

Univerzita Palackého v Olomouci

Přírodovědecká fakulta

Katedra experimentální fyziky



## **BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

### **Koprecipitace bimetalových šťavelanů**

Autor:	Soňa Lisníková
Vedoucí práce:	Mgr. Petr Novák, Ph.D.
Studijní obor:	Nanotechnologie
Forma studia:	Prezenční
Rok:	2020

## Prohlášení

Prohlašuji, že jsem předloženou bakalářskou 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. Také za pomoc při experimentální realizaci práce a mnoho hodin strávených v laboratoři. Dále bych ráda poděkovala konzultantovi Mgr. Josefu Koppovi za časté konzultace a snímky ze SEM a EDX, stejně tak i panu Mgr. Milanu Vůjtkovi, Ph.D., za snímky ze SEM a EDX a panu doc. Mgr. Vítu Procházkovi, Ph.D., za XRD záznamy.

## **Bibliografická identifikace:**

Jméno a příjmení autora:	Soňa Lisníková
Název práce:	Koprecipitace bimetalových šťavelanů
Typ práce:	Bakalářská
Pracoviště:	Katedra experimentální fyziky
Vedoucí práce:	Mgr. Petr Novák, Ph.D.
Rok obhajoby práce:	2020
Počet stran:	57
Počet příloh:	2
Jazyk:	Český

### **Abstrakt:**

Bakalářská práce je zaměřena na problematiku přípravy bimetalových šťavelanů koprecipitační metodou. Tato metoda umožňuje chemickou cestou připravit šťavelany, které budou ve své struktuře obsahovat dva různé kovy. V teoretické části jsou popsány metody přípravy šťavelanů se zaměřením na některé z faktorů, které mohou průběh syntézy ovlivnit. Cílem praktické části práce je experimentální příprava těchto materiálů se zaměřením na optimalizaci přípravy za účelem dosažení maximální provázanosti obou kovů v rámci jedné struktury. Výsledkem práce jsou připravené bimetalové šťavelany, které ve své struktuře obsahují železo a druhý kov M, kde M může být kobalt, měď, mangan, nikl nebo zinek. Provázanost obou kovů v rámci struktury šťavelanu se podařilo potvrdit pomocí záznamů z rentgenové práškové difrakce a snímků z mikroanalýzy EDX.

**Klíčová slova:** Bimetalové šťavelany, šťavelan železnatý, koprecipitace, rentgenová prášková difrakce (XRD)

## **Bibliographical identification:**

Author's first name and surname: Soňa Lisníková

Title: Coprecipitation of bimetal oxalates

Type of thesis: Bachelor

Department: Department of Experimental Physics

Supervisor: Mgr. Petr Novák, Ph.D.

Year of presentation: 2020

Number of pages: 57

Number of appendices: 2

Language: Czech

### **Abstract:**

The bachelor's thesis is focused on preparation of bimetal oxalates by the coprecipitation method. This method enables preparation of oxalates by a wet-chemistry synthesis route, containing two different metals in their structure. The theoretical part describes methods of oxalates preparation, focusing on select factors that may affect the course of synthesis. The practical part aims at experimental preparation of these materials, with a focus on preparation optimization to achieve maximum cohesion between the two metals within a single structure. As the result of this thesis, bimetal oxalates are prepared, containing iron and the second metal M in their structure, where M can be cobalt, copper, manganese, nickel or zinc. The cohesion of the two metals within the structure of oxalate was confirmed using by Powder X-ray diffractograms and images from the EDX.

Keywords: Bimetal oxalates, ferrous oxalate, coprecipitation, Powder X-ray diffraction (XRD)

# Obsah

Úvod .....	8
1 Šťavelany .....	9
1.1 Příprava šťavelanů .....	9
1.2 Šťavelany dvojmocných kovů .....	10
1.2.1 Šťavelan železnatý .....	10
1.2.2 Šťavelan manganatý .....	11
1.2.3 Šťavelan nikelnatý .....	11
1.2.4 Šťavelan měďnatý .....	12
1.2.5 Šťavelan kobaltnatý .....	12
1.2.6 Šťavelan zinečnatý .....	13
2 Bimetalové šťavelany .....	14
2.1 Metody přípravy .....	14
2.1.1 Vliv pH .....	14
2.1.2 Vliv teploty .....	15
2.1.3 Způsob průběhu reakce .....	15
2.2 Využití .....	16
3 Experimentální část .....	17
3.1 Metody charakterizace .....	17
3.1.1 Mössbauerova spektroskopie .....	17
3.1.2 Rentgenová prášková difrakce .....	20
3.1.3 Skenovací elektronová mikroskopie a mikroanalýza EDX .....	22
3.2 Použité chemikálie .....	24
4 Výsledky a diskuze .....	25
4.1 Příprava vzorků .....	25
4.1.1 Příprava vzorků bimetalových šťavelanů .....	25
4.1.2 Příprava referenčních vzorků šťavelanů .....	27
4.2 Charakterizace vzorků .....	28
4.2.1 Šťavelan železnatý .....	29
4.2.2 Šťavelan kobaltnato-železnatý .....	30
4.2.3 Šťavelan měďnato-železnatý .....	33
4.2.4 Šťavelan manganato-železnatý .....	36
4.2.5 Šťavelan nikelnato-železnatý .....	39
4.2.6 Šťavelan zinečnato-železnatý .....	41
4.2.7 Hyperjemné parametry vzorků .....	43

Závěr .....	45
Seznam použitých symbolů a zkratk .....	46
Seznam použitých zdrojů.....	47
Příloha 1 .....	51
Příloha 2.....	52

## Úvod

Předkládaná práce je zaměřena na chemickou metodu přípravy bimetalových šťavelanů. Šťavelany jsou chemické sloučeniny, které se řadí mezi funkční deriváty kyseliny šťavelové. Vznikají nahrazením obou vodíků ve struktuře kyseliny kovem. V případě, kdy jsou vodíky nahrazeny dvěma různými kovy, se jedná o bimetalové šťavelany.

Bakalářská práce si v teoretické části klade za cíl seznámit se s problematikou přípravy bimetalových šťavelanů koprecipitační metodou. Tato metoda umožňuje srážení bimetalových vzorků v roztoku kyseliny šťavelové bez nutnosti zajištění speciálních podmínek.

Cílem praktické části práce je experimentální příprava těchto materiálů se zaměřením na optimalizaci přípravy za účelem dosažení maximální provázanosti obou kovů v rámci jedné struktury. Připravené bimetalové vzorky obsahují ve své struktuře vždy železo a druhým kovem je kobalt, měď, mangan, nikl nebo zinek. Pro možnost srovnání při vyhodnocení vzorků jsou připraveny také šťavelany obsahující ve struktuře pouze jeden z uvedených kovů.

Pro potvrzení provázanosti obou kovů ve struktuře šťavelanu jsou připravené bimetalové vzorky analyzovány pomocí vybraných měřících technik. Zejména se jedná o rentgenovou práškovou difrakci a mikroanalýzu EDX. Pro další charakterizaci vzorku je použita také skenovací elektronová mikroskopie a Mössbauerova spektroskopie.



# 1 Šťavelany

Chemické sloučeniny známé jako šťavelany neboli oxaláty (ethandioáty) jsou soli kyseliny šťavelové (ethandiové), jejíž vzorec je  $(\text{COOH})_2$ . Kyselina šťavelová je nejjednodušší z dikarboxylových kyselin a patří mezi silné organické kyseliny. Reakcí prakticky se všemi známými oxidy (popřípadě zásadami) kovů může vytvářet velké množství různých typů solí a komplexních sloučenin [1].

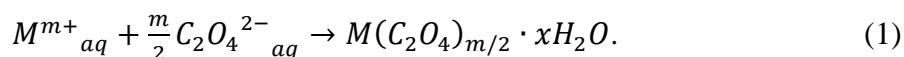
Téměř všechny jednoduché šťavelany jsou krystalické pevné látky nebo amorfní prášky, které mohou mít různé barvy v závislosti na kationtu daného kovu.

V přírodě se nejčastěji setkáváme se šťavelanem vápenatým, který se vyskytuje v mořských a jezerních sedimentech, hydrotermálních žilách a lignitu. S dalšími šťavelany kovů obsahujícími železo, měď, mangan nebo některé lanthanoidové kationty se setkáváme jen vzácně. Výjimečně se můžeme setkat s jednoklonnou krystalovou strukturou šťavelanu železnatého v minerálu humboldtinu [1].

## 1.1 Příprava šťavelanů

Šťavelany vznikají nahrazením obou atomů vodíku ve sloučenině kyseliny šťavelové nejčastěji kovem, popřípadě kovy, pak můžeme mluvit o bimetalových šťavelanech. Obecný vzorec šťavelanového iontu je tedy  $(\text{COO})_2^{2-}$ . Podle toho, jakým kovem byly atomy vodíku v kyselině nahrazeny, můžeme šťavelany rozdělit na jednoduché, ty mají mezi kyslíkem a kovem kovalentní vazbu, a komplexní, které obsahují i koordinačně – kovalentní vazby. Většina kovů může tvořit jak jednoduché, tak i komplexní šťavelany, a to z důvodu koordinačních vlastností bidentátního oxalátového iontu. Existují však kovy, jako je titan, wolfram, molybden a další, které tvoří obvykle pouze komplexní šťavelany. Na druhé straně pak jsou šťavelany alkalických kovů, které naopak vytváří pouze jednoduché šťavelany [2].

Vzhledem k tomu, že většina jednoduchých šťavelanů je nerozpustná ve vodě s výjimkou šťavelanů alkalických kovů, se šťavelany obecně připravují precipitačními reakcemi následujícího typu:



U šťavelanů dvojmocných kovů se hodnoty konstant rozpustnosti nachází v rozmezí od  $10^{-5}$  do  $10^{-15}$ . Mimo to jsou všechny šťavelany rozpustné v kyselinách [2].

## 1.2 Šťavelany dvojmocných kovů

Dihydráty kovových šťavelanů s obecným vzorcem  $M^{II}(C_2O_4) \cdot 2H_2O$ , kde  $M^{II}$  může být buď Mg, Fe, Co nebo Ni, mohou vytvářet dvě základní struktury, kterými jsou jednoklonné neboli  $\alpha$ -šťavelany a ortorombické  $\beta$ -šťavelany. Šťavelan zinečnatý se vyskytuje pouze v jednoklonné  $\alpha$ -struktura, zatímco v případě šťavelanu manganatého jsou známy kromě  $\alpha$ -struktury také  $\gamma$ - $Mn(C_2O_4) \cdot 2H_2O$  a  $Mn(C_2O_4) \cdot 3H_2O$  [1]. Ve všech komplexech, které jsou tvořeny šťavelany s jednoklonnou  $\alpha$ -strukturou, vytváří kovové kationty a oxalátové skupiny uspořádání s nekonečným řetězcem, přičemž oxalát působí jako tetradentátový ligand [3]. Tyto ligandy se vážou čtyřmi donorovými atomy na centrální atom a vytváří koordinační komplex. Ukazuje se, že dihydráty šťavelanů s ortorombickou krystalovou mřížkou jsou stabilnějšími modifikacemi než ty s jednoklonnou strukturou [4].

Obecně jsou šťavelany kovů barevné krystalické látky, které jsou vhodnými prekurzory pro přípravu oxidů kovů termickým rozkladem. Touto metodou je možné připravit různé formy oxidů, jak čisté, tak i směsi [5].

### 1.2.1 Šťavelan železnatý

Šťavelan železnatý je žlutá krystalická látka bez zápachu, nerozpustná ve vodě. Obě struktury šťavelanu železnatého je možné připravit precipitační reakcí roztoku železnatých solí s kyselinou šťavelovou. Angermann a Töpfer [6] dokázali připravit obě struktury za použití rozdílných teplot při reakci, přičemž  $\alpha$ -šťavelan vzniká při 90 °C a  $\beta$ -šťavelan při pokojové teplotě.

Zahříváním šťavelanu železnatého mohou vznikat různé druhy oxidů železa, avšak morfologie a struktura částic zůstává zachována. Jednostupňovým termickým rozkladem  $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$  je možné získat  $\alpha$ - $Fe_2O_3$ ,  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  nebo  $Fe_3O_4$  v závislosti na podmínkách reakce. Zhou a kol. [7] získali  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  zahříváním prekurzoru při teplotě 400 °C po dobu dvou hodin v atmosféře dusíku, za stejné teploty ale na vzduchu  $\alpha$ - $Fe_2O_3$ . Pro přípravu  $Fe_3O_4$  utěsnili prekurzor do křemenné trubice se 4 ml vzduchu, kterou pak zahřívají opět na teplotu 400 °C po dobu 2 h. Tyto oxidy železa mají široké

uplatnění,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnetit) se využívá v oblasti ukládání informací, v medicíně nebo jako katalyzátor některých chemických reakcí [5].

### 1.2.2 Šťavelan manganatý

Dihydrát šťavelanu manganatého byl objeven jako sekundární minerál spojovaný s různými rudami. Tento minerál byl pojmenovaný lindbergit. Přírodní trihydrát šťavelanu manganatého můžeme nalézt v malých krystalech křemene, spojených s braunitem a dalšími minerály manganu [3]. Rozdíl v přípravě dihydrátu a trihydrátu spočívá v různé teplotě roztoku. Trihydráty vznikají při srážení manganatých solí v rozpustném šťavelanu nebo v kyselině šťavelové za nižší teploty ( $t < 20\text{ }^\circ\text{C}$ ), protože už při pokojové teplotě dochází k pomalé přeměně na dihydráty. Při zvýšení teploty je transformace rychlejší. Tato transformace je doprovázena barevnou změnou, kdy se růžový trihydrát mění na bílý dihydrát [4].

Tepelnou dekompozicí šťavelanu manganatého při různých teplotách můžeme získat oxidy manganu v různých oxidačních stavech (II, III, IV) [8]. Běžně známé oxidy manganu  $\text{MnO}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  a  $\text{MnO}_2$  mají široké uplatnění, např. jako katalyzátory nebo součásti dobíjecích baterií. Ahmad a kol. [8] použili při přípravě oxidů manganu jako prekurzor šťavelan manganatý, ze kterého při zahřívání na vzduchu při  $450\text{ }^\circ\text{C}$  po dobu 6 hodin získali čistý  $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ .  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  se využívá jako katalyzátor pro odstranění oxidu uhelnatého a oxidů dusíku z odpadních plynů a také jako složka pro ukládání kyslíku. Když byl prekurzor zahříván v atmosféře dusíku při  $500\text{ }^\circ\text{C}$  8 hodin, vznikal jednofázový  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , který katalyzuje např. oxidaci metanu nebo selektivní redukci nitrobenzenu [9]. Čistý  $\text{MnO}$  byl získán zahříváním křemenné trubice, do které byl utěsněn prekurzor při tlaku 1025 Torr, při teplotě  $500\text{ }^\circ\text{C}$  po dobu 12 hodin. Tento oxid poskytuje modelový systém pro teoretické studium elektronických a magnetických vlastností oxidů s tzv. „rock-salt“ strukturou [8].

### 1.2.3 Šťavelan nikelnatý

Dalším šťavelanem využívaným jako vhodný prekurzor pro přípravu čistých oxidů kovů je šťavelan nikelnatý. Jedná se o světle modrou krystalickou látku, kterou je možné připravit stejně jako ostatní šťavelany, a to srážením nikelnatých solí v kyselině šťavelové. Jinou metodu přípravy vyzkoušeli Jung a kol. [10], kdy v kyselině šťavelové rozpouštěli přímo nikl. To vedlo ke vzniku volných niklových iontů v roztoku, které

poté reagovaly s oxalátovými ionty, a docházelo tak ke vzniku komplexu šťavelanu nikelnatého. Zjistili, že se nikl lépe rozpouští při zvýšené koncentraci iontů  $H^+$  a  $OH^-$ , a proto je výhodnější přidání vody do reakce.

Ze šťavelanu nikelnatého je možné tepelným rozkladem za relativně nízké teploty (okolo 300 °C až 340 °C) připravit čistý oxid nikelnatý NiO [9], který je velmi důležitým materiálem používaným ve fotochemických solárních článkách, elektrochromních sklech nebo jako elektrochemický katalyzátor [11]. V přírodě se NiO vyskytuje ve formě minerálu bunsenitu s kubickou tzv. „rock-salt“ strukturou [9].

#### 1.2.4 Šťavelan měďnatý

Šťavelan měďnatý má neobvyklý antiferomagnetický charakter, který pravděpodobně souvisí s jeho polymerní strukturou. Tato struktura je popisována jako páska  $Cu(C_2O_4)Cu(C_2O_4)$ , kdy každý atom mědi je vázán se čtyřmi atomy kyslíku ve stejném pásku a jedním atomem kyslíku z horního a jedním atomem kyslíku z dolního pásku. Šťavelan měďnatý je světle modrá krystalická látka, kterou můžeme díky precipitačním reakcím za různých podmínek připravit v různých velikostech a morfologiích. Reakcí dusičnanu měďnatého se šťavelanem sodným připravili Bowen a kol. [12] shluky malých krystalů šťavelanu měďnatého v morfologii podobající se polštářkům nebo ve formě nanotyčinek.

Rovněž šťavelan měďnatý má široké uplatnění v průmyslu. Jednak se používá jako anorganické modré barvivo na keramiku, ale je také vhodným prekurzorem pro přípravu částic CuO a Cu. Z nanostrukturovaného CuO, který je možné připravit tepelnou dekompozicí šťavelanu měďnatého, se vyrábí modré, červené a zelené glazury na keramiku, magnetická paměťová média, polovodiče typu p nebo suché článkové baterie. Dále je oxid měďnatý využíván jako heterogenní katalyzátor v mnoha důležitých chemických procesech, jako je degradace oxidu dusného nebo oxidace oxidu uhelnatého [13].

#### 1.2.5 Šťavelan kobaltnatý

Jedním z vhodných pevných prekurzorů pro přípravu oxidů tepelnou dekompozicí je také šťavelan kobaltnatý. Reakcí kobaltnatých solí s kyselinou šťavelovou dochází ke vzniku ortorombického dihydrátu šťavelanu kobaltnatého. Jedná se o světle růžový prášek s dobrou strukturální stabilitou a nízkou toxicitou, jehož příprava je poměrně

nenáročná a levná [14], [15]. Kromě dihydrátu je možné připravit i tetrahydrát šťavelanu kobaltnatého, k jehož vzniku dochází při teplotě 10 °C nebo méně. Tetrahydrát lze poznat podle jeho šedorůžové barvy. Při pokojové teplotě dochází k postupné přeměně na dihydrát. S rostoucí teplotou do 60 °C roste rychlost této přeměny [16].

Oxidy kobaltu patří mezi významné oxidy přechodných kovů díky jejich širokému spektru využití. Můžeme je získat tepelným rozkladem šťavelanu kobaltnatého za různých podmínek a při různých teplotách. Například Ahmed a kol. [14] připravili nanočástice  $\text{Co}_3\text{O}_4$  zahříváním oxalátového prekurzoru při teplotě 500 °C na vzduchu po dobu 12 h. Tyto oxidy se využívají jako senzory plynů, heterogenní katalyzátory, aktivní materiály pro ukládání a konverzi elektrochemické energie, magnetické materiály, vysokoteplotní solární absorbery, elektrochromní zařízení a jako anody lithium – iontových baterií [14], [17].

