oxalate solid solution were studied ex-situ by means of N₂ adsorption, Mössbauer spectroscopy and XRD. The results obtained for different reaction temperatures demonstrate the possibilities to easily control the physical properties of the prepared oxides.

Introduction

Spinel ferrites are inorganic materials described by the chemical formula $M^{2+}Fe_2^{3+}O_4^{2-}$, where $M = Co, Zn, Ni, Ca, etc.$ ^[1] Metal cations are distributed between two non-equivalent crystallographic sites, namely tetrahedral and octahedral sites. The high thermal, mechanical and chemical stability of spinel ferrites in addition to their magnetic and catalytic properties makes them promising materials for a wide range of applications, for example, utilization of composite nanoparticles with antimicrobial activity,^[2] applications in magnetic and electronic technologies,^[3–8] gas sensors,^[9,10] fabrication of anode materials^[11–13] and as materials with catalytic activity.^[14–17] The advantage of spinel ferrites lies in the possibility to alter their properties via a controlled modification of their chemical composition, cation distribution, defectivity, particle size or crystallinity.^[18,19]

Numerous methods for the preparation of spinel ferrites have been reported. The simplest and most widespread method is the solid-state reaction approach, which involves mechanical mixing of powder precursors and subsequent long-term heating in a high-temperature furnace. The advantages of the solid-state reaction method are its simplicity, a relatively short preparation time, its versatility and large-scale production.^[20] However, due to the high temperatures (> 900 °C) employed to overcome the diffusion barrier, it allows for little control over the preparation process and the homogeneity of the product.^[20]

Disadvantages of the solid-state synthesis are addressed by other methods, within so called “wet chemistry”, such as sol-gel,^[21,22] solvothermal^[23] and hydrothermal synthesis,^[24–26]

reverse micelle synthesis,^[27] polyol-assisted synthesis,^[28] co-precipitation,^[29–31] or the thermal decomposition of a suitable precursor.^[18,32–34] Among the listed methods the thermal decomposition presents an interesting option, as it offers the relative simplicity of the solid-state approach as well as the option to control the process due to relatively low temperatures that are involved. On the other hand, the drawback of this approach is the availability of a suitable precursor.^[20]

Metal oxalates have long been recognised as versatile precursors for the preparation of various metal oxides^[35–39] or even carbides.^[40] By controlling the decomposition process conditions, such as temperature, heating rate or reaction atmosphere, it is also possible to obtain various polymorphs of the same material.^[41] For example, Zhou et al.^[42] were able to prepare various iron oxides by altering the reaction atmosphere. Next, by changing the reaction temperature, Gregor et al.^[43] were able to control the crystallinity and BET area of the prepared oxides.

Similarly to preparation of simple oxides, the mixed oxides, such as ferrites, can be prepared by employing the bimetal oxalates, i.e. metal oxalates that incorporate two different metals in their structure.^[44] Schuele^[33] prepared ferrites from bimetal oxalates in a furnace by oxidation in air at 390 °C after one hour. In another study, Guo et al.^[44] described the direct formation of cobalt ferrite particles from the prepared oxalate after calcination already at 300 °C for 3 hours. Ni-Zn ferrites were prepared by Chaudhari et al.^[45] at 350 °C. On the other hand, Diodati et al.^[18] described the formation of various ferrites as pure phases only at ≈ 900 °C in air, only after the individually formed oxides merged to form spinel. Similarly, Sarangi et al.^[46] was able to obtain the single-phase Ni-Zn ferrite only at 850 °C. Such a large difference in the reported temperatures might originate in a poorly prepared solid solution of oxalates as these results bear similarities to work of Gabal et al.^[47–49] who prepared various ferrites from physical mixtures of oxalates.

In this work we present the importance of the genuine solid solution of metal oxalates for the preparation of pure mixed oxides, using a case study of cobalt ferrite. Several experimental techniques for a detailed investigation of the precursor can be applied. These include X-ray powder diffraction (XRD), in-situ XRD, Mössbauer spectroscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), which are suggested for the verification of the bimetal nature of FeCo oxalates. Although the TGA/DSC was used primarily in the past, the advantage of the selected techniques is that they are not destructive towards the samples. The discrepancies in the literature are addressed through a direct comparison of the thermal decomposition of Fe and Co oxalates physical mixture and FeCo bimetal oxalate. At last, by varying the reaction temperature, possibilities to control the properties of the final mixed oxides prepared by thermal decomposition of the FeCo bimetal oxalate are shown.

FULL PAPER

Results and Discussion

Characterization of oxalate precursors

Two oxalate precursor samples were examined. The first sample, denoted as FeCo_{ox}, was the solid solution of FeCo oxalate (Fe/Co = 2) prepared by the co-precipitation method. The second sample, denoted as Fe+Co_{ox}, was a physical mixture of the respective Fe and Co oxalates (denoted as Fe_{ox} and Co_{ox}, respectively) in molar ratio 2:1, which were independently prepared by an analogous process to FeCo_{ox} sample. For details on the synthesis of the oxalate samples see Experimental section.

Firstly, the successful co-precipitation of Fe and Co atoms in FeCo_{ox} could be derived from the comparison of the XRD data.^[50] Figure 1 shows XRD patterns of the prepared samples in 2 θ range from 20° to 28° (for full diffraction patterns see Supporting Information, Figures S1–S4). All the prepared oxalate samples were found to crystallise in the β -polymorph.^[51] When comparing the XRD patterns of Fe_{ox} and Co_{ox} samples, significant differences between the positions of the diffraction maxima corresponding to (202) and (004) reflections could be observed. Consequently, doubling of the number of diffraction peaks for Fe+Co_{ox} sample can be observed, which reflects the presence of the two separate phases in the sample. On the other hand, diffraction pattern of the FeCo_{ox} sample exhibited no such doubling, indicating the successful co-precipitation of the solid solution.

