

# Razvoj sinteze bez otapala uz pomoć planetarnog kugličnog mlina za Ca-Fe sustave složenih metalnih oksida

---

**Bolić, Filip**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2020**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:182:712559>

*Rights / Prava:* [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-01-31**

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Department of Chemistry, Osijek](#)



Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Diplomski sveučilišni studij kemije

Filip Bolić

**RAZVOJ SINTEZE BEZ OTAPALA UZ POMOĆ  
PLANETARNOG KUGLIČNOG MLINA ZA Ca-Fe SUSTAVE  
SLOŽENIH METALNIH OKSIDA**

**DIPLOMSKI RAD**

Osijek, 2020

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Diplomski sveučilišni studij kemije

Filip Bolić

**RAZVOJ SINTEZE BEZ OTAPALA UZ POMOĆ  
PLANETARNOG KUGLIČNOG MLINA ZA Ca-Fe SUSTAVE  
SLOŽENIH METALNIH OKSIDA**

**DIPLOMSKI RAD**

Mentor: prof. dr. sc. Igor Đerđ

Neposredne voditeljice: doc. dr. sc. Anamarija Stanković

Jelena Bijelić, mag. educ. chem.

Osijek, 2020



*Ovaj je diplomski rad izrađen na Odjelu za kemiju u sklopu HRZZ projekta „Istraživanje složenih multiferoičnih materijala pripremljenih metodama otopinske kemije“ (HRZZ-IP-2016-06-3115) pod mentorstvom voditelja projekta prof. dr. sc. Igora Đerđa te uz suradnice na projektu doc. dr. sc. Anamariju Stanković i Jelenu Bijelić kao neposredne voditeljice.*

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Diplomski studij kemije

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

## **RAZVOJ SINTEZE BEZ OTAPALA UZ POMOĆ PLANETARNOG KUGLIČNOG MLINA ZA Ca-Fe SUSTAVE SLOŽENIH METALNIH OKSIDA**

**Filip Bolić**

**Rad je izrađen na:** Odjelu za kemiju

**Mentor:** prof. dr. sc. Igor Đerđ

**Neposredne voditeljice:** doc. dr. sc. Anamarija Stanković

Jelena Bijelić mag. educ. chem.

### **Sažetak**

Perovskiti su spojevi opće formule  $ABX_3$  gdje je A kation većeg ionskog promjera, B kation manjeg ionskog promjera, a X kisikov ili halogenidni anion. U ovom su radu istraživani optimalni uvjeti za sintezu trostrukog perovskita  $Ca_3Fe_2WO_9$  sintetskom metodom bez otapala uz pomoć planetarnog kugličnog mlina. Pri tomu za kation na A položaju odabran je  $Ca^{2+}$ , B položaj dijele  $Fe^{3+}$  i  $W^{6+}$  u omjeru 2:1, a na anionskom položaju nalazi se kisik. Parametri koji su mijenjani s ciljem poboljšanja sintetskih uvjeta su brzina vrtnje mlina (100, 150, 200, 250, 500 i 750 okr/min) te vrijeme sinteze u razmacima od 10 min do ukupno 120 min. Dobiveni uzorci su kalcinirani na različitim temperaturama te analizirani termogravimetrijski (TGA), infracrvenom spektroskopijom (FT-IR) i rentgenskom difrakcijom na prahu (PXRD). Produkt sintetiziran pri 250 okr/min i vremenu od 10 minuta imao je najveći udio ciljanog spoja, čak 92 wt %. Veličina kristalita izračunata preko Scherrerove jednadžbe je iznosila 24 nm. Ciljani  $Ca_3Fe_2WO_9$  je po prvi put sintetiziran u nanokristalitom obliku.

**Diplomski rad obuhvaća:** 56 stranica, 35 slika, 11 tablica, 41 literaturnih navoda i 0 priloga.

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Ključne riječi:** perovskiti/planetarni kuglični mlin/razvoj sinteze/sinteza bez otapala

**Rad prihvaćen:** 25.06.2020.

**Stručno povjerenstvo za ocjenu:** 1. doc. dr. sc. Martina Medvidović – Kosanović

2. prof. dr. sc. Igor Đerđ

3. izv. prof. dr. sc. Berislav Marković

4. doc. dr. sc. Elvira Kovač - Andrić

Rad je pohranjen u knjižnici Odjela za kemiju, Ulica Franje Kuhača 20, 31000 Osijek

**Josip Juraj Strossmayer university of Osijek**

**Department of Chemistry**

**Graduate Study of Chemistry**

**Scientific Area:** Natural Sciences

**Scientific Field:** Chemistry

**DEVELOPMENT OF SOLVENT-FREE METHOD OF SYNTHESIS USING  
PLANETARY BALL MILL FOR Ca-Fe SYSTEMS OF COMPLEX METAL OXIDES**

**Filip Bolić**

**Thesis completed at:** Department of Chemistry

**Supervisor:** prof. dr. sc. Igor Đerđ

**Immediate supervisors:** doc. dr. sc. Anamarija Stanković

Jelena Bijelić mag. educ. chem.

**Abstract**

Perovskites are compounds of general formula  $ABX_3$  where A is a cation of a larger ionic diameter, B is a cation of a smaller ionic diameter and X stands for oxygen or halide anions. In this thesis optimal conditions for a synthesis of a triple perovskite  $Ca_3Fe_2WO_9$  using solvent-free method by means of planetary ball mill were investigated. As it can be seen, as A site cation  $Ca^{2+}$  was chosen,  $Fe^{3+}$  and  $W^{6+}$  share the B site in 2:1 ratio and oxygen anion was chosen for anionic site. Parameters which have been varied in the attempt to optimize synthesis conditions are rotational speed (100, 150, 200, 250, 500 and 750 rpm) and synthesis time in intervals of 10 minutes up to 120 minutes. Obtained samples were calcined at different temperatures and analyzed by thermogravimetric analysis (TGA), infrared spectroscopy (FT-IR) and powder X-ray diffraction (PXRD). Product synthesized at 250 rpm for 10 minutes contained 92 wt% of the targeted compound. Crystallite size calculated from the Scherrer equation was 24 nm. Targeted  $Ca_3Fe_2WO_9$  has been synthesized in nanocrystalline form for the first time.

**Thesis include:** 56 pages, 35 figures, 11 tables, 41 references, 0 appendices

**Original language:** Croatian

**Keywords:** perovskites/planetary ball mill/synthesis development/solvent-free synthesis

**Thesis accepted:** 25.06.2020.

**Reviewers:** 1. Assistant professor Martina Medvidović – Kosanović, PhD

2. Full professor Igor Đerđ, PhD

3. Associate professor Berislav Marković, PhD

4. Assistant professor Elvira Kovač – Andrić, PhD

Thesis deposited in Department of Chemistry library, Ul. Franje Kuhača 20, 31000 Osijek

# SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. LITERATURNI PREGLED .....	3
2.1. PEROVSKITI.....	3
2.2. FEROIČNI MATERIJALI .....	5
2.2.1. FEROELEKTRIČNI MATERIJALI.....	6
2.2.2. FEROMAGNETSKI MATERIJALI.....	7
2.2.3. MAGNETOELEKTRIČNI EFEKT .....	8
2.3. PARCIJALNA SUPSTITUCIJA .....	9
2.4. METODE SINTEZE PEROVSKITA .....	11
2.4.1. METODE SINTEZE U ČVRSTOM STANJU .....	11
2.4.2. OTOPINSKE METODE .....	11
2.5. MEHANOKEMIJSKA SINTEZA .....	12
2.5.1. VRSTE MEHANOKEMIJSKE SINTEZE .....	12
2.5.2. PLANETARNI KUGLIČNI MLIN .....	13
2.6. SINTEZA BEZ OTAPALA .....	14
2.7. PREGLED DOSADAŠNJIH SINTEZA I SVOJSTAVA $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$ .....	15
2.8. METODE ISTRAŽIVANJA SINTETIZIRANIH SPOJEVA .....	16
2.8.1. INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA.....	16
2.8.2. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA .....	18
2.8.3. RENTGENSKA DIFRAKCIJA .....	19
2.8.4. RENTGENSKA DIFRAKCIJA NA PRAHU.....	20
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	22
3.1. PRIBOR I APARATURA.....	22
3.2. POPIS KEMIKALIJA.....	22
3.3. SINTEZA TROSTRUKOG PEROVSKITA $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$ .....	23
3.4. INSTRUMENTALNE METODE I UREĐAJI.....	24

3.4.1. INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA (FT-IR).....	24
3.4.2. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA (TGA).....	25
3.4.3. RENTGENSKA DIFRAKCIJA NA PRAHU (PXRD) .....	26
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	27
4.1. FT-IR SPEKTROSKOPIJA SINTETIZIRANIH SPOJEVA .....	27
4.2. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA SINTETIZIRANIH SPOJEVA .....	32
4.3. IDENTIFIKACIJA FAZNOG SASTAVA.....	34
4.4. RASPRAVA.....	37
5. ZAKLJUČAK .....	43
6. LITERATURA.....	44
7. ŽIVOTOPIS .....	47



## 1. UVOD

Mehanokemija je grana zelene kemije koja znanstvenicima omogućava jednostavniju i u nekim slučajevima bržu sintezu spojeva, a ne zahtijeva veliku količinu otapala ili reagenasa koji mogu biti opasni za ljudsko zdravlje ili okoliš. To je sinteza spojeva mehaničkim putem (bez otapala) korištenjem prenesene mehaničke energije koja lokalno zagrijava te inducira njihovo spajanje i konverziju u nove spojeve. Ovo je veliki napredak u odnosu na klasične metode za sintezu složenih metalnih oksida. Najčešće korištena sintetska metoda je tzv. klasična sinteza u čvrstom stanju (eng. *Solid state synthesis*) koja podrazumijeva mehaničko miješanje najčešće oksidnih ili karbonatnih metalnih prekursora i dugotrajnu kalcinaciju na vrlo visokim temperaturama. Korištenjem mehanokemijske metode za sintezu trostrukog perovskita  $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$  bi se potencijalno vrijeme sinteze smanjilo na 14 sati u odnosu na 60 sati koliko je potrebno da se taj isti spoj sintetizira klasičnom metodom sinteze u čvrstom stanju [1]. Samim time bi se napravila velika ušteda energije koju je potrebno primijeniti da bi se dobio isti spoj. Također prednost ove metode bi bila i ta da se mehanokemijski mogu dobiti i spojevi s manjim veličinama kristalita što sintezom u čvrstom stanju nije moguće. Smanjenjem veličine kristalita povećava se specifična površina materijala, a time i njegova iskoristivost. Također, smanjenje veličine kristalita može uzrokovati razliku u nekim postojećim svojstvima materijala ili generirati neka drukčija svojstva koja nisu vidljiva u spojevima koji se sastoje od većih kristalita [2].

Jedna od energijski povoljnih metoda koja se koristi pri sintezi nanomaterijala je tzv. sinteza bez otapala (eng. *Solvent-free synthesis*) ili točnije sinteza s manjkom otapala (eng. *Solvent-deficient synthesis*). Ova je sintetska metoda je prvi puta opisana na primjeru sinteze  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanočestica [3].

