

Univerzita Palackého v Olomouci

Přírodovědecká fakulta

Společná laboratoř optiky UP a FZÚ AV ČR



Diplomová práce

Příprava nanoferitů termicky indukovanou
dekompozicí s využitím exoejektu

Vypracovala: Bc. Alžběta Andrýsková

Vedoucí práce: Mgr. Petr Novák, Ph.D.

Studijní program: N0533A110002 – Aplikovaná fyzika

Forma studia: prezenční

Olomouc 2024

Bibliografická identifikace

Jméno a příjmení autora:	Bc. Alžběta Andryšková
Název práce:	Příprava nanoferitů termicky indukovanou dekompozicí s využitím exoefektu
Typ práce:	diplomová
Pracoviště:	Společná laboratoř optiky UP a FZÚ AV ČR
Vedoucí práce:	Mgr. Petr Novák, Ph.D.
Rok obhajoby práce:	2024
Abstrakt:	Diplomová práce je zaměřena na přípravu feritů mědnatých pomocí termické dekompozice bimetalového Fe-Cu šťavelanu s využitím exoefektu, kdy během žhání dochází k dočasnému zvýšení teploty uvnitř vzorku. Termická dekompozice vzorků bimetalového Fe-Cu šťavelanu připraveného koprecipitační metodou byla provedena žháním na několika teplotách pro případ s exoefektem a bez něj, přičemž během žhání byla měřena teplota uvnitř vzorku. Na závěr byly připravené ferity porovnány pomocí charakterizačních technik XRD, SEM, Mössbauerovy spektroskopie a metody BET.
Klíčová slova:	Exoefekt, ferit mědnatý, rentgenová prášková difrakce, termicky indukovaná dekompozice
Počet stran:	56
Počet příloh:	5
Jazyk:	český

Bibliographical identification

Autor's first name and surname:	BS Alžběta Andrýsková
Title:	Preparation of nanoferrites by thermally induced decomposition using the exoeffect
Type of thesis:	Master
Department:	Joint Laboratory of Optics Palacký University in Olomouc and Institute of Physics of the Czech Academy of Sciences
Supervisor:	Mgr. Petr Novák, Ph.D.
The year of presentation:	2024
Abstract:	<p>The diploma thesis is focused on the preparation of copper ferrites by means of thermal decomposition of bimetallic Fe-Cu oxalate using the exoeffect, which is a temporary increase in the temperature inside the sample during annealing. Thermal decomposition of bimetallic Fe-Cu oxalate samples prepared by the coprecipitation method was performed by annealing at temperatures in the interval from 250 °C to 450 °C for the case with and without the exoeffect. The temperature inside the sample was measured during monitoring. Finally, the prepared ferrites were compared using the characterization techniques XRD, SEM, Mössbauer spectroscopy and the BET method.</p>
Keywords:	Exoeffect, copper ferrite, X-ray powder diffraction, thermally induced decomposition
Number of pages:	56
Number of appendices:	5
Language:	czech

Prohlášení

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

V Olomouci dne:

.....

podpis autorky

Poděkování

Chtěla bych poděkovat vedoucímu práce Mgr. Petru Novákovi, Ph.D. za trpělivost, ochotu věnovat mi čas a přívětivý přístup. Dále mé díky patří konzultantovi Mgr. Josefu Koppovi, Ph.D. za cenné odborné rady a přátelský přístup. Také chci poděkovat Mgr. Vítězslavu Hegerovi za pomoc s měřením XRD záznamů, pořizování snímků na SEM a měření EDS. Za pomoc s měřením XRD a BET plochy povrchu děkuji Mgr. Soně Lisníkové. Mgr. Janu Kočišćákovi, Ph.D. děkuji za pomoc při přípravě experimentální aparatury. Velký dík patří také mému příteli za podporu během studia a psaní práce.

Děkuji IGA projektu vedenému na Univerzitě Palackého v Olomouci (IGA_PrF_2023_003, IGA_PrF_2024_002).

Obsah

Úvod	8
1 Štavelany	9
2 Termicky indukovaná dekompozice štavelanů	10
2.1 Termická dekompozice $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ na vzduchu	10
2.2 Termická dekompozice $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ na vzduchu	11
2.3 Termická dekompozice bimetalového Fe-Cu štavelanu na vzduchu	12
2.4 Exoefekt	15
3 Charakterizační techniky	17
3.1 Rentgenová prášková difrakce	17
3.2 Mössbauerova spektroskopie	17
3.3 Skenovací elektronová mikroskopie a energiově disperzní spektrometrie	18
3.4 Specifická plocha povrchu	19
4 Příprava štavelanů	20
4.1 Použité chemikálie	20
4.2 Příprava Fe-Cu štavelanů	20
4.3 Charakterizace připravených prekurzorů	22
4.3.1 Energiově disperzní rentgenová spektrometrie	22
4.3.2 Rentgenová prášková difrakce	22
4.3.3 Mössbauerova spektroskopie	24
4.3.4 Skenovací elektronová mikroskopie	25
5 Experimentální uspořádání	26
5.1 Příprava pece	26
5.2 Testování snímání teploty	26
5.3 Popis aparatury pro úchyt termočlánku a vzorků	31
5.4 Příprava vzorků	32
6 Termická dekompozice štavelanů a jejich charakterizace	35
6.1 Termická dekompozice štavelanu železnatého dihydrátu	35
6.2 Termická dekompozice Fe-Cu bimetalového štavelanu	37
6.3 Charakterizace produktů termické dekompozice Fe-Cu bimetalového štavelanu	40
6.3.1 Rentgenová prášková difrakce	40
6.3.2 Skenovací elektronová mikroskopie	43
6.3.3 Specifická plocha povrchu (metoda BET)	44
6.3.4 Mössbauerova spektroskopie	45
Závěr	50

Příloha 1 – EDS spektra vzorků Fe-Cu bimetalového šťavelanu	57
Příloha 2 – Difrakční záznamy vzorků Fe-Cu bimetalového šťavelanu	62
Příloha 3 – Fotodokumentace vzorků Fe-Cu šťavelanu před a po žíhání	67
Příloha 4 – Adsorpční a desorpční izotermy pro stanovení specifické plochy povrchu	69
Příloha 5 – Mössbauerova spektra vzorků Fe-Cu bimetalového šťavelanu po žíhání	75

Úvod

Oxidy kovů, které mají širokou škálu aplikačního využití, lze připravit například pomocí termicky indukované dekompozice šťavelanů. Vlastnosti výsledného produktu je možné ovlivnit například teplotou žíhání, rychlostí ohřevu a reakční atmosférou. Dalším důležitým faktorem je i geometrie žíhaného prekurzoru. Pokud je jeho hmotnost (reprezentovaná tloušťkou vrstvy) větší než tzv. kritická hmotnost, dojde k tzv. exoefektu. Jedná se o jev dočasného zvýšení teploty prekurzoru během jeho termické dekompozice, kdy dochází ke zvýšení teploty uvnitř žíhaného materiálu. Během tohoto jevu se kyslík z okolní atmosféry dostává jen do horní vrstvy a ne do celého objemu žíhaného vzorku.

Hlavním cílem předkládané diplomové práce je studovat a využít exoefekt pro přípravu částic feritu měďnatého metodou termicky indukované dekompozice bimetaloých Fe-Cu šťavelanů.

V teoretické části je cílem popsat termickou dekompozici šťavelanů včetně výsledných produktů a jejich stručné charakteristiky.

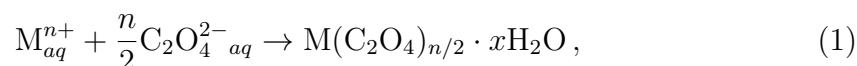
Experimentální část se nejprve věnuje přípravě bimetaloého Fe-Cu šťavelanu koprecipitační metodou, který slouží jako prekurzor. Následuje popis experimentálního uspořádání k zajištění optimálních podmínek pro výskyt a pozorování exoefektu. Ten je sledován snímáním teploty vzorku během žíhání. Hlavním cílem je provést srovnávací měření pro vzorky, kdy exoefekt nastal a kdy ne. Po jejich žíhání je provedena charakterizace vzorků pomocí rentgenové práškové difrakce, Mössbauerovy spektroskopie, skenovací elektronové mikroskopie, energiově disperzní spektrometrie a měřením BET plochy povrchu.

1 Šťavelany

Jako šťavelany označujeme soli kyseliny šťavelové (ethandiové nebo též oxalátové), jejíž funkční vzorec je $(\text{COOH})_2$. [1] Jedná se o silnou organickou a nejjednodušší dikarboxylovou kyselinu, která vytváří velké množství solí a komplexů s prakticky všemi známými oxidy kovů. Šťavelany vznikají navázáním kovu na aniont $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ kyseliny šťavelové vzniklý odštěpením kationtů vodíku. [2] Jako bimetalové šťavelany označujeme ty, u kterých došlo k nahrazení obou vodíků v původní kyselině dvěma různými kovy.

Může se jednat o krystalické, či amorfní látky. Jejich barva se liší podle navázaného kationtu kovu. [3]

Většina jednoduchých šťavelanů není rozpustná ve vodě. Z toho důvodu se připravují precipitační metodou, kterou lze popsat chemickou rovnicí



kde M představuje kov s mocností n . Výjimku tvoří šťavelany alkalických kovů, které ve vodě rozpustné jsou. Všechny šťavelany jsou rozpustné v kyselinách. [3]

Bimetalové šťavelany lze připravit tak, že při koprecipitaci jsou použity soli různých kovů, přičemž dojde k propojení těchto kovových kationtů ve struktuře šťavelanu. [4][5]

Kovové šťavelany se hojně vyskytují v přírodě. Tvoří skupinu minerálů nazývaných organické krystaly nebo též organické minerály, neboť se vyskytují v živých organismech. [6] Kromě toho se nacházejí i v horninách, půdě a vodních plochách. [2]

V různém množství je lze nalézt například v rostlinách. Těm rostoucím v kyselém prostředí mohou poskytovat toleranci vůči toxickému hliníku. Šťavelan vápenatý zase hraje klíčovou roli při regulaci koncentrace vápníku. [7] Zároveň společně s kyselinou šťavelovou zajišťují rostlinám sebeobranu proti hmyzu a pastevním zvířatům. [8]

Nejčastěji se v přírodě vyskytuje šťavelan vápenatý, který se kromě rostlin může nacházet například i v ledvinových kamenech. [2][9]

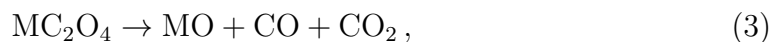
Zajímavostí je, že se šťavelany se můžeme setkat i při otravě ethylenglykolem. Při požití ethylenglykolu, který je běžně dostupný ve formě nemrznoucí kapaliny, dojde k otravě, jejíž průběh je z lékařského a toxikologického hlediska dobře popsán. Po jeho požití se vlivem enzymu alkoholdehydrogenáza přemění na toxický glykolaldehyd. Ten se dalšími procesy transformuje až na kyselinu šťavelovou. Ta ale na sebe naváže vápník a v těle postiženého pak vzniká šťavelan vápenatý ve formě krystalků tvaru jehliček nebo obálek v ledvinách. Jehličkovité krystalky způsobí perforaci ledvin, která vede k jejich selhání. [10]

Šťavelany kovů se často využívají jako prekurzory pro přípravu nanočástic pomocí termicky indukované dekompozice. [11][12][13] Tato metoda je detailněji popsána v následující kapitole.

2 Termicky indukovaná dekompozice šťavelanů

Pomocí termicky indukované dekompozice lze připravit ze šťavelanů kovů nanokrystalické ferity.[14][15]

Při zahřívání šťavelanu dojde v první fázi k odpaření krystalové vody, tedy dehydrataci.[16] Pokud se teplota změní na vyšší úroveň, dojde k tepelnému rozkladu šťavelanu. Průběh rozpadu závisí na složení daného šťavelanu a na reakční atmosféře. Rozklad šťavelanu dvojmocného kovu lze popsat rovnicemi



kde M označuje kov navázaný ve struktuře šťavelanu. Výsledným produktem je kov nebo oxid daného kovu. Rovnice 2 je typická pro kovy Co, Ni, Cu, zatímco rovnice 3 pro Fe, Zn, Mg, Mn.[16] Vzhledem k působení kyslíku v atmosféře vzduchu dojde ale k další reakci



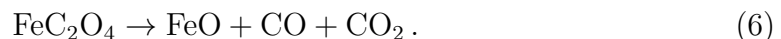
při které nastává oxidace kovu.[17] Oxid uhelnatý také reaguje s kyslíkem za vzniku oxidu uhličitého [18]



Různé fázové složení výsledného produktu dekompozice lze získat nastavením různých podmínek během reakce. Těmi hlavními je teplota žíhání, rychlost dosažení dané teploty a reakční atmosféra. Touto metodou lze například ovlivnit velikost vznikajících částic.[19]

2.1 Termická dekompozice $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ na vzduchu

Při termické dekompozici šťavelanu železnatého na vzduchu, tedy v oxidační atmosféře, dochází nejprve při teplotě přibližně 180 °C k dehydrataci a ihned po ní k rozkladu krystalické struktury šťavelanu. Tu lze popsat rovnicí

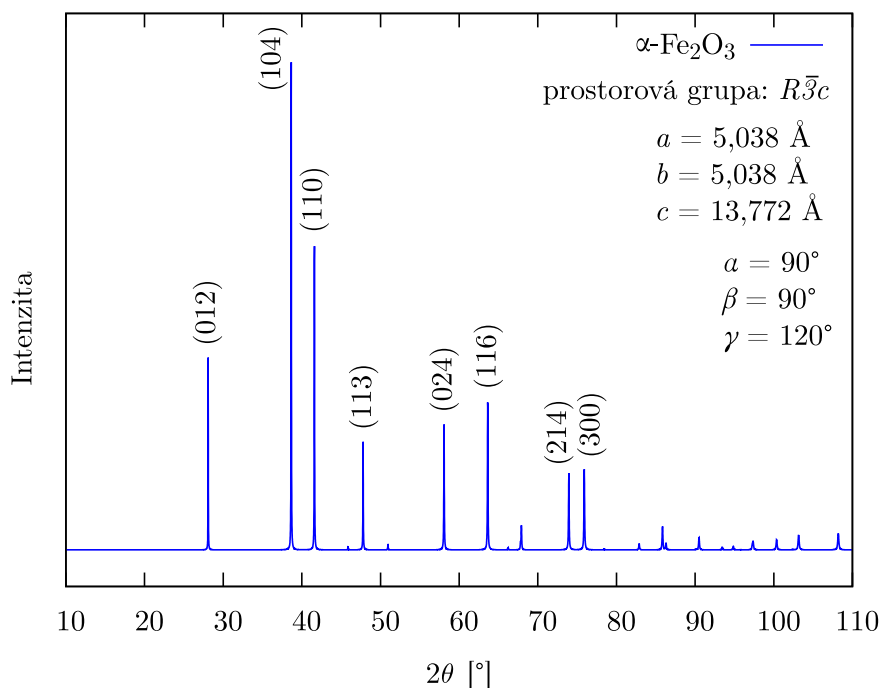


Výsledný produkt dekompozice je ale ovlivněn oxidační atmosférou. V důsledku přítomnosti O_2 tedy dochází k oxidaci FeO a při teplotě 210 °C se formuje amorfní Fe_2O_3 . Během dalšího zvyšování teploty žíhání a jeho delší době dochází k transformaci z amorfního Fe_2O_3 na krystalický $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematit), který je výsledným produktem dekompozice.[20][16]

Fe_2O_3 se obecně může vyskytovat v několika modifikacích. Tou nejčastější je právě hematit $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Název hematit pochází z řeckého haima (krev), též se můžeme setkat s českým názvem krevel.[21]

Základní buňka je romboedrická s prostorovou grupou $R\bar{3}c$ a s rozměry mřížových parametrů $a = b = 5,034 \text{ \AA}$ a $c = 13,75 \text{ \AA}$. Ionty kyslíku O^{2-} tvoří nejtěsnější

hexagonální uspořádání (hcp). Dvě třetiny oktaedrických pozic jsou vyplněny ionty Fe^{3+} , přičemž po dvou vyplněných pozicích následuje jedna volná.[19] Na obrázku 1 je uveden model difrakčního záznamu $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.



Obrázek 1: Modelový difrakční záznam $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ vytvořený pomocí programu VESTA [22] s použitím dat ze zdroje [23]

2.2 Termická dekompozice $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ na vzduchu

Štavelan mědnatý (narozdíl od štavelanů Fe, Ni, Mn, Co a Zn) ve své struktuře neobsahuje konkrétní celé číslo množství vody, ale pohybuje se mezi 0 a 1. Nejčastěji se uvádí $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. [24]

Termická dekompozice mědnatého štavelanu byla studována například v [25]. Zde je uvedeno, že při termické dekompozici štavelanu mědnatého se při teplotě 200°C odpaří voda. Následně při zahřátí na teplotu 310°C v oxidační atmosféře dojde k rozpadu a díky kyslíku přítomnému ve vzduchu je výsledným produktem CuO .

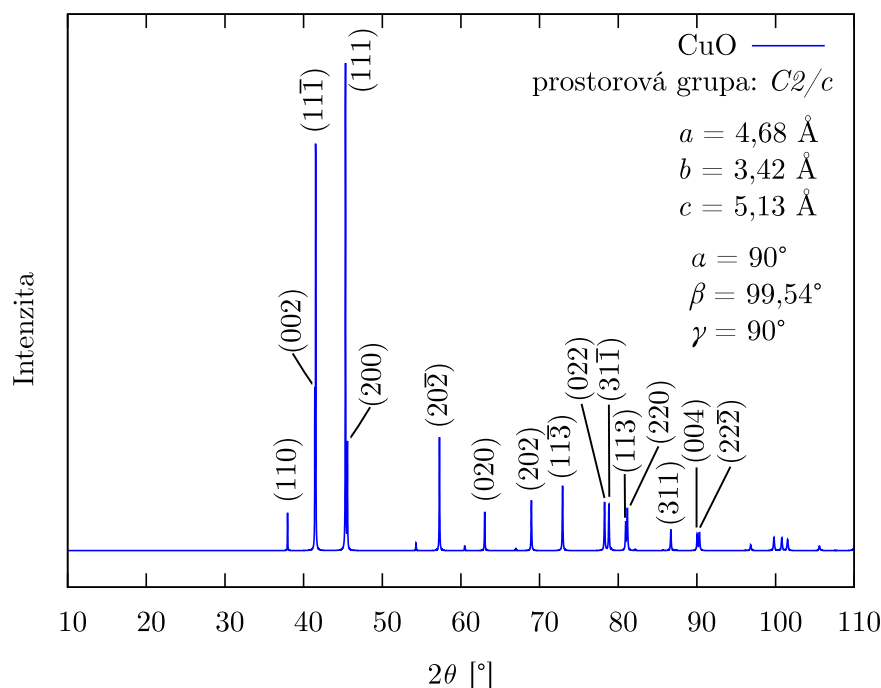
V jiné studii termické dekompozice pomocí termogravimetrické analýzy pozorovali dekompozici na 300°C , přičemž výsledným produktem byla kovová měď Cu a Cu_2O . Při dalším zvyšování teploty na 345°C byla pozorována oxidace primární Cu na Cu_2O a primárního Cu_2O na CuO . Během dalšího zvýšení na 400°C došlo k oxidaci zbylého Cu_2O na CuO , což byl jediný pozorovaný produkt. [24]

Dvoufázová oxidace mědi $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{CuO}$ během dekompozice byla pozorována i v [26].

Hlavní produkt dekompozice CuO se nazývá tenorit. Jedná se o ocelově šedý až

černý minerál [27] patřící stejně jako Fe_2O_3 mezi oxidy přechodných kovů. Jedná se o polovodič typu p s úzkým zakázaným pásem.[28]

Jeho krystalová mříž je monoklinická s prostorovou grupou $C2/c$ o rozměrech mříže $a = 4,68 \text{ \AA}$, $b = 3,42 \text{ \AA}$ a $c = 5,12 \text{ \AA}$. [29] Jeho modelový difrakční záznam je uveden na obrázku 2.



Obrázek 2: Modelový difrakční záznam CuO vytvořený pomocí programu VESTA [22] s použitím dat ze zdroje [29]

2.3 Termická dekompozice bimetalového Fe-Cu šťavelanu na vzduchu

Termickou dekompozici bimetalového Fe-Cu šťavelanu studoval Kopp a kol. [30] pomocí in-situ XRD. Při teplotě 120°C byla pozorována dehydratace. Dehydratovaná forma šťavelanu byla stabilní až do 240°C , kdy došlo k rozpadu a vzorek přešel do amorfního stavu.

Při teplotách 460 až 470°C byla pozorována krystalizace. Výsledným produktem byla podle měření kubická forma feritu měďnatého CuFe_2O_4 s malým množstvím pravděpodobně CuO, které mohlo být důsledkem lokální nehomogenity v rozložení železa a mědi ve struktuře šťavelanu během koprecipitace.

Vznik feritu měďnatého byl následně potvrzen i pomocí Mössbauerovy spektroskopie. Naopak nebyl vůbec pozorován oxid železitý, který bývá nejčastějším produktem termické dekompozice železnatých šťavelanů na vzduchu. Jeho absence

a vyšší teplota krystalizace nasvědčují tomu, že k smíchání došlo již ve formě amorfního oxidu.

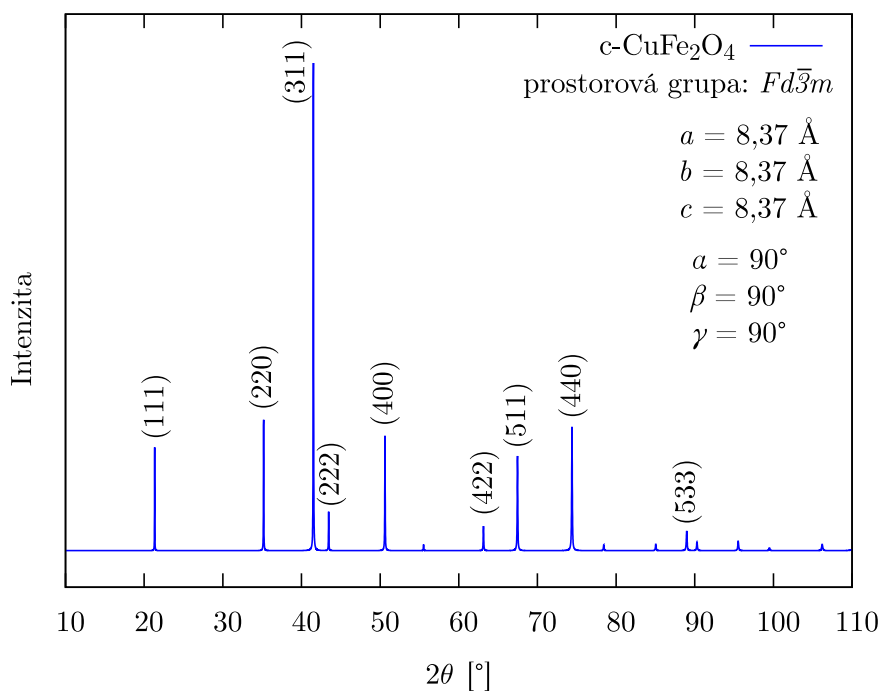
Dále ve studii zvyšovali teplotu vzorku až na 900 °C. Jeho fázové složení se během tohoto zahřívání neměnilo, pouze došlo ke zvýšení krystalinity. Po dosažení této teploty nastalo chladnutí vzorku. Poslední strukturní přechod zde byl pozorován při 420 °C, kdy došlo k přechodu ze smíšeného spinelu na inverzní, který je u feritu měďnatého doprovázen změnou symetrie jeho krystalové mřížky z kubické na tetragonální.

Produkt dekompozice CuFe_2O_4 je smíšený oxid patřící mezi ferity. Jako ferit se označují magnetické oxidy obsahující ve struktuře železo, které tvoří hlavní kovovou složku.[31]

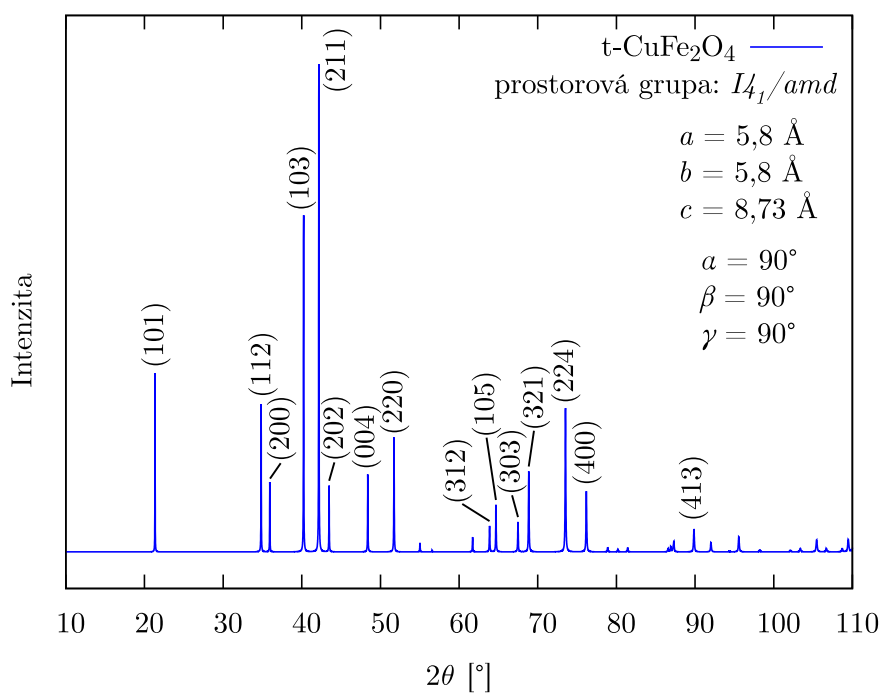
Existuje ve dvou krystalických mřížích. Při pokojové teplotě krystalizuje v tetragonální spinelové struktuře. Parametry její základní buňky jsou $a = 5,8 \text{ \AA}$, $c = 8,73 \text{ \AA}$ s prostorovou grupou $I4_1/amd$. Ukázka modelového difrakčního záznamu je uvedena na obrázku 4.

Nad teplotou 400 °C přechází CuFe_2O_4 na vysokoteplotní kubickou modifikaci s prostorovou grupou $Fd\bar{3}m$ o parametrech základní buňky $a = 8,37 \text{ \AA}$. Struktura kubického feritu měďnatého odpovídá smíšenému spinelu, přičemž distribuce Cu^{2+} (stupeň inverze) mezi oktaedrickými a tetraedrickými pozicemi závisí na teplotě.[32] Jeho modelový difrakční záznam je uveden na obrázku 3.

Jako spinelový ferit označujeme látky s obecným vzorcem $\text{M}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_3$, kde M představuje kov. Krystalizují v fcc krystalové mřížce v prostorové grupě $Fd\bar{3}m$. Kationty kovu M^{2+} a železa Fe^{3+} jsou distribuovány mezi dvě neekvivalentní krystalografická místa, a to tetraedrické a oktaedrické pozice. Jako normální se označuje ten spinelový ferit, ve kterém jsou M^{2+} kationty koordinovány tetraedricky a Fe^{3+} oktaedricky s kyslíkem. Inverzním spinelem nazýváme strukturu, ve které všechny M^{2+} zaplní pozice s oktaedrickou koordinací a Fe^{2+} je rovnoměrně rozdělen mezi oktaedrické a tetraedrické pozice.[33]



Obrázek 3: Modelový difrakční záznam c-CuFe₂O₄ vytvořený pomocí programu VESTA [22] s použitím dat ze zdroje [34]



Obrázek 4: Modelový difrakční záznam t-CuFe₂O₄ vytvořený pomocí programu VESTA [22] s použitím dat ze zdroje [35]

2.4 Exoeфекt

Jedním z parametrů, které významně ovlivňují průběh termické dekompozice je geometrie vzorku. Ve studii [36] sledovali specifické teplotní chování vzorku během termické dekompozice dihydrátu šťavelanu železnatého na vzduchu v závislosti na hmotnosti. Ta byla reprezentována rozdílnou tloušťkou vzorku.

Před samotným žíháním byl vzorek homogenizován v achátovém hmoždíři. Vzorky o různých hmotnostech byly izotermicky žíhány v keramickém kelímku (průměr dna 23 mm, objem 7,26 ml) v laboratorní muflové peci. Teplota žíhání byla nastavena na 175 °C. Teplota vzorku byla sledována Ni-Cr-Ni termočlánkem, který byl v přímém kontaktu se vzorkem.

Po žíhání byl pozorován rozdíl ve složení produktu v závislosti na tom, zda vzorky měly hmotnost větší, nebo menší než tzv. kritickou hmotnost. U vzorků s podkritickou hmotností jejich teplota během žíhání kopírovala teplotu nastavenou v peci. Naopak u vzorků s nadkritickou hmotností jejich teplota v určitý moment vzrostla a přibližně po 20 minutách klesla na teplotu nastavenou uvnitř pece. U některých vzorků při žíhání na 175 °C sledovali zvýšení teploty až o 50 % velikosti nastavené teploty. Tento jev nazvali exoeфекtem.

Ve studii provedli i měření teploty pro 3 místa: pod povrchem vzorku, na dně kelímku a pod dnem kelímku. Nejintenzivnější změnu teploty sledovali pod povrchem vzorku. V ostatních místech byl nástup exoeфекtu pozorován později a s nižší intenzitou. Autoři se domnívají, že iniciace exoeфекtu je způsobena pronikajícím vzdušným kyslíkem z okolí vzorku. V okamžiku, kdy dojde k rozpadu svrchní vrstvy, se kyslík dostane do spodních vrstev. Náhlý příliv kyslíku způsobí zapálení vzorku a dojde k prudké reakci, při níž nastane strmý nárůst teploty.

Také bylo sledováno, že exoeфекt nastane tím dříve, čím nižší je hmotnost vzorku nebo vyšší teplota žíhání.

Případ rozkladu šťavelanu železnatého bez pozorovaného exoeфекtu byl označen jako izotermický, naopak rozklad s pozorovaným exoeфекtem byl kvůli překročení nastavené teploty v peci teplotou vzorku označen jako kvazi-izotermický. V případě izotermického rozkladu byly výsledným produktem primárně amorfní nanočástice Fe_2O_3 , které posléze krystalizovaly na teplotně stabilní hematit. Po kvazi-termickém rozkladu byly ve vzorku identifikovány i fáze kubického maghemitu ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) a hexagonálního hematitu ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Jejich struktury měly velmi malý objem. Větší objem hematitu při delší době kalcinace, tj. 25 až 100 hodin, nasvědčuje postupnou transformaci $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ na $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Přítomnost exoeфекtu během termické dekompozice šťavelanu železnatého na vzduchu vysvětluje, proč v některých studiích zabývajících se touto dekompozicí mezi výslednými produkty byl kromě hematitu i maghemit.[37][38][39]

Obecnost tohoto jevu demonstrovali na několika solích kovů, které podléhají oxidativnímu rozkladu. U všech bylo pozorováno dočasné zvýšení teploty práškových vzorků, jejichž hmotnost byla vyšší než kritická.

Exoeфекtu následně využili i ve studii [40], kde ukázali, že polymorfní složení

a velikost částic oxidů železa připravených tepelným rozkladem dihydrátu štavelanu železnatého lze řídit změnou množství použitého prekursoru a reakční teploty.

