



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
Fakulta mechatroniky, informatiky
a mezioborových studií ■

Příprava částic feritů zinku a kobaltu mikrovlnným ohřevem

Bakalářská práce

Studijní program: B3942 – Nanotechnologie
Studijní obor: 3942R002 – Nanomateriály
Autor práce: **Jiří Maškarinec**
Vedoucí práce: Ing. Martin Stuchlík





TECHNICAL UNIVERSITY OF LIBEREC
Faculty of Mechatronics, Informatics
and Interdisciplinary Studies ■

Preparation of zinc and cobalt ferrite particles by microwave heating

Bachelor thesis

Study programme: B3942 – Nanotechnology
Study branch: 3942R002 – Nanomaterials
Author: **Jiří Maškarinec**
Supervisor: Ing. Martin Stuchlík





Zadání bakalářské práce

Příprava částic feritů zinku a kobaltu mikrovlnným ohřevem

Jméno a příjmení: **Jiří Maškarinec**
Osobní číslo: M16000113
Studijní program: B3942 Nanotechnologie
Studijní obor: Nanomateriály
Zadávací katedra: Katedra chemie
Akademický rok: **2018/2019**

Zásady pro vypracování:

1. Literární rešerše se zaměřením na vlastnosti, využití, metody příprav feritů a přehled vhodných technik pro charakterizaci jejich částic.
2. Syntéza feritu zinku, kobaltu a feritů se strukturou $\text{Co}_{(x)}\text{Zn}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ mikrovlnným ohřevem.
3. Charakterizace syntetizovaných částic vybranými analytickými technikami.

Rozsah grafických prací: dle potřeby
Rozsah pracovní zprávy: 40-50 stran
Forma zpracování práce: tištěná



Seznam odborné literatury:

1. CUSHING, Brian L., Vladimir L. KOLESNICHENKO a Charles J. O'CONNOR, 2004. Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles. Chemical Reviews [online]. 1. 9., roč. 104, č. 9, s. 38933946. ISSN 0009-2665. Dostupné z: doi:10.1021/cr030027b.
2. GUBIN, Sergey P., ed. Magnetic Nanoparticles. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2009. ISBN: 978-3-527-40790-3.
3. GUENIN, Erwann, ed. Microwave Engineering of Materials: From Mesoscale to Nanoscale [online]. 1st edition. New York: Boca Raton, Florida: CRC Press 2016, 2016. ISBN 978-981-4669-43-6.
4. PRUCEK, R., KILIANOVA, M., Cvičení ze základů nanomateriálové chemie, Učební text, Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2013, 71 s., ISBN 978-80-244-3752-1.

Vedoucí práce: Ing. Martin Stuchlík
Katedra chemie

Datum zadání práce: 10. října 2018

Předpokládaný termín odevzdání: 30. dubna 2019

L. S.

prof. Ing. Zdeněk Plíva, Ph.D.
děkan

prof. Ing. Josef Šedlbauer, Ph.D.
vedoucí katedry

V Liberci 10. října 2018

Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé bakalářské práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li bakalářskou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé bakalářské práce a konzultantem.

Současně čestně prohlašuji, že texty tištěné verze práce a elektronické verze práce vložené do IS STAG se shodují.

25. 4. 2019

Jiří Maškarinec

Poděkování

Rád bych poděkoval všem lidem, bez jejichž pomoci by tato bakalářská práce nemohla být v žádném případě zhotovena. První a největší poděkování patří Ing. Martinovi Stuchlíkovi, který se uvolil vzít si mě pod svá křídla, a bez jehož dobrých rad a praktických zkušeností by byl celý proces výrazně komplikovanější. Kromě toho jeho věčně dobrá nálada a pozitivní přístup mi pomohly překonat všechny obtíže, které se v průběhu vyskytly. Dále bych chtěl poděkovat Ing. Janě Müllerové, Ph.D. za příležitostné konzultace a trpělivost. Další poděkování směřuji do laboratoře materiálů k elektronovému mikroskopu Ing. Pavlovi Kejzlarovi, Ph.D. a jeho záskoku Ing. Martinovi Ševcovi, Ph.D. za zhotovení snímků produktů a jejich prvkového složení. Děkuji i Ing. Jiřímu Mikšíčkovi za pomoc při měření na diskové centrifuze. Závěrem bych chtěl poděkovat své rodině a všem dalším, kterým jsem se v průběhu práce pletl pod nohy.

Anotace

Význam magnetických nanočástic s dobou roste. Kromě klasických elektricko-opticko-magnetických aplikací se využívají i v lékařství pro diagnostiku či léčbu. Pro jemné ladění magnetických vlastností je třeba upravovat stechiometrický poměr obsahu kovů v produktu. Pro ověření „rychlé“ přípravy organicky čistých magnetických částic byly koprecipitací následovanou mikrovlnným ohřevem připraveny Co-Zn-ferity v různých stechiometrických poměrech kovů. Byl studován vliv různých reakčních podmínek na produkt. Produkty byly charakterizovány ramanovou spektroskopií, SEM-EDX a diskovou centrifugou.

Klíčová slova: ferity, metody přípravy, metody charakterizace, kobalto-zinko ferit, koprecipitace, mikrovlnný ohřev

Abstract

The importance of magnetic nanoparticles increases with time. In addition to classical electro-optical-magnetic applications, they are also used in medicine for diagnosis or treatment. To fine tune the magnetic properties, stoichiometric ratio of the metal content of the product needs to be adjusted. To verify the "fast" preparation of organically pure magnetic particles Co-Zn-ferrites were prepared in various stoichiometric metal ratios by coprecipitation followed by microwave heating. The effect of different reaction conditions on the product was studied. The products were characterized by Raman spectroscopy, SEM-EDX and disk centrifuge.

Keywords: ferrites, methods of synthesis, methods of characterization, cobalt-zinc ferrit, co-precipitation, microwave heating

Obsah

Seznam zkratk	8
Úvod	9
1 Teoretická část	10
1.1 Nanotechnologie	10
1.2 Ferity	10
1.2.1 Struktura feritů	11
1.2.2 Vlastnosti feritů	12
1.2.3 Využití feritů	15
1.3 Syntézy magnetických částic	16
1.3.1 Koprecipitace	17
1.3.2 Metoda sol-gel	19
1.3.3 Spalovací metoda (Combustion)	19
1.3.4 Reverzní mikroemulzní metoda	20
1.3.5 Tepelný rozklad (Thermal decomposition)	20
1.3.6 Hydrotermální syntéza	20
1.3.7 Sonochemická metoda	21
1.4 Mikrovlnný ohřev	21
1.4.1 Obecně o mikrovlnách	22
1.4.2 Termický efekt	22
1.4.3 Netermický efekt	23
1.4.4 Využití mikrovln při syntéze kovových nanočástic	23
1.5 Metody charakterizace	24
1.5.1 Elektronová mikroskopie	24
1.5.2 Elektronová mikroanalýza (EDA, EDS, EDX)	24
1.5.3 Optická emisní spektroskopie s buzením v plazmatu (ICP-OES)	25
1.5.4 Disková centrifuga	25
1.5.5 Ramanova spektroskopie	25
1.5.6 Konduktometrie	26

2	Praktická část.....	27
2.1	Použitá instrumentace	27
2.2	Příprava roztoků.....	28
2.2.1	Příprava, čištění laboratorního nádobí a pipetáž.....	28
2.2.2	Příprava zásobních roztoků kationů kovů a prekurzorů.....	29
2.3	Optimalizace procesu ohřevu.....	32
2.3.1	Metody ohřevu.....	33
2.4	Měření vodivosti roztoků prekurzorů.....	35
2.5	Syntéza.....	37
2.6	Čištění produktu	38
2.7	Příprava produktů na charakterizaci.....	38
3	Výsledky a diskuse	39
3.1	Vliv přídavku HCl na syntézu kobalto feritu	40
3.2	Vliv reakční teploty na syntézu Zn-feritu.....	43
3.3	Vliv přídavku KOH na tvorbu Co-Zn-feritu.....	46
3.4	Závislost velikosti částic na objemu prekurzoru.....	47
3.5	Porovnání Co-Zn-feritů s různým zastoupením kovů.....	49
4	Závěr.....	51
	Seznam použité literatury.....	52
	Seznam obrázků.....	56
	Seznam grafů	56
	Seznam tabulek	57
	Přílohy.....	57
	Seznam příloh	65

Seznam zkratk

Co-ferit – kobalto ferit (kobaltnatý ferit)

Co-Zn-ferit – kobaltnato zinečnatý ferit

EDA – energiově disperzní analýza

EDS – energiově disperzní spektroskopie

EDX – energiově disperzní rentgenová analýza

NIR – blízké infračervené záření

RTG – rentgenovo záření

SEM – skenovací elektronový mikroskop

SEM-EDX – energiově disperzní rentgenová analýza v SEM

TEM – transmisní elektronový mikroskop

TFM – tetrafluoromethoxil

UDV – ultradeionizovaná voda

UV – ultrafialové záření

VIS – záření ve viditelné oblasti

Zn-ferit – zinko ferit (zinečnatý ferit)

Úvod

V současné době dochází k výraznému nárůstu významu nanomateriálů, potažmo nanočástic. Tyto látky, ač svým chemickým složením srovnatelné s jinými materiály makroskopických rozměrů, získávají díky svým nanorozměrům jedinečné a zajímavé vlastnosti. [1] Vývoj v této oblasti je zaměřen na rozvoj jednoduchých metod, které by umožnily vysokou kontrolu nad procesem přípravy a tím tedy i nad výsledným produktem obsahujícím nanočástice. Metoda přípravy a počáteční podmínky se významně podílejí na výsledném chemickém složení a struktuře produktu, což přímo ovlivňuje i jeho vlastnosti. [2] Jednou z těchto vlastností je i magnetismus. Magnetické materiály lze používat v různých formách od mikrokrystalických (např. ve ferrofluidech [3]) až po makrorozměrné (např. v záznamových zařízeních [4]). Výjimkou nejsou ani magnetické částice feritů se spinelovou strukturou. Velké úsilí je kladeno na aplikaci magnetických částic v medicíně, kde by měly být používány jako magneticky cílené nosiče léčiv, zobrazovače v magnetické rezonanci či na tepelnou destrukci rakovinných buněk. [5] Použití nanočástic uvnitř živých organismů zvyšuje kvalitativní požadavky na vlastnosti těchto částic. Musí být stabilní ve vodném prostředí, rozměry musí být menší než cesta k místům aplikace, nesmí být připraveny z toxických prekurzorů a ani stabilizovány či jinak funkcionalizovány nevhodnými látkami. Obecně nesmí nijak negativně ovlivňovat lidský organismus.

Pro přípravu magnetických částic byla vyvinuta celá řada metod, které se od sebe vzájemně liší postupem i vlastnostmi připraveného produktu (např. velikost částic, struktura, stabilita, látky vázané na povrch částic). Řada z nich využívá toxické prekurzory či jiné organické látky. Navíc některé metody velmi často selhávají při reprodukovatelnosti přípravy. Koprecipitace je jednou z metod, která za předpokladu vhodného nastavení a dodržení podmínek může poskytovat vysokou míru reprodukovatelnosti a zároveň se odklání od trendu použití toxických a organických látek. [6, 7]

Práce si tak klade za cíl připravit metodou koprecipitace s mikrovlnným ohřevem částice feritů a poukázat na možný vliv reakčních podmínek na jejich syntézu z roztoků s velmi nízkými koncentracemi prekurzorů (kationů kovů).

1 Teoretická část

1.1 Nanotechnologie

Zahrnuje všechny vědy, metody a technologie sloužící k pochopení a kontrole hmoty, jejíž alespoň jeden rozměr spadá do rozsahu jednotek až stovek nanometrů (není přesně definovaná hranice). [1, 2] U materiálů náležících do této skupiny se objevují jedinečné jevy, které umožňují nové aplikace. Fyzikální i chemické vlastnosti nanomateriálů mají přímou souvislost s jejich velikostí, tvarem a morfologií. Současný vývoj v oblasti nanomateriálů je zaměřen na rozvoj jednoduchých a účinných metod přípravy. Velký význam se tedy přikládá řízení procesu vzniku, který má potenciál ovlivňovat velikost a morfologii produktu a tím měnit jeho vlastnosti. [1, 8]

Zajímavé vlastnosti a mnohé praktické aplikace způsobují zvýšený zájem akademických a průmyslových oblastí o kovové a také magnetické nanočástice. [2] Při nanorozměrech nejsou mnohé (magnetické, elektrické, optické, katalytické, mechanické) vlastnosti stejné jako u objemných, respektive makroskopických materiálů. Výrazně se projevuje poměr velikosti povrchu částice vzhledem k jejímu objemu, který roste s klesajícími rozměry, čímž se takové to částice stávají vhodnými pro povrchově specifické aplikace. [1, 2, 9]

Magnetické nanočástice

Částice, jejichž velikost je srovnatelná (nebo menší než) velikost magnetických domén, jsou z pohledu magnetismu nejzajímavější. Výzkum v oblasti magnetických nanočástic vyústil v objev nového fyzikálního fenoménu – nanomagnetismu. Tento pojem zahrnuje superparamagnetismus, ultra vysokou magnetickou anisotropii, koercitivní sílu a obrovskou magnetickou odolnost. [1, 2] Spektrální, elektrické a chemické vlastnosti magnetických (nano)částic jsou také přímo ovlivněny morfologií částic, kterou nelze vždy řídit během syntézy, a proto vlastnosti nanomateriálů stejného typu mohou být výrazně odlišné. Z hlediska aplikací je důležité dosáhnout přesné kontroly nad syntézou, abychom mohli ovlivnit jak průměrnou velikost, tak i tvar magnetických nanočástic. [2, 9]

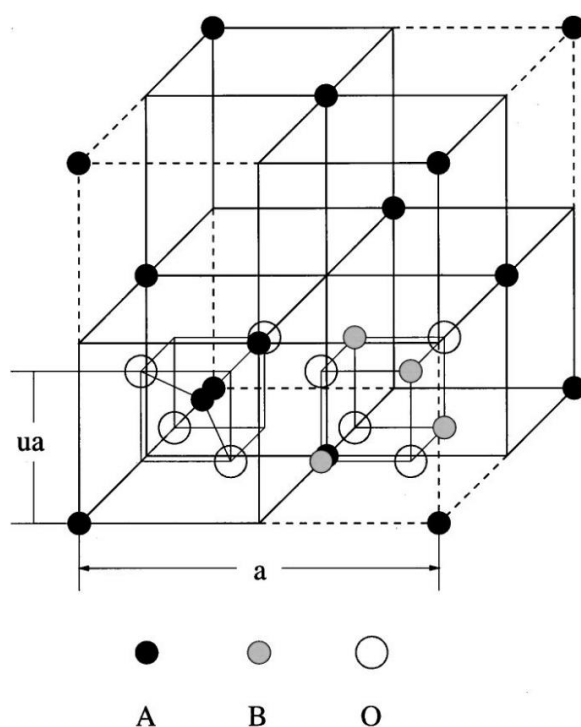
1.2 Ferity

Ferity jsou podvojně nebo někdy také nazývané směsné oxidy odvozené od Fe_3O_4 s obecným vzorcem $\text{M}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_4$ nebo $\text{M}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_2$. Tyto sloučeniny neobsahují samostatné aniony, a proto se nejedná o železitany. Díky svým magnetickým vlastnostem patří ferity do kategorie sloučenin s velkým komerčním významem a jsou využívány v elektromagnetických zařízeních pro ukládání informací či pro výrobu permanentních magnetů. [8, 10, 11]

1.2.1 Struktura feritů

Svou krystalografickou strukturou spadají ferity do skupiny spinelů neboli spinelidů. Jedná se o velkou skupinu minerálů s obecným vzorcem AB_2X_4 , kde X bývá většinou O^{2-} (může jím být ale i S^{2-} sulfospinely nebo Se^{2-} selenospinely [12]). A a B zastupují kovy v oxidačních stavech +II a +III. Příkladem může být minerál spinel ($MgAl_2O_4$), podle něhož se celá strukturní skupina nazývá, nebo magnetit (Fe_3O_4). Kromě dvou a tří mocných kovů se mohou ve spinelech vyskytovat i ionty kovů v oxidačních stavech +IV a +II, například $TiMg_2O_4$, ale případ +IV a +II je více vzácný. [10, 12, 13] Ve struktuře feritu může být dvojmocný kov zastoupen Fe^{II} , Mn^{II} , Co^{II} , Ni^{II} , Zn^{II} , Cu^{II} . Lze také kombinovat dva druhy dvojmocných kovů, v tom případě mluvíme o pevném roztoku dvou feritů, směsnému krystalu nebo směsnému feritu. [14] Celkem existuje 24 různých druhů minerálů. [10]

Struktura spinelu není geometricky jednoduchá. Lze na ni pohlížet jako na nejtěsnější kubické uspořádání atomů kyslíku, v němž se jeden atom kovu A nachází v tetraedrické poloze a dva atomy kovu B leží ve dvou ekvivalentních oktaedrických polohách. Pokud označíme tetraedrickou polohu \square a oktaedrickou \square pak získáme strukturu $(A)[B_2]O_4$ tedy dokonalý spinel. [8, 10, 12]



Obrázek 1: krystalická struktura normálního spinelu AB_2O_4 (přerušovaná čarou je vyznačen oktaedrický oktant a nepřerušovaná čarou tetraedrický), u je parametr posunu, a udává rozměr kubické mřížky [13]

Některé směsné oxidy kovů, z nichž alespoň jeden náleží do bloku d (např.: CoFe_2O_4) mají inverzní spinelovou strukturu, což neplatí u všech (atomy s mělkým obsazením orbitalu d jakou jsou Zn, Cd, Ga, In preferují obsazování tetraedrické polohy [13]). Ta je odvozena z „normální“ spinelové struktury tak, že dojde k výměně pozic kovu A^{II} s polovinou kovu B^{III} . Tím vznikne struktura s uspořádáním $(B)[AB]O_4$ – dokonale inverzní. Obsazení oktaedrických dutin může být pravidelné nebo nahodilé, proto strukturní typy nemohou být jednoduše děleny na „normální“ a „inverzní“, ale mohou existovat všechna uspořádání mezi těmi to dvěma extrémy. Informaci o rozmístění kovů v dutinách poskytuje parametr λ , který udává podíl tetraedrických dutin obsazených kovy B^{III} . Parametr inverze pro normální spinel $\lambda = 0$ (MgAl_2O_4); pro inverzní spinel $\lambda = 0,5$ (CoFe_2O_4). [10, 12, 13, 15]

Parametr inverze a tím i uspořádání iontů se odvíjí od iontové síly, elektrostatické energie [14] a velikosti jednotlivých iontů. Ve spinelech obsahující kovy +II a +III existuje tendence, kdy větší iont upřednostňuje tetraedrické uspořádání (pozici). Bylo ověřeno, že u spinelů +II a +III má teplota přímý vliv na uspořádání, kdežto u spinelů s kovy +IV a +II nic takového jednoznačně prokázáno nebylo. [15]

Stechiometrický CoFe_2O_4 má symetrii [1 0 0]. [16] Substituce zinku za kobalt v CoFe_2O_4 může mít za následek zkreslení spinelové struktury, která pak závisí na koncentraci iontů kovů ve výchozím roztoku (prekurzoru). [3, 17] Tak to vznikající strukturu můžeme popsat jako $(\text{Zn}^x\text{Fe}^{III}_{1-x})[\text{Co}^{II}_{1-x}\text{Fe}^{III}_{1+x}]O_4$. Od poměru kobaltu a zinku se pak odvíjí i velikost mřížkového parametru, která úzce souvisí s iontovým rádiem dvoumocného kovu a která lineárně roste s rostoucím zastoupením zinku. [11, 18]

Pokud budeme uvažovat i jiné typy feritů dobereme se dosti jiných krystalických struktur. Oxidy typu $M^I\text{Fe}^{III}O_2$ mají strukturu podobnou NaCl, kde prvky M^I a Fe^{III} zaujímají polohy Na^+ a kyslík O^{2-} zase polohy Cl^- . Samozřejmě existují také ferity, které mají složitější struktury, jako je třeba $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ nebo $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. [10]

1.2.2 Vlastnosti feritů

Různé spinelové oxidy se liší svými elektrickými a magnetickými vlastnostmi, které se odvíjí od typů kovů zabudovaných ve struktuře. [13] Samotné magnetické nanočástice jsou termodynamický systém, jehož chování významně závisí na teplotě, magnetizaci a anizotropní energii. [2] Vzniká tak nevyhnutelný problém spojený s velikostí částic a jejich časovou nestabilitou. Malé částice po čase začnou tvořit shluky, aby snížili svou energii spojenou s poměrem velkého povrchu k malému objemu. Kromě toho nekryté kovové nanočástice jsou vysoce chemicky aktivní (mohou se na vzduchu oxidovat), což může vyústit ve ztrátu mag-

netismu a disperzibilitě. [6] Na druhou stranu díky velkému povrchu a mezoporézní struktuře vykazují magnetické nanočástice katalytické vlastnosti. Své uplatnění nalézají zejména v selektivní katalýze. [19]

Přítomnost Co^{II} v kobalto-zinečnatém feritu urychluje výměnu Co^{II} a Fe^{III} za Co^{III} a Fe^{II} v oktaedrických polohách, zatímco tetraedrická místa jsou přednostně obsazena zinkem +II. Tato výměnná reakce podporuje elektrickou vodivost v Co-Zn-feritech. Oktaedrické uskupení ve struktuře se zvětší, když jsou pozice Co^{II} v oktaedru zaměněny železem Fe^{II} . [18]

Magnetické vlastnosti

Materiály jsou klasifikovány podle jejich odezvy na externě aplikované magnetické pole. Popisy orientace magnetických momentů v materiálu pomáhají identifikovat různé formy magnetismu pozorovatelného v přírodě. Z magnetického hlediska je možné rozlišovat tyto druhy interakce látky s magnetickým polem: diamagnetismus, paramagnetismus, feromagnetismus, antiferomagnetismus, ferrimagnetismus a u magnetických nanočástic i superparamagnetismus. [1, 10]

Diamagnetismus je pozorován u materiálů se zaplněnými valenčními orbitály, tam kde jsou magnetické momenty vzájemně vyrušeny (např. SiO_2 , CaCO_3). V přítomnosti vnějšího magnetického pole vznikají v materiálu proudové smyčky tvořené valenčními elektrony, které svým pohybem reagují na aplikované pole. Dochází k přeuspořádání elektronových obalů a vzniku magnetických dipólů působících proti vnějšímu poli. [1] Materiály, jejichž magnetické momenty nejsou vyrušeny, vykazují paramagnetické projevy. [1] Materiály s vyrovnanými magnetickými momenty uvnitř jednotlivých domén, jejichž velikost je stejná a jejich krystalická struktura umožňuje přímou interakci mezi momenty jsou feromagnetické. [1, 10] Materiály mající atomové magnetické momenty stejné velikosti a takové uspořádání struktury, že magnetické momenty sousedních domén mají opačný směr, jsou antiferomagnetické (např. FeS , FeTiO_2). Celková nulová magnetizace vyplývá z výměnné interakce probíhající mezi sousedními momenty. Při zahřívání nad Neelovu teplotu dochází k přechodu na paramagnetickou látku. Materiál má dostatečnou tepelnou energii k rozkmitání orientací jednotlivých domén. [1, 10] Ferrimagnetismus je výslednou vlastností materiálu, jehož atomy nebo ionty jsou stejně jako u antiferomagnetické látky antiparalelně uspořádány, ale na rozdíl od ní se jednotlivé magnetické momenty liší svou velikostí. Tato vlastnost existuje i v nulovém vnějším poli (např. Fe_3O_4). Nad Neelovou teplotou se látka stává paramagnetickou. [1]

Superparamagnetismus

Pro všechny magnetické materiály existuje kritická velikost (obecně 10 až 20 nm [6]), pod kterou už zůstává pouze jedna doména. Pokud se při redukci velikosti magnetických materiálů nebo přímo při jejich syntéze dostaneme na nebo pod hranici kritické velikosti získáme produkt se superparamagnetickými vlastnostmi. [1, 2, 6]

Částice takového materiálu se chovají jako paramagnetická hmota s velmi vysokým magnetickým momentem vztaženým na jednu atomovou částici (10^3 až 10^4 μB), což je mnohonásobně více, než mají klasické paramagnetické látky. Čím více snižujeme velikost částic, tím více klesá energie potřebná ke změně magnetizace. V určitou chvíli se dostaneme až na úroveň tepelné energie. Poté může celkový magnetický moment částic tepelně kolísat (fluktuovat). Přestože jednotlivé momenty částic zůstávají spárovány, celkový magnetický moment může rotovat. Takové částice mají zanedbatelnou remanenci, koercitivitu a nemají hysterezi. [1, 2, 6]

Vliv struktury na magnetické vlastnosti

Magnetické nanočástice feritů jsou velmi zajímavé pro řešení vztahů mezi magnetickými vlastnostmi a jejich krystalickou strukturou. Krystalová chemie ukazuje, jak chemické složení (vzorec), vnitřní struktura a fyzikální vlastnosti minerálů jsou spojeny dohromady. [1] Magnetické vlastnosti jsou přímo ovlivněny rozměrem, tvarem, povrchovými defekty a povrchovými ligandy. [5] Jednoduché změny velikosti částic a jejich složení umožňují jemné modifikace magnetických vlastností. [4, 19] Pokud jsou částice menší, než je velikost jednotlivých magnetických domén, dochází k poklesu tepelné stability. [20] Velká pozornost byla věnována přípravě a charakterizaci nanočástic superparamagnetických feritů, ve kterých byly jako substituční kovy použity kobalt, hořčík, mangan, zinek, atd. [1, 8]