Cilj ovog rada je reducirati vrijeme sinteze, temperature kalcinacije i utrošenu energiju te dobiti spoj malih veličina kristalita. Zatim, ukoliko se dobije fazno čisti spoj, potrebno je ispitati utjecaj veličine kristalita na magnetska svojstva, te ispitati dielektrična svojstva. Kako bi se smanjio utrošak otapala, za sintezu trostrukog perovskita  $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$  (CFWO) korištena je sinteza bez otapala u planetarnom kugličnom. Parametri sinteze su prilagođavani sve dok se nije dobio ciljani spoj što veće fazne čistoće. Kako bi se provjerilo jesu li zaostali nitrati ili karbonati od početnih reaktanata, uzorci su nakon sinteze u mlinu ispitani infracrvenom spektroskopijom. Termička stabilnost dobivenih uzoraka ispitana je

termogravimetrijskom analizom i diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom. Fazni sastav konačnih spojeva analiziran je rentgenskom difrakcijom na prahu.

## 2. LITERATURNI PREGLED

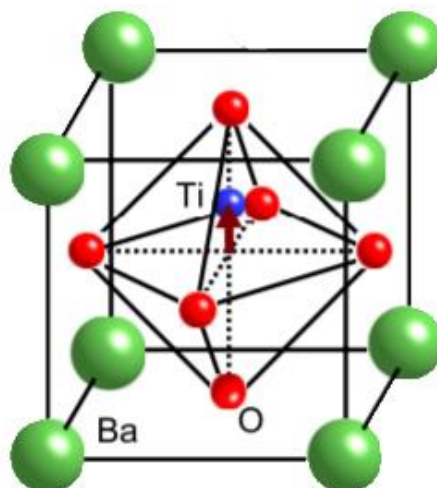
### 2.1. PEROVSKITI

Mineral perovskit je otkrio 1839. godine ruski mineralog Gustav Rose u planini Ural, a ime je dobio po ruskom mineralogu Levu Aleksejeviču von Perovskom. Perovskit je mineral  $\text{CaTiO}_3$  koji je u tadašnje vrijeme imao specifičnu strukturu koja dotad nije viđena u drugim materijalima. Kasnije su svi ostali spojevi koji imaju takvu strukturu nazvani perovskiti. Pod pojmom perovskiti se podrazumijevaju spojevi kristalne strukture čija je opća formula oblika  $\text{ABX}_3$ . A je kation većeg ionskog promjera i koordiniran je sa 12 kisikovih atoma, B je kation manjeg ionskog promjera i koordiniran je oktaedarski sa 6 kisikovih atoma, dok X može biti halogenidni ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) ili kisikov anion. **Jednadžba 1** vrijedi za idealne oksidne perovskite koji kristaliziraju u kubičnom kristalnom sustavu [4].

$$R_A + R_O = \sqrt{2} \cdot t \cdot (R_B + R_O) \quad (1)$$

U **jednadžbi 1**  $R_A$  je ionski radijus kationa A,  $R_B$  je ionski radijus kationa B, a  $R_O$  je ionski radijus kisika, dok je  $t$  Goldschmidtov faktor tolerancije. U idealnim sustavima faktor tolerancije iznosi 1, ali za realne sustave je faktor tolerancije nešto veći ili manji od 1, ovisno o kakvom se sustavu radi. Ukoliko vrijednost faktora tolerancije za neku kombinaciju iona bitno odstupa od 1, to je pokazatelj da u takvoj kombinaciji iona dolazi do deformacija te će konačni spoj kristalizirati u kristalnom sustavu niže simetrije. Kation B nije optimalno koordiniran ako faktor tolerancije iznosi više od 1 i to se naziva feroelektrična distorzija ili Jahn-Tellerov učinak. Spojevi kojima je faktor tolerancije manji od 1 imaju preduge veze kationa A s anionom pa će se ioni u kristalnoj rešetki posložiti tako da se smanje veze između kationa A i kisika [4].

Struktura jednostavnog perovskita  $\text{BaTiO}_3$  prikazana na **sluci 1** najčešće se uzima kao model prikaza perovskitne strukture.



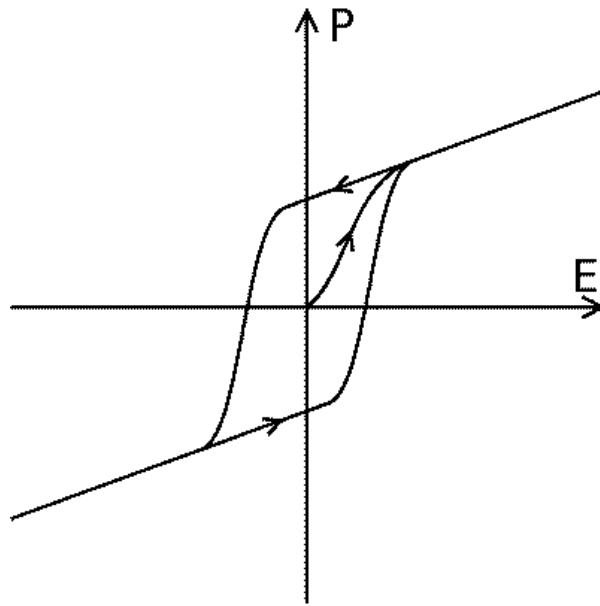
**Slika 1.** Kristalna kubična struktura BaTiO<sub>3</sub> [5].

U **tablici 1** su dane vrijednosti ionskih radijusa za katione koji grade BaTiO<sub>3</sub> perovskit u određenim oksidacijskim stanjima i pri odgovarajućim koordinacijama [6].

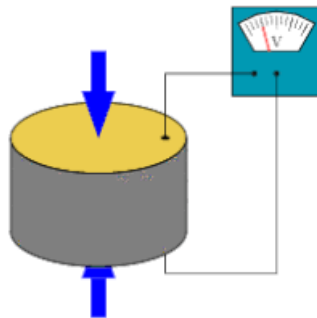
**Tablica 1.** Vrijednosti ionskih radijusa BaTiO<sub>3</sub> [6].

ION	KOORDINACIJA	IONSKI RADIJUS/Å
Ba <sup>2+</sup>	12	1,61
Ti <sup>4+</sup>	6	0,605
O <sup>2-</sup>	2	1,35

Iz **tablice 1** se vide iznosi ionskih radijusa iona koji grade perovskit BaTiO<sub>3</sub> te je pomoću tih radijusa prema **jednadžbi 1** izračunata vrijednost faktora tolerancije u iznosu od 1,0725. Iz ovog se iznosa može zaključiti da je za BaTiO<sub>3</sub> je-vrijednost približna idealnoj kubičnoj kristalnoj strukturi. No, u realnom sustavu ovaj spoj kristalizira u tetragonskom kristalnom sustavu jer je došlo do distorzije kubične kristalne rešetke zbog pomaka B kationa (Ti<sup>4+</sup>) duž c-osi. Zbog toga dolazi i do spontane polarizacije u smjeru osi koja je izdužena. Pojedine jedinice perovskita se slažu tako da im negativni naboji koji se nalaze na površini budu maksimalno udaljeni. Do pojave poluvodičkih i supravodičkih svojstava i spontane magnetizacije dolazi ukoliko se jedinice poslože pravilno uslijed propuštanja struje, tj. ukoliko se električki polariziraju [5]. Također može doći do spontane polarizacije koja je prikazana krivuljom histereze na **slici 2**, te do pojave piezoelektričnog efekta što je prikazano na **slici 3** [4].



**Slika 2.** Krivulja histereze spontane polarizacije [7].



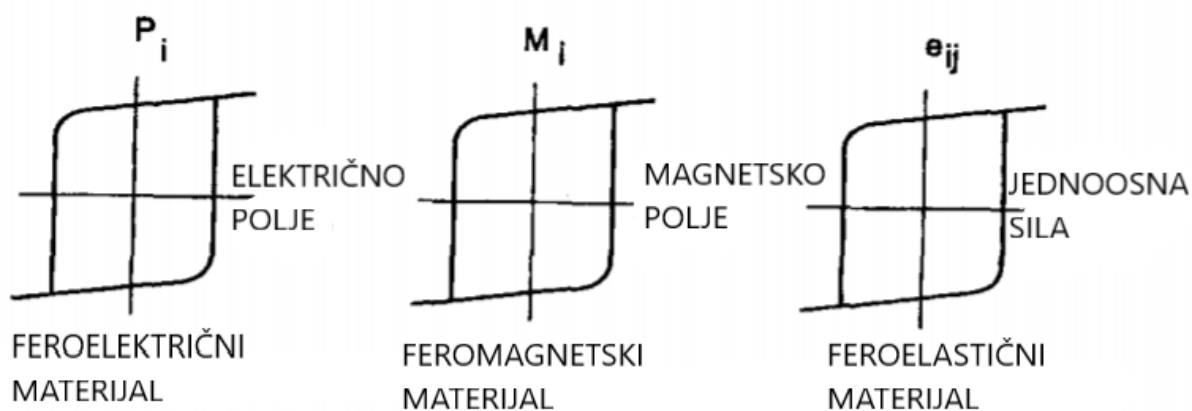
**Slika 3.** Piezoelektrični efekt [8].

Piezoelektrični efekt je pojava električnog naboja na plohama nekih kristala (kremen, topaz) ili keramičkih masa ( $\text{BaTiO}_3$ ) uslijed mehaničkog stlačivanja ili rastezanja [9]. Spontana polarizacija se pojavljuje kod materijala napravljenih od dielektrične tvari specifičnih svojstava bez utjecaja električnog polja [10].

## 2.2. FEROIČNI MATERIJALI

U feroike primarnog reda najčešće se ubrajaju feromagnetski, feroelektrični, feroelastični i ferotoroidalni materijali. Njihova zajednička karakteristika je krivulja histereze (*hysteresis* (grč.) = zaostajanje). Histereza opisuje zaostajanje djelovanja čak i nakon što se materijal prestane izlagati odgovarajućem djelovanju (polju ili sili) [11].

Na **slici 4** su prikazane histereze feroelektričnih, feromagnetskih i feroelastičnih materijala.



**Slika 4.** Histereze feroelektričnih, feromagnetskih i feroelastičnih materijala [12].

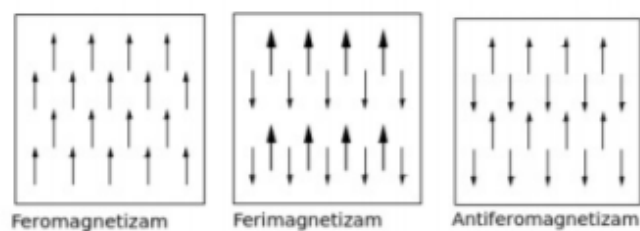
U feroike sekundarnog reda se ubrajaju feri- i antifero- analozi materijala (npr. ferimagneti i antiferomagneti) [12].