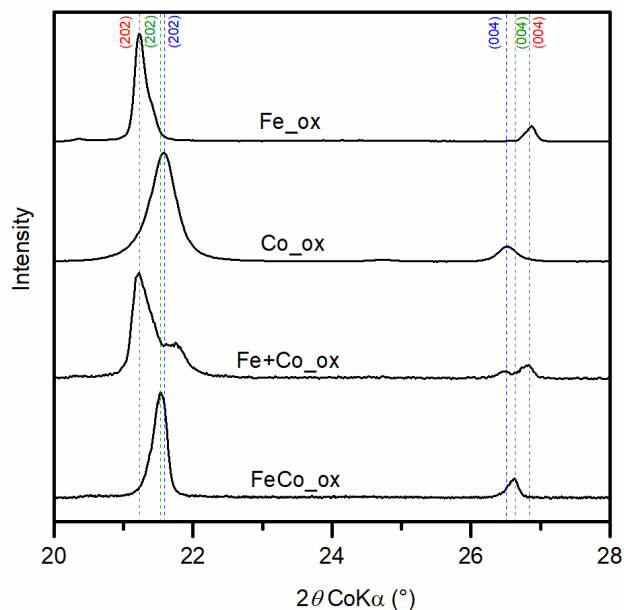


Figure 1. XRD patterns in the 2 θ range 20–28° for samples Fe_{ox}, Co_{ox}, Fe+Co_{ox} and FeCo_{ox}. The vertical lines show positions of the diffraction peaks corresponding to samples Fe_{ox} (red), FeCo_{ox} (green) and Co_{ox} (blue).

Secondly, the Fe-containing samples were studied by Mössbauer spectroscopy. Prior to Mössbauer measurements the samples were dehydrated by heating at 200 °C in the nitrogen stream. Devillers et al.^[52] reported on slight differences of the quadrupole splitting within a series of bimetal oxalates. Although the metal ions are separated by oxalate groups, it would appear that sufficient substitution for another metal causes a noticeable change in the surroundings of Fe²⁺ nuclei. The detail of Mössbauer spectra of anhydrous Fe_{ox}, Fe+Co_{ox} and FeCo_{ox} is shown in Figure 2. The spectra in the full ± 4 mm/s range are included in Supporting Information, Figure S5. All three spectra could be fitted with a doublet, which is typical for iron-bearing oxalates. In Figure 2, it could be observed, that while the samples Fe_{ox} and Fe+Co_{ox} were virtually identical, the spectrum of

FeCo_{ox} experienced a slight decrease in the quadrupole splitting, from $\Delta E_Q = 1.65$ mm/s to $\Delta E_Q = 1.55$ mm/s. This change of the quadrupole splitting thus indicates the existence of the solid solution in the case of sample FeCo_{ox}. The complete list of hyperfine parameters could be found in Supporting Information, Table S1.

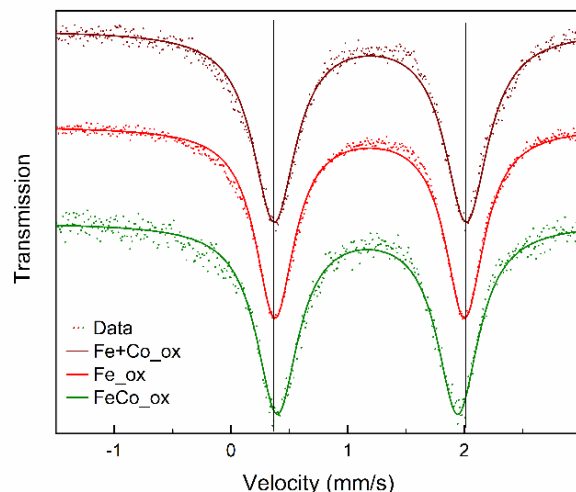


Figure 2. Comparison of transmission Mössbauer spectra of Fe_{ox}, Fe+Co_{ox} and FeCo_{ox} samples (the spectral effect was normalized).

Thirdly, the prepared oxalates were also investigated by energy-dispersive X-ray spectroscopy. To confirm the incorporation of both metals inside the single oxalate structure, mapping of elements in FeCo_{ox} and Fe+Co_{ox} samples was performed using EDX microanalysis. The individual images in Figure 3 show the occurrence of iron and cobalt in the studied samples. In contrast to the overall distribution map of Fe+Co_{ox} (Figure 3a), where places with a dominant occurrence of only one of the metal elements could be observed, the distribution map of FeCo_{ox} (Figure 3d) suggested a homogeneous occurrence of both elements. Moreover, when comparing cobalt and iron distribution maps of Fe+Co_{ox} (Figure 3b, 3c) a significant difference can be seen between them. On the other hand, the cobalt distribution map corresponds to the iron distribution map for FeCo_{ox} (Figure 3e, 3f).

In addition to EDX microanalysis, images from scanning electron microscope were obtained as well. Figure 4 shows scanning electron microscopy images of Fe+Co_{ox} and FeCo_{ox} samples. Although the preparation procedure was almost identical, it would appear that incorporation of both metals into a solid solution also influenced the particles morphology. The particles of FeCo_{ox} sample (Figure 4b) exhibited a needle-like morphology with sizes of tenths to units of μm in width and 10–20 μm in length. In the Fe+Co_{ox} sample, the objects with a rod-like morphology belonged to the Co oxalate while the larger objects with a cuboid shape belonged to the Fe oxalate. Images at higher scale (20 μm) could be found in Supporting Information, Figure S6.