### 1.2.6 Šťavelan zinečnatý

Šťavelan zinečnatý je bílá krystalická látka nerozpustná ve vodě, kterou je možné připravit reakcí octanu zinečnatého s kyselinou šťavelovou. V závislosti na použitém rozpouštědle lze získat částice nebo nanočástice šťavelanu zinečnatého s různými vlastnostmi a morfologiemi. Reakce zinečnatých kationtů se šťavelanovými anionty ve vodě probíhá rychleji než v organických rozpouštědlech. Ovšem použití organického rozpouštědla vede k pomalému, ale rovnoměrnému růstu částic s jednotnou morfologií [18].

Kalcinací šťavelanu zinečnatého při teplotě 450 °C dochází k přeměně šťavelanu na oxid zinečnatý [19]. ZnO je mimořádně důležitý materiál, který se využívá jako barvivo nebo při výrobě solárních článků. Uplatnění nachází také v plynových senzorech, chemických absorpčních varistorech a v elektrických a optických přístrojích [20].

## 2 Bimetalové šťavelany

Mezi bimetalové šťavelany řadíme ty, u kterých byly oba vodíky ve struktuře kyseliny šťavelové nahrazeny dvěma různými kovy. Jsou to krystalické látky, jejichž velikost částic a morfologie závisí převážně na metodě přípravy a jejím průběhu, ale také na typech použitých kovových iontů a na jejich vzájemném poměru, ve kterém jsou navázány ve struktuře [21].

### 2.1 Metody přípravy

K nejběžnějším a nejpoužívanějším metodám přípravy bimetalových šťavelanů patří precipitační neboli srážecí reakce. Touto reakcí vzniká v roztoku pevná látka, v našem případě je touto látkou nerozpustný šťavelan. Připravený roztok je následně filtrován kvůli oddělení kapalné a pevné složky směsi.

Nejprve je připraven zvlášť roztok obsahující kationty obou kovů, které chceme do struktury šťavelanu navázat, a zvlášť roztok kyseliny šťavelové. Tyto dva roztoky jsou poté smíchány za stálého míchání. Výsledný produkt může být v průběhu samotné přípravy ovlivněn několika různými faktory, jako jsou hodnota pH v roztoku, teplota roztoku při precipitaci nebo způsob smíchávání obou roztoků, tj. zda byl roztok s kyselinou přidáván do roztoku s kationty kovů nebo opačně. Důležité je, aby výsledkem precipitace byl bimetalový šťavelan, a ne pouze směs dvou jednoduchých šťavelanů.

#### 2.1.1 Vliv pH

Prvním z faktorů, které mohou ovlivnit průběh srážecí reakce, a tím také výsledný produkt, je pH obou mísených roztoků. Darbar a kol. ve své studii [22] uvádí, že před smícháním roztoku kyseliny s roztokem solí obou kovů byl do roztoku solí kovů přidán amoniak pro jeho neutralizaci (zvýšení pH na 6,5 až 7). Stejný postup uvádí taky Peshev a kol. [23]. Zvýšení pH by mělo podpořit srážení šťavelanů kovů, a tím by mělo dojít ke zvýšení výtěžnosti reakce [24]. Diodati a kol. [25] zvýšili pH pomocí tetraethylammonium hydroxidu (TENOH) a hydroxidu sodného (NaOH) při reakci až na pH 10. Zároveň také uvádí, že množství použitého TENOH nemělo výrazný vliv na strukturu a velikost krystalů výsledného šťavelanu. Naproti tomu v jiných studiích např. [26], [27], [28], vliv pH na průběh a výsledek reakce sledován nebyl nebo není uveden.

### 2.1.2 Vliv teploty

Na přípravu bimetalových šťavelanů může mít vliv také teplota roztoku při precipitaci, protože některé šťavelany vykazují teplotně závislý polymorfismus, kdy při určité teplotě vzniká jednoklonný  $\alpha$ -šťavelan a při jiné teplotě ortorombický  $\beta$ -šťavelan. To má vliv i na přípravu bimetalových šťavelanů, kdy aspoň jeden ze šťavelanů kovů může krystalizovat v různých soustavách v závislosti na teplotě při reakci. V důsledku pak může mít teplota vliv na smísení obou kovů do jedné struktury šťavelanu [29].

Gnanamani a kol. [30] ve své studii uvádí zahřátí směsi při srážení na 35 °C, zatímco Schuele [21] a Shu a kol. [28] píšou o zahřátí obou roztoků až na 60 °C. V porovnání s dalšími studiemi [25], [26], ve kterých srážení šťavelanu probíhalo při pokojové teplotě, nejsou na základě snímků z elektronového mikroskopu pozorovatelné výrazné změny v morfologii nebo velikosti částic produktu. Jia a kol. [29] provedli srážecí reakci za pokojové teploty, ale připravený roztok poté vložili do autoklávu a zahřívali na 120 °C 24 hodin. Jejich cílem bylo získat kobaltnato-zinečnatý šťavelan s jednoklonnou strukturou.

### 2.1.3 Způsob průběhu reakce

Výsledek syntézy velice ovlivňuje i samotný způsob provedení reakce. Důležitou roli hraje to, zda byl roztok kyseliny šťavelové přikapáván do roztoku s kovy nebo byl postup opačný. Dalším faktorem může být také rychlost slévání obou roztoků. Shu a kol. [28] ve své práci uvádí, že nejprve připravili roztok s kovy, do kterého postupně přidávali roztok kyseliny šťavelové. Stejný postup popisují také Darbar a kol. [22], Li a kol. [26] a Schuele [21], který zároveň uvádí, že v případě šťavelanu měďnato-železnatého se nepodařilo připravit bimetalový šťavelan, ale vznikala směs dvou jednoduchých šťavelanů.

Na druhou stranu Xiang a kol. [31] popisují opačný postup, tedy přidávání roztoku s kationty kovů do kyseliny šťavelové. Při tomto postupu se podařilo připravit kobaltnato-měďnaté šťavelany s provázáním kovů v rámci jedné struktury. Autoři ale rovněž uvádí, že jako rozpouštědlo byl použit aceton. Z toho důvodu není možné jednoznačně určit, zda na provázání obou kovů do jedné struktury má vliv pouze směr reakce nebo také druh použitého rozpouštědla.

Komplexnější studii týkající se vlivu způsobu provedení reakce na morfologii vznikajících šřavelanových částic provedl Tyrpekl a kol. [32]. Autoři zde sledovali změny v morfologii částic šřavelanu thoričitého v závislosti na změně pH při reakci, na způsobu průběhu reakce, na koncentraci výchozích látek a na změně teploty při srážení.

## 2.2 Využití

Šřavelany jsou často využívány jako prekurzory pro přípravy oxidů, feritů nebo karbidů díky jejich snadné syntéze a nízké ceně přípravy. Vyznačují se také dobrou strukturální stabilitou a relativně nízkou dekompoziční teplotou [9]. Příprava feritů termální dekompozicí šřavelanů poskytuje velkou výtěžnost reakce a možnost přípravy velice čistých produktů [25]. Bimetalové šřavelany je možné použít také pro syntézu bimetalových katalyzátorů. CoCu katalyzátory jsou vhodnými modelovými systémy pro studium vlivu aktivace na produkci vyšších alkoholů katalytickou hydrogenací CO [33]. CoFe bimetalové katalyzátory byly Gnanamanim a kol. [30] studovány pro využití při hydrogenaci CO<sub>2</sub>. Mezi další aplikace bimetalových šřavelanů může patřit příprava mezoporézních oxidů přechodných kovů, které mají široké uplatnění v katalýze, fotokatalytických senzorech nebo materiálech pro výrobu elektrod [27].



## 3 Experimentální část

### 3.1 Metody charakterizace

Tato kapitola se věnuje popisu jednotlivých metod, kterými byly připravené bimetalové vzorky charakterizovány. Mezi ně patří Mössbauerova spektroskopie (MS), rentgenová prášková difrakce (XRD), skenovací elektronová mikroskopie (SEM) a mikroanalýza EDX.

#### 3.1.1 Mössbauerova spektroskopie

Mössbauerova spektroskopie (MS) je důležitou experimentální metodou v oblasti studia materiálů, která se zaměřuje převážně na zkoumání železo obsahujících vzorků, ale umožňuje i studium jiných specifických chemických prvků. Jedná se o nedestruktivní velmi citlivou metodu. Kromě identifikace a kvantifikace obsažených fází umožňuje stanovit valenční a spinové stavy atomů. Dále poskytuje informace o strukturní pozici atomů nebo o magnetickém chování daného materiálu. Jedním z nedostatků této metody je, že nemůžeme zkoumat všechny prvky ve sloučenině, ale pouze vzorky obsahující stejný nuklid jako použitý zářič. Mössbauerova spektroskopie využívá převážně izotop  $^{57}\text{Fe}$ , ale vhodné mohou být také izotopy prvků Eu, Ge, Sn, Sm, Ta a další. Je nutné, aby byl daný izotop stabilní nebo aby byl jeho poločas rozpadu dostatečně dlouhý ve srovnání s dobou života excitovaného stavu jádra [34], [35].

Tato metoda je založena na jevu tzv. bezodrazové rezonanční emise a absorpce záření gama, který je také označován jako Mössbauerův jev pojmenovaný po svém objeviteli Rudolfovi Mössbauerovi. Při tomto jevu dochází k interakci fotonu s jádrem zkoumaného vzorku. Hybnost, která je fotonem odnášena při emisi, není předávána pouze danému jádru, ale celému krystalu, protože ve skutečnosti jádro nestudujeme samostatně, ale v rámci celé krystalické mřížky. Vzhledem k tomu, že celá krystalická mřížka má oproti jednomu jádru mnohonásobnou hmotnost, bude energie zpětného rázu pro jádro vázané v krystalické mřížce téměř nulová. To je důvodem, proč je tento jev označován jako bezodrazová rezonanční emise/absorpce.

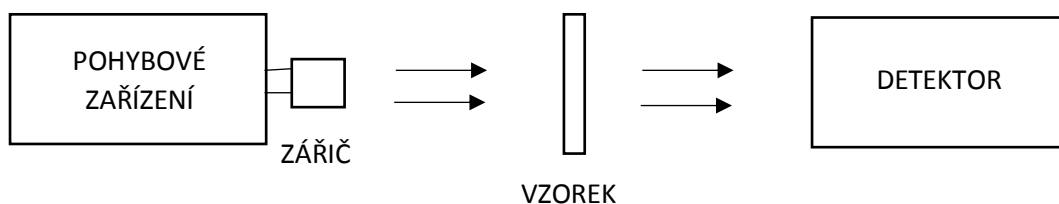
Pro experimentální pozorování Mössbauerova jevu je potřeba modulovat energii emitovaného gama-záření. Této modulace je dosaženo pomocí Dopplerova jevu, kdy

buď zářič nebo vzorek s detektorem umístíme na pohybové zařízení. Důsledkem Dopplerova jevu je posun emisní čáry zářiče o veličinu  $\Delta E$ , pro kterou platí vztah

$$\Delta E = E_p \frac{v}{c} \cos \alpha, \quad (2)$$

ve kterém je  $E_p$  energie jaderného přechodu,  $v$  rychlost pohybu zářiče,  $c$  rychlost světla a  $\alpha$  úhel mezi směrem rychlosti pohybu a směrem emitovaného gama-záření [35].

V praxi se můžeme setkat s různým geometrickým uspořádáním experimentálního zařízení. Na *Obr. 1* je vyobrazeno transmisní geometrické uspořádání, které se využívá nejčastěji. Detektor, umístěný v ose zářiče, registruje intenzitu procházejícího gama-záření vzorkem v závislosti na rychlosti pohybu zářiče. Výsledkem experimentu je tzv. mössbauerovské spektrum, což je vyjádření závislosti intenzity prošlého gama-záření na rychlosti pohybu zářiče. Při tzv. rezonanční rychlosti pozorujeme ve spektru minimum, které odpovídá rezonanční absorpci gama-záření.

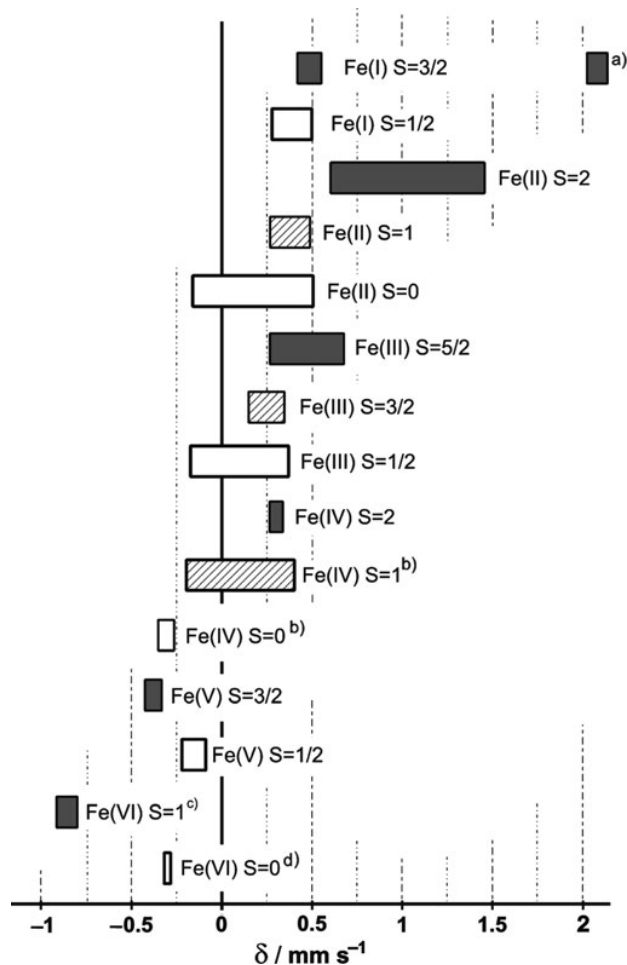


*Obr. 1: Blokové schéma transmisního Mössbauerova spektrometru.*

Po vyhodnocení dat ve spektru můžeme určit hodnotu izomerního posunu  $\delta$ . Hodnota izomerního posunu je závislá na celkovém náboji zkoumaného atomu, a proto přímo souvisí s valenčním stavem daného atomu. Z *Obr. 2* můžeme na základě znalosti hodnoty, příp. rozmezí hodnot, izomerního posunu rozlišit jednotlivé valenční stavy atomů železa, např. zda se jedná o  $\text{Fe}^{2+}$  či  $\text{Fe}^{3+}$  atd. [36].

Izomerní posun je jednou ze tří složek hyperjemných parametrů, k nimž se dále řadí kvadrupólové štěpení a magnetické dipólové štěpení.

Ke kvadrupólovému štěpení dochází na základě interakce mezi kvadrupólovým momentem jádra, které nemá sféricky symetrické rozložení elektrického náboje, a gradientem lokálního elektrického pole. Parametr kvadrupólové štěpení poskytuje informace o charakteru chemické vazby, valenčním a spinovém stavu a lokální symetrii okolí mössbauerovského jádra [35].



Obr. 2: Rozsahy izomerních posunů pozorované pro sloučeniny obsahující  $^{57}\text{Fe}$  vzhledem ke kovovému železu. Převzato z [37].

V případě, kdy má zářič energetické hladiny jádra kvadrupólově rozštěpeny a vzorek ne (nebo opačně), jsou mössbauerovská spektra tvořena dubletem se dvěma spektrálními čarami stejné intenzity [35], [37]. Tato mössbauerovská spektra se strukturou dubletu jsou typická pro dihydrát šřavelanu železnatého.

Pomocí magnetického dipólového štěpení je možné stanovit efektivní magnetické pole působící na jádro. Magnetická interakce poskytuje informace o magnetických vlastnostech atomů zahrnujících teplotní a magnetické přechody. Při měření mössbauerovského spektra na jádrech  $^{57}\text{Fe}$  v magnetickém poli je typickým výsledkem sextet neboli spektrum se šesti spektrálními čarami [37].

K měření transmisních  $^{57}\text{Fe}$  mössbauerovských spekter našich vzorků (S\_Fe, S\_FeCo, S\_FeCu, S\_FeMn, S\_FeNi a S\_FeZn) byl použit Mössbauerův spektrometr OLTWINS vyvinutý na katedře experimentální fyziky. Měření byla provedena za

pokožkové teploty. Ke zpracování mössbauerovských spekter byl použit software MossWinn.

### 3.1.2 Rentgenová prášková difrakce

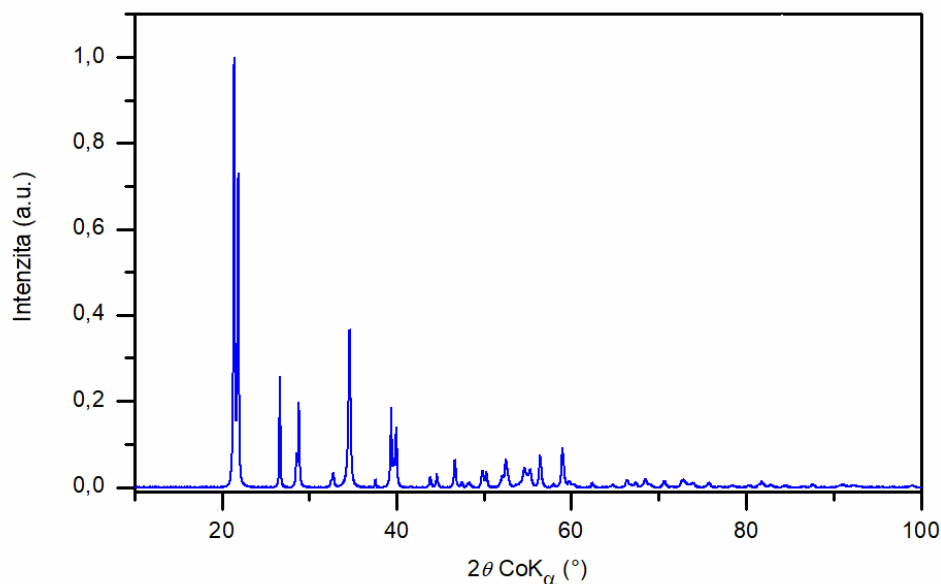
Rentgenová prášková difrakce (XRD) patří mezi základní fyzikální metody pro studium krystalických látek. Metoda je využívána k identifikaci neznámých krystalických materiálů, ke strukturní a fázové analýze krystalických látek, také pro stanovení krystalinity nanokrystalických materiálů a velikosti částic. Výhodou XRD je její nedestruktivnost a jednoduchá příprava vzorku pro měření.

Základem rentgenové práškové difrakce je interakce RTG záření s látkou v podobě pružného rozptylu, při němž je vlnová délka dopadajícího a rozptýleného záření stejná. Dopadající fotony způsobují rozkmitání elektronů ve vnějších obalových slupkách atomu, a ty emitují elektromagnetické záření o stejné vlnové délce, jako mají dopadající fotony. Intenzita a směr rozptýlených paprsků záření závisí na vnitřní struktuře vzorku. Krystalické látky fungují jako trojrozměrné difrakční mřížky, a proto při dopadu monochromatického záření na krystal dochází k interferenci dopadajícího a difraktovaného záření. Ke konstruktivní interferenci dochází splněním Braggovy podmínky

$$n \lambda = 2 d \sin \theta, \quad (3)$$

kde  $n$  je řád difrakce,  $\lambda$  vlnová délka dopadajícího a difraktovaného záření,  $d$  mezivinná vzdálenost sousedních atomových rovin a  $\theta$  difrakční úhel.