Magnetické vlastnosti jsou silně závislé na distribuci kovů mezi pozicemi A a B. Výměnné interakce mezi elektrony kovů v těchto polohách mají různou hodnotu a obvykle je toto vzájemné působení (interakce A-B) nejsilnější. Interakce A-A je desetkrát slabší a B-B interakce je nejslabší. Dominantní interakce A-B vede k úplnému nebo částečnému antiferomagnetismu. V inverzních feritech je jedna polovina Fe^{III} umístěna v A pozicích a další polovina v B pozicích. Jejich magnetické momenty jsou vzájemně vyrušeny a výsledný magnetický moment je dán pouze dvoumocnými kationy v polohách B. Zavedením nemagnetických iontů (např. Zn^{II}) do A pozic se zvyšuje saturační magnetizace. Při vyšších koncentracích dochází k návratu k normální spinelové struktuře. Dochází k oslabení interakce A-B a nárůst role B-B. Magnetické momenty části Fe^{III} jsou reverzibilně orientované, což vede k poklesu magnetického momentu. Výběr kovů a jejich distribuce mezi pozicemi A a B, přímo vybízejí k ladění magnetického systému. [1, 10]

Předpoklad částečné substituce Co^{II} za Zn^{II} vede ke zlepšení magnetických vlastností nanokrystalických feritů. CoFe_2O_4 substituované Zn s velikostí částic okolo 3 nm jsou při pokojové teplotě superparamagnetické, ale při nižších teplotách ferrimagnetické. [3] Substituce Zn^{II} za Fe^{III} snižuje Curieovu teplotu feritu. U nanočástic jsou rozdíly v Curieově a Neelově teplotě ve stovkách stupňů. [2] S rostoucím obsahem zinku klesá saturační magnetizace a roste velikost částic Co-Zn-feritů, což je způsobeno zvyšující se interakcí B-B a slábnoucí interakcí A-B. [18] S rostoucí velikostí nanočástic feritů klesá jejich magnetizace. [3] Kalcinované a slinované ferity lze využívat pro zlepšení magnetických vlastností jiných materiálů. [19]

1.2.3 Využití feritů

Ferity byly v posledních letech zkoumány pro jejich užitečné elektrické a magnetické vlastnosti a jejich možné aplikace. Lze je použít v různých formách od mikrokystalických až po makrorozměrné. Uplatnění nalézají v informačních skladovacích systémech (magnetická záznamová zařízení) [2, 4], jako magnetické kapaliny (ferrofluidy) [3], mikrovlnné absorbery (Co-Zn-ferit) [21] a v lékařské diagnostice [5]. Pro svou vysokou elektrickou vodivost slouží jako supravodiče, magnetická jádra [1] a jako vysokofrekvenční zařízení. [13] Samotný magnetit se uplatňuje v magnetických tonerech tiskáren a kopírek. $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ se používá jako mikrovlnný filtr v radarových zařízeních, permanentní magnety se vyrábějí z $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. [10]

Využití v biomedicíně

Použití magnetických částic v medicíně má mnoho výhod. Velikostně jsme schopni dostat se velice blízko místu účinku. Magnetické nanočástice mohou být ovládnuty vnějším magnetickým gradientem, což ve spojení s vysokou pronikavostí lze využít k dopravě protirakovinných léčiv (hyperthermia). [3, 5] Magnetické částice rezonančně reagují na časově proměnné vnější pole. Lze toho využít k přenosu energie z excitujícího pole do nanočástice (přehřívání). [2] Magnetické nanočástice lze využít jako magnetické senzory [20], zobrazovače v magnetických rezonancích a magnetické nosiče léčiv. [5] Pro použití v medicíně je nezbytné stabilizovat magnetické částice ve vodném prostředí. Pro transport léčiv do mozku či ledvin je nutné pokrýt magnetické jádro částice polymerní skořápkou. [17]

Kobalto ferit

Jedná se o významný ferit s inverzní spinelovou strukturou a silně magnetický materiál. Vysoká Curieova teplota okolo 793 K, vysoká koercivita 5 kOe [17], velká magnetická anisotropie, střední saturační magnetizace 70-80 emu/g při 300 K [17, 22], dobrá chemická stabilita

a mechanická odolnost z něj dělá vhodný materiál pro záznamová média (videopásy, digitální záznamová média), antény, senzory a magneticky cílené nosiče léčiv v biomedicíně. [1, 5, 23] Vyskytují se u něj i fotomagnetické vlastnosti či magnetoelastický efekt (výrazně se projevuje u nanočástic menších než 17 nm). [22] Jeho modifikace částečnou substitucí kobaltu zinkem nebo mědí může vyústit ve změnu vlastností vhodných pro specifické aplikace. [17] Co-Zn-ferit vykazuje vysokou odolnost vůči korozi, skvělou chemickou stabilitu, magnetokrystalickou anisotropii, magnetostrikci. [17]

Zinko ferit

V přírodě se vyskytuje ve formě minerálu franklinitu pojmenovaném podle místa výskytu, Franklinův důl u New Jersey. V závislosti na typu lokality může jeho drobná část obsahovat substituovaný Mn^{II} na místo Zn^{II} . [12]

Jedná se o ferit s normální spinelovou formou. Diamagnetický Zn^{II} obsazuje pozice A, všechny Fe^{III} jsou v B pozicích, kde spolu vzájemně slabě antiparalelně interagují. Zn-ferit vykazuje dalekodosahové antiferomagnetické uspořádání při velmi nízkých teplotách 9-11 K. Magnetizace roste s klesající velikostí zrn. Při mikroemulzní syntéze dochází k pokrytí částic Zn-feritu sloučeninami křemíku a získávají se tak magnetické částice, u kterých nedochází ke shlukování. [1] Vysoce kvalitní $ZnFe_2O_4$ má potenciál uplatnit se jako senzor plynů nebo jako polovodičový fotokatalyzátor. [24]

1.3 Syntézy magnetických částic

Feritové nanočástice mohou být syntetizovány širokou škálou metod. V zásadě se tyto syntetické postupy neliší od syntéz jiných magnetických částic. V největší míře se jedná o koprecipitaci, hydrotermální metodu, metodu sol-gel, spalovací metodu, tepelný rozklad a redukci. [1, 2, 8] V menší míře se vyskytují syntézy sonochemické, reverzní mikroemulzní [4], laserový rozklad a elektrospinning [25]. Mokrý chemické metody jsou velmi zajímavé pro jejich všestrannost, nízkou teplotu přípravy a výhledovou možnost aplikace do výroby. [4] Přestože bylo vyvinuto velké množství různých metod příprav magnetických částic různého složení, jejich reálné použití se odvíjí od procenta výtěžnosti a stability produktu v různých vnějších podmínkách. [14] Většina magnetických oxidů není citlivá na vzduch, což sice usnadňuje jejich zpracování, ale musíme si uvědomit, že vysoce požadovaný magnetit Fe_3O_4 oxiduje kyslíkem na maghemit $\gamma-Fe_2O_3$. [2]

K syntéze magnetických nanočástic existují dva typy přístupu. Klasické top-down metody přípravy, jako je třeba mechanické mletí, jsou vhodné pro produkci nanočástic ve velkém měřítku. Výrazněji selhávají při produkci velmi malých částic a zároveň jsou limitovány

morfologickou nerovnoměrností výsledných částic. Velký význam těchto metod se projevuje v polovodičové elektronice (fotolitografie, chemické leptání). [26]

Naopak přístupy bottom-up jsou založeny na řízené oxidaci či redukci prekurzorů, kdy postupně vznikají větší a větší částice. Při těchto reakcích dochází k silné agregaci vznikajících částic, ale poskytují výrazně lepší kontrolu nad velikostí a tvarem částic. [2] Největším problémem spojeným se všemi technikami je kontrola velikosti, tvaru a zachování stechiometrického poměru. [8] Obecně jsou reakční směsi doplněny organickými molekulami, polymery nebo objemnější ionty slabě vázané na povrch vznikajících částic, čímž brání agregaci. Jejich přítomností může dojít ke zpomalení růstu v nějakém směru (látky jsou navázány pouze na část povrchu) a získá se tak i lepší kontrola nad morfologickou strukturou vznikajících částic. [8, 9]

Kovové nanočástice s jednotnou velikostí a tvarem mohou být produkovány za podmínek, kdy se přesně kontroluje kinetika reakce, nukleace, růstu a hrubnutí částic. Největší kontrola je dosaženo, pokud jsou všechny tři kroky od sebe časově odděleny. Nukleace musí být dokončena v době, kdy začíná růst. Obecně se lépe dosahuje řízení těchto procesů s homogenní než s heterogenní reakcí. [2]

Pro samotný průběh reakce jsou kromě reakční teploty a času důležité i méně zřejmé parametry jako je rychlost přidávání prekurzorů nebo rychlost míchání. Tyto informace jsou také potřebné pro reprodukovatelnost jednotlivých reakcí. Kinetika, která řídí počáteční fázi růstu nanočástic, je zcela odlišná od kinetiky řídící následný růst větších částic. [2] Snadná modifikace velikosti částic a jejich složení umožňuje jemné modifikace magnetických vlastností. [4] Velký vliv na různorodost velikosti částic má posyntetické žíhání. [1]

Klíčová metoda pro přípravu prášků magnetických šestiúhelníkovitých feritů se zrnitostí větší než 1 μm zahrnuje zahřívání směsi výchozích látek na teplotu 1000 $^{\circ}\text{C}$ (keramická metoda). [2]

1.3.1 Koprecipitace

Neboli také spolusrážení je snadná a velmi běžná metoda syntézy oxidů železa z vodného roztoku železité/železnané soli přidáním srážedla (často zásada). Obrovskou výhodou této metody je kontrola nad rozměry produktu a jeho distribucí. [5–7] V mnoha případech dochází ke spojování koprecipitace s hydrotermální syntézou. Srážením vznikají požadované hydroxidy, které jsou následně hydrotermálně dehydratovány, čím získáme určitý stupeň krystalinity. [14]

Princip je založen na vzniku málo rozpustného produktu. Sraženina vzniká podvojnou změnou iontů ideálně pod inertní atmosférou, kdy srážení lze provádět i za zvýšené teploty. Celý proces lze rozdělit do tří fází. Fáze těsně po smíchání roztoku a srážedla je nukleace, kdy vznikají zárodečná centra. V druhé fázi se na zárodky nabalují další částice a krystaly rostou. [27]

Částice připravené spolusrážením mají spíše polydisperzní charakter. Pro monodisperzní částice je důležitý krátký záblesk nukleace a následný pomalý růst spolu s použitím organického stabilizátoru polyvinylalkoholu. [6, 7] Třetí fází je shlukování neboli aglomerace. Přidáním další dávky srážedla dojde k porušení rovnováhy a částice se shlukují v makroskopické částice. K zastavení aglomerace jsou částice obvykle pokrývány surfaktantem (např. kyselina olejová, líh, methanol, amoniak [5]). [27]

Srážení může být také vyvoláno změnou typu rozpouštědla, či změnou pH, což se může značně projevit i na rozpustnosti. V případě koprecipitace vyvolané pomocí přídatku hydroxidu jako srážedla můžeme výrazně ovlivnit výslednou rovnováhu produktu. [28] Tvar, velikost a složení produktu se odvíjí od typu použité soli, reakční teploty, pH, iontové síly média a dalších podmínek. Jsou-li podmínky jednou úspěšně nastaveny, má metoda velice vysokou míru reprodukovatelnosti experimentu. [6, 7] Velmi často po koprecipitaci následuje kalcinace pro získání práškového produktu. [19]

Pro syntézu feritů lze použít stechiometrickou směs kobaltnatých a železitých chloridů za zvýšené teploty. Následně je do ní za stálého míchání přidáván NaOH do dosažení pH 12. Směs je udržována za zvýšené teploty a za stálého míchání po dobu hodiny. Produkt je následně magneticky separován, promyt ethanolem a destilovanou vodou. Nakonec je vysušen a kalcinován. [2, 20] Jako prekurzory lze použít i dusičnany (železité, zinečnaté a kobaltnaté) v požadovaných poměrech. Srážení je provedeno NH_4OH . Při reakci se mohou uplatnit dva přístupy, buď je sledováno pH směsi nebo je přidáváno srážedlo podle stechiometrie chemické rovnice. Výsledná stechiometrie produktu se odvíjí od typu srážedla a teploty reakce. [18, 21, 22]

Při syntéze $\text{Co}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ byly použity prekurzory $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ v požadovaném poměru. Postupným přikapáváním NH_4OH bylo pH udržováno při konstantní hodnotě 8 po celou dobu průběhu reakce (80 °C, 30 minut). Slinování produktu bylo provedeno při různých teplotách, což se projevilo rozdílnými rozměry produktu. [29]

Při syntéze MnFe_2O_4 vycházel Schmidt [8] z použití železité a železnaté soli s MnCl_2 a NaOH. V případě železité soli měl produkt rozměry kolem 5-25 nm, zatímco při použití železnaté

byl produkt okolo 180 nm velký a ve formě $Mn_xFe_{(1-x)}O_4$ ($0,2 < x < 0,7$). Při použití této metody pro $CoFe_2O_4$ z chloridů a NH_4OH pod argonovou atmosférou bylo dosaženo velikostí 2-6 nm. Koprecipitaci železité a kobaltnaté soli studovala i Grigorova [16].

1.3.2 Metoda sol-gel

Pro přípravu feritových nanočástic v roztocích za mírných teplot byla vyvinuta metoda sol-gel. [2] Tato metoda zahrnuje všechny typy reakcí organokovových sloučenin (alkoxydy nebo chloridy) ve vodném prostředí za vzniku pevného produktu. Spočívá v počáteční hydrolyze a následné kondenzaci prekursoru alkoxydu za vzniku gelu. Významnou výhodou této metody je, že se obvykle provádí za běžných (okolních) tlaků a teplot a má širokou paletu produktů. Další výhodou je vysoká kontrola srážení (lze kontrolovat homogenitu, elementární složení a morfologii). To z ní dělá velmi oblíbenou metodu přípravy keramických oxidů. [17] Po vzniku gelu následuje stárnutí, extrakce rozpouštědlem a nakonec sušení (vysoká čistota a homogenita [2]). Produkty mohou být pokryty koloidními vrstvami (brání agregaci) nebo mohou tvořit tenké vrstvy. [26]

Touto metodou lze připravit i částice Co-Zn feritu. Sanpo [17] a Senthil [25] využívají stejné prekurzory, dusičnany železitý, kobaltnatý a zinečnatý, smíšené v požadovaných poměrech a rozpuštěny v destilované vodě. Za zvýšené teploty jsou míchány spolu s kyselinou citrónovou, tak by došlo ke komplexaci všech iontů následované několikahodinovým vysycháním gelu. Posledním krokem je kalcinace při vysokých teplotách (600-800 °C). Další možností je spojit metodu sol-gel se spalovací metodou. Je to jednoduchá metoda a citlivá k životnímu prostředí. [25] Lze tak připravit i Co-feritové nanodrátky. [2]

1.3.3 Spalovací metoda (Combustion)

Jedná se o jednoduchou a rychlou syntézu nanočástic s vysokou kvalitou produktů. Metoda je založena na reakci prekurzorů s organickými látkami (palivy) a oxidačními činidly, kdy reakce je iniciována teplem. Její univerzální aplikace v průmyslu vyplývá i z její výhodné ekonomické podstaty. [30] Typ paliva (glycin [5], močovina [24], hydrazin) hraje významnou roli v morfologii a fázovém složení finálního produktu, čímž přímo ovlivňuje velikost magnetizace a magnetickou koercivitu. [5] Morfologie a fázové složení se také odvíjí i od teploty a typu oxidačního činidla. [24]

Pro syntézu $CoFe_2O_4$ byly smíchány vodné roztoky $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ a $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (ve stechiometrickém poměru) s oxidačním činidlem a organickým palivem. V případě Houshara [5] byl produkt spalován při vysoké teplotě, zatímco Manikandan [24] využil mikrovlnného záření pro spuštění spalování. Rozměry vzniklých částic se pohybovaly do 50 nm.

Auto-spalovací metoda je jednokroková syntéza, při které organické palivo slouží také jako komplexační činidlo. [30]

1.3.4 Reverzní mikroemulzní metoda

Magnetické částice můžeme připravit i mikroemulzní metodou, v anglické literatuře nazývanou jako „reverse micelle method“. Mikroemulze se skládá z vody, surfaktantu nebo jejich směsi a „oleje“ neboli organické fáze (toluen [6], isooktan [31]). V tomto případě je voda dispergovanou složkou a nachází se rozptýlena v celém objemu organické fáze ve formě drobných kapiček. [1, 8]

Reakce (nukleace a růst částic) se odehrává v malých nanoreaktorech (kapičky vody obklopené surfaktantem). Ty vznikají smícháním emulze kovového prekurzoru a emulze redukčního činidla (hydrazin [8], methylamin [1, 2], dioktylsulfosukcinát sodný [31]). Při reakci se drobné kapičky pohybují Brownovým pohybem a vzájemně se spolu spojují. Rozměry vznikajících částic se odvíjí od velikosti kapiček (micel). Ty závisí na poměru množství vody a organické fáze. [1, 6, 8] Klasická mikroemulzní metoda neposkytuje, tak kvalitní produkty jako tato reverzní. [20]

Pro syntézu spinelových feritů (CoFe_2O_4 , MnFe_2O_4) můžeme využít organické soli kobaltu a železa [1, 2] či anorganické soli (chloridy a sírany [31] nebo dusičnany [6]). Poměr prekurzorů se projevuje v poměru kovů ve finálním feritu.

1.3.5 Tepelný rozklad (Thermal decomposition)

Tato metoda byla inspirována metodou pro syntézu polovodičových nanokrystalů a oxidů. Je významná dobrou kontrolou nad rozměry a tvarem vznikajících částic. Monodisperzní magnetické nanočástice malých rozměrů jsou připraveny tepelným rozkladem organokovových sloučenin v rozpouštědlech o vysokých bodech varu. Může se jednat o acetylacetonu a karbonyly. Mastné kyseliny a hexadecylamin bývají používány jako surfaktanty. Prekurzor, rozpouštědlo i stabilizující surfaktant má zásadní vliv na morfologii částic. V případě nulmocného kovu v prekurzoru (např. $\text{Fe}(\text{CO})_5$) vzniká částice kovu, v případě dvoukrokové syntézy vznikají oxidy. [6]

1.3.6 Hydrotermální syntéza

Je metoda existující od konce 19. století. Slouží k simulaci růstu krystalů tak, jak je známe z přírody. Reakce probíhá v uzavřeném systému (máme kontrolu nad tlakem a teplotou). Jako rozpouštědlo se používá voda nacházející se v superkritickém stavu či ve stavu blízkém kritickému. Za těchto podmínek se výrazně mění její vlastnosti (hustota, viskozita). [14]

Protože se jedná o uzavřený systém, je těžké sledovat proces růstu krystalů. Metoda má řadu nedostatků jako vysoké požadavky na zařízení, dlouhý reakční čas a vysokou spotřebu energie. [32] Produkty připravené hydrotermální metodou mají vysoký stupeň krystalizace, úzkou distribuci velikostí a jsou jednoduše dispergovatelné v kapalném prostředí. Kromě toho je možné dosáhnout i unikátních tvarů (např. kvantových teček, nanotrubic a nanovláken). [33]

Syntéza CoFe_2O_4 může vycházet z mnoha prekurzorů. Cabañas a Poliakoff [14] provedli syntézu z acetátu železnatého a kobaltnatého pod dusíkovou atmosférou. Z dusičnanu kobaltnatého a železitého vycházel Ristic [23]. Oproti tomu Lu [6], Li [34] vycházeli z $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ doplněné o sodnou organickou sůl a surfaktant. Po důkladném promíchání byla směs přesunuta do teflonového autoklávu, kde probíhala reakce po dobu několika hodin za vysoké teploty kolem 200 °C. Po centrifugaci a následném promytí ethanolem byl získán produkt o rozměrech 200-800 nm.

V případě Lee [33] byly pro syntézu ZnFe_2O_4 použity roztoky chloridu železitého a chloridu zinečnatého, které byly smíchány ve stechiometrickém poměru. Pro dosažení požadovaného pH byl použit hydroxid amonný. Směs byla převedena do TFM reaktoru a ozařována mikrovlnami.

1.3.7 Sonochemická metoda

Je založena na rozkladu prekurzor kovu (karbonylové komplexy kovů) rozpuštěné v rozpouštědlech o vysokých bodech varu za působení ultrazvuku. Ultrazvuk způsobuje akustickou kavitaci – tvorbu, růst a kolaps bublin uvnitř kapaliny. Kolaps těchto bublin způsobuje lokální ohřev média v řádech tisíců Kelvinů. Organokovové sloučeniny se velmi rychle rozkládají a uvnitř bublin a jednotlivé atomy kovů aglomerují za vzniku nanočástic. Produktem bývají předně amorfnní nebo polydisperzní částice. Pro jejich další aplikaci je nutná vysokoteplotní rekrystalizace. [8]

1.4 Mikrovlnný ohřev

Mikrovlnné záření je jednou z rychlých metod ohřevu materiálu používaných v domácnostech, mnoha odvětvích průmyslu a lékařství. Vysoce rozšířené použití vyplývá z velkého množství výhod, které neposkytuje klasický ohřev. Těmi jsou bezkontaktní ohřev (nedochází k přehřívání povrchu), přenos energie místo tepla, materiálová selektivita, ohřev celého objemu a výrazně vyšší rychlost ohřevu. [9, 22, 32] Také je možné změnit selektivitu reakce nebo pole produktů beze změny mechanismu nebo reakční kinetiky. [4] Při ohřevu

reakční směsi o větším objemu jsme schopni získat obrácené teplotní schéma, což znamená, že teplota uvnitř materiálu je vyšší než na povrchu. [9]

1.4.1 Obecně o mikrovlnách

Mikrovlny jsou elektromagnetické vlny, jejichž frekvence se pohybuje v rozmezí mezi 300 MHz a 300 GHz. [9, 32] Konkrétní vlnové délky aplikovaného mikrovlnného záření závisí na typu použití, od přenosu informace (telekomunikace, radary, ...) po přenos energie (domácí mikrovlnné trouby). Pro přenos energie jsou vyhrazeny pouze některé frekvence, protože většinu spektra pokrývají frekvence využívané v telekomunikacích. Frekvence běžně používaná v laboratořích a domácnostech je 2,45 GHz. [35]

Nejdůležitějším faktorem pro aplikaci mikrovln v chemických procesech je polarizovatelnost reaktantů a schopnost dipólů rychle se přeorientovávat podle měnícího se elektrického pole. Výsledný pohyb částic či jejich rotace způsobuje dielektrický ohřev. [22, 32] Dalším faktorem ovlivňujícím účinek mikrovlnného ohřevu je hmotnost vzorku. Na vzorku hliníku bylo otestováno, že největšího účinku záření lze dosáhnout při hmotnosti 200 g. Vzorek o hmotnosti 100 g, nemá dostatečně velký povrch pro absorpci maxima záření. Při ohřevu 500 g vzorku dochází k pohlcení veškerého záření, ale poměr přijaté energie na 1 g je menší než u 200 g vzorku. [9, 36]

Některé reakce obvykle trvající hodiny nebo dokonce i dny lze s pomocí mikrovlnného záření urychlit až na řády minut nebo dokonce i sekund. Velká rychlost ohřevu šetří čas a energii. [33, 35] Pro vysvětlení redukce času existují dvě hypotézy. Podle první teorie nedochází ke změně mechanismu ani kinetiky reakce. Zkrácení času je výsledkem nekontrolovatelného růstu teploty reakční směsi, což vede ke zvýšení reakčních rychlostí dle klasických zákonů kinetiky. Druhá teorie předpokládá speciální efekt mikrovlnné aktivace v průběhu ozařování. Efekt způsobuje nárůst reakční rychlosti, pro který je vysvětlení teplotou reakční směsi nedostatečné. Tento účinek je nazván jako netermální mikrovlnný efekt nebo také reverzní termický efekt. [9, 33]

1.4.2 Termický efekt

Je spojován s odlišnými teplotními režimy na rozdíl od běžných podmínek. Termický efekt je způsoben přehříváním reakční směsi, které lze pozorovat v přítomnosti velkého množství elektrických nosičů (iontů), dále je způsoben výrazně vyšší rychlostí ohřevu reakční směsi, kdy požadovaná teplota je dosažena v kratším čase, a přehřátí směsi v uzavřené nádobě. [32, 35] Dalšího snížení reakčního času lze docílit použitím rozpouštědla s nižšími body

varu. Rychlosti reakcí jsou úměrné tlaku vyvinutému v reakčních nádobách. Při syntéze organokovových sloučenin rhodia a iridia byla reakční doba zkrácena z několika hodin na dobu kratší než 1 minuta pod mikrovlnným ohřevem. [9]

1.4.3 Netermický efekt

Mikrovlnným zářením je možné docílit reverzního termického efektu. [9, 22, 32] Velice často bývá nesprávně spojován s absorpcí elektromagnetických vln během rotačního pohybu molekul, ale frekvence, při kterých mohou molekuly absorbovat elektromagnetické vlny a měnit své rotační stavy, jsou několikanásobně vyšší než 2,45 GHz. Nemůže se ani jednat o rotace vazeb uvnitř molekul (vibrace a kmity), protože také vyžadují vyšší frekvence, dokonce ještě vyšší než frekvence potřebné pro excitaci elektronu. Když materiál absorbuje mikrovlnné záření při 2,45 GHz je zvýšení teploty důsledkem makroskopického jevu. Tímto zářením nejsou molekuly posunovány k vyšším rotačním stavům nebo vibračním energiím, ale je přeměněno na teplo sloužící ke zvýšení vnitřní energie materiálu. Mikrovlny vnášejí energii do materiálu, což lze provádět řadou procesů. Tento jev je považován za netermický mikrovlnný efekt a způsobuje ho vznik „horkých“ míst při interakci mikrovln s materiálem, změna reakční selektivity v důsledku zvýšení teploty reakční směsi a pokles aktivační energie. [9]

1.4.4 Využití mikrovln při syntéze kovových nanočástic

Mikrovlnný ohřev při mokré syntéze magnetických nanočástic poskytuje několik výrazných výhod oproti konvenčnímu ohřevu. Dielektrický ohřev umožňuje rovnoměrnější zahřívání media a efektivnější přenos tepla na reaktanty, čímž se zvyšuje krystalizace (polární rozpouštědla, anorganické prekurzory s dipólovou polarizací). [9]

Redukce iontů kovů bude probíhat výrazně rychleji v „horkých“ oblastech. K přípravě vysoce rovnoměrných částic je třeba zamezit dalšímu spojování. [9] Problém vyskytující se u polyalkoholové syntézy následované mikrovlnným ohřevem je, že dochází k nehomogenitě tepelného šíření při ohřevu vysoce objemných prekurzorů a díky tomu vznikají nehomogenní nanočástice. Také potřebujeme dlouhou dobu ohřevu. [4]

Dokonce i malé rozdíly v mikrovlnné absorpci jednotlivých krystalografických struktur rostoucích magnetických nanočástic mohou vyvolat preferenční růst těch, které poskytují odpovídající kineticky zvýhodněné struktury. U mikrovlnně syntetizovaných částic bývá potlačena polykrystalinita. [9]

Meng [32] použil mikrovlnný ohřev pro syntézu ZnFe_2O_4 s fotokatalytickými vlastnostmi. Výchozími látkami byly $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Jako medium byl použit fenol

a pro dosažení požadovaného pH byla použita močovina. Reakce probíhala při teplotě 160 °C po dobu 30 minut. Objevil se problém se zapracováním Zn^{II} do stabilní spinelové mřížky.