### 2.2.1. FEROELEKTRIČNI MATERIJALI

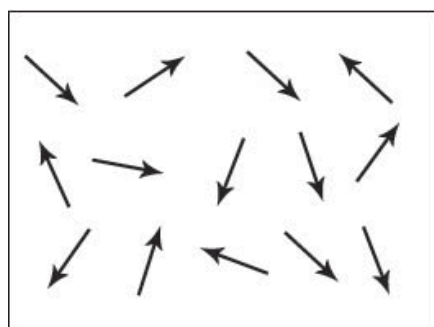
Feroelektricitet je otkriven 1920. godine tako što je otkriveno da kristali Rochelle-ove soli (natrij kalij tartarat tetrahidrat) posjeduju spontanu polarizaciju i čiji smjer se može primijeniti primjenom dovoljno jakog električnog polja. Daljnjim istraživanjima je utvrđeno da ukoliko okolina osi i kristalna struktura dozvoljavaju i kod odgovarajućih uvjeta, primjena vanjskog električnog polja usmjerava polarnu os blizu smjera polja. Kao što je krivuljom histereze opisano, polarizacija se ne poništava prestankom djelovanja električnog polja. Za razliku od feroelektričnih materijala, kod dielektričnih materijala nakon prestanka djelovanja električnog polja prestaje i polarizacija. Mjera jakosti polarizacije materijala kada se izloži električnom polju naziva se električna susceptibilnost. Kada je temperatura materijala dovoljno blizu temperaturi feroelektričnog faznog prijelaza tada taj materijal ima veliku vrijednost dielektrične permitivnosti. Curieva temperatura je temperatura pri kojoj feroelektrični spojevi postanu paraelektrični. Feroelektrična svojstva su iskazana ispod te temperature, dok iznad te temperature oni gube feroelektrična svojstva i postaju paraelektrični [12].

## 2.2.2. FEROMAGNETSKI MATERIJALI

Neki kristali se mogu magnetizirati kada se na njih primjeni vanjsko magnetsko polje, a nastalo magnetsko osnovno stanje može biti paramagnetsko, feromagnetsko, antiferomagnetsko ili ferimagnetsko, a te pojave su prikazane na **slici 5 i 6** [12].



**Slika 5.** Spinski momenti tijekom primjene vanjskog magnetskog polja u feromagnetskim, ferimagnetskim i antiferomagnetskim materijalima [13].



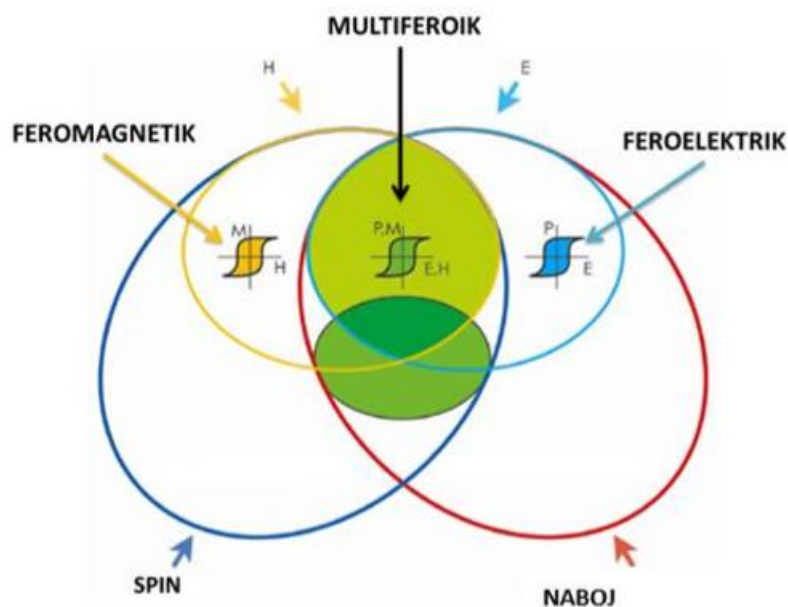
**Slika 6.** Spinski momenti tijekom primjene vanjskog magnetskog polja u paramagnetskim materijalima [13].

Kod paramagnetskih materijala se elektronski spinovi orijentiraju u smjeru vanjskog magnetskog polja te dolazi do smanjenja magnetskog momenta kako se smanjuje jačina primijenjenog magnetskog polja. Nakon prestanka djelovanja vanjskog magnetskog polja, spinovi se ponovno nasumično orijentiraju. U ferimagnetskim materijalima spinovi su orijentirani paralelno i antiparalelno, te im je samo smjer jednak, dok su im iznos i orijentacija različiti i zbog toga imaju rezultatni konačni magnetski moment, dok kod antiferomagnetskih materijala dolazi do poništavanja magnetskog momenta jer su spinovi suprotnih orijentacija i jednakog iznosa zbog čega je ukupni magnetski moment jednak nuli. Za razliku od prethodno navedene tri vrste materijala, feromagnetski materijali posjeduju spontanu magnetizaciju. Kad prestane djelovanje vanjskog magnetskog polja, elektronski

spinovi ostaju orijentirani u smjeru u kojem je ono djelovalo. Vrijednost magnetskog momenta neće pasti na nulu kao kod paramagnetskog materija i ta se pojava naziva magnetska histereza. Ukoliko se magnetsko polje feromagnetskog materijala želi poništiti, mora se djelovati dovoljno jakim magnetskim poljem istog smjera, ali suprotne orijentacije. Ispod Curieve temperature feromagnetski materijali su trajni magneti, dok iznad Curieve temperature oni prelaze u paramagnetske materijale [12,13].

### 2.2.3. MAGNETOELEKTRIČNI EFEKT

Ukoliko se primjenom vanjskom magnetskog polja inducira električna polarizacija ili se primjenom vanjskog električnog polja inducira magnetizacija, ta se pojava naziva magnetoelektrični efekt. Ako je inducirana magnetizacija ili električna polarizacija primarnog ili sekundarnog feroičnog uređenja, onda se takav materijal naziva multiferoikom. Multiferoični materijali su općenito oni koji posjeduju dva ili više svojstava primarnog ili sekundarnog feroičnog uređenja [14]. Grafički prikaz svojstava multiferoičnih materijala nalazi se na slici 7.



Slika 7. Krivulje histereze multiferoičnih materijala [14].

Ukoliko materijal posjeduje magnetoelektrična svojstva, ali nije multiferoičan, primjenom vanjskog magnetskog polja dolazi do dielektrične ili paraelektrične polarizacije, a



do paramagnetske ili dijamagnetske magnetizacije primjenom vanjskog električnog polja [15].

Sprezanje svojstava u multiferoičnim materijalima može dovesti do novih pojava i učinaka koja se ne javljaju pojedinačno u nekom materijalu. Tako se, primjerice, može smanjiti vrijeme očitavanja podataka u memorijskim uređajima čime se izbjegava oslobađanje viška topline kontrolom magnetskih svojstava električnim poljem. Samim time takvi materijali mogu ubrzati, smanjiti i energijski poboljšati cijelu tehnologiju zapisa podataka [15].

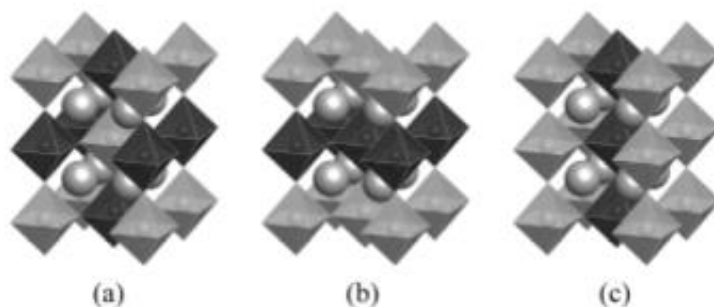
Dizajniranje materijala koji će ujedno imati oba navedena svojstva je izazov jer su uvjet za magnetizaciju nespareni elektroni u  $d$  orbitali dok je uvjet za električnu polarizaciju potpuno popunjena ili potpuno prazna  $d$  orbitala bez nesparenih elektrona [15].

### 2.3. PARCIJALNA SUPSTITUCIJA

Budući da perovskiti imaju svoju jedinstvenu strukturu, moguće je izvršiti supstituciju na svim položajima (A-B-X) kako bi se poboljšala svojstva materijala. Ona se najčešće vrši na A ili B položajima čime se dobiva još veći broj struktura s različitim omjerima i s različitim kombinacijama kationa [16].

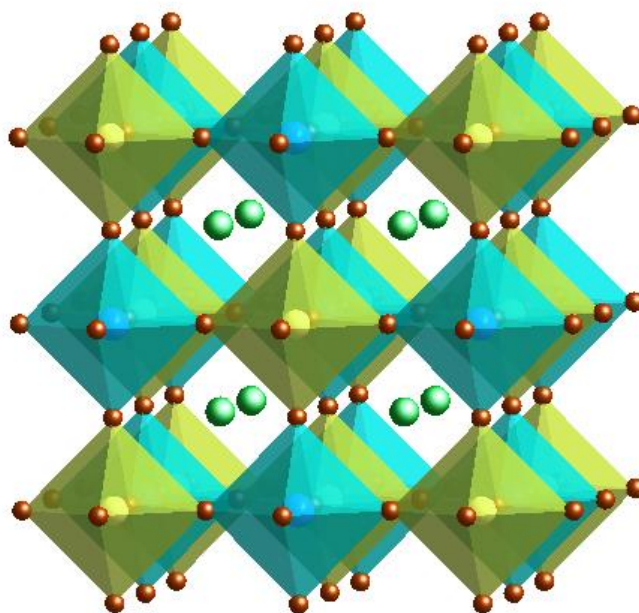
Najpoznatija i najraširenija vrsta supstitucije je ona na B položaju, i to na način da se točno pola položaja supstituira s drugim kationom (1:1 supstitucija) pri čemu nastaje dvostruki perovskit. Ovisno o radijusu i naboju kationa na B položaju, struktura može biti neuređena, djelomično uređena ili potpuno uređena. Neuređena ili djelomično uređena struktura se javlja ukoliko su kationi na B položaju približno jednakih vrijednosti ionskih radijusa u oktaedarskoj koordinaciji. U tom se slučaju navedeni kationi najčešće nasumično izmjenjuju na istim kristalografskim položajima. Ukoliko je razlika u vrijednostima ionskih radijusa između tih kationa veća, najvjerojatnije će struktura biti potpuno uređena gdje će svaki B kation zauzimati poseban kristalografski položaj u strukturi. Moguća su tri načina uređenja strukture perovskita. Prvi i najčešći način uređenja je tzv. *Rock-salt* u kojem se u strukturi oktaedri  $B'O_6$  i  $B''O_6$  slažu naizmjenično (**slika 8a**). Ime je dobio po kamenoj soli (eng. *Rock salt*) ili mineralu halitu NaCl u kojem se ioni također nasumično izmjenjuju. Još jedan od naziva je elpasolitno uređenje prema mineralu elpasolitu  $K_2NaAlF_6$  kod kojeg je to uređenje prvi put otkriveno. Druga vrsta je slojevito uređenje u kojem se oktaedri  $B'O_6$  i  $B''O_6$  slažu naizmjenično i u slojevima (**slika 8b**). Treći način uređenja koji se najrjeđe javlja je

stupčasto uređenje u kojem se  $B'O_6$  i  $B''O_6$  oktaedri slažu u stupcima ili kolonama što je prikazano na **slici 8c** [16].



**Slika 8.** Vrste uređenja u  $A_2B'B''O_6$  perovskitima [16].

Na **slici 9** prikazan je primjer dvostrukog perovskita  $Sr_2FeOsO_6$  koji se u većini slučajeva koristi za objašnjavanje struktura dvostrukih perovskita.  $Sr^{2+}$  kationi su prikazani zelenom bojom,  $Fe^{3+}$  kationi žutom bojom,  $Os^{4+}$  kationi plavom bojom, a  $O^{2-}$  anioni crvenom bojom [17].