V této studii také popsali předpoklad, že během žíhání se postupně v horní vrstvě vzorku díky přístupu kyslíku tvoří amorfní Fe_2O_3 a hematit. Ve spodní vrstvě se ale během exoefektu v důsledku nedostatku kyslíku vytváří ze zbytku štavelanu maghemit. Po dokončení exoefektu částice hematitu a maghemitu dále rostou. Stejně jako v [36] i zde pozorovali, že exoefekt nastane tím dříve, čím vyšší je teplota žíhání. Zkrácení doby mezi nástupem dekompozice a exoefektu způsobuje zvýšení množství maghemitu ve výsledném produktu. Žíhání na teplotu 400°C a vyšší ale způsobuje rychlý přechod maghemitu na hematit. Tyto vzorky se navíc vyznačovaly vyšším mezičásticovým prostorem, což umožňovalo lepší přístup kyslíku a další snížení podílu maghemitové fáze.

Výhodou připravených vzorků bylo, že neobsahovaly amorfní fázi oxidu železnatého, díky čemuž měly vyšší katalytickou účinnost při rozkladu peroxidu vodíku.

Ve studii [41] provedli termickou dekompozici $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ pro dvě různé tloušťky jejich vrstvy (50 mg a 500 mg) ve stejném porcelánovém kelímku. Oba byly žíhány na 180°C . V určitý časový moment byly vzorky vyjmuty z pece a zchlazeny kapalným dusíkem. Následně byl pomocí Mössbauerovy spektroskopie určen obsah Fe^{2+} . Čím vyšší vrstva vzorku byla, tím více Fe^{2+} bylo ve vzorku pozorováno díky menšímu přístupu kyslíku. Tento výsledek dobře korespondoval s jejich předchozími zjištěními pro vzorky v inertních podmínkách, kdy byla pozorována téměř stoprocentní redukce $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ na $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Ve studii [42] vytvořili duté struktury uvnitř nanočástic pruské modři pomocí řízeného chemického leptání. Jejich kalcinací úspěšně syntetizovali nanoporézní oxidy železa s dutým vnitřkem. Podle použití různě velkých dutin uvnitř prekursoru, bylo možné selektivně připravit krystalický $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Autoři došli k závěru, že rychlost tepelného rozkladu závisí na velikosti dutin. Tento jev dávají do souvislosti se studií [36] a poukazují na pozorovaný jev, kdy silná vrstva zdroje železa v prekursoru bránila difuzi vzduchu, a tím snižovala rychlost oxidace. Objemy dutin podle studie hrají stejnou roli. Pro větší objem dutin byla difuze vzduchu snazší.

3 Charakterizační techniky

V následující kapitole jsou popsány použité techniky pro charakterizaci připravených vzorků a produktů jejich následné termické dekompozice. U každé techniky je uveden i konkrétní typ použitého přístroje.

3.1 Rentgenová prášková difrakce

Fázové složení vzorků bylo změřeno rentgenovou práškovou difrakcí (XRD). Byl použit difraktometr Bruker D8 ADVANCE (viz obrázek 5) s Braggovým-Brentanovým uspořádáním. Pro měření byla použita rentgenová lampa s Co K_α zářením a polohově citlivým detektorem LYNXEYE. Úhlový rozsah měření byl vždy $10\text{--}100^\circ$ s krokem $0,02^\circ$. Primární svazek byl upraven $0,6\text{ mm}$ divergentní štěrbinou a $2,5^\circ$ axiální Sollerovou štěrbinou. Sekundární svazek byl upraven Fe K_β filtrem a $2,5^\circ$ axiální Sollerovou štěrbinou.



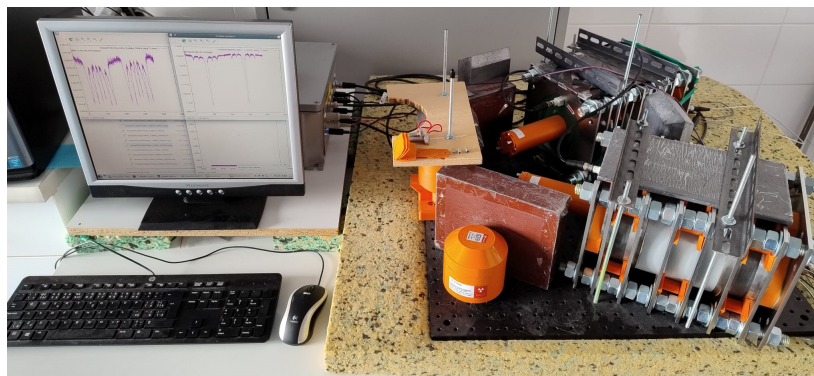
Obrázek 5: Difraktometr Bruker D8 ADVANCE

3.2 Mössbauerova spektroskopie

Transmisní mössbauerovská spektra ^{57}Fe byla měřena pomocí duálního Mössbauerova spektrometru OLTWINS [43], jenž byl vyvinut na Katedře experimentální fyziky Univerzity Palackého v Olomouci.[44] Pro precizní řízení pohybu využívá samoladící proceduru [45] a pro realizaci pohybu je využíváno dvou lineárních motorů.[46] Jako zdroj γ záření byl použit ^{57}Co v rhodiové matici.

Všechny vzorky byly měřeny za laboratorní teploty a jejich následné vyhodnocení bylo provedeno softwarem MossWinn [47]. Pro všechna měření byly hodnoty

izomerního posunu vztaženy vzhledem k hodnotě odpovídající kovovému α -železu měřenému při laboratorní teplotě.



Obrázek 6: Duální Mössbauerův spektrometr OLTWINS

3.3 Skenovací elektronová mikroskopie a energiově disperzní spektrometrie

Morfologie vybraných vzorků byla studována skenovací elektronovou mikroskopií (SEM), konkrétně pomocí mikroskopu VEGA3 LMU od firmy Tescan (viz obrázek 7), kterým byly pořízeny snímky. Pro všechna měření bylo použito urychlovací napětí 5 kV.

Prvkové složení studovaných materiálů bylo zkoumáno pomocí energiově disperzní spektrometrie (EDS). K tomu byl použit přídatný detektor Si(Li) XFlash 410 EDX od firmy Bruker.

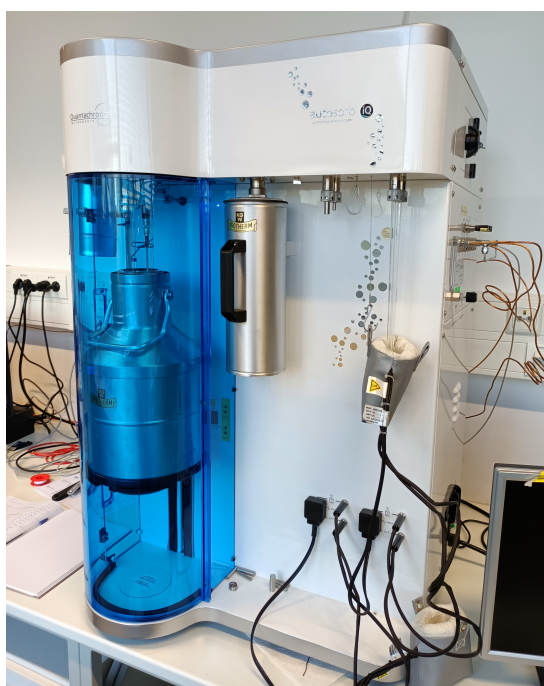


Obrázek 7: Skenovací elektronový mikroskop VEGA3 LMU

3.4 Specifická plocha povrchu

Pro změření adsorpčních a desorpčních N_2 izoterem byl použit přístroj Autosorb-iQ-C-MP společnosti Quantachrome Instruments (brand of Anton Paar), jehož fotografie je na obrázku 8. Z nich byla následně určena specifická plocha povrchu metodou BET (pojmenovaná po Stephenu Brunauerovi, Paulu Hugh Emmettovi a Edwardu Tellerovi). Pomocí Rouquerolova pravidla byl určen BET rozsah adsorpčních bodů.

Všechny vzorky byly před měřením odplyněny pomocí vakuování po dobu 24 hodin při pokojové teplotě.



Obrázek 8: Přístroj Autosorb-iQ-C-MP

4 Příprava šťavelanů

V této kapitole je popsán postup přípravy bimetalových Fe-Cu šťavelanů včetně výčtu chemikálií použitých k jejich přípravě. Následuje popis charakterizace jednotlivých vzorků prekurzoru.

4.1 Použité chemikálie

Pro přípravu prekurzoru byly použity chemikálie uvedené v tabulce 1 včetně jejich chemických vzorců, molárních hmotností, certifikované čistoty a výrobce.

Veškeré chemikálie byly zakoupeny v p.a. kvalitě (tedy pro analýzu) a nebyly dodatečně čištěny ani upravovány.

Tabulka 1: Chemikálie použité pro přípravu bimetalových Fe-Cu šťavelanů včetně molární hmotnosti M , čistoty a výrobce

Chemikálie	M [g/mol]	Čistota [%]	Výrobce
Chlorid železnatý tetrahydrát $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	198,81	> 99	PENTA s.r.o.
Chlorid mědnatý dihydrát $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	170,48	> 98	Lach-Ner
Kyselina šťavelová dihydrát $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	126,07	> 99	Lach-Ner

4.2 Příprava Fe-Cu šťavelanů

Koprecipitační metodou bylo připraveno 9 vzorků bimetalového šťavelanu Fe-Cu s atomárním poměrem zastoupení kovů $\text{Fe} : \text{Cu} = 65 : 35$. Tento poměr železa a mědi byl zvolen na základě studie [30], podle které obsahoval největší zastoupení bimetalového šťavelanu Fe-Cu.

Jako první byl připraven roztok s obsahem Fe^{2+} a Cu^{2+} kationtů. V 50 ml deionizované vody bylo nejprve rozpuštěno 10 mmol chloridu železnatého tetrahydrátu a poté 10 mmol chloridu mědnatého dihydrátu.

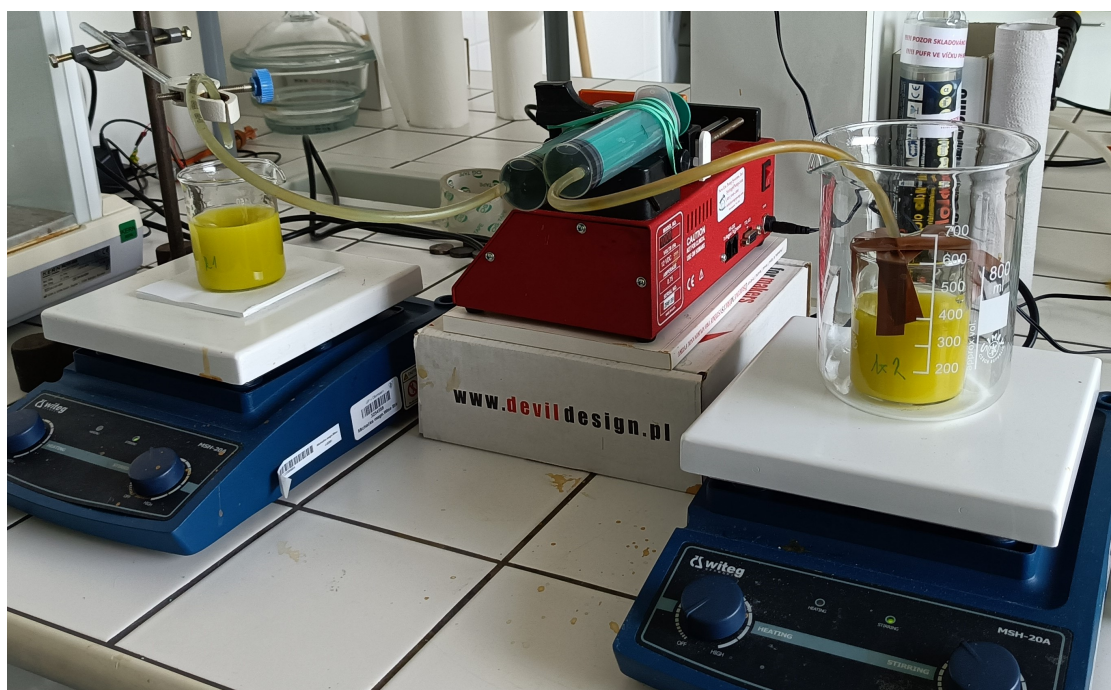
Dále byl připraven roztok kyseliny šťavelové rozmícháním 23 mmol (nadbytku) kyseliny šťavelové dihydrátu v 50 ml deionizované vody. Navážky jednotlivých vzorků pro přípravu obou roztoků jsou uvedeny v tabulce 2. Objemy vody byly odměřeny odměrným válcem a všechny chemikálie byly váženy na analytických vahách Kern ABJ120-4NM.

Pro vyšší efektivitu byly připravovány dva vzorky současně tak, že do injektoru NE-1000 byly vloženy dvě stříkačky naplněné roztokem chloridu železnatého

a mědnatého. Z nich byly vyvedeny hadičky do dvou kádinek s vodným roztokem kyseliny šťavelové. Na obrázku 9 je fotografie experimentální sestavy.

Tabulka 2: Navážky chloridu železnatého tetrahydrátu, chloridu mědnatého dihydrátu a kyseliny šťavelové dihydrátu pro přípravu vzorků bimetalového šťavelanu Fe-Cu s atomárním poměrem kovů Fe : Cu = 65 : 35 (%)

Vzorek	$m(\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ [g]	$m(\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ [g]	$m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ [g]
AA_DP_01	1,299	0,598	2,949
AA_DP_02	1,294	0,590	2,962
AA_DP_03	1,294	0,593	2,956
AA_DP_04	1,293	0,592	2,963
AA_DP_05	1,294	0,594	2,962
AA_DP_06	1,293	0,592	2,963
AA_DP_07	1,293	0,592	2,961
AA_DP_08	1,294	0,593	2,963
AA_DP_09	1,292	0,591	2,962

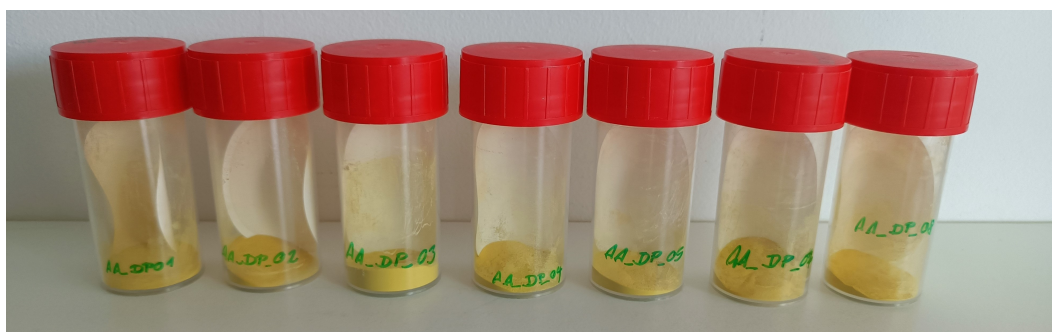


Obrázek 9: Experimentální sestava pro přípravu bimetalového Fe-Cu šťavelanu, v kádinkách je možné pozorovat precipitát vzniklý smícháním roztoku chloridu železnatého a chloridu mědnatého s roztokem kyseliny šťavelové

Následně byl roztok chloridů pomalým kapáním z hadiček přimíchán do vodného roztoku kyseliny šťavelové, a to za stálého míchání o rychlosti 450 otáček/min bez ohřevu na dvou magnetických míchačkách Witeg MSH-20A. Rychlost kapání

byla řízena pomocí injektoru s lineárním motorem, přičemž rychlost byla nastavena na 0,27 ml/min. Pomalé přimíchávání bylo zvoleno kvůli zajištění homogenního pH v celém roztoku. Doba trvání procesu činila přibližně 2,5 hodiny. Výsledný roztok měl žlutou barvu, viz obsah kádinek na obrázku 9.

Precipitát vzniklý smícháním roztoků byl poté přefiltrován za sníženého tlaku pomocí membránové vývěvy Fisherbrand FB 65452 a několikrát promyt ethanolem. Na závěr byly připravené vzorky vysušeny v průtoku technického vzduchu bez přítomnosti vodních par. Výsledný produkt byl jemný prášek žluté barvy, viz obrázek 10.



Obrázek 10: Připravené vzorky Fe-Cu bimetalového šťavelanu použité pro další měření

4.3 Charakterizace připravených prekurzorů

Všech 9 připravených vzorků prekurzorů Fe-Cu šťavelanů bylo analyzováno pomocí SEM, EDS a rentgenové práškové difrakce pro ověření úspěšné koprecipitace, tedy že se jedná o stejné vzorky Fe-Cu bimetalových šťavelanů a nejedná se o směs jednoduchého železnatého šťavelanu a měďnatého šťavelanu.

4.3.1 Energiově disperzní rentgenová spektrometrie

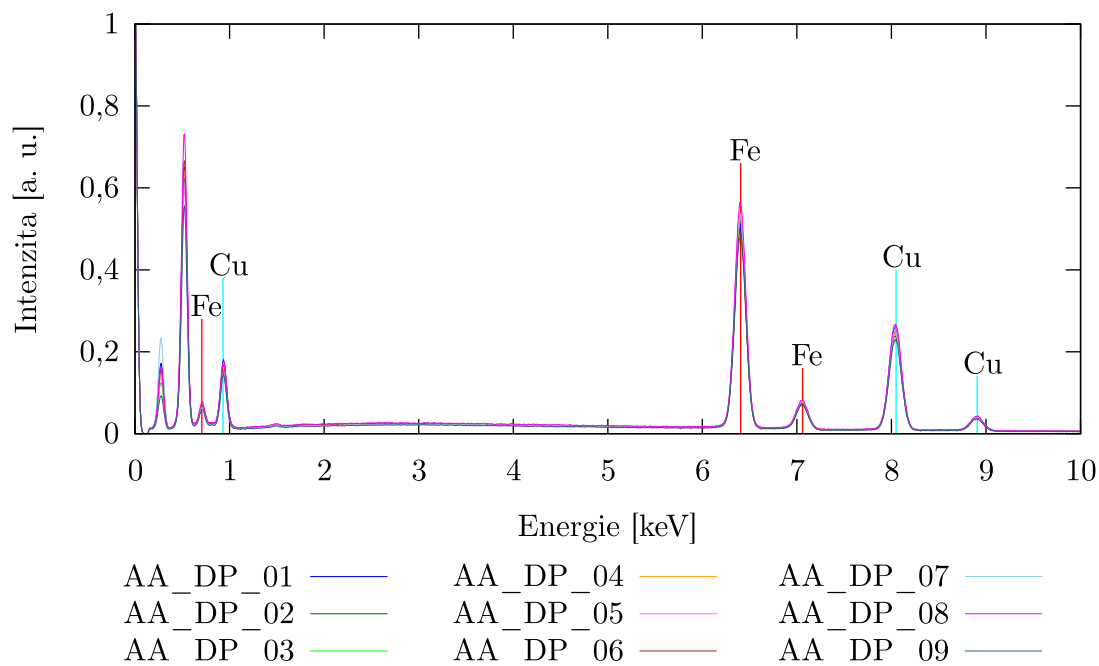
Ověření prvkového složení bylo provedeno pomocí energiově disperzní rentgenové spektrometrie (EDS). Všechna naměřená spektra jsou uvedena v příloze 1 na obrázcích P1.1–P1.9. Jak lze vidět v grafu na obrázku 11, vzorky měly stejné prvkové složení, neboť se všechna spektra překrývají. Během přípravy tedy nedošlo k žádnému znečištění vzorků a zároveň poměr Fe : Cu uvedený v tabulce 3 byl konstantní v rámci chyby.

4.3.2 Rentgenová prášková difrakce

Jako druhá metoda pro ověření kvality koprecipitace byla využita prášková difrakce. Měření probíhalo za laboratorní teploty po dobu 2 hodin pro úhly v rozsahu 10° až 100° s krokem $0,02^\circ$. Jejich difrakční záznamy jsou uvedeny v příloze 2 na obrázcích P2.1–P2.8.

Tabulka 3: Atomární zastoupení kovů Fe : Cu ve vzorcích bimetalového Fe-Cu štavelanu změřené pomocí EDS

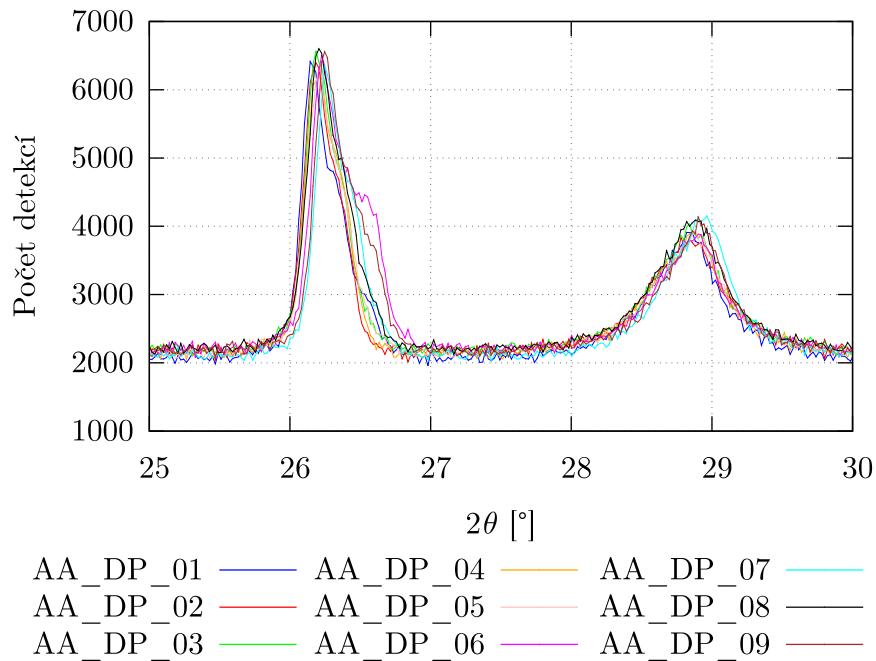
Vzorek	Atomární zastoupení kovů [%]	
	Fe	Cu
AA_DP_01	55	45
AA_DP_02	55	45
AA_DP_03	54	46
AA_DP_04	56	44
AA_DP_05	56	44
AA_DP_06	52	48
AA_DP_07	55	45
AA_DP_08	53	47
AA_DP_09	54	46



Obrázek 11: EDS spektra vzorků AA.01 až AA.09

Při porovnání difrakčních záznamů všech vzorků v grafu na obrázku 12 je u vzorků AA_DP_06 a AA_DP_09 patrné, že difrakční maximum na úhlu $2\theta = 26,3^\circ$ je složeno ze dvou píků. Na úhlu $2\theta = 26,6^\circ$ z tohoto difrakčního maxima vystupuje druhé, které odpovídá nejintenzivnější difrakci jednoduchého mědnatého štavelanu.[30]

To nasvědčuje tomu, že v těchto dvou vzorcích vznikla částečně směs jednoduchého železnatého štavelanu a mědnatého štavelanu, a koprecipitace tedy nebyla zcela úspěšná.



Obrázek 12: Detail 2. maxima (v grafu první maximum na úhlu přibližně $26,3^\circ$ a z něj vystupující difrakční čára jednoduchého šťavelanu mědnatého na úhlu $26,6^\circ$) difrakčních záznamů připravených vzorků Fe-Cu bimetalových šťavelanů

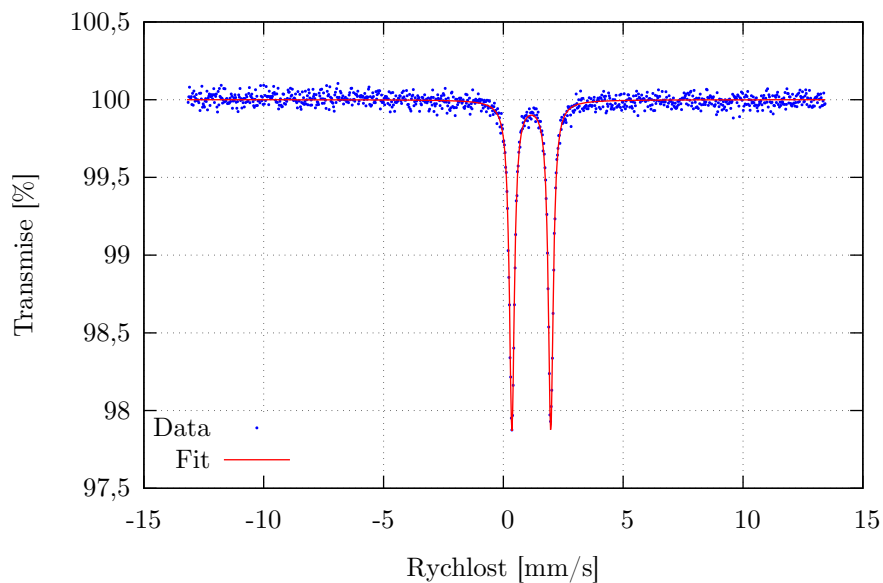
Na základě výsledků RTG práškové difrakce jsme z dalšího použití vyřadili vzorky AA_DP_06 a AA_DP_09, neboť velmi pravděpodobně obsahovaly v malém zastoupení i nebimetalový Fe šťavelan a Cu šťavelan.

Ostatní vzorky byly smíchány dohromady a použity pro následné žhání za účelem srovnání termicky indukované transformace s a bez pozorování exoefektu.

4.3.3 Mössbauerova spektroskopie

Smíchané vzorky bimetalového Fe-Cu šťavelanu byly proměřeny pomocí ^{57}Fe Mössbauerovy spektroskopie za pokojové teploty. Naměřené spektrum včetně fitu je uvedeno na obrázku 13. Spektrum obsahovalo jednu dubletovou komponentu.

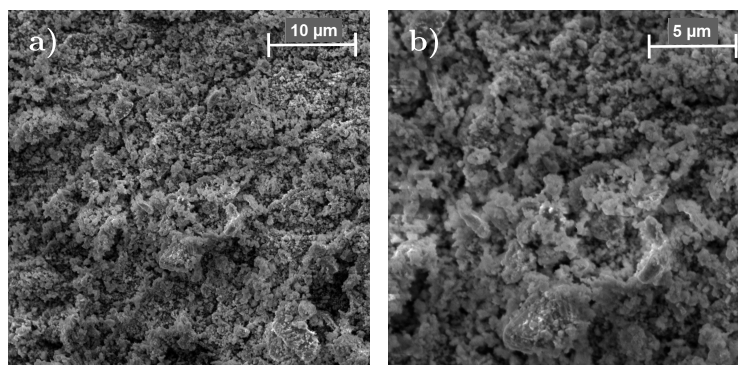
Z vyhodnocení spektra byly určeny hyperjemné parametry: izomerní posun $\delta = (1,17 \pm 0,01)$ mm/s, kvadrupólové štěpení $\Delta E_Q = (1,62 \pm 0,01)$ mm/s a šířka spektrální čáry $d = (0,25 \pm 0,01)$ mm/s. Hodnota kvadrupólového štěpení přibližně odpovídá bimetalovému Fe-Cu šťavelanu.[30]



Obrázek 13: Transmisní Mössbauerovo spektrum smíchaných vzorků bimetalového šťavelanu FeCu

4.3.4 Skenovací elektronová mikroskopie

Pro další použití byly smíchané vzorky bimetalového Fe-Cu šťavelanu homogenizovány v achátovém hmoždíři po dobu 10 minut, přičemž se viditelně změnil odstín z tmavě žluté na světle žlutou. Na obrázku 14 je uveden snímek prekurzoru pořízený skenovací elektronovým mikroskopem pro zvětšení 10 000krát a 20 000krát.



Obrázek 14: SEM snímky homogenizovaného bimetalového Fe-Cu šťavelanu pro zvětšení a) 10 000krát a b) 20 000krát

5 Experimentální uspořádání

V této kapitole je popsán proces přípravy a optimalizace měřicí aparatury pro pozorování exoejektu během žíhání vzorků a měření jeho teplotního průběhu.

5.1 Příprava pece

Proces žíhání vzorků šfavelanů probíhal v laboratorní komorové peci LAC LE05/11 s kontrolérem HP40 (viz obrázek 15). Tato pec má maximální pracovní teplotu 1100 °C a objem vnitřní komory 5l. Topná tělesa v křemenných trubkách jsou v komoře umístěna horizontálně podél bočních stěn. Pec obsahovala také vestavěný termočlánek typu K.



Obrázek 15: Laboratorní komorová pec LAC05/11

V zadní stěně pece se nacházel kruhový otvor, kterým byl termočlánek určený k měření teplotního průběhu vzorku přiveden do vnitřní komory pece. Detailnější popis termočlátku včetně jeho kalibrace je popsán v následující kapitole 5.2.

Pro prvotní testování měření teplotního průběhu vzorků byl do pece umístěn kovový stojánek, na kterém byla položena porcelánová lodička, do které se umísťoval sledovaný vzorek, viz obrázek 16.

5.2 Testování snímání teploty

Pro dostatečně přesné sledování teploty vzorku během procesu žíhání bylo důležité použít vhodné teplotní měřidlo s odpovídající přesností. Z toho důvodu byla před samotným měřením provedena kalibrace teplotních senzorů a proměření jejich chování v různých částech pece pro zvolení nejvhodnějšího umístění.

K měření teploty vzorku byly použity 3 termočláanky typu K. Složení jejich jednotlivých vodičů je u tohoto typu slitina niklu a chromu (tzv. chromel) a slitina niklu a hliníku (tzv. alumel).[49] Tyto termočláanky jsou charakteristické svojí lineární závislostí napětí na teplotě.[50] Z důvodu jejich rozlišení bylo zavedeno

označení jednotlivých termočlánků čísly 1 až 3 podle pořadí použití při měření teplotních průběhů žíhaných vzorků.

V prvním kroku byla provedena kalibrace. Jako srovnání jsme provedli i kontrolní měření platinového odporového teploměru Pt100.

Kalibrace termočlánku 1 a odporového platinového teploměru Pt100 probíhala za tlaku 995,8 hPa. Termočlánky 2 a 3 byly zkalibrovány dodatečně za tlaku 990,7 hPa.

Termočlánky byly zapojeny do zařízení USB-TC01, které umožňuje okamžitý sběr dat v připojeném počítači pomocí vlastního softwaru NI USB-TC01 Temperature Logger od firmy National Instruments.[51] Naměřená data jsou uložena přímo jako hodnoty teploty v závislosti na čase měření. Tímto způsobem mimo kalibraci probíhala všechna měření teploty.

Nejprve bylo provedeno měření teploty 0 °C ponořením termočlánku do směsi vody s ledem a následně ponořením do kádinky s vroucí vodou při 100 °C. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulce 4.

Tabulka 4: Naměřené teploty na termočláncích 1, 2, 3 a odporovém teploměru Pt100 při 0 °C ve směsi vody s ledem a 100 °C při ponoření do vroucí vody

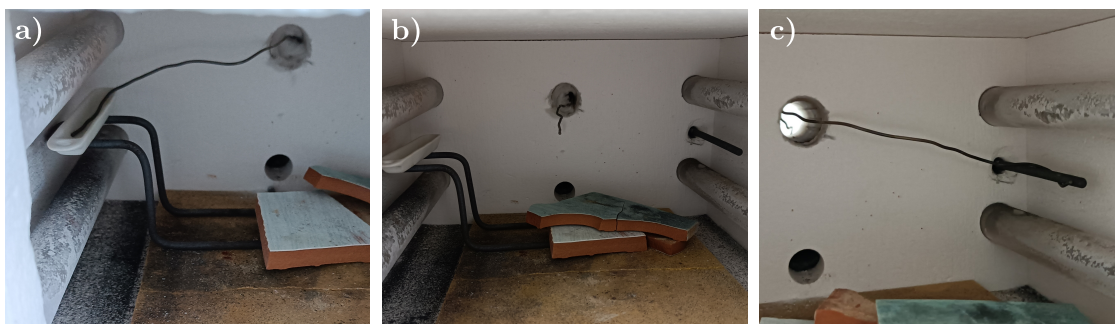
	Termočlánek 1	Termočlánek 2	Termočlánek 3	Pt100
směs vody a ledu (0 °C)	0,5 °C	0,3 °C	0,6 °C	2 °C
var vody (100 °C)	99,7 °C	101,3 °C	100,4 °C	97 °C

Analogicky bylo provedeno i měření odporu u teplotního čidla Pt100. Hodnota odporu jeho přívodů činila 0,48 Ω. Po ponoření do směsi vody a ledu byl změřen odpor 101,39 Ω. Výsledný odpor po provedení kompenzace odporu vedení byl 100,91 Ω. Pro var vody byl změřen odpor 137,74 Ω, po kompenzaci odporu vedení přívodů 137,26 Ω. Podle tabulek [52], [53] byla dohledána hodnota odpovídající teploty (viz tabulka 4).