FULL PAPER

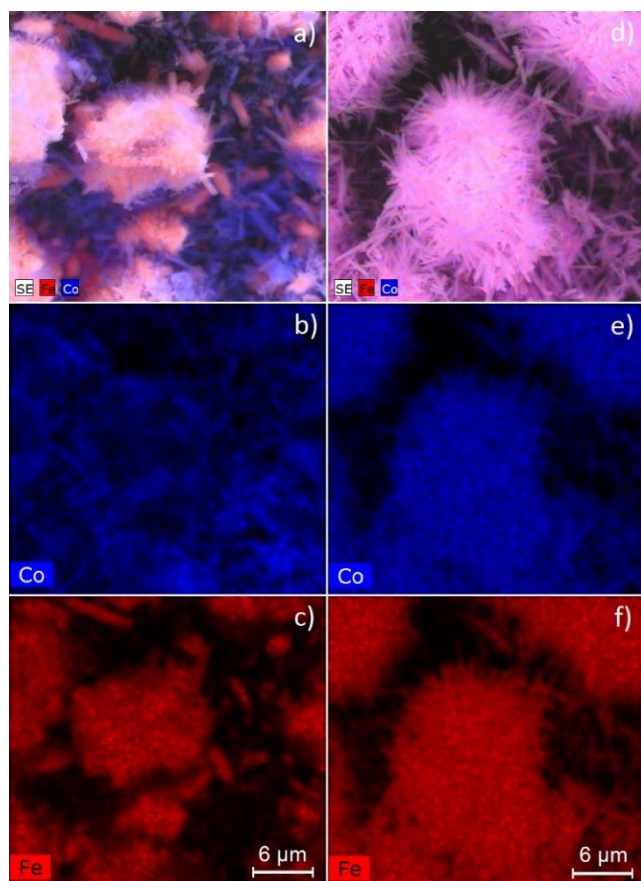


Figure 3. EDX microanalysis of Fe+Co_{ox} (a–c) and FeCo_{ox} (d–f).

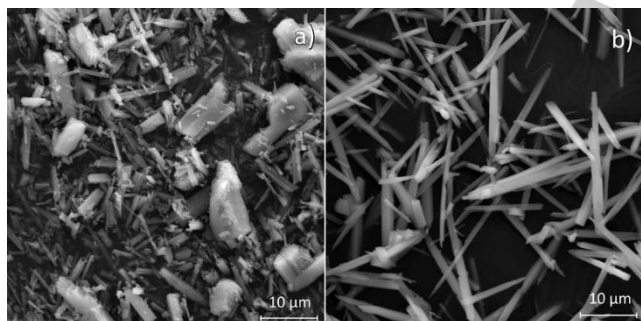


Figure 4. SEM images of samples a) Fe+Co_{ox} and b) FeCo_{ox}.

The thermal decomposition of oxalates

The thermally induced decomposition of both FeCo_{ox} and Fe+Co_{ox} samples was studied by means of in-situ XRD experiments. Transformations were observed during the heating of the samples, from 30 °C to 750 °C for the FeCo_{ox} sample and from 30 °C to 900 °C for the Fe+Co_{ox} sample. XRD patterns were measured every 10 °C. Each measurement took approximately 15–20 min during which the temperature increase was paused. The measured 2D in-situ XRD maps and selected individual XRD patterns of the calcined FeCo_{ox} and Fe+Co_{ox} samples are shown in Figure 5 and Figure 6, respectively. The phase composition at selected temperatures was obtained by Rietveld refinement of the corresponding XRD patterns.

The first transformation step in the thermal decomposition of both samples was the dehydration step, although the temperatures were slightly different. The solid solution FeCo_{ox} sample dehydrated at ≈160 °C, whereas the Fe+Co_{ox} sample lost its water at slightly higher temperature of ≈180 °C. In both cases the dehydration manifested itself as a transformation to a purely crystalline phase,^[53] see Figure 5b and Figure 6b. After the dehydration the decomposition process seems to be different in both cases.

Looking at Figure 5 (left), it could be observed that at the temperature ≈ 240 °C the diffraction peaks disappeared, and all of the material became amorphous (Figure 5c). This is in contrast with the decomposition of the Fe+Co_{ox} sample, where the diffraction peaks corresponding to Co₃O₄ could be observed (Figure 6c). Due to the lack of other diffraction peaks at this stage of the reaction, the Fe oxides are expected to be amorphous in the case of Fe+Co_{ox}. The Fe-containing material reappeared in the patterns as α-Fe₂O₃, which formed at ≈ 330 °C. On the other hand, no amount of α-Fe₂O₃ or Co₃O₄ could be found in the decomposition of the FeCo_{ox} sample (Figure 5).

The crystalline material was not formed again until the temperature reached 450 °C (Figure 5d). All the observed diffraction peaks in the respective XRD pattern could be ascribed to a spinel phase, i.e., cobalt ferrite. This single-step transformation further verified the bimetal nature of sample FeCo_{ox}. No additional peaks appeared with further heating. However, the narrowing of the diffraction peaks indicates the increasing crystallinity and particle size in the sample.

In the case of the Fe+Co_{ox} sample, a small amount of cobalt ferrite phase of about 4 % could be observed for the first time in the diffraction pattern around the temperature ≈ 640 °C. The amount of cobalt ferrite slowly increased with the rising temperature, reaching 18 % at 750 °C and 59 % at 900 °C. Around 900 °C, diffraction peaks of Co₃O₄ disappeared from the XRD patterns. In addition to hematite and cobalt ferrite a trace amount of FeO was observed at 900 °C in the XRD pattern (Figure 6g). It is evident that the temperatures as high as 900 °C were not sufficient to prepare the pure CoFe₂O₄ in the case of the physical mixture of Fe and Co oxalates.