**Slika 9.** Struktura dvostrukog perovskita  $Sr_2FeOsO_6$  [17].

U ovom radu provedena je supstitucija 2:1 u kojoj je 2/3 B položaja zauzeto s B<sup>3+</sup> kationom (Fe<sup>3+</sup>), a 1/3 B položaja je zauzeta B<sup>6+</sup> (W<sup>6+</sup>). Takva vrsta supstitucije često daje strukturu tzv. trostrukog perovskita. Za strukturu trostrukog perovskita je karakteristično da se jedinična ćelija sastoji od tri jedinične ćelije jednostrukog ili jednostavnog perovskita čija je struktura ranije opisana.

## **2.4. METODE SINTEZE PEROVSKITA**

Metode sinteze se mogu podijeliti u dvije skupine i to na otopinske metode i na metode u čvrstom stanju (eng. *Solid state methods*).

### **2.4.1. METODE SINTEZE U ČVRSTOM STANJU**

Kod metoda sinteze u čvrstom stanju dva čvrsta reaktanta moraju biti u neposrednoj blizini. One su najstarije i najjednostavnije metode sinteze krutina. Da bi reakcija bila što uspješnija, reaktante je potrebno što više usitniti da bi se povećala dodirna površina, a na reakciju utječe tlak, temperatura, reaktivnost reaktanata, struktura i strukturalna svojstva reaktanata. Potrebno je reaktante dovoljno izmiješati kako bi početna smjesa bila što homogenija i kako bi se izbjegao nastanak nekih neželjenih sporednih produkata. Početnu je smjesu potrebno izlagati određenim temperaturama i tlakovima u nekom, često dugotrajnom, vremenskom periodu. Ove metode sinteze obuhvaćaju sinteze sagorijevanjem i mehanosintezu [18].

### **2.4.2. OTOPINSKE METODE**

Otopinske metode su razvijene kako bi omogućile miješanje reaktanata na atomskoj skali. Ove metode sinteze omogućuju visok stupanj čistoće produkata, veća je homogenost i iskorištenje reakcija što omogućava jednostavniju analizu sintetiziranih spojeva. Budući da su ove metode sinteze osjetljive i iste metode nisu pogodne za sve materijale. Otopinske metode sinteze obuhvaćaju hidrotermalne (solvotermalne) i sol-gel sinteze [18].

## 2.5. MEHANOKEMIJSKA SINTEZA

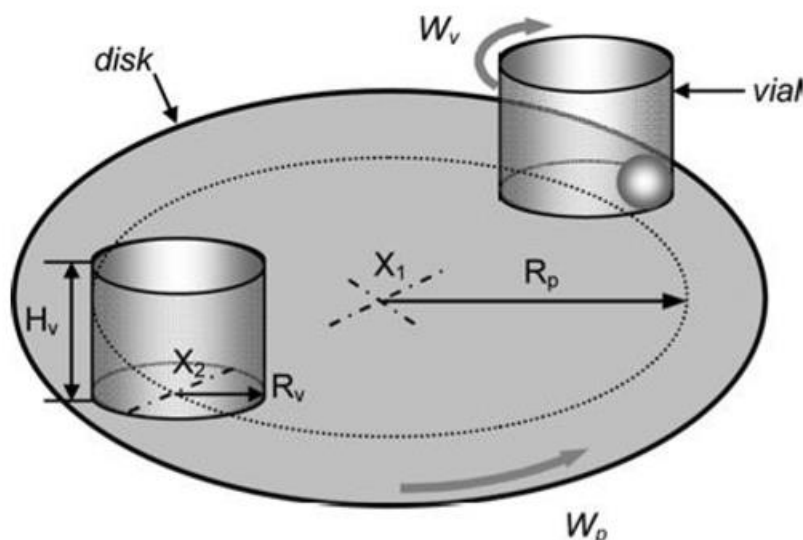
Mehanokemijske reakcije obuhvaćaju sve reakcije koje se provode primjenom mehaničke energije. Prve mehanokemijske sinteze su se provodile u tarioniku gdje su se tvari ručno usitnjavale i miješale tučkom. U današnje vrijeme se najčešće koriste kuglični ili vibracijski mlinovi. Prilikom mehanokemijske sinteze dolazi do fizikalno-kemijskih promjena, a mehanokemija je grana kemije koja proučava te promjene. Zbog primjene otapala koja mogu biti opasna za ljudsko zdravlje ili za okoliš, zelena kemija se sve više okreće mehanokemiji kao jednoj od alternativa za sinteze. Za ovakvu vrstu sinteze otapala nisu potrebna ili se koriste u veoma malim količinama za razliku od otopinskih reakcija. Mehanokemija je također pogodna za sintezu manjih čestica produkata jer se samim mljevenjem smanjuje veličina čestica. Također, reakcije se mogu brže odvijati jer se reaktantima usitnjavanjem povećava specifična površina te je samim time veća dodirna površina između njih. Kod mehanokemijske sinteze veoma je važno kontrolirati uvjete u reakcijskim posudama. Tako se, recimo, kod kugličnih mlinova može kontrolirati broj kuglica, brzina i vrijeme mljevenja, omjer masa reaktanata i kuglica, a u nekim mlinovima se može kontrolirati i temperatura i tlak [19, 20].

### 2.5.1. VRSTE MEHANOKEMIJSKE SINTEZE

Metode mehanokemijske sinteze se mogu podijeliti u 3 osnovne skupine. Prva metoda je metoda bez prisutnosti otapala skraćeno NG (eng. *neat grinding*). U ovoj metodi se reaktanti miješaju i usitnjavaju ručno u tarioniku ili strojno u vibracijskom ili kugličnom mlinu bez prisutnosti otapala, tj. u suhim uvjetima. Druga metoda je sinteza potpomognuta tekućinom ili skraćeno LAG (eng. *Liquid-assisted grinding*) i kod ove metode se u reakciju dodaje katalitička ili minimalna količina otapala da bi se na površini reaktanata stvorio sloj tog otapala čime se čestice mogu međusobno prijanjati. Dodatak otapala može također služiti i kao katalizator za određene reakcije što također ovisi i o reakciji i o korištenom otapalu. Treća metoda je mljevenje potpomognuto ionima i tekućinom ili skraćeno ILAG (eng. *Ion- and liquid-assisted grinding*). Prilikom izvođenja ovakvih reakcija se u reakcijsku smjesu zajedno s otapalom dodaje neka sol u određenoj količini koja ima katalitičku zadaću da ubrza cijelu reakciju kako bi se dobili željeni produkti [21, 22].

## 2.5.2. PLANETARNI KUGLIČNI MLIN

Planetarni kuglični mlin je uređaj koji se koristi u mehanokemijskoj sintezi zajedno s vibracijskim mlinovima. Ovakvi su mlinovi visokoenergijski za razliku od niskoenergijskih konvencionalnih kugličnih mlinova i tzv. bubanj-mlinova. Planetarni kuglični mlin je dobio takav naziv jer se reakcijske posude vrte oko svoje osi dok se ujedno vrte na disku na kojem se nalaze što podsjeća na rotaciju planeta oko svoje osi i revolucija oko sunca u planetarnom sustavu. Kao što se na **slici 10** može vidjeti, reakcijske posude se okreću oko svoje osi ( $X_2$ ) rotacijskom brzinom ( $W_v$ ). One su smještene na disku koji se okreće oko svoje osi ( $X_1$ ) revolucijskom brzinom ( $W_p$ ) [23].



Slika 10. Vrtnje u planetarnom kugličnom mlinu [24].

U planetarnim kugličnim mlinovima, osim gravitacijske sile koja je kod svih vrsta mlinova prisutna, djeluju i centrifugalna i Coriolisova sila što je prikazano na **slici 11**. One zajedno mogu povećati kinetičku energiju cijelog sustava na do 100 puta veću vrijednost nego što to čini gravitacijska sila. Kod ove vrste mlina moguće je iz informacija o parametrima u reakcijskom sustavu izračunati vrijednost energije unutar sustava. Time se može konstruirati mapa mljevenja (eng. *Milling map*) za određeni spoj. Tako se definiraju uvjeti u kojima nastaje željeni produkt [25].



Slika 11. Sile unutar reakcijske posude planetarnog kuglično mlina [24].

## 2.6. SINTEZA BEZ OTAPALA

Za sintezu  $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$  u ovom radu se kombinirala mehanokemijska metoda u planetarnom kugličnom mlinu bez otapala (eng. *Solvent-free synthesis*) ili s manjkom otapala (eng. *Solvent-deficient synthesis*). Ovakav pristup jako podsjeća na ILAG metodu budući da je u radu dodana sol amonijev hidrogenkarbonat  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  koja tijekom mljevenja raspadom daje malu količinu otapala u reakcijsku smjesu. No, ovdje dodana sol nije katalizator budući da se raspada i nastali produkti reagiraju s reaktantima, a sama definicija katalizatora je da je to tvar koja ubrzava reakciju, ali ne reagira s reaktantima te iz kemijske reakcije izlazi nepromijenjena.

Ova sinteza je prvi puta razvijena i prijavljena za patentiranje 2007. godine, no patent je objavljen tek 2012. godine [3]. Originalna metoda je isprobana na sintezi  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanočestica iz nitratnih prekursora u tarioniku [3], gdje se aluminijski nitrat pomiješao s amonijevim hidrogenkarbonatom u omjeru 1:3 pomoću tučka. Amonijev hidrogenkarbonat se raspada prema **jednadžbi 2**:



Količina upotrijebljenog amonijevog hidrogenkarbonata računa se prema valenciji metalnog kationa. Budući da je u ovom slučaju aluminij trovalentan, dodano je 3 mola amonijevog hidrogenkarbonata. Raspadom amonijevog hidrogenkarbonata se dobiva lužnati medij. Raspad jednog mola amonijevog hidrogenkarbonata dat će 1 mol amonijaka koji otopljen u vodi daje 1 mol  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Da bi nastao  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , potrebna su 3 mola amonijevog

hidrogenkarbonata. U  $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{WO}_6$  nalazi se 6 ionskih vrsta:  $3 \text{Ca}^{2+} + 2 \text{Fe}^{3+} + \text{W}^{6+}$ . Stoga bi za sintezu ovog spoja izračun količine  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  bio prema **jednadžbi 3**:

$$3 \cdot (+2) + 2 \cdot (+3) + (+6) = 6 + 6 + 6 = 18 \text{ mol} \quad (3)$$

Kako bi se trošilo manje reaktanata, količine se mogu računati u jedinici mmol, najvažnije je da omjeri ostanu isti [3]. Ovom metodom su prethodno sintetizirane i nanočestice metalnih oksida  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  i  $\text{CeO}_2$ .  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  spoj je sintetiziran na način da su pomiješani nitrati metala i amonijev hidrogenkarbonat. Svi prekursori su izmiješani u tarioniku te su zagrijavani po 1 sat na 500, 800 i 1000 °C. Nanočestice ovog spoja mogu biti korištene za izradu katoda ili permeabilnih membrana [26]. Za sintezu  $\text{CeO}_2$  je korišten cerijev nitrat heksahidrat i amonijev hidrogenkarbonat. Reaktanti su miješani u tarioniku 20 minuta te je smjesa bila sušena na sobnoj temperaturi 12 sati. Ovaj spoj se može upotrebljavati u automobilskim katalizatorima, kao fotokatalizator ili kao brzi senzor vlažnosti zraka [27]. Nanočestice metalnih oksida općenito mogu biti sintetizirane tako da se kao prekursori koriste metalni nitrati pomiješani sa amonijevim hidrogenkarbonatom s kojim se miješaju u tarioniku 10-30 minuta. Zatim se te smjese kalciniraju na temperaturama 220 - 550 °C 1-3 sata. Zbog svojih svojstava takvi spojevi mogu biti korišteni kao katalizatori, senzori, poluvodiči, u solarnim ćelijama, baterijama, membranama za ultrafiltraciju te biotehničkoj industriji [28].