Následně bylo provedeno srovnávací měření teplot snímaných teplotním čidlem uvnitř laboratorní pece a termočlánky 1 a 3.

Měření termočlánekem 1 bylo provedeno pro tři případy (viz obrázek 16): a) v žíhací lodičce umístěné mezi topná tělesa, b) uprostřed komory laboratorní pece a c) v prostoru teplotního čidla zabudovaného mezi topnými tělesy (viz obrázek 16), které pec používá pro regulaci teploty.

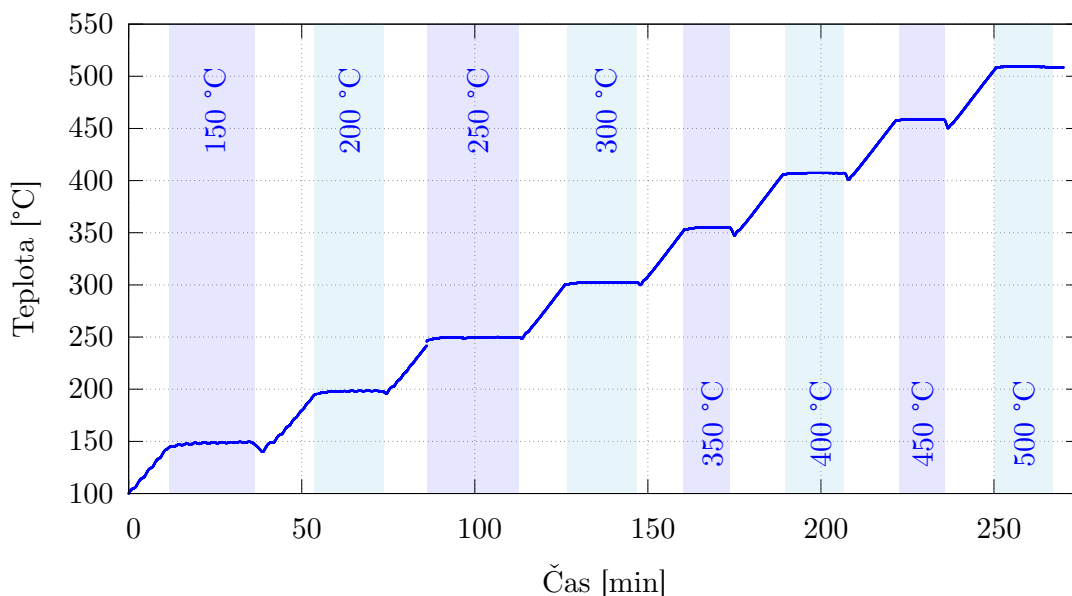
Pro každý případ měření podél topných těles (termočlánek umístěn v lodičce a v prostoru teplotního čidla pece) byla laboratorní pec nastavena v rozsahu od 150 °C do 500 °C vždy minimálně na dobu 10 min na danou teplotu. Rychlost nárůstu teploty byla vždy nastavena na 4 °C/minutu.



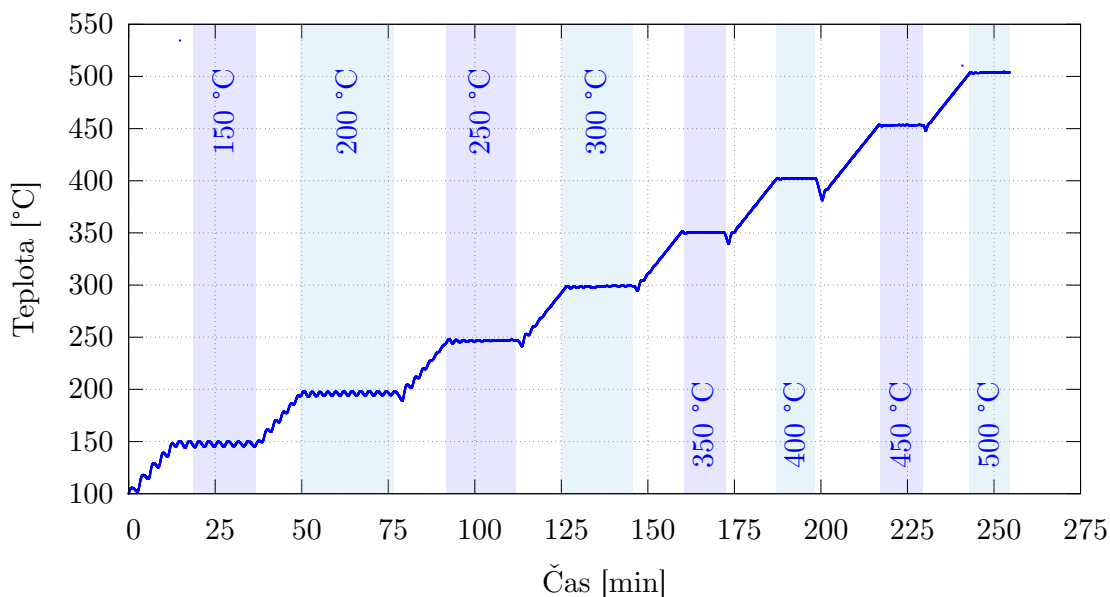
Obrázek 16: Fotografie umístění termočlánku pro případy a) v lodičce podél topných těles, b) uprostřed komory pece, c) omotaný kolem teplotního čidla zabudovaného v komoře pece

Tento teplotní rozsah pro proměření chování termočlánků byl zvolen kvůli následnému pozorování teploty vzorku bimetalového Fe-Cu štavelanu během jeho žíhání při teplotách v rozsahu $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ až $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, kdy byl předpokládán nárůst teploty až přibližně o $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ v důsledku očekávaného exoejektu.

Zaznamenané hodnoty teploty pro případ měření termočlánkem v žíhací lodičce v prostoru podél topných tyčí jsou uvedeny v grafu na obrázku 17 a pro případ omotání termočlánku kolem teplotního čidla v komoře pece jsou v grafu na obrázku 18. U obou měření byla nastavena rychlost nárůstu teploty $4\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{minutu}$ a daná teplota byla na peci nastavena vždy minimálně na 10 minut.



Obrázek 17: Naměřené hodnoty teploty termočlánkem 1 v žíhací lodičce umístěné podél topných těles v laboratorní peci. Modře vyznačené části grafu vymezují časový rozsah, kdy teplotní čidlo laboratorní pece ukazovalo hodnotu teploty v dané oblasti grafu vypsanou (modře)



Obrázek 18: Naměřené hodnoty teploty termočlánkem 1 v místě teplotního čidla zabudovaného v laboratorní peci. Modře vyznačené části grafu vymezují časový rozsah, kdy teplotní čidlo laboratorní pece ukazovalo hodnotu teploty v dané oblasti grafu vypsanou (modře)

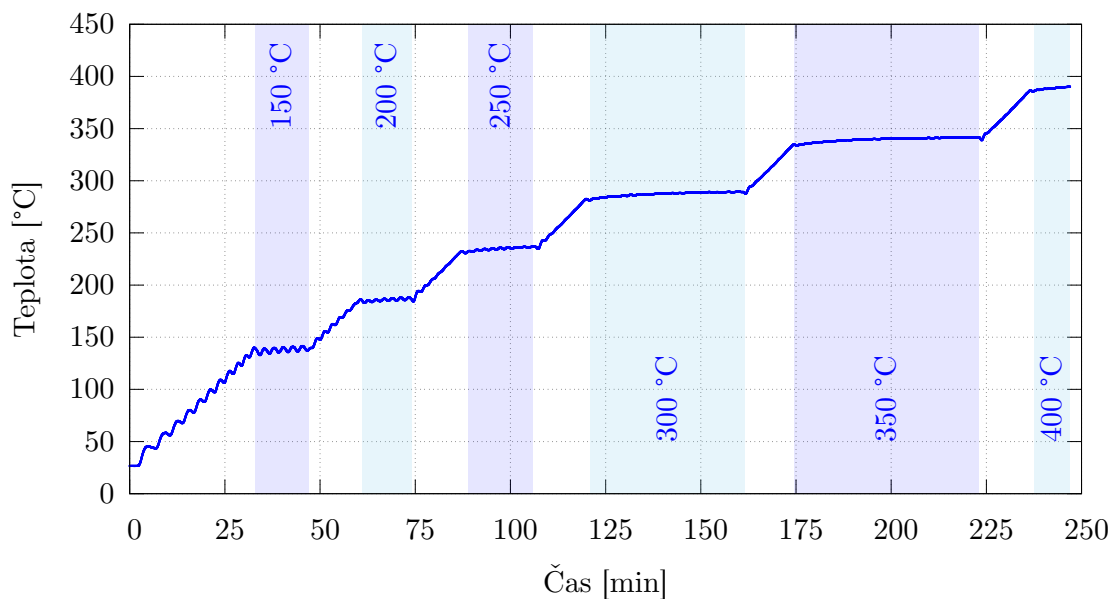
V případě měření teploty uprostřed komory pece byl její nárůst nastaven vždy s krokem $4\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{minutu}$ a dosažená teplota byla následně ponechána minimálně na 5 minut. V tomto případě byl pozorován výraznější rozdíl v teplotách měřených termočlánkem a teplotním čidlem laboratorní pece. Graf naměřených hodnot teploty v závislosti na čase je uveden na obrázku 19.

Pro měření teploty vzorku během žíhání tedy bylo vyhodnoceno nejvhodnější místo v prostoru mezi topnými tělesy pece (možnost a) na obrázku 16), kde lze nejlépe korigovat teplotu vzorku. Možnost c) nebyla využita, neboť umístění vzorku překáží teplotní čidlo zabudované v peci.

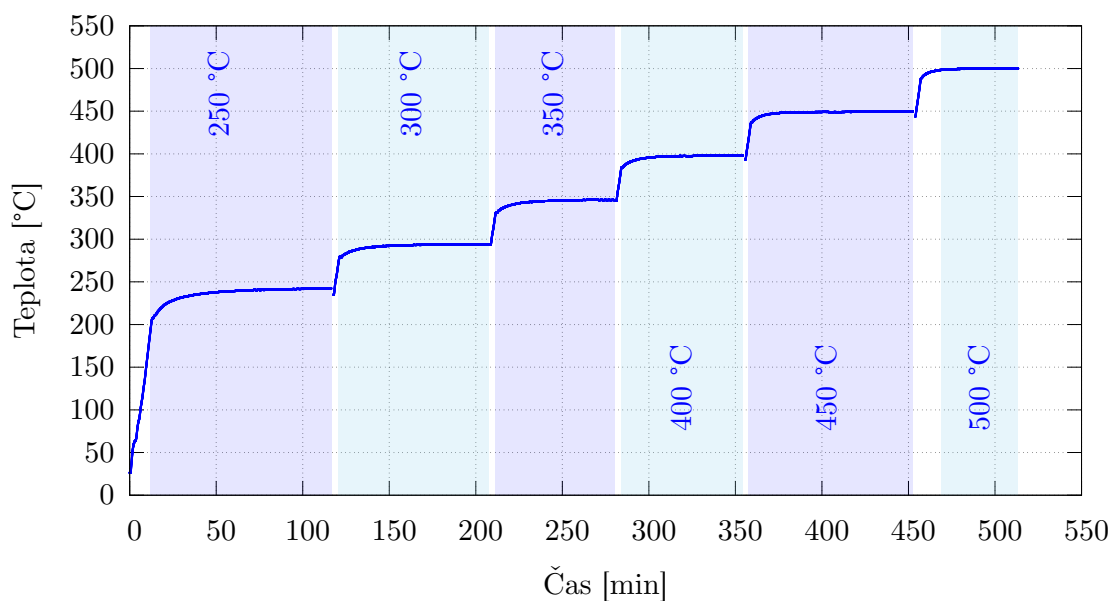
Analogickým způsobem jako termočlánek 1 byl proměřen i termočlánek 3. V tomto případě ale proběhlo kontrolní měření pouze pro případ umístění termočláčku v žíhací lodičce mezi topnými tyčemi, neboť ostatní dva možné případy umístění byly na základě předchozího měření vyhodnoceny jako nevhodné. Termočlánek byl tentokrát ukotven v aparatuře, která byla použita pro měření teploty vzorku bimetalového Fe-Cu štavelanu během jeho termické dekompozice. Její popis je detailněji popsán v části 5.3.

Nárůst teploty uvnitř pece byl v tomto případě nastaven s krokem $18\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{minutu}$ pro všechny teplotní úrovně. Konstantní úroveň teploty byla vždy ponechána aspoň 50 min, pro ověření prohřívání prostoru pro umístění vzorku. Zaznamenané hodnoty v závislosti na čase termočlánkem 3 jsou uvedeny v grafu na obrázku 20.

Z grafu je patrné, že pro nižší teploty termočlánek snímá nižší teplotu než pec.



Obrázek 19: Naměřené hodnoty teploty termočlánkem 1 uprostřed laboratorní pece. Modře vyznačené části grafu vymezují časový rozsah, kdy teplotní čidlo laboratorní pece ukazovalo hodnotu teploty v dané oblasti grafu vypsanou (modře)



Obrázek 20: Naměřené hodnoty teploty termočlánkem 3 v žilací lodičce umístěné mezi topnými tělesy v laboratorní peci. Modře vyznačené části grafu vymezují časový rozsah, kdy teplotní čidlo laboratorní pece ukazovalo hodnotu teploty v dané oblasti grafu vypsanou (modře)

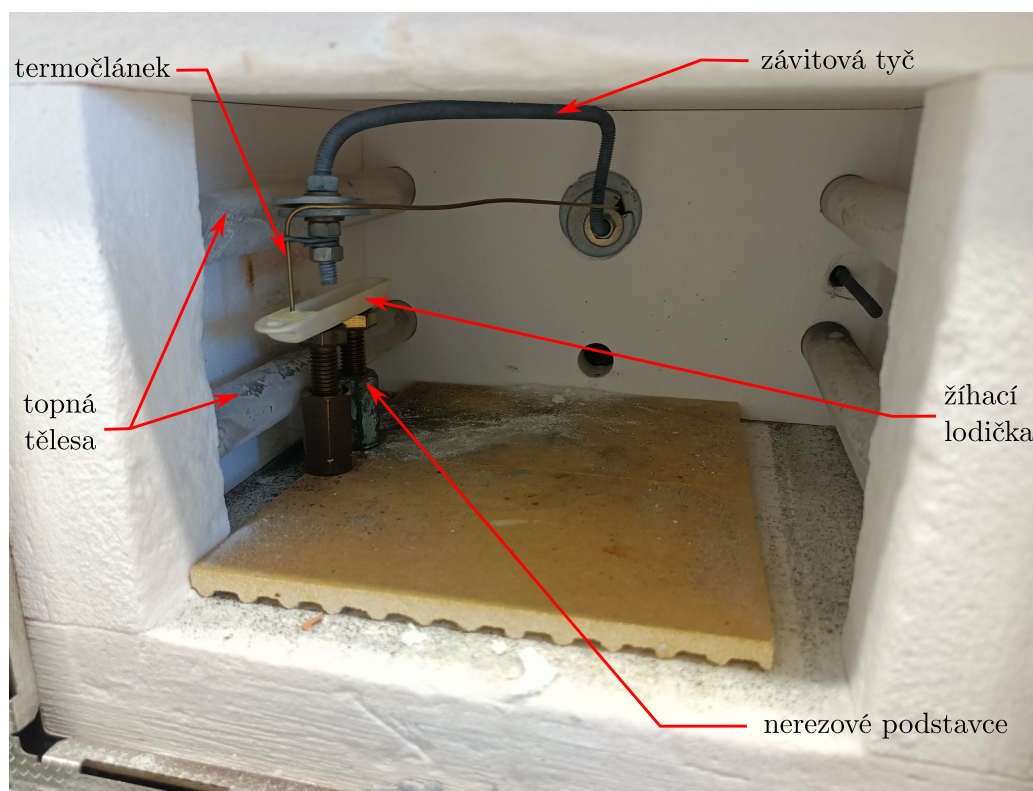
Pro případy nastavení pece na vyšší teploty již termočlánek snímá odpovídající teplotu s rozdílem $\pm 1^\circ\text{C}$ oproti termočlánku zabudovanému přímo v peci.

Ve všech třech případech lze také pozorovat, že oscilace průběhu měřené teploty je pro její nižší hodnoty výraznější než pro vyšší, kde postupně zaniká. Důvodem je, že použitá pec je vhodnější pro vyšší teploty, u kterých dochází k jejich lepší regulaci.

Termočlánek 1 byl použit během optimalizace procesu žíhání vzorků pro pozorování exoefektu. Na samotném závěru experimentů ale došlo k poškození jeho ochranného pláště a musel být nahrazen. Termočlánek 2 umožňoval práci v teplotním rozsahu $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ až $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ a byl použit pro měření vzorků 18, 19, 20 a 21. Vzorky 22 až 30 byly měřeny termočlánekem 3.

5.3 Popis aparatury pro úchyt termočlátku a vzorků

Pro měření teplotních průběhů vzorků šavelanů během žíhání byla aparatura pro úchyt a nastavení výšky termočlátku upravena tak, aby bylo možné umístit žíhaný vzorek do prostoru podél topných těles ve správné výšce vůči konci termočlátku, viz fotografie na obrázku 21. Díky této poloze v těsné blízkosti topných tyčí teplota vzorku nejlépe odpovídá teplotě na teplotním čidle zabudovaném v peci na protější stěně, podle kterého se reguluje teplota v peci. Je tedy možné lépe řídit teplotu, na kterou je vzorek žíhán.



Obrázek 21: Aparatura uvnitř laboratorní pece pro uchycení termočlátku a nastavení výšky pečicí lodičky vůči konci termočlátku

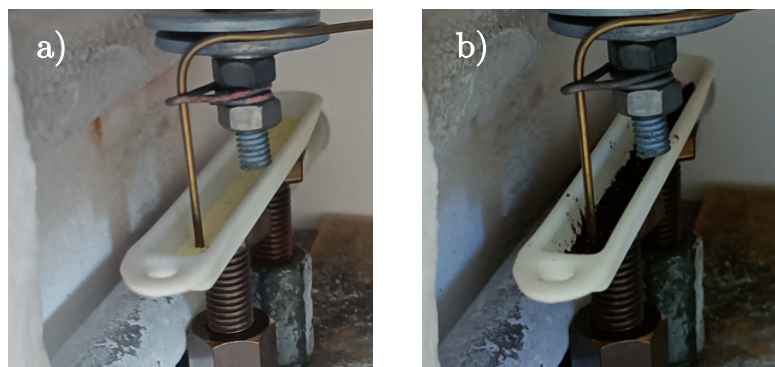
Podle grafů teplotního průběhu měřeného termočlánekem 1 podél topných tyčí

na obrázku 17 a uprostřed pece na obrázku 19 (viz předchozí kapitola 5.2) je patrné, že pro dosažení požadované teploty na vzorku bychom potřebovali kvůli jejímu pomalejšímu nárůstu delší dobu žíhání.

Pozice termočlánku byla neměnná, což zajistilo opakovatelnost měření. V experimentální sestavě byl termočlánek zapojený do modulu USB-TC01 protažen otvorem v zadní části pece společně se závitovou tyčí a v prostoru u topných těles byl upevněn do dvou kovových podložek a zahnut kolmo směrem dolů do prostoru pro vzorek. Pro větší stabilitu byla část termočlánku ohnutá dolů ještě připevněna k závitové tyči.

Přesné určení polohy konce termočlánku ve vrstvě štavelanu bylo zajištěno nastavením výšky umístění žíhací lodičky. Ta byla položena podél topných těles na dva nerezové podstavce s nastavitelnou výškou.

Pro případ měření vzorku o hmotnosti 0,5 g za účelem pozorování exoejektu byl konec termočlánku zanořen do středu vzorku, tedy do hloubky 3 mm ode dna. V případě měření tenké vrstvy štavelanu se konec termočlánku dotýkal dna žíhací lodičky. Pro všechny případy měření byl konec termočlánku po nastavení podstavců lodičky umístěn vždy při pohledu shora uprostřed vzorku, viz fotografie vzorku AA_29 tenké vrstvy štavelanu na obrázku 22, přičemž stejná geometrie experimentu byla použita pro všechny ostatní vzorky.



Obrázek 22: Fotografie detailu umístění termočlánku v tenké vrstvě bimetalového Fe-Cu štavelanu a) před žíháním b) po žíhání

Lodičky se vzorkem o hmotnosti 0,5 g (tlustá vrstva) byly navíc umístěny na podstavce v peci tak, aby část lodičky se vzorkem nebyla podložena, a kovová podložka tak neodváděla teplo ze vzorku a nedocházelo k ovlivnění jeho teploty.

5.4 Příprava vzorků

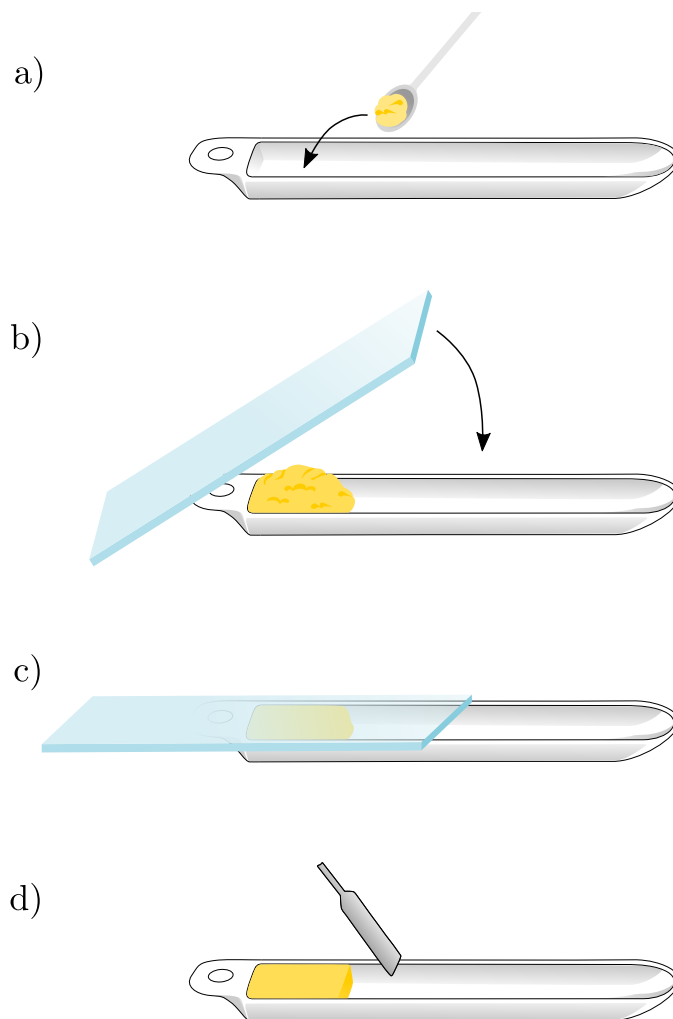
Jako vhodná nádoba na žíhaný vzorek pro pozorování exoejektu byla zvolena porcelánová spalovací lodička [54] o hloubce 6 mm, šířce dna 6 mm, délce dna 80 mm a u horního okraje šířce 9 mm a délce 80 mm.

Vzorky byly připraveny dvěma způsoby, a to pro případ bez pozorovaného exoejektu a s pozorovaným exoejektem. Pro případ měření, kdy neprobíhá exoejekt,

byl vzorek bimetalového Fe-Cu šťavelanu o nízké hmotnosti rozložen v žíhací lodičce do tenké vrstvy, a exoeфекt u něj tedy probíhat nemohl.[36] Celé dno žíhací lodičky bylo tedy pokryto tenkou vrstvou prekurzoru o tloušťce ~ 1 mm.

V případě pro pozorování exoeфекtu, měl kvůli omezenému množství prekurzoru a náročnosti jeho přípravy každý vzorek hmotnost 0,5 g a vyplňoval jen část žíhací lodičky. Toto množství bylo dostatečné pro všechna měření včetně následných charakterizací. Celý postup přípravy prekurzoru před žíháním je znázorněn na obrázku 23. Z důvodu opakovatelnosti měření a zajištění stejných podmínek byly všechny vzorky na žíhání (včetně šťavelanů železnatých) připraveny tak, že prekurzor o hmotnosti 0,5 g byl nasypán do lodičky a jeho materiál sesypán k jejímu konci s ouškem.

Hladký povrch vrstvy zarovnaný s okrajem lodičky byl zajištěn podložním sklíčkem [55], které na ni bylo přiloženo shora. Díky tomu byla zajištěna jednotná tloušťka vrstvy 6 mm u všech vzorků. Prášek šťavelanu byl ze strany v lodičce ještě dotvarován laboratorní špachtlí, aby jeho boční strana s přístupem ke vzduchu byla co nejvíce kolmá ke dnu lodičky.



Obrázek 23: Postup přípravy vzorku v žíhací lodičce pro žíhání v peci: a) naplnění žíhací lodičky vzorkem, b) c) přiklopení lodičky se vzorkem laboratorním sklíčkem pro zarovnání, d) dotvarování boční strany pomocí laboratorní lžičky

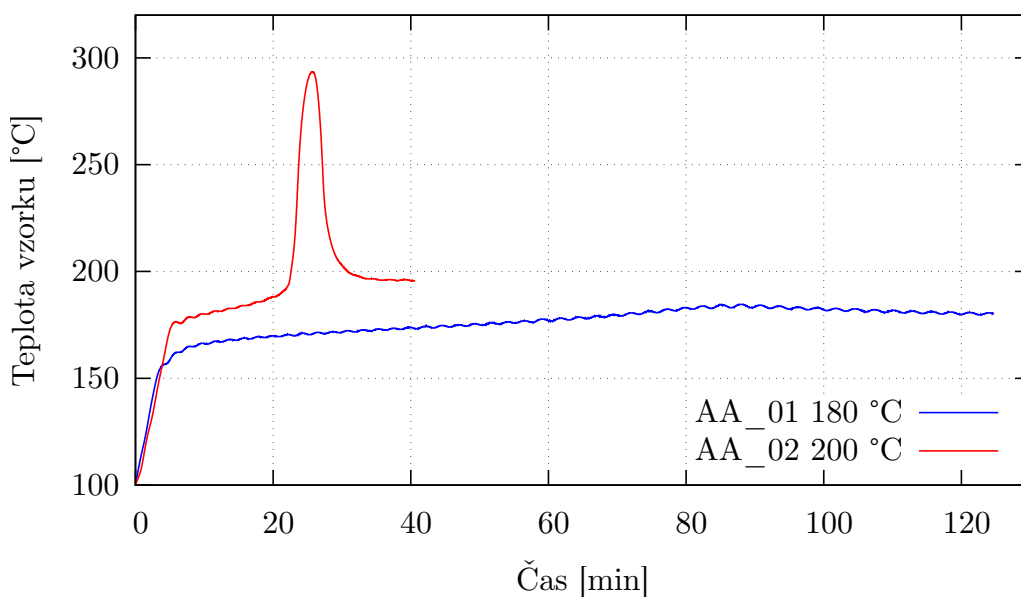
6 Termická dekompozice šťavelanů a jejich charakterizace

6.1 Termická dekompozice šťavelanu železnatého dihydrátu

Nejprve byl proces měření teplotního průběhu otestován na šťavelanu železnatém dihydrátu od firmy Sigma Aldrich. Šťavelan železnatý byl zvolen zejména pro jeho snadnou dostupnost a již publikované výsledky s pozorováním exoefektu na tomto materiálu.[36] Všechny vzorky byly připraveny stejným způsobem, který byl popsán v části 5.4.

V prvním kroku testování pozorování exoefektu byl změřen teplotní průběh vzorku AA_01 o hmotnosti 0,5 g žíhaného na teplotu 180 °C.

Ke snímání teploty byl použit termočlánek 1. Graf je uveden na obrázku 24 (modrá křivka). Během žíhání sice došlo k mírnému dočasnému zvýšení teploty přibližně o ~ 4 °C nad teplotu žíhání, průběh ale neodpovídal prudkému nárůstu jako u pozorovaných exoefektů v literatuře.[36]



Obrázek 24: Teplotní průběhy vzorků AA_01 a AA_02 šťavelanu železnatého o hmotnostech 0,5 g žíhaných na teplotu 180 °C a 200 °C

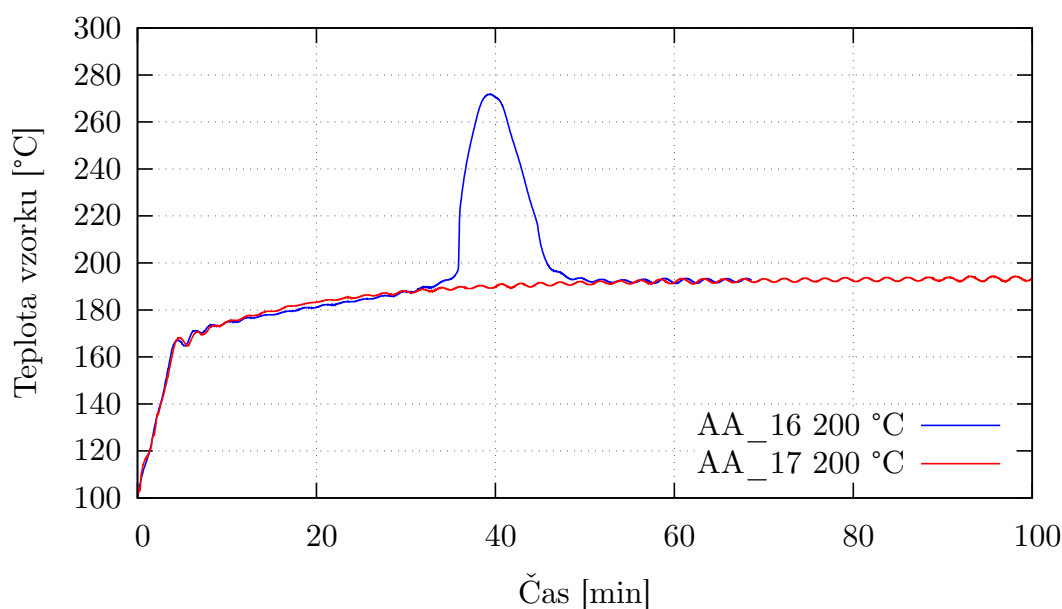
Další měření proběhlo pro vzorek AA_02 stejné hmotnosti, ale se zvýšením teploty žíhání na 200 °C. Graf teplotního průběhu je uveden na obrázku 24 (červená křivka). V tomto případě již exoefekt byl pozorován (prudký nárůst teploty v čase od 25 minut do 32 minut). Došlo ke zvýšení teploty vzorku o přibližně 90 °C oproti nastavené teplotě žíhání.