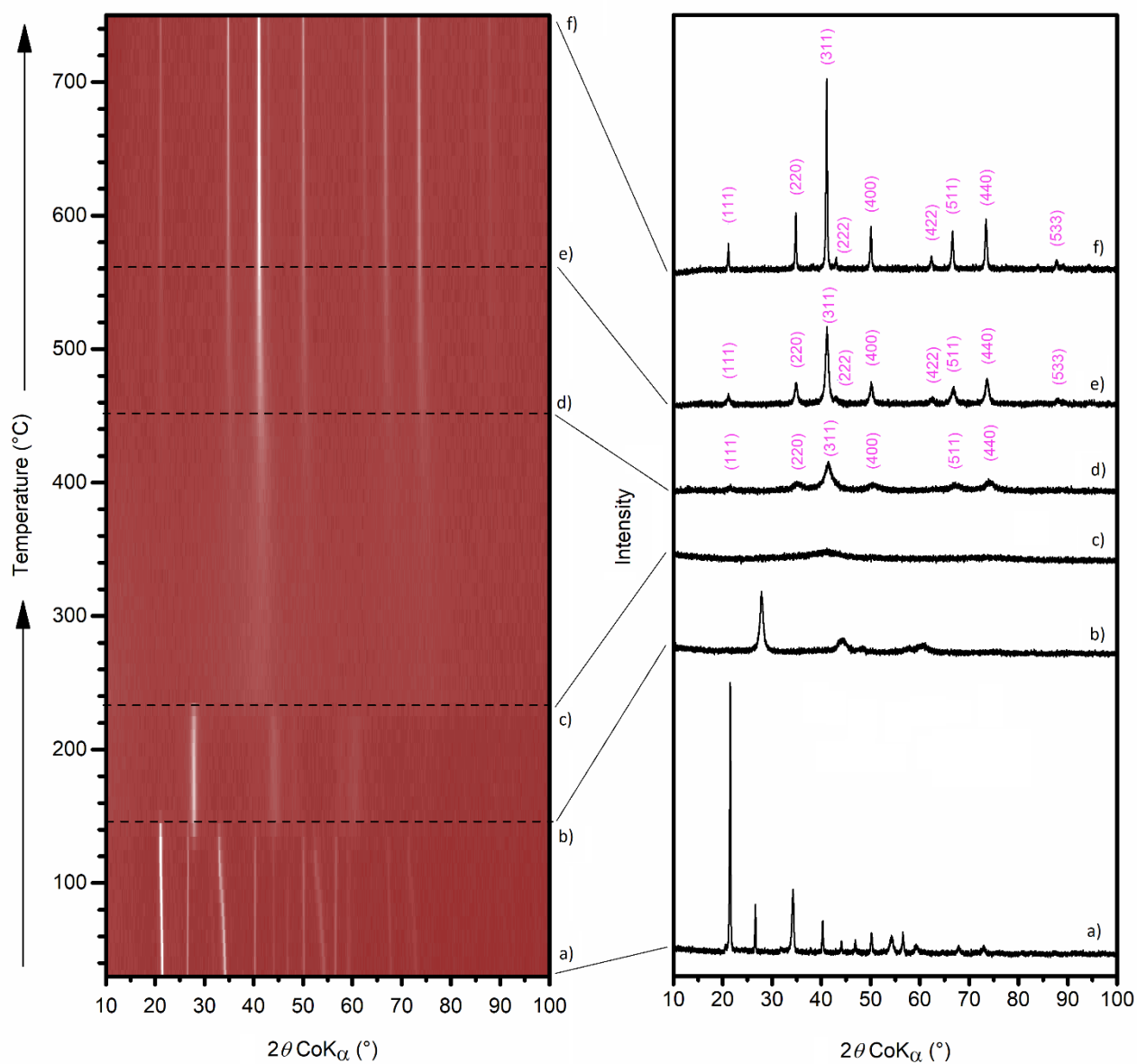


Figure 5. The 2D in-situ XRD map of sample FeCo_{ox} (left) and representative XRD patterns (right) collected at a) 30 °C, b) 160 °C, c) 240 °C, d) 450 °C, e) 560 °C, f) 750 °C. Reflections of cobalt ferrite (CoFe₂O₄) are marked in purple.