## 2.7. PREGLED DOSADAŠNJIH SINTEZA I SVOJSTAVA $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$

Trostruki perovskit  $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$  je prvi puta sintetiziran 1970. godine, a 2005. godine su Ivanov i suradnici proveli detaljnu strukturnu karakterizaciju [1]. Vrijednosti ionskih radijusa za ovaj perovskit dane su u **tablici 2**:

**Tablica 2.** Vrijednosti ionskih radijusa u  $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$  trostrukom perovskitu [6].

POLOŽAJ	ION	KOORDINACIJA	IONSKI RADIJUS / Å
A	$\text{Ca}^{2+}$	12	1,32
B	$\text{Fe}^{3+}$	6	0,645
	$\text{W}^{6+}$	6	0,60
X	$\text{O}^{2-}$	2	1,35

Na osnovu vrijednosti iz **tablice 2**, Goldschmidov faktor tolerancije izračunat prema **jednadžbi 1** iznosi 0,96 za  $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$ .

Ovaj je perovskit teorijski dobar kandidat za postojanje magnetoelektričnog efekta budući da na B položaju ima  $\text{Fe}^{3+}$  ion koji ima 2 nesparena elektrona u  $d$  orbitali što bi omogućilo induciranje magnetizacije. Također na istom položaju ima  $\text{W}^{6+}$  ion koji ima praznu  $d$  orbitalu te je dijamagnetičan što je preduvjet za induciranje električne polarizacije.

Sinteza u čvrstom stanju (eng. *Solid-state synthesis*) najčešće je korištena metoda sinteze perovskita. Takav proces sinteze perovskita je dugotrajan i potrebna je velika količina energije. Trostruki perovskit  $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$  je dosad sintetiziran samo ovakvim sintetskim pristupom s ciljem detaljne strukturne karakterizacije [1, 29], te citratnom metodom [30]. Prilikom sinteze u čvrstom stanju reaktanti  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i  $\text{WO}_3$  se pomiješaju u određenim omjerima i prilikom miješanja se dodaje aceton da bi se dobila uniformna pasta. Nakon miješanja, pasta se pod tlakom od 100 MPa preša u oblik peleta i zatim se zagrijava 8 sati na  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , a potom 2 dana na  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ . Tijekom procesa zagrijavanja cijela smjesa se nekoliko puta ponovno miješa i rade se peleti [1]. Prilikom citratne sinteze  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_{39}\text{W}_{12} \times 18\text{H}_2\text{O}$  su izvagani i otopljeni u otopini citratne kiseline s dodatkom nekoliko kapi koncentrirane  $\text{HNO}_3$ . Dobiveni su talozi sušeni na  $120\text{ }^\circ\text{C}$ , a zatim grijani na  $600\text{ }^\circ\text{C}$  i na kraju su usitnjeni i žareni na  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . Krajnji proces stabilizacije materijala je napravljen grijanjem na  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  12 sati [30].

Dobiveni spoj [1] kristalizira u monoklinskom kristalnom sustavu, prostorna grupa  $P12_1/c1$ . Istražena su mu magnetska svojstva pri sobnoj temperaturi te je utvrđeno da posjeduje ferimagnetsko uređenje s Curievom temperaturom od 330 K. Što se tiče dielektričnih svojstava, spoj [1] može posjedovati ferro- ili antiferroelektrična svojstva, no to nije dosad istraženo te je navedeno pitanje ostalo otvoreno.

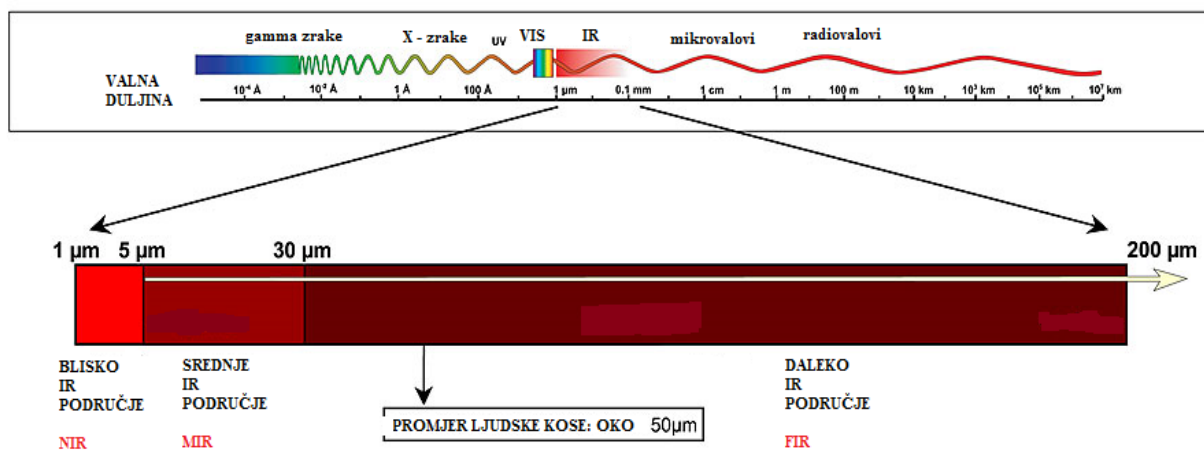
## 2.8. METODE ISTRAŽIVANJA SINTETIZIRANIH SPOJEVA

### 2.8.1. INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA

Područje infracrvenog zračenja (IR) u elektromagnetskom spektru se nalazi u rasponu od  $0,7\text{ }\mu\text{m}$  do  $500\text{ }\mu\text{m}$  kao što je vidljivo na **sluci 12**. Ova vrsta zračenja u energijskom smislu ima veću energiju od mikrovalova, ali manju energiju od vidljivog dijela spektra i zbog toga se na elektromagnetskom spektru nalazi između te dvije vrste zračenja. Područje infracrvenog

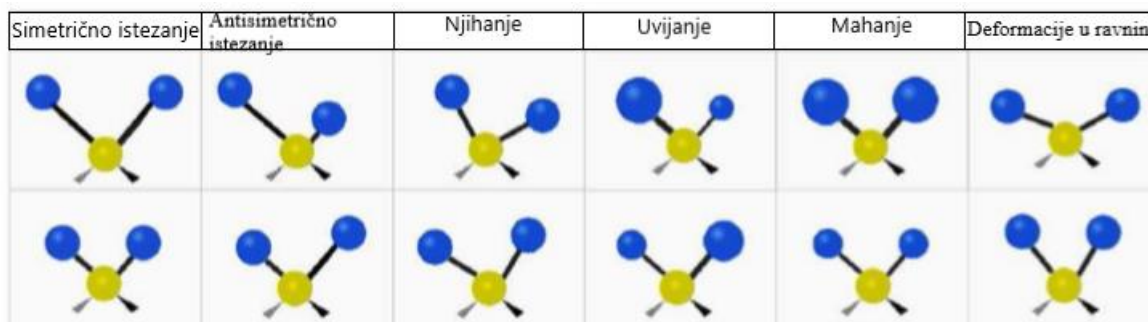


zračenja se u svom rasponu može podijeliti na 3 područja, blisko koje je u rasponu od 0,7  $\mu\text{m}$  do 2,8  $\mu\text{m}$ , srednje s rasponom od 2,8  $\mu\text{m}$  do 50  $\mu\text{m}$  i daleko IR područje koje ima raspon od 50  $\mu\text{m}$  do 500  $\mu\text{m}$  [31].



**Slika 12.** Područje infracrvenog zračenja u elektromagnetskom spektru [32].

Elektronski prijelazi za koje je potrebna niža razina energije se odvijaju u bliskom području IR zračenja, te se između bliskog i srednjeg područja odvijaju promjene u vibracijskim razinama molekula. Daleko IR područje je odgovorno za promjene u rotacijskim razinama molekula. Promjene u vibracijskim razinama mogu biti uzrokovane rezonancijom valne duljine elektromagnetskog zračenja i valne duljine vibracije molekule. Osim toga, važno svojstvo molekule da može apsorbirati ovu vrstu zračenja, je postojanje promjene dipolnog momenta. U molekulama izloženima infracrvenom zračenju može doći do vibracija istežanja i deformacije, dok se istežanja mogu podijeliti na simetrična i antisimetrična. Njihanje, uvijanje, mahanje i deformacija u ravnini se svrstavaju u vibracije deformacije i sve te vrste vibracija u molekulama su prikazane na **slici 13** [31].

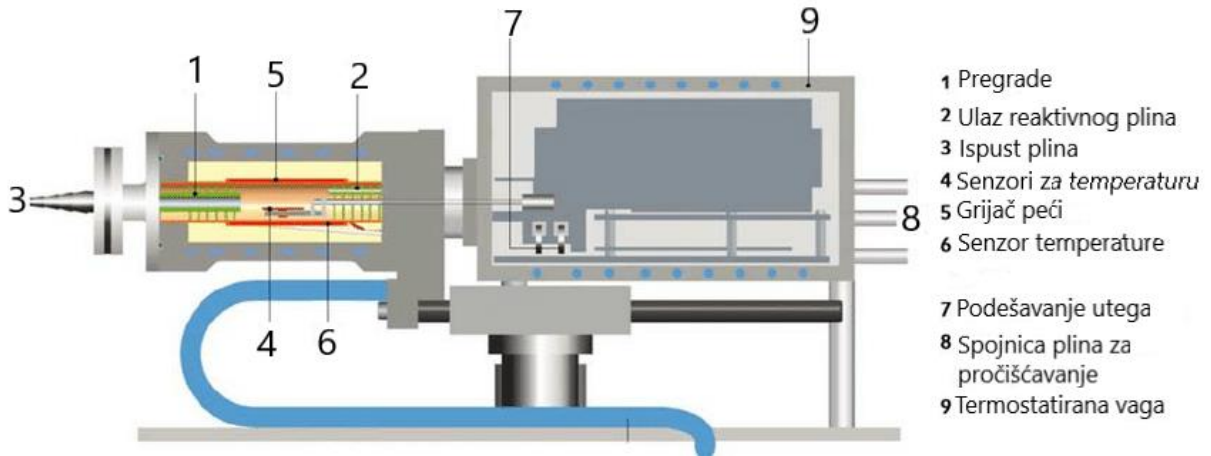


**Slika 13.** Vibracije u molekulama pod utjecajem infracrvenog zračenja [33].

Iz razloga što svaka molekula ima svoje karakteristične vrpce apsorpcije se ova metoda može koristiti prilikom karakterizacije spojeva. Položaj apsorpcijskih linija ovisi o polarnosti molekule, jakosti veze između atoma, te relativnoj atomskoj masi. Spektar nekih molekula je veoma teško objasniti zbog njegove složenosti, stoga se u spektru gledaju neke određene skupine koje molekula sadrži i taj dio spektra je specifičan za svaku molekulu i naziva se područje „otiska prsta“ (eng. *fingerprint region*). Uređaj kojim se infracrveni spektar molekule mjeri je infracrveni spektrofotometar, a oni se dijele na disperzivne i FT-IR (eng. *Fourier transform infrared*). Danas se najviše koriste FT-IR spektrofotometri. FT-IR je pogodan za mjerenja jer može sva mjerenja raditi u većem rasponu valnih duljina i velike razlučivosti. Najčešća tehnika snimanja krutih uzoraka je DRIFT tehnika (eng. *diffuse reflectance infrared fourier transform*). Za tu tehniku se koristi smjesa uzorka i KBr-a u omjeru masa 1:100 (1 mg uzorka na 100 mg KBr-a), a prije početka snimanja je potrebno napraviti pozadinsku sliku (eng. *background*) samo s KBr-om da bi se eliminirali spektri plinova i vlage iz zraka [29].