Po úspěšném pozorování exoefektu došlo k úpravě aparatury pro snadnou opakovatelnost měření, jak bylo popsáno v části 5.3.

Pro ověření její funkčnosti bylo znovu provedeno měření teploty vzorku dihydrátu šťavelanu železnatého. Tentokrát byl šťavelan železnatý před měřením homogenizován v achátovém hmoždíři po dobu 10 minut, přičemž změnil barvu ze sytě žluté na světle žlutou. Pro snímání teploty byl použit termočlánek 2. Měření bylo provedeno pro případ s proběhnutím exoefektu a případ, kdy exoefekt nenastane.

Pro pozorování exoefektu byl připraven vzorek AA_16 o hmotnosti 0,5 g žíhaný na teplotu 200 °C s nastaveným teplotním krokem 18 °C/min. Tato teplota byla zvolena z důvodu již úspěšně pozorovaného exoefektu. Teplotní průběh během žíhání je uveden v grafu na obrázku 25 (modrá křivka).

Dále byl změřen vzorek AA_17 pro případ bez pozorování exoefektu žíhaný také na teplotu 200 °C. Z teplotního průběhu uvedeného v grafu na obrázku 25 (červená křivka) je patrné, že nedošlo k žádnému zvýšení teploty vzorku nad požadovanou teplotu žíhání a exoefekt tedy dle očekávání neproběhl.[36]



Obrázek 25: Teplotní průběh vzorků AA_16 (hmotnost 0,5 g) a AA_17 (tenká vrstva) šťavelanu železnatého během žíhání na teplotu 200 °C

6.2 Termická dekompozice Fe-Cu bimetalového šťavelanu

Po optimalizaci procesu měření teplotního průběhu vzorku bylo provedeno měření na připraveném prekurzoru, bimetalovém šťavelanu Fe-Cu. Ten byl nejprve homogenizován v achátovém hmoždíři po dobu přibližně 10 minut, přičemž viditelně změnil odstín z tmavě žluté na světle žlutou. Teplotní průběh byl sledován pro dva případy, a to kdy exoeфекt neprobíhá a naopak kdy ho lze pozorovat.

Navážené hodnoty bimetalového šťavelanu Fe-Cu pro případ bez exoeфекtu jsou uvedeny v tabulce 5.

Tabulka 5: Navážky bimetalového šťavelanu Fe-Cu pro případ měření termické dekompozice bez exoeфекtu

Vzorek	m [g]
AA_19	0,0894
AA_20	0,0947
AA_21	0,0863
AA_26	0,0905
AA_27	0,0876
AA_29	0,0893

Druhým případem bylo sledování teplotního průběhu u vzorku bimetalového Fe-Cu šťavelanu, kdy jeho tloušťka vrstvy překračuje kritickou tloušťku, od které se již projevuje exoeфекt.[36] Všechny vzorky pro pozorování exoeфекtu byly připraveny v lodičce postupem popsáním v kapitole 5.4. U vzorku AA_24 byla nedopatřením použita kratší lodička o rozměrech: hloubka 5 mm, šířka dna 5 mm, délka dna 70 mm, šířka u horního okraje 9 mm a délka u horního okraje 77 mm.

Všechny připravené vzorky byly z fotodokumentovány před žíháním a po něm, viz tabulka P3.1 v příloze 3. K lodičce se vzorkem bylo vždy přiloženo měřítko pro zpětné určení rozměrů vzorku v lodičce.

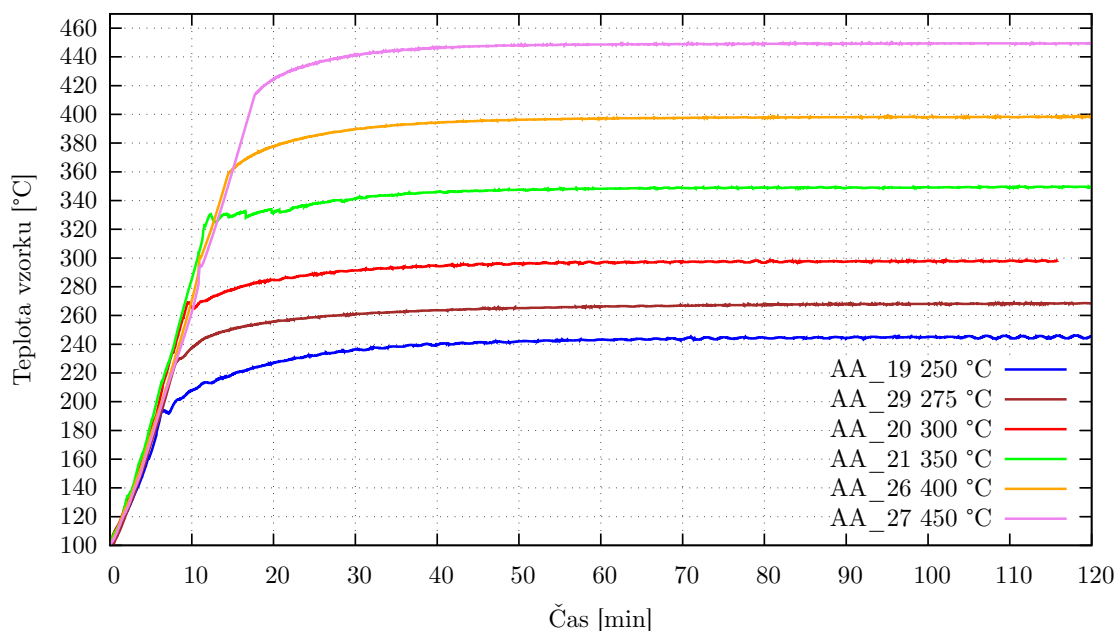
Měření probíhalo pro oba typy vzorků (jak tenká vrstva, tak vzorky o hmotnosti 0,5 g) pro nastavení pece na teploty 250 °C, 275 °C, 300 °C, 350 °C, 400 °C a 450 °C. Tyto teploty byly zvoleny z důvodu, že od 240 °C přestává být dehydrovaná forma Fe-Cu šťavelanu stabilní, rozpadá se termicky indukovanou dekompozicí a vzorek přechází do amorfního stavu, přičemž při vyšších teplotách dochází ke krystalizaci.[30]

Následně byl vzorek uzavřen do pece, ve které bylo spuštěno žíhání na požadovanou teplotu. Zahřívání pece probíhalo vždy s krokem 18 °C za minutu. Celé měření včetně doby zahřívání trvalo u všech vzorků minimálně 100 minut. Takto dlouhá doba byla zvolena pro jistotu, že děj proběhl celý.

Teplotní průběh vzorků tenkých vrstev bimetalového Fe-Cu šťavelanu během žíhání je uveden v grafu na obrázku 26. Jelikož počáteční teplota uvnitř pece se

vždy mírně lišila, všechny záznamy teploty jsou uvedeny až od 100 °C, přičemž jako počátek časové osy byl zvolen právě okamžik dosažení této hodnoty teploty.

Z průběhů je patrné, že vzorky se zpočátku postupně prohřívaly stejnou rychlostí, neboť sklon křivek je stejný.



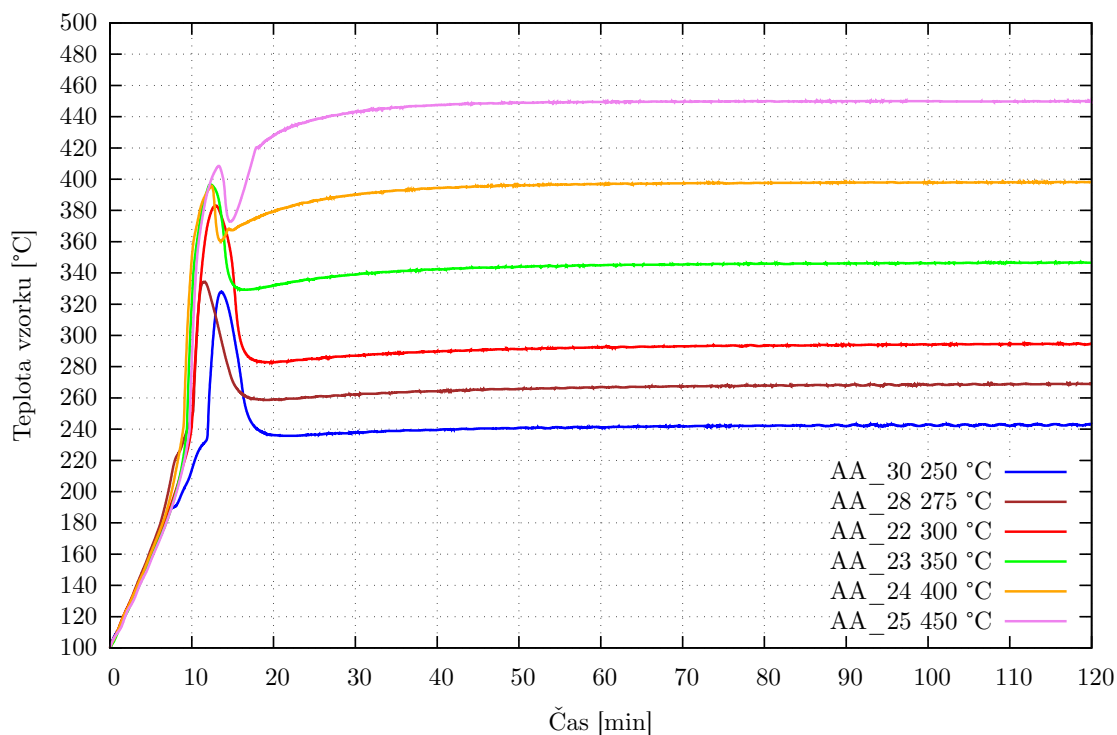
Obrázek 26: Teplotní průběhy vzorků tenkých vrstev bimetalového Fe-Cu šťavelanu během žíhání na danou teplotu (uvedena u popisku jednotlivých vzorků)

Při dosažení teploty přibližně 20 °C až 40 °C pod teplotou žíhání došlo ke změně trendu teplotní křivky a zvyšování teploty se zpomalilo. Po půl hodině se teplota vzorku ustálila a již se neměnila. U žádného vzorku tenké vrstvy bimetalového Fe-Cu šťavelanu (AA.19, AA.20, AA.21, AA.26, AA.27, AA.29) tedy nebyl dle očekávání pozorován exoeфекt.

Teplotní průběhy vzorků bimetalového Fe-Cu šťavelanu o hmotnosti 0,5 g (vysoká vrstva) uvádíme v grafu na obrázku 27.

I zde jsou všechny teplotní průběhy z důvodu, že pec neměla vždy stejnou počáteční teplotu, uvedeny od 100 °C a tato hodnota je brána jako počáteční. Ze záznamu teplotního průběhu je patrné, že stejně jako u tenkých vrstev došlo nejprve k pozvolnému prohřívání vzorku. U vzorku AA.30 žíhaného při 250 °C došlo při teplotě 190 °C ke změně trendu křivky teplotního průběhu. Stejně tak i u vzorku AA.28 žíhaného na teplotu 275 °C došlo ke změně trendu při teplotě 220 °C. Pro tuto změnu teplotního trendu se nepodařilo najít vysvětlení.

Při dosažení teploty kolem 240 °C došlo u všech vzorků k samovolnému prudkému nárůstu teploty – exoeфекtu. Ten trval přibližně 5 minut, během kterých se po dovršení maximální hodnoty teplota znovu snížila a vzorek se dále prohříval na teplotu žíhání, na kterou byla pec nastavena, až došlo k jejímu ustálení. U nižších



Obrázek 27: Teplotní průběhy vzorků bimetalového Fe-Cu šťavelanu o hmotnosti 0,5 g během žihání na danou teplotu, ta je uvedena u popisku jednotlivých vzorků

teplot žihání byla ustálená teplota vzorku nižší než požadovaná.

Ze záznamů je také pozorovatelné, že exoeфекt nastane dříve, čím vyšší byla teplota žihání. Tento trend pozorovali také v [36].

Po ukončení měření byla pec vypnuta, vzorek se nechal samovolně zchladnout a po vyjmutí z pece byl znovu zfotodokumentován. Fotografie vzorků bimetalového Fe-Cu šťavelanu s pozorovaným exoeфекtem jsou uvedeny v příloze 3.

6.3 Charakterizace produktů termické dekompozice Fe-Cu bimetalového štavelanu

V této kapitole jsou uvedeny výsledky charakterizace žíhaných vzorků bimetalového Fe-Cu štavelanu pomocí rentgenové práškové difrakce, skenovací elektronové mikroskopie a přidružené energiově disperzní spektrometrie, specifické plochy povrchu a Mössbauerovy spektroskopie.

6.3.1 Rentgenová prášková difrakce

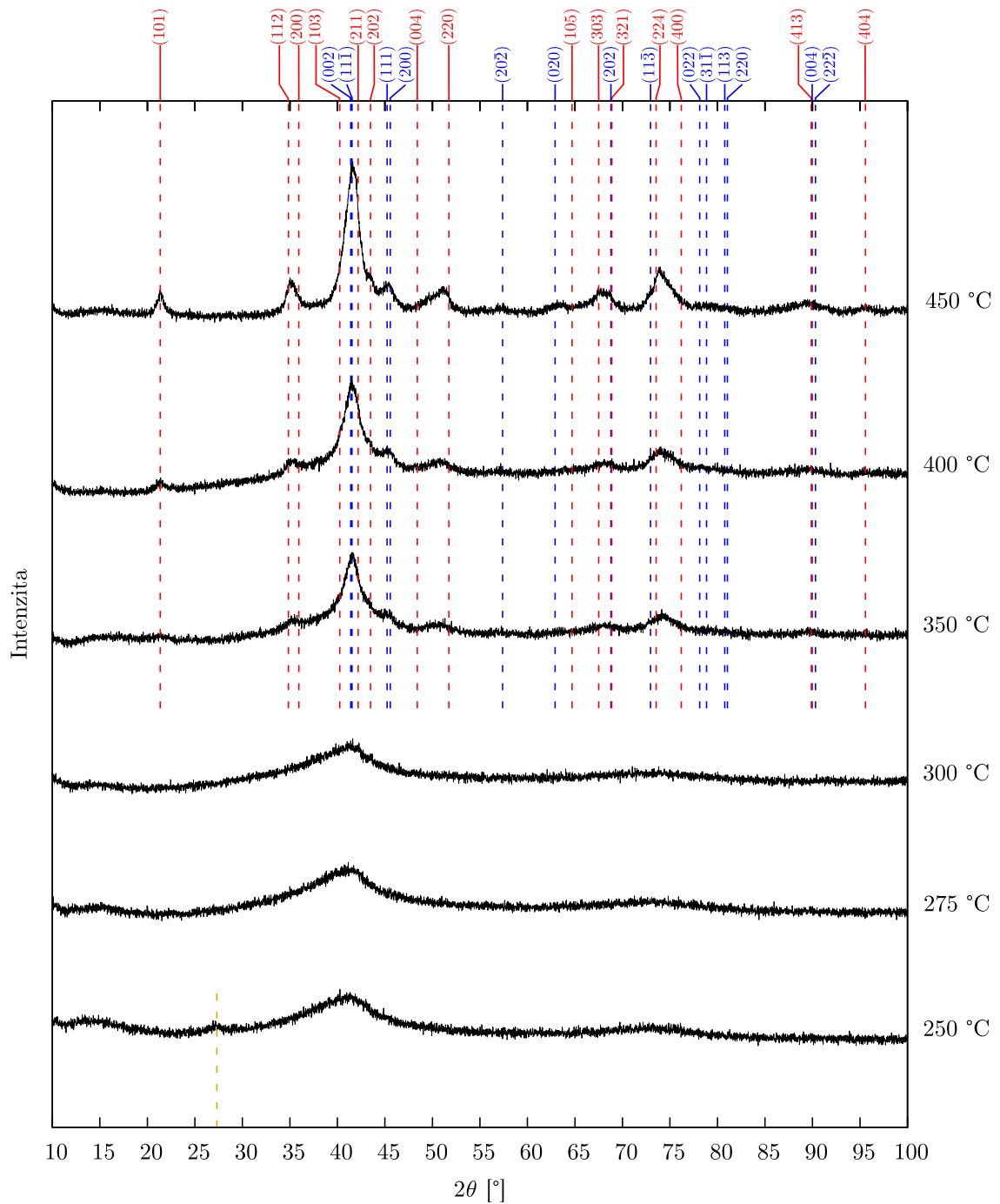
Měření difrakčních záznamů pomocí XRD probíhalo u všech vzorků vždy po dobu 3 hodin. Bylo provedeno jejich kvalitativní vyhodnocení.

Difrakční záznamy v rozsahu $10\text{--}100^\circ$ žíhaných vzorků bimetalového Fe-Cu štavelanu, kdy během žíhání nebyl pozorován exoeфекt, jsou uvedeny v grafu na obrázku 28. V grafu lze vidět, že se zvyšující se úrovní teploty žíhání došlo ve vzorcích ke zvýšení úrovně krystalizace. To je patrné z postupného zužování difrakčních čar. V difrakčním záznamu vzorku AA_19 žíhaného na nejnižší teplotu, tedy 250°C , je patrný malý pík přibližně na hodnotě 27° (v grafu označený svislou žlutou přerušovanou čarou). Jedná se s nejvyšší pravděpodobností o pozůstatek dehydratované formy bimetalového štavelanu Fe-Cu před rozpadem.[30]

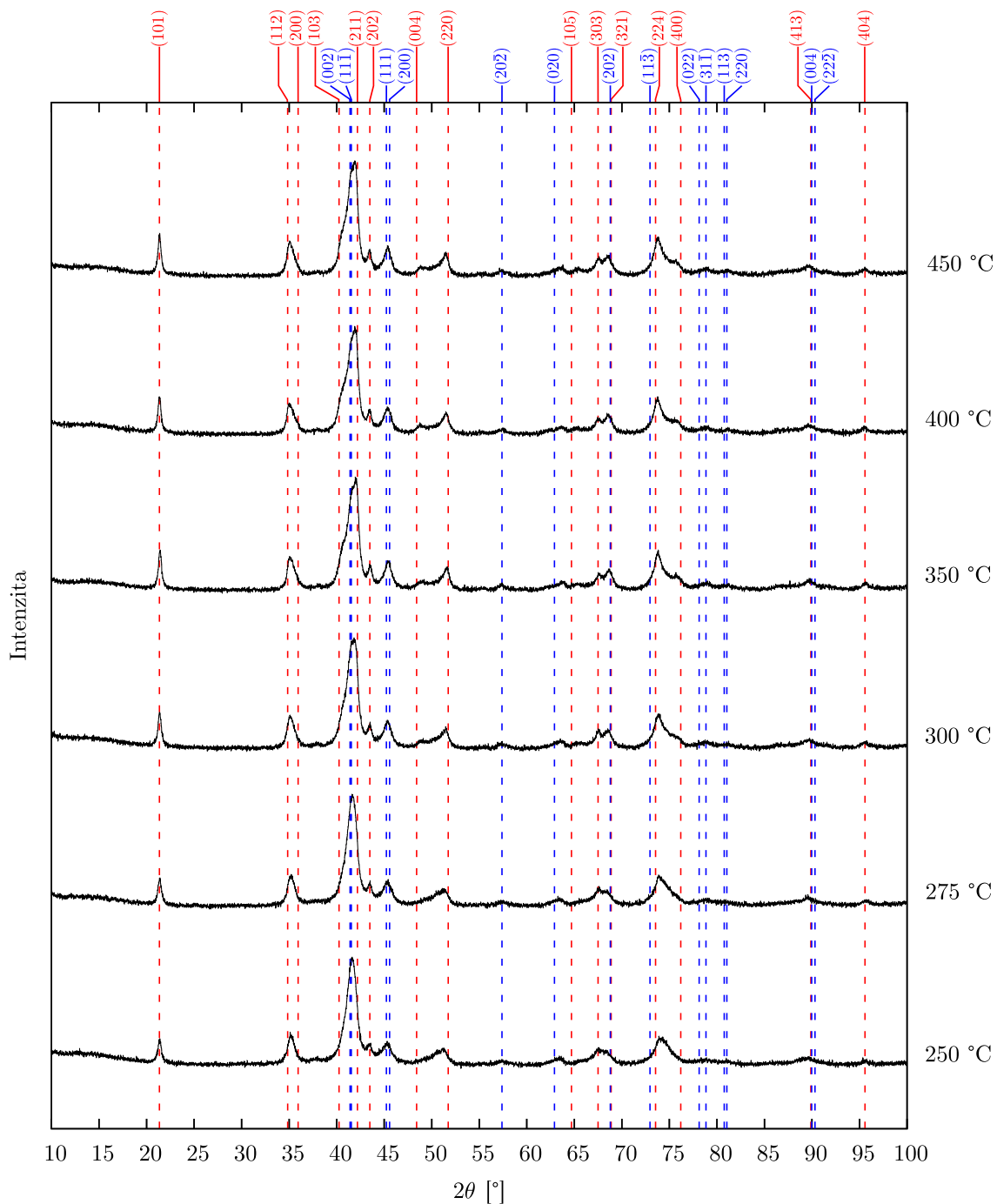
Od teploty žíhání 350°C dochází k formování difrakčních čar. V grafu jsou polohy nejvýraznějších píků označeny vertikálními přerušovanými čarami, červeně pro tetragonální formu CuFe_2O_4 a modře pro CuO .

Pro druhý případ, kdy byl během žíhání pozorován exoeфекt, jsou difrakční záznamy vzorků v rozsahu $10\text{--}100^\circ$ uvedeny v grafu na obrázku 29. Pozice nejintenzivnějších čar jsou označeny svislými přerušovanými čarami s popiskem odpovídající krystalografické roviny.

U obou sérií vzorků byl výsledným produktem t- CuFe_2O_4 (tetragonální) a CuO .



Obrázek 28: Difrakční záznamy vzorků bez pozorování exoefektu během žíhání (AA_19, AA_20, AA_21, AA_26, AA_27, AA_29). Vertikální linie označují polohy difrakčních píků odpovídajících $t\text{-CuFe}_2\text{O}_4$ (červená, podle [35]) a CuO (modrá, podle [56]), žlutá linie označuje bezvodou formu prekursoru (podle [30])

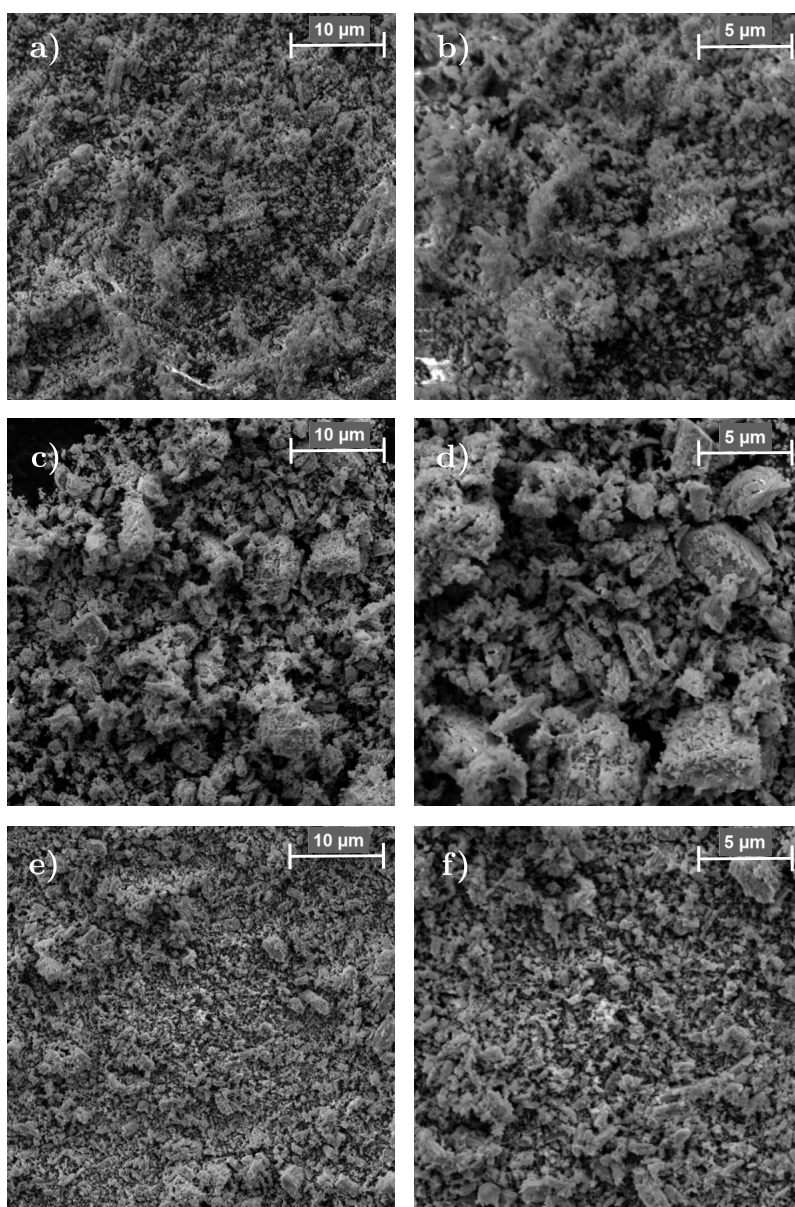


Obrázek 29: Difrakční záznamy vzorků s pozorovaným exoeffektem během žíhání (AA_22, AA_23, AA_24, AA_25, AA_28, AA_30). Vertikální linie označují polohy difrakčních píků odpovídajících t-CuFe₂O₄ (červená, podle [35]) a CuO (modrá, podle [56])

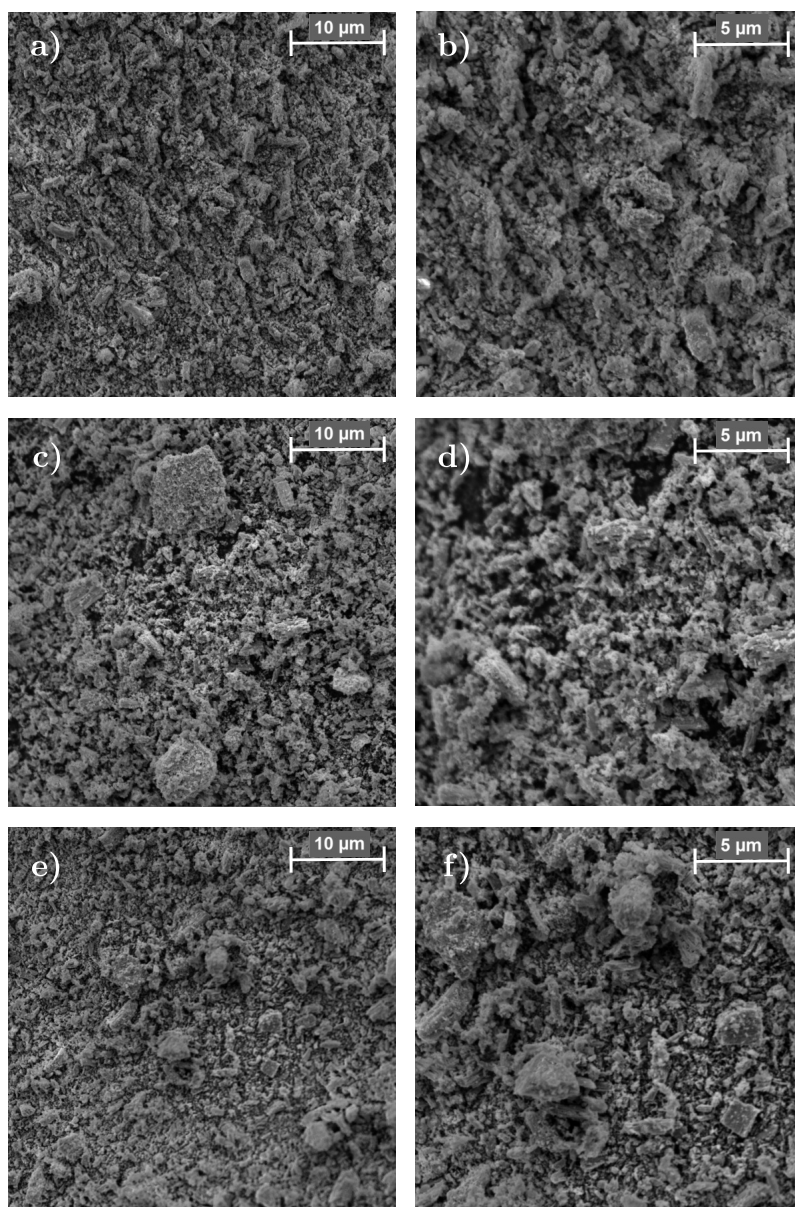
6.3.2 Skenovací elektronová mikroskopie

Pomocí skenovacího elektronového mikroskopu byly pořízeny snímky vzorků bez pozorovaného exoejektu (obrázek 30) a s jeho pozorováním (obrázek 31), které byly žíhány na teplotu 250 °C (AA_19, AA_30), 350 °C (AA_21, AA_23) a 450 °C (AA_27, AA_25). Žádné zásadní změny v morfologii v závislosti na teplotě žíhání nebo vlivem exoejektu nebyly pozorovány.

Při porovnání snímků po žíhání se snímky prekurzoru (viz obrázek 14 v části 4.3.4) není pozorovatelná žádná změna. Vzniklé oxidy přejímají vnější tvar štave-lanových prekurzorů.



Obrázek 30: SEM snímky vzorků AA_19 (a, b), AA_21 (c, d) a AA_27 (e, f), u kterých nebyl pozorován exoejekt, pro zvětšení 10 000krát a 20 000krát



Obrázek 31: SEM snímky vzorků AA_30 (a, b), AA_23 (c, d) a AA_25 (e, f), u kterých byl pozorován exoeffekt, pro zvětšení 10 000krát a 20 000krát

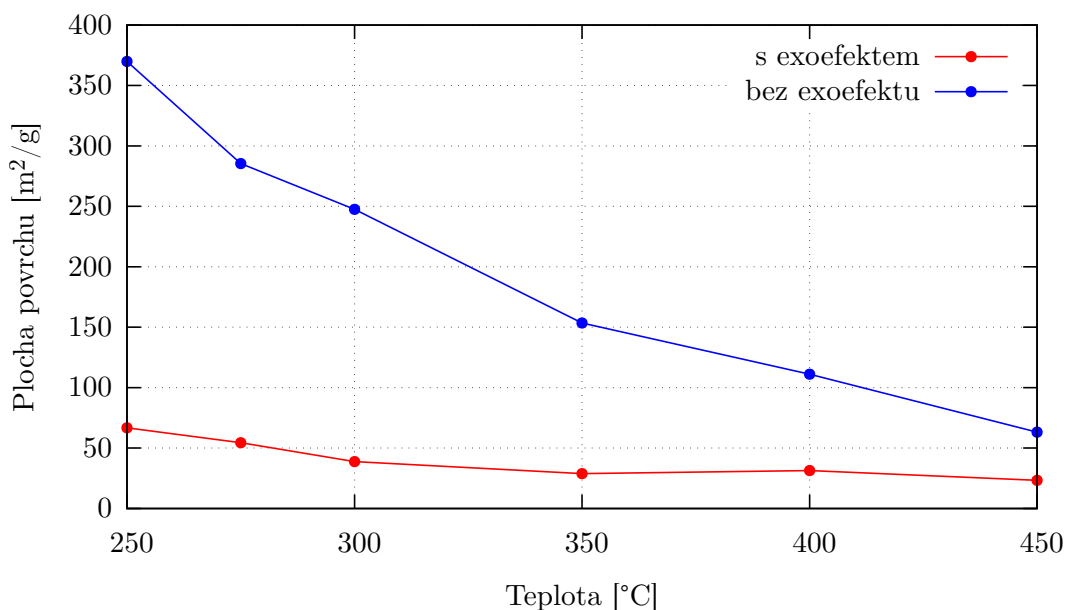
6.3.3 Specifická plocha povrchu (metoda BET)

Specifická plocha povrchu byla určena metodou BET. Byly změřeny N_2 adsorpční a desorpční izotermy při 77 K pro vzorky AA_19 až AA_30. Všechny změřené izotermy jsou uvedeny v příloze 4. U grafů izoterm je vždy přiložen i vícebodový BET graf, ze kterého byla určena specifická plocha povrchu vzorku.