Práškový vzorek je skenován RTG paprskem v rozsahu úhlů  $2 \theta$ , přitom vzniká tzv. difrakční záznam neboli difraktogram. Plošný difrakční záznam pro polykrystalické práškové vzorky je tvořen soustavou soustředných kroužků, nazývaných Debyeovy kroužky. Pro běžné experimenty je nejčastěji využíván difraktometr s bodovým detektorem. Výsledkem je pak difrakční záznam jako na *Obr. 3*, který vyjadřuje závislost intenzity na úhlu  $2 \theta$  [38].



Obr. 3: Difrakční záznam práškového vzorku šřavelanu železnatého od firmy Sigma-Aldrich s.r.o.

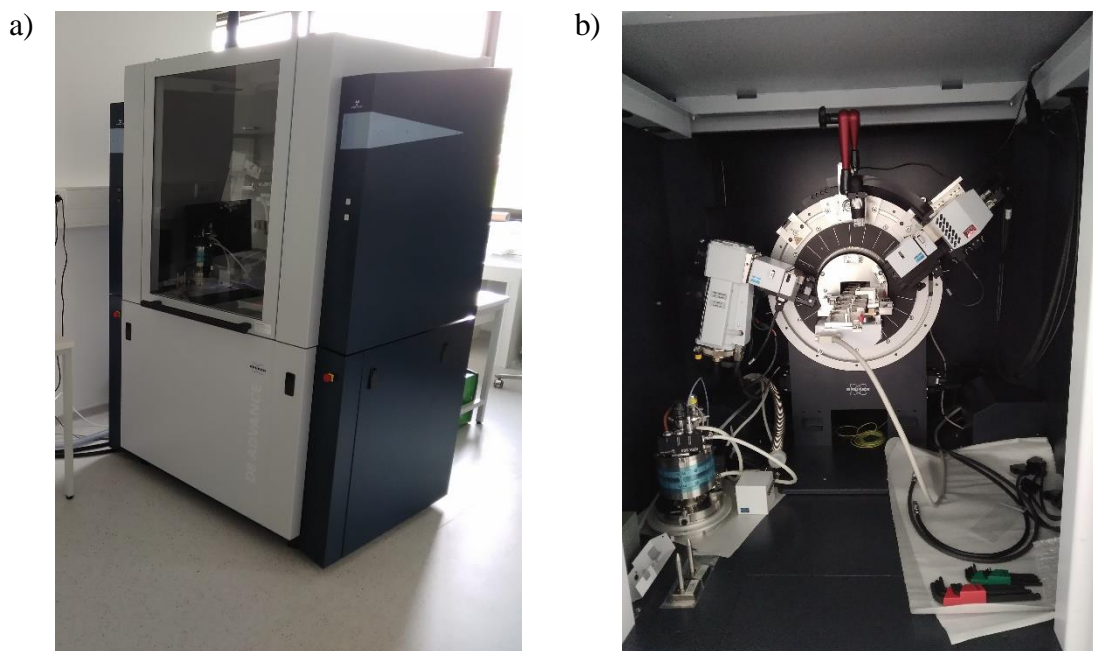
Na základě polohy difrakčních čar je možné určit velikost, tvar a prostorové uspořádání základní buňky. Intenzita čar je závislá na interakci fotonů s elektronovou konfigurací základní buňky. Tvar difrakčních čar je dán fyzikálními vlastnostmi materiálu.

Pro měření je vhodné mít vzorek, který je „nekonečně“ tlustý pro RTG záření, což odpovídá přibližně 0,5 až 3 mm, a obsahuje částice o velikostech 5 až 25  $\mu\text{m}$ . Ideální je plochý vzorek s hladkým povrchem a potlačenou přednostní orientací.

Rentgenové difraktometry se skládají ze tří základních částí, kterými jsou rentgenka, držák vzorku a detektor rozptýleného rentgenového záření. Rentgenka je tvořena vakuovým prostorem, ve kterém se nachází žhavená katoda, která uvolňuje elektrony. Ty jsou dále urychleny napětím a dopadají na anodu. Tím dochází ke vzniku charakteristického rentgenového záření. Anoda je většinou z mědi, kobaltu nebo molybdenu. RTG záření je dále kolimováno a směřováno na vzorek, který je rotován. Rentgenka a detektor jsou upnuty na goniometr, v jehož středu je umístěn vzorek. Následně je postupně sledována intenzita rozptýleného záření v závislosti na změně difrakčního úhlu.

K měření našich vzorků šřavelanů (S\_Fe, S\_FeCo, S\_FeCu, S\_FeMn, S\_FeNi, S\_FeZn, S\_Co, S\_Cu, S\_Mn, S\_Ni a S\_Zn) byl použit rentgenový difraktometr Bruker

D8 ADVANCE (Obr. 4). Součástí difraktometru je velice přesný dvoukružnicový goniometr, keramická rentgenka s anodou z kobaltu, fokusující Göbelovo zrcadlo, vzorkový stolek, tříosá kolébka, automatický výměník vzorku (9 pozic), detektor LYNXEYE pro ultrarychlá difrakční měření, reakční komora pro měření při různých tlacích, teplotách a za různých atmosfér [39].



Obr. 4: a) Rentgenový difraktometr Bruker D8 ADVANCE, b) Goniometr RTG difraktometru Bruker D8 ADVANCE.

### 3.1.3 Skenovací elektronová mikroskopie a mikroanalýza EDX

Skenovací (rastrovací) elektronová mikroskopie (SEM) využívá zaostřený svazek vysokoenergetických elektronů ke generaci různých signálů na povrchu vzorku. Na základě těchto signálů se získávají informace o topografii povrchu vzorku, jeho morfologii, krystalické struktuře a chemickém složení.

Rychle letící elektrony mají kromě korpuskulárního také vlnový charakter stejně jako světlo, ale jejich vlnová délka je přibližně 10 000x menší ( $\sim 10^{-2}$  nm). Tato kratší vlnová délka umožňuje větší rozlišovací schopnost, která v případě SEM může být méně než 10 nm. Elektronový svazek tedy poskytuje vysoké rozlišení a podrobnější informace o struktuře vzorku.

Principem skenovací elektronové mikroskopie je interakce urychlených elektronů s atomy pozorovaného vzorku, tyto elektrony na vzorek dopadají, neprocházejí jím.

Zdrojem elektronového svazku (primárních elektronů) je tzv. elektronové dělo, které je tvořeno katodou nejčastěji z wolframu,  $\text{LaB}_6$  nebo autoemisní katodou. V případě wolframové katody nebo katody z  $\text{LaB}_6$  se elektrony z katody uvolňují na základě termoemise. Katodu obklopuje Wehneltův válec, který pomocí elektrického pole zužuje elektronový svazek, a v místě těsně před otvorem v anodě tak vytváří křížiště neboli nejužší místo svazku. Anoda zajišťuje urychlení elektronů a magnetická čočka jejich fokusaci. Vychylovací cívky umožňují skenování povrchu vzorku elektronovým svazkem řádek po řádku.

Dopadem urychlených primárních elektronů na vzorek dochází k pružným a nepružným srážkám s atomy vzorku. Při pružném rozptylu pronikají primární elektrony elektronovým obalem atomu vzorku a interagují s jádrem. Čím blíže prolétají elektrony kolem jádra, tím je větší úhel jejich rozptylu. Pružným rozptylem tedy vznikají zpětně odražené elektrony (BSE – Back Scattered Electrons). Tyto elektrony mají vysokou energii v rozmezí od 50 eV až po energii primárního svazku. Vystupují z hloubky až několik mikrometrů pod povrchem vzorku a reagují na změny složení ve vzorku. Díky tomu poskytují obrazy pořízené detektorem BSE informace o rozdílném složení vzorku [40].

Naproti tomu detektor sekundárních elektronů (SE) poskytuje obraz topografie vzorku. Sekundární elektrony vznikají při nepružných srážkách mezi primárními elektrony a elektrony v orbitalech atomů studovaného vzorku. Sekundární elektrony mají nižší energii než zpětně odražené elektrony, přibližně do 50 eV. Ke vzniku těchto elektronů dochází pouze ve vrstvách blízkých povrchu (max. desítky nm) [40].

Srážkami urychlených primárních elektronů s elektrony v orbitalech atomů se atomy dostávají do excitovaného stavu a následně je emitováno charakteristické rentgenové záření. K detekci rentgenového záření vystupujícího ze vzorku se využívá detektor EDX (Energy Dispersive X-Ray Analysis). Mikroanalýzou EDX je možné získat informace o chemickém složení vzorku, tj. určení zastoupení prvků na povrchu včetně plošného mapování. Ke stanovení prvkového složení vzorku můžeme použít kvalitativní EDX mikroanalýzu, která detekuje prvky v daném místě vzorku, nebo kvantitativní EDX mikroanalýzu, kdy informace získáváme na základě porovnání spekter měřeného vzorku a určitého standardu [40].

Pro získání kvalitního obrazu ze skenovacího elektronového mikroskopu je vhodné, aby byl vzorek suchý, čistý a musí vydržet podmínky vakua, které je pro SEM nezbytné. Nezbytné je mít vzorek, který dobře odvádí náboj. V opačném případě je nutné vzorek pokovit.

Snímky našich vzorků ze SEM byly pořízeny pomocí skenovacího elektronového mikroskopu VEGA3 LMU, který je vybaven Everhart – Thornley detektorem sekundárních elektronů, od společnosti TESCAN. Urychlovací napětí bylo nastaveno na 20 kV. Mapy prvkového složení ve vzorku byly získány EDX detektorem od společnosti Bruker.

### 3.2 Použité chemikálie

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

- Kyselina šťavelová dihydrát  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $M = 126,07 \text{ g/mol}$ )
- Ethanol  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  ( $M = 46,07 \text{ g/mol}$ )
- Chlorid zinečnatý bezvodý  $\text{ZnCl}_2$  ( $M = 136,29 \text{ g/mol}$ )
- Chlorid měďnatý dihydrát  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $M = 170,48 \text{ g/mol}$ )

Ethanol je výrobcem certifikován na čistotu 96 %, kyselina šťavelová, chlorid zinečnatý bezvodý a chlorid měďnatý dihydrát certifikovány na čistotu min. 98 %. Výše popsané chemikálie byly zakoupeny od firmy Lach-Ner, s.r.o.

- Chlorid železnatý tetrahydrát  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $M = 198,81 \text{ g/mol}$ )
- Chlorid manganatý tetrahydrát  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $M = 197,91 \text{ g/mol}$ )
- Chlorid nikelnatý hexahyrát  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $M = 237,69 \text{ g/mol}$ )

Chlorid železnatý tetrahydrát a chlorid manganatý tetrahydrát jsou výrobcem certifikovány na čistotu min. 99 %, chlorid nikelnatý hexahyrát certifikován na čistotu min. 98 %. Tyto tři chemikálie byly zakoupeny od firmy PENTA s.r.o.

- Chlorid kobaltnatý bezvodý  $\text{CoCl}_2$  ( $M = 129,83 \text{ g/mol}$ ) zakoupen od firmy Merck.



## 4 Výsledky a diskuze

### 4.1 Příprava vzorků

V této kapitole je podrobně popsán postup přípravy bimetalových šťavelanů. Kromě přípravy bimetalových šťavelanů je uveden také postup přípravy šťavelanů obsahujících vždy pouze jeden druh kovu ve struktuře. Tyto vzorky byly použity pro srovnání při charakterizaci bimetalových vzorků.

#### 4.1.1 Příprava vzorků bimetalových šťavelanů

Všechny kombinace bimetalových šťavelanů  $MFe_2(C_2O_4)_3$  ( $M = Co, Cu, Mn, Ni, Zn$ ) byly připraveny následujícím způsobem. V kádince (150 ml) bylo nejprve rozpuštěno 10,45 mmol tetrahydrátu chloridu železnatého v 50 ml deionizované vody za stálého míchání. Po jeho rozpuštění měl roztok světle žlutou barvu. Poté bylo do kádinky přidáno 5,22 mmol chloridu druhého kovu ( $M$ ) opět za stálého míchání. Barva roztoku po smíchání obou chloridů se pro jednotlivé použité kovy ( $M$ ) lišila. Pro  $M = Co$  měl roztok světle oranžovou barvu, pro  $M = Cu$  a  $M = Ni$  zelenou, pro  $M = Mn$  a  $M = Zn$  zůstal roztok žlutý.

Zvlášť v druhé kádince (150 ml) bylo rozpuštěno 23,5 mmol kyseliny šťavelové dihydrátu v 50 ml deionizované vody za stálého míchání. Vzniklý roztok byl průhledný.

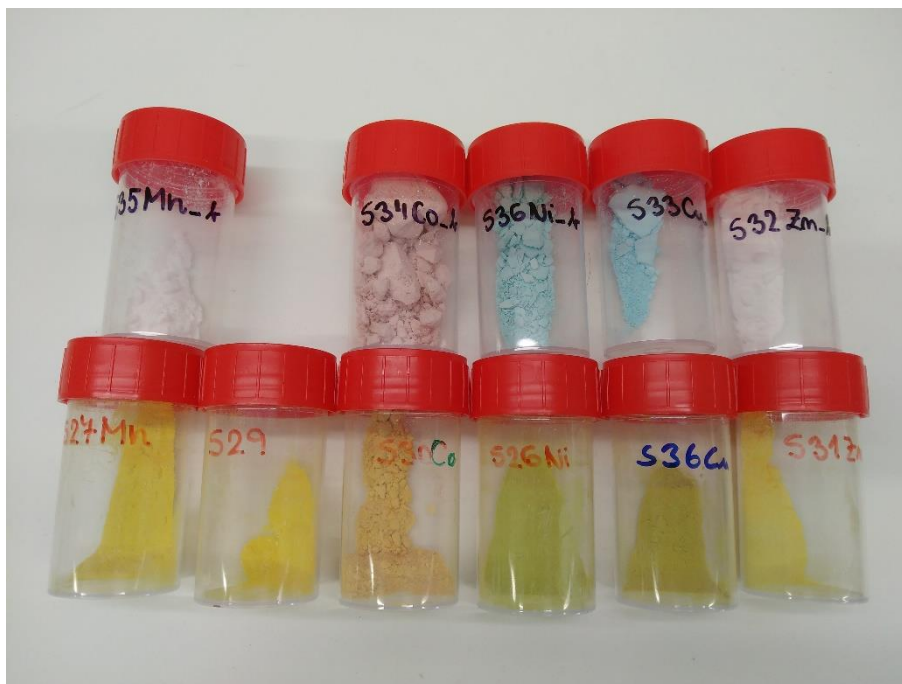
Následně byl roztok s oběma kovy přikapáván pomocí válcové přikapávací nálevky do roztoku kyseliny šťavelové. Smíchávání probíhalo za stálého míchání přibližně 1,5 až 2 hodiny. Průběh smíchávání je pro ilustraci ukázán na *Obr. 5*. Vzniklý roztok byl zfiltrován za sníženého tlaku. K filtraci byl použit nylonový membránový filtr s velikostí pórů 220 nm. Produkt (bimetalový šťavelan) zachycený na filtru byl několikrát promyt deionizovanou vodou a ethanolem. Poté proběhlo jeho vysušení v exsikátoru pomocí snížení tlaku. Ke snížení tlaku byla použita membránová vývěva od firmy Welch vytvářející tlak menší než 8 mbar, jejíž rychlost čerpání je 16 litrů za minutu.



*Obr. 5: Průběh smíchávání kyseliny šťavelové a roztoku s kationty  $\text{Ni}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ .*

Pro veškeré navážky byly použity analytické váhy Kern ABJ-NM/ABS-N, množství deionizované vody bylo odměřeno pomocí skleněného odměrného válce, rozmíchávání roztoků probíhalo pomocí magnetických míchaček Wisd WiseStir MSH-20A za konstantní rychlosti 400 ot/min. Všechny reakce probíhaly při pokojové teplotě.

Kovy M a Fe jsou ve struktuře obsaženy v poměru 1:2 (M:Fe). Tento poměr byl zvolen, protože je typický pro feritové spinely. Připravené šťavelany budou použity jako prekurzory pro přípravu feritových spinelů. Připravené bimetalové šťavelany mají typické barvy (viz *Obr. 6*). Šťavelan kobaltnato-železnatý  $\text{CoFe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  je světle oranžový, měďnato-železnatý  $\text{CuFe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  tmavě žlutý, manganato-železnatý  $\text{MnFe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  a zinečnato-železnatý  $\text{ZnFe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  jsou jasně žluté a nikelnato-železnatý  $\text{NiFe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  má zelenou barvu.



Obr. 6: Připravené bimetalové štávelany a referenční vzorky štávelanů.

#### 4.1.2 Příprava referenčních vzorků štávelanů

Kromě vzorků bimetalových štávelanů byly také pro porovnání připraveny zvlášť štávelany obsahující vždy pouze jeden druh kovu ve struktuře. Výsledkem byl vzorek štávelanu železnatého, štávelanu kobaltnatého, štávelanu měďnatého, štávelanu manganatého, štávelanu nikelnatého a štávelanu zinečnatého.

Jejich příprava se příliš nelišila od výše popsané přípravy bimetalových vzorků, jediný rozdíl spočíval v množství jednotlivých navážek. V jedné kádince (150 ml) bylo rozpuštěno 15,67 mmol chloridu odpovídajícího kovu v 50 ml deionizované vody za stálého míchání pomocí magnetické míchačky. Ve druhé kádince (150 ml) bylo rozpuštěno 23,5 mmol kyseliny štávelové dihydrátu v 50 ml deionizované vody za stálého míchání.

Po rozmíchání obou reaktantů byl roztok chloridu kovu přikapáván pomocí válcové přikapávací nálevky do roztoku kyseliny štávelové. Smíchávání probíhalo při konstantním míchání přibližně 1,5 až 2 h. Průběh smíchávání je pro ilustraci prezentován na Obr. 7.



*Obr. 7: Průběh smíchávání kyseliny šťavelové a roztoku s kationty  $\text{Co}^{2+}$ .*

Vzniklý roztok byl zfiltrován za sníženého tlaku. K filtraci byl použit nylonový membránový filtr s velikostí pórů 220 nm. Vzniklý šťavelan zachycený na filtru byl několikrát promyt deionizovanou vodou a ethanolem. Poté proběhlo jeho vysušení v exsikátoru pomocí snížení tlaku. Ke snížení tlaku byla použita membránová vývěva od firmy Welch vytvářející tlak menší než 8 mbar, jejíž rychlost čerpání je 16 litrů za minutu.

Jednotlivé připravené šťavelany se vyznačují různými barvami (viz *Obr. 6*). Šťavelan železnatý  $\text{FeC}_2\text{O}_4$  má typicky žlutou barvu, šťavelan kobaltnatý  $\text{CoC}_2\text{O}_4$  je světle růžový, šťavelany měďnatý  $\text{CuC}_2\text{O}_4$  a nikelnatý  $\text{NiC}_2\text{O}_4$  jsou světle modré a šťavelany manganatý  $\text{MnC}_2\text{O}_4$  a zinečnatý  $\text{ZnC}_2\text{O}_4$  mají bílou barvu.