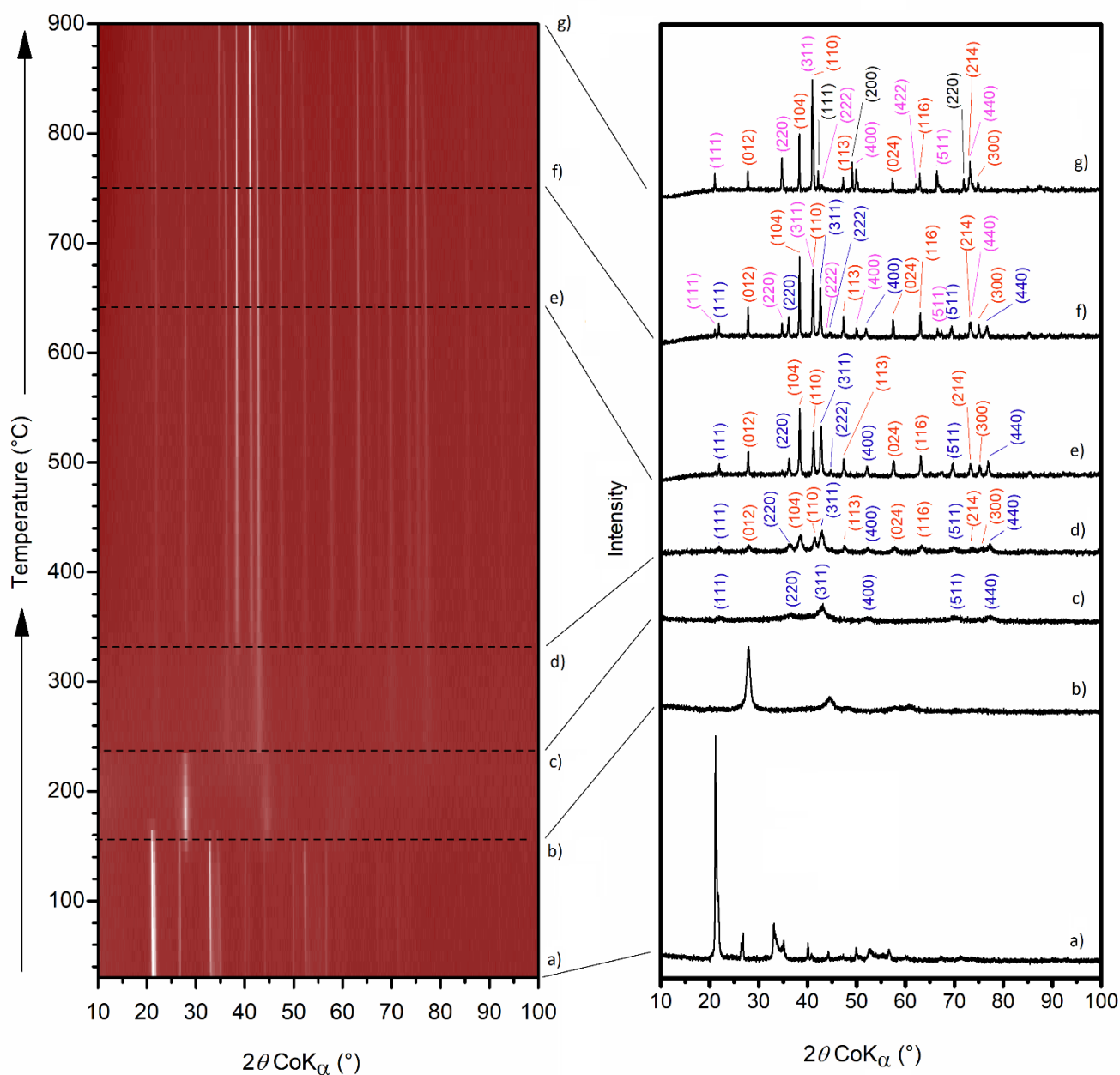


Figure 6. The 2D in-situ XRD map of sample Fe+Co_{ox} (left) and representative XRD patterns (right) collected at a) 30 °C, b) 180 °C, c) 240 °C, d) 340 °C, e) 640 °C, f) 750 °C, g) 900 °C. Reflections of cobalt ferrite (CoFe₂O₄) are marked in purple, blue are reflections of Co₃O₄, red of Fe₂O₃ and black of FeO.

Products of the thermal decomposition

Lastly, a series of mixed oxides was prepared to investigate the possibilities of controlling the physical properties of prepared particles. Parts of the FeCo_{ox} sample were separately calcinated at four different temperatures, namely at 240 °C, 450 °C, 560 °C and 1000 °C, to show the effect of a different reaction temperature. Based on these selected temperatures, the individual prepared mixed oxides were named FeCo_{ox_240}, FeCo_{ox_450}, FeCo_{ox_560} and FeCo_{ox_1000} accordingly.

Figure 7 displays a series of room temperature Mössbauer spectra obtained by measuring the calcined samples. The spectrum of FeCo_{ox_240} sample in Figure 7a contains one component, i.e. doublet. Its hyperfine parameters $\delta = 0.33$ mm/s and $\Delta E_Q = 0.83$ mm/s are typical for Fe³⁺ in a superparamagnetic state. No traces of a magnetic component could be observed. The Mössbauer spectrum together with the relevant XRD pattern (see Supporting Information, Figure S8) thus indicate the presence of superparamagnetic cobalt ferrite, although the resultant MCL (mean coherent length) is quite high (see below).

FULL PAPER

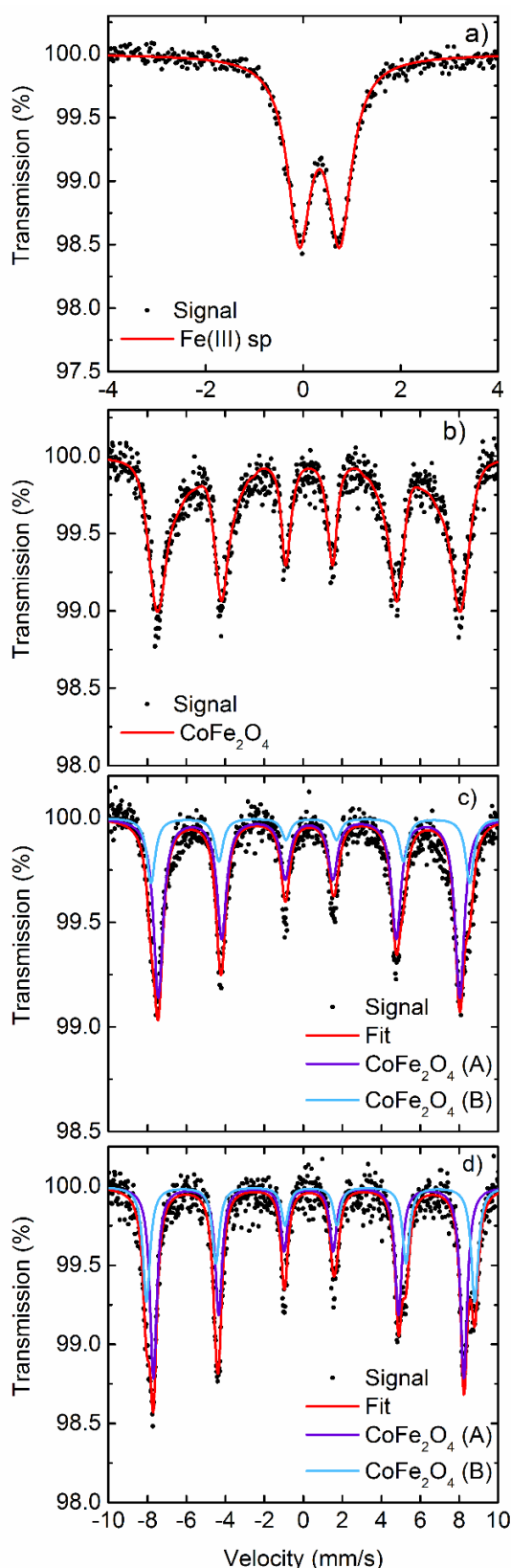


Figure 7. Mössbauer spectrum of the samples a) FeCo_ox_240, b) FeCo_ox_450, c) FeCo_ox_560, d) FeCo_ox_1000.

The sample FeCo_ox_450 already shows a magnetic ordering in the Mössbauer spectrum. The six-line spectrum shown in Figure 7b was fitted with the distribution of hyperfine magnetic fields which is shown in Supporting Information, Figure S7. The apparent relaxation state of the spectrum did not allow the differentiation of Fe³⁺ between the tetrahedral and octahedral positions.

The spectrum of FeCo_ox_560 (Figure 7c) was fitted with two sextet components representing tetrahedral (A) and octahedral (B) positions of the cobalt ferrite. The areas of the two sub-spectra were found to be in ratio A:B = 78:22. Hyperfine parameters are typical for those reported in cobalt ferrites,^[54] see Table S2 in Supporting Information.