Hodnoty specifické plochy povrchu v závislosti na teplotě žíhání vzorku jsou uvedeny v grafu na obrázku 32. Pro vzorky, u kterých neproběhl exoeffekt, je patrné, že dosahují vyšší plochy povrchu, která s vyšší teplotou žíhání klesá. Vzorky s pozorovatelným exoeffektem vykazují nižší plochu povrchu. V grafu je vidět, že vzorek AA_30, který byl žíhán na teplotu 250 °C s pozorovatelným exoeffektem,

vykazuje přibližně stejnou hodnotu specifické plochy povrchu jako vzorek AA_27, který byl žíhán na 450 °C a exoeffekt u něj pozorován nebyl.

Vzorek AA_24 (s pozorovaným exoeffektem, žíháný na 400 °C) mírně vybočuje z trendu klesající plochy povrchu v závislosti na rostoucí teplotě žíhání. To bylo pravděpodobně způsobeno tím, že jako jediný byl omylem připraven v žíhací lodičce o 1 mm menší hloubce a vnitřní šířce než lodička použitá u ostatních vzorků. Podobný efekt byl pozorován i ve výsledcích měření pomocí Mössbauerovy spektroskopie.



Obrázek 32: Graf naměřených hodnot specifické plochy povrchu v závislosti na teplotě žíhání

U vzorků AA_19, AA_29, AA_20, AA_21 a AA_26 (bez exoeffektu) odpovídá průběh izotermy kombinaci typu IVa a IVb. Ten je příznačný pro mezoporézní materiály. Izoterma vzorku AA_27 odpovídá typu IV s rozvinutou mezoporézní sítí.

Pro vzorky AA_30, AA_28, AA_22, AA_23, AA_24 a AA_25, tedy s pozorovaným exoeffektem, izoterma odpovídá také typu IVa, přičemž hysterezní křivka odpovídá typu H3, který je typický pro agregáty plochých (destičkovitých) částic nebo také pro případy, kdy síť póru je složena z makropórů, které nebyly úplně vyplněny adsorbátem.

U všech vzorků vzhledem k jejich struktuře ale nelze mluvit o pórech v pravém slova smyslu, ale o síti mezičásticových prostor, který plní jejich roli.

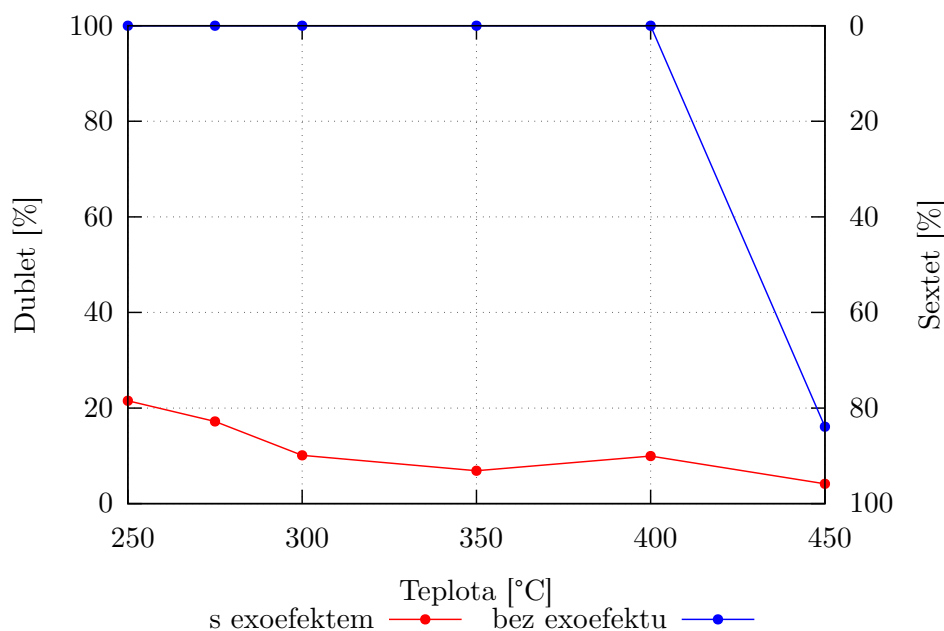
6.3.4 Mössbauerova spektroskopie

Všechny vzorky připravené žíháním bimetalového šťavelanu Fe-Cu byly charakterizovány měřením za pokojové teploty pomocí Mössbauerova spektrometru.

Jednotlivá spektra včetně fitů jsou uvedena v příloze 5. Z nich bylo softwarem MossWinn určeno i procentuální zastoupení komponent a hyperjemné parametry. Ty jsou uvedeny v tabulce 6.

Všechny připravené vzorky ve svém spektru obsahují dubletovou komponentu, viz obrázek 33. Na základě hodnoty izomerního posuvu, která se pohybuje v intervalu 0,30 až 0,34 mm/s, je patrné, že se jedná o superparamagnetické železo v oxidačním stavu Fe^{3+} . Se zvyšující se teplotou žíhání roste procentuální zastoupení sextetových komponent a klesá zastoupení dubletové komponenty, jak je ukázáno v grafu na obrázku 33, zobrazujícím procentuální zastoupení komponent v závislosti na teplotě žíhání.

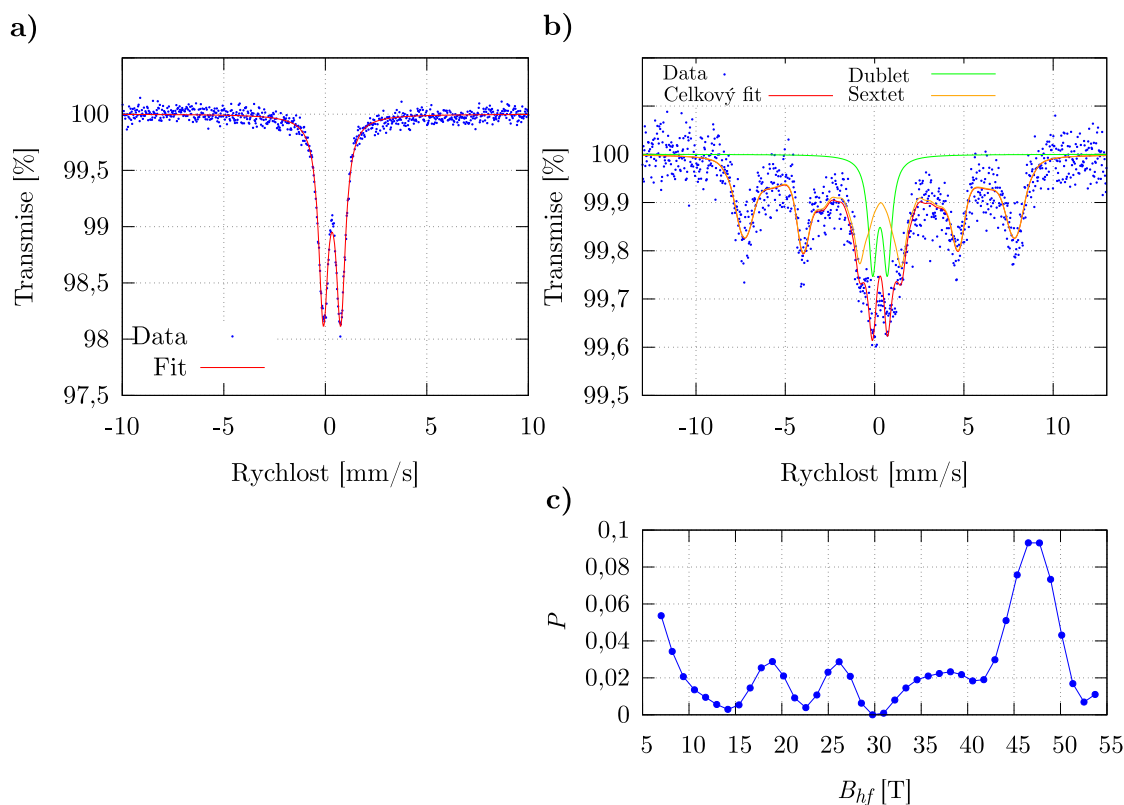
Stejně jako u měření plochy povrchu i zde lze pozorovat vybočení vzorku AA_24 (s pozorovaným exoeffektem, žíhaný na 400 °C) z trendu, kdy procentuální zastoupení dubletové komponenty v jeho spektru je vyšší než u předchozího vzorku žíhaného na 350 °C s pozorovaným exoeffektem.



Obrázek 33: Graf zastoupení komponent v mössbauerovském spektru v závislosti na teplotě žíhání vzorku

Ve spektrech vzorků, kde nebyl pozorován exoeffekt, se pro nižší teploty žíhání vyskytuje pouze dubletová komponenta. Například spektrum vzorku AA_19 žíhaného při 250 °C (nejnižší teplota), které je zobrazeno na obrázku 34 a), obsahuje jednu dubletovou komponentu. Stejně tak je tomu i u vzorků AA_29, AA_20, AA_21 a AA_26. Teprve při teplotě 450 °C se začíná formovat i sextetová komponenta, viz spektrum b) na obrázku 34. Nejedná se o plně zformovaný sextet, pro jeho vyhodnocení bylo proto využito distribuce hyperjemného magnetického pole.

Naopak ve spektrech vzorků, kde byl pozorován exoeffekt, jsou již při teplotě

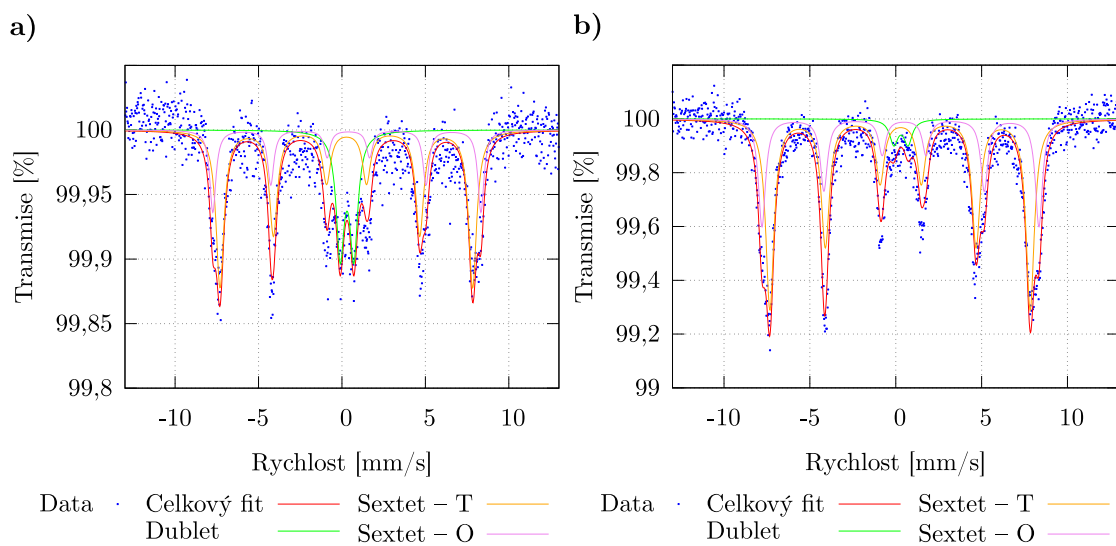


Obrázek 34: Transmisní Mössbauerovo spektrum vzorku bez pozorovaného exoejektu s označením a) AA_19 žíhaného při 250 °C, b) AA_27 žíhaného při 450 °C včetně c) příslušné distribuce hyperjenného magnetického pole

250 °C patrné dvě sextetové komponenty (viz spektrum a) na obrázku 35), které odpovídají feritu mědnatému.[57] Na obrázku 35 b) je uvedeno spektrum vzorku žíhaného při nejvyšší teplotě 450 °C s pozorovaným exoejektem, kde je patrný úbytek dubletové komponenty na úkor sextetových.

Sextetové komponenty pro pole 47–47,2 T odpovídají tetraedrickému feritu mědnatému v T-pozicích (v tabulce 6 označené jako Sextet – T) a pro pole 49,9–51,2 T odpovídají oktaedrickému feritu mědnatému v O-pozicích (v tabulce 6 jako Sextet – O).

Hyperjenné parametry všech vzorků se od sebe příliš neliší.



Obrázek 35: Transmisní Mössbauerovo spektrum vzorku s pozorovaným exoeffektem s označením a) AA_30 žíhaného při 250 °C, b) AA_25 žíhaného při 450 °C

Tabulka 6: Hyperjemné parametry žíhaných vzorků bimetalového šťavelanu Fe-Cu; δ značí izomerní posun, d šířku čáry a B_{hf} je hyperjemné magnetické pole; f -faktor byl považován roven 1 pro všechny fáze

Vzorek	Teplota žíhání [°C]	Komponenta	Zastoupení %	δ $\pm 0,01$ [mm/s]	ΔE_Q $\pm 0,01$ [mm/s]	d $\pm 0,01$ [mm/s]	B_{hf} $\pm 0,3$ [T]
Vzorky bez pozorovaného exoejektu:							
AA19	250	Dublet	100	0,33	0,85	0,57	–
AA29	275	Dublet	100	0,33	0,87	0,55	–
AA20	300	Dublet	100	0,34	0,93	0,58	–
AA21	350	Dublet	100	0,33	0,84	0,58	–
AA26	400	Dublet	100	0,34	0,86	0,58	–
AA27	450	Dublet	16	0,30*	0,83*	0,58	
		Sextet	84	0,32	–0,07	0,58	35,2**
Vzorky s pozorovaným exoejektu:							
AA30	250	Dublet	22	0,30	0,82	0,58	–
		Sextet – T	56	0,27	–0,01	0,58	47,0
		Sextet – O	22	0,34	–0,09	0,44	49,9
AA28	275	Dublet	17	0,30*	0,83*	0,58	–
		Sextet – T	58	0,28	–0,02	0,58	47,1
		Sextet – O	24	0,38	–0,10	0,44	50,0
AA22	300	Dublet	10	0,30*	0,83*	0,58	–
		Sextet – T	60	0,26	–0,05	0,58	47,2
		Sextet – O	30	0,34	–0,19	0,46	50,2
AA23	350	Dublet	7	0,30*	0,83*	0,58	–
		Sextet – T	58	0,27	–0,03	0,56	47,2
		Sextet – O	35	0,39	–0,23	0,49	50,1
AA24	400	Dublet	12	0,30*	0,83*	0,58	–
		Sextet – T	62	0,26	–0,03	0,58	47,1
		Sextet – O	25	0,36	–0,21	0,38	50,1
AA25	450	Dublet	4	0,30*	0,83*	0,58	–
		Sextet – T	64	0,27	–0,04	0,58	47,1
		Sextet – O	31	0,38	–0,21	0,50	50,1

* hodnota byla zafixována

** střední hodnota hyperjemného pole

Závěr

V rámci předložené diplomové práce byla realizována a popsána příprava feritu mědnatého pomocí termicky indukované dekompozice bimetalového Fe-Cu šťavelanu s využitím exoejektu. Při tomto jevu dochází během žíhání prekurzoru k dočasnému zvýšení jeho teploty v důsledku nadkritické hmotnosti vzorku, kdy kyslík z okolní atmosféry během dekompozice nemá přístup do celého objemu vzorku. Tento jev může zásadně ovlivnit výsledné složení produktů dekompozice.

Úvodní teoretická část práce přibližuje problematiku termické dekompozice šťavelanů a věnuje se popisu struktury jejich hlavních produktů. Během termicky indukované dekompozice dochází nejprve k dehydrataci, při vyšší teplotě dochází k tepelnému rozkladu. Průběh rozpadu závisí nejen na složení daného šťavelanu, ale obecně i na zvolených podmínkách reakce. V této části je popsán i jev dočasného zvýšení teploty, tzv. exoejekt, který může během dekompozice nastat, pokud hmotnost vzorku přesáhne hodnotu kritické hmotnosti. Dále jsou zde shrnuty dosavadní výsledky pozorování a využití exoejektu při rozpadu šťavelanů.

Experimentální část se nejprve věnuje přípravě prekurzorů koprecipitační metodou (bimetalového Fe-Cu šťavelanu) a jeho následné charakterizaci pomocí EDS a XRD pro ověření úspěšnosti koprecipitace. Z připravených vzorků byly vyřazeny ty, u kterých koprecipitace nebyla zcela úspěšná a kromě bimetalového šťavelanu vznikl i jednoduchý šťavelan mědi. Vzorky byly poté smíchány a bylo změřeno jejich mössbauerovské spektrum a pořízeny snímky pomocí SEM.

Dále navazuje popis přípravy experimentálního uspořádání, které zahrnovalo konstrukci měřicí aparatury, testování měření teploty termočlánky a přípravu vzorků pro případ, kdy nenastane exoejekt (tenká vrstva vzorku pro rychlý a rovnoměrný přístup kyslíku do celého jeho objemu) a kdy nastane (tlustá vrstva vzorku, kdy kyslík má přístup jen do povrchové vrstvy).

Nejprve bylo provedeno měření teploty vzorku šťavelanu železnatého během termické dekompozice za účelem ověření vhodných podmínek pro vznik exoejektu a jeho sledování. Po nalezení vhodných podmínek bylo provedeno úspěšné měření teploty vzorku v průběhu termické dekompozice pro případ s exoejektem a bez něj. Následovalo analogické měření teplotních průběhů vzorků bimetalového Fe-Cu šťavelanu. Byla provedena série měření pro teploty žíhání v intervalu 250 °C až 450 °C. Vzorky byly po žíhání zcharakterizovány pomocí XRD, SEM, BET a MS.

Výsledky práce ukazují, že využití exoejektu nemá vliv na výsledné fázové složení vzorku. Obě série vzorků po žíhání shodně obsahovaly CuFe_2O_4 a malé množství CuO. Přítomnost CuO byla možná způsobena nadbytkem Cu v prekurzoru. Exoejekt se ovšem zásadním způsobem projevil v krystalinitě připravované materiálu a velikosti BET plochy povrchu, které ve skutečnosti odráží velikost částic feritu. Tu se nepodařilo naměřit, jelikož snímky SEM ukazují pouze morfologii schránek, které jsou shodné s prekurzorem. Rozdílnou krystalinitu indikují i výsledky Mössbauerovy spektroskopie, kdy je pozorováno postupné magnetické

uspořádávání, tj. přechod od dubletu k sextetům.

Je tedy patrné, že při žíhání na 250 °C s exoeffektem lze dosáhnout obdobného výsledku jako při 450 °C bez exoeffektu. K použití exoeffektu tak musí být přistupováno s ohledem na cílovou aplikaci.

Všechny stanovené cíle práce byly splněny.

Reference

- [1] PUBCHEM. *Oxalate*. Online. ©2024 Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Oxalate> [cit. 2024-04-24].
- [2] BARAN, Enrique J. Natural iron oxalates and their analogous synthetic counterparts: A review. *Geochemistry*, 2016, 76.3: 449-460.
- [3] KRISHNAMURTY, Kotra V.; HARRIS, Gordon M. The Chemistry of the Metal Oxalato Complexes. *Chemical Reviews*, 1961, 61.3: 213-246.
- [4] SCHUELE, William J. Preparation of fine particles from bi-metal oxalates. *The Journal of Physical Chemistry*, 1959, 63.1: 83-86.
- [5] DIODATI, Stefano, et al. Coprecipitation of Oxalates: An Easy and Reproducible Wet-Chemistry Synthesis Route for Transition-Metal Ferrites. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2014, 2014.5: 875-887.
- [6] STRUNZ, Hugo; NICKEL, Ernest H. Strunz mineralogical tables. *Chemical-Structural Mineral Classification System*, 2001, 9.
- [7] FRANCESCHI, Vincent R.; NAKATA, Paul A. Calcium oxalate in plants: formation and function. *Annu. Rev. Plant Biol.*, 2005, 56: 41-71.
- [8] PRASAD, Rajendra; SHIVAY, Yashbir Singh. Oxalic acid/oxalates in plants: from self-defence to phytoremediation. *Current science*, 2017, 1665-1667.
- [9] BARAN, Enrique J.; MONJE, Paula V. Oxalate biominerals. *Biomineralization: From nature to application*, 2008, 4: 219-254.
- [10] JACOBSEN, Dag, et al. Ethylene glycol intoxication: evaluation of kinetics and crystalluria. *The American journal of medicine*, 1988, 84.1: 145-152.
- [11] ANDRE, Angermann; JÖRG, Töpfer. Synthesis of magnetite nanoparticles by thermal decomposition of ferrous oxalate dihydrate. *Journal of Materials Science*, 2008, 43.15: 5123-5130.
- [12] NOZAWA, Ryosuke, et al. Size-tunable synthesis of iron oxide nanocrystals by continuous seed-mediated growth: role of alkylamine species in the stepwise thermal decomposition of iron (ii) oxalate. *Dalton Transactions*, 2021, 50.44: 16021-16029.
- [13] SUN, Yong-Gang, et al. Controlling the reaction of nanoparticles for hollow metal oxide nanostructures. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140.29: 9070-9073.

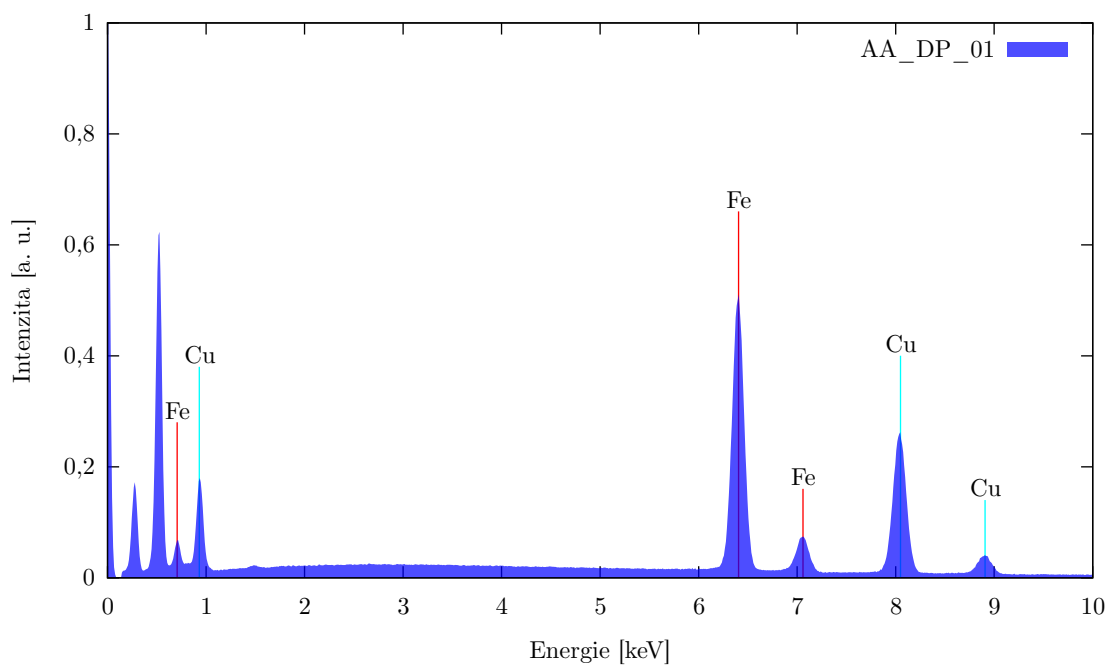
- [14] CONG, C. J., et al. Synthesis, structure and ferromagnetic properties of Ni-doped ZnO nanoparticles. *Solid State Communications*, 2006, 138.10-11: 511-515.
- [15] JAVIDAN, Abdollah; RAFIZADEH, Somayeh; HOSSEINPOUR-MASHKANI, S. Mostafa. Strontium ferrite nanoparticle study: thermal decomposition synthesis, characterization, and optical and magnetic properties. *Materials science in semiconductor processing*, 2014, 27: 468-473.
- [16] NAGASE, Kenzo; SATO, Katsuya; TANAKA, Nobuyuki. Thermal dehydration and decomposition reactions of bivalent metal oxalates in the solid state. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1975, 48.2: 439-442.
- [17] DOLLIMORE, D.; NICHOLSON, D. 179. The thermal decomposition of oxalates. Part I. The variation of surface area with the temperature of treatment in air. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 1962, 960-965.
- [18] DIAZ-GUEMES, M. I.; BHATTI, A. S.; DOLLIMORE, D. The thermal decomposition of oxalates: Part 22. The preparation and thermal decomposition of some oxy tungsten (VI) oxalates. *Thermochimica acta*, 1987, 111: 275-282.
- [19] CORNELL, Rochelle M., et al. *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences, and uses*. Weinheim: Wiley-vch, 2003. ISBN 9783527302741
- [20] KOPP, Josef, et al. Preparation of Magnetite by Thermally Induced Decomposition of Ferrous Oxalate Dihydrate in the Combined Atmosphere. *Acta Chimica Slovenica*, 2019, 66.2.
- [21] HEMATIT (KREVEL). Online. ©2024 Dostupné z: <http://web.natur.cuni.cz/ugmnz/mineral/mineral/hematit.html> [cit. 2024-05-08].
- [22] MOMMA, Koichi; IZUMI, Fujio. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of applied crystallography*, 2011, 44.6: 1272-1276.
- [23] BLAKE, R. L., et al. Refinement of the hematite structure. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 1966, 51.1-2: 123-129.
- [24] DONKOVA, Borjana; MEHANDJIEV, D. Review Thermal – Magnetic investigation of the decomposition of copper oxalate – A precursor for catalysts. *Journal of materials science*, 2005, 40: 3881-3886.
- [25] DOLLIMORE, D.; GRIFFITHS, D. L.; NICHOLSON, D. 488. The thermal decomposition of oxalates. Part II. Thermogravimetric analysis of various oxalates in air and in nitrogen. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 1963, 2617-2623.

- [26] BROADBENT, Derek, et al. Kinetic study on the thermal decomposition of copper (II) oxalate. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1991, 87.1: 161-166.
- [27] ATLAS MINERÁLŮ (VÝUKOVÁ POMŮCKA). *Tenorit*. Online. ©2013 Dostupné z: <https://mineraly.sci.muni.cz/oxidy/tenorit.html> [cit. 2024-05-09].
- [28] TRAN, Thi Ha; NGUYEN, Viet Tuyen. Copper oxide nanomaterials prepared by solution methods, some properties, and potential applications: a brief review. *International scholarly research notices*, 2014, 2014.
- [29] ÅSBRINK, S.; NORRBY, L.-J. A refinement of the crystal structure of copper (II) oxide with a discussion of some exceptional esd's. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 1970, 26.1: 8-15.
- [30] KOPP, Josef, et al. Co-Precipitation of Fe-Cu Bimetal Oxalates in an Aqueous Solution and Their Thermally Induced Decomposition. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2021, 2021.37: 3886-3895.
- [31] VIRK, Hardev Singh; JOTANIA, Rajshree B. *Ferrites and Ceramic Composites*. 2013. ISBN 978-3-03785-731-1
- [32] KÖFERSTEIN, Roberto, et al. Crystallite-growth, phase transition, magnetic properties, and sintering behaviour of nano-CuFe₂O₄ powders prepared by a combustion-like process. *Journal of Solid State Chemistry*, 2014, 213: 57-64.
- [33] DA SILVA, F. Gomes, et al. Structural and magnetic properties of spinel ferrite nanoparticles. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 2019, 19.8: 4888-4902
- [34] VERWEY, E. J.; HAAYMAN, P. W.; ROMELIJN, F. C. Physical properties and cation arrangement of oxides with spinel structures II. Electronic conductivity. *The journal of chemical physics*, 1947, 15.4: 181-187.
- [35] PRINCE, E.; TREUTING, R. G. The structure of tetragonal copper ferrite. *Acta Crystallographica*, 1956, 9.12: 1025-1028.
- [36] HERMANEK, Martin; ZBORIL, Radek. Polymorphous exhibitions of iron (III) oxide during isothermal oxidative decompositions of iron salts: a key role of the powder layer thickness. *Chemistry of Materials*, 2008, 20.16: 5284-5295.
- [37] POPA, M., et al. Study of Fe addition on the thermal decomposition of coprecipitated oxalates for the Bi-based superconductor synthesis. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 2000, 62.3: 633-645.

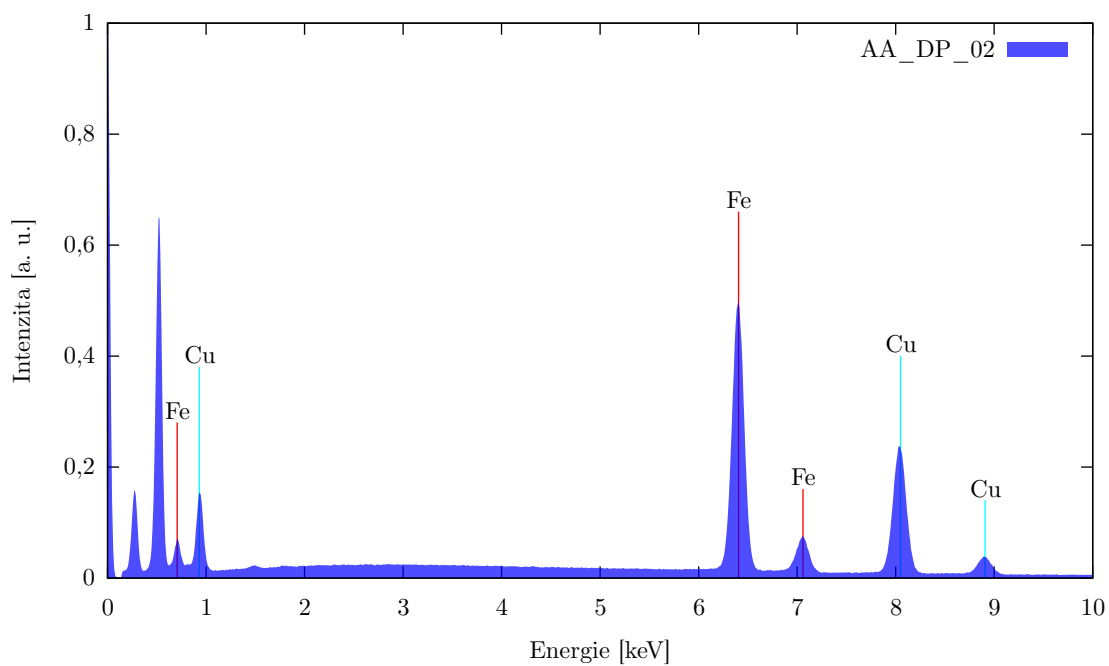
- [38] ZBORIL, R., et al. Structural, magnetic and size transformations induced by isothermal treatment of ferrous oxalate dihydrate in static air conditions. *Physica status solidi (c)*, 2004, 1.12: 3583-3588.
- [39] ZBORIL, Radek, et al. Nanocrystalline iron (III) oxides formed under dynamic heating of ferrous oxalate dihydrate in air. In: *AIP Conference Proceedings*. American Institute of Physics, 2005. p. 257-262.
- [40] GREGOR, Cenek, et al. The effect of surface area and crystal structure on the catalytic efficiency of iron (III) oxide nanoparticles in hydrogen peroxide decomposition. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2010(16), 2343–2351.
- [41] HERMANKOVA, Pavla; HERMANEK, Martin; ZBORIL, Radek. Thermal decomposition of ferric oxalate tetrahydrate in oxidative and inert atmospheres: The role of ferrous oxalate as an intermediate. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2010(7), 1110-1118.
- [42] HU, Ming, et al. Synthesis of superparamagnetic nanoporous iron oxide particles with hollow interiors by using Prussian blue coordination polymers. *Chemistry of Materials*, 2012, 24.14: 2698-2707.
- [43] STEJSKAL, Aleš, et al. A dual Mössbauer spectrometer for material research, coincidence experiments and nuclear quantum optics. *Measurement*, 2023, 215: 112850.
- [44] DEPARTMENT OF EXPERIMENTAL PHYSICS. *Mössbauer spectrometers OLTWINS*. Online. ©2024 Dostupné z: <http://oltwins.upol.cz/> [cit. 2024-03-21].
- [45] PROCHÁZKA, Vít, et al. Autotuning procedure for energy modulation in Mössbauer spectroscopy. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2020, 483: 55-62.
- [46] NOVÁK, P.; PROCHÁZKA, V.; STEJSKAL, A. Universal drive unit for detector velocity modulation in mössbauer spectroscopy. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2022, 1031: 166573.
- [47] KLENCŠÁR, Zoltán; KUZMANN, Ernő; VÉRTES, Attila. User-friendly software for Mössbauer spectrum analysis. *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*, 1996, 210.1: 105-118.
- [48] DESLATTES, R. D., et al. X-ray transition energies database. *NIST Standard Reference Database*, 2005, 128: 10.18434.