1.5 Metody charakterizace

1.5.1 Elektronová mikroskopie

Jedná se o pokročilou metodu zobrazení obdobnou ke klasické optické mikroskopii. Na rozdíl od ní se místo fotonů a optických čoček používají elektrony a elektromagnetické čočky (cívky). Oproti optickému mikroskopu vyniká schopností dosáhnout větších zvětšení, což je umožněno kratší vlnovou délkou použitého záření. Kromě zobrazení vzorku můžeme elektronové mikroskopy využít i k další charakterizaci, jako je třeba prvková analýza (SEM-EDX). Existují dva typy elektronových mikroskopů: skenovací (rastrovací) elektronový mikroskop (SEM) a transmisní elektronový mikroskop (TEM). Nejsnáze je můžeme rozlišit podle polohy vzorku uvnitř mikroskopu. [37]

V elektronovém mikroskopu dochází ke vzniku elektronového paprsku generovaného elektronovým dělem. Ten je následně fokusován elektromagnetickými čočkami do úzkého svazku a nakonec zaměřen na část vzorku pomocí rastrovacích cívek. Při interakci elektronů se vzorkem vzniká množství signálů (sekundární, zpětně odražené a Augerovy elektrony). Jednotlivé signály jsou přesně lokalizovány a zachyceny příslušnými detektory. Jednotlivé body rastrovacího kroku se mezi sebou vzájemně liší interakcemi, což má za následek změnu signálu, který se projeví jako vznik kontrastu, ať už topografického nebo chemického (odlišení fází). Získaný obraz má „stejný“ vzhled jako obraz z optické mikroskopie, s vysokou hloubkou ostrosti. [26, 37]

Skenovací elektronový mikroskop poskytuje informace o povrchové vrstvě vzorku. Používané žhavicí napětí se pohybuje v rozsahu 2-50 keV, což je méně než u transmisního mikroskopu. [26]

1.5.2 Elektronová mikroanalýza (EDA, EDS, EDX)

Je jedna z dalších metod charakterizace materiálů, která velmi často bývá součástí elektronových mikroskopů. Elektronový paprsek dopadá na vzorek, se kterým interaguje. Jednou z možných interakcí je ionizace atomů, kdy dojde k vyražení elektronu z obalu atomu. Pokud se atomy nějakého materiálu nacházejí v ionizovaném stavu, nejsou stabilní. Při zaplnění „díry“ jiným elektronem z vyšší energetické hladiny vyzařují atomy charakteristické záření (RTG, UV). Pro EDX je významné RTG záření, které je zachyceno polovodičovým Si-Li

detektorem. [37] Pro vyvolání RTG záření se používá vyšší urychlovací napětí, aby bylo možno zkoumat vzorek i „uvnitř“. [26]

1.5.3 Optická emisní spektroskopie s buzením v plazmatu (ICP-OES)

Jedná se o jednu z nejcitlivějších metod kvalitativní i kvantitativní prvkové analýzy. Základem je registrace fotonů vzniklých při přechodu valenčních elektronů z energeticky vyšších hladin na hladiny s nižší energií. Zachycené emitované záření nám vytvoří emisní spektrum. Jeho čarový charakter je dán jednotlivými přechody elektronů. Poloha čar (jejich vlnová délka) souvisí s prvkovým složením vzorku a intenzita s počtem jednotlivých atomů, absolutní hodnota koncentrace atomu se určuje z kalibrační křivky dle standardů. [37]

V ICP-OES se injektuje vzorek (částice pevných látek, plyn nebo aerosol z kapalin) do argonového plazmatu. Plazma vzniká ionizací argonu vysokofrekvenčním napětím (více než 300 MHz) a je vázáno v plazmové hlavici. Po vstupu vzorku do plazmatu dojde k rychlé přeměně na plyn, atomizaci a následné ionizaci. Emisní záření je zachyceno na detektoru a zbaveno šumu vyzařování argonu. [37]

1.5.4 Disková centrifuga

Disková centrifuga je základní technikou pro stanovení velikosti částic podle rychlosti usazování. Skrze rotující průhledný disk s kapalinou prochází světelné záření. Do kapaliny ve středu disku je injektován vzorek. Dochází k postupnému usazování. Rychlost usazování se odvíjí od velikosti částic a je detekována opticky, kdy intenzita prošlého záření je nepřímo úměrná množství usazených částic v konkrétním čase po vložení vzorku. Pro usazování velmi malých částic je třeba dosahovat velmi vysokých hodnot otáček, jedná se o ultracentrifugy. [38]

1.5.5 Ramanova spektroskopie

Ramanova spektrometrie je nedestruktivní analytickou metodou vibrační molekulové spektroskopie, která je vhodná zejména pro kvalitativní identifikaci látek, jejich složení a struktury. Její použití pro kvantitativní analýzu je značně obtížné a je nutné pracovat s řadou specifických faktorů (např. stabilní výkon laseru a hloubka průniku záření do vzorku). Své uplatnění nachází v celé řadě odvětví, od mineralogie přes chemický průmysl až po biochemii a medicínu. [39, 40]

Podstatou Ramanovy spektrometrie je vznik Ramanova rozptylu vybuzeného monochromatickým laserovým zářením, kdy dochází k interakci látky s primárními fotony a přechodu molekuly mezi dvěma vibračními stavy. V důsledku čehož dojde k vyzáření sekundárního fotonu rozptýleného záření o zcela specifické frekvenci, která se liší od frekvence budícího

záření. Pro vznik Ramanovy linie je třeba, aby došlo ke změně polarizovatelnosti látky (odlišnost od infračervené spektrometrie, kde dochází ke změně dipólového momentu). Intenzita pásů je úměrná druhé mocnině změny polarizovatelnosti během vibračního pohybu. Frekvence závisí na hmotnostech zúčastněných atomů a na síle vazeb mezi nimi. [39, 40]

Pro měření lze použít zdroje záření o různých vlnových délkách (UV, VIS, NIR). Při použití záření o vyšších frekvencích (UV) dochází ke vzniku Ramanova rozptylu o vyšší intenzitě, kromě toho se ale objevuje i velmi intenzivní fluorescence. Tento problém je u NIR potlačen, získává se ale pouze málo intenzivní záření, a proto je potřeba použít vysoce citlivé detektory. Výkon laseru limituje ohřev vzorku, kdy může docházet k rozkladu, přeměně nebo iniciaci nežádoucích fotoprocusů. [39]

Ramanova spektra poskytují informace o vibračních (a rotačních) stavech polyatomických částic. Výsledkem pro daný vibrační mód jsou dvě linie symetricky rozložené kolem Rayleighova (pružného) rozptylu. Ve většině případů jsou však měřena pouze spektra z oblasti Stokesova rozptylu (nižší frekvence), protože je třeba odfiltrovat Rayleighův rozptyl, jehož intenzita je 10^5 - 10^{12} krát vyšší. [39]

1.5.6 Konduktometrie

Je jednou z metod analytické chemie sloužící ke studiu vlastností a změn roztoků. Je založena na schopnosti roztoků vést proud. Její podstata spočívá v měření vodivosti roztoků, ve kterých dochází k disociaci elektrolytů na ionty. Vodivost každého roztoku je dána množstvím rozpuštěných iontů a i jejich typem. Typy iontů se liší svým druhem náboje a jeho velikostí, reálným rozměrem a tím i rychlostí pohybu. [41]

Nejčastěji bývá uplatněna u titračních reakcí, kdy dochází ke změně vodivosti roztoku. Při titracích dochází ke vzniku a zániku (ionty tvoří nerozpustnou sraženinu) volných iontů. Významné jsou acidobazické, srážecí, komplexo-tvorné a redoxní titrace. Lze ji také využít pro kontrolu léčiv při uskladnění a kontrolu kvality vody v oblastech požadujících vysokou čistotu (laboratoře, elektrárny). [41]

Příkladem může být stanovení koncentrace jodidu stříbrného. Jodid stříbrný je rozpuštěn v kyanidu draselném, poté je titrován kyselinou chlorovodíkovou. V tomto případě lze rozlišit tři části titrační (respektive vodivostní) křivky. První představuje titraci nadbytku kyanidu draselného, druhá zobrazuje srážení jodidu draselného v důsledku rozkladu komplexu a třetí ukazuje akumulaci přebytku kyseliny. [41]

2 Praktická část

Syntézy Co-Zn-feritů s předpokládanou strukturou $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($1 \geq x \geq 0$) byly realizovány metodou koprecipitace z vodného prostředí a to na základě publikovaných experimentů dle Huanga [21] a Manikandana [24]. Z důvodu co nejjednoduššího systému byly obdobně, jako v pracích Kima [11] a Leeho [33], použity prekurzory kovů ve formě chloridů. Oproti zmíněným pracím byl ke spolusrážení iontů kovů použit roztok hydroxidu draselného (KOH), který lze řadit mezi silné hydroxidy. Metoda koprecipitace byla zvolena pro svou vysokou reprodukovatelnost [6], její relativně jednoduché provedení, a také pro přímý vznik koloidních částic feritů v roztoku, které vznikají následným ohřevem spolusražených iontů. Konvenční ohřev za atmosférického tlaku vede k dlouhým i několikahodinovým reakčním časům [6, 34], a proto byl vybrán mikrovlnný ohřev v tlakové nádobě (lineru), umožňující tlak při reakci až 60 barů. Tím byl čas, potřebný pro dehydrataci hydroxidů a přechod na oxid, zkrácen na pouhé desítky minut (včetně chlazení celého systému). Postupné sledování vlivů různých reakčních podmínek na produkt syntézy následně vyústilo v konečné syntézy Co-Zn-feritů o různých stechiometrických poměrech zastoupených kovů. Syntetizované magnetické produkty byly charakterizovány dostupnými analytickými technikami v laboratořích TUL.

2.1 Použitá instrumentace

Analytické váhy Santorius BP110s (Santorius); vážitelnost 10 mg až 110 g; citlivost 0,1 mg; chyba 1 mg

ICP-OES spectrometer Perkin Elmer Optima 2100 DV (Perkin Elmer) – pro určení obsahu kovů v zásobních roztocích a prekurzorech

Mikrovlnný reakční systém Multiwave PRO, (Anton Paar GmbH); rotor s osmi pozicemi a tlakovým senzorem; teflonové tlakové reakční nádoby NXF100 o objemu 100 ml, maximální hodnoty: tlak 140 barů a teplota 310 °C – pro ohřev koprecipitátů a tvorbu feritů

Multimetr pH-Cond 340i (WTW) s vodivostní elektrodou TetraCon 325 a pH elektrodou pH-Electrode SenTix 41, pH 0-14/0-80 °C; pufrý pro kalibraci pH metru: WTW pH = 4,01 a 10,00; směrnice kalibrační křivky: -56,1 až -55,8 mV/pH – pro měření pH a vodivosti reakčních roztoků

Magnet NdFeB (Unimagnet), průměr 60 mm, magnetizace N38, magnetická síla 198 kg, pracovní teplota do 80 °C – používaný pro magnetickou separaci

Lyofilizátor FreeZone 2.5 (Labconco); podmínky lyofilizace: -52 °C; 0,140 mbar – používaný pro přípravu mikroskopických preparátů

Ramanův mikroskop DXR (Nicolet, Thermo Fisher) s laserem o excitační vlnové délce 532 nm; podmínky: výkon laseru 0,5-1,2 mW, difrakční mřížka 1800 vrypů/mm, apertura 50 μm slit, objektiv Olympus MPlan 100x, doba expozice 5 s, 100 expozic – pro sledování struktury feritů

Disková centrifuga DC 24000 UHR (CPS Instrument); podmínky: 24000 otáček za minutu; hustota částic 4,44 g/ml, absorpce 0,1; non-sféricita 1,0; refrakční index 1,8 – pro sledování distribuce velikosti částic feritů

UHR FE-SEM Carl Zeiss ULTRA Plus s EDX (Carl Zeiss); urychlovací napětí 2kV; rozsah zvětšení 500x-194kx – pro elektronové snímky, určení velikosti částic a určení poměru kovů ve feritech

2.2 Příprava roztoků

Pro přípravu roztoků prekurzorů byly použity chemikálie p. a. čistoty.

Tabulka 1: charakteristika výchozích látek

výchozí látka	molární hmotnost	výrobce
FeCl ₃ ·6H ₂ O	Mr = 270,298 g/mol	Fluka
CoCl ₂ ·6H ₂ O	Mr = 237,931 g/mol	Fluka
ZnCl ₂ (bezvodý)	Mr = 136,315 g/mol	Sigma-Aldrich
KOH, vločky	Mr = 56,105 g/mol	Lach-Ner
HCl, 36% roztok	Mr = 270,298 g/mol	Penta

K přípravě zásobních roztoků iontů kovů, roztoků prekurzorů, jejich ředění a jako reakční prostředí byla použita ultradeionizovaná voda (UDV) s čistotou 18,2 MΩ. Voda byla před každou laboratorní prací nebo syntézou čerstvě odebrána z deionizačního přístroje (PURE-LAB flex, ELGA) do k tomu určené a od organických látek piranhou vyčištěné Erlenmayerovy baňky.

2.2.1 Příprava, čištění laboratorního nádobí a pipetáž

Používané skleněné laboratorní nádobí, teflonové linery (reaktory), teflonová míchadla a skleněné odměrné nádobí bylo před použitím při syntézách feritů řádně čištěno od případných organických látek připraveným roztokem piranhy. Piranha byla připravena smísením 5 objemových dílů 98% kyseliny sírové s 1 objemovým dílem 30% peroxidu vodíku. Po

uplynutí přibližně 15 minut od kontaktu čistícího roztoku následoval několikanásobný (minimálně trojnásobný) oplach UDV pro odstranění zbytků piranhy.

Čištění teflonových linerů a skla od zbytků reaktantů a produktů syntéz bylo prováděno roztokem zředěné kyseliny chlorovodíkové, který byl připraven smícháním 1 objemového dílu 36% kyseliny chlorovodíkové se 2 díly UDV. Po uplynutí přibližně 15 minut od kontaktu čistícího roztoku následoval několikanásobný (minimálně trojnásobný) oplach UDV pro odstranění zbytků kyseliny.

Pro omezení případného znečištění byly všechny vyčištěné linery, míchadla a laboratorní sklo uchováváno v uzavíratelných polypropylenových boxech.

K odměřování roztoků prekurzorů a UDV byly používány skleněné pipety a pipety s nastavitelným objemem v rozsazích 2-10 μl , 20-200 μl a 200-1000 μl (Ependorf Research). Dle doporučeného postupu výrobce byla pipetovací špička minimálně osmkrát propláchnuta pipetovaným roztokem, aby byla snížena chyba způsobená nízkým smáčením vnitřního povrchu stěn.

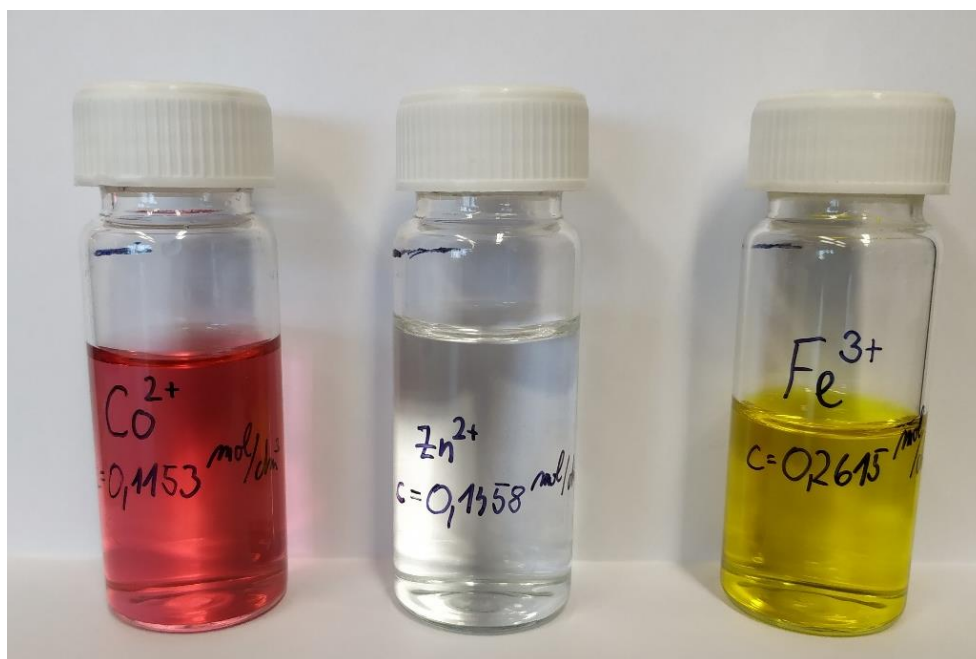
2.2.2 Příprava zásobních roztoků kationů kovů a prekurzorů

Pro přípravu zásobních roztoků kationů kovů byly použity hydratované a bezvodé formy chloridů kovů. Právě jejich hydratovaná forma nedovolovala připravit přesnou koncentraci Co^{2+} , Zn^{2+} a Fe^{3+} iontů (**0,125; 0,125; 0,25 mol/dm³**). Z uvedeného důvodu byly navážky hydrátů chloridů kovů vypočteny dle potřebné koncentrace kationtů. Navážky byly následně rozpuštěny v UDV a doplněny na objem 50 ml. V případě zásobního roztoku železitých kationtů, byla navážka hydrátu nejprve rozpuštěna ve 2 ml 36% HCl, s následným postupným přidáváním UDV až do objemu 50 ml. Přídavek HCl byl použit pro stabilizaci oxidačního stavu železa.

Skutečné koncentrace kationtů kovů v zásobních roztocích byly stanoveny pomocí ICP-OES, kdy pro zjištění obsahu bylo použito pět roztoků, připravených z daného zásobního roztoku kationu kovu.

Tabulka 2: zásobní roztoky kationů kovů k přípravě prekurzorů

Zásobní roztoky kationů kovů k přípravě prekurzorů				
kation kovu	navážka chloridu kovu [g]	potřebná koncentrace [mol/dm ³]	koncentrace stanovená ICP-OES [mg/dm ³]	koncentrace stanovená ICP-OES [mol/dm ³]
Fe^{3+}	1,6920	0,250	14601 \pm 283,6	0,2615 \pm 0,0050
Zn^{2+}	0,4246	0,125	7542 \pm 253,4	0,1153 \pm 0,0188
Co^{2+}	0,7580	0,125	8593 \pm 210,8	0,1458 \pm 0,0036



Obrázek 2: zásobní roztoky kationů kovů

Prekurzory pro syntézu feritů byly připraveny ze zásobních roztoků iontů kovů. Příprava probíhala odpipetováním potřebného objemu zásobního roztoku tak, aby byl dosažen zvolený stechiometrický poměr kationtů kovů v prekurzoru, tedy $\text{Co}^{2+} : \text{Zn}^{2+} : \text{Fe}^{3+}$ v zastoupení $x : 1-x : 2$ ($x = 1; 0,75; 0,5; 0,25; 0$). Skutečné koncentrace kationtů kovů v prekurzorech byly stanoveny pomocí ICP-OES, kdy pro zjištění obsahu bylo použito tří roztoků, připravených z daného prekurzoru.

Tabulka 3: roztoky prekurzorů a jejich charakterizace

typ	iont	poměr iontů	připravený objem [ml]	odpípetováno ze zásobních roztoků [ml]			předpokládaná koncentrace [mg/dm ³]	koncentrace stanovená ICP-OES [mg/dm ³]	výsledný poměr
				Co ²⁺	Zn ²⁺	Fe ³⁺			
1	Fe ³⁺	2	4	0	0	2,109	7698	7168 ± 219	2
	Zn ²⁺	0		0	0	0	0	0 ± 0	0
	Co ²⁺	1		1,891	0	0	0	4062	3738 ± 61
2	Fe ³⁺	2	2	0	0	1,023	7468	7131 ± 237	2
	Zn ²⁺	0,3		0	0,290	0	1094	1292 ± 35,6	0,3
	Co ²⁺	0,8		0,688	0	0	2956	2605 ± 26	0,7
3	Fe ³⁺	2	2	0	0	0,992	7242	6792 ± 161	2
	Zn ²⁺	0,5		0	0,563	0	2123	2430 ± 55,2	0,6
	Co ²⁺	0,5		0,445	0	0	1912	1701 ± 30,2	0,5
4	Fe ³⁺	2	2	0	0	0,964	7038	6757 ± 146	2
	Zn ²⁺	0,8		0	0,820	0	3092	3508 ± 51,2	0,9
	Co ²⁺	0,3		0,216	0	0	928	821 ± 3,2	0,2
5	Fe ³⁺	2	4	0	0	1,875	6844	6509 ± 166	2
	Zn ²⁺	1		0	2,125	0	4007	4485 ± 197	1,2
	Co ²⁺	0		0	0	0	0	0 ± 0	0



Obrázek 3: roztoky prekurzorů

Zásobní roztok hydroxidu draselného byl připraven rozpuštěním 1,569 g KOH v UDV s následným doplněním na objem 50 ml. Pětinasobným ředěním připraveného roztoku (10 ml pipetováno do 50ml odměrné baňky) byl připraven roztok hydroxidu, který byl použit pro stanovení koncentrace zásobního roztoku KOH a zásobního roztoku HCl. Ke stanovení koncentrace zásobního roztoku KOH bylo použito acidobazické titrace, kdy titrace $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ byla indikována na indikátor fenolftalein. Ze spotřeb byla vypočtena výsledná koncentrace zásobního roztoku HCl, jejíž hodnota byla $0,4542 \text{ mol/dm}^3$.

Zásobní roztok kyseliny chlorovodíkové byl připraven odpipetováním 1,15 ml 36% HCl do UDV s následným doplněním na objem 50 ml. Koncentrace kyseliny byla stanovena acidobazickou titrací, kdy z roztoku kyseliny byly odebrány 4 ml. Ty byly následně titrovány roztokem $0,0908 \text{ mol/dm}^3$ KOH na indikátoru tashiro. Ze spotřeb byla vypočtena výsledná koncentrace zásobního roztoku HCl, jejíž hodnota byla $0,2328 \text{ mol/dm}^3$.