## 2.8.2. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA

Termogravimetrijskom (TG) analizom se uzorci analiziraju na način da se prati promjena mase uzorka kao funkcije temperature ili vremena budući da je to termička metoda analize. Konačan rezultat TG analize je prikazan na termogramu te se iz njega dalje očitavaju svi potrebni podaci za opis termičkog ponašanja uzorka. Termogravimetrijska analiza može biti izotermna tako da prati promjenu mase uzorka u ovisnosti o vremenu dok je temperatura stalna i dinamička tako da prati promjenu mase uzorka u ovisnosti o temperaturi u kontroliranoj atmosferi. Svaki spoj je jedinstven pa je tako i termogram za svaki pojedini spoj takav. Oblik termograma, tj. TG krivulje ovisi o više faktora kao što su brzina zagrijavanja, masa uzorka te atmosfera u kojoj se cijeli proces odvija. Ovom metodom je moguće odrediti toplinsku stabilnost uzoraka ili ~~odrediti njihov~~ mehanizam njihovog raspada [33]. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (eng. *Differential scanning calorimetry* – DSC) često se provodi istovremeno s termogravimetrijskom analizom. Shema TGA-DSC uređaja prikazana je **slikom 14** [30].

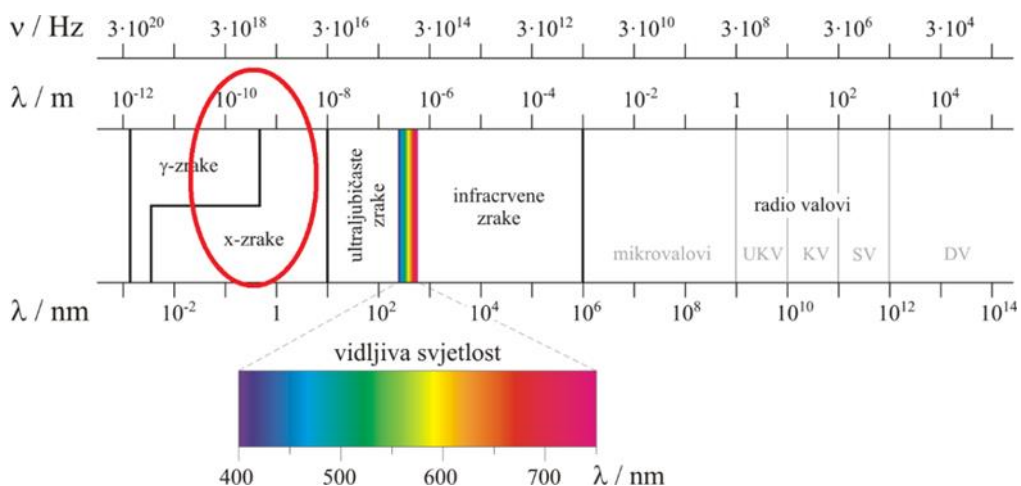


Slika 14. Shema TGA-DSC uređaja [30].

### 2.8.3. RENTGENSKA DIFRAKCIJA

Otkriće rentgenskih zraka se pripisuje Wilhelmu Conrad Röntgenu kada je izvodio eksperiment u Crooksovoj cijevi da bi ispitao učinak koji je imao visoki napon na električno pražnjenje u vakuumu. Prilikom tog eksperimenta je opazio stavljajući različite predmete ispred aparature i tada nepoznatih zraka da one prolaze kroz te predmete i time uzrokuju zatamnjenje fluorescentnog zaslona te je također uočio da stupanj zatamnjenja ovisi i o debljini predmeta [35].

Na elektromagnetskom spektru rentgenske zrake se nalaze između ultraljubičastog zračenja koje ima manju energiju i veću valnu duljinu te  $\gamma$  zračenja koje ima veću energiju i manju valnu duljinu od rentgenskog zračenja. Rentgenske zrake imaju valnu duljinu blizu 1 Å što je prikazano na slici 15 [36].



Slika 15. Položaj rentgenskih zraka u elektromagnetskom spektru [36].

Prilikom prolaska rentgenskih zraka kroz tvar dolazi do pobuđenja elektrona u toj tvari i oni postaju prema Huygensovom principu novi izvor elektromagnetskog vala koji ima istu frekvenciju i valnu duljinu. Taj novonastali val je kuglasti jer je došlo do raspršenja početnog snopa u interakciji tog zračenja s elektronom te intenzitet ovisi o količini elektrona u atomu. Prilikom dolaska rentgenskog zračenja do uzorka ono pada na pravilno raspoređenu kristalnu rešetku te se također kao i vidljiva svjetlost može fokusirati na taj uzorak. Prilikom dolaska do kristalne rešetke ono nailazi na pravilno raspoređene atome gdje pobuđuje elektrone i samim time svaki od tih atoma djeluje kao novi izvor vala. U kristalografiji se rentgenska difrakcija koristi za određivanje strukture monokristalnih ili polikristalnih uzoraka [18].

#### 2.8.4. RENTGENSKA DIFRAKCIJA NA PRAHU

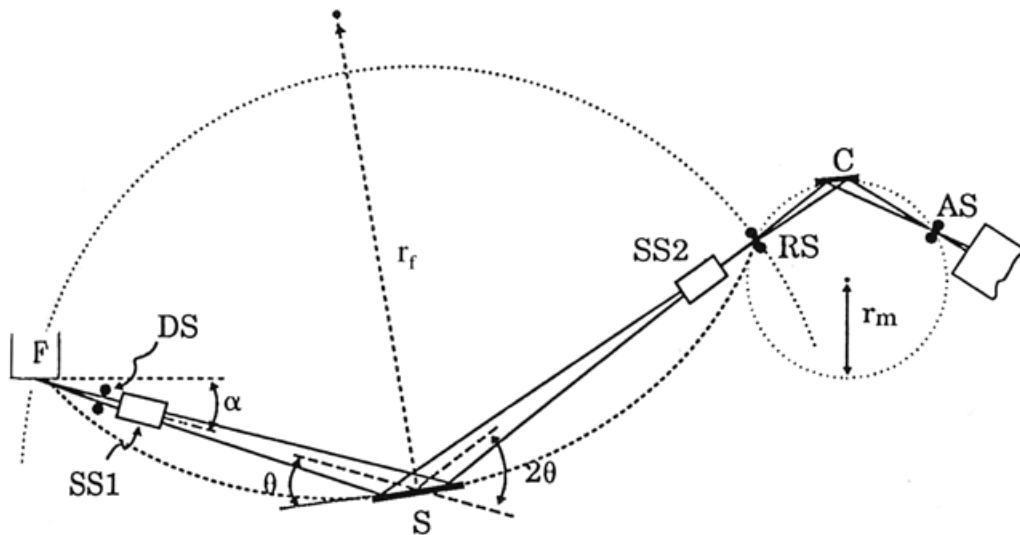
Rentgenska difrakcija na prahu ili PXR (eng. *powder X-ray diffraction*) je metoda koja se koristi prilikom određivanja strukture polikristalnih uzoraka gdje je rentgenska zraka usmjerena na usitnjeni praškasti uzorak. Difrakcija se u uzorcima događa ukoliko su kristali smješteni tako da zatvaraju Braggov kut  $\theta$  sa upadnim zračenjem. Ukoliko od svih nasumično posloženih kristala u uzorku barem neki zadovoljavaju ovaj uvjet, dogodit će se difrakcija. Detektiranje difraktiranih zraka je moguće pomoću difraktometra koji je povezan na pokretni detektor ili na način da se uzorak okruži fotografskim filmom [18].

Debye-Scherrer metoda je bila prvotna metoda te se današnje metode temelje na njoj. Za analizu spojeva u ovom radu je korištena Bragg-Brentano metoda. Shema ovakvog difraktometra je prikazana na **slici 16**. Ovakav difraktometar se sastoji od izvora rentgenskih zraka (F), divergentne pukotine (DS), kolimatora (SS1), nosača uzorka (S), sekundarnog kolimatora (SS2), prijamne pukotine (RS), monokromatora (C) i detektora (AS). Princip rada je taj da rentgenske zrake prolaze kroz divergentnu pukotinu i kolimator sve do uzorka pod kutem  $\theta$ . Difraktirane zrake se reflektiraju od uzorka pod kutem  $2\theta$  i prolaze kroz sekundarni kolimator te upadaju na monokromator. Nakon monokromatora zrake padaju na detektor koji dalje bilježi rezultate. Položaj difrakcijskih maksimuma dobivenih na difraktogramu ovisi o faznom sastavu i kristalnoj strukturi. Širina maksimuma ovisi o veličini kristalita. Što su difrakcijski maksimumi širi to je veličina kristalita manja [37]. Širina maksimuma definira se FWHM (eng. *full width at half maximum*) vrijednostima koje označavaju širinu na polovini

difrakcijskog maksimuma. Veličina kristalita može se izračunati pomoću Scherrerove jednačbe (**jednačba 4**)

$$B(2\theta) = \frac{K\lambda}{L \cos\theta} \quad (4)$$

gdje je  $K$  faktor oblika ( $K = 0.9$ ),  $L$  prosječna veličina kristalita, a  $B$  (eng. *integral breadth*) duljina stranice pravokutnika koji ima istu površinu kao što je površina ispod difrakcijskog maksimuma. Ukoliko je poznat položaj ( $2\theta$ ) difrakcijskog maksimuma i njegova FWHM vrijednost moguće je izračunati veličinu kristalita [37].



**Slika 16.** Shematski prikaz Bragg-Brentano difraktometra [37].

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. PRIBOR I APARATURA

Prilikom sinteze je korišten planetarni kuglični mlin (FRITSCH PULVERISETTE 7 premium line Planetary Ball Mill, **slika 17**) unutar kojeg se nalaze dvije reakcijske posude od nehrđajućeg čelika (volumen posude,  $V = 20 \text{ cm}^3$ ; promjer posude,  $D_v = 4,5 \text{ cm}$ ; promjer rotirajućeg diska,  $R_p = 14 \text{ cm}$ ) i kuglice od nehrđajućeg čelika (promjer kuglice,  $d_b = 5 \text{ mm}$ ; gustoća,  $\rho = 7,7 \text{ g/cm}^3$ ; masa,  $m = 0,51 \text{ g}$ ), a brzine vrtnje su bile 100, 150, 200, 250, 500 i 750 okr./min. Dobiveni produkti su bili okarakterizirani infracrvenom spektroskopijom (FT-IR), termogravimetrijskom analizom (TGA) i rentgenskom difrakcijom na prahu (PXRD).



**Slika 17.** Planetarni kuglični mlin korišten u sintezi trostrukog perovskita  $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$ .