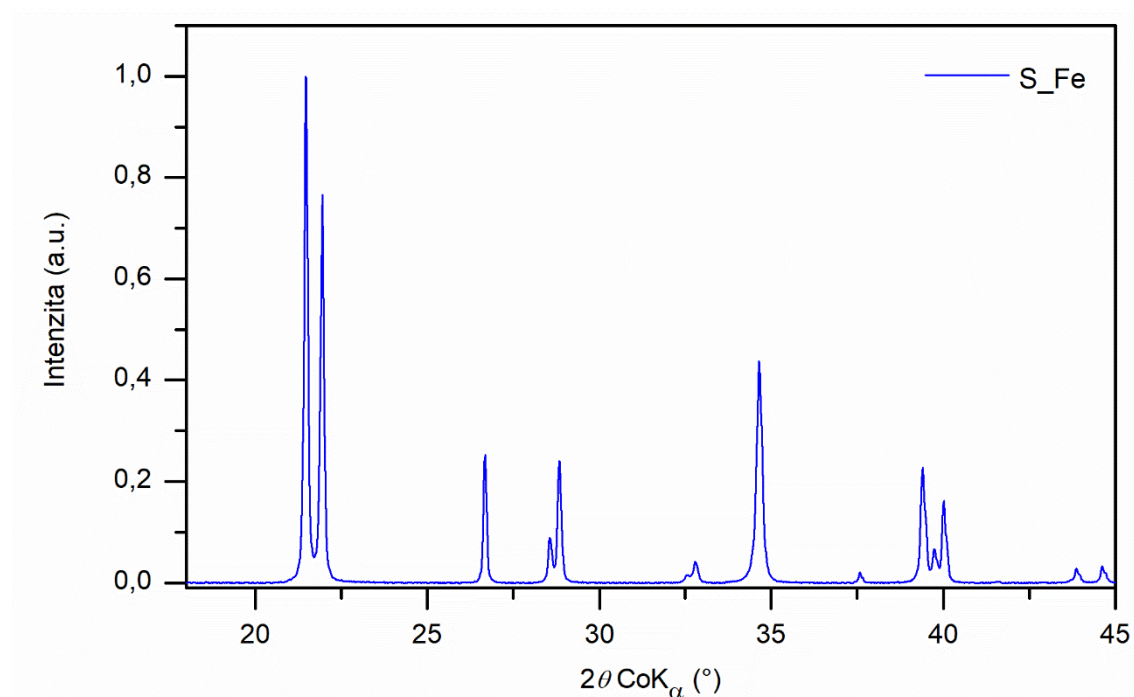
## 4.2 Charakterizace vzorků

Pro vyhodnocení připravených vzorků byly použity čtyři charakterizační metody – RTG prášková difrakce, mikroanalýza EDX, skenovací elektronová mikroskopie a Mössbauerova spektroskopie. Difrakční záznamy z rentgenové práškové difrakce a snímky z mikroanalýzy EDX mohou potvrdit provázání obou kovů ve struktuře bimetalového šťavelanu. Mössbauerovská spektra ukazují, zda železná část

připravených vzorků je předpokládáný šťavelan a snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu poskytují informace o morfologii částic ve vzorku. Před analýzou vzorku skenovacím elektronovým mikroskopem byl povrch vzorku pokoven 20nm vrstvou stříbra pomocí naprašovačky QT 150T ES pro eliminaci nabíjení vzorku.

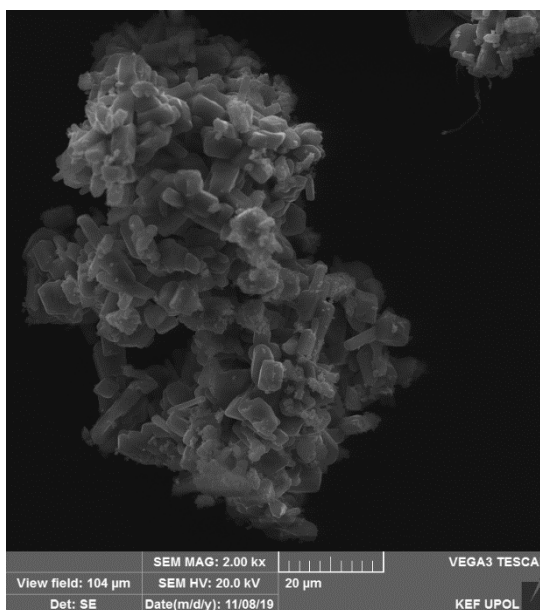
#### 4.2.1 Šťavelan železnatý

Vzorek šťavelanu železnatého S\_Fe byl připraven jako referenční vzorek pro srovnání jeho struktury se strukturou připravených vzorků bimetalových šťavelanů. Na *Obr. 8* je vidět jeho difrakční záznam z RTG práškové difrakce měřený za pokojové teploty. Porovnání získaného difrakčního záznamu s difrakčními záznamy  $\alpha$ -šťavelanu železnatého a  $\beta$ -šťavelanu železnatého, které ve své studii prezentují Angermann a Töpfer [6], ukazuje, že připravený šťavelan železnatý má pravděpodobně jednoklonnou strukturu.



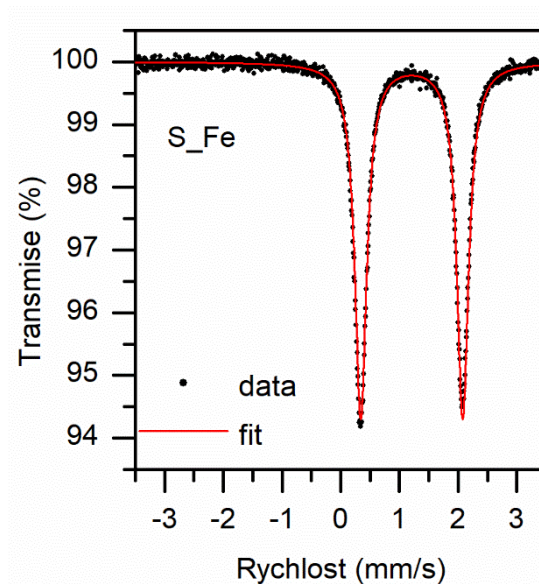
*Obr. 8: RTG difrakční záznam vzorku S\_Fe.*

Částice ve vzorku mají většinou krychlovou morfologii, ale jejich velikosti jsou různé, pohybují se od jednotek až k desítkám mikrometrů viz *Obr. 9*.



Obr. 9: Snímek vzorku  $S_{Fe}$  získaný pomocí SEM.

Na Obr. 10 je vyobrazeno mössbauerovské spektrum vzorku  $S_{Fe}$  měřené při pokojové teplotě. Hyperjenné parametry tohoto spektra jsou uvedeny v tabulce Tab. 1 v podkapitole 4.2.7. Hodnoty hyperjenných parametrů a tvar spektra ukazují, že se jedná o šťavelan, v jehož struktuře je obsaženo železo v oxidačním stavu  $Fe^{II}$ .



Obr. 10: Mössbauerovské spektrum vzorku  $S_{Fe}$  měřené při pokojové teplotě.

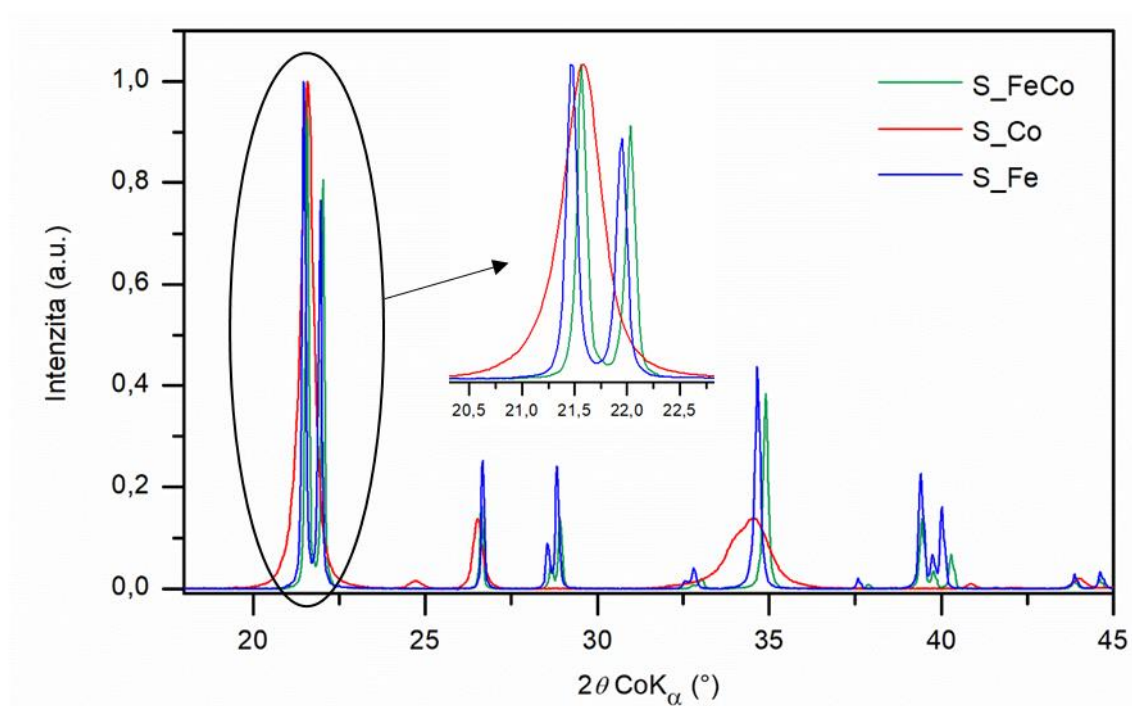
#### 4.2.2 Šťavelan kobaltnato-železnatý

Vzorek šťavelanu kobaltnato-železnatého byl označen  $S_{FeCo}$ , zatímco čistě kobaltnatý šťavelan  $S_{Co}$ . Za účelem stanovení, zda se jedná o bimetalový šťavelan



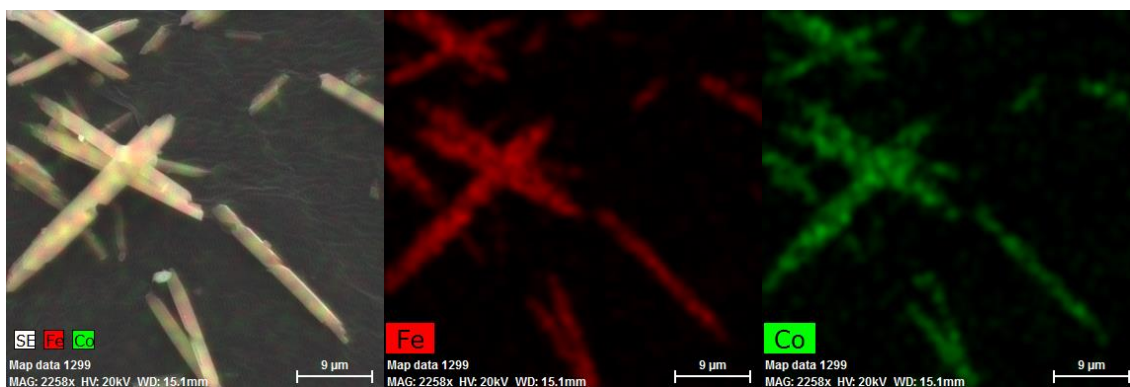
nebo pouze směs šťavelanu kobaltnatého a šťavelanu železnatého, byla použita RTG difrakce.

V difrakčním záznamu na *Obr. 11* je patrné, že maxima jednotlivých difrakčních čar vzorků S\_FeCo, S\_Co a S\_Fe jsou od sebe mírně posunuta. U kobaltnatého šťavelanu některé difrakční čáry oproti zbylým dvěma vzorkům chybí. Lze vidět, že difrakční čáry bimetalového vzorku S\_FeCo se nachází mezi difrakčními čarami vzorků S\_Co a S\_Fe. Tento posun čar může poukazovat na distribuci  $\text{Co}^{2+}$  iontů v mřížce šťavelanu železnatého, což může potvrzovat vznik bimetalového šťavelanu, jak ve své studii uvádí Gnanamani a kol. [30].



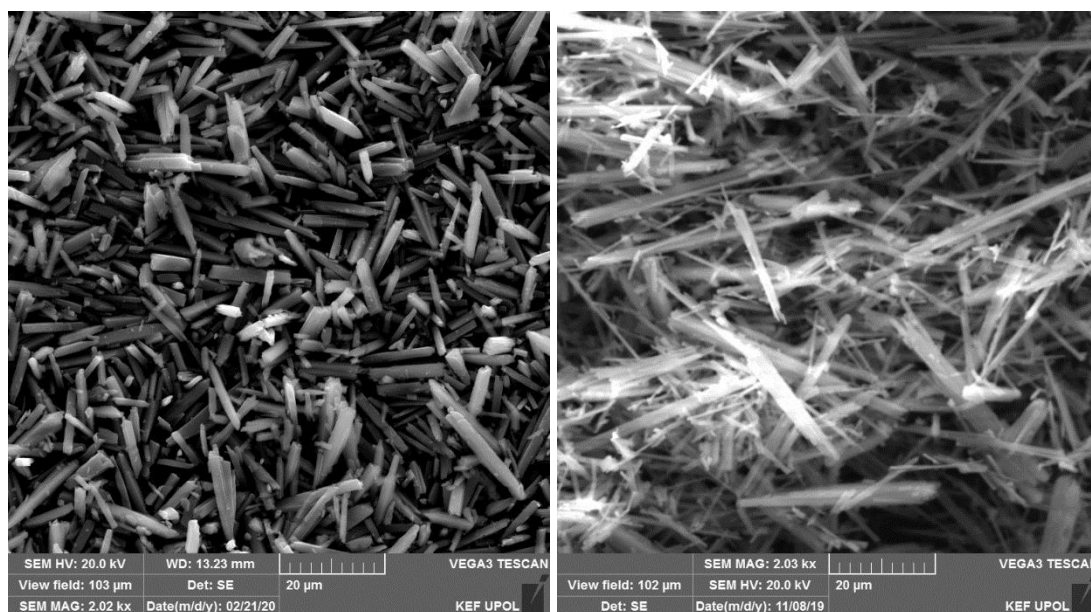
*Obr. 11: RTG difrakční záznam vzorků S\_FeCo, S\_Co a S\_Fe.*

Pro potvrzení provázanosti obou prvků ve struktuře bylo provedeno mapování prvků ve vzorku S\_FeCo pomocí mikroanalýzy EDX. Jednotlivé snímky na *Obr. 12* ukazují výskyt železa a kobaltu ve všech částech studovaného vzorku. Mapa rozložení železa odpovídá mapě rozložení kobaltu.



Obr. 12: Mapování prvků ve vzorku  $S_{FeCo}$  pomocí EDX.

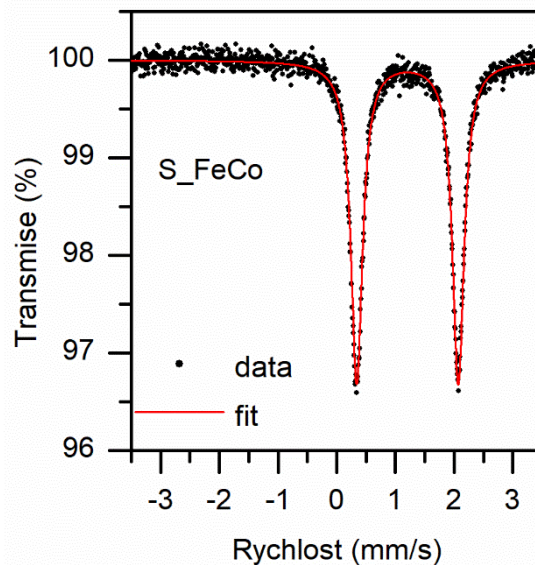
Přípravený vzorek kobaltnato-železnatého šťavelanu (Obr 13 vlevo) je tvořen objekty, které mají částečně tyčinkovou a částečně krychlovou morfologii. Velikost objektů ve vzorku  $S_{FeCo}$  se pohybuje okolo 10 až 20  $\mu\text{m}$  na délku. Dále na Obr. 13 vpravo je ukázána tyčinková morfologie vzorku  $S_{Co}$ . Naproti tomu šťavelan železnatý obsahuje částice s krychlovou morfologií viz podkapitola 4.2.1 (Obr 9.).



Obr. 13: Vlevo snímek vzorku  $S_{FeCo}$  a vpravo  $S_{Co}$  získané pomocí SEM.

Mössbauerovské spektrum vzorku  $S_{FeCo}$  měřené při pokojové teplotě lze pozorovat na Obr. 14 a parametry spektra jsou shrnuty v tabulce Tab. 1 uvedené v podkapitole 4.2.7. Tvar spektra a hodnoty hyperjemných parametrů potvrzují, že se jedná o šťavelan, který obsahuje ve struktuře železo v oxidačním stavu  $\text{Fe}^{\text{II}}$ .



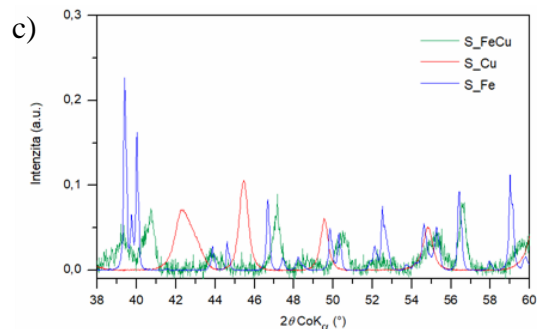
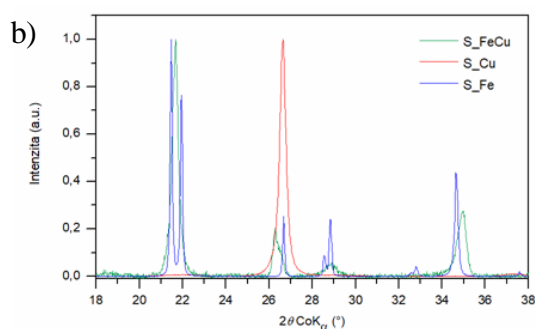
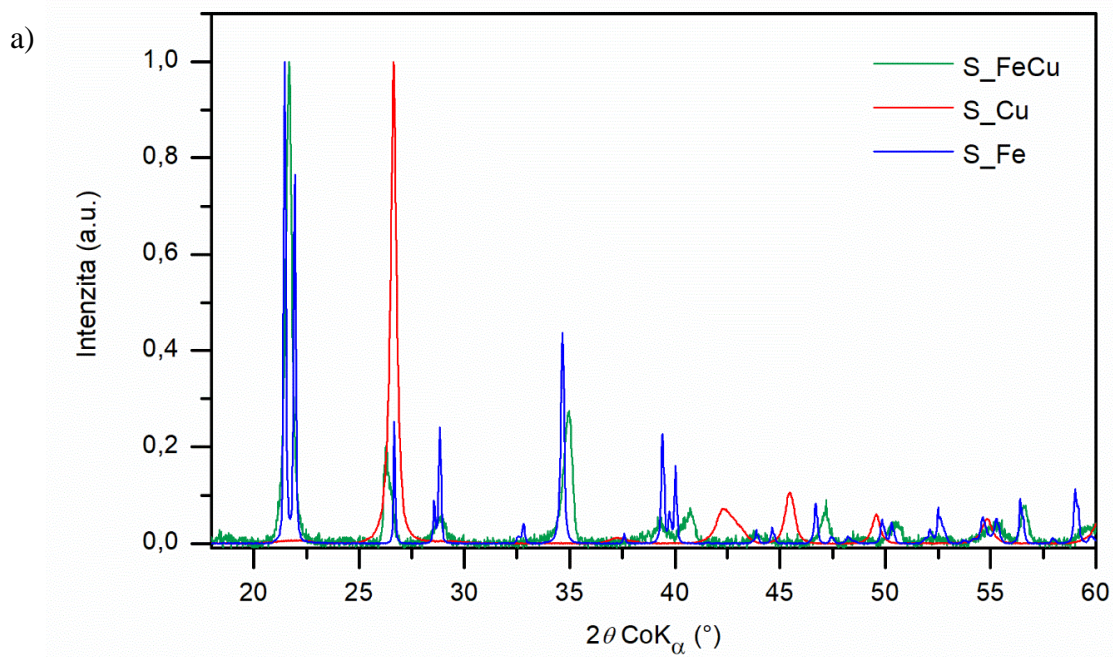


Obr. 14: Mössbauerovské spektrum vzorku  $S_{FeCo}$  měřené při pokojové teplotě.