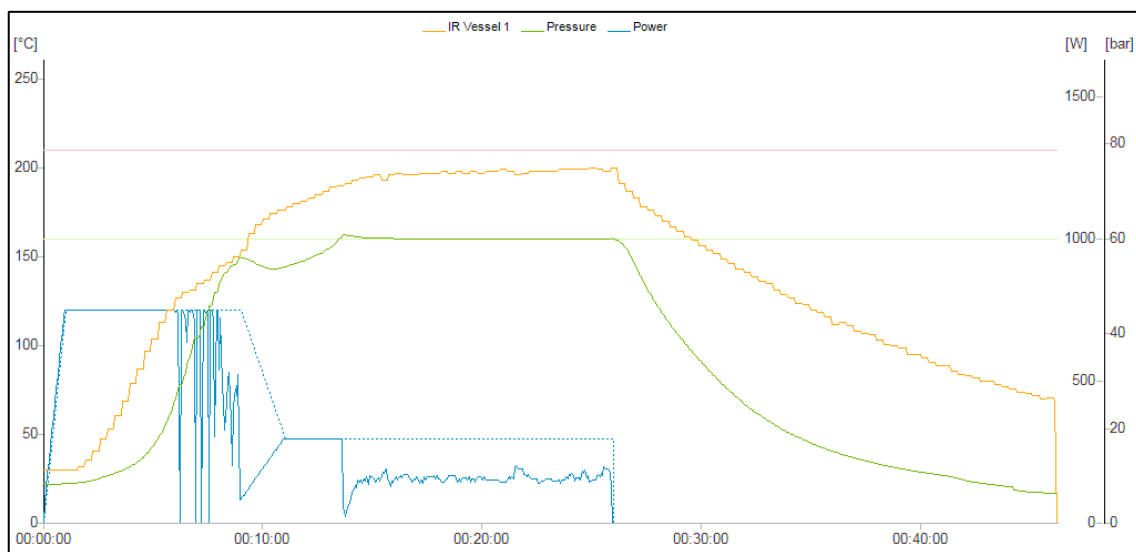
2.3 Optimalizace procesu ohřevu

Před samotným zahájením syntézy feritů bylo třeba optimalizovat proces ohřevu v mikrovlnném reakčním systému. V první fázi byl proces optimalizován pouze pro dva linery (reaktory). To způsobovalo nepřesné měření tlaku a teploty, což ústilo v nestabilitu ohřevu. Po tomto zjištění byly získány další linery a nastavení průběhu výkonu přístroje bylo znovu optimalizováno pro ohřev 4 reaktorů současně. Cílem optimalizace bylo dosáhnout teploty $200 \text{ }^\circ\text{C}$ a udržet ji po určitý časový úsek. Současně bylo třeba nastavit režim ohřevu tak, aby nedošlo k překročení bezpečnostních pojistek zařízení (především gradientu nárůstu tlaku $0,6 \text{ bar/min}$). Změny v intenzitě ohřevu (výkonu zařízení) se měnily postupně, po rampách, což kromě kontinuity ohřevu bylo výhodné i pro samotný mikrovlnný reakční systém [36].

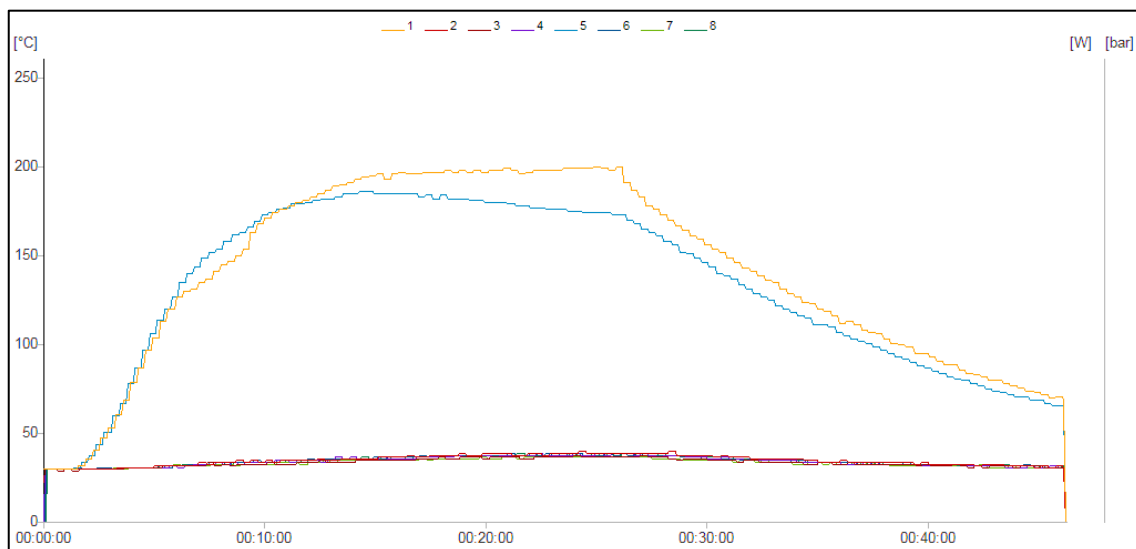
Optimalizace probíhala na reaktorech plněných UDV o objemu 50 ml. Rozdíl mezi objemem při optimalizaci a objemem při syntéze se pohyboval maximálně do 1 ml.

2.3.1 Metody ohřevu

Metoda ohřevu 1 začínala růstem výkonu z 0 W na 750 W po dobu 1 minuty. Následně byl výkon udržován na této hodnotě po dobu 8 minut. Poté výkon 3 minuty postupně klesal na hodnotu 300 W. Při této hodnotě byl udržován dalších 15 minut. Poslední fází bylo chlazení reakčního systému na teplotu 70 °C.



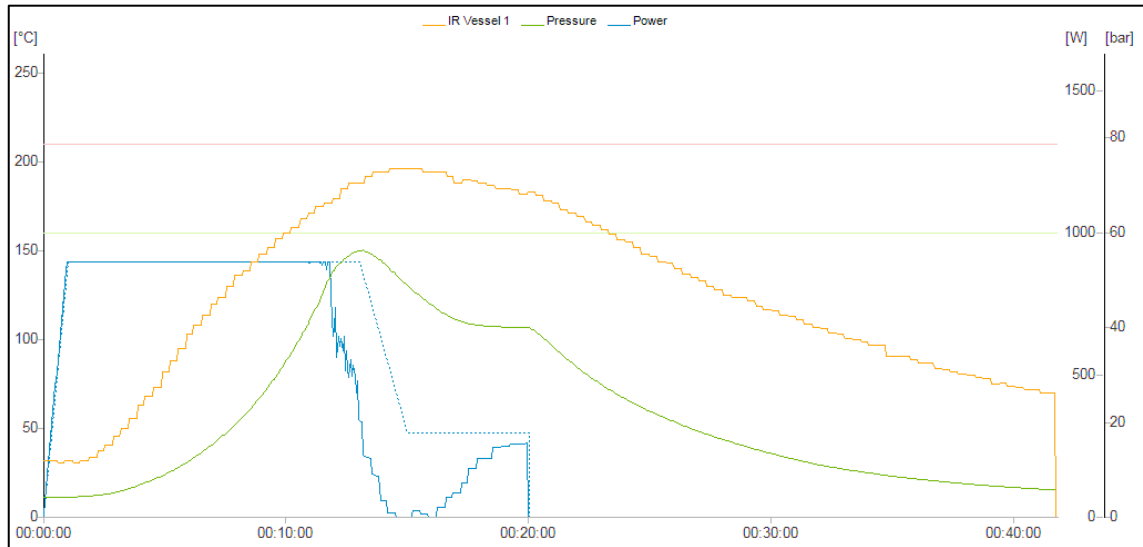
Obrázek 4: záznam optimalizovaného ohřevu pro dva linyry – metoda ohřevu 1



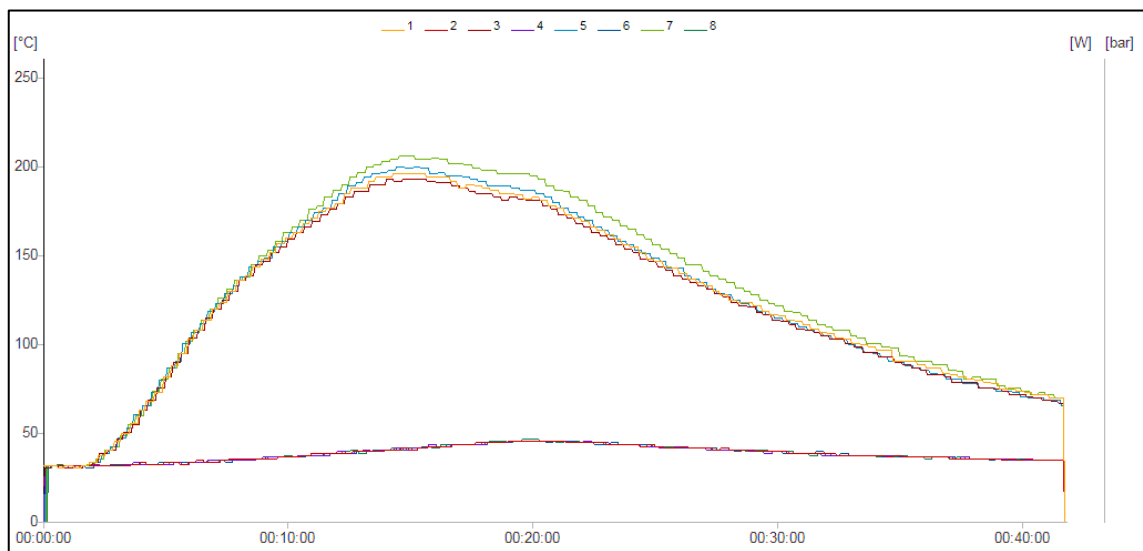
Obrázek 5: záznam vývoje teploty ve dvou reaktorech při metodě ohřevu 1

Metoda ohřevu 2 začínala růstem výkonu z 0 W na 900 W po dobu 1 minuty. Následně byl výkon udržován na této hodnotě po dobu 12 minut. Poté výkon 2 minuty postupně klesal

na hodnotu 300 W. Při této hodnotě byl udržován dalších 5 minut. Poslední fází bylo chlazení reakčního systému na teplotu 70 °C.



Obrázek 6: záznam optimalizovaného procesu ohřevu pro 4 reaktory – metoda ohřevu 2



Obrázek 7: časový záznam vývoje teploty ve 4 reaktorech – metoda ohřevu 2

Během optimalizací bylo zjištěno, že velice zásadní vliv na výsledný průběh teplot v reaktorech má správné dotažení šroubového tlakového uzávěru na víku reaktoru. Při nedostatečném utažení docházelo k úniku vody z reaktoru ve formě páry, čímž nebyla dosažena potřebná úroveň tlaku v reaktoru a nedošlo tak k ohřevu na potřebnou teplotu. V případě, že byl s použitím speciálního klíče tlakový uzávěr přetahován, docházelo k deformaci teflonového víka a následné netěsnosti. Reprodukovaných ohřevů bylo dosaženo při ručním dotažení šroubu tlakového uzávěru do prvního odporu a jeho následném utažení o čtvrt otáčky.



Obrázek 8 a 9: reaktor (liner) pro mikrovlnný reakční systém a příslušné víčko

2.4 Měření vodivosti roztoků prekurzorů

Vodivostní titrace roztoků prekurzorů v UDV byla použita ke sledování průběhu srážecích reakcí iontů kovů z roztoku. K této technice bylo přistoupeno po několika neúspěšných přípravách Zn-feritu, kdy bylo zjištěno, že při nízkých koncentracích iontů kovů (dle použitého prekurzoru 13,9 až 128,3 $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$) v UDV nedochází k vysrážení zinečnatých iontů spolu s ionty železitými a případně i kobaltnatými. Příčinou toho bylo to, že malý nadbytek srážedla způsobí rozpouštění vysrážených zinečnatých iontů (předpokládané forma $\text{Zn}(\text{OH})_2$) do jejich ve vodě rozpustné formy komplexu (předpokládaná forma $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, při vyšším nadbytku srážedla forma $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$).

Ve studované literatuře se nikdo o tomto výrazném vlivu nezmiňuje. Tím hlavním důvodem bude to, že při koprecipitaci bývají používány výrazně vyšší koncentrace iontů kovů. V takovém případě se vliv nadbytku srážedla neprojevuje na rozpouštění vysrážené formy zinku tak výrazně, jako při velice nízkých koncentracích.

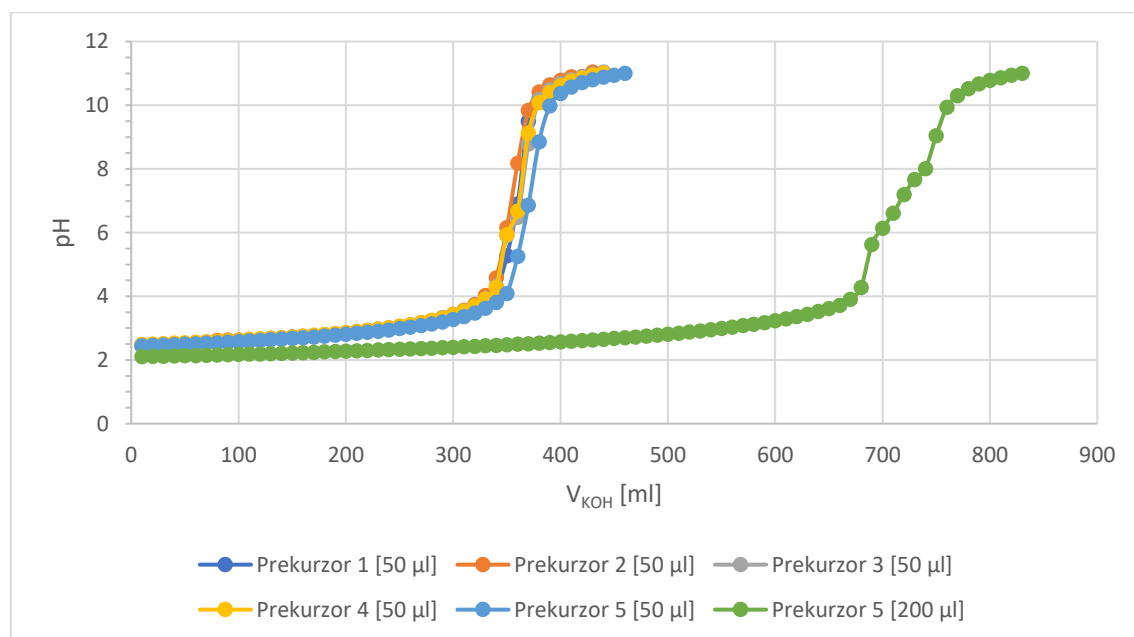
Předpokládané změny na vodivostních křivkách byly předem teoreticky vypočteny ze znalosti koncentrace zinečnatých iontů a součinu rozpustnosti $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ($\text{pK}_s = 16,3$ [28]; 14,2 [42]; 16,9 [21]).

Laboratorní práce se zaměřily na nalezení takového množství KOH, kdy je poměr vysráženého $\text{Zn}(\text{OH})_2$ k rozpustnému komplexu $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ nebo $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ největší. Současně byla měřena vodivost a hodnota pH při srážení kationů kovů z roztoků, které byly připraveny odměřením 400 μl zásobního roztoku HCl do 50 ml UDV s následným přidáním 50 μl nebo 200 μl příslušného prekurzoru. Srážení těchto roztoků bylo provedeno za stálého míchání 10 μl přídatky zásobního roztoku KOH.

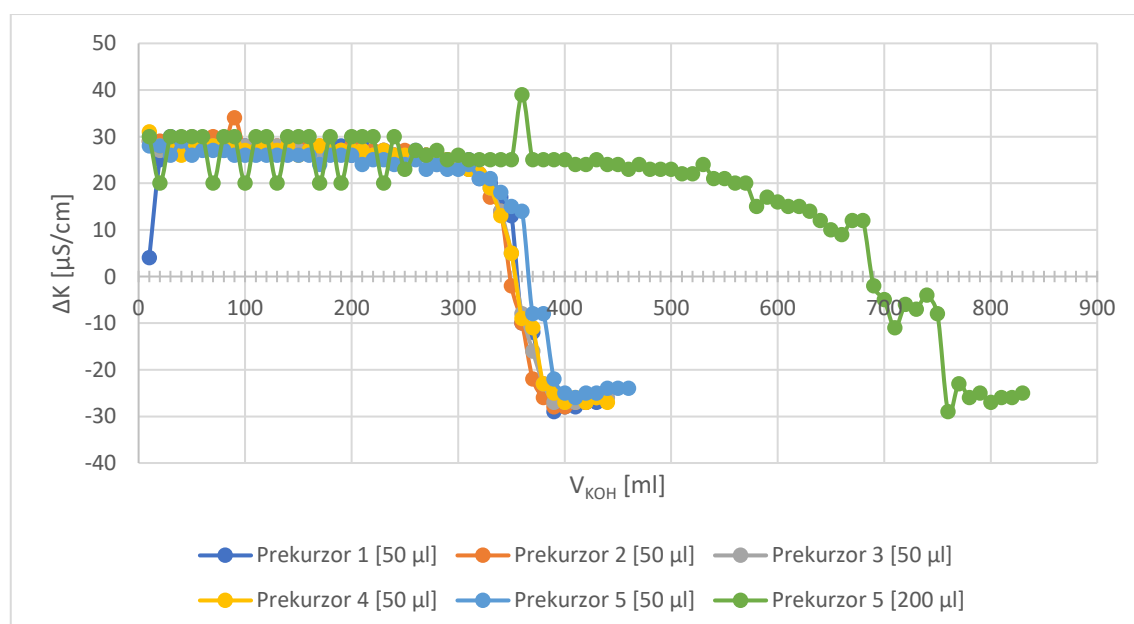
Ke zjištění oblasti srážení byla použita první derivace vodivosti, která poukázala na místo křivky, kde dochází k zastavení změny vodivosti takzvané „plato“ (graf 2). Zde byla v oblasti

přechodu z kladných do záporných rozdílů vodivosti patrná plata v křivkách, která poukázala na potřebný přídavek srážedla. Za platem (u některých koncentrací prekurzorů v titrovaném roztoku jen pouhé dva body v křivce) dochází k opětovnému poklesu rozdílů vodivosti, což je způsobeno jednak přidávkou srážedla (ionty OH^-) a zároveň rozpouštěním vysrážené formy zinečnatých kationů do formy rozpustných komplexů. Pro zkoumání této oblasti vyhovoval svým složením prekurzor 3.

Graf 1: změna pH na přidavku KOH pro jednotlivé roztoky prekurzorů



Graf 2: první derivace vodivosti v závislosti na přidavku KOH pro roztoky prekurzorů



2.5 Syntéza

Již při pH samotné ultra-deionizované vody dochází k samovolnému srážení železitých iontů v nedefinované formě oxo-hydroxidů železa, a to s možností různého počtu hydrátů. Tento vznik je dán nízkým součinem rozpustnosti železitých kationů [21, 28, 42], které se tak sráží již při jejich velmi nízkých hodnotách koncentrací. K zajištění reprodukovatelnosti a vzniku, alespoň částečně „definované“ formy vysrážených železitých iontů, byla hodnota pH deionizované vody upravena přidavkem zásobního roztoku HCl na pH pod 2,5 (400 μ l 0,2328 mol/dm³ HCl do 50 ml UDV), kdy tato hodnota již postačovala k udržení nízkých koncentrací železa ve formě Fe³⁺. Objem zásobního roztoku HCl byl vypočten z průměru hodnot disociačních konstant pKs (Fe(OH)₃) = 37,4 [28]; 39,4 [42]; 37 [21].

Do lineru s magnetickým teflonovým míchadlem bylo odpipetováno 50 ml UDV. Reaktor byl umístěn do držáku magnetické míchačky, na které byl nastaven stupeň míchání na hodnotu 7 (rychlé míchání se vznikem vodního víru). Následně byl přidán zásobní roztok HCl (dávkováno osmkrát po 50 μ l) a požadovaný typ prekursoru. Směs byla míchána 2 minuty. Srážení probíhalo postupným přikapáváním nebo dávkováním pipetou odměřeného zásobního roztoku KOH (při 50 μ l dávce byl postupně přikapáván, při dávce 10 μ l byl přímo dávkován). V počátcích bylo stejně, jako v práci Huanga [21], pro řízení srážecích reakcí a sledování hodnoty pH používáno indikátorových pH papírků. Tento způsob detekce se pro potřeby práce projevil jako nevhodný, a tak potřebný objem KOH ke srážení byl určen z vodivostních měření a jejich křivek. Po přidavku celkového objemu KOH ke srážení byl vršek reaktoru zakryt petriho miskou a roztok byl důkladně promícháván po dobu 2 minut. Následně bylo odebráno magnetické míchadlo a reaktor byl uzavřen víčkem pro mikrovlnný ohřev.



Obrázek 10: příprava koprecipitátu v lineru

2.6 Čištění produktu

Důležitým parametrem hodnocení produktu po syntéze byla jeho schopnost reagovat na přítomnost externího zdroje magnetického pole. Pokud na něj produkt po otevření reaktoru reagoval, byl obsah reaktoru převeden do polypropylenové 50ml kónické zkumavky. Ve zkumavce bylo následně provedeno několikanásobné promytí UDV s magnetickou dekantací. Promytím byly z produktu odstraněny rozpustné látky, jako nezreagovaný KOH, nevyvrážené ionty kovů, rozpustné komplexy zinku a vedlejší produkt reakce KCl. Magneticky izolované částice produktu byly převedeny a uchovávány v 5ml skleněných vialkách s teflonovým septem.

2.7 Příprava produktů na charakterizaci

Pro měření spekter na ramanově mikroskopu bylo potřebné zajistit větší shluky částic produktů syntézy. Proto bylo ze dna 5ml vialky odebráno 10 μ l usazené části produktu a z objemu byla vytvořena kapka na předem vyčištěné (voda, ethanol, propan-2-ol) hliníkové reflexní podložce. Ta byla následně zakryta skleněnou petriho miskou a vložena do sušárny, kde sušení probíhalo při teplotě 45 °C.

V případě vzorků pro charakterizaci pomocí SEM-EDX byly usazené částice nejprve dispergovány 30 minut v ultrazvukové lázni. Následně bylo z vialky odpipetováno 10 μ l koloidu a nanášeno na křemíkovou podložku (wafer) připevněnou na terčíku, které byla předem očištěna (voda, ethanol, propan-2-ol). Terčík spolu s křemíkovou podložkou a kapkou koloidu byl vložen do hlubokomrazícího boxu a zmražen na teplotu -70 °C. Následně byla provedena lyofilizace při tlaku 0,140 mbar a teplotě vymrazovací teploty -52 °C. terčíky byly po lyofilizaci uzavřeny v petriho miskách.

Před měřením distribuce částic na diskové centrifuze byly usazené částice nejprve ručním třepáním rozptýleny a následně dispergovány v ultrazvukové lázni po dobu přibližně 15 minut, která zcela postačovala k získání koloidního roztoku.

3 Výsledky a diskuse

Pro snazší orientaci při vyhodnocování a charakterizaci produktů bylo použito abecední označení doplněné o druh připraveného feritu bez číselného značení stechiometrického poměru kovů.

Tabulka 4: označení produktů a uvedení reakčních podmínek

značení	A_CoFe	B_CoFe	C_ZnFe	D_ZnFe
objem HCl [μ l]	50	400	400	400
typ prekurzoru	1	1	5	5
objem prekurzoru [μ l]	50	50	50	50
objem KOH [μ l]	300	360	360	340
proces ohřevu	Metoda ohřevu 1	Metoda ohřevu 2		
max teplota [$^{\circ}$ C]	204	206	204	156

značení	E_ZnFe	F_CoZnFe	G_CoZnFe	H_CoZnFe
objem HCl [μ l]	400	400	400	400
typ prekurzoru	5	3	3	3
objem prekurzoru [μ l]	50	50	50	50
objem KOH [μ l]	360	340	360	370
proces ohřevu	Metoda ohřevu 2			
max teplota [$^{\circ}$ C]	166	196	193	200

značení	I_CoZnFe	J_ZnFe	K_CoZnFe	L_CoZnFe
objem HCl [μ l]	400	400	400	400
typ prekurzoru	3	5	2	4
objem prekurzoru [μ l]	50	200	50	50
objem KOH [μ l]	390	710	350	360
proces ohřevu	Metoda ohřevu 2			
max teplota [$^{\circ}$ C]	206	211	169	199

Při charakterizaci syntetizovaných produktů dostupnými analytickými metodami je třeba uvažovat možné zdroje chyb měření a jiné vlivy, které mohou více či méně výrazně ovlivňovat výsledky z měření. Při zjišťování velikosti částic pomocí SEM jsou do jisté míry výsledky ovlivněny náhodným výběrem a počtem vybraných částic. Ze získaných hodnot velikostí částic byly vypočteny průměrné hodnoty.

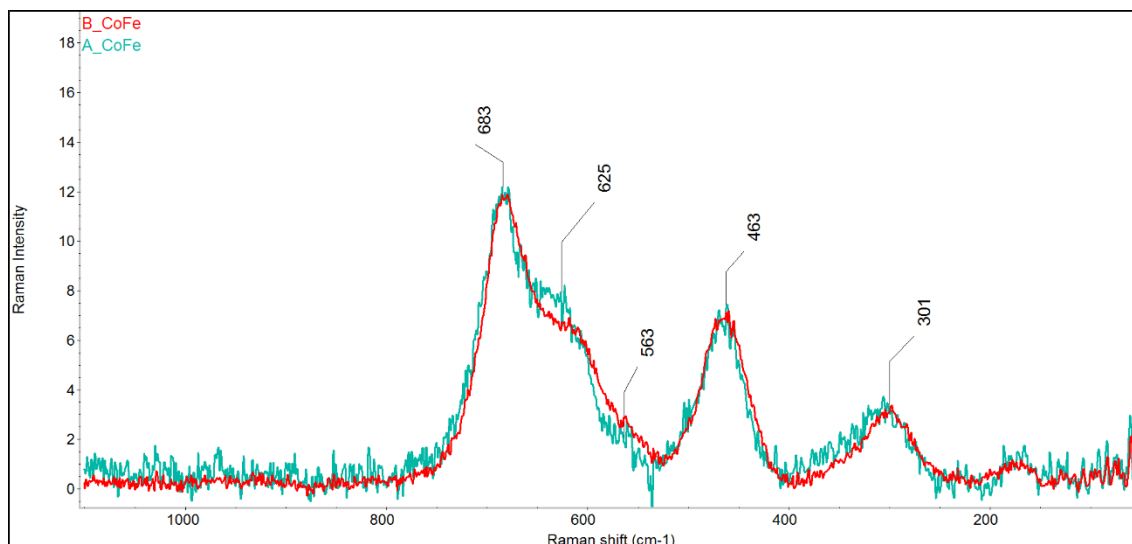
Distribuce velikosti částic v koloidním roztoku, která byla získaná měřením na diskové centrifuge nereflektuje skutečnost. Jedním z důvodů je odběr malého objemu 3 μ l pro analýzu.