Figure 7d shows the Mössbauer spectrum of sample FeCo_ox_1000. Further increase of calcinating temperature led to the significant change in the relative areas of the sub-spectra. The ratio A:B was found to be 61:39. Other hyperfine parameters experienced a minor change. Overall, Mössbauer spectroscopy measurements suggest the possibility to control, to a certain extent, the cation distribution of the prepared cobalt ferrite by changing the reaction temperature.

Figure 8 shows the evolution of the MCL of FeCo_ox samples calcinated at different temperatures (240 °C, 450 °C and 560 °C). The MCL values were obtained by Rietveld refinement of XRD patterns of the calcined samples (see Supporting Information, Figures S8–S11 for the fitted XRD patterns). The MCL grew with the increasing calcination temperature, from 39 nm (sample FeCo_ox_240) to 327 nm (sample FeCo_ox_560). The MCL of sample FeCo_ox_1000 is not shown as it was beyond the sensitivity limit of the Rietveld analysis.

The MCL results correlate well with the results obtained by the N₂ adsorption measurements. The adsorption isotherms can be found in Supporting Information, Figure S12-S15. Figure 9 shows the evolution of the BET area of the calcined samples. There was a significant decrease in the BET area with the increasing calcination temperature from 272 m²/g for FeCo_ox_240 to only 9 m²/g for FeCo_ox_1000.

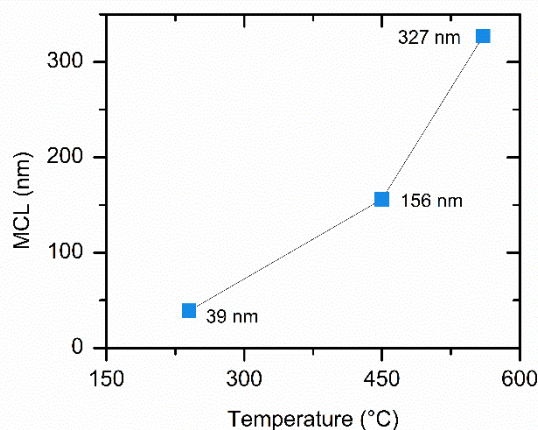


Figure 8. The evolution of MCL of the calcined FeCo_ox samples with increasing decomposition temperature.

FULL PAPER

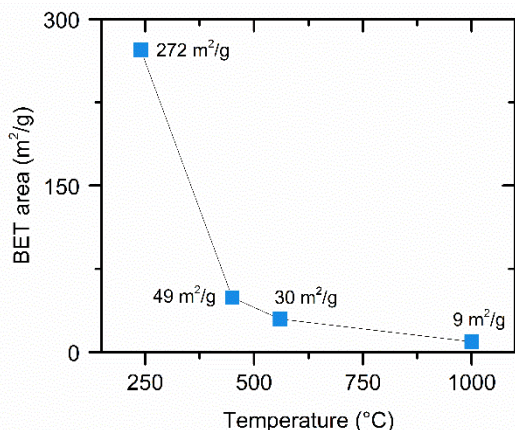


Figure 9. The evolution of the BET area of the calcined FeCo_{ox} samples with increasing decomposition temperature.

Conclusion

In this work we showed the use of a single-phase FeCo oxalate precursor for the preparation of cobalt ferrites. The bimetal nature of the FeCo oxalate sample was confirmed by the differences in the X-ray diffraction patterns, by the change in the quadrupole splitting in the transmission Mössbauer spectra of dehydrated oxalate samples and by the EDX microanalysis. Next, the thermal decomposition of the prepared samples, i.e. the mechanical mixture of Fe and Co oxalates and the FeCo bimetal oxalate, was studied by in-situ XRD. The observed differences between the corresponding reaction pathways of the two samples clearly show the advantages of the genuine solid solution of oxalates, such as the formation of cobalt ferrite at the relatively low temperature. The last part of the study is devoted to the ex-situ characterization of products that are formed during the thermal decomposition of FeCo bimetal oxalate. The results show that in the case of the genuine FeCo bimetal oxalate the cobalt ferrite is the sole product of the thermal decomposition. Furthermore, the results demonstrate the possibility to control the physical and chemical parameters of the powdered cobalt ferrites by changing the reaction temperatures. The differences in the cation distribution and magnetic properties of the calcined samples were observed by Mössbauer spectroscopy, while the evolution of MCL and BET area were analysed by XRD and N₂ adsorption, respectively. The calcination of the FeCo oxalate at 240 °C for 2 h led to the formation of cobalt ferrite nano-powder with a very high BET area (272 m²/g) and superparamagnetic properties. Although, the FeCo oxalate system is used as an example, the systematic approach, i.e. the verification of the precursor, analysis of the thermal decomposition and finally the successful preparation of ferrites used in this work, should apply for other first-row transition metals as well.

Experimental Section

Chemicals

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

Synthesis of bimetal oxalate by co-precipitation

The cation solution was prepared by dissolving 10.45 mmol of iron precursor and 5.22 mmol of cobalt precursor in 50 ml of deionised water. Separately, 23.5 mmol of oxalic acid was dissolved in 50 ml of deionised water. The cation solution was then dropwise added into the prepared solution of oxalic acid with constant stirring. The mixing process took approximately 1.5 h. After mixing, the precipitate was filtered, washed several times with ethyl alcohol and deionised water and left to dry in vacuum.

Synthesis by mechanical mixing of two simple oxalates

In this case, two oxalates were prepared separately. Iron(II) oxalate was prepared by dissolving 15.67 mmol of iron precursor in 50 ml of deionised water. The cation solution was then dropwise added into a prepared solution of 23.5 mmol oxalic acid in 50 ml of deionised water with constant stirring. The mixing process took approximately 1.5 h. Similarly to the preparation of the bimetal oxalate, the precipitate was filtered, washed several times with ethyl alcohol and deionised water and left to dry in vacuum. The preparation of cobalt(II) oxalate proceeded in the same way; the iron (II) chloride was switched for cobalt (II) chloride. The prepared powders were mechanically mixed in molar ratio 2:1 (Fe:Co), which is typical for spinel ferrites.