#### 4.2.3 Šťavelan měďnato-železnatý

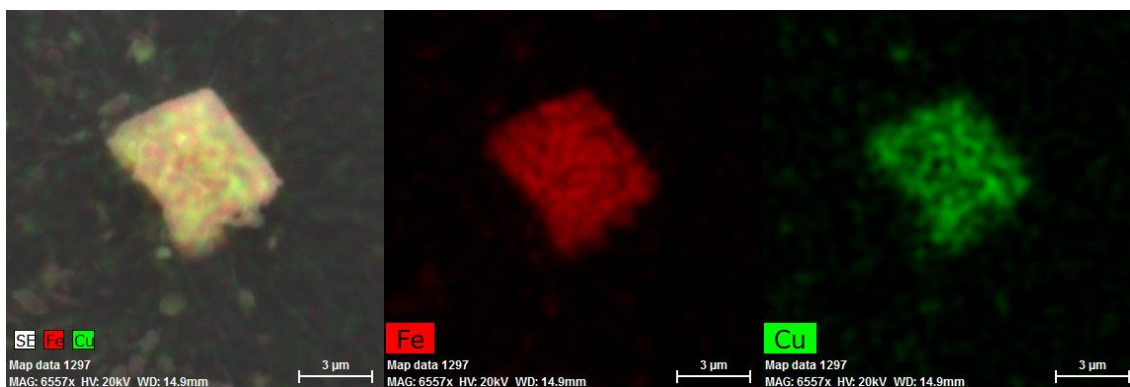
Při přípravě šťavelanu měďnato-železnatého  $S_{FeCu}$  bylo extrémně důležité dodržení postupu přípravy vzorku. Při prvních syntézách šťavelanu měďnato-železnatého byl do roztoku měďnatých a železnatých kationtů postupně přikapáván dihydrát kyseliny šťavelové, a právě v této situaci nedocházelo k provázání obou kovů do struktury. V roztoku vznikala směs šťavelanu měďnatého a šťavelanu železnatého.

Při přípravě vzorku  $S_{FeCu}$  byl postup opačný, tedy do dihydrátu kyseliny šťavelové byl přikapáván roztok s kationty obou kovů. V tomto případě již pravděpodobně mohl vznikat bimetalový šťavelan, protože v difrakčním záznamu vzorku  $S_{FeCu}$  viz Obr. 15 jsou patrné změny v tvarech a rozložení difrakčních čar v porovnání s difrakčními záznamy referenčních vzorků  $S_{Fe}$  a  $S_{Cu}$ . Tyto změny v difrakčním záznamu vzorku  $S_{FeCu}$  poukazují na vznik rozdílné struktury. Vzorek šťavelanu železnatého  $S_{Fe}$  má pravděpodobně jednoklonnou strukturu, zatímco šťavelan měďnatý  $S_{Cu}$  je nejčastěji ortorombický.



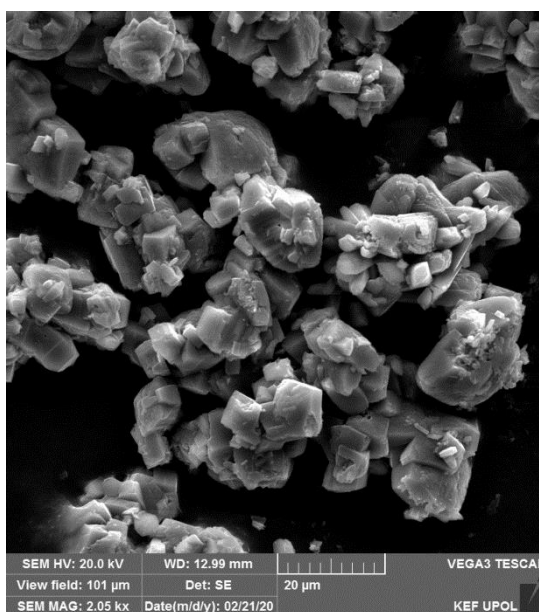
*Obr. 15: a) RTG difrakční záznam vzorků S\_FeCu, S\_Cu a S\_Fe v širším rozsahu úhlů, b) detail RTG difrakčního záznamu nízkých úhlů, c) detail RTG difrakčního záznam vysokých úhlů.*

K ověření provázanosti kovů ve struktuře byla provedena mikroanalýza EDX. Shodné mapy výskytu železa a mědi ve vzorku S\_FeCu (viz Obr. 16) poukazují na provázání obou kovů ve struktuře šřavelanu.



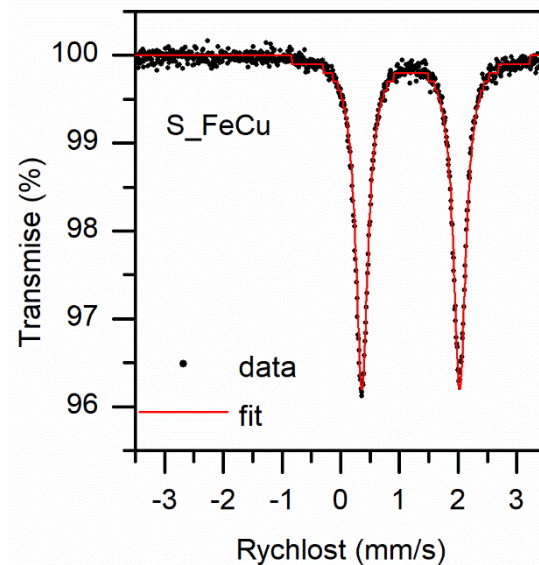
*Obr. 16: Mapování prvků ve vzorku S\_FeCu pomocí EDX.*

Na *Obr. 17* je snímek vzorku S\_FeCu ze skenovacího elektronového mikroskopu, kde jsou vidět částice s různými velikostmi i tvary. Stejně jako u šřavelanu železnatého se velikosti částic pohybují v rozmezí jednotek až desítek mikrometrů.



*Obr. 17: Snímek vzorku S\_FeCu získaný pomocí SEM.*

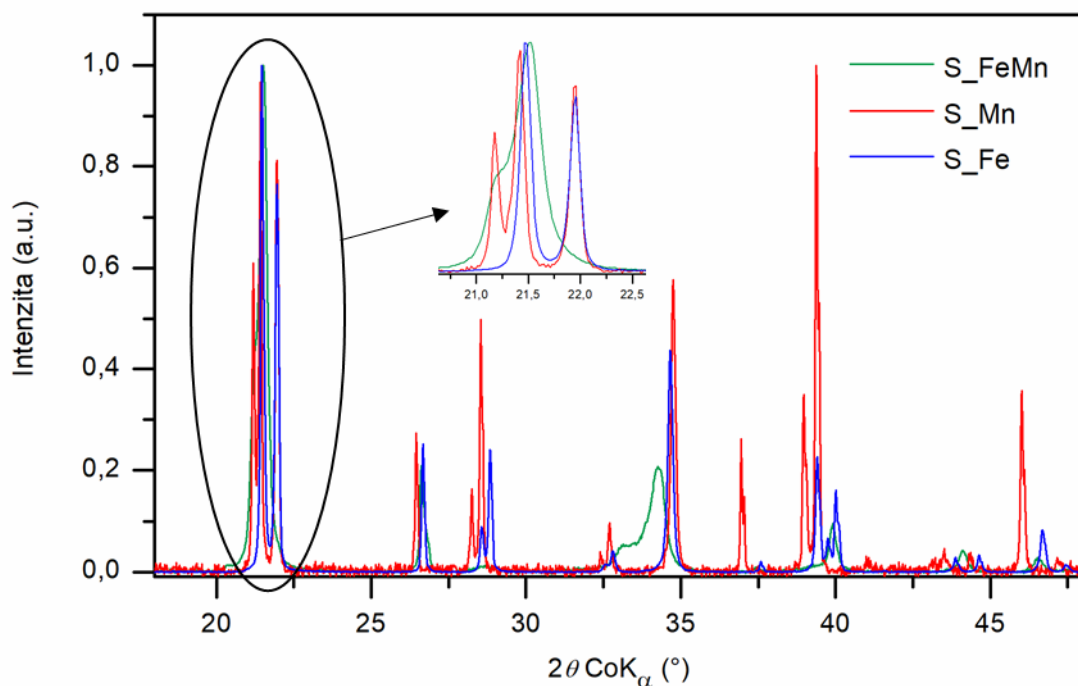
Pro ověření, zda je vzorek S\_FeCu šřavelanem obsahujícím ve své struktuře železo v oxidačním stavu  $\text{Fe}^{\text{II}}$ , byla provedena Mössbauerova spektroskopie za pokojové teploty. Na *Obr. 18* je mössbauerovské spektrum, jehož tvar i hodnoty hyperjemných parametrů, které jsou uvedeny v *Tab. 1* v podkapitole 4.2.7, vše potvrzují.



*Obr. 18: Mössbauerovské spektrum vzorku S\_FeCu měřené při pokojové teplotě.*

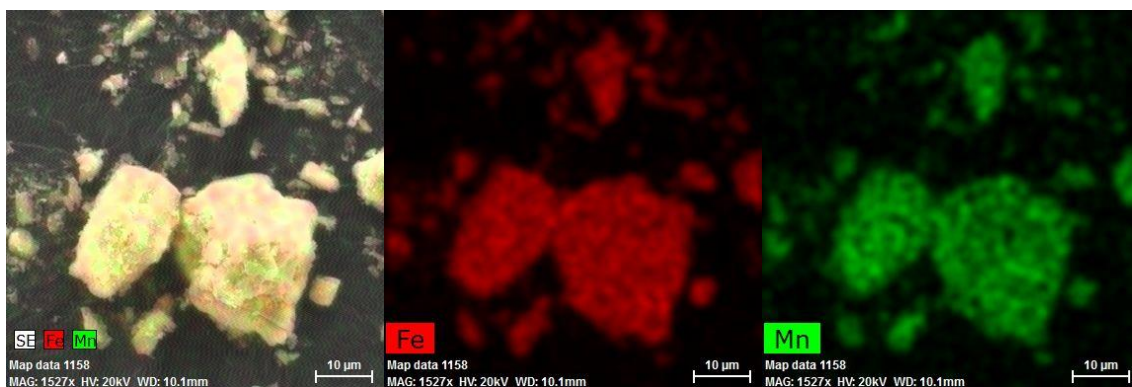
#### 4.2.4 Šťavelan manganato-železnatý

Vzorek S\_FeMn odpovídá šťavelanu manganato-železnatému. Jako referenční byl k tomuto vzorku připraven šťavelan manganatý S\_Mn. Oba vzorky byly charakterizovány pomocí rentgenové práškové difrakce. V difrakčním záznamu na *Obr. 19* jsou vidět změny ve tvaru, intenzitě i poloze difrakčních čar vzorku S\_FeMn oproti referenčním vzorkům S\_Mn a S\_Fe. Tyto odlišnosti by stejně jako u předchozích vzorků mohly poukazovat na vznik bimetalového šťavelanu.



Obr. 19: RTG difrakční záznam vzorků  $S\_FeMn$ ,  $S\_Mn$  a  $S\_Fe$ .

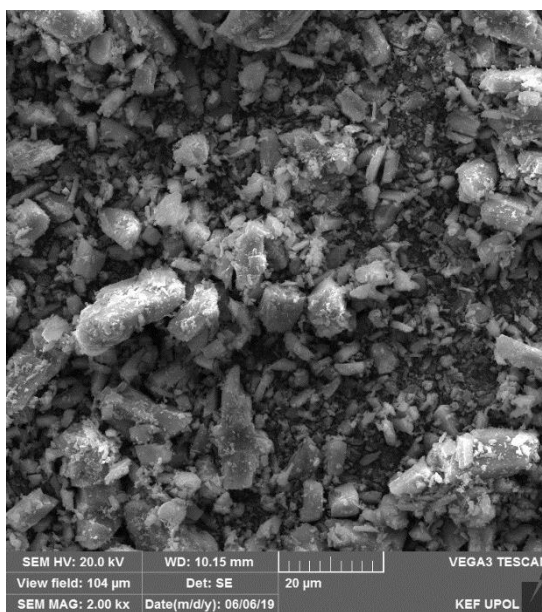
Provázání manganu a železa ve struktuře bimetalového šťavelanu  $S\_FeMn$  potvrzují shodné mapy výskytu obou kovů ve struktuře (viz Obr. 20). Toto mapování bylo provedeno pomocí mikroanalýzy EDX.



Obr. 20: Mapování prvků ve vzorku  $S\_FeMn$  pomocí EDX.

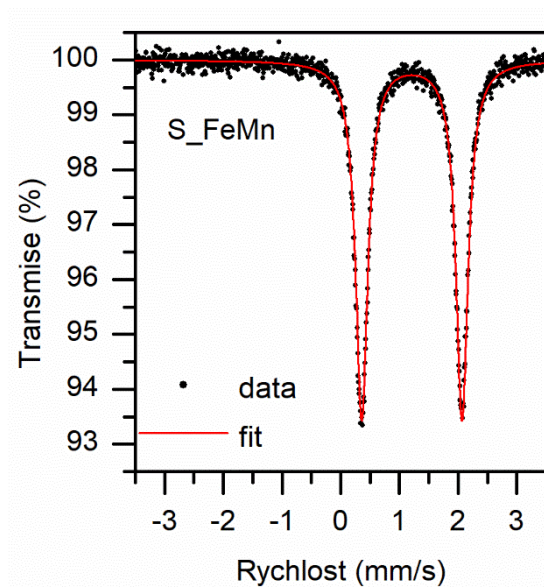
Na snímku ze skenovacího elektronového mikroskopu Obr. 21 jsou vidět jednotlivé částice vzorku šťavelanu manganato-železnatého  $S\_FeMn$ . Částice se od sebe velice liší nejen tvarem, ale také velikostí. Morfologii částic nelze jednoznačně určit a velikosti se pohybují od desetin až po desítky mikrometrů.





Obr. 21: Snímek vzorku  $S_{FeMn}$  získaný pomocí SEM.

Shodně s předchozími vzorky byl i vzorek  $S_{FeMn}$  měřen pomocí Mössbauerovy spektroskopie. Tvar spektra na Obr. 22 se shoduje s tvary spekter ostatních připravených vzorků obsahujících železo. Hyperjenné parametry, které jsou uvedeny společně s parametry ostatních vzorků v Tab. 1 v podkapitole 4.2.7, potvrzují, že se jedná o štávelan s přítomností železa  $Fe^{II}$ .

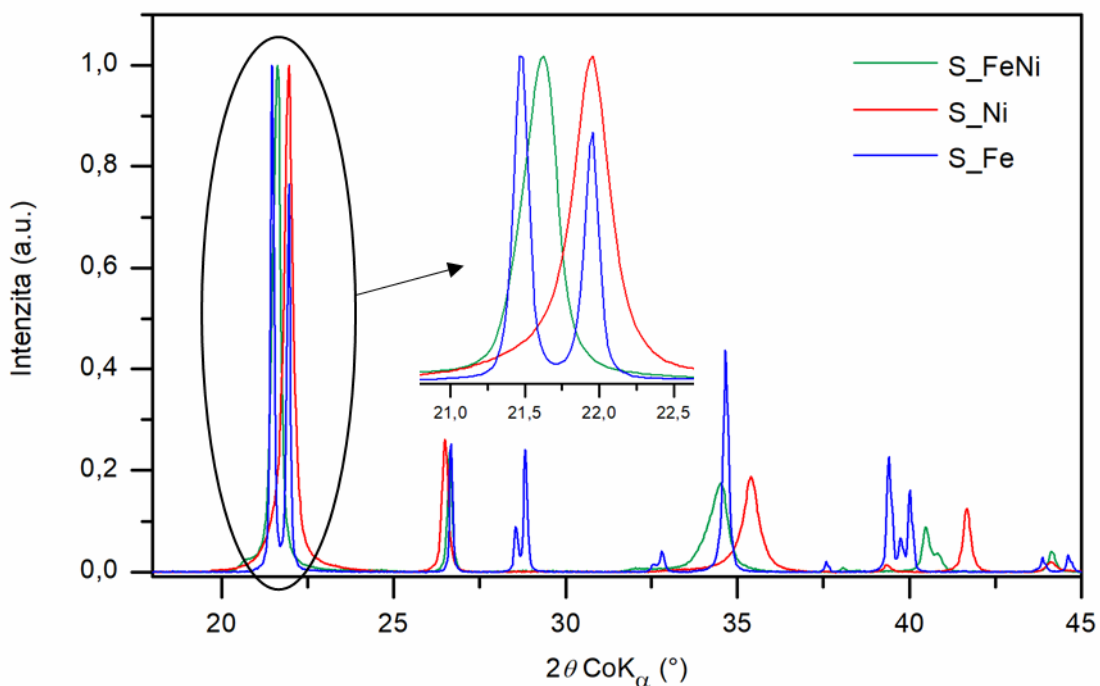


Obr. 22: Mössbauerovské spektrum vzorku  $S_{FeMn}$  měřené při pokojové teplotě.