Dalším mnohem významnějším důvodem pro zjištění skutečné distribuce velikostí je nutnost znalosti hodnot (hustota, index lomu, sféricita), které jsou využívány pro výpočet velikosti částic. Pro jednodušší porovnání výsledků z diskové centrifugy byly hodnoty intenzit znormovány, resp. upraveny na relativní zastoupení velikostí. Výstupem z diskové centrifugy je tedy relativní zastoupení velikostí, určení míry monodisperzity nebo polydisperzity a pološířka, tedy interval, ve kterém relativní zastoupení částic nabývá více než polovinu své maximální hodnoty.

Energiově disperzní rentgenová analýza poskytla informace o zastoupení prvků v produktech ve formě atomárních procent. Stechiometrický poměr zastoupení prvků v produktu byl vztažen na dva atomy železa. Zjištěný poměr dvojmocných kovů, železa a kyslíku neodpovídá poměru v teoretické struktuře feritu v poměru kyslíku. Tento nepoměr může být způsoben výrazně nižší atomovou hmotností kyslíku, než mají kovy ve struktuře feritu. Vlivem jejich mnohem větší molární hmotnosti, a tedy i poloměru atomu, mohou přednostně pohltit elektronový paprsek a způsobit tak „zastínění“ atomů kyslíku. Dalším vysvětlením nepoměru může být obsah oxidů kovů v produktu, které nejsou zabudovány do struktury feritu.

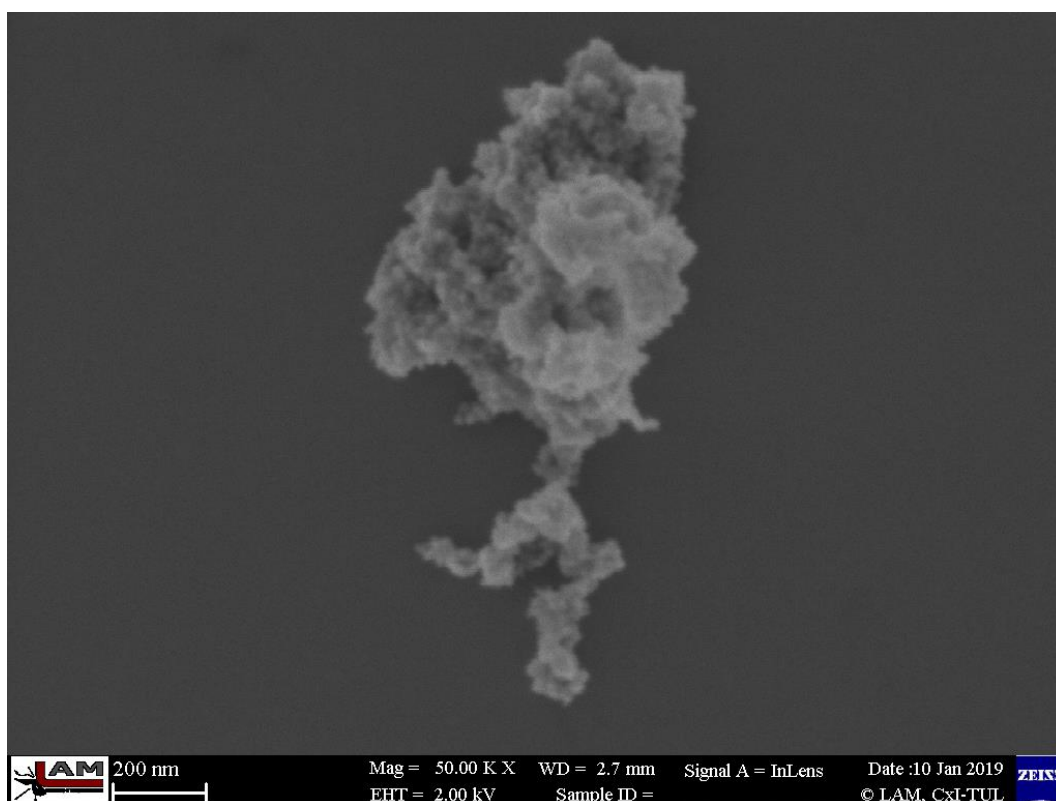
3.1 Vliv přídavku HCl na syntézu kobalto feritu

Prvním sledovaným vlivem na vznik produktu byl počáteční přídavek HCl. Vliv byl sledován na prekurzoru 1, protože v průběhu laboratorních prací bylo zjištěno, že syntéza Co-feritů je méně náročná na reakční podmínky než příprava Zn-feritů (např. rozpouštění sraženiny vlivem nadbytku srážedla, vliv teploty při reakci). Příprava produktu A_CoFe se lišila od přípravy ostatních produktů tím, že k úpravě počáteční hodnoty pH v reakčním prostředí bylo použito menší množství HCl (50 μ l). Do reaktoru s UDV byl nejprve přidán prekurzor 1 a až následně roztok HCl. Množství přidávaného KOH bylo určováno podle sledování kyselosti roztoku za použití pH indikátorových papírků. Produkt B_CoFe byl připraven postupem popsaným v kapitole 2.5 Syntéza, který byl zaveden po proměření vodivostních závislostí.

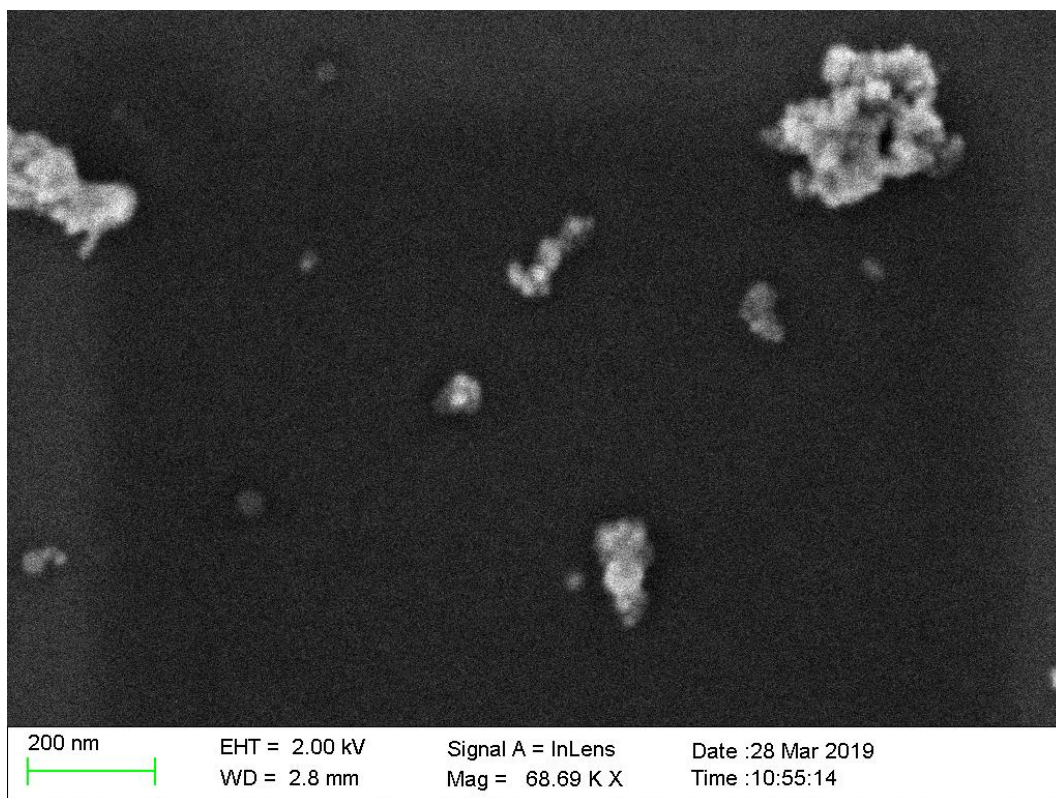


Obrázek 11: ramanova spektra A_CoFe a B_CoFe

Ramanovou spektroskopií bylo zjištěno, že oba produkty jsou spektrálně identické a jejich struktura odpovídá dle literatury [17, 43] inverzní spinelové struktuře. Ta se vyznačuje přítomností pásů v oblasti 310, 475 a 571 cm^{-1} , kterým je přiřazována valenční vibrace Fe-O v oktaedru a dále pásy v oblasti 619 a 690 cm^{-1} , kterým je přiřazována valenční vibrace Fe-O v tetraedru.



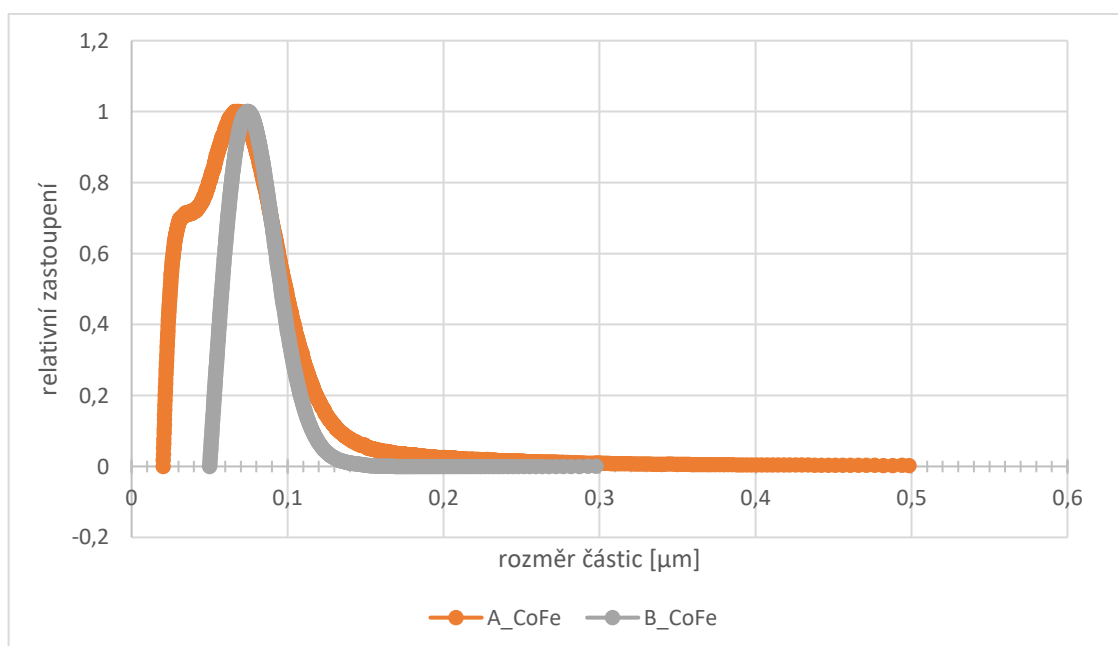
Obrázek 12: snímek A_CoFe ze SEM



Obrázek 13: snímek B_CoFe ze SEM

Na snímcích je zřejmé, že částice Co-feritu vytváří shluky částic, které jsou dány metodou přípravy vzorku pro SEM, tedy lyofilizací. Velikosti jednotlivých částic, které tvoří shluky, a velikosti samostatných částic na podkladu jsou téměř identické.

Graf 3: relativní distribuce částic Co-feritů



Srovnáním výsledků relativní distribuce částic z centrifugy můžeme pozorovat rozdíl v polydisperzitě částic. Vzhledem k tomu, že jsou píky široké, nemůže se jednat o monodisperzní systém. U produktu A_CoFe se v distribuci objevují dva píky, které naznačují existenci dvou rozdílných velikostí částic s největším zastoupením.

Tabulka 5: porovnání prvkového složení a velikostí částic A_CoFe a B_CoFe

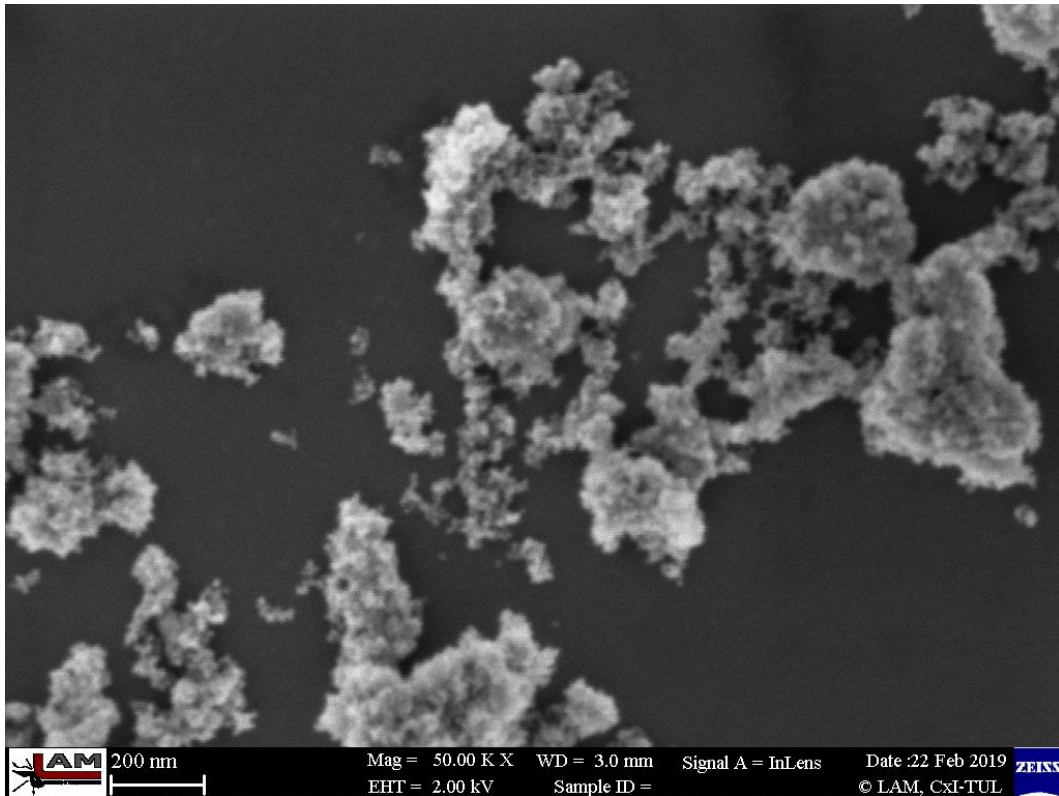
		A_CoFe	B_CoFe
stechiometrický poměr z EDX	Co	0,99	0,98
	Zn	0	0
	Fe	2	2
	O	2,78	2,58
průměr velikostí částic ze SEM [nm]		25 ± 9 ^x	30 ± 10 ^y
centrifuga [nm]	maximum částic	25,2	64,1
	pološířka píku	13,9	30
	medián	32,8	69,8

x: n=6; $\sigma=2$; y: n=6; $\sigma=2$

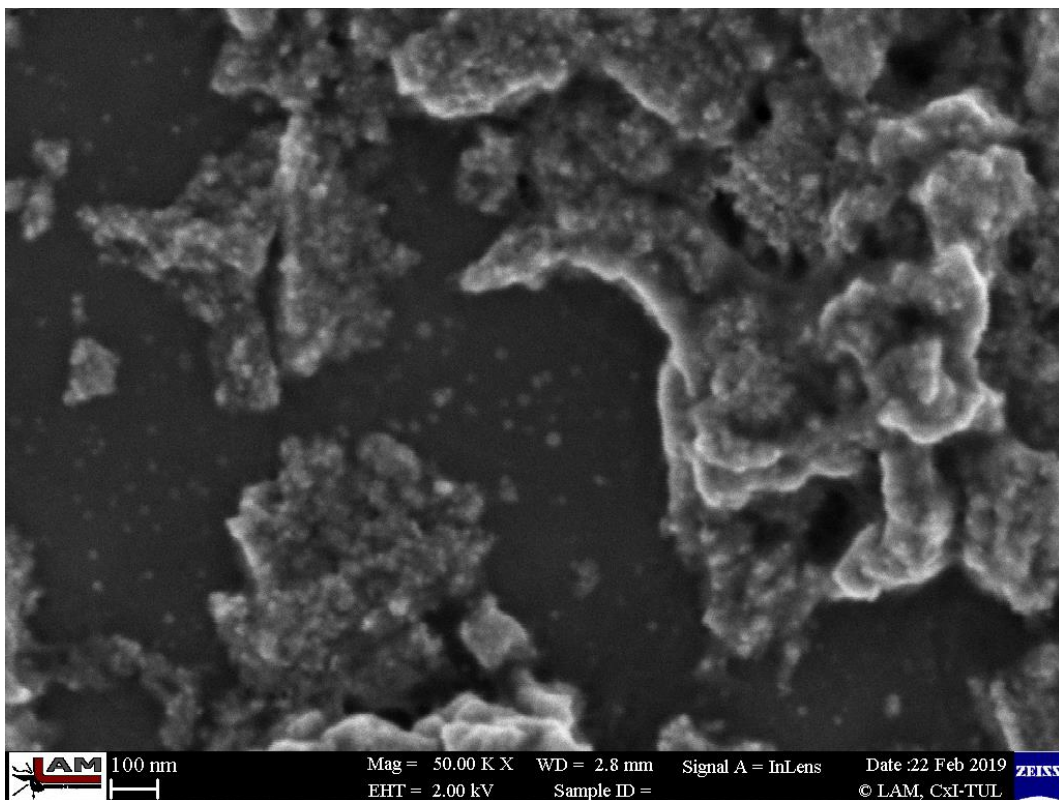
Jak je zřejmé z tabulky 5, průměrná velikost částic obou Co-feritů a jejich stechiometrické poměry kovů jsou téměř totožné. Vliv počátečního přídavku HCl u přípravy Co-feritu se na velikost a na strukturu částic neprojevil, vyjma možného ovlivnění distribuce částic.

3.2 Vliv reakční teploty na syntézu Zn-feritu

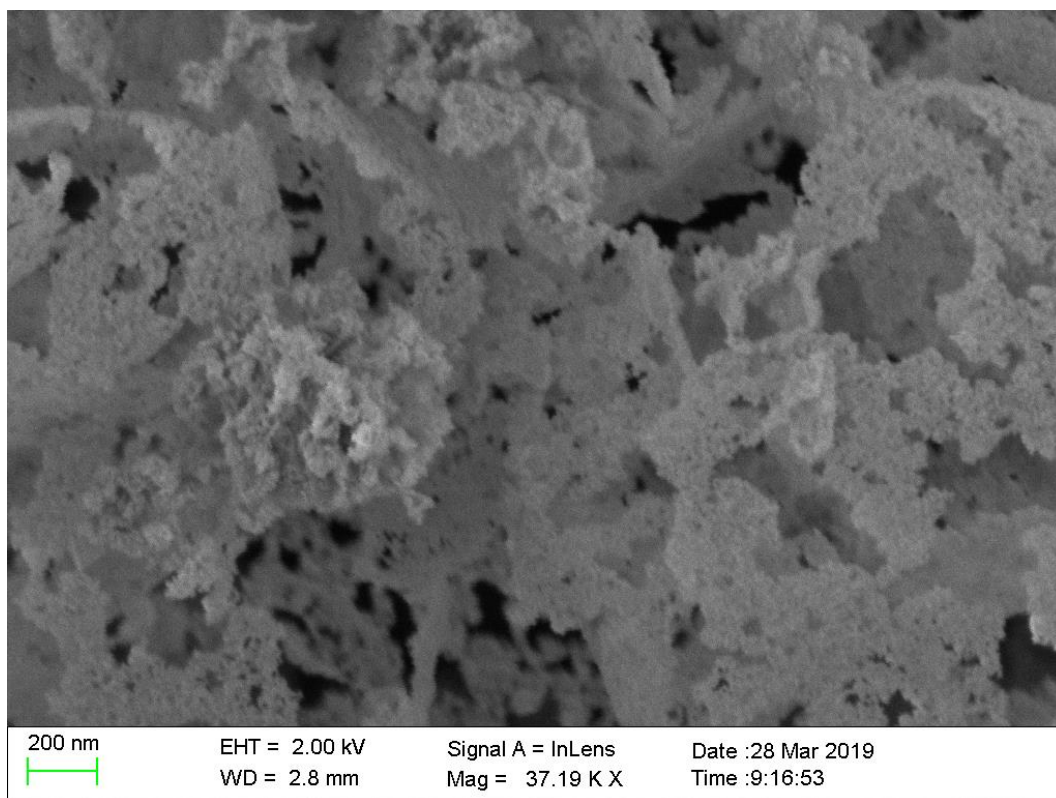
Vliv reakční teploty na přípravu feritů už byl dříve studován. [14, 33] Bylo prokázáno, že se projevuje, jak v zastoupení prvků ve struktuře [14], tak i na velikosti částic (vyšší teplota, větší částice) [33]. Pro vznik Co-feritu stačí dosáhnout (120 °C) nebo udržet (100 °C po dobu 30 min) [11] výrazně nižší reakční teplotu, než pro vznik Zn-feritu (164 °C; 150 °C po dobu 25 min) [35]. Literatura [33] dále uvádí, že je vhodnější udržet nižší teplotu po delší dobu než krátkodobé dosažení vyšší teploty s následným ochlazením. Literaturou uváděný vliv teploty na strukturu Zn-feritu byl experimentálně vyzkoušen na prekurzoru 5.



Obrázek 14: snímek C_ZnFe ze SEM



Obrázek 15: snímek D_ZnFe ze SEM



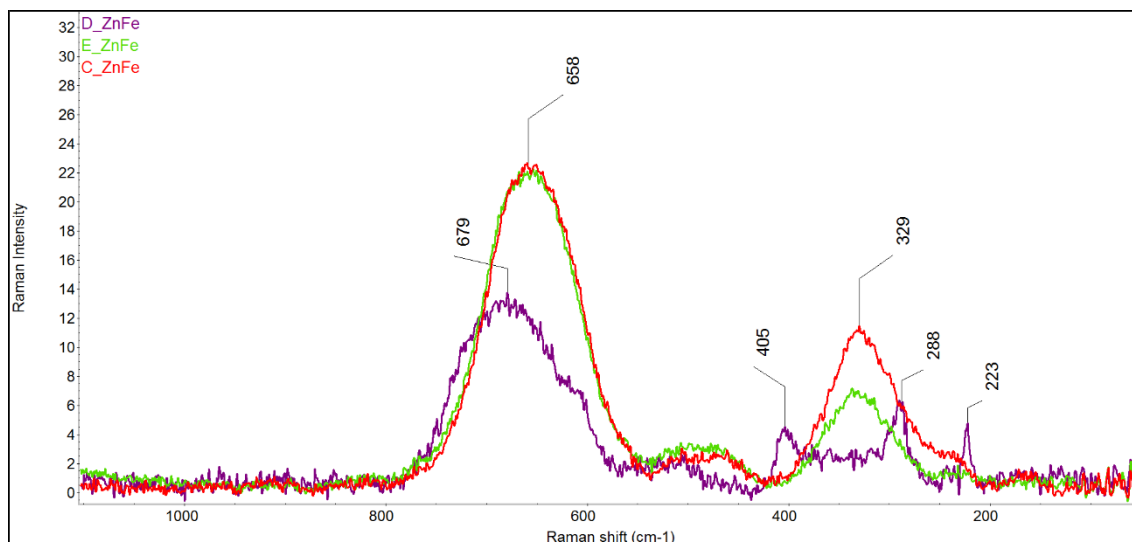
Obrázek 16: snímek E_ZnFe ze SEM

Tabulka 6: porovnání prvkového složení a velikosti částic Zn-feritů připravených při různých teplotách

		C_ZnFe	D_ZnFe	E_ZnFe
stechiometrický poměr z EDX	Co	0	0	0
	Zn	0,68	0,04	0,72
	Fe	2	2	2
	O	2,83	2,41	2,93
průměr velikostí částic ze SEM [nm]		15 ± 4^x	25 ± 9^y	38 ± 17^z

x: n=6; $\sigma=2$; y: n=6; $\sigma=2$; z: n=4; $\sigma=2$

Z výsledků stochiometrického poměru kovů jasně vyplývá, že teplota 156 °C nebyla dostatečná pro přeměnu koprecipitátu na strukturu Zn-feritu. Tento výsledek potvrzuje i ramanovo spektrum produktu D_ZnFe na obrázku 17, kde pásy 223, 288, 405 a 679 cm^{-1} neodpovídají struktuře feritu. Teploty mezi 166 °C a 204 °C zcela jistě postačují pro vznik spinelové struktury, což potvrzují shodná ramanova spektra produktů C_ZnFe a E_ZnFe. Stechiometrický poměr kovů u těchto produktů je taktéž téměř shodný. Nepatrný rozdíl může být způsoben chybou EDX.