- [49] CHILDS, Peter RN; GREENWOOD, J. R.; LONG, C. A. Review of temperature measurement. *Review of scientific instruments*, 2000, 71.8: 2959-2978.
- [50] NIST. *NIST ITS-90 Thermocouple Database*. Online. ©2023 Dostupné z: <https://srdata.nist.gov/its90/main/> [cit. 2024-04-10].
- [51] NATIONAL INSTRUMENTS. *What's Included with the NI USB-TC01*. Online. ©2023 Dostupné z: <https://www.ni.com/en/support/documentation/supplemental/10/what-s-included-with-the-ni-usb-tc01-.html> [cit. 2024-04-11].
- [52] STERLING SENSORS. *Temperature vs. Resistance for Pt100 Sensors (Pt100 Resistance table)*. Online. ©2019 Dostupné z: <https://www.sterlingsensors.co.uk/pt100-resistance-table> [cit. 2023-10-12].
- [53] T&P INSTRUMENTS. *Technical information*. Online. ©2023 Dostupné z: http://www.tnp-instruments.com/sitebuildercontent/sitebuilderfiles/pt100_385c_table.pdf [cit. 2023-10-12].
- [54] VERKON. *Lodička spalovací s ouškem, porcelánová*. Online. ©2024 Dostupné z: <https://www.verkon.cz/lodicka-spalovaci-s-ouskem-porcelanova/> [cit. 2024-04-21].
- [55] VERKON. *Mikrosklo podložní, Marienfeld*. Online. ©2024 Dostupné z: <https://www.verkon.cz/mikrosklo-podlozni-marienfeld/?highlight=s-klo> [cit. 2024-04-22].
- [56] CALOS, N. J.; FORRESTER, J. S.; SCHAFFER, G. B. A crystallographic contribution to the mechanism of a mechanically induced solid state reaction. *Journal of Solid State Chemistry*, 1996, 122.2: 273-280.
- [57] JANICKI, J., et al. Mössbauer study of copper ferrites. *Physica status solidi (a)*, 1982, 72.1: 95-98.

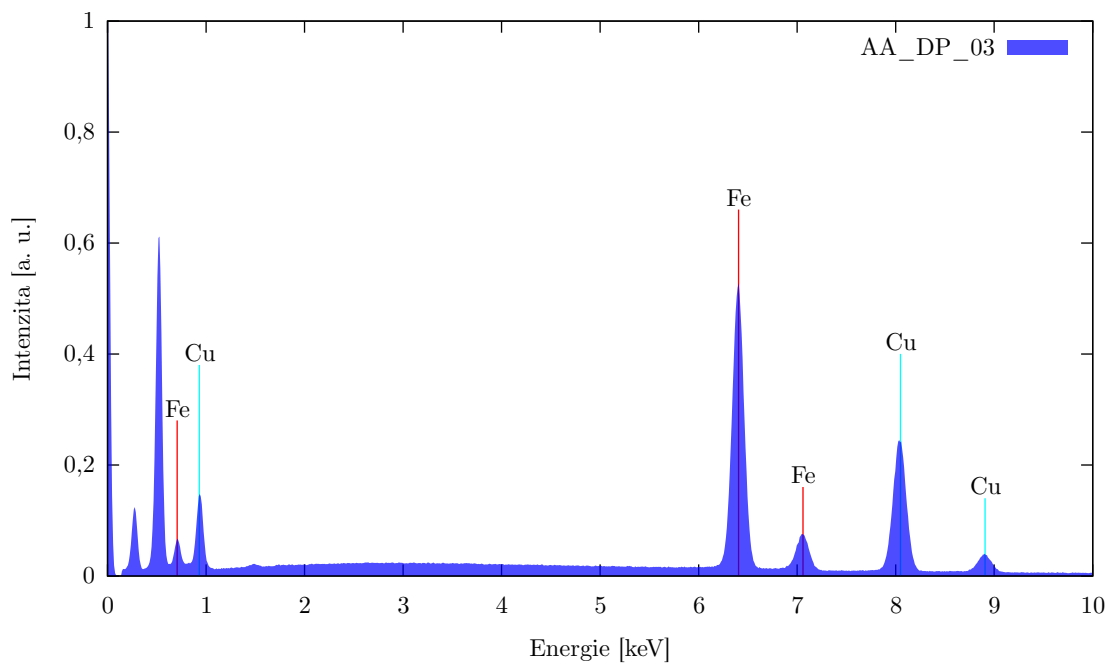
Příloha 1 – EDS spektra vzorků Fe-Cu bimetalového šťavelanu



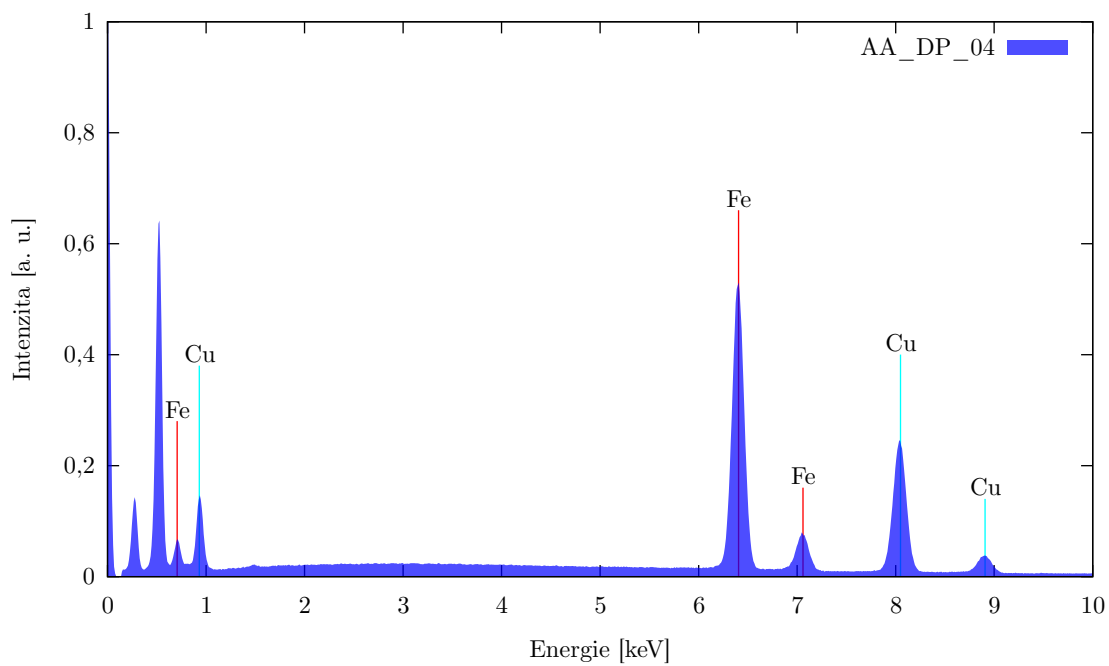
Obrázek P1.1: EDS spektrum vzorku AA_DP_01



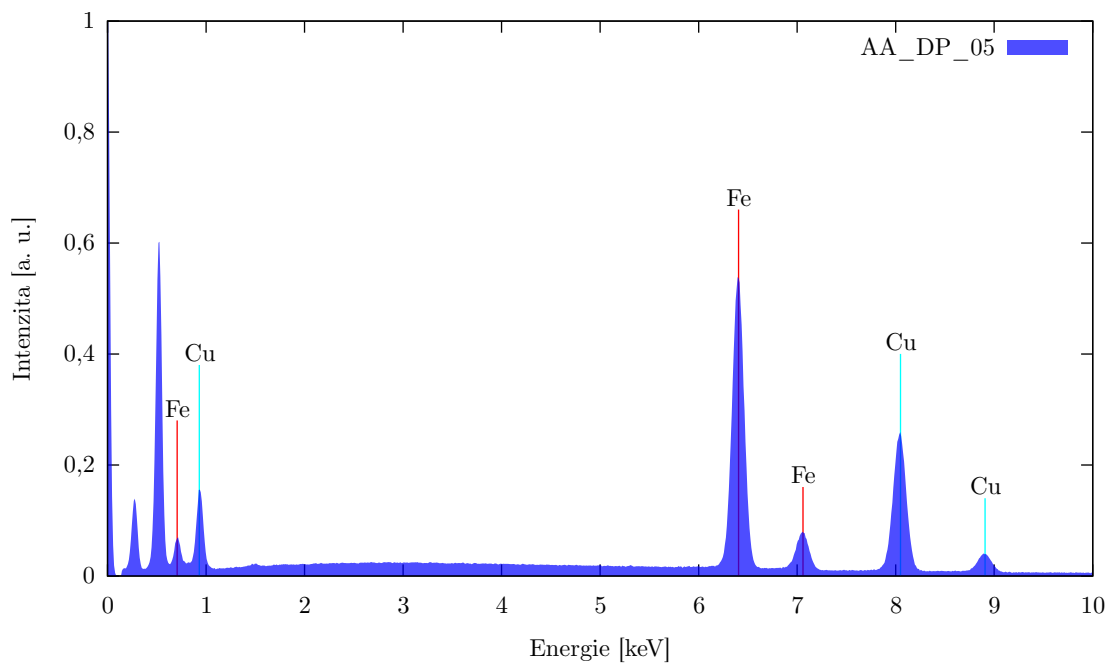
Obrázek P1.2: EDS spektrum vzorku AA_DP_02



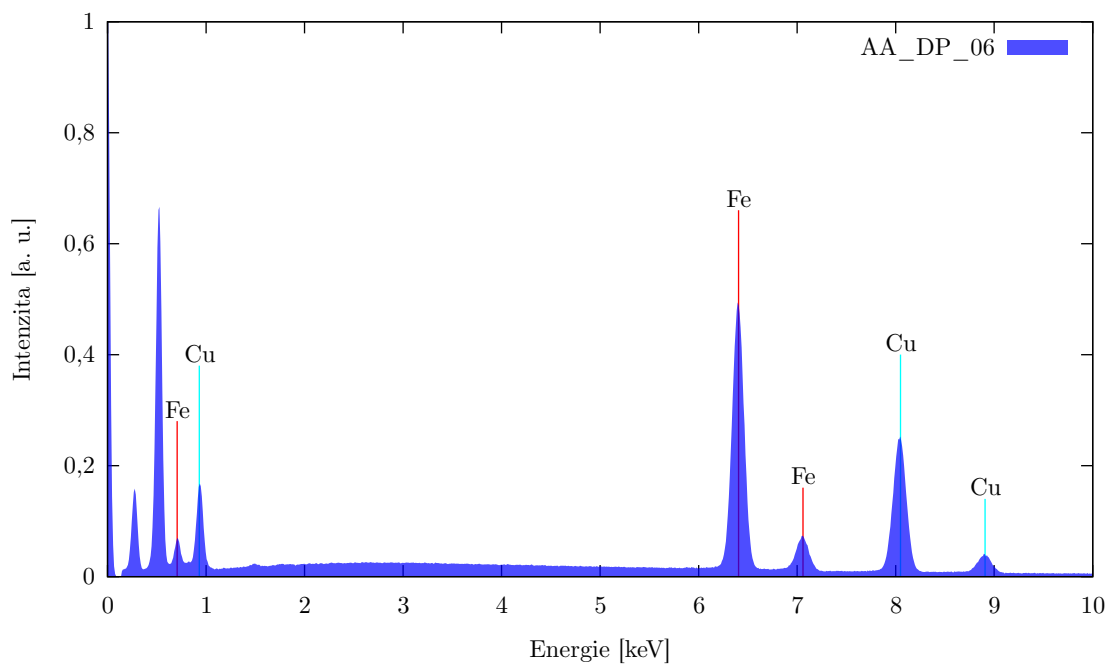
Obrázek P1.3: EDS spektrum vzorku AA_DP_03



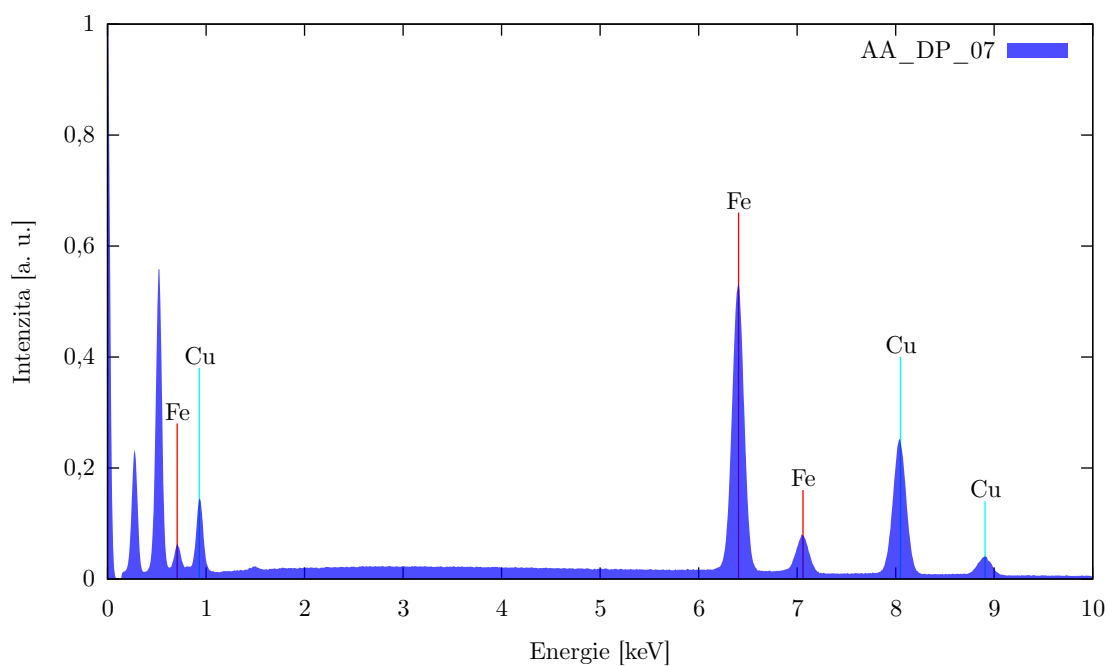
Obrázek P1.4: EDS spektrum vzorku AA_DP_04



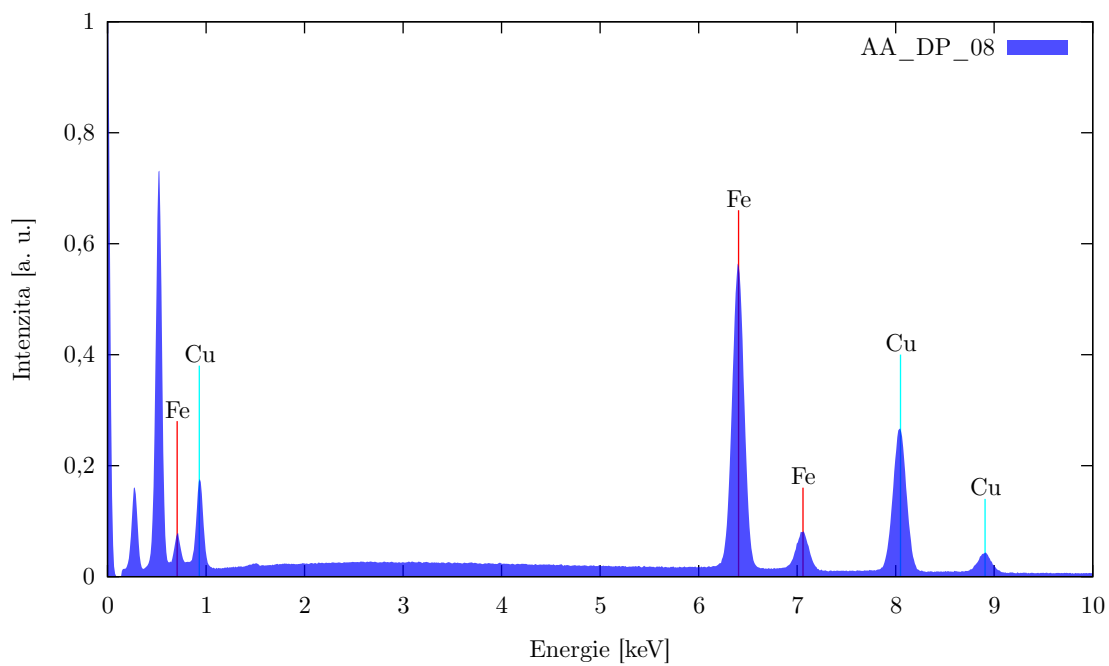
Obrázek P1.5: EDS spektrum vzorku AA_05



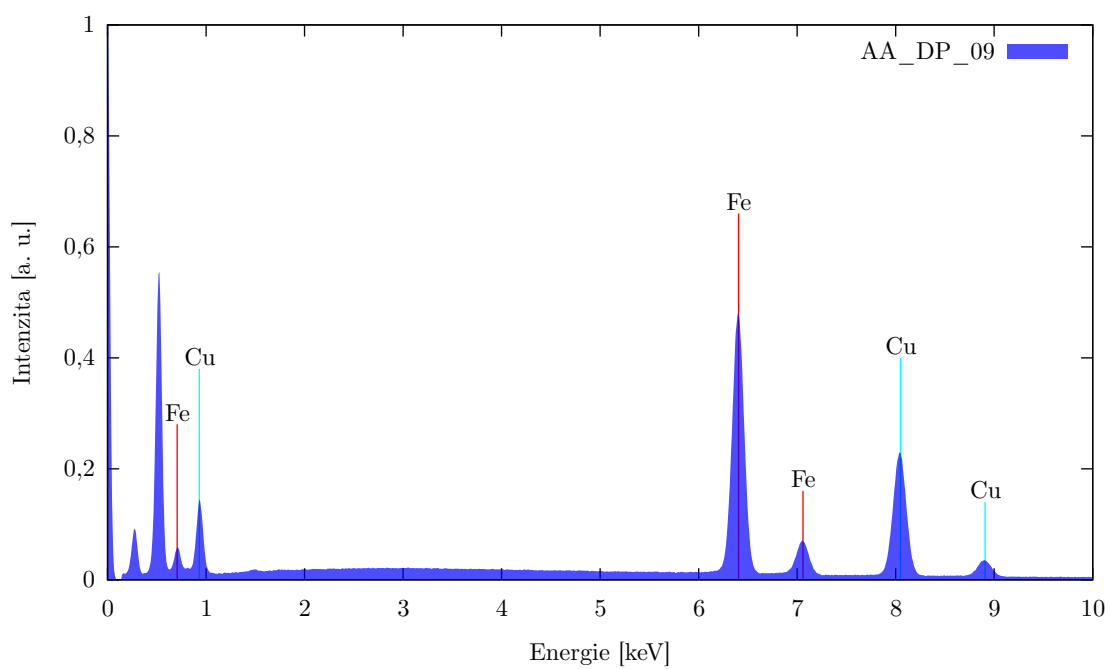
Obrázek P1.6: EDS spektrum vzorku AA_DP_06



Obrázek P1.7: EDS spektrum vzorku AA_DP_07

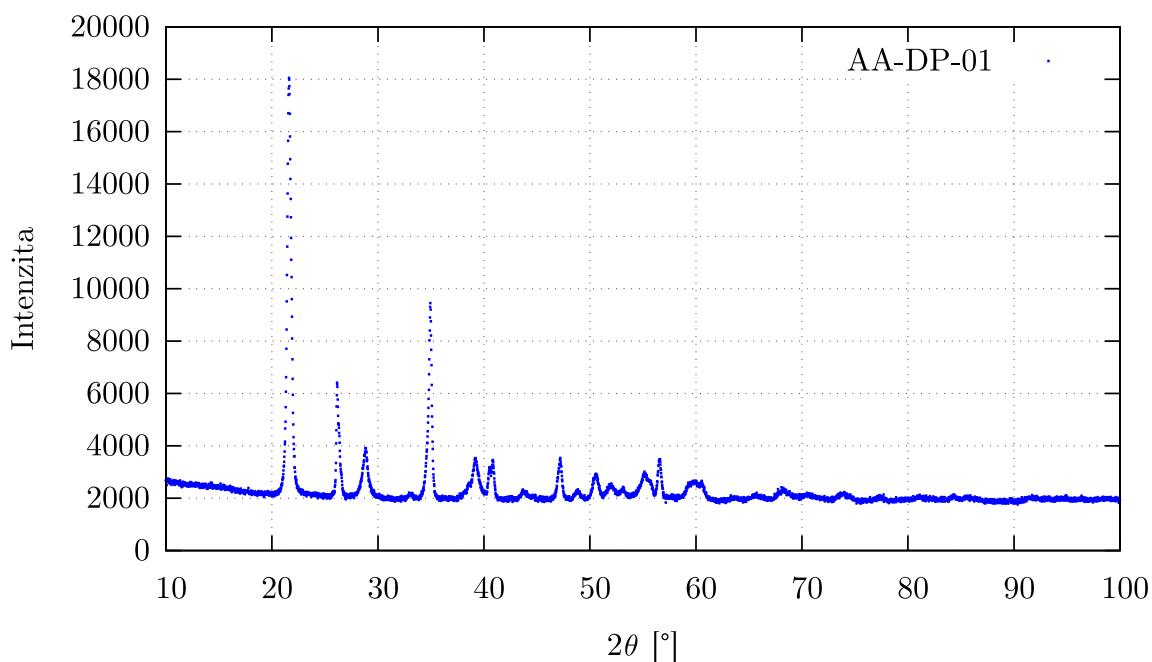


Obrázek P1.8: EDS spektrum vzorku AA_DP_08

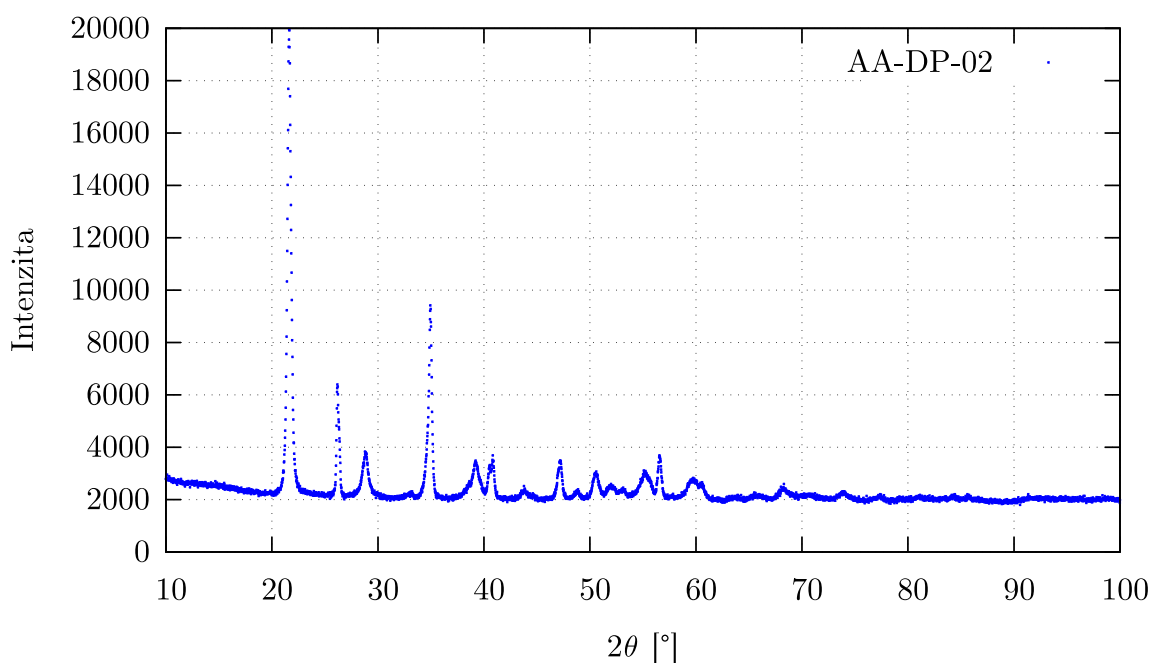


Obrázek P1.9: EDS spektrum vzorku AA_DP_09

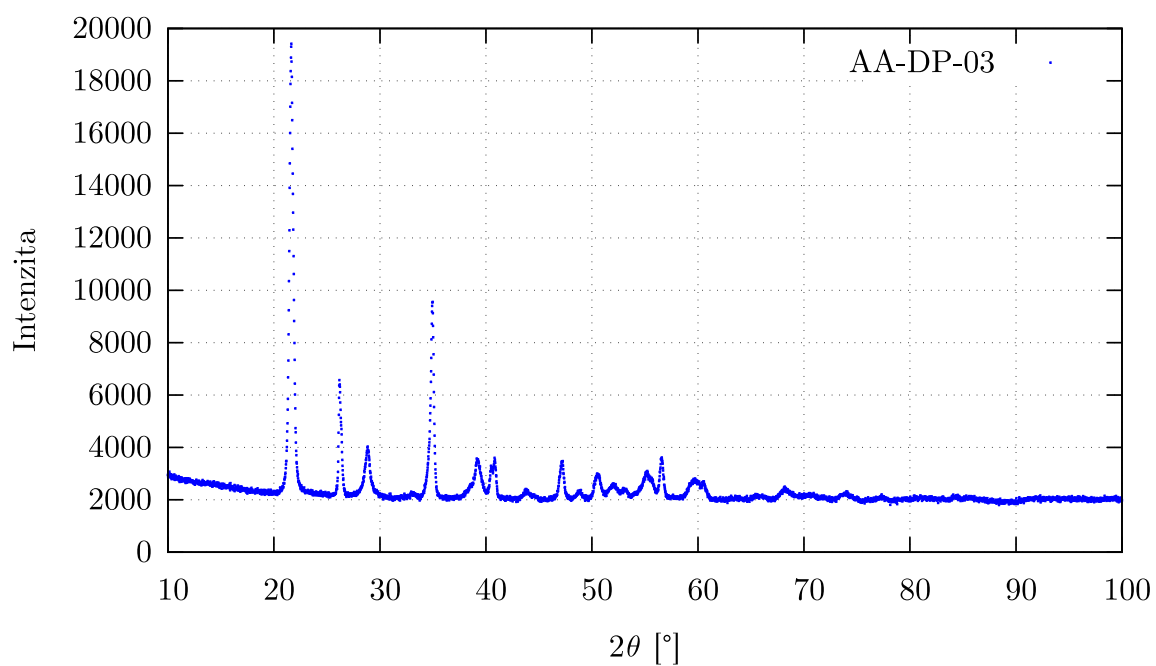
Příloha 2 – Difrakční záznamy vzorků Fe-Cu bimetalového šťavelanu



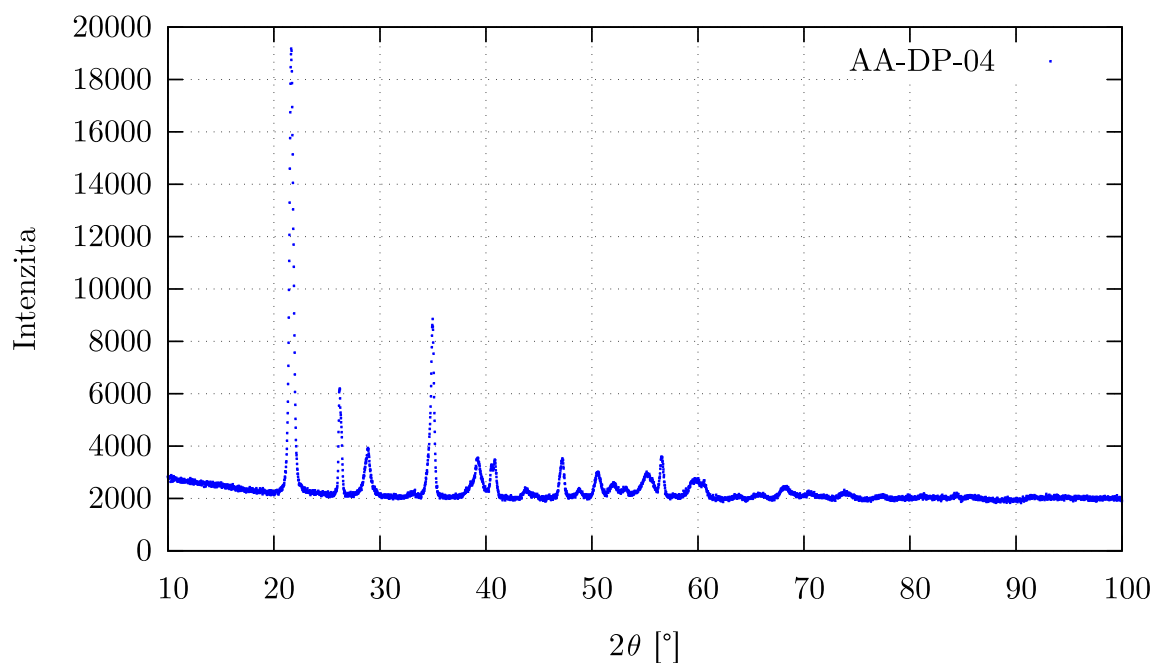
Obrázek P2.1: Difrakční záznam vzorku AA_DP_01 Fe-Cu bimetalového šťavelanu