#### 4.2.5 Šťavelan nikelnato-železnatý

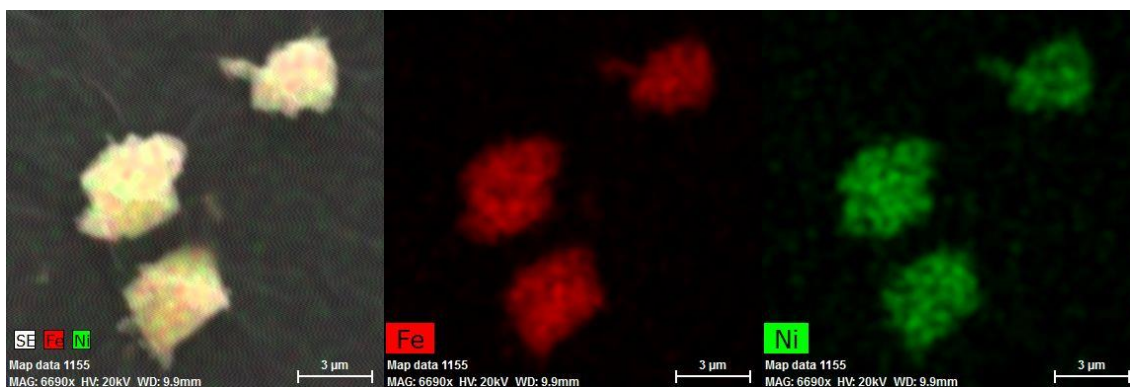
Dalším z připravených bimetalových štávelanů je štávelan nikelnato-železnatý S\_FeNi. Pro srovnání k tomuto vzorku byl kromě štávelanu železnatého S\_Fe připraven i štávelan nikelnatý S\_Ni.

V difrakčním záznamu *Obr. 23* je patrný posun difrakčních čar vzorku S\_FeNi oproti difrakčním čarám vzorků S\_Fe i S\_Ni. Stejně jako bylo uvedeno výše, tento posun by mohl poukazovat na existenci bimetalového štávelanu.



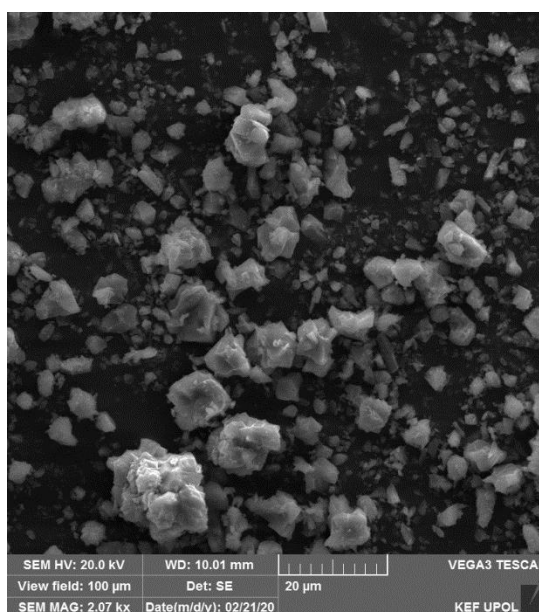
*Obr. 23: RTG difrakční záznam vzorků S\_FeNi, S\_Ni a S\_Fe.*

Rovněž bylo provedeno mapování prvků ve vzorku S\_FeNi pomocí mikroanalýzy EDX, aby bylo možné prokázat provázání obou kovů v rámci struktury štávelanu. Na snímcích *Obr. 24* je vyobrazena mapa rozložení obou prvků ve struktuře štávelanu, která poukazuje na velmi dobré provázání obou kovů. Výsledky mapování rozložení niklu se shodují s mapováním rozložení železa.



Obr. 24: Mapování prvků ve vzorku  $S_{FeNi}$  pomocí EDX.

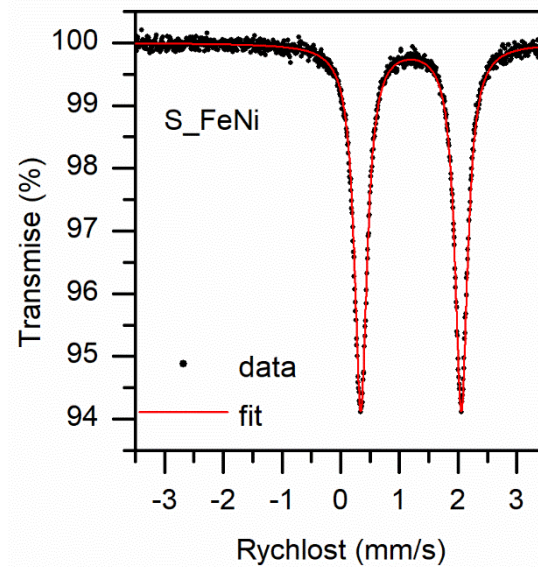
Snímek ze skenovacího elektronového mikroskopu (Obr. 25) ukazuje, že částice nikelnato-železnatého šťavelanu vykazují nedefinovatelnou morfolologii. Také velikosti jednotlivých částic jsou velice různé, pohybují se od desetin až po desítky mikrometrů podobně jako u šťavelanu manganato-železnatého.



Obr. 25: Snímek vzorku  $S_{FeNi}$  získaný pomocí SEM.

Na Obr. 26 je mössbauerovské spektrum vzorku  $S_{FeNi}$ , které bylo měřeno při pokojové teplotě. Na základě hodnot hyperjemných parametrů spektra je možné prokázat, že vzorkem je šťavelan obsahující ve své struktuře železo v oxidačním stavu  $Fe^{II}$  stejně jako předchozí vzorky.

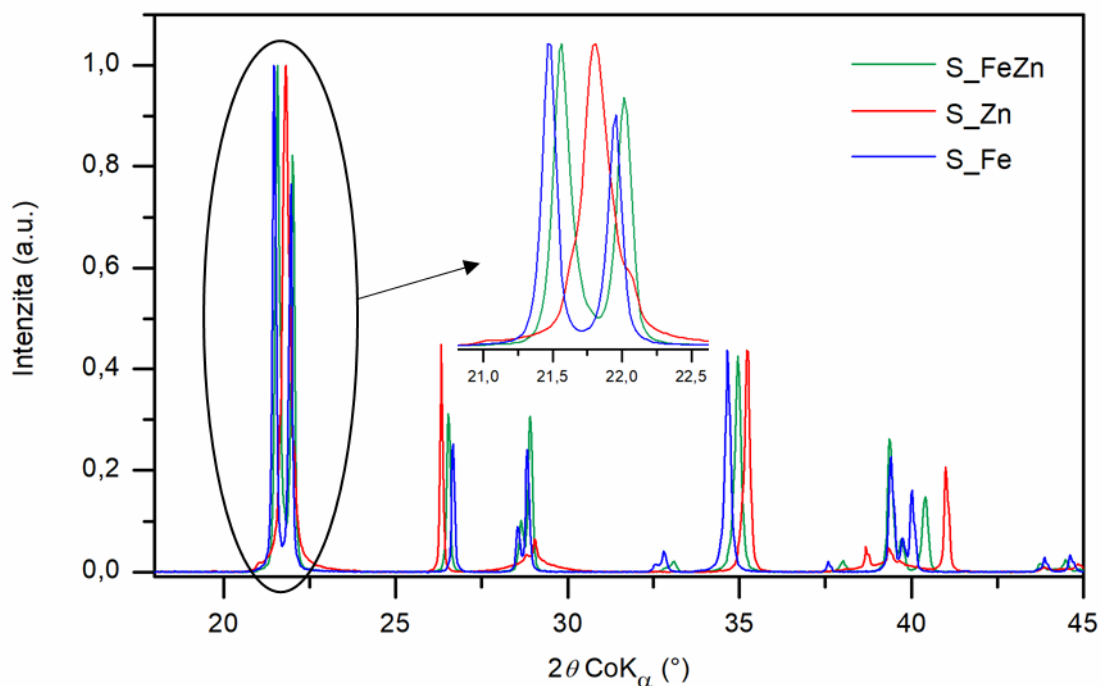




*Obr. 26: Mössbauerovské spektrum vzorku S\_FeNi měřené při pokojové teplotě.*

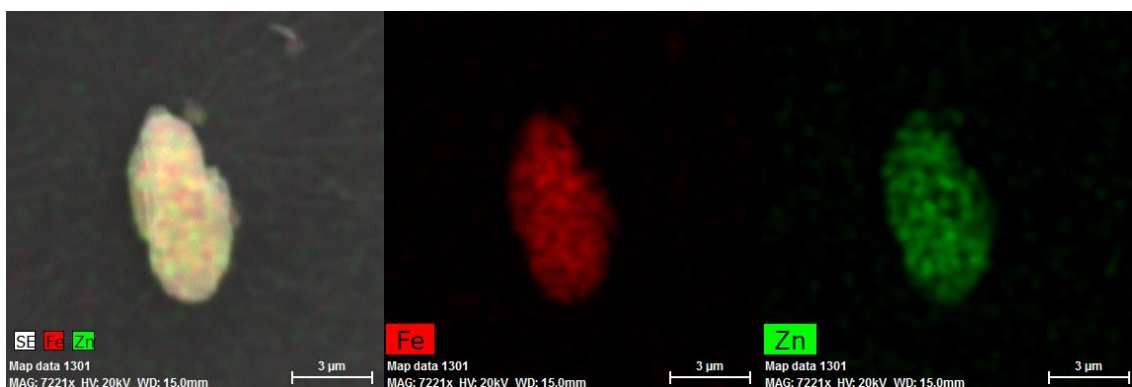
#### 4.2.6 Šťavelan zinečnato-železnatý

Šťavelan zinečnato-železnatý S\_FeZn je posledním z připravených vzorků bimetalových šťavelanů. K němu byl také připraven pro porovnání čistě zinečnatý šťavelan S\_Zn. Na *Obr. 27* je zobrazen difrakční záznam z RTG práškové difrakce vzorků S\_FeZn, S\_Zn a S\_Fe. Difrakční čáry bimetalového šťavelanu S\_FeZn vykazují posun oproti difrakčním čarám vzorků S\_Zn a S\_Fe stejně jako bylo pozorováno u předchozích vzorků.



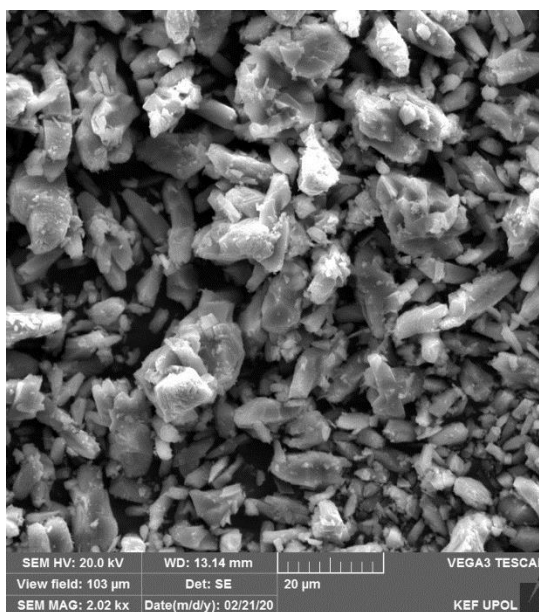
Obr. 27: RTG difrakční záznam vzorků  $S_{FeZn}$ ,  $S_{Zn}$  a  $S_{Fe}$ .

Na Obr. 28 jsou vidět mapy výskytu jednotlivých prvků ve struktuře šťavelanu  $S_{FeZn}$  získané pomocí mikroanalýzy EDX. Mapování obou prvků i v případě šťavelanu zinečnato-železnatého  $S_{FeZn}$  potvrzuje provázání obou kovů ve struktuře bimetalového šťavelanu.



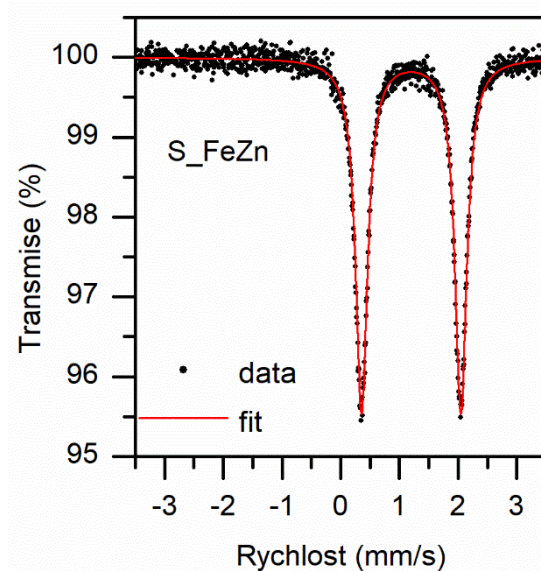
Obr. 28: Mapování prvků ve vzorku  $S_{FeZn}$  pomocí EDX.

U objektů ve vzorku  $S_{FeZn}$  není možné přesně stanovit morfologii. Jejich velikosti se ale od sebe neliší tak výrazně, jako tomu bylo u šťavelanu nikelnato-železnatého nebo manganato-železnatého. Velikosti jednotlivých částic jsou přibližně v rozmezí jednotek až desítek mikrometrů.



Obr. 29: Snímek vzorku  $S_{FeZn}$  získaný pomocí SEM.

Rovněž u vzorku  $S_{FeZn}$  bylo změřeno mössbauerovské spektrum za pokojové teploty. Tvar spektra ukázaný na Obr. 30 i hyperjenné parametry, které jsou uvedeny v Tab. 1 v podkapitole 4.2.7, se shodují s tvarem a parametry ostatních vzorků, a tedy potvrzují přítomnost šťavelanu s železem v oxidačním stavu  $Fe^{II}$ .



Obr. 30: Mössbauerovské spektrum vzorku  $S_{FeZn}$  měřené při pokojové teplotě.

#### 4.2.7 Hyperjenné parametry vzorků

Hyperjenné parametry připravených bimetalových vzorků, které jsou uvedeny v Tab. 1 jsou velmi blízké hyperjenným parametrům šťavelanů, jak ve své studii uvádí

například Kopp a kol. [5]. Hodnoty izomerního posunu u šťavelanu železnatého jsou v této studii uvedeny jako 1,19 mm/s a hodnota kvadrupólového štěpení je 1,72 mm/s. Mírné odchylky hyperjemných parametrů mohou být způsobeny doplněnými kovy v okolí jader železa.

*Tab. 1: Hyperjemné parametry měřených vzorků.*

<b>Vzorek</b>	<b><math>\delta \pm 0,02</math> (mm/s)</b>	<b><math>\Delta E_Q \pm 0,02</math> (mm/s)</b>	<b>RA</b>
<b>S_Fe</b>	1,21	1,73	100
<b>S_FeCo</b>	1,21	1,73	100
<b>S_FeCu</b>	1,19	1,66	100
<b>S_FeMn</b>	1,21	1,71	100
<b>S_FeNi</b>	1,20	1,71	100
<b>S_FeZn</b>	1,20	1,69	100

$\delta$  – izomerní posun,  $\Delta E_Q$  – kvadrupólové štěpení, RA – relativní plocha

## Závěr

Bakalářská práce je zaměřena na problematiku přípravy bimetalových šťavelanů koprecipitační metodou, kdy tato metoda umožňuje chemickou cestou připravit šťavelany, které budou ve své struktuře obsahovat dva různé kovy.

Úvodní část práce je věnována problematice jak jednoduchých, tak i bimetalových šťavelanů. U šťavelanů byly stručně popsány jejich vlastnosti, možnosti přípravy a také jejich další možné využití. U bimetalových šťavelanů pak byl kladen důraz na popis metod přípravy se zaměřením na různé faktory, které mohou průběh syntézy ovlivnit.

Dále jsou v práci uvedeny jednotlivé analytické metody, pomocí kterých byly připravené vzorky zkoumány. Mezi ně patří rentgenová prášková difrakce (XRD), Mössbauerova spektroskopie, skenovací elektronová mikroskopie (SEM) a mikroanalýza EDX.

Závěrečná část je věnována popisu přípravy vzorků a jejich následné charakterizaci. Nejprve jsou podrobně popsány provedené přípravy pěti bimetalových vzorků. Jedním z kovů, který je ve struktuře vzorku vázán, je vždy železo a druhým je kov M, kde  $M = \text{Co, Cu, Mn, Ni a Zn}$ . Použitou metodou přípravy vzorků byla koprecipitace, při níž docházelo k vysrážení bimetalových šťavelanů v roztoku kyseliny šťavelové. Vzorek byl následně zfiltrován za sníženého tlaku a poté vysušen v exsikátoru. Pro srovnání byly připraveny také vzorky šťavelanů, které ve své struktuře obsahují vždy pouze jeden z uvedených kovů.

Na základě analýzy připravených bimetalových vzorků pomocí XRD a mikroanalýzy EDX se podařilo potvrdit provázání obou kovů v rámci struktury šťavelanu u všech pěti vzorků. Mössbauerovská spektra všech vzorků potvrzují, že železná část připravených vzorků je šťavelan. Na snímcích ze skenovacího elektronového mikroskopu lze vidět, že ve většině případů částice nemají pravidelnou morfolonii a jejich velikosti se pohybují v řádech jednotek až desítek mikrometrů.

Hlavním přínosem této práce je možnost přípravy bimetalových materiálů podle optimalizovaného postupu přípravy. Tyto materiály mohou být dále využity jako univerzální prekurzory pro přípravu oxidů nebo karbidů, které by mohly sloužit například jako potenciální katalyzátory pro hydrogenaci oxidu uhličitého. Všechny stanovené cíle práce byly splněny.

## Seznam použitých symbolů a zkratk

aq.	vodný roztok
$x$	počet molekul
$M^{II}$	kov v oxidačním stupni +II
$m$	oxidační stupeň
$\delta$	izomerní posun
$\Delta E_Q$	kvadrupólové štěpení
$RA$	relativní plocha (relative area)
$\Delta E$	posun emisní čáry zářiče
$E_p$	energie jaderného přechodu
$v$	rychlost pohybu zářiče
$c$	rychlost světla
$\alpha$	úhel mezi směrem rychlosti pohybu a směrem emitovaného gama-záření
$n$	řád difrakce
$\lambda$	vlnová délka záření
$d$	mezirovinná vzdálenost sousedních atomových rovin
$\theta$	difrakční úhel
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie (Scanning Electron Microscopy)
EDX	Energy Dispersive X-Ray Analysis
XRD	Rentgenová prášková difrakce (X-Ray Diffraction)
MS	Mössbauerova spektroskopie (Mössbauer Spectroscopy)

## Seznam použitých zdrojů

- [1] E. J. Baran, "Natural iron oxalates and their analogous synthetic counterparts: A review," *Chemie der Erde - Geochemistry*, vyd. 76, č. 3, str. 449–460, 2016.
- [2] K. V. Krishnamurty a G. M. Harris, "The chemistry of the metal oxalato complexes," *Chem. Rev.*, vyd. 61, č. 3, str. 213–246, 1961.
- [3] N. Mancilla, V. Caliva, M. C. D'Antonio, A. C. González-Baró, a E. J. Baran, "Vibrational spectroscopic investigation of the hydrates of manganese(II) oxalate," *J. Raman Spectrosc.*, vyd. 40, č. 8, str. 915–920, 2009.
- [4] A. Huizing, H. A. M. van Hal, W. Kwestroo, C. Langereis, a P. C. van Loosdregt, "Hydrates of manganese (II) oxalate," *Mater. Res. Bull.*, vyd. 12, č. 6, str. 605–611, 1977.
- [5] J. Kopp, P. Novak, J. Kaslik, a J. Pechousek, "Preparation of magnetite by thermally induced decomposition of ferrous oxalate dihydrate in the combined atmosphere," *Acta Chim. Slov.*, vyd. 66, č. 2, str. 455–465, 2019.
- [6] A. Angermann a J. Töpfer, "Synthesis of magnetite nanoparticles by thermal decomposition of ferrous oxalate dihydrate," *J. Mater. Sci.*, vyd. 43, č. 15, str. 5123–5130, 2008.
- [7] W. Zhou, K. Tang, S. Zeng, a Y. Qi, "Room temperature synthesis of rod-like  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and its transition to maghemite, magnetite and hematite nanorods through controlled thermal decomposition," *Nanotechnology*, vyd. 19, č. 6, str. 1–9, 2008.
- [8] T. Ahmad, K. V. Ramanujachary, S. E. Lofland, a A. K. Ganguli, "Nanorods of manganese oxalate: A single source precursor to different manganese oxide nanoparticles ( $\text{MnO}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ )," *J. Mater. Chem.*, vyd. 14, č. 23, str. 3406–3410, 2004.
- [9] C. Yu, L. Zhang, J. Shi, J. Zhao, J. Gao, a D. Yan, "A simple template-free strategy to synthesize nanoporous manganese and nickel oxides with narrow pore size distribution, and their electrochemical properties," *Adv. Funct. Mater.*, vyd. 18, č. 10, str. 1544–1554, 2008.