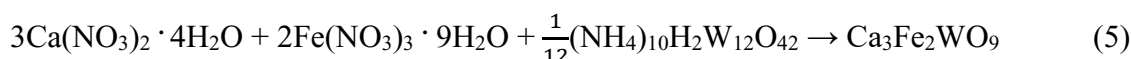
#### 3.2. POPIS KEMIKALIJA

Prvobitno je za sintezu je korišteno 2 mmol  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$  (0,47 g), 1 mmol  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$  (0,40 g), 1 mmol  $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}$  (0,26 g) i 13 mmol  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  (1,02 g). Prilikom modifikacije sinteze su korištene iste kemikalije samo što je korištena različita količina reaktanata. Za modifikaciju je korišteno 3 mmol  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$  (0,71 g), 2 mmol

Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O (0,81 g), 1 mmol (NH<sub>4</sub>)<sub>10</sub>H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>42</sub> (0,26 g) i 18 mmol NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> (1,42 g). Sve kemikalije korištene u sintezi su *p.a.* čistoće. Broj kuglica korištenih u svim sintezama je bio 40 (ukupna masa 20 g) kako bi omjer ukupne mase reaktanata i mase kuglica bio najmanje 1:6.

### 3.3. SINTEZA TROSTRUKOG PEROVSKITA Ca<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>WO<sub>9</sub>

Uzorci su sintetizirani tako da je potrebna količina reaktanata odvagana i prebačena u reakcijsku posudu s kuglicama, te je reakcijska posuda postavljena u uređaj. Nakon sinteze uzorci su postavljeni na kalcinaciju u 2 koraka (500 i 1050 °C) s brzinom zagrijavanja 10 °C/min. Uzorci su u prvom koraku kalcinacije zagrijavani 50 min do 500 °C kako bi se održala željena brzina zagrijavanja, te je vrijeme stabilizacije bilo 1 h. Ova je temperatura odabrana po uzoru na prethodno objavljene sintetske metode [25]. U drugom koraku su zagrijavani do 900 ili do 1050 °C. Time je vrijeme kalcinacije bitno smanjeno u odnosu na prethodno opisane metode pripreve [1, 29, 30]. Konačna temperatura zagrijavanja je također smanjena za 150 – 300 °C u odnosu na prethodno opisane metode pripreve. Boja svih sintetiziranih uzoraka je bila smeđe-crvena. Kemijska reakcija nastanka Ca<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>WO<sub>9</sub> prikazana je **jednadžbom 5**:



Oznake uzoraka, brzine okretaja i vrijeme sinteza, uvjeti za drugi stupanj kalcinacije te mase nastalih uzoraka sažeti su **tablicom 3**.

**Tablica 3.** Reakcijski uvjeti za pojedinačne uzorke tijekom sinteze te mase dobivenih uzoraka.

OZNAKA UZORKA	BRZINA (okr/min)	VRIJEME SINTEZE (min)	DRUGI STUPANJ KALCINACIJE	MASA UZORKA (g)
2CFW4_10_250	250	10	3,5 h do 1050 °C (10	0,27
2CFW4_60_250	250	60	°C/min)	0,26
2CFW4_120_250	250	120	12 h na 1050 °C	0,26

<b>2CFW5_10_500</b>	500	10		0,11
<b>2CFW5_60_500</b>	500	60		0,27
<b>2CFW5_120_500</b>	500	120		0,21
<b>2CFW6_10_750</b>	750	10		0,21
<b>2CFW6_60_750</b>	750	60		0,27
<b>2CFW6_120_750</b>	750	120		0,24
<b>CFW6_10_100</b>	100	10	1,5 h do 900 °C (10 °C/min) 12 h na 900 °C	1,15
<b>CFW7_10_150</b>	150	10		1,02
<b>CFW8_10_200</b>	200	10		1,26
<b>CFW9_10_250</b>	250	10		1,17

Analize svih dobivenih spojeva su izvršene infracrvenom spektroskopijom (FT-IR), termogravimetrijskom analizom (TGA) i rentgenskom difrakcijom na prahu (PXRD).

### 3.4. INSTRUMENTALNE METODE I UREĐAJI

#### 3.4.1. INFRACRVENA SPEKTROKOPIJA (FT-IR)

Sintetiziranim uzorcima je snimljen infracrveni spektar spektrometrom Shimadzu FTIR 8400S (**Slika 18**) u valnom području od 400 do 4000  $\text{cm}^{-1}$  s rezolucijom od 4  $\text{cm}^{-1}$ . Svi su uzorci usitnjeni u ahatnom tarioniku zajedno s praškastim KBr u homogenu smjesu. Uzorci su snimani DRIFT tehnikom (eng. *Diffuse reflectance infrared Fourier transform*). Dobiveni podaci su prikupljeni u računalnom programu IR Solution 1.30. Ove su analize provedene na Odjelu za kemiju.

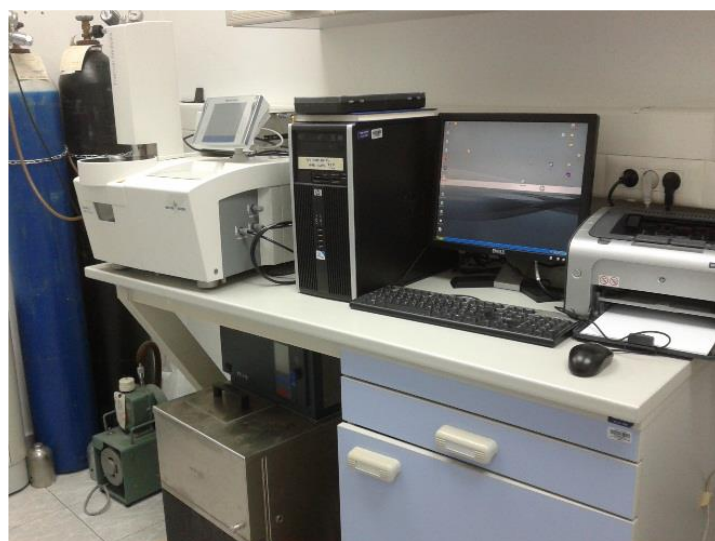




**Slika 18.** Spektrometar korišten za snimanje infracrvenih spektara.

### **3.4.2. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA (TGA)**

Termogravimetrijska analiza je provedena na TGA-DSC uređaju Mettler Toledo System 1 (**Slika 19**) na Odjelu za kemiju. U svaku prethodno izvagavanu posudu od glinice ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 70  $\mu\text{L}$ ) je stavljeno 30 – 35 mg uzorka. Analiza se vršila u atmosferi kisika s brzinom protoka od 200 mL/min i brzinom zagrijavanja 10  $^\circ\text{C}/\text{min}$  od 30 do 1050  $^\circ\text{C}$  za sve uzorke. Podaci su prikupljeni i obrađeni u računalnom programu Star Evaluation Software 16.10.



**Slika 19.** Instrument korišten za termogravimetrijsku analizu.

### 3.4.3. RENTGENSKA DIFRAKCIJA NA PRAHU (PXRD)

Nakon kalcinacije uzorci su okarakterizirani rentgenskom difrakcijom na prahu kako bi se odredio točan sastav uzoraka i struktura dobivenih uzoraka. Rentgenska difrakcija je provedena na uređaju Panalytical X'Pert PRO diffractometer (**Slika 20**). Praškasti uzorak je špatulom prebačen na silikonski nosač koji je postavljen u uređaj. Podaci su prikupljeni i analizirani u računalnom programu Highscore Plus. Analize su provedene na Institutu za fizikalnu kemiju Justus Liebig Sveučilišta u Giessenu u Njemačkoj u radnoj grupi prof. dr. Bernda Smarslya.



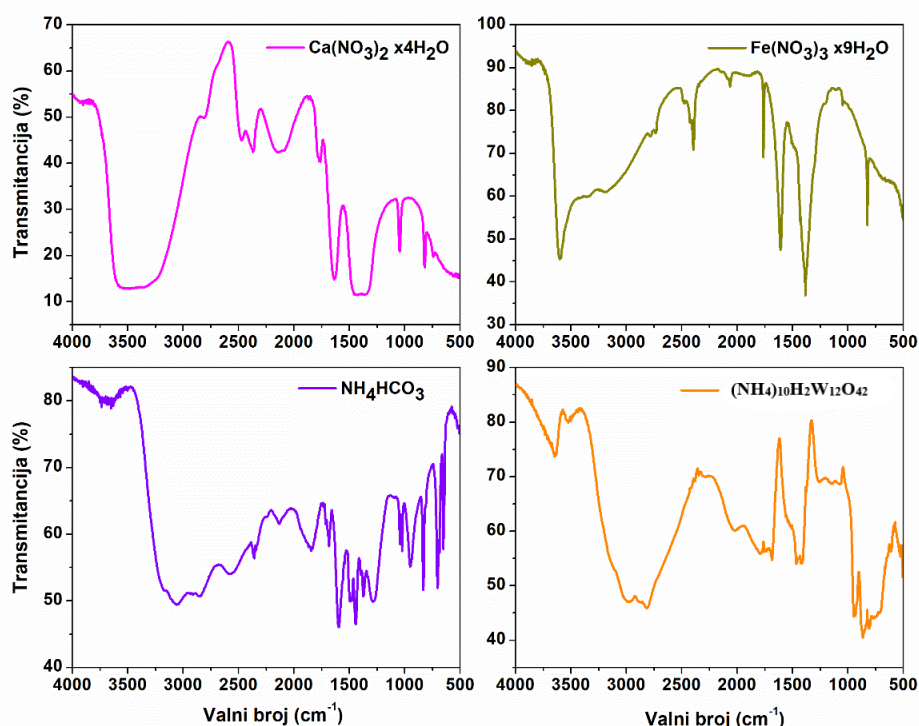
**Slika 20.** Instrument korišten za rentgensku difrakciju na prahu.

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

Rezultati analiza sintetiziranih uzoraka su interpretirani nakon 10, 60 i 120 min za svaku brzinu (250, 500 i 750 okr/min). Nakon što je utvrđeno da je najveća konverzija u željeni produkt u vremenu od 10 min na 250 okr/min, provedeno je ispitivanje pri istom vremenu, s povećanim količinama prekursora i različitim brzinama okretaja (100, 150, 200 i 250 okr/min). Rezultati svih analiza su detaljnije prikazani i objašnjeni u nastavku.

### 4.1. FT-IR SPEKTROSKOPIJA SINTETIZIRANIH SPOJEVA

Prvobitno su snimljeni IR spektri reaktanata korištenih u sintezi (slika 21). Sintetiziranim su spojevima prije i poslije konačnog koraka kalcinacije na 1050 °C snimljeni IR spektri kako bi se utvrdilo jesu li prisutni ostatci reaktanata korištenih u sintezi (slike 22-24). Položaji vrpce i njihove asignacije prikazani su u tablici 4 za reaktante i tablici 5 za sintetizirane uzorke prije kalcinacije i nakon konačnog koraka kalcinacije.