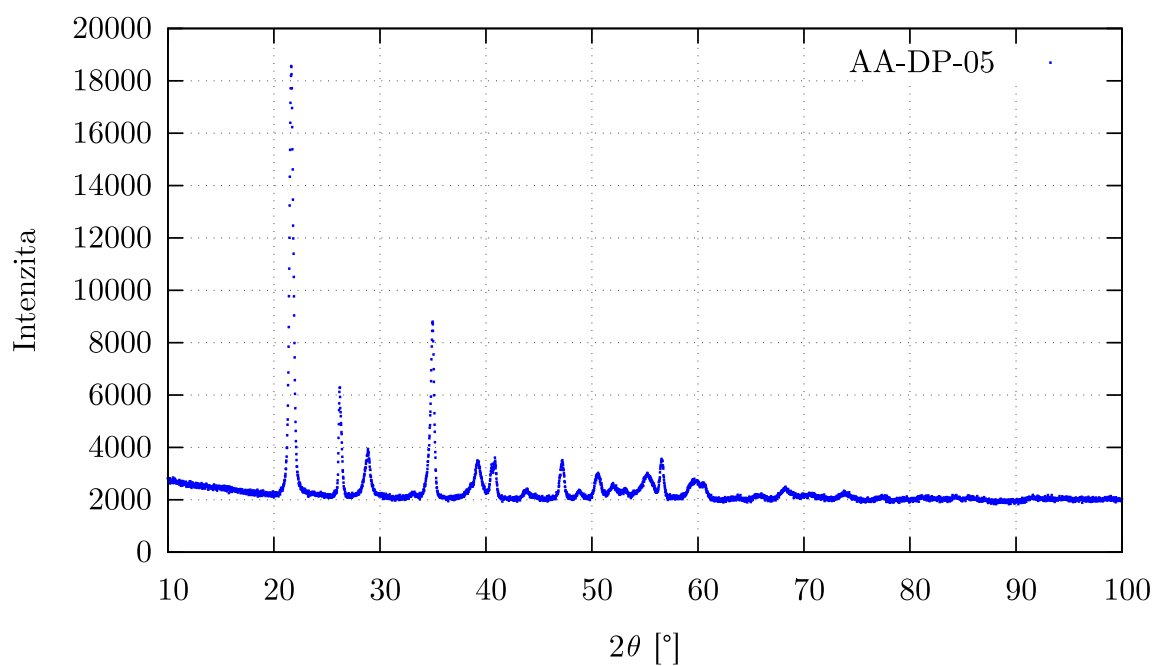
Obrázek P2.2: Difrakční záznam vzorku AA_DP_02 Fe-Cu bimetalového šťavelanu



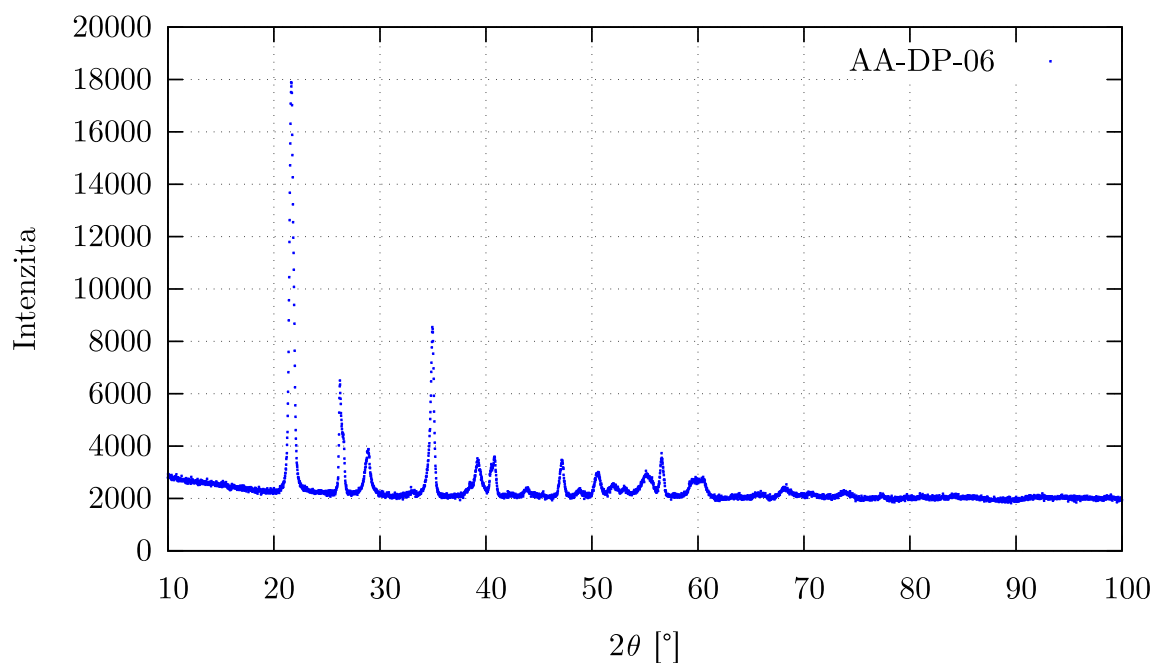
Obrázek P2.3: Difrakční záznam vzorku AA_DP_03 Fe-Cu bimetalového šťavelanu



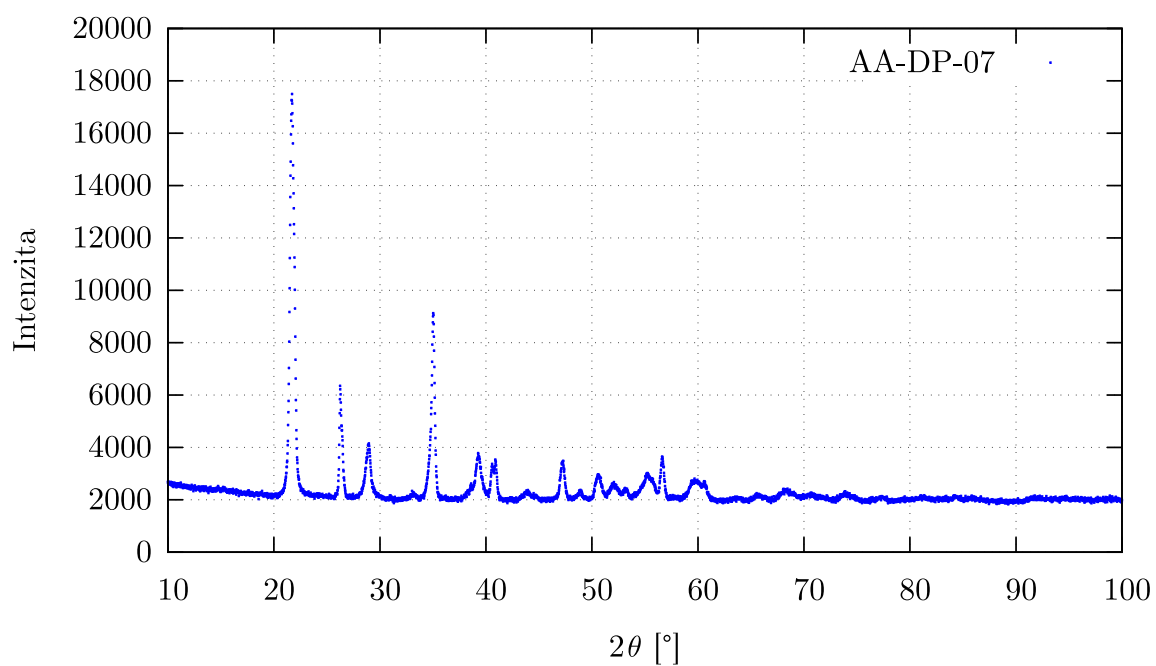
Obrázek P2.4: Difrakční záznam vzorku AA_DP_04 Fe-Cu bimetalového šťavelanu



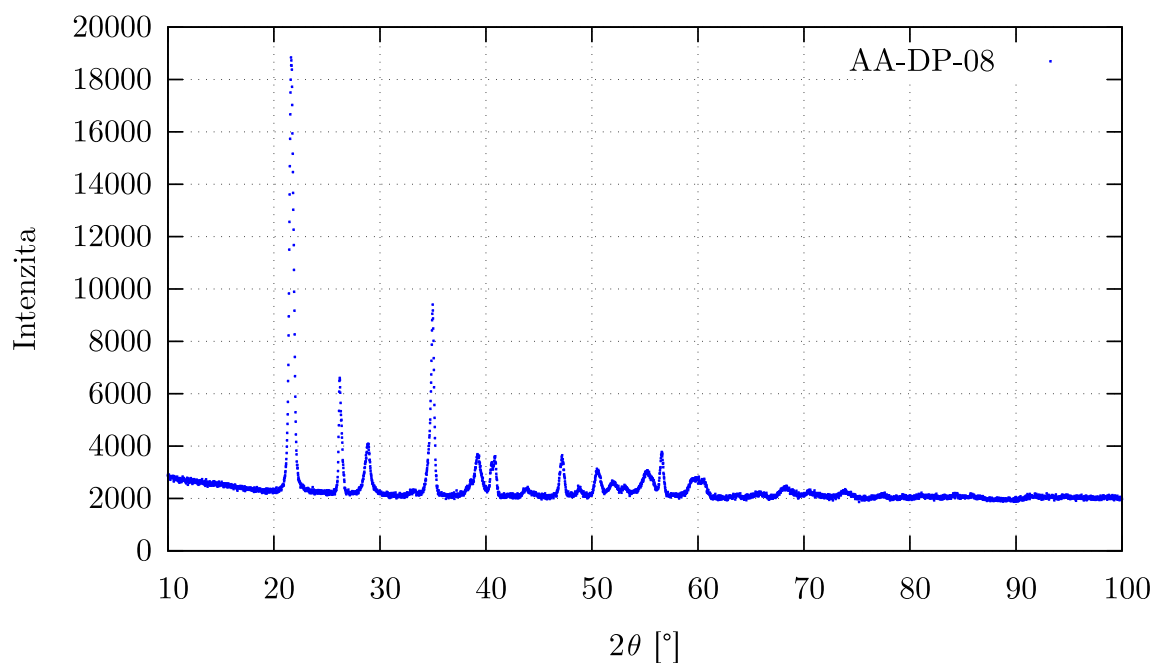
Obrázek P2.5: Difrakční záznam vzorku AA_DP_05 Fe-Cu bimetalového šťavelanu



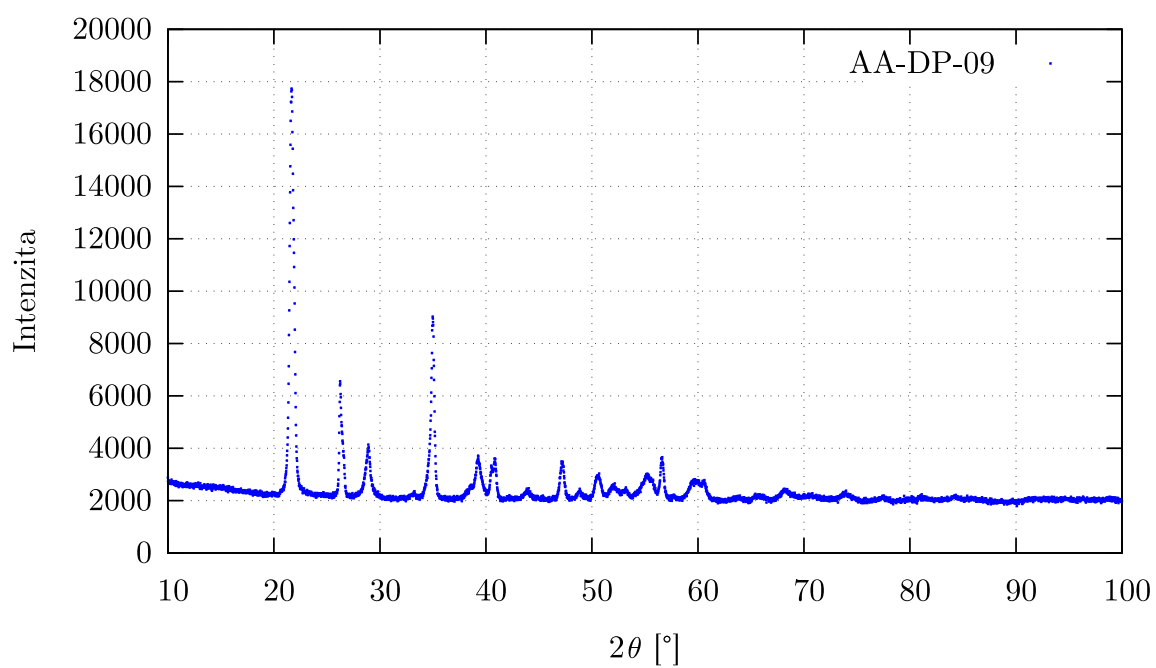
Obrázek P2.6: Difrakční záznam vzorku AA_DP_06 Fe-Cu bimetalového šťavelanu



Obrázek P2.7: Difrakční záznam vzorku AA_DP_07 Fe-Cu bimetalového šťavelanu

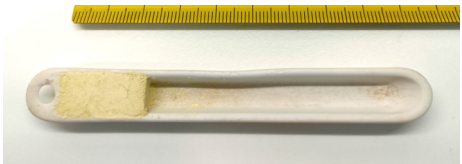
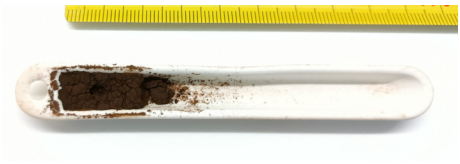
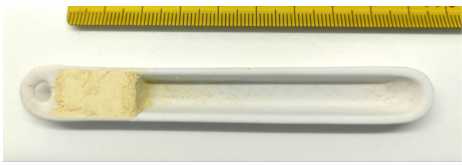
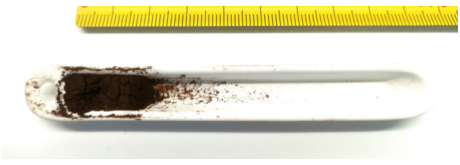
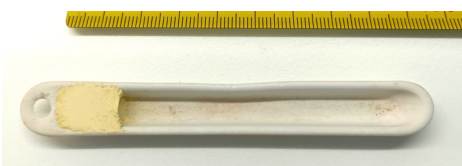

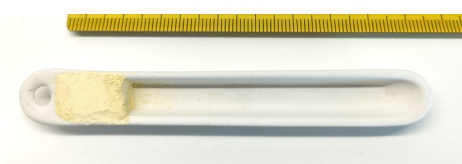
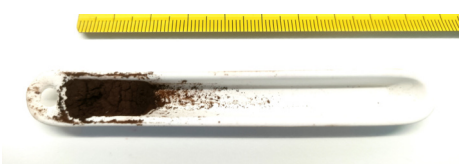
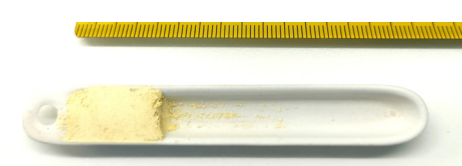


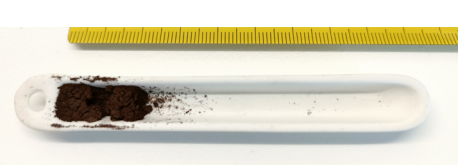


Obrázek P2.8: Difrakční záznam vzorku AA_DP_08 Fe-Cu bimetalového šťavelanu

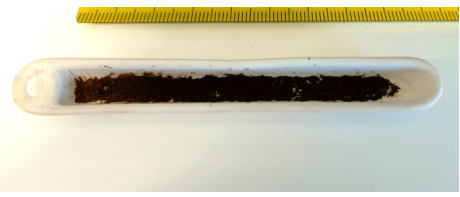
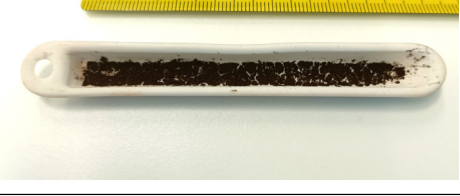
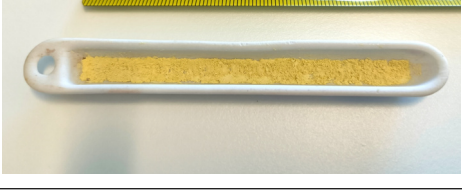
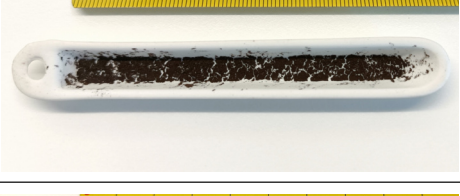


Obrázek P2.9: Difrakční záznam vzorku AA_DP_09 Fe-Cu bimetalového šťavelanu

Příloha 3 – Fotodokumentace vzorků Fe-Cu šťavelanu před a po žihání

Vzorek a teplota žihání	Před žiháním	Po žihání
AA_30 250 °C		
AA_28 275 °C		
AA_22 300 °C		
AA_23 350 °C		
AA_24 400 °C		
AA_25 450 °C		

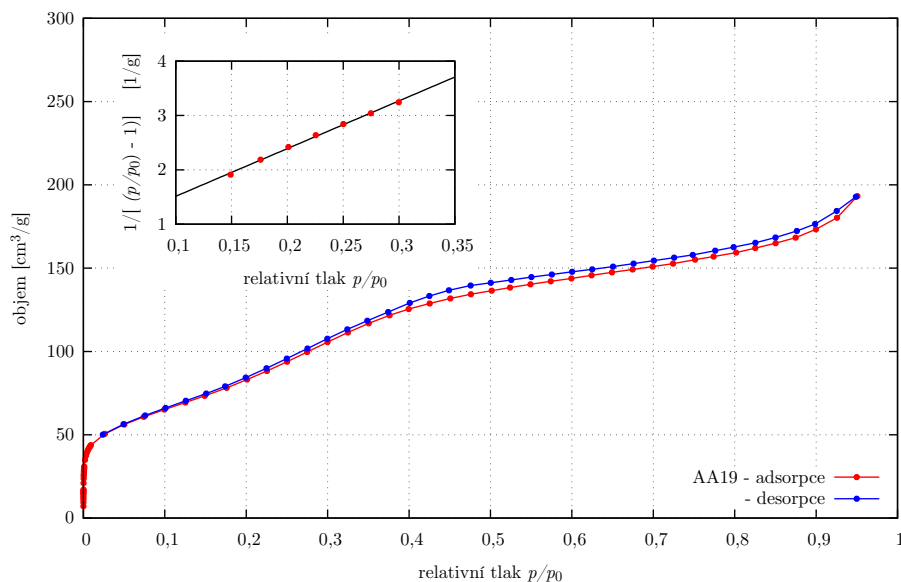
Obrázek P3.1: Fotografie vzorků bimetalového šťavelanu Fe-Cu o hmotnosti 0,5 g před žiháním v peci a po něm, přičemž v průběhu žihání byl pozorován exoeffekt

Vzorek a teplota žíhání	Před žíháním	Po žíhání
AA_19 250 °C		
AA_29 275 °C		
AA_20 300 °C		
AA_21 350 °C		
AA_26 400 °C		
AA_27 450 °C		

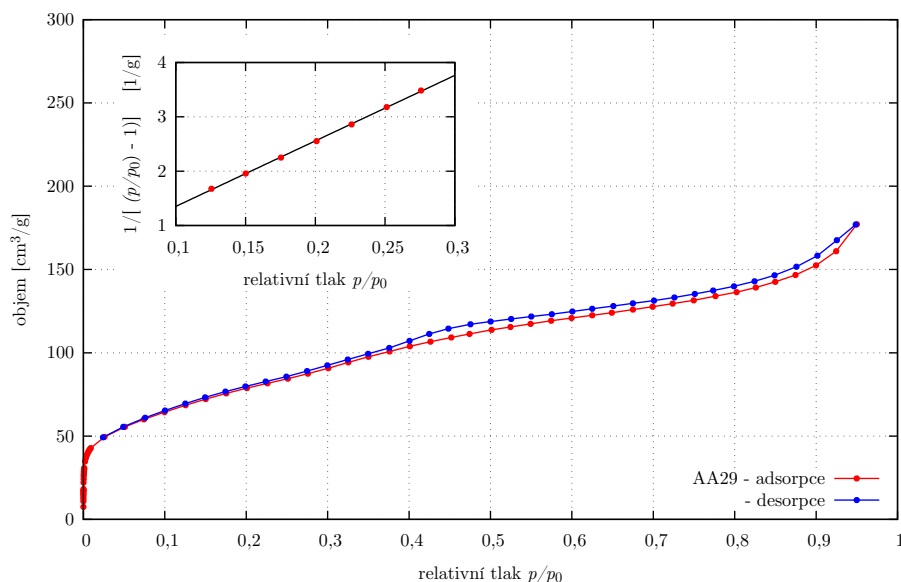
Obrázek P3.2: Fotografie vzorků tenkých vrstev bimetalového šťavelanu Fe-Cu před žíháním v peci a po něm, přičemž v průběhu žíhání nebyl pozorován exoefekt

Příloha 4 – Adsorpční a desorpční izotermy pro stanovení specifické plochy povrchu

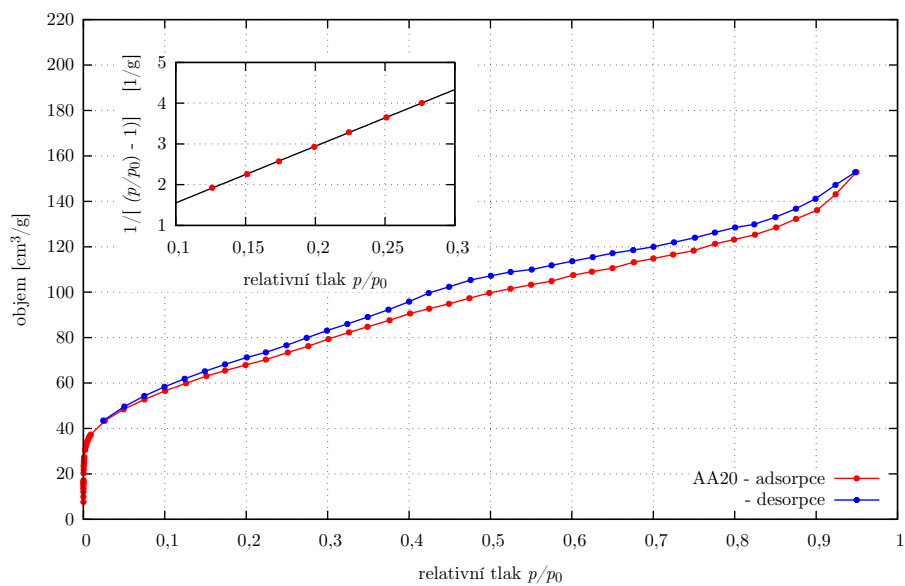
Vzorky tenkých vrstev bez pozorovaného exoejektu:



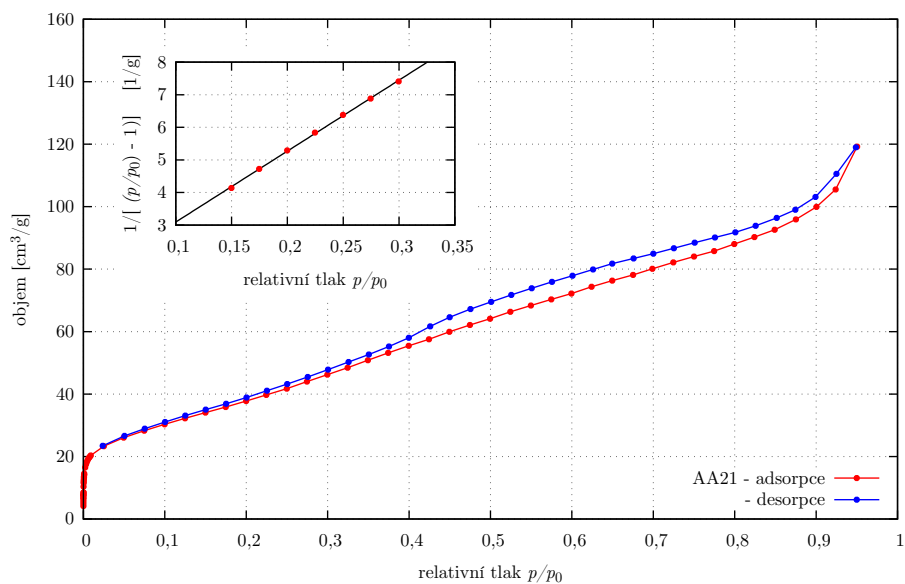
Obrázek P4.1: Graf adsorpční a desorpční izotermy vzorku AA_19 žíhaného při teplotě 250 °C bez pozorovaného exoejektu



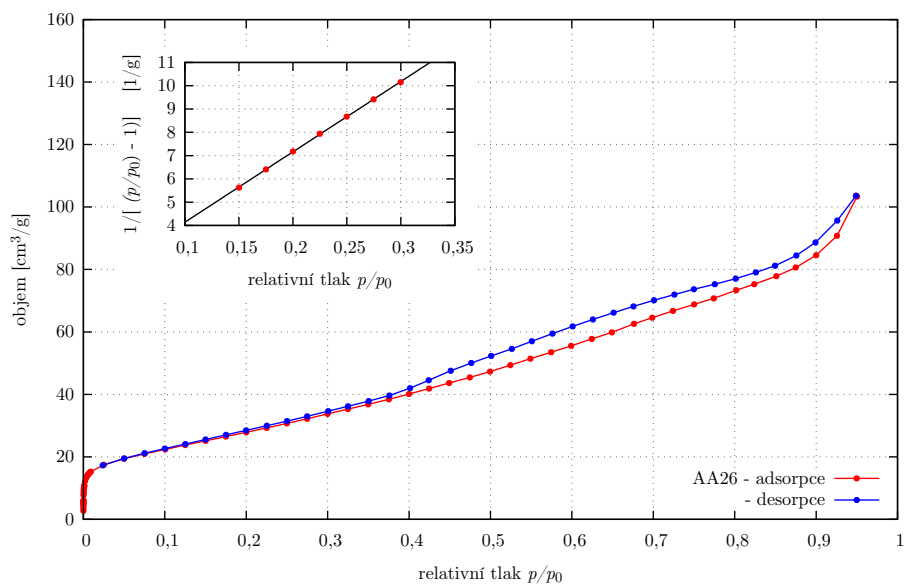
Obrázek P4.2: Graf adsorpční a desorpční izotermy vzorku AA_29 žíhaného při teplotě 275 °C bez pozorovaného exoejektu



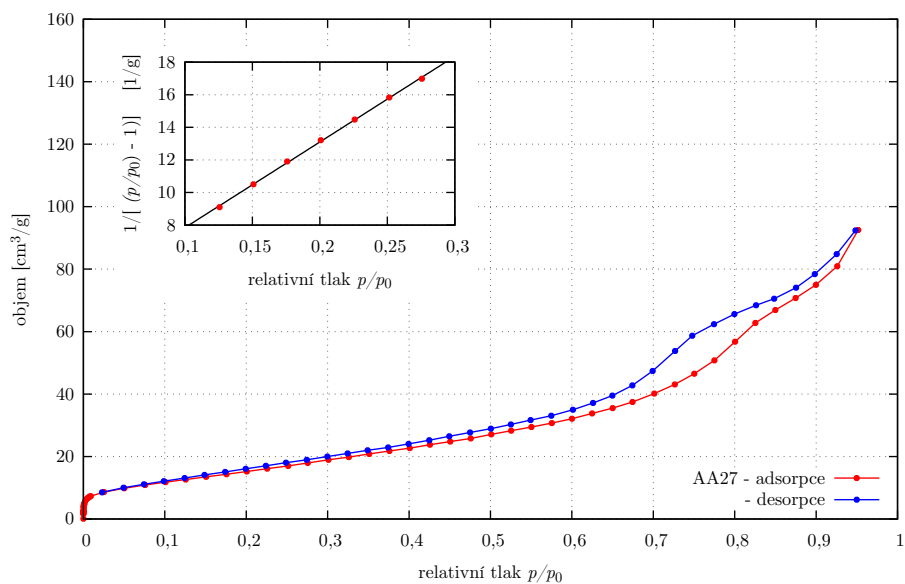
Obrázek P4.3: Graf adsorpční a desorpční izotermy vzorku AA_20 žíhaného při teplotě 300 °C bez pozorovaného exoejektu



Obrázek P4.4: Graf adsorpční a desorpční izotermy vzorku AA_21 žíhaného při teplotě 350 °C bez pozorovaného exoejektu

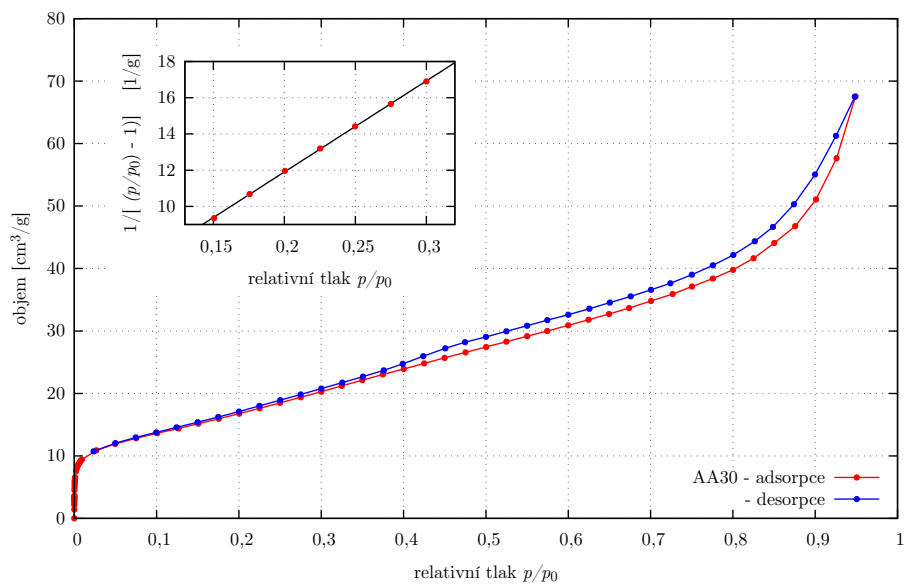


Obrázek P4.5: Graf adsorpční a desorpční izotermů vzorku AA_26 žíhaného při teplotě 400 °C bez pozorovaného exoejektu

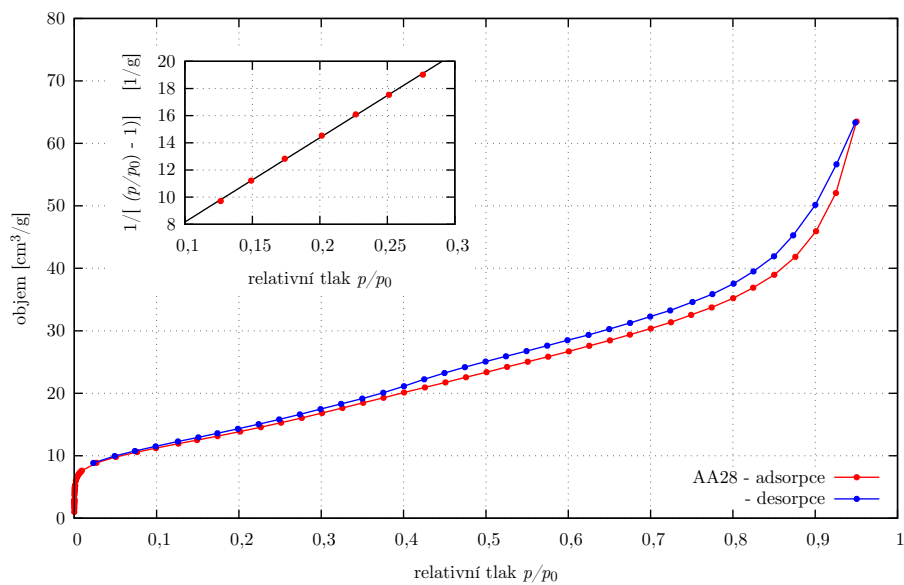


Obrázek P4.6: Graf adsorpční a desorpční izotermů vzorku AA_27 žíhaného při teplotě 450 °C bez pozorovaného exoejektu