- [10] I. Jung, J. Choi, a Y. Tak, "Nickel oxalate nanostructures for supercapacitors," *J. Mater. Chem.*, vyd. 20, č. 29, str. 6164–6169, 2010.
- [11] S. Vaidya a kol., "Nanospheres, nanocubes, and nanorods of nickel oxalate: Control of shape and size by surfactant and solvent," *J. Phys. Chem. C*, vyd. 112, č. 33, str. 12610–12615, 2008.
- [12] N. Jongen, P. Bowen, J. Lemaître, J. C. Valmalette, a H. Hofmann, "Precipitation of self-organized copper oxalate polycrystalline particles in the presence of hydroxypropylmethylcellulose (HPMC): Control of morphology," *J. Colloid Interface Sci.*, vyd. 226, č. 2, str. 189–198, 2000.
- [13] M. Rahimi-Nasrabadi, S. M. Pourmortazavi, A. A. Davoudi-Dehaghani, S. S. Hajimirsadeghi, a M. M. Zahedi, "Synthesis and characterization of copper oxalate and copper oxide nanoparticles by statistically optimized controlled precipitation and calcination of precursor," *CrystEngComm*, vyd. 15, č. 20, str. 4077–4086, 2013.
- [14] J. Ahmed, T. Ahmad, K. V. Ramanujachary, S. E. Lofland, a A. K. Ganguli, "Development of a microemulsion-based process for synthesis of cobalt (Co) and cobalt oxide (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles from submicrometer rods of cobalt oxalate," *J. Colloid Interface Sci.*, vyd. 321, č. 2, str. 434–441, 2008.
- [15] M. Salavati-Niasari, N. Mir, a F. Davar, "Synthesis and characterization of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanorods by thermal decomposition of cobalt oxalate," *J. Phys. Chem. Solids*, vyd. 70, č. 5, str. 847–852, 2009.
- [16] E. Wisgerhof a J. W. Geus, "The precipitation and characterization of cobalt (II) oxalate tetrahydrate," *Mater. Res. Bull.*, vyd. 18, č. 8, str. 993–1000, 1983.
- [17] D. Wang, Q. Wang, a T. Wang, "Morphology-controllable synthesis of cobalt oxalates and their conversion to mesoporous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanostructures for application in supercapacitors," *Inorg. Chem.*, vyd. 50, č. 14, str. 6482–6492, 2011.
- [18] K. G. Kanade, B. B. Kale, R. C. Aiyer, a B. K. Das, "Effect of solvents on the synthesis of nano-size zinc oxide and its properties," *Mater. Res. Bull.*, vyd. 41, č. 3, str. 590–600, 2006.



- [19] T. Ahmad, S. Vaidya, N. Sarkar, S. Ghosh, a A. K. Ganguli, "Zinc oxalate nanorods: A convenient precursor to uniform nanoparticles of ZnO," *Nanotechnology*, vyd. 17, č. 5, str. 1236–1240, 2006.
- [20] M. Salavati-Niasari, N. Mir, a F. Davar, "ZnO nanotriangles: Synthesis, characterization and optical properties," *J. Alloys Compd.*, vyd. 476, č. 1–2, str. 908–912, 2009.
- [21] W. J. Schuele, "Preparation of fine particles from bimetal oxalates," *J. Phys. Chem.*, vyd. 63, č. 1, str. 83–86, 1959.
- [22] D. Darbar *a kol.*, "Studies on spinel cobaltites,  $MCo_2O_4$  ( $M = Mn, Zn, Fe, Ni$  and  $Co$ ) and their functional properties," *Ceram. Int.*, vyd. 44, č. 5, str. 4630–4639, 2018.
- [23] P. Peshev, A. Toshev, a G. Gyurov, "PREPARATION OF HIGH-DISPERSITY  $MCo_2O_4$  ( $M = Mg, Ni, Zn$ ) SPINELS BY THERMAL DISSOCIATION OF COPRECIPITATED OXALATES," vyd. 24, č. 1, str. 33–40, 1989.
- [24] P. W. Slade a G. W. Rayner-Canham, "The pitfalls of precipitation reactions," *J. Chem. Educ.*, vyd. 67, č. 4, str. 316–317, 1990.
- [25] S. Diodati *a kol.*, "Coprecipitation of oxalates: An easy and reproducible wet-chemistry synthesis route for transition-metal ferrites," *Eur. J. Inorg. Chem.*, č. 5, str. 875–887, 2014.
- [26] Y. Li *a kol.*, "Facile synthesis of  $ZnFe_2O_4/\alpha-Fe_2O_3$  porous microrods with enhanced TEA-sensing performance," *J. Alloys Compd.*, vyd. 737, str. 255–262, 2018.
- [27] L. Guo, H. Arafune, a N. Teramae, "Synthesis of mesoporous metal oxide by the thermal decomposition of oxalate precursor," *Langmuir*, vyd. 29, č. 13, str. 4404–4412, 2013.
- [28] Z. Shu *a kol.*, "Template-free synthesis of mesoporous X-Mn ( $X = Co, Ni, Zn$ ) bimetal oxides and catalytic application in the room temperature removal of low-concentration  $NO$ ," *J. Mater. Chem. A*, vyd. 1, č. 35, str. 10218–10227, 2013.
- [29] Z. Jia, D. Ren, Q. Wang, a R. Zhu, "A new precursor strategy to prepare  $ZnCo_2O_4$  nanorods and their excellent catalytic activity for thermal

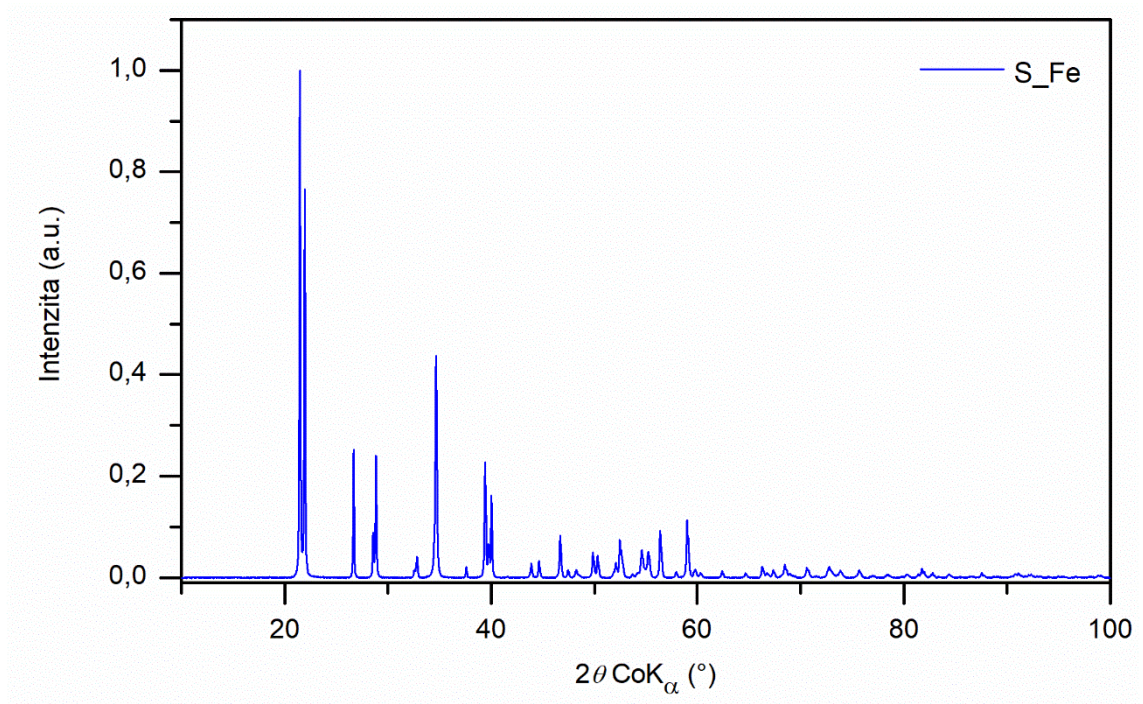
- decomposition of ammonium perchlorate,” *Appl. Surf. Sci.*, vyd. 270, str. 312–318, 2013.
- [30] M. K. Gnanamani *a kol.*, “Hydrogenation of Carbon Dioxide over Co-Fe Bimetallic Catalysts,” *ACS Catal.*, vyd. 6, č. 2, str. 913–927, 2016.
- [31] Y. Xiang, R. Barbosa, X. Li, a N. Kruse, “Ternary Cobalt-Copper-Niobium Catalysts for the Selective CO Hydrogenation to Higher Alcohols,” *ACS Catal.*, vyd. 5, č. 5, str. 2929–2934, 2015.
- [32] V. Tyrpekl, M. Beliš, T. Wangle, J. Vleugels, a M. Verwerft, “Alterations of thorium oxalate morphology by changing elementary precipitation conditions,” *J. Nucl. Mater.*, vyd. 493, str. 255–263, 2017.
- [33] Y. Xiang, R. Barbosa, a N. Kruse, “Higher alcohols through CO hydrogenation over CoCu catalysts: Influence of precursor activation,” *ACS Catal.*, vyd. 4, č. 8, str. 2792–2800, 2014.
- [34] V. Procházka, “Neobvyklá Mössbauerova spektroskopie,” *Univerzita Palackého v Olomouci*, 2014.
- [35] M. Mašláň, “Mössbauerova spektroskopie,” *Vydav. Univerzity Palackého v Olomouci*, 1993.
- [36] C. Karunakaran, M. Balamurugan, a S. R. Spec, “Hyperfine Interaction: Learn more about Hyperfine Interaction: Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy,” č. 1, 2020.
- [37] P. Gütlich, E. Bill, a A. X. Trautwein, *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry, Fundamentals and Applications*, vyd. 1, č. 4. 2011.
- [38] P. Čapková, “RTG DIFRAKCE V MATERIÁLOVÉM VÝZKUMU,” *Přírodovědecká Fak. Univerzity J.E. Purkyně V Ústí nad Labem*, 2011.
- [39] “Technické specifikace - 08 ADVANCE,” *Měřicí technika Morava s.r.o.*, 2020. [Online]. Dostupné z: [https://zakazky.upol.cz/contract\\_display\\_3217.html](https://zakazky.upol.cz/contract_display_3217.html).
- [40] M. Vůjtek, R. Kubínek, a M. Mašláň, *Nanoskopie*. 2012.

## Příloha 1

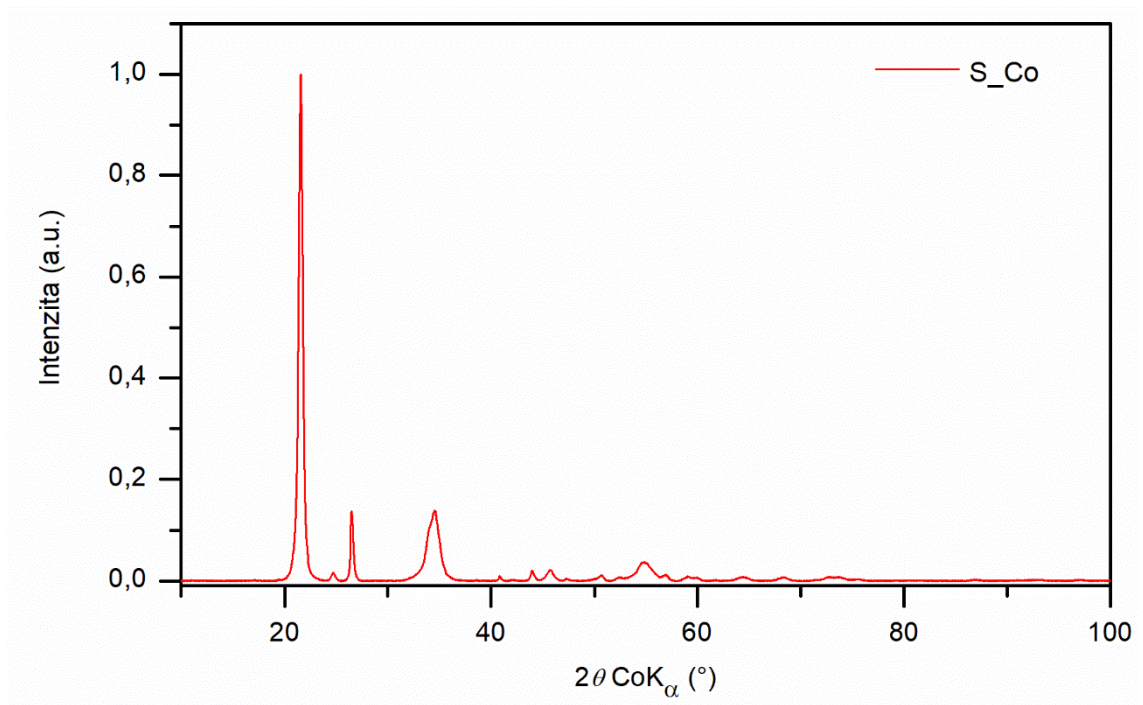
Tab. 2: Seznam vzorků.

Označení vzorku	Chemický název	Chemický vzorec	Původní označení
S_Fe	Šťavelan železnatý	$\text{FeC}_2\text{O}_4$	S29
S_Co	Šťavelan kobaltnatý	$\text{CoC}_2\text{O}_4$	S34Co_b
S_Cu	Šťavelan měďnatý	$\text{CuC}_2\text{O}_4$	S33Cu_b
S_Mn	Šťavelan manganatý	$\text{MnC}_2\text{O}_4$	S35Mn_b
S_Ni	Šťavelan nikelnatý	$\text{NiC}_2\text{O}_4$	S36Ni_b
S_Zn	Šťavelan zinečnatý	$\text{ZnC}_2\text{O}_4$	S32Zn_b
S_FeCo	Šťavelan kobaltnato- železnatý	$\text{CoFe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	S30Co
S_FeCu	Šťavelan měďnato- železnatý	$\text{CuFe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	S36Cu
S_FeMn	Šťavelan manganato- železnatý	$\text{MnFe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	S27Mn
S_FeNi	Šťavelan nikelnato- železnatý	$\text{NiFe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	S26Ni
S_FeZn	Šťavelan zinečnato- železnatý	$\text{ZnFe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	S31Zn

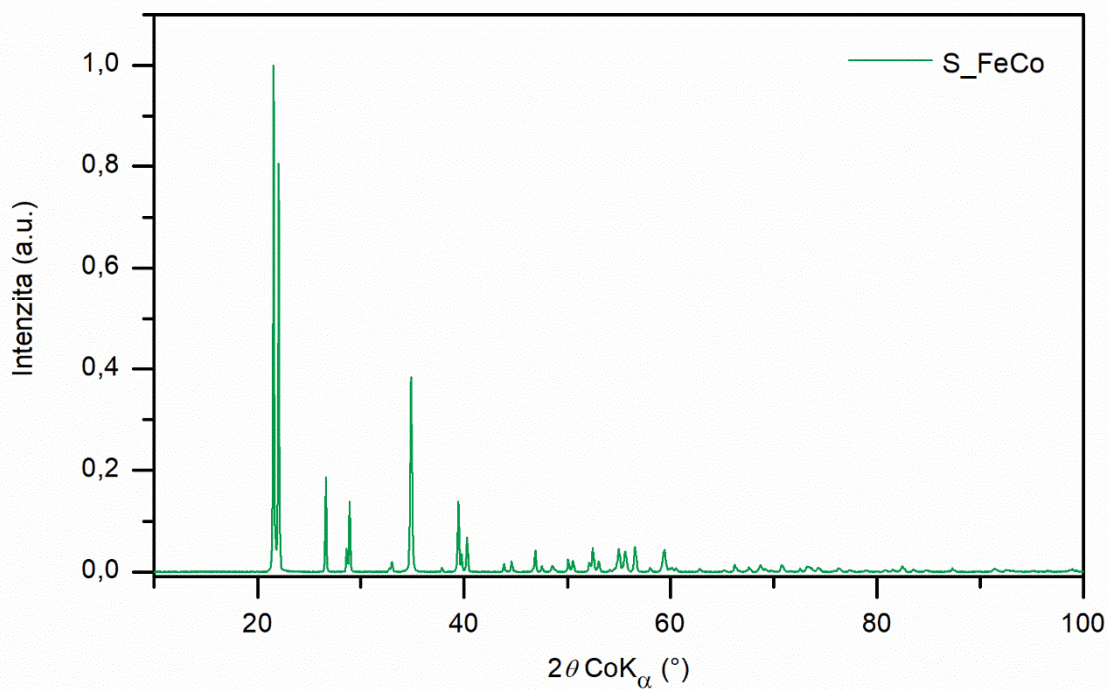
## Příloha 2



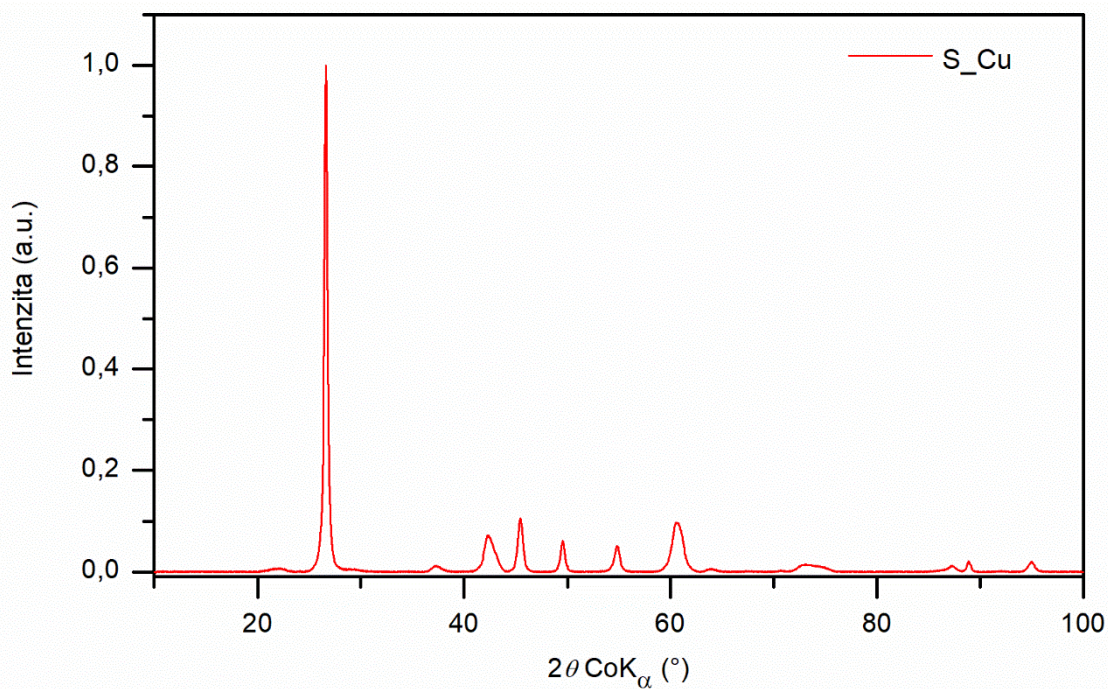
Obr. 31: RTG difrakční záznam vzorku S\_Fe v celém rozsahu.