Synthesis of cobalt ferrites

Mixed oxides as thermal decomposition products were prepared ex-situ by calcination of FeCo_{ox} sample for 2 hours in a laboratory furnace (LAC LE/05 with HP40 controller) at 240 °C, 450 °C, 560 °C and 1000 °C (reached with heating rate 2 °C/min), based on the in-situ XRD data. During the calcination process the oxalate precursor was spread into a thin layer inside the ceramic crucible.

Characterization techniques

X-ray diffraction patterns of the prepared samples were obtained using a Bruker D8 ADVANCE diffractometer with Bragg-Brentano parafocusing geometry, equipped with LYNXEYE position sensitive detector and X-ray tube utilizing Co K α radiation. The 0.6 mm divergence slit and 2.5 ° axial Soller slits were inserted into the primary beam path, whereas Fe K β filter and 2.5 ° axial Soller slits were implemented to the secondary beam path. All diffraction patterns were acquired over the 2 θ range of 10–100 ° with a scan step of 0.02 °. The measured patterns were analysed with MAUD program.^[55,56]

The thermal decomposition of the FeCo oxalate bimetallic sample was monitored by in-situ XRD using an XRK 900 in-situ XRD chamber (Anton Paar) with a constant flow of synthetic air. The co-precipitated bimetallic sample was heated between 30 °C and 750 °C and the sample of mechanical mixture between 30 °C and 900 °C. In both cases the diffraction patterns were collected after every 10 °C step. Each pattern was measured for 15–20 minutes at the respective temperature.

The morphology of prepared metal oxalates and samples after thermal decomposition was studied using scanning electron microscope VEGA3 LMU equipped with Everhart-Thornley type secondary electron detector (Tescan). The accelerating voltage was set to 20 kV. SEM observations were done after depositing of a 20 nm Ag layer on the samples using a sputtering device QT 150T ES (Quorum Technologies). The Energy Dispersive X-Ray analysis (EDX) spectra and maps were obtained by using additional Si(Li) XFlash 410 EDX detector (Bruker).

⁵⁷Fe Mössbauer spectra of iron containing samples were collected in transmission mode at room temperature using OLTWINS dual spectrometer developed at Palacký University Olomouc, Czech Republic^[57]. A radiation source ⁵⁷Co embedded in rhodium matrix was used and the spectra were processed using MossWinn 4.0 software^[58]. All the isomer shifts were given with respect to metallic α -Fe at room temperature.

The Autosorb iQ adsorption analyzer from Quantachrome Instruments Anton Paar was used to measure the N₂ adsorption-desorption isotherm of the calcined samples. The BET area of the calcined sample was calculated according to the Brunauer-Emmett-Teller model. The BET range of adsorption points was determined with Roquerol's rule. Prior to the measurements the samples were outgassed for 12 h at room temperature.

Acknowledgements

FULL PAPER

The authors gratefully acknowledge the financial support from the internal IGA grant of Palacký University (IGA_PrF_2022_003). The authors would like to thank Vít Procházka for his help with XRD measurements and also Tomáš Ingr for his help with SEM/EDX measurements.

Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest.

Keywords: Fe/Co oxalates • solid solution • structural analysis • in-situ XRD • Mössbauer spectroscopy