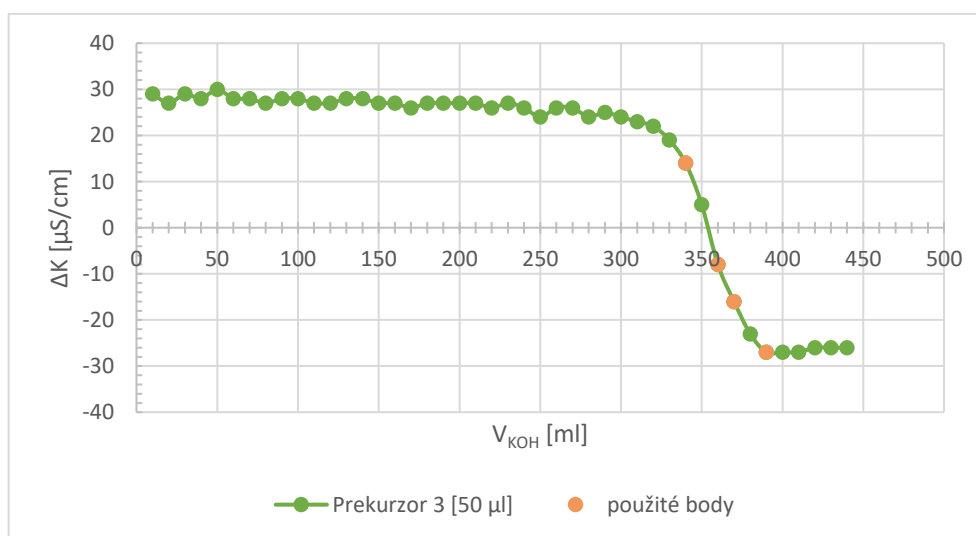


Obrázek 17: ramanova spektra produktů C_ZnFe, D_ZnFe a E_ZnFe

3.3 Vliv přídavku KOH na tvorbu Co-Zn-feritu

Pro přípravu Co-Zn-feritů se jeví jako zásadní nalézt množství KOH, které zajistí ideální vznik sraženiny koprecipitací iontů kovů. Toto množství vychází z proměření vodivostních závislostí roztoků prekurzorů. Vliv přídavku KOH na srážení potažmo strukturu feritu byl studován na prekurzoru 3, ve kterém je zastoupení Co^{2+} a Zn^{2+} kationů téměř shodné. Z prekurzoru byly připraveny čtyři produkty, které se vzájemně lišily pouze v dávce přidaného KOH pro srážení iontů. Dávky srážedla byly zvoleny tak, aby pokryly rozsah změny vodivosti v procesu srážení. Produkt F_CoZnFe byl srážen přídavkem 340 μl KOH, G_CoZnFe byl srážen 360 μl (optimální hodnota dle vodivostní závislosti), H_CoZnFe byl srážen 370 μl a I_CoZnFe byl vysrážen 390 μl .

Graf 4: vodivostní křivka prekurzoru 3 (50 μl)



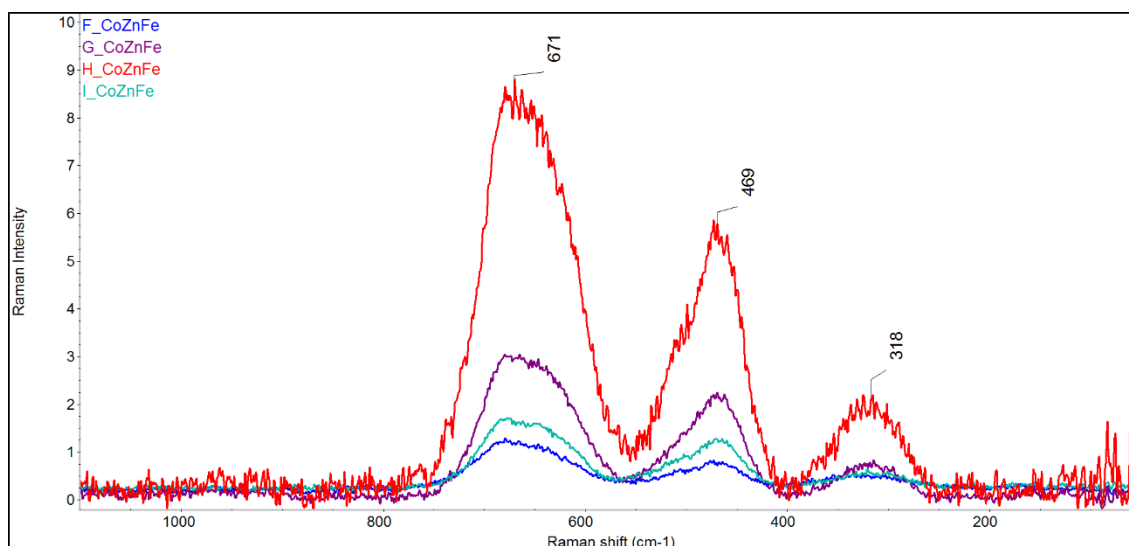
Tabulka 7: srovnání prvkového složení a velikosti částic Co-Zn-feritů z prekurzoru 3

		F_CoZnFe	G_CoZnFe	H_CoZnFe	I_CoZnFe
stechiometrický poměr z EDX	Co	0,29	0,49	0,5	0,52
	Zn	0,33	0,42	0,498	0,38
	Fe	2	2	2	2
	O	2,46	2,79	3,48	2,78
průměr velikostí částic ze SEM [nm]		34 ± 20 ^w	29 ± 9 ^x	33 ± 12 ^y	28 ± 13 ^z

w: n=6; $\sigma=2$; x: n=6; $\sigma=2$; y: n=5; $\sigma=2$; z: n=6; $\sigma=2$

Z výsledků uvedených v tabulce (tabulka 7) a ramanových spekter produktů (obrázek 18) vyplývá, že množství dodaného srážedla má přímý vliv na stechiometrický poměr kovů produktu. Výsledky ukazují, že jako ideální množství KOH pro získání co nejlepšího stechiometrického poměru kovů ve feritu je bod před zlomem vodivostní křivky, tedy 370 μ l. Při vodivostních měřeních prekurzorů byly používány 10 μ l dávky roztoku KOH, které mohly způsobit chybu v celkovém objemu KOH. Dle průměrných velikostí částic zjištěných SEM se přídavek KOH na velikosti nijak neprojevil.

Ramanova spektra produktů vykazují přítomnosti tří pásů 318, 469 a 671 cm^{-1} , které se vzájemně liší intenzitou, avšak potvrzují existenci zkreslené spinelové struktury. Rozdílná intenzita pásů je pravděpodobně dána mírou přeměny koprecipátu na Co-Zn-ferit v produktu.



Obrázek 18: ramanova spektra produktů F_CoZnFe, G_CoZnFe, H_CoZnFe a I_CoZnFe

3.4 Závislost velikosti částic na objemu prekurzoru

Podle předpokladů by měla vyšší koncentrace prekurzoru v reakčním prostředí vést ke vzniku produktu s většími částicemi. Obecně při srážení vede vyšší koncentrace iontů ke

vzniku většího množství objemnější sraženiny. Nevýhodou srážení vyšších koncentrací iontů je použití většího množství KOH, které vede ke zvýšení iontové síly ve sráženém roztoku než u nižších koncentrací iontů. V tomto případě je zvýšení iontové síly způsobeno vedlejším produktem reakce (KCl).

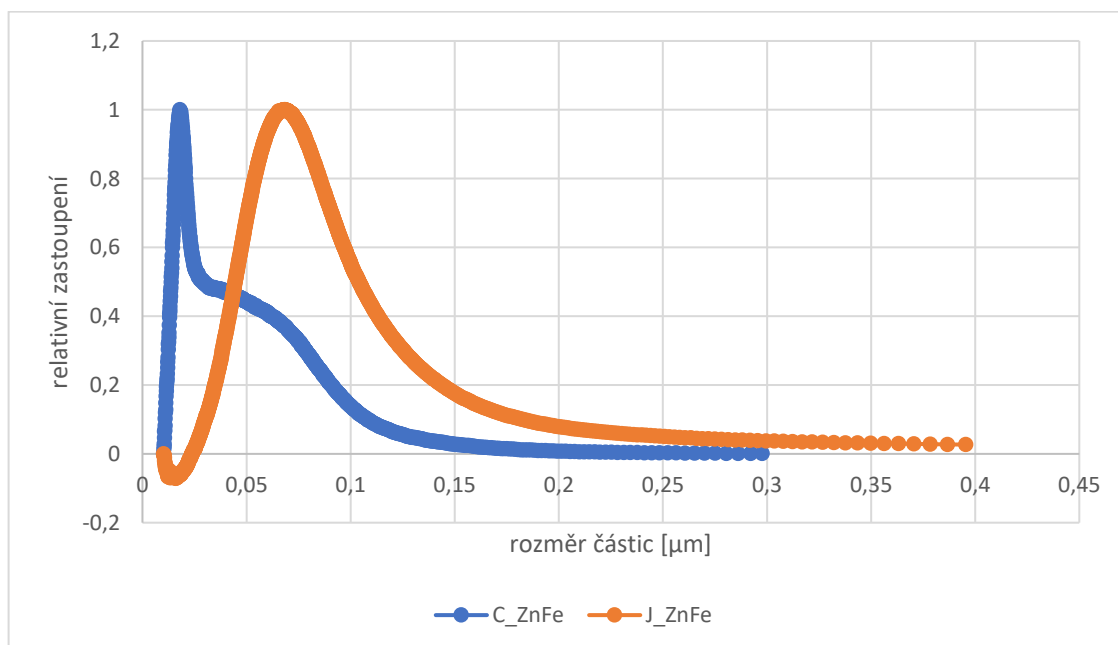
Pro tento vliv byl vybrán prekurzor 5, kdy jeho dávka v případě C_ZnFe byla 50 μl a u J_ZnFe byla 200 μl , což odpovídá rozsahu koncentrací iontů Zn^{2+} 68,6 až 274,4 $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ a iontů Fe^{3+} 116,6 až 466,4 $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$.

Tabulka 8: výsledky prvkové analýzy a velikosti částic Zn-feritu o různé dávce prekurzoru

		C_ZnFe	J_ZnFe
stechiometrický poměr z EDX	Co	0	0
	Zn	0,68	0,4
	Fe	2	2
	O	2,83	2,44
průměr velikostí částic ze SEM [nm]		15 ± 2^x	36 ± 8^y
centrifuga [nm]	maximum částic	15,3	44,4
	pološířka píku	9,2	42,4
	medián	17	22,5

x: $n=6, \delta=2$; y: $n=15, \delta=2$

Graf 5: relativní distribuce částic Zn-feritů různé dávky prekurzoru

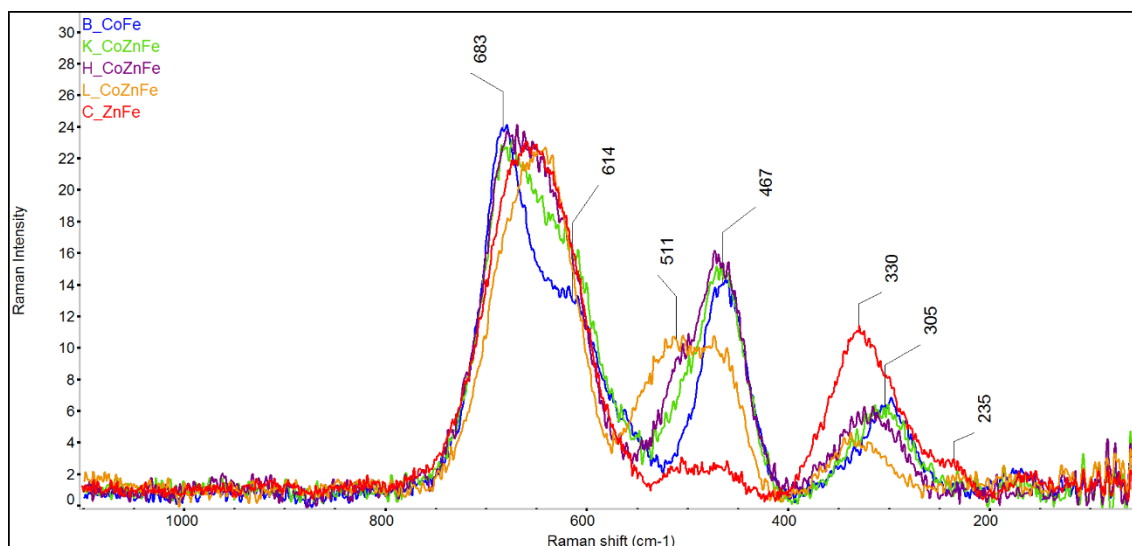


Výsledky získané ze SEM a centrifugy potvrzují předpoklad, že při použití vyšší dávky prekurzoru (vyšší koncentrace) lze vytvořit částice větších velikostí. Z hodnot pološířek velikosti částic získaných z diskové centrifugy lze usuzovat, že s vyšší koncentrací iontů kovů se získává koloidní produkt s větší polydisperzitou částic.

Poměr kovů v produktu neodpovídá stechiometrii iontů v prekurzoru, což je patrné z výsledků EDX v tabulce 8. Pro srážení byly použity dávky KOH odpovídající vodivostní titraci prekurzoru 5, avšak dávky vycházely z hodnot na začátku plat na vodivostních křivkách. Ovlivnění tohoto výsledku může být způsobeno nedostatečným přídavkem srážedla (KOH). Jak bylo zjištěno z výsledků uvedených v kapitole 3.3, je pravděpodobné, že pro získání lepšího stechiometrického poměru kovů by bylo vhodné objem srážedla navýšit.

3.5 Porovnání Co-Zn-feritů s různým zastoupením kovů

Zavedením Zn^{II} do struktury feritu a jeho částečnou záměnou za kobalt by mělo dojít ke změně parametrů mřížky a změně spinelové struktury. Tato změna by měla patrná i v ramanových spektrech.



Obrázek 19: ramanova spektra produktů B_CoFe, K_CoZnFe, H_CoZnFe, L_CoZnFe a C_ZnFe. Spektra na obrázku 19 vykazují přítomnost několika pásů, které svými vlnovkami odpovídají struktuře feritu [17, 43]. V souladu se změnou zastoupení zinku za kobalt dochází i ve spektrech produktů k posunům jednotlivých maxim pásů charakteristických pro tetraedrické a oktaedrické uspořádání. Stejně jako je uvedeno v literatuře, dochází k posunům pásu 683 cm^{-1} směrem k nižším vlnovkám. Přestože v literatuře není zmínka o změně intenzit pásů 305 a 467 cm^{-1} , kterým lze připisovat oktaedrickému uspořádání [AB], dochází u spekter produktů ke změně jejich intenzit v souvislosti se zvyšujícím se obsahem zinku ve struktuře feritu. Tato změna je pravděpodobně dána postupnou záměnou železa za kobalt v oktaedrickém uspořádání a zinku za železo v tetraedrickém uspořádání. Původní struktura $(Fe)[CoFe]O_4$ postupně přechází na strukturu $(Zn)[FeFe]O_4$, což potvrzuje i literatura [11, 18]. Míru spinelové nebo inverzní spinelové struktury lze dle Tsvetkova [43] odhad-

nout podle poměru intenzit pásů s vlnočty okolo 575 a 620 cm^{-1} . Toto se projevuje ve spektech produktů růstem intenzity pásu 614 cm^{-1} a mírným poklesem intenzity pozadí spektra v oblasti 575 cm^{-1} s rostoucím zastoupením zinku ve struktuře. Pásky 575 cm^{-1} jsou ve spektech (obrázek 19) velice málo intenzivní a splývá se širokými pásky spektra. Tento pás je však možné nalézt u spekter produktů A_CoFe a B_CoFe (obrázek 11). Tyto změny ve spektech potvrzují přechod inverzní spinelové struktury Co-feritu na spinelovou strukturu Zn-feritu. [13] Pásky 235 a 511 cm^{-1} nebylo možné jednoznačně interpretovat.

Tabulka 9: prvkové složení a velikost částic feritů

		B_CoFe	K_CoZnFe	H_CoZnFe	L_CoZnFe	C_ZnFe
stechiometrický poměr z EDX	Co	0,98	0,54	0,5	0,11	0
	Zn	0	0,27	0,498	0,63	0,68
	Fe	2	2	2	2	2
	O	2,58	2,84	3,48	2,83	2,83
průměr velikostí částic ze SEM [nm]		30 ± 5^v	28 ± 7^w	33 ± 6^x	16 ± 1^y	15 ± 2^z

v: n=6, $\delta=2$; w: n=7, $\delta=2$; x: n=5, $\delta=2$; y: n=3, $\delta=2$; z: n=6, $\delta=2$

Nejlepšího výsledku ve stochiometrickém poměru kovů ve struktuře feritu bylo dosaženo v produktech B_CoFe a H_CoZnFe (tabulka 9) v souladu s teorií. U zbývajících se reálná zastoupení kovů mírně liší od teorie. Tento nepoměr může být způsoben přítomností oxidů kovů v produktu, které nejsou zabudovány do struktury feritu. S přítomností těchto oxidů může souviset i nízké zastoupení kyslíku. Dalším vysvětlením může být nižší molární hmotnost kyslíku v porovnání s atomy kovů, což může způsobit pohlcení elektronového paprsku těžšími atomy, a tím obtížnější detekci atomů kyslíku pomocí EDX.

Z průměrných velikostí částic produktů nelze jednoznačně potvrdit trend růstu částic s rostoucím zastoupením zinku ve feritu, který by mohl odpovídat růstu mřížkového parametru. Z výsledků je však patrné, že částice produktů B_CoFe, K_CoZnFe a H_CoZnFe byly připraveny o velikostech pohybujících se kolem 30 nm a částice produktů L_CoZnFe a C_ZnFe se podařilo syntetizovat s přibližně poloviční velikostí.

4 Závěr

Bylo ověřeno, že metodou koprecipitace z roztoků o nízkých výchozích koncentracích prekurzorů (iontů kovů) následovanou mikrovlnným ohřevem lze připravit stabilní magnetické částice Co-Zn-feritů o různých stechiometrických poměrech kovů obsažených v jejich struktuře. V případě syntéz Zn-feritů a Co-Zn-feritů z roztoků s koncentracemi v rozsahu 13,9 až 128,3 $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ je zásadní přidání přesného množství srážedla (KOH). Při nedodržení přesné dávky srážedla nedojde po následném ohřevu k vytvoření magnetických částic, což je dáno nedostatečným vysrážením Zn^{2+} z roztoku nebo rozpuštěním jeho vysrážené formy v nadbytku srážedla. Použitý mikrovlnný ohřev přispívá k rychlému procesu dehydratace hydroxidů (koprecipitátů) a jejich přeměně na směsné oxidy tvořící strukturu feritu, kdy celá přeměna trvala maximálně jednu hodinu, a to včetně chlazení reakčního systému. Na systému Zn-feritů byla ověřena důležitost role reakční teploty, kdy u tohoto produktu bylo zjištěno, že struktura feritu vznikala při teplotě od 166 °C do 204 °C. U prekurzoru pro vznik Zn-feritu výsledky ukázaly, že velikost částic souvisí s použitou koncentrací iontů v reakčním systému.

Připravené částice feritů se od sebe vizuálně liší podle barevného zabarvení. Co-feritové částice mají sytě černou barvu, která se s rostoucím obsahem zinku postupně přeměňuje na oranžovo-cihlové zabarvení Zn-feritu. Existence inverzní, zkreslené a „normální“ spinelové struktury byla ověřena pomocí ramanovy spektroskopie, kdy různý stechiometrický poměr kobaltu a zinku dává určitou míru zkreslení krystalové struktury, která byla zaznamenána v ramanových spektrech.

U připravených feritů vzájemný poměr prvků zcela neodpovídá jejich zastoupení v teoretické struktuře feritu. To může být způsobeno možným výskytem dalších oxidů v produktech, které nejsou zabudovány ve struktuře, avšak jejich přítomnost nebyla nijak spektrálně prokázána. Feritové částice tvoří aglomeráty, které se usazují na dně. Jejich vznik je způsoben tím, že nebyla použita žádná stabilizační činidla. Přítomné aglomeráty lze jednoduše, opakovaně rozdispergovat použitím ultrazvukové lázně za vzniku koloidního roztoku. V souladu s použitou metodou koprecipitace jsou připravené koloidní roztoky polydisperzního charakteru. Částice v nich mají z počátku pomalou odezvu na přítomnost vnějšího magnetického pole, která se postupně s nabývajícím velikostí zvyšuje. Vzhledem k průměrné velikosti obsažených částic, které se pohybují v rozsahu 15 až 38 nm, lze kombinací koprecipitace a mikrovlnného ohřevu připravit částice spadající do oblasti nanomateriálů.

Seznam použité literatury

- [1] MATHEW, Daliya S. a Ruy-Shin JUANG. An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2007, **129**(1–3), 51–65. ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2006.11.001
- [2] GUBIN, Sergey P., ed. *Magnetic Nanoparticles*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009. ISBN 978-3-527-40790-3.
- [3] SINGHAL, Sonal, Tsering NAMGYAL, S. BANSAL a Kailash CHANDRA. Effect of Zn Substitution on the Magnetic Properties of Cobalt Ferrite Nano Particles Prepared Via Sol-Gel Route. *Journal of Electromagnetic Analysis and Applications* [online]. 2010, **02**(06), 376–381. ISSN 1942-0730, 1942-0749. Dostupné z: doi:10.4236/jemaa.2010.26049
- [4] BENSEBAA, F, F ZAVALICHE, P L'ECUYER, R.W COCHRANE a T VERES. Microwave synthesis and characterization of Co-ferrite nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science* [online]. 2004, **277**(1), 104–110. ISSN 00219797. Dostupné z: doi:10.1016/j.jcis.2004.04.016
- [5] HOUSHIAR, Mahboubeh, Fatemeh ZEBHI, Zahra Jafari RAZI, Ali ALIDOUST a Zohreh ASKARI. Synthesis of cobalt ferrite (CoFe₂O₄) nanoparticles using combustion, coprecipitation, and precipitation methods: A comparison study of size, structural, and magnetic properties. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* [online]. 2014, **371**, 43–48. ISSN 03048853. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmmm.2014.06.059
- [6] LU, An-Hui, E. L. SALABAS a Ferdi SCHÜTH. Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application. *Angewandte Chemie International Edition* [online]. 2007, **46**(8), 1222–1244. ISSN 1521-3773. Dostupné z: doi:10.1002/anie.200602866
- [7] PRUCEK, Robert a Martina KILIÁNOVÁ. *Cvičení ze základů nanomateriálové chemie* [online]. Učební text. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci. 2013. Dostupné z: http://aplchem.upol.cz/predmety/CZNMCM/SKRIPTA/skripta_CZNMCM_final.pdf
- [8] SCHMIDT, Günter. *Nanoparticles From Theory to Application*. Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003. ISBN 978-3-527-32589-4.
- [9] GUENIN, Erwann, ed. *Microwave Engineering of Materials: From Mesoscale to Nanoscale* [online]. 1st edition. New York: Boca Raton, Florida: CRC Press 2016, 2016. ISBN 978-981-4669-43-6. Dostupné z: <http://taylorfrancis.com/books/9789814669436>
- [10] SHARPE, Alan G. a Catherine E. HOUSECROFT. *Anorganická chemie*. 1. vyd. Praha: VŠCHT, 2014. ISBN 978-80-7080-872-6.
- [11] KIM, Chan-Kong, Jin-Ho LEE, Shunsaku KATOH, Riichi MURAKAMI a Masahiro YOSHIMURA. Synthesis of Co-, Co-Zn and Ni-Zn ferrite powders by the microwave-hydrothermal method. *Materials Research Bulletin* [online]. 2001, **36**(12), 2241–2250. ISSN 00255408. Dostupné z: doi:10.1016/S0025-5408(01)00703-6

- [12] BIAGIONI, C. a M. PASERO. The systematics of the spinel-type minerals: An overview. *American Mineralogist* [online]. 2014, **99**(7), 1254–1264. ISSN 0003-004X. Dostupné z: doi:10.2138/am.2014.4816
- [13] WEI, Su-Huai a S. ZHANG. First-principles study of cation distribution in eighteen closed-shell AIB₂III₂O₄ and AIVB₂II₂O₄ spinel oxides. *Physical Review B* [online]. 2001, **63**(4) [vid. 2018-08-03]. ISSN 0163-1829, 1095-3795. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevB.63.045112
- [14] CABAÑAS, Albertina a Martyn POLIAKOFF. The continuous hydrothermal synthesis of nano-particulate ferrites in near critical and supercritical water. *Journal of Materials Chemistry* [online]. 2001, **11**(5), 1408–1416. ISSN 09599428, 13645501. Dostupné z: doi:10.1039/b009428p
- [15] O'NEILL, Hugh St. C. a Alexandra NAVROTSKY. Simple spinels: crystallographic parameters, cation radii, lattice energies, and cation distribution. 1983, 14.
- [16] GRIGOROVA, M., H.J. BLYTHE, V. BLASKOV, V. RUSANOV, V. PETKOV, V. MASHEVA, D. NIHTIANOVA, LL.M. MARTINEZ, J.S. MUÑOZ a M. MIKHOV. Magnetic properties and Mössbauer spectra of nanosized CoFe₂O₄ powders. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* [online]. 1998, **183**(1–2), 163–172. ISSN 03048853. Dostupné z: doi:10.1016/S0304-8853(97)01031-7
- [17] SANPO, Noppakun, Christopher C. BERNDT a James WANG. Microstructural and antibacterial properties of zinc-substituted cobalt ferrite nanopowders synthesized by sol-gel methods. *Journal of Applied Physics* [online]. 2012, **112**(8), 084333. ISSN 0021-8979, 1089-7550. Dostupné z: doi:10.1063/1.4761987
- [18] TEIXEIRA, Ana Maria Rangel de Figueiredo, Tsuneharu OGASAWARA a Maria Cecília de Souza NÓBREGA. Investigation of sintered cobalt-zinc ferrite synthesized by coprecipitation at different temperatures: a relation between microstructure and hysteresis curves. *Materials Research* [online]. 2006, **9**(3), 257–262. ISSN 1516-1439. Dostupné z: doi:10.1590/S1516-14392006000300003
- [19] LUADTHONG, Chuleeporn, Vorranutth ITTHIBENCHAPONG, Nawin VIRIYA-EMPIKUL, Kajornsak FAUNGNAWAKIJ, Prasert PAVASANT a Wiwut TANTHAPANICHAKOON. Synthesis, structural characterization, and magnetic property of nanostructured ferrite spinel oxides (AFe₂O₄, A = Co, Ni and Zn). *Materials Chemistry and Physics* [online]. 2013, **143**(1), 203–208. ISSN 02540584. Dostupné z: doi:10.1016/j.matchemphys.2013.08.052
- [20] SHARIFI, Ibrahim, H. SHOKROLLAHI, Mohammad Mahdi DOROODMAND a R. SAFI. Magnetic and structural studies on CoFe₂O₄ nanoparticles synthesized by coprecipitation, normal micelles and reverse micelles methods. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* [online]. 2012, **324**(10), 1854–1861. ISSN 03048853. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmmm.2012.01.015
- [21] HUANG, Xiaogu, Jing ZHANG, Wei WANG, Tianyi SANG, Bo SONG, Hongli ZHU, Weifeng RAO a Chingping WONG. Effect of pH value on electromagnetic loss properties of Co-Zn ferrite prepared via coprecipitation method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* [online]. 2016, **405**, 36–41. ISSN 03048853. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmmm.2015.12.051