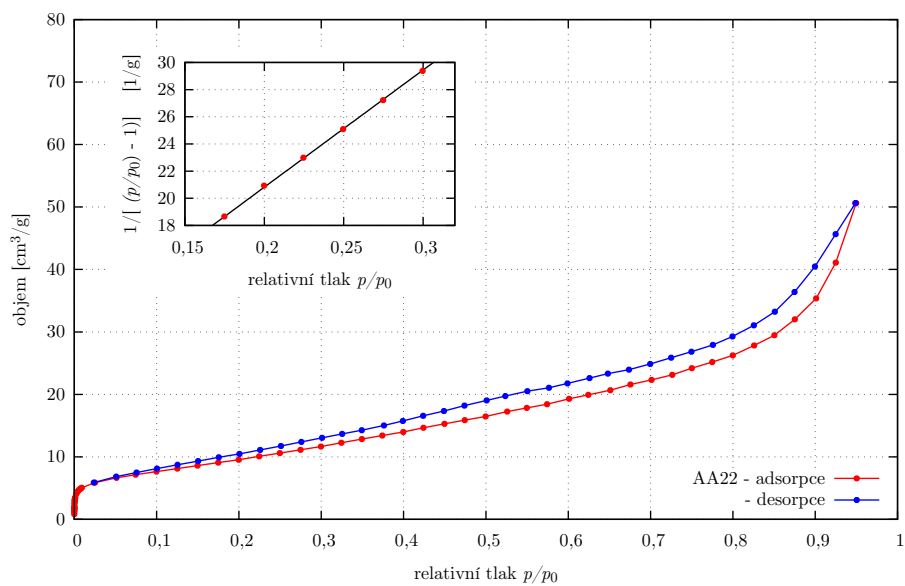
Vzorky o hmotnosti 0,5 g s pozorovaným exoeffektem:



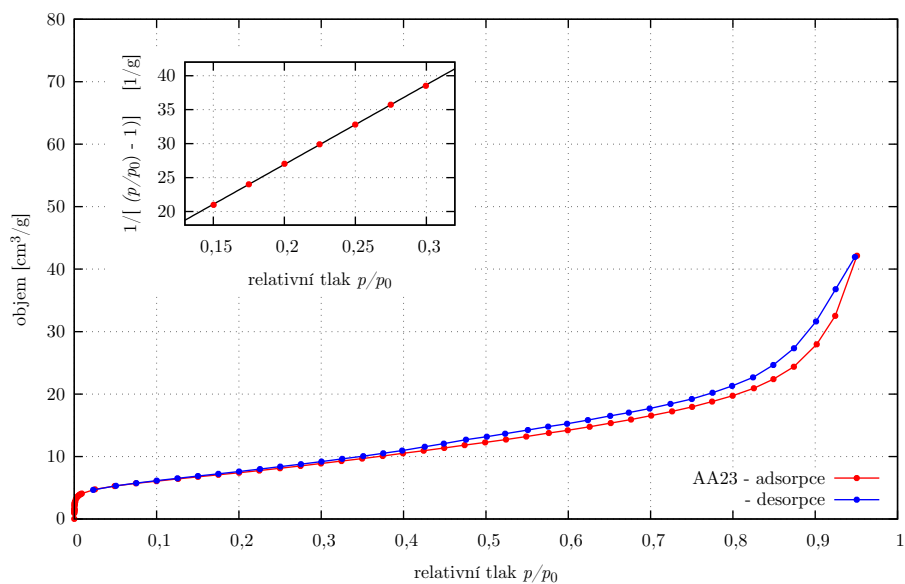
Obrázek P4.7: Graf adsorpční a desorpční izotermy vzorku AA_30 žíhaného při teplotě 250 °C s pozorovaným exoeffektem



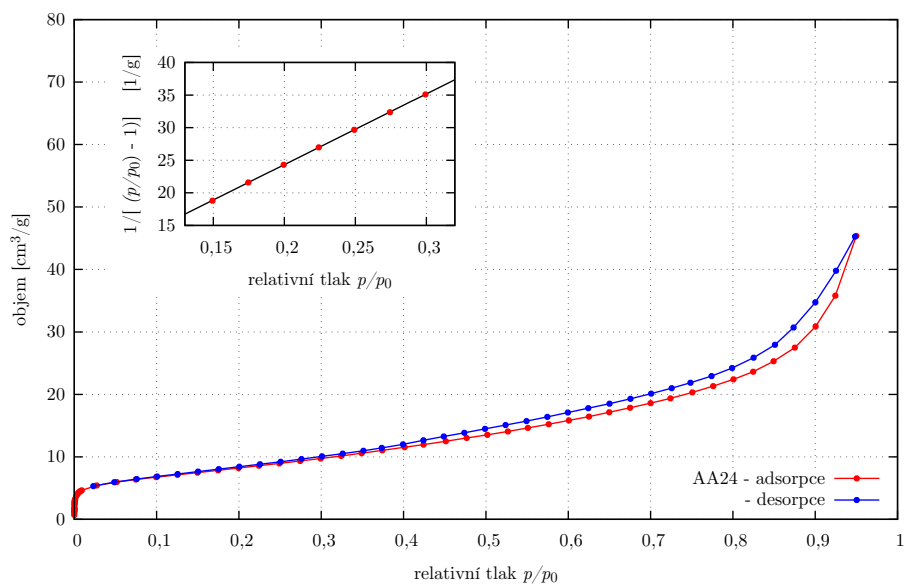
Obrázek P4.8: Graf adsorpční a desorpční izotermy vzorku AA_28 žíhaného při teplotě 275 °C s pozorovaným exoeffektem



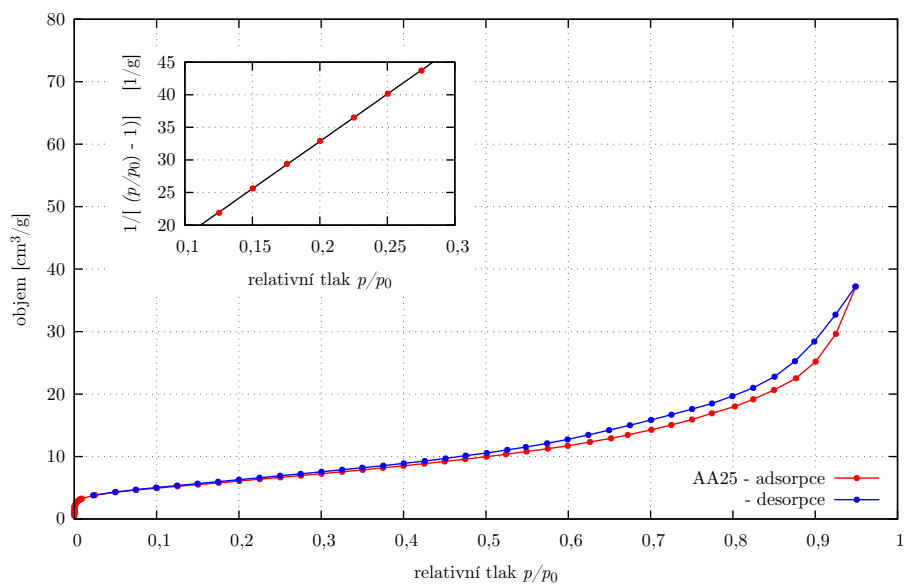
Obrázek P4.9: Graf adsorpční a desorpční izotermy vzorku AA_22 žíhaného při teplotě 300 °C s pozorovaným exoeffektem



Obrázek P4.10: Graf adsorpční a desorpční izotermy vzorku AA_23 žíhaného při teplotě 350 °C s pozorovaným exoeffektem



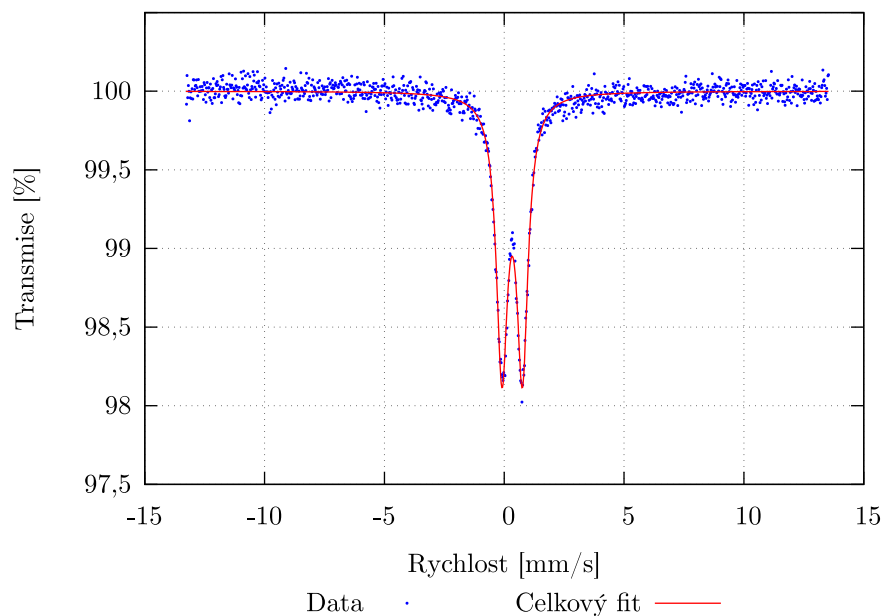
Obrázek P4.11: Graf adsorpční a desorpční izotermy vzorku AA_24 žíhaného při teplotě 400 °C s pozorovaným exoeffektem



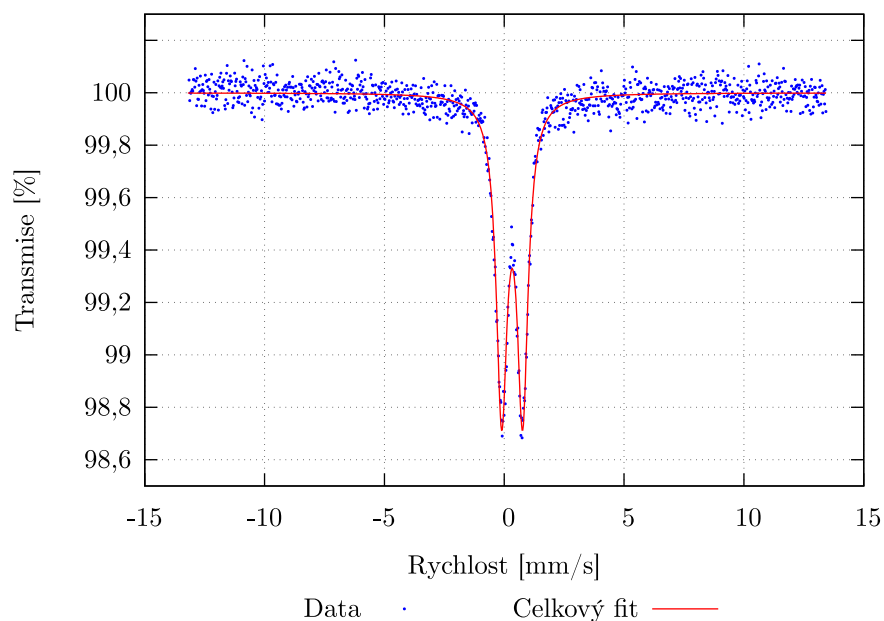
Obrázek P4.12: Graf adsorpční a desorpční izotermy vzorku AA_25 žíhaného při teplotě 450 °C s pozorovaným exoeffektem

Příloha 5 – Mössbauerova spektra vzorků Fe-Cu bimetalového šťavelanu po žíhání

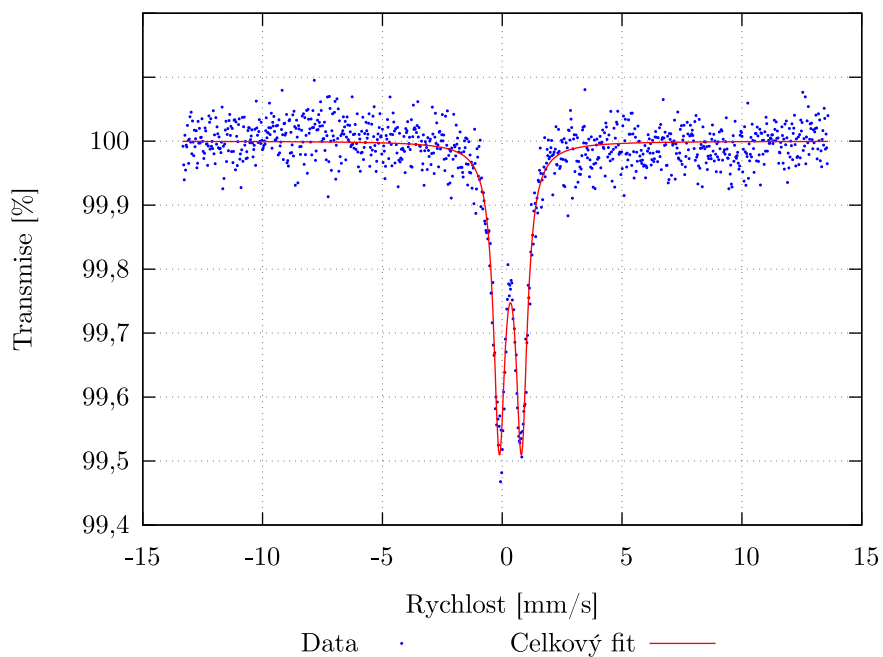
Vzorky tenkých vrstev bez pozorovaného exoejektu:



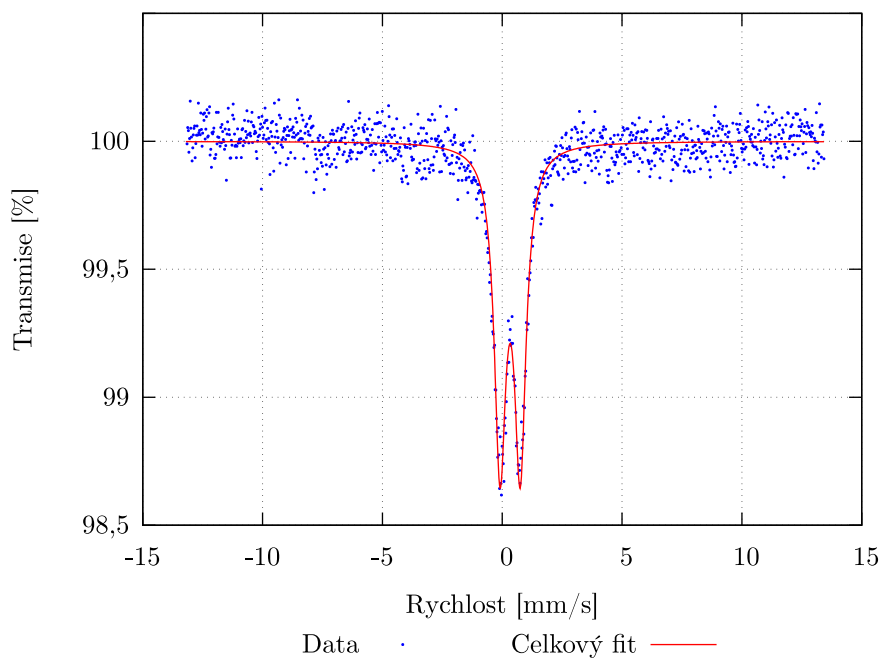
Obrázek P5.1: Transmisní Mössbauerovo spektrum vzorku AA_19 žíhaného při teplotě 250 °C bez pozorovaného exoejektu



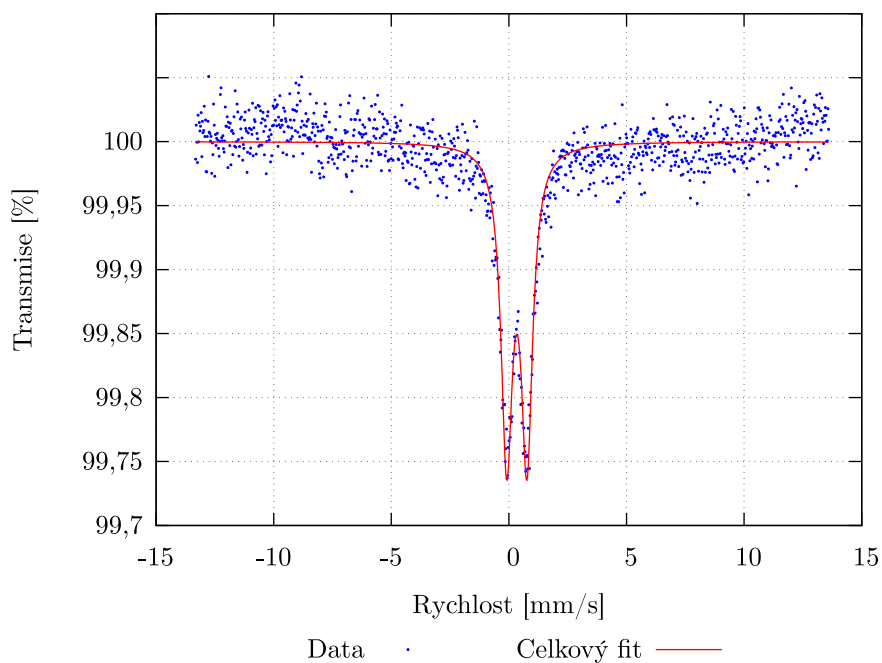
Obrázek P5.2: Transmisní Mössbauerovo spektrum vzorku AA_29 žíhaného při teplotě 275 °C bez pozorovaného exoejektu



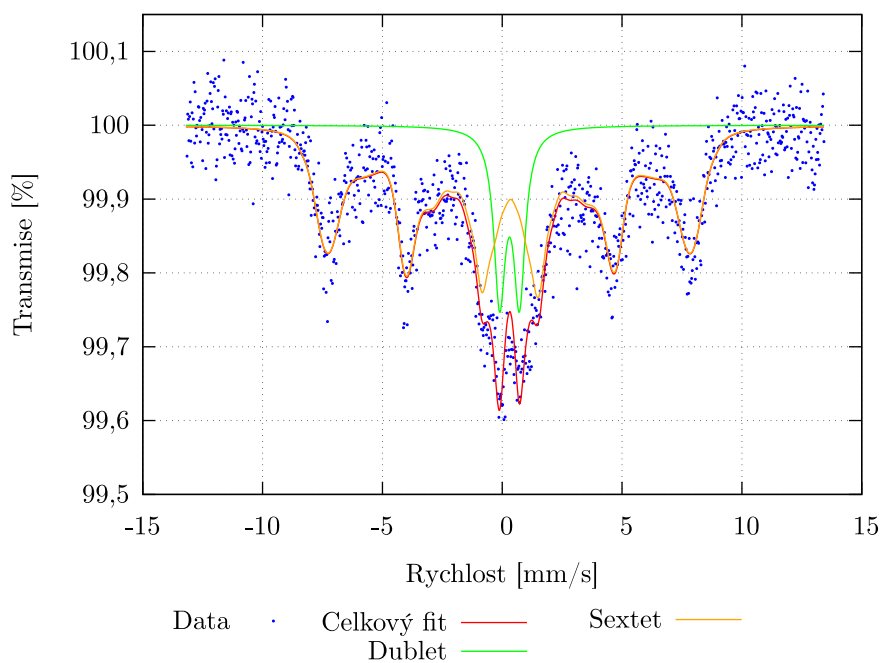
Obrázek P5.3: Transmisní Mössbauerovo spektrum vzorku AA_20 žíhaného při teplotě 300 °C bez pozorovaného exoejektu



Obrázek P5.4: Transmisní Mössbauerovo spektrum vzorku AA_21 žíhaného při teplotě 350 °C bez pozorovaného exoejektu

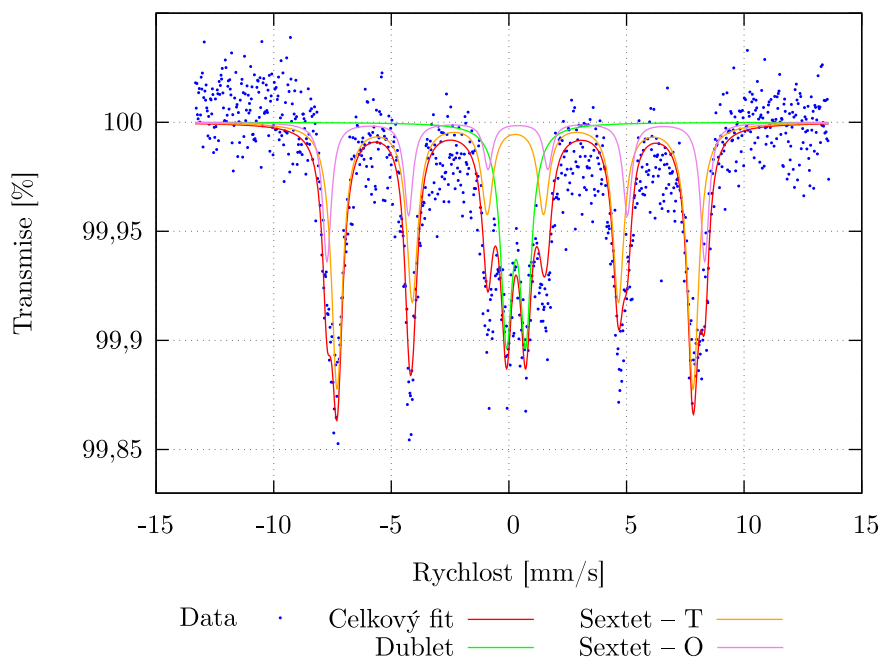


Obrázek P5.5: Transmisní Mössbauerovo spektrum vzorku AA_26 žíhaného při teplotě 400 °C bez pozorovaného exoefektu

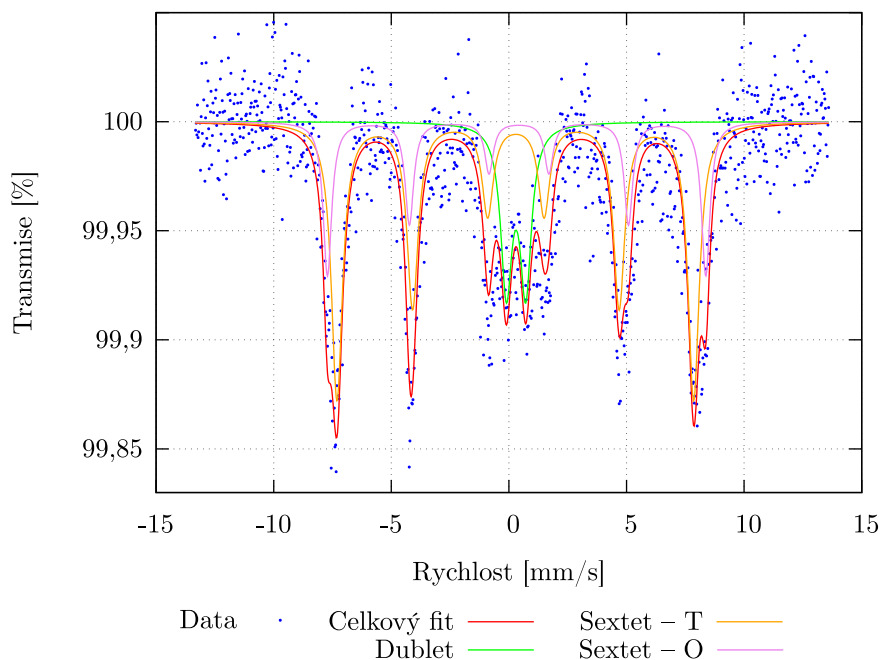


Obrázek P5.6: Transmisní Mössbauerovo spektrum vzorku AA_27 žíhaného při teplotě 450 °C bez pozorovaného exoefektu

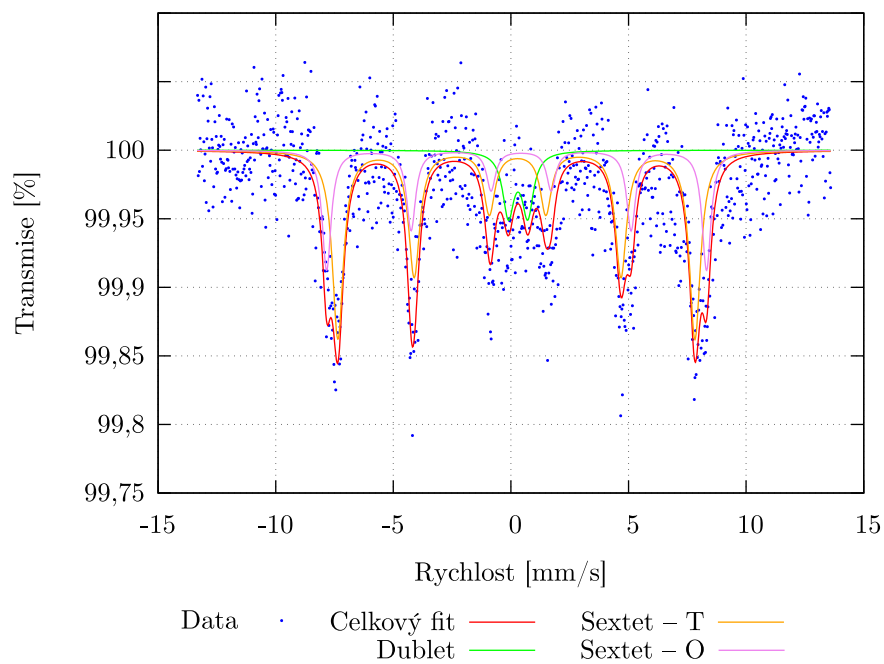
Vzorky o hmotnosti 0,5 g s pozorovaným exoeffektem:



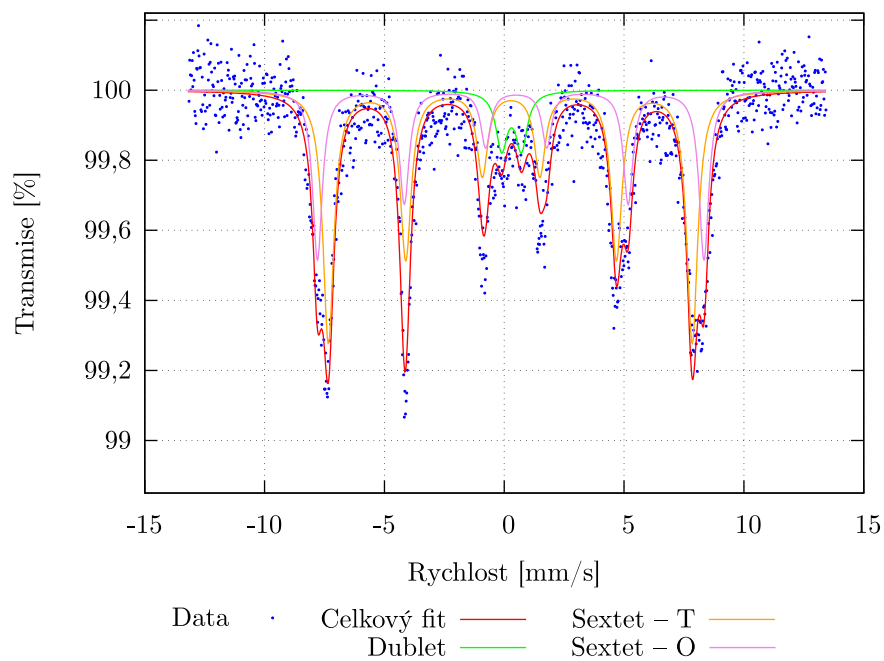
Obrázek P5.7: Transmisní Mössbauerovo spektrum vzorku AA_30 žíhaného při teplotě 250 °C s pozorovaným exoeffektem



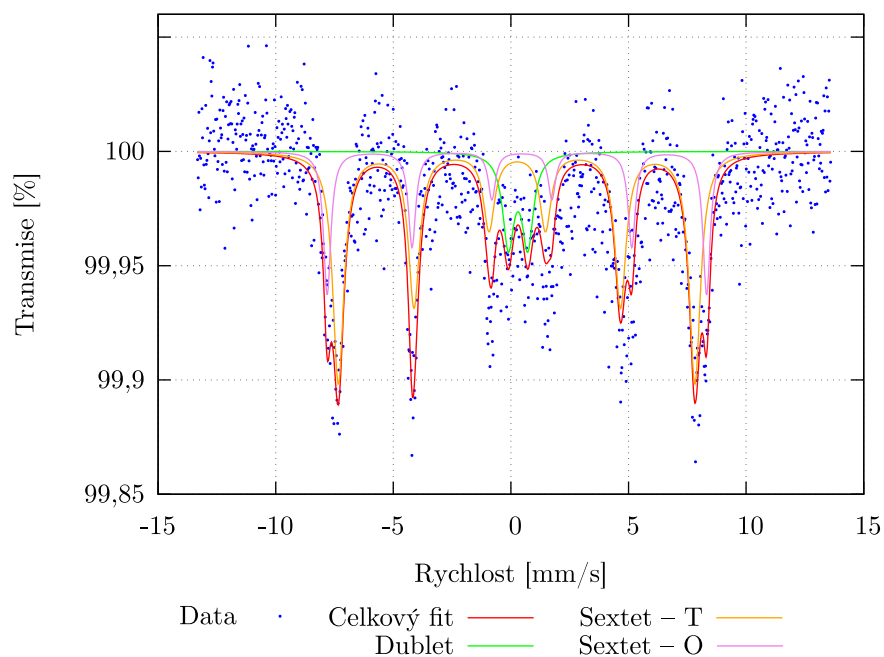
Obrázek P5.8: Transmisní Mössbauerovo spektrum vzorku AA_28 žíhaného při teplotě 275 °C s pozorovaným exoeffektem



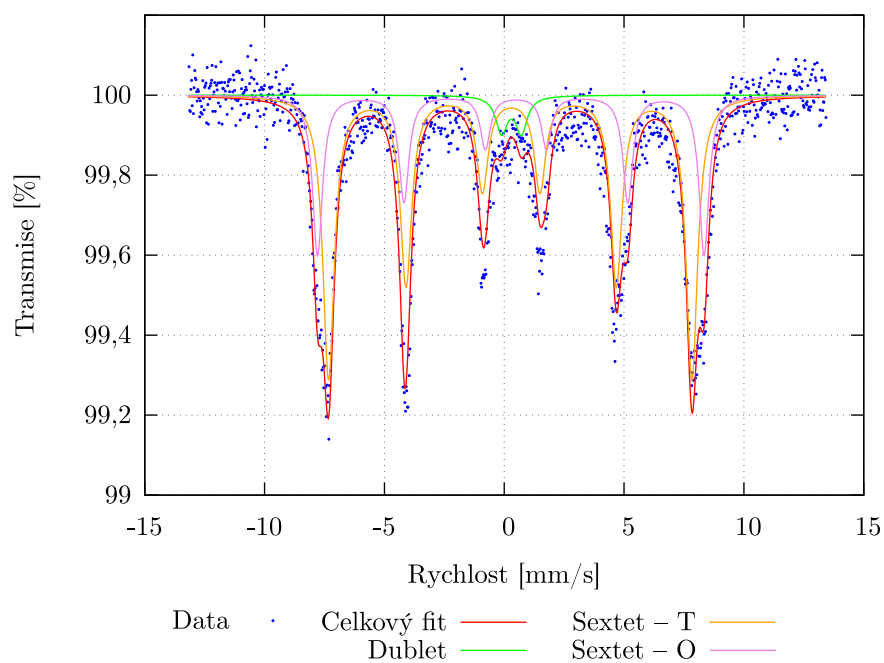
Obrázek P5.9: Transmisní Mössbauerovo spektrum vzorku AA_22 žíhaného při teplotě 300 °C s pozorovaným exoefektem



Obrázek P5.10: Transmisní Mössbauerovo spektrum vzorku AA_23 žíhaného při teplotě 350 °C s pozorovaným exoefektem



Obrázek P5.11: Transmisní Mössbauerovo spektrum vzorku AA_24 žíhaného při teplotě 400 °C s pozorovaným exoeffektem



Obrázek P5.12: Transmisní Mössbauerovo spektrum vzorku AA_25 žíhaného při teplotě 450 °C s pozorovaným exoeffektem