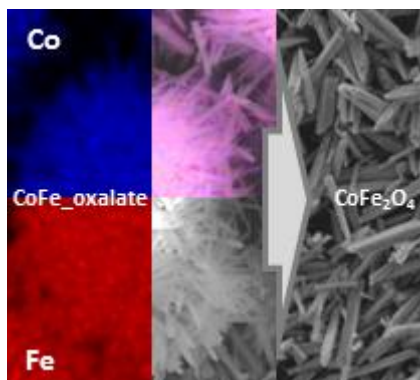
- [1] A. Goldman, *Modern Ferrite Technology (Second Edition)*, **2006**.
- [2] J. Rawat, S. Rana, R. Srivastava, R. D. K. Misra, *Mater. Sci. Eng. C* **2007**, *27*, 540–545.
- [3] P. Chavan, L. R. Naik, P. B. Belavi, G. Chavan, C. K. Ramesha, R. K. Kotnala, *J. Electron. Mater.* **2017**, *46*, 188–198.
- [4] M. H. Dhaou, S. Hcini, A. Mallah, M. L. Bouazizi, A. Jemni, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **2017**, *123*, 1–9.
- [5] J. L. Xie, M. Han, L. Chen, R. Kuang, L. Deng, *J. Magn. Mater.* **2007**, *314*, 37–42.
- [6] A. Ghasemi, M. Mousavinia, *Ceram. Int.* **2014**, *40*, 2825–2834.
- [7] S. B. Narang, K. Pubby, *J. Magn. Mater.* **2021**, *519*.
- [8] L. Chen, H. Dai, Y. Shen, J. Bai, *J. Alloys Compd.* **2010**, *491*, 33–38.
- [9] H. J. Zhang, L. Z. Liu, X. R. Zhang, S. Zhang, F. N. Meng, *J. Alloys Compd.* **2019**, *788*, 1103–1112.
- [10] A. Šutka, K. A. Gross, *Sensors Actuators, B Chem.* **2016**, *222*, 95–105.
- [11] L. John Berchmans, R. Kalai Selvan, C. O. Augustin, *Mater. Lett.* **2004**, *58*, 1928–1933.
- [12] E. Olsen, J. Thonstad, *J. Appl. Electrochem.* **1999**, *29*, 293–299.
- [13] Z. Zhang, Y. Wang, Q. Tan, Z. Zhong, F. Su, *J. Colloid Interface Sci.* **2013**, *398*, 185–192.
- [14] C. G. Ramankutty, S. Sugunan, *Appl. Catal. A Gen.* **2001**, *218*, 39–51.
- [15] Y. Shen, Y. Wu, H. Xu, J. Fu, X. Li, Q. Zhao, Y. Hou, *Mater. Res. Bull.* **2013**, *48*, 4216–4222.
- [16] Z. Bielan, S. Dudziak, A. Kubiak, E. Kowalska, *Appl. Sci.* **2021**, *11*, 10160.
- [17] B. I. Kharisov, H. V. R. Dias, O. V. Kharissova, *Arab. J. Chem.* **2019**, *12*, 1234–1246.
- [18] 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.
- [19] Z. K. Heiba, M. B. Mohamed, H. H. Hamdeh, M. A. Ahmed, *J. Alloys Compd.* **2015**, *618*, 755–760.
- [20] A. R. West, *Solid State Chemistry and Its Applications*, **1985**.
- [21] R. S. Yadav, I. Kuřitka, J. Vilcakova, J. Havlica, J. Masilko, L. Kalina, J. Tkacz, J. Švec, V. Enev, M. Hajdúchová, *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* **2017**, *8*, 045002.
- [22] M. Sedlář, V. Matějec, T. Grygar, J. Kadlecová, *Ceram. Int.* **2000**, *26*, 507–512.
- [23] N. Dong, F. He, J. Xin, Q. Wang, Z. Lei, B. Su, *Mater. Lett.* **2015**, *141*, 238–241.
- [24] C. Bin Chen, F. Zhang, C. X. Li, J. Y. Lu, S. Cui, H. Q. Liu, W. W. Li, *RSC Adv.* **2017**, *7*, 55020–55025.
- [25] S. Gyergyek, M. Drofenik, D. Makovec, *Mater. Chem. Phys.* **2012**, *133*, 515–522.
- [26] F. Zhang, R. L. Su, L. Z. Shi, Y. Liu, Y. N. Chen, Z. J. Wang, *Adv. Mater. Res.* **2013**, *821–822*, 1358–1361.
- [27] D. S. Mathew, R. S. Juang, *Chem. Eng. J.* **2007**, *129*, 51–65.
- [28] G. Shemer, E. Tirosh, T. Livneh, G. Markovich, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 14334–14338.
- [29] T. Hyeon, Y. Chung, J. Park, S. S. Lee, Y. W. Kim, B. H. Park, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 6831–6833.
- [30] N. Millot, S. Le Gallet, D. Aymes, F. Bernard, Y. Grin, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2007**, *27*, 921–926.
- [31] P. Ren, J. Zhang, H. Deng, *J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed.* **2009**, *24*, 927–930.
- [32] P. A. Vinosha, A. Manikandan, R. Ragu, A. Dinesh, K. Thanrasu, Y. Slimani, A. Baykal, B. Xavier, *J. Alloys Compd.* **2021**, *857*, 157517.
- [33] W. J. Schuele, *J. Phys. Chem.* **1959**, *63*, 83–86.
- [34] Y. Il Kim, D. Kim, C. S. Lee, *Phys. B Condens. Matter* **2003**, *337*, 42–51.
- [35] D. Dollimore, D. L. Griffiths, *J. Therm. Anal.* **1970**, *2*, 229–250.
- [36] M. Abboudi, M. Messali, N. Kadiri, A. Ben Ali, E. Moran, *Synth. React. Inorganic, Met. Nano-Metal Chem.* **2011**, *41*, 683–688.
- [37] 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.
- [38] E. Lamprecht, G. M. Watkins, M. E. Brown, *Thermochim. Acta* **2006**, *446*, 91–100.
- [39] M. A. Gabal, A. A. El-Bellhi, H. H. El-Bahnasawy, *Mater. Chem. Phys.* **2003**, *81*, 174–182.
- [40] 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.
- [41] T. Ahmad, K. V. Ramanujachary, S. E. Lofland, A. K. Ganguli, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 3406–3410.
- [42] W. Zhou, K. Tang, S. Zeng, Y. Qi, *Nanotechnology* **2008**, *19*, 065602.
- [43] C. Gregor, M. Hermanek, D. Jancik, J. Pechousek, J. Filip, J. Hrbac, R. Zboril, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 2343–2351.
- [44] L. Guo, H. Arafune, N. Teramae, *Langmuir* **2013**, *29*, 4404–4412.
- [45] N. D. Chaudhari, R. C. Kambale, D. N. Bhosale, S. S. Suryavanshi, S. R. Sawant, *J. Magn. Mater.* **2010**, *322*, 1999–2005.
- [46] P. P. Sarangi, S. R. Vadera, M. K. Patra, N. N. Ghosh, *Powder Technol.* **2010**, *203*, 348–353.
- [47] M. Gabal, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **2016**, *13*, 763–772.

FULL PAPER

- [48] M. A. Gabal, A. Y. Obaid, M. Abdel Salam, W. A. Bayoumy, *Mater. Res. Bull.* **2014**, *60*, 433–440.
- [49] M. A. Gabal, Y. M. Al Angari, F. A. Al-Agel, *J. Mol. Struct.* **2013**, *1035*, 341–347.
- [50] 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.
- [51] R. Deyrieux, A. Peneloux, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1969**, *8*, 2675–2681.
- [52] M. Devillers, J. Ladrière, D. Apers, *Inorganica Chim. Acta* **1987**, *126*, 71–77.
- [53] N. Koga, Y. Sato, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 141–151.
- [54] Z. P. Niu, Y. Wang, F. S. Li, *Phys. Status Solidi Basic Res.* **2010**, *247*, 198–201.
- [55] L. Lutterotti, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **2010**, *268*, 334–340.
- [56] “MAUD: Materials Analysis Using Diffraction,” can be found under <http://maud.radiographema.eu/>, **2021**.
- [57] P. Novak, A. Stejskal, J. Kopp, V. Prochazka, V. Vrba, “OLTWINS,” can be found under <http://oltwins.upol.cz/>, **2021**.
- [58] Z. Klencsár, E. Kuzmann, a Vértes, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1996**, *210*, 105–118.

FULL PAPER

Entry for the Table of Contents



We report the benefits of single-phase oxalate precursors for the preparation of spinel ferrites by thermal decomposition. Various characterization techniques are employed to study the bimetallic nature of the oxalate precursor. The thermal decomposition of the bimetallic oxalate is investigated using in-situ XRD. The products of decomposition are further examined by Mössbauer spectroscopy, XRD and N_2 adsorption.