- [22] FARIÑAS, J.C., R. MORENO, A. PÉREZ, M.A. GARCÍA, M. GARCÍA-HERNÁNDEZ, M.D. SALVADOR a A. BORRELL. Microwave-assisted solution synthesis, microwave sintering and magnetic properties of cobalt ferrite. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2018, **38**(5), 2360–2368. ISSN 09552219. Dostupné z: doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2017.12.052
- [23] RISTIC, Mira, Stjepko KREHULA, Michael REISSNER, Malick JEAN, Beatrice HANNOYER a Svetozar MUSIĆ. Synthesis and properties of precipitated cobalt ferrite nanoparticles. *Journal of Molecular Structure* [online]. 2017, **1140**, 32–38. ISSN 00222860. Dostupné z: doi:10.1016/j.molstruc.2016.09.067
- [24] MANIKANDAN, A., L. John KENNEDY, M. BOUOUDINA a J. Judith VIJAYA. Synthesis, optical and magnetic properties of pure and Co-doped ZnFe₂O₄ nanoparticles by microwave combustion method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* [online]. 2014, **349**, 249–258. ISSN 03048853. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmmm.2013.09.013
- [25] SENTHIL, V.P., J. GAJENDIRAN, S. Gokul RAJ, T. SHANMUGAVEL, G. RAMESH KUMAR a C. PARTHASARADHI REDDY. Study of structural and magnetic properties of cobalt ferrite (CoFe₂O₄) nanostructures. *Chemical Physics Letters* [online]. 2018, **695**, 19–23. ISSN 00092614. Dostupné z: doi:10.1016/j.cplett.2018.01.057
- [26] COLLINS, Andrew M. *Nanotechnology cookbook: practical, reliable and jargon-free experimental procedures*. 1st ed. Boston; Oxford: Elsevier, 2012. ISBN 978-0-08-097172-8.
- [27] CUSHING, Brian L., Vladimir L. KOLESNICHENKO a Charles J. O'CONNOR. Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles. *Chemical Reviews* [online]. 2004, **104**(9), 3893–3946. ISSN 0009-2665, 1520-6890. Dostupné z: doi:10.1021/cr030027b
- [28] ZUMDAHL, Steven S. *Chemical principles*. Boston; New York: Houghton Mifflin, 2009. ISBN 978-0-618-94690-7.
- [29] DEY, S. a J. GHOSE. Synthesis, characterisation and magnetic studies on nanocrystalline Co_{0.2}Zn_{0.8}Fe₂O₄. *Materials Research Bulletin* [online]. 2003, **38**(11–12), 1653–1660. ISSN 00255408. Dostupné z: doi:10.1016/S0025-5408(03)00175-2
- [30] SHANMUGAVEL, T., S. Gokul RAJ, G. RAJAJAN, G. Ramesh KUMAR a G. BOOPATHI. Single Step Synthesis and Characterisation of Nanocrystalline Cobalt Ferrite by Auto-Combustion Method. *Materials Today: Proceedings* [online]. 2015, **2**(4–5), 3605–3609. ISSN 22147853. Dostupné z: doi:10.1016/j.matpr.2015.07.106
- [31] SICHU LI, LIMIN LIU, V.T. JOHN, C.J. O'CONNOR a V.G. HARRIS. Cobalt-ferrite nanoparticles: correlations between synthesis procedures, structural characteristics and magnetic properties. *IEEE Transactions on Magnetics* [online]. 2001, **37**(4), 2350–2352. ISSN 00189464. Dostupné z: doi:10.1109/20.951169
- [32] MENG, Ling-Yan, Bin WANG, Ming-Guo MA a Kai-Li LIN. The progress of microwave-assisted hydrothermal method in the synthesis of functional nanomaterials. *Materials Today Chemistry* [online]. 2016, **1–2**, 63–83. ISSN 24685194. Dostupné z: doi:10.1016/j.mtchem.2016.11.003
- [33] LEE, Jin-Ho, Chan-Kong KIM, Shunsaku KATOH a Riichi MURAKAMI. Microwave-hydrothermal versus conventional hydrothermal preparation of Ni- and Zn-ferrite

- powders. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2001, **325**(1–2), 276–280. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/S0925-8388(01)01375-5
- [34] LI, Xing-Hua, Cai-Ling XU, Xiang-Hua HAN, Liang QIAO, Tao WANG a Fa-Shen LI. Synthesis and Magnetic Properties of Nearly Monodisperse CoFe₂O₄ Nanoparticles Through a Simple Hydrothermal Condition. *Nanoscale Research Letters* [online]. 2010, **5**(6), 1039–1044. ISSN 1931-7573, 1556-276X. Dostupné z: doi:10.1007/s11671-010-9599-9
- [35] ZHU, Ying-Jie a Feng CHEN. Microwave-Assisted Preparation of Inorganic Nanostructures in Liquid Phase. *Chemical Reviews* [online]. 2014, **114**(12), 6462–6555. ISSN 0009-2665, 1520-6890. Dostupné z: doi:10.1021/cr400366s
- [36] GERBEC, Jeffrey A., Donny MAGANA, Aaron WASHINGTON a Geoffrey F. STROUSE. Microwave-Enhanced Reaction Rates for Nanoparticle Synthesis. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 2005, **127**(45), 15791–15800. ISSN 0002-7863, 1520-5126. Dostupné z: doi:10.1021/ja052463g
- [37] FITZPATRICK, Lee E., ed. *Encyclopedia of Materials Characterization: surfaces, interfaces, thin films*. B.m.: Manning Publications, 1992. Materials characterization series. ISBN 0-7506-9168-9.
- [38] NEUMANN, A., W. HOYER, M.W. WOLFF, U. REICHL, A. PFITZNER a B. ROTH. New method for density determination of nanoparticles using a CPS disc centrifuge™. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* [online]. 2013, **104**, 27–31. ISSN 09277765. Dostupné z: doi:10.1016/j.colsurfb.2012.11.014
- [39] DENDISOVÁ, Marcela, Pavel ŽVÁTORA a Pavel MATĚJKA. RAMANOVA SPEKTROMETRIE. nedatováno, 1–22.
- [40] NOVOTNÁ, Radka, Tomáš ŠILHA a Zdeněk TRÁVNÍČEK. *SPEKTRÁLNÍ METODY STUDIA CHEMICKÝCH LÁTEK*. B.m.: Přírodovědecká fakulta Univerzity Palackého v Olomouci. 2011
- [41] PUNGOR, Ernő. Conductometry and oscillometry. *Journal of Electroanalytical Chemistry (1959)* [online]. 1962, **3**(5), 289–303. ISSN 03681874. Dostupné z: doi:10.1016/0022-0728(62)85022-0
- [42] MIKULČÁK, Jiří. *Matematické, fyzikální a chemické tabulky a vzorec pro střední školy*. 1. vydání. B.m.: Prometheus, 2003. ISBN 978-80-7196-264-9.
- [43] TSVETKOV, M., M. MILANOVA, I. IVANOVA, D. NEOV, Z. CHERKEZOVA-ZHELEVA, J. ZAHARIEVA a M. ABRASHEV. *Phase composition and crystal structure determination of cobalt ferrite, modified with Ce, Nd and Dy ions by X-ray and neutron diffraction | Elsevier Enhanced Reader* [online]. [vid. 2019-04-23]. Dostupné z: doi:10.1016/j.molstruc.2018.07.083

Seznam obrázků

Obrázek 1: krystalická struktura normálního spinelu AB_2O_4 (přerušovanou čarou je vyznačen oktaedrický oktant a nepřerušovanou čarou tetraedrický), u je parametr posunu, a udává rozměr kubické mřížky [8].....	11
Obrázek 2: zásobní roztoky kationů kovů.....	30
Obrázek 3: roztoky prekurzorů.....	32
Obrázek 4: záznam optimalizovaného ohřevu pro dva linery - metoda ohřevu 1.....	33
Obrázek 5: záznam vývoje teploty ve dvou reaktorech při metodě ohřevu 1.....	33
Obrázek 6: záznam optimalizovaného procesu ohřevu pro 4 reaktory – metoda ohřevu 234	
Obrázek 7: časový záznam vývoje teploty ve 4 reaktorech – metoda ohřevu 2.....	34
Obrázek 8 a 9: reaktor (liner) pro mikrovlnný reakční systém a příslušné víčko.....	35
Obrázek 10: příprava koprecipitátu v lineru.....	37
Obrázek 11: ramanova spektra A_CoFe a B_CoFe.....	41
Obrázek 12: snímek A_CoFe ze SEM.....	41
Obrázek 13: snímek B_CoFe ze SEM.....	42
Obrázek 14: snímek C_ZnFe ze SEM.....	44
Obrázek 15: snímek D_ZnFe ze SEM.....	44
Obrázek 16: snímek E_ZnFe ze SEM.....	45
Obrázek 17: ramanova spektra produktů C_ZnFe, D_ZnFe a E_ZnFe.....	46
Obrázek 18: ramanova spektra produktů F_CoZnFe, G_CoZnFe, H_CoZnFe a I_CoZnFe.....	47
Obrázek 19: ramanova spektra produktů B_CoFe, K_CoZnFe, H_CoZnFe, L_CoZnFe a C_ZnFe.....	49

Seznam grafů

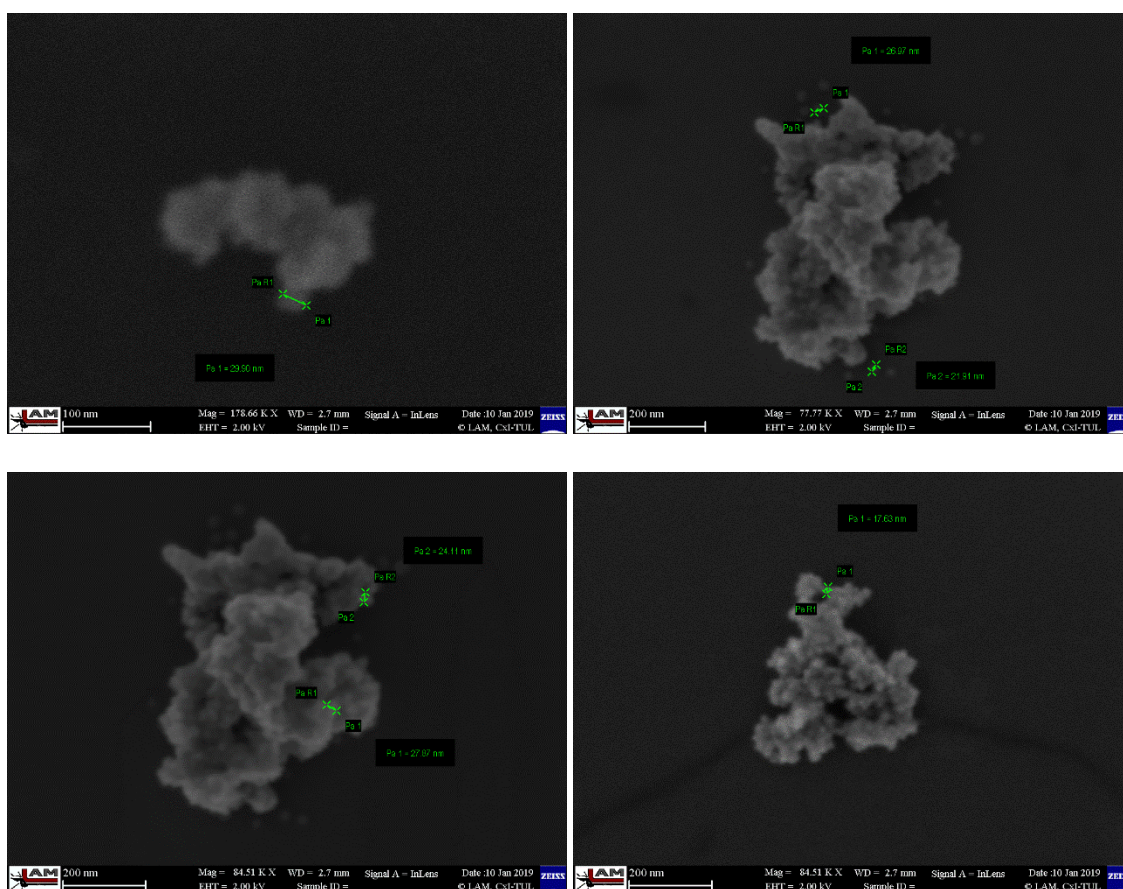
Graf 1: změna pH na přídatku KOH pro jednotlivé roztoky prekurzorů.....	36
Graf 2: první derivace vodivosti v závislosti na přídatku KOH pro roztoky prekurzorů.....	36
Graf 3: relativní distribuce částic Co-feritů.....	42
Graf 4: vodivostní křivka prekurzoru 3 (50 μ l).....	46
Graf 5: relativní distribuce částic Zn-feritů různé dávky prekurzoru.....	48

Seznam tabulek

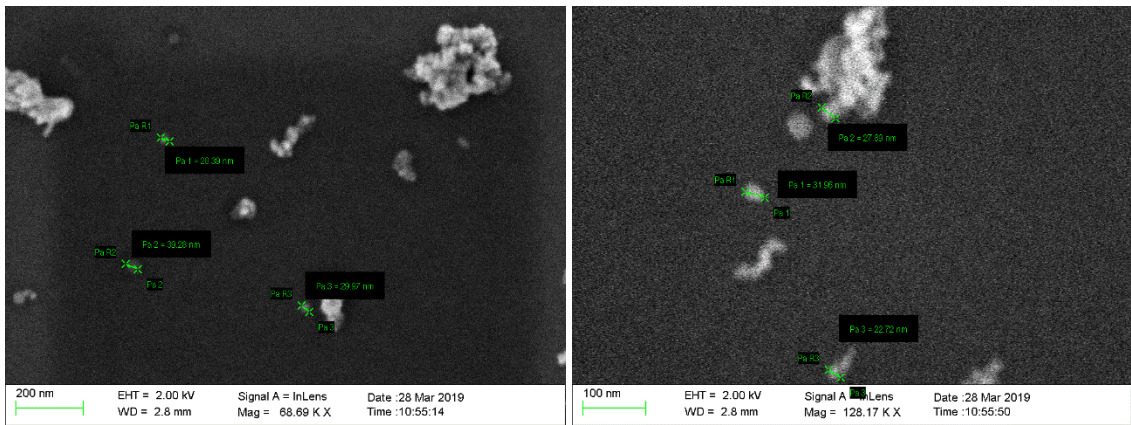
Tabulka 1: charakteristika výchozích látek.....	28
Tabulka 2: zásobní roztoky kationů kovů k přípravě prekurzorů.....	29
Tabulka 3: roztoky prekurzorů a jejich charakterizace.....	31
Tabulka 4: označení produktů a uvedení reakčních podmínek.....	39
Tabulka 5: porovnání prvkového složení a velikostí částic A_CoFe a B_CoFe.....	43
Tabulka 6: porovnání prvkového složení a velikosti částic Zn-feritů připravených při různých teplotách.....	45
Tabulka 7: srovnání prvkového složení a velikosti částic Co-Zn-feritů z prekurzoru 3.....	47
Tabulka 8: výsledky prvkové analýzy a velikosti částic Zn-feritu o různé dávce prekurzoru.....	48
Tabulka 9: prvkové složení a velikost částic feritů.....	50

Přílohy

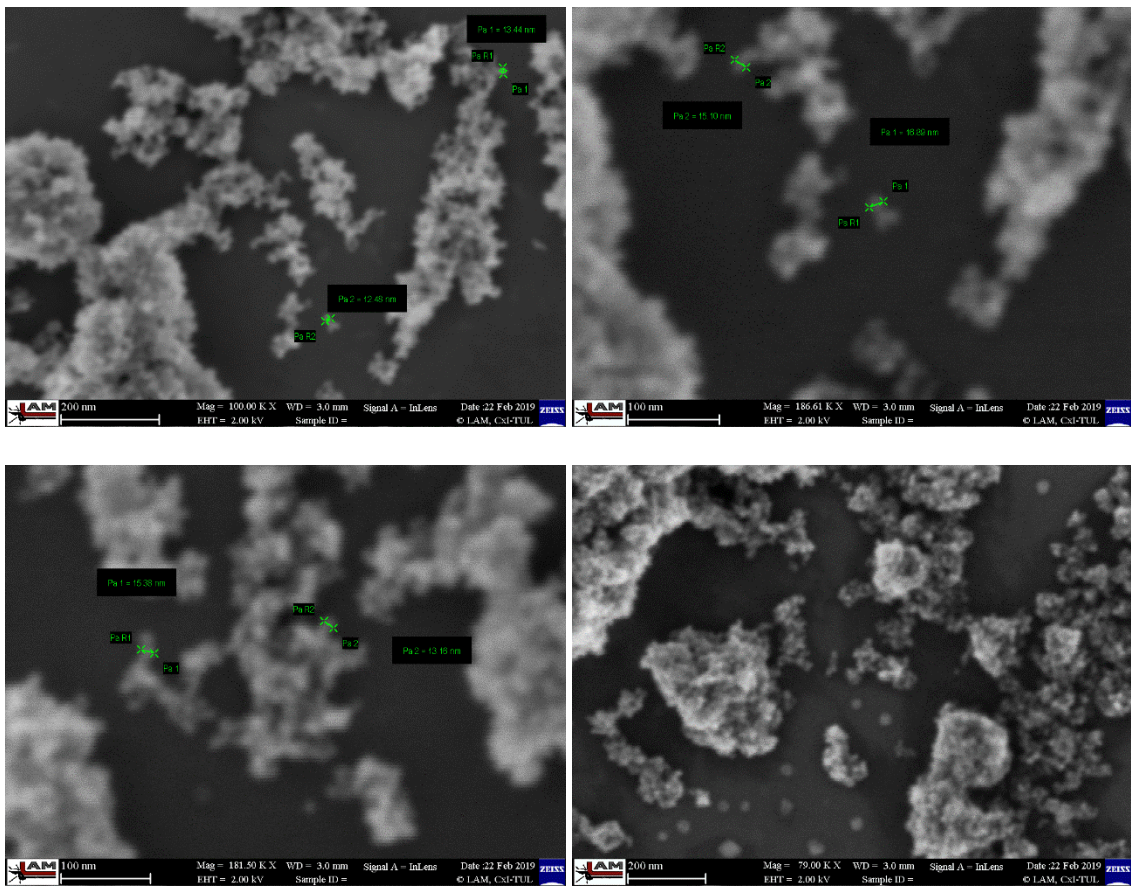
Přílohy 1, 2, 3 a 4: snímky ze SEM produktu A_CoFe



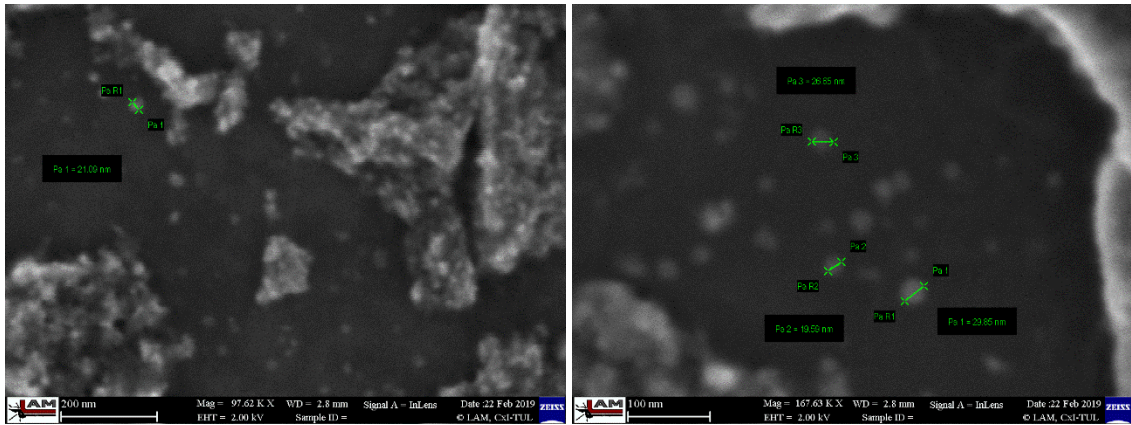
Přílohy 5 a 6: snímky ze SEM produktu B_CoFe



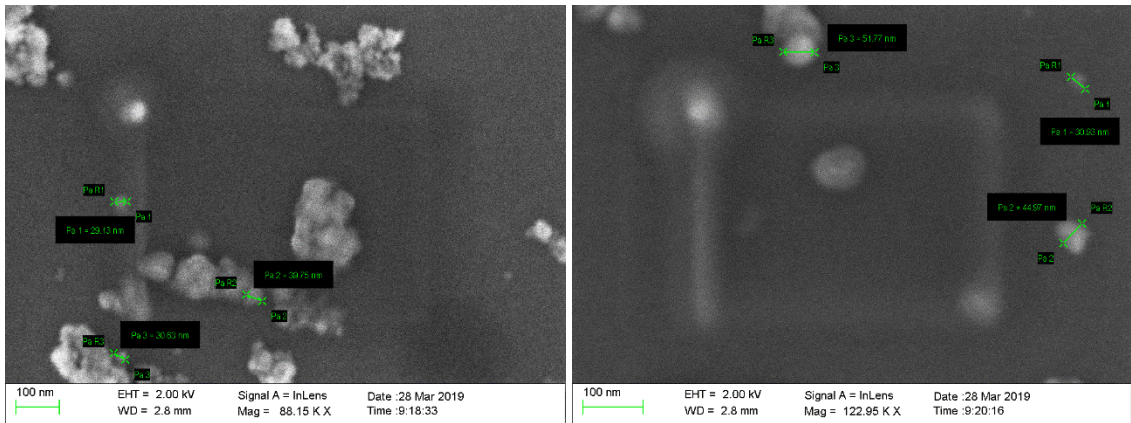
Přílohy 7, 8, 9 a 10: snímky ze SEM produktu C_ZnFe



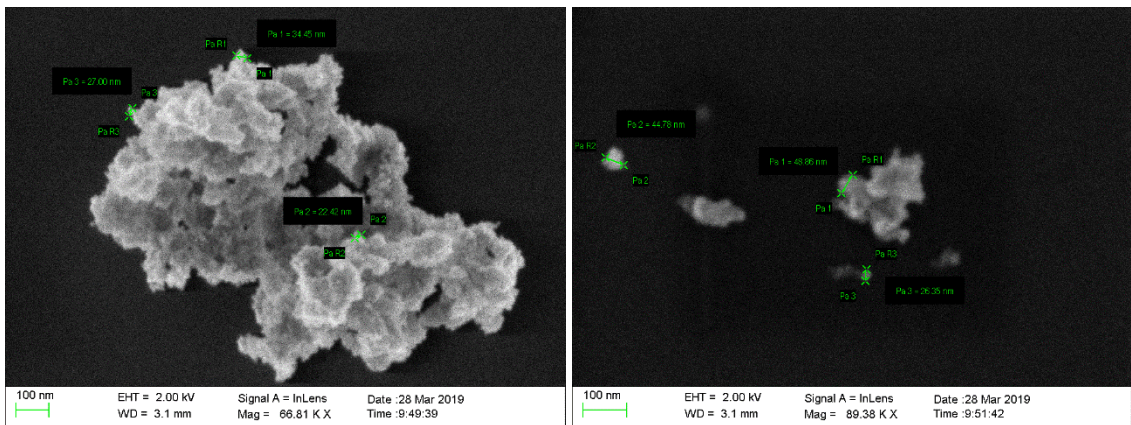
Přílohy 11 a 12: snímky ze SEM produktu D_ZnFe