Obr. 32: RTG difrakční záznam vzorku S\_Co v celém rozsahu.

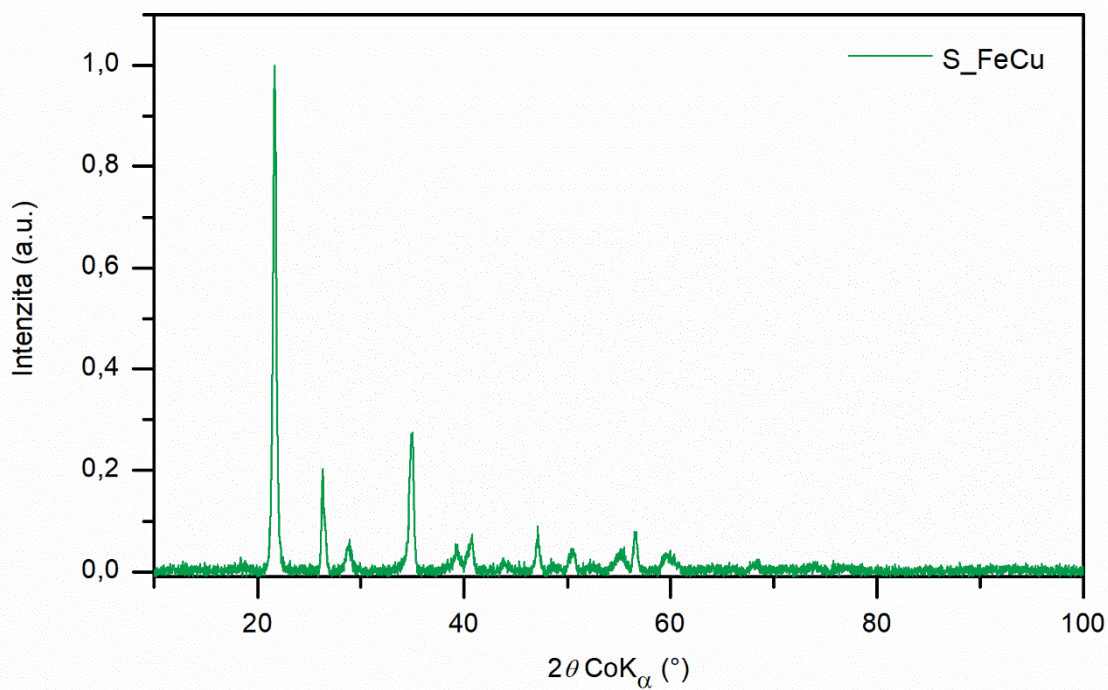


Obr. 33: RTG difrakční záznam vzorku S\_FeCo v kompletním rozsahu.

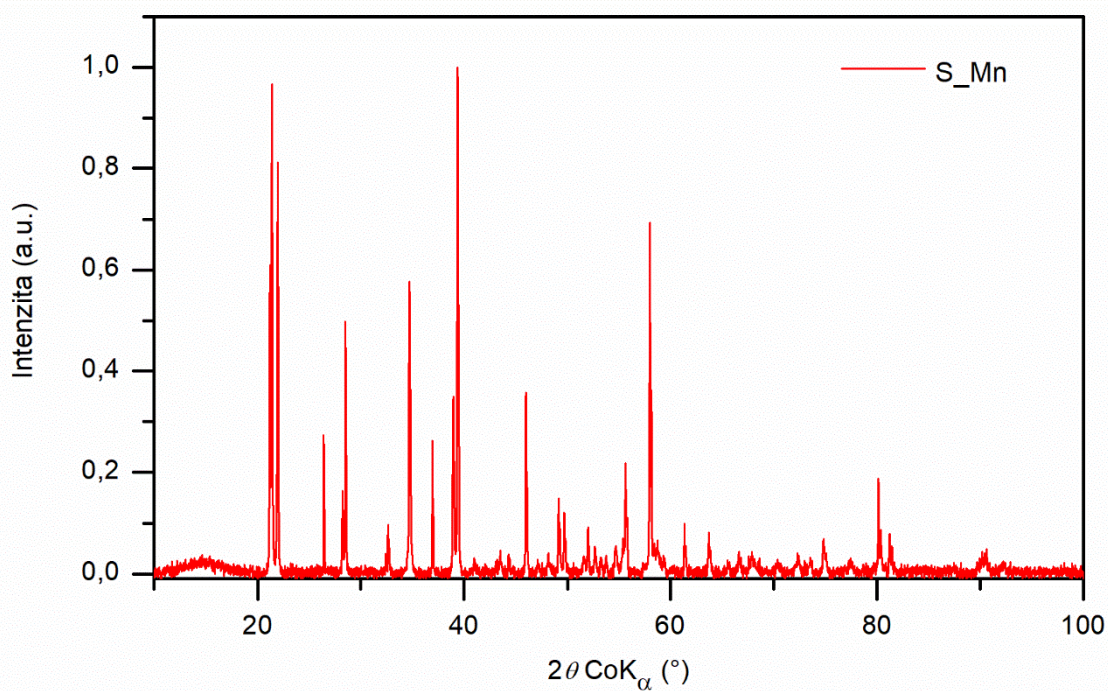


Obr. 34: RTG difrakční záznam vzorku S\_Cu v kompletním rozsahu.

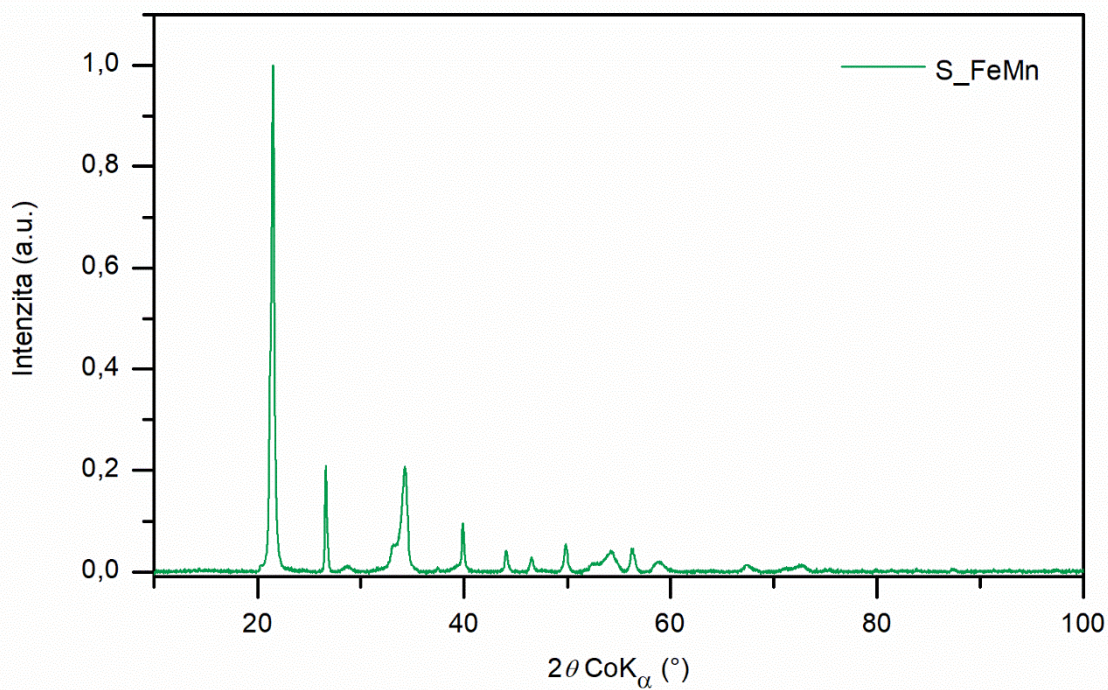




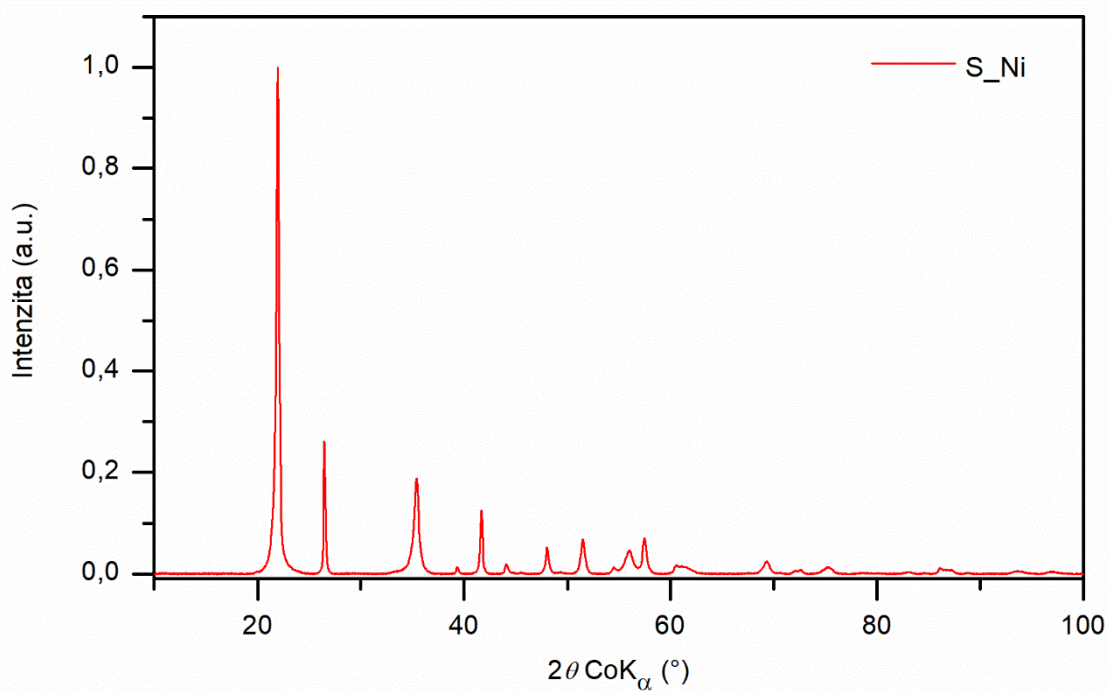
Obr. 35: RTG difrakční záznam vzorku  $S_{FeCu}$  v kompletním rozsahu.



Obr. 36: RTG difrakční záznam vzorku  $S_{Mn}$  v kompletním rozsahu.

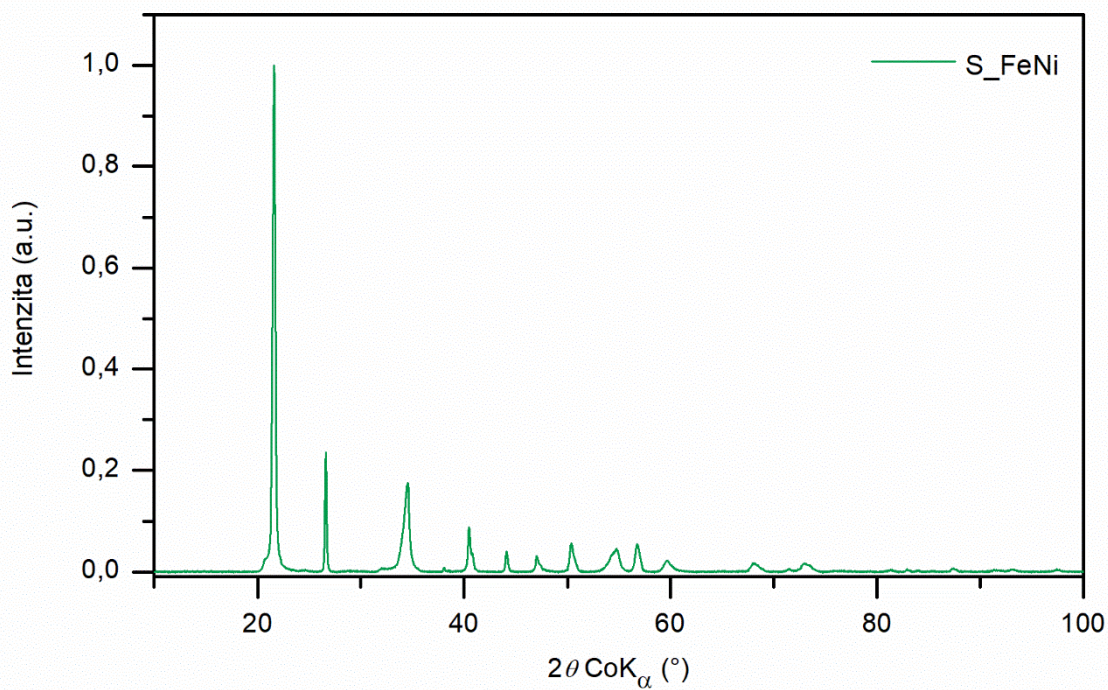


Obr. 37: RTG difrakční záznam vzorku S\_FeMn v kompletním rozsahu.

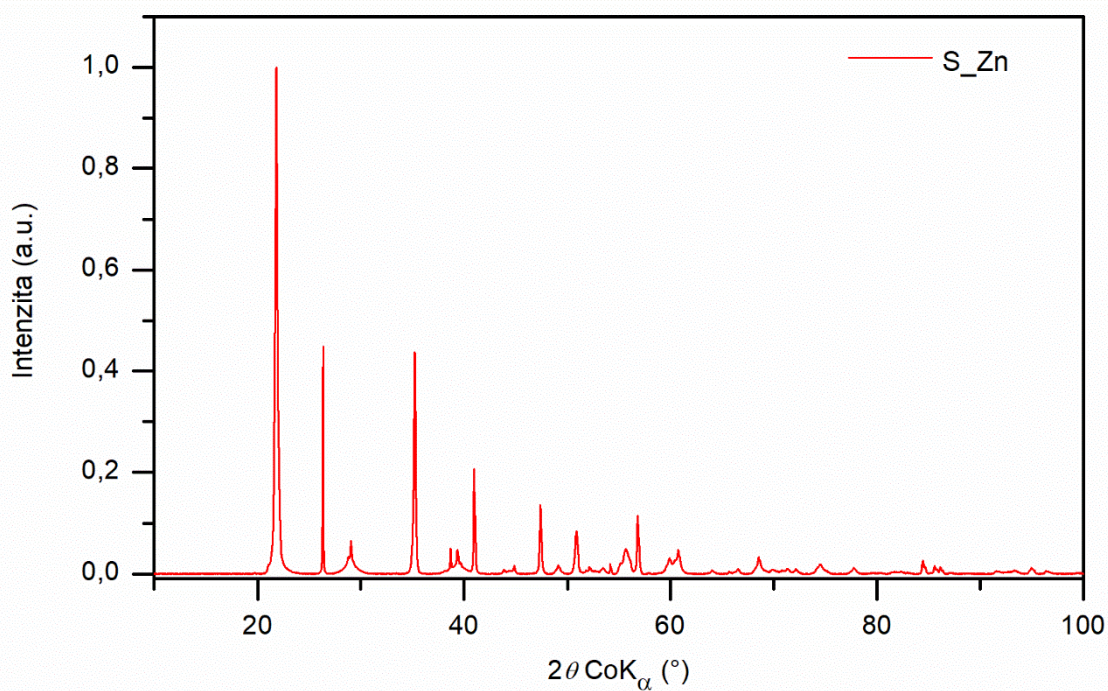


Obr. 38: RTG difrakční záznam vzorku S\_Ni v kompletním rozsahu.



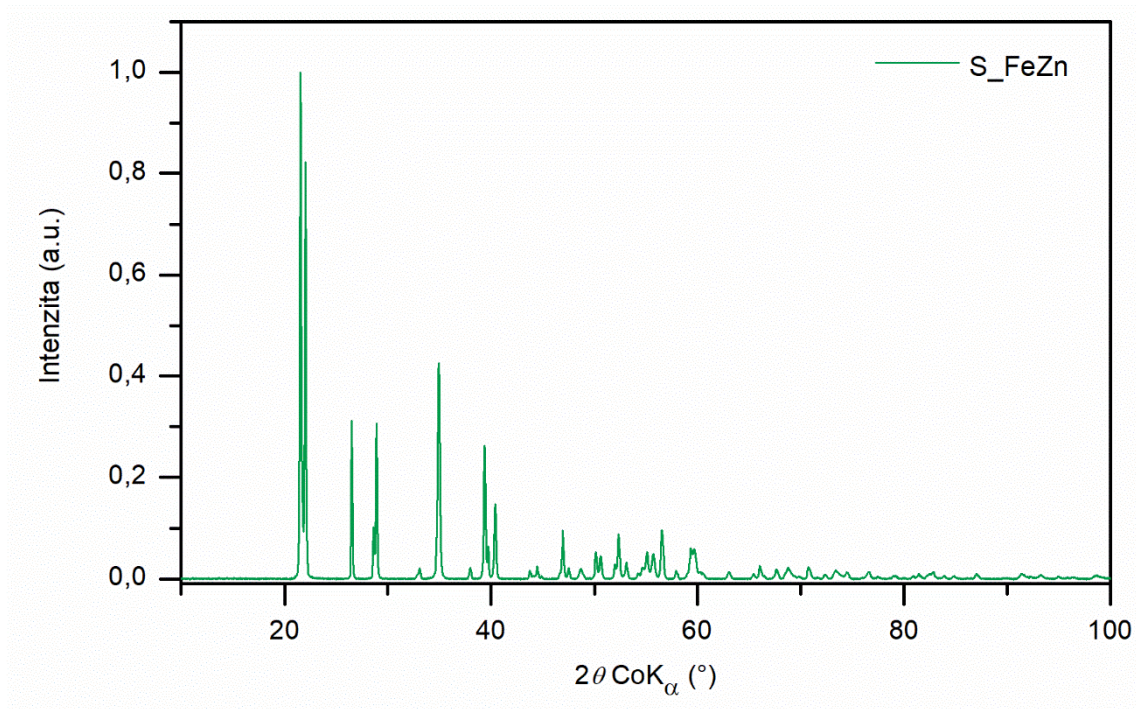


Obr. 39: RTG difrakční záznam vzorku S\_FeNi v kompletním rozsahu.



Obr. 40: RTG difrakční záznam vzorku S\_Zn v kompletním rozsahu.





Obr. 41: RTG difrakční záznam vzorku S\_FeZn v kompletním rozsahu.