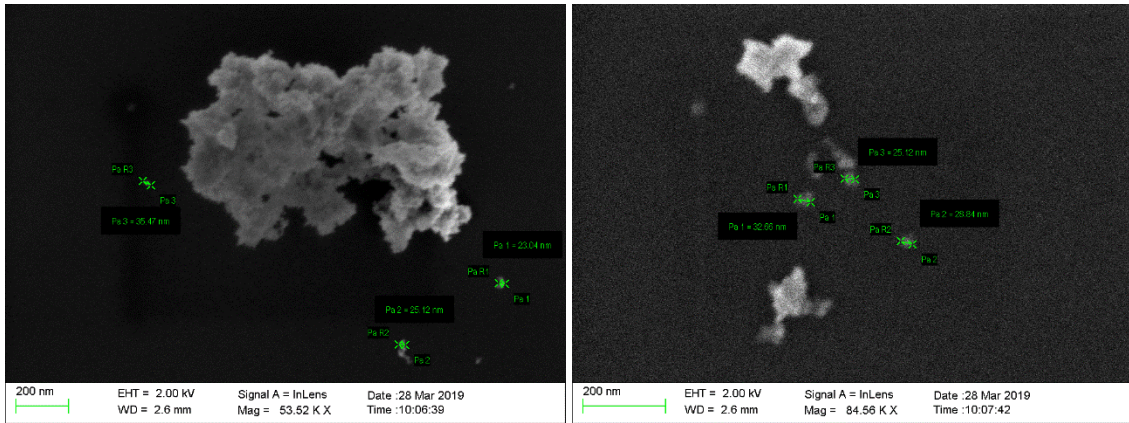
Přílohy 13 a 14: snímky ze SEM produktu E_ZnFe



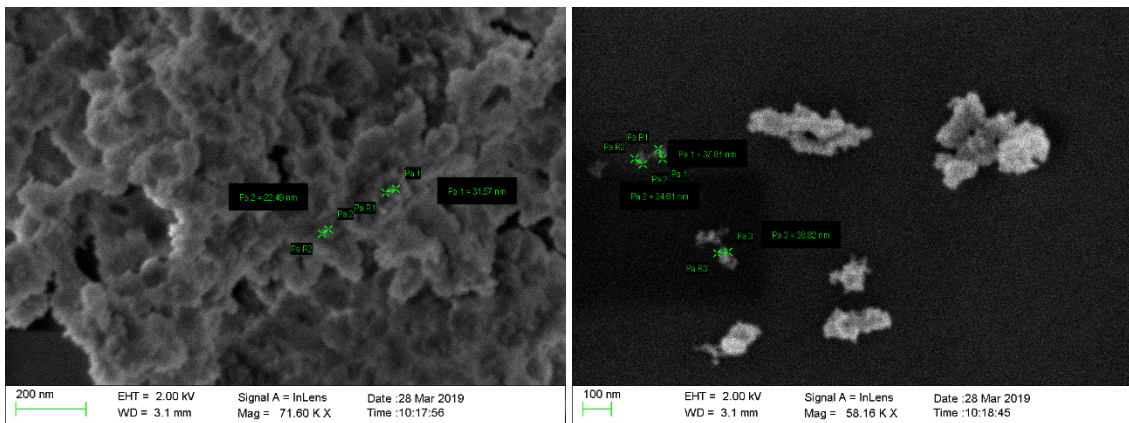
Přílohy 15 a 16: snímky ze SEM produktu F_CoZnFe



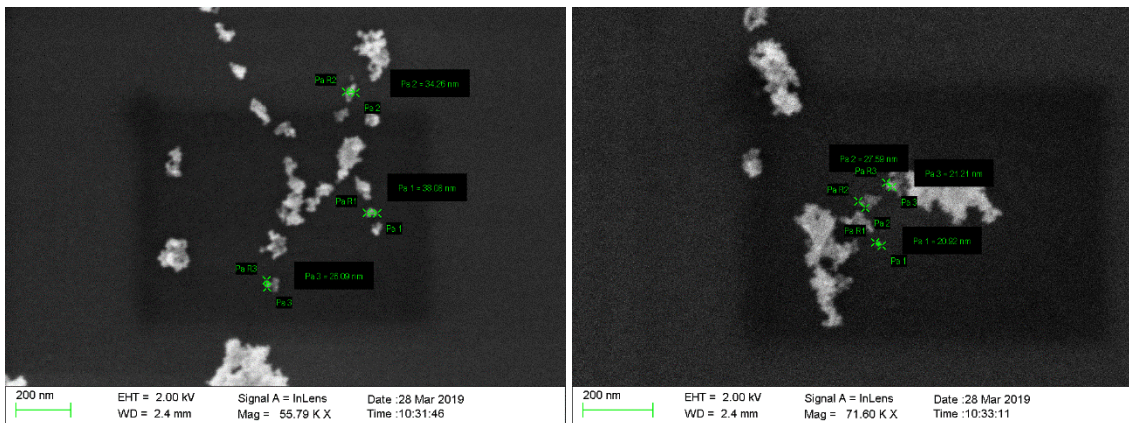
Přílohy 17 a 18: snímky ze SEM produktu G_CoZnFe



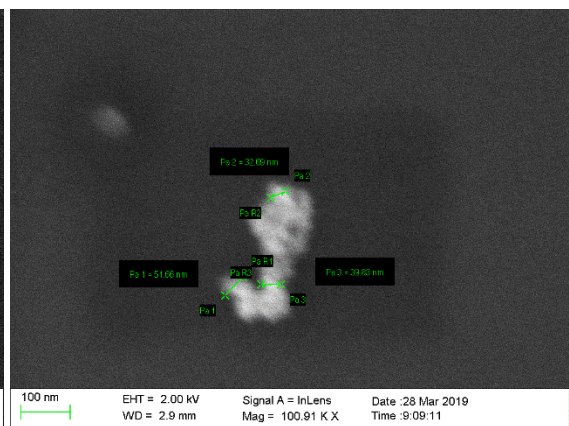
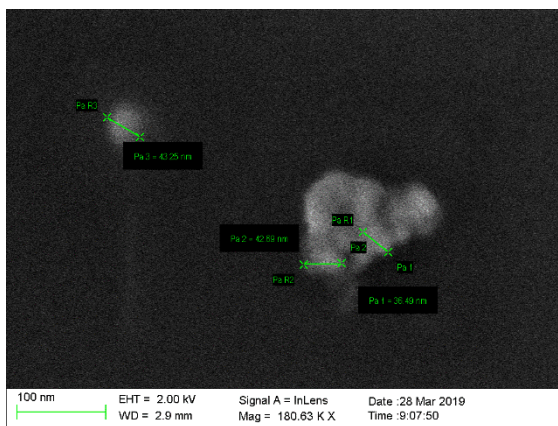
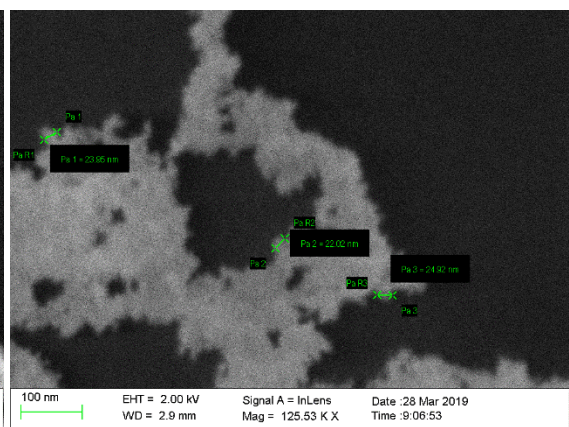
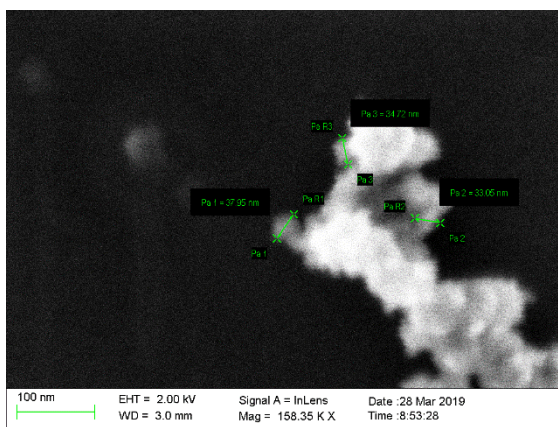
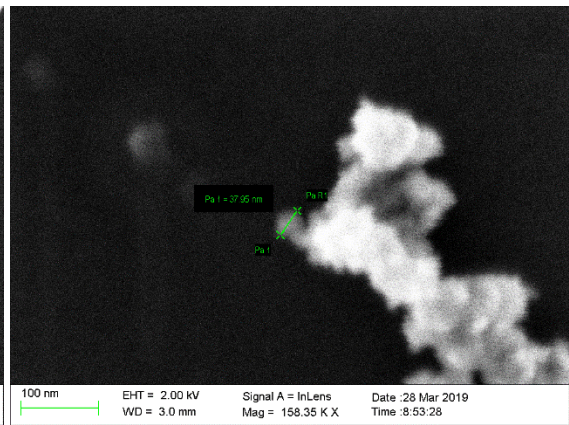
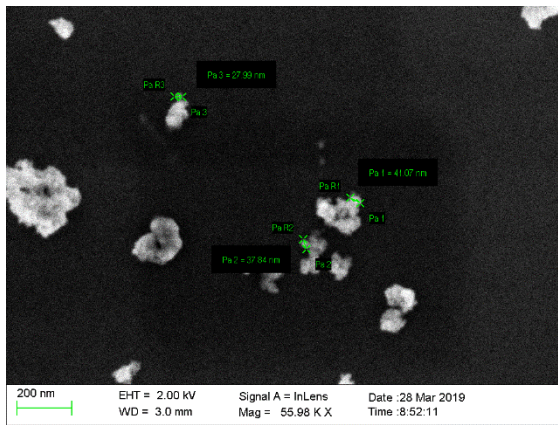
Přílohy 19 a 20: snímky ze SEM produktu H_CoZnFe



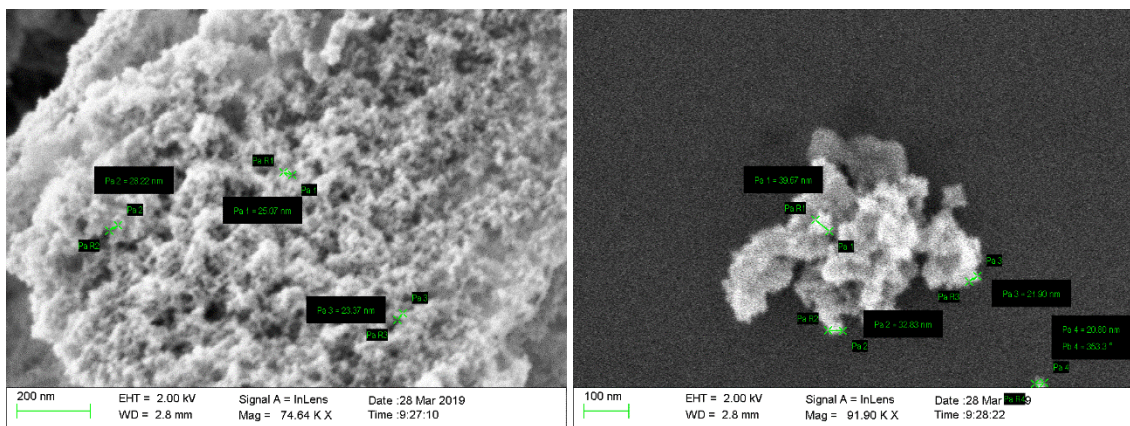
Přílohy 21 a 22: snímky ze SEM produktu I_CoZnFe



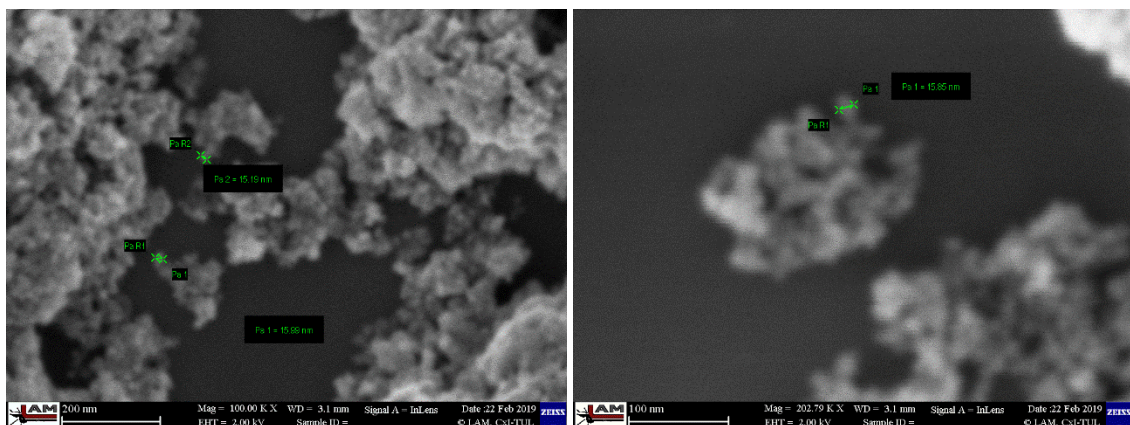
Přílohy 23, 24, 25, 26, 27 a 28: snímky ze SEM produktu J_ZnFe



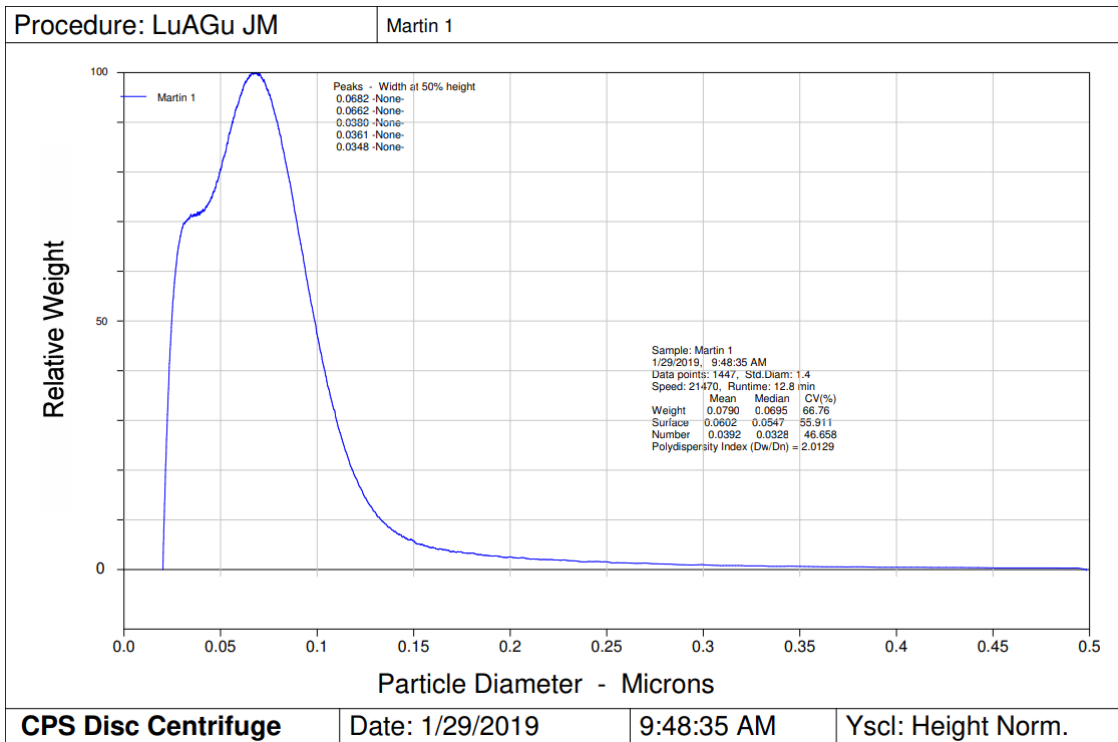
Přílohy 29 a 30: snímky ze SEM produktu K_CoZnFe



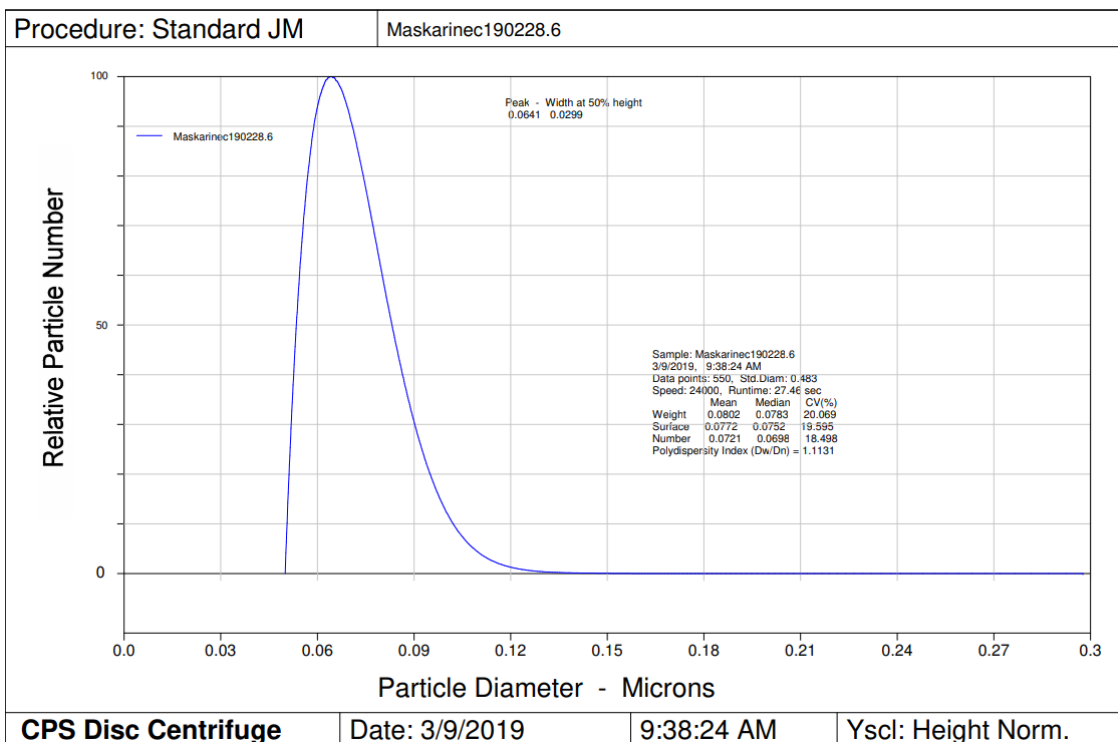
Přílohy 31 a 32: snímky ze SEM produktu L_CoZnFe



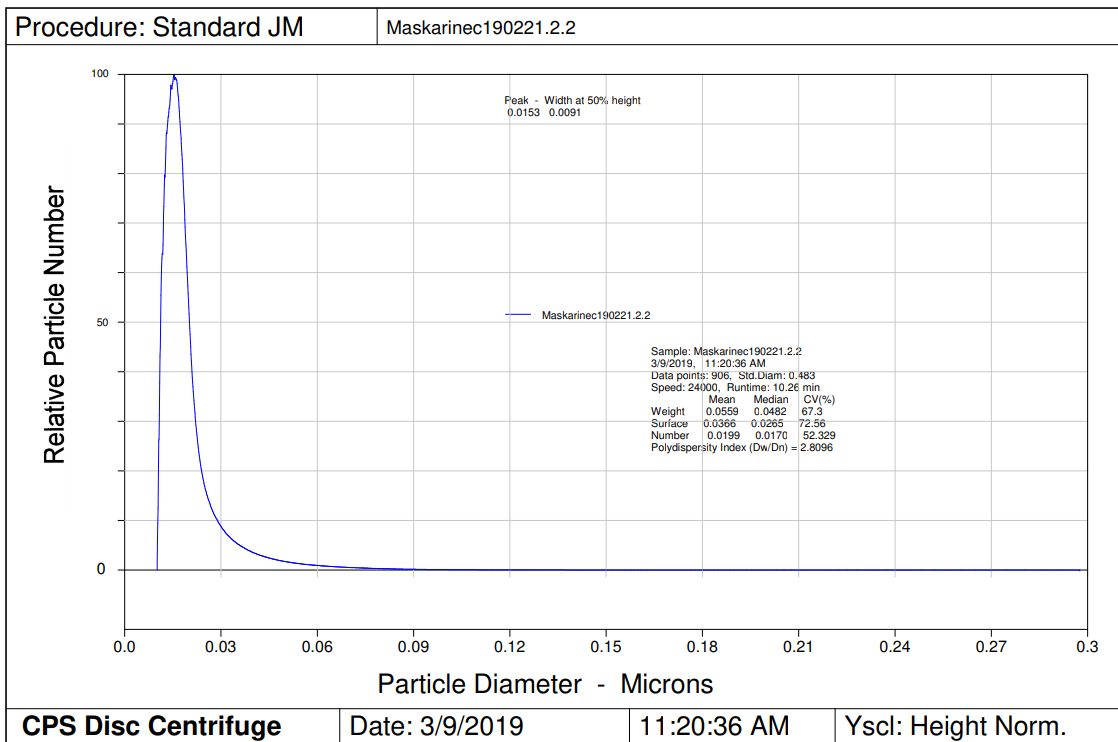
Příloha 33: záznam z diskové centrifugy A_CoFe



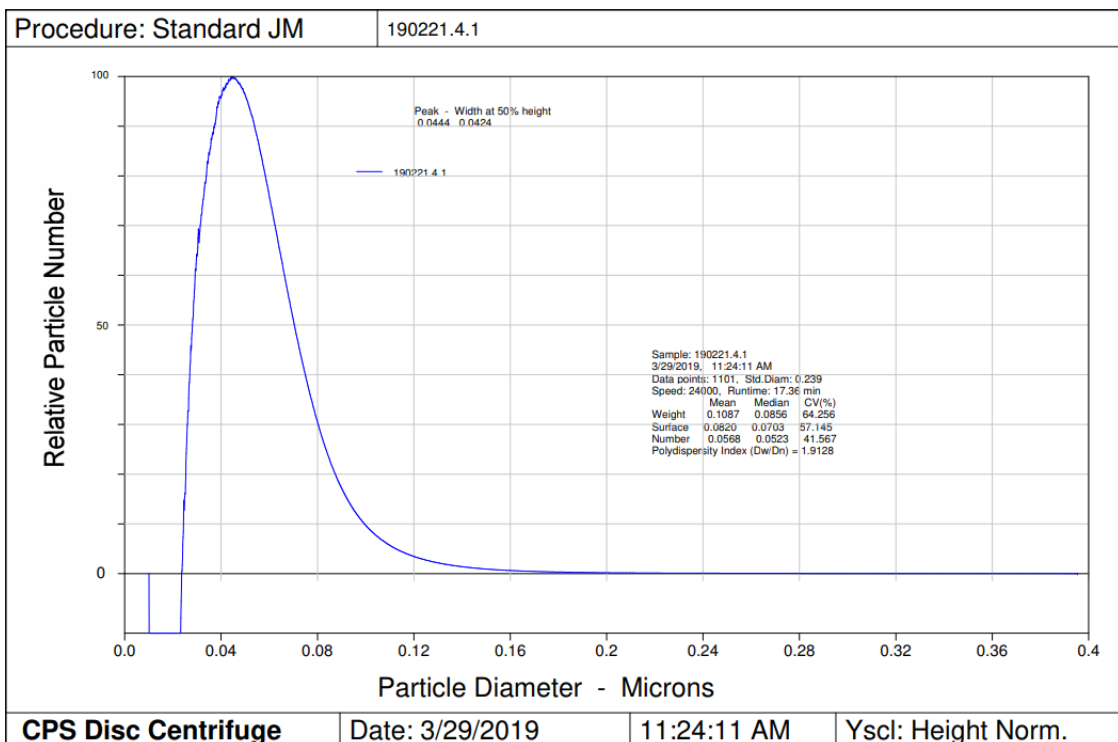
Příloha 34: záznam z diskové centrifugy B_CoFe



Příloha 35: záznam z diskové centrifugy C_ZnFe



Příloha 36: záznam z diskové centrifugy J_ZnFe



Seznam příloh

Přílohy 1, 2, 3 a 4: snímky ze SEM produktu A_CoFe	57
Přílohy 5 a 6: snímky ze SEM produktu B_CoFe	58
Přílohy 7, 8, 9 a 10: snímky ze SEM produktu C_ZnFe	58
Přílohy 11 a 12: snímky ze SEM produktu D_ZnFe.....	59
Přílohy 13 a 14: snímky ze SEM produktu E_ZnFe	59
Přílohy 15 a 16: snímky ze SEM produktu F_CoZnFe	59
Přílohy 17 a 18: snímky ze SEM produktu G_CoZnFe.....	60
Přílohy 19 a 20: snímky ze SEM produktu H_CoZnFe	60
Přílohy 21 a 22: snímky ze SEM produktu I_CoZnFe	60
Přílohy 23, 24, 25, 26, 27 a 28: snímky ze SEM produktu J_ZnFe	61
Přílohy 29 a 30: snímky ze SEM produktu K_CoZnFe.....	62
Přílohy 31 a 32: snímky ze SEM produktu L_CoZnFe	62
Příloha 33: záznam z diskové centrifugy A_CoFe	63
Příloha 34: záznam z diskové centrifugy B_CoFe	63
Příloha 35: záznam z diskové centrifugy C_ZnFe	64
Příloha 36: záznam z diskové centrifugy J_ZnFe	64