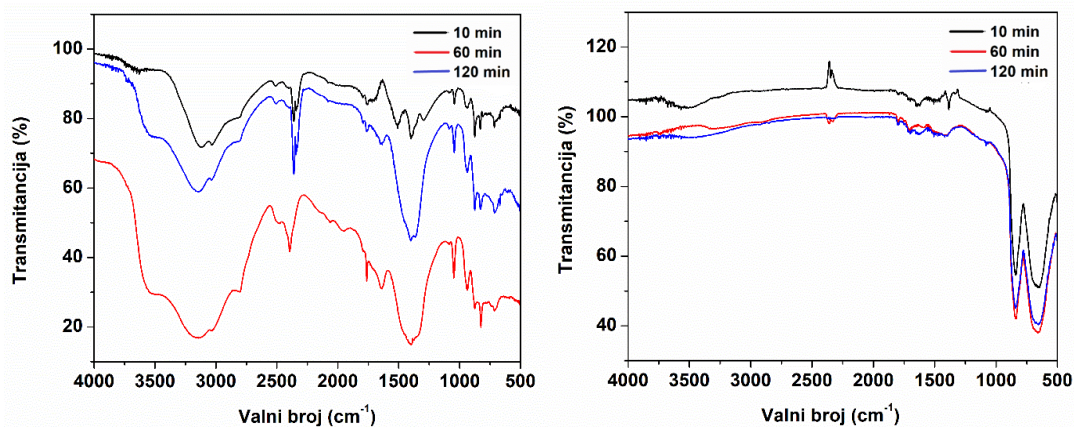
Slika 21. Infracrveni spektri reaktanata korištenih u sintezi.

Iz slike 21 je vidljivo da su reaktanti poprilično aktivni u infracrvenom spektru. Kvalitativna usporedba ovih infracrvenih spektara s infracrvenim spektrima uzoraka nakon sinteze (prije kalcinacije) služi utvrđivanju je li došlo do kemijske reakcije u smjesi.

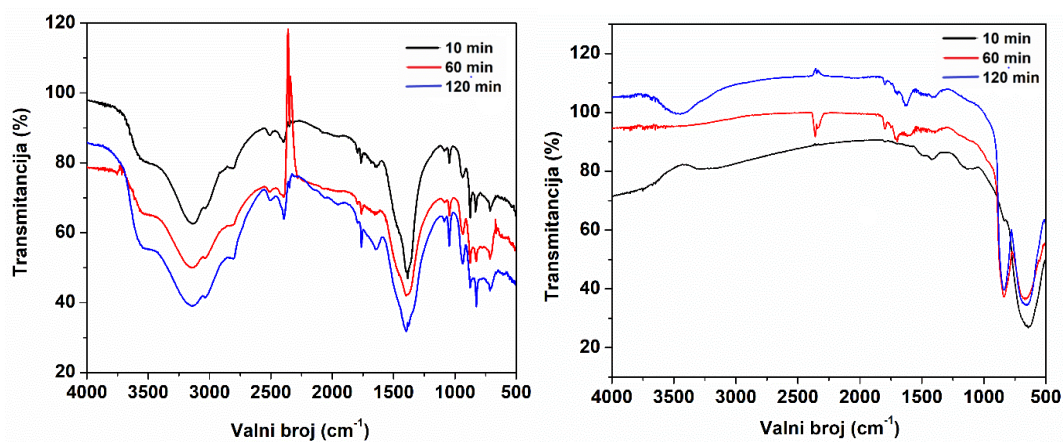
**Tablica 4.** Položaji vrpci u IR spektrima i njihove asignacije za reaktante korištene u sintezi [38].

REAKTANT	POLOŽAJ VRPCI ( $\text{cm}^{-1}$ )	ASIGNACIJA
<b>Kalcijev nitrat tetrahidrat</b> <b>(<math>\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}</math>)</b>	3500	O-H-O
	2460	O=C=O
	2360	O=C=O
	1750	Ca-N
	1650	N-O
	1400	N-O
	1040	N-O
	810	$\text{NO}_3$
<b>Željezov(III) nitrat</b> <b>nonahidrat</b> <b>(<math>\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}</math>)</b>	3600	O-H-O
	2390	O=C=O
	1760	Fe-N
	1630	N-O
	1400	N-O
	830	$\text{NO}_3$
<b>Amonijev</b> <b>hidrogenkarbonat</b> <b>(<math>\text{NH}_4\text{HCO}_3</math>)</b>	3060	O-H
	2400	O=C=O
	2130	C-H
	1830	C=O
	1690	C-O
	1600	C=O
	1450	N-H
	1360	C-O
	1020	C-OH
	940	O-H (COOH)
850	C-H	

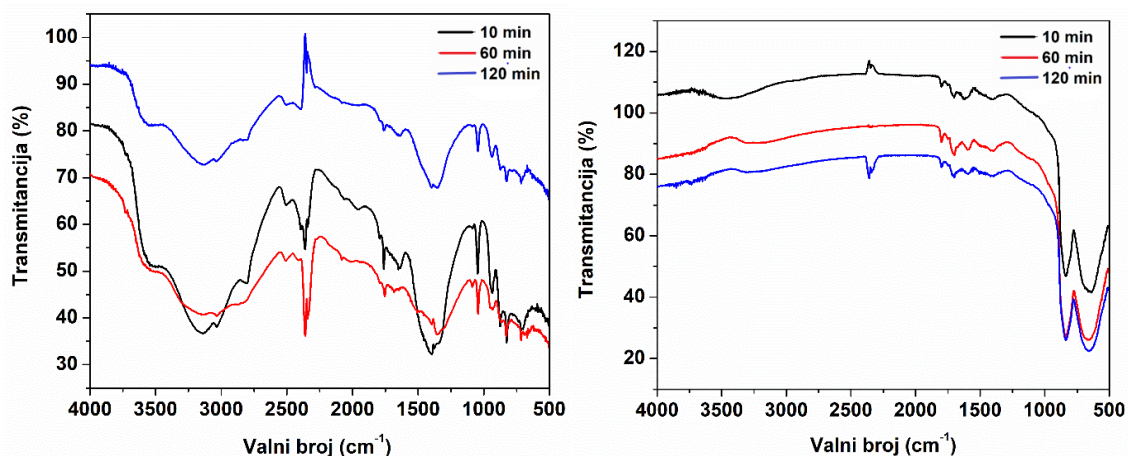
<b>Amonijev volframat</b> <b>((NH<sub>4</sub>)<sub>10</sub>H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>42</sub>)</b>	730	C-H
	3630	O-H-O
	2980	O=C=O
	2820	O=C=O
	1800	C=O
	1690	O-H
	1440	N-H
	940	W=O
	840	W-O



**Slika 22.** Infracrveni spektri uzoraka nakon sinteze pri 250 okr/min i različitim vremenima (10, 60 i 120 min) prije kalcinacije (lijevo) i poslije konačne kalcinacije na 1050 °C (desno).



**Slika 23.** Infracrveni spektri uzoraka nakon sinteze pri 500 okr/min i različitim vremenima (10, 60 i 120 min) prije kalcinacije (lijevo) i poslije konačne kalcinacije na 1050 °C (desno).



**Slika 24.** Infracrveni spektri uzoraka nakon sinteze pri 750 ok/min i različitim vremenima (10, 60 i 120 min) prije kalcinacije (lijevo) i poslije konačne kalcinacije na 1050 °C (desno).

Usporedbom infracrvenih spektara reaktanata (**slika 21**) s infracrvenim spektrima uzoraka prije kalcinacije (**slike 22-24**) uočeno je kako je došlo do promjene u broju i položajima vrpce što upućuje na nastanak novih spojeva u smjesi. Vidljivo je kako nakon kalcinacije nestaju karakteristični minimumi koji su bili prisutni prije toga te se može zaključiti kako zagrijavanje dovodi do dodatnih kemijskih reakcija. No nema mjerljive razlike u infracrvenim spektrima uzoraka sintetiziranih pri različitim brzinama i vremenima. Stoga je, za detaljnije proučavanje razlika u faznom sastavu uzrokovanih promjenama brzine i vremena sinteze potrebna analiza rentgenskom difrakcijom na prahu (PXRD).

**Tablica 5.** Vrpce u IR spektrima sintetiziranih spojeva prije kalcinacije i njihova asignacija [38].

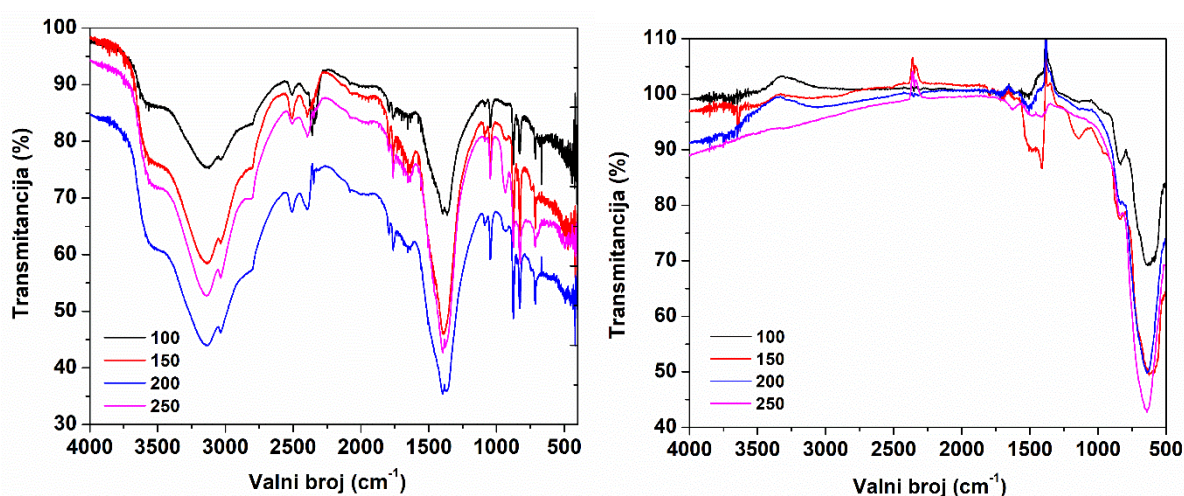
	POLOŽAJ VRPCE (cm <sup>-1</sup> )	ASIGNACIJA
<b>Prije kalcinacije</b>	3170	O-H
	2350	O-C-O
	1770	C=O
	1360	C-O
	1030	N-O
	930	O-H (COOH)
	810	metal-kisik-metal
	700	metal-kisik-metal
<b>Nakon kalcinacije</b>	2350	O-C-O

840	metal-kisik-metal
660	metal-kisik-metal

Vidljivo je da je prije kalcinacije snažno O-H istezanje koje upućuje na nastanak hidroksida što je karakteristično za ovu vrstu sinteze (lužnati uvjeti i mala količina vode). Također su jaka C-O i O-C-O istezanja, dok metal-kisik-metal istezanja nisu jasno definirana. Ovo je sve pokazatelj da su nakon sinteze u uzorku prisutni ostatci raspada amonijevog hidrogenkarbonata.

Nakon kalcinacije u dva koraka kako je prethodno opisano može se primijetiti da su nestali svi vrhovi koji ukazuju na organske ostatke. Vrh na  $2350\text{ cm}^{-1}$  upućuje na prisutnost  $\text{CO}_2$  koji može biti u uzorku, ali također i u zraku. Svi minimumi koji se pojavljuju prije  $900\text{ cm}^{-1}$  odgovaraju metal-kisik vezama. Oni postaju jasno definirani tek nakon kalcinacije.

Isto je istraživanje provedeno i na uzorcima sintetiziranim u vremenu od 10 min prije kalcinacije, te nakon konačnog koraka kalcinacije pri  $900\text{ °C}$  (slika 25). Snimljeni se spektri ne razlikuju od prethodno analiziranih spektara na slikama 22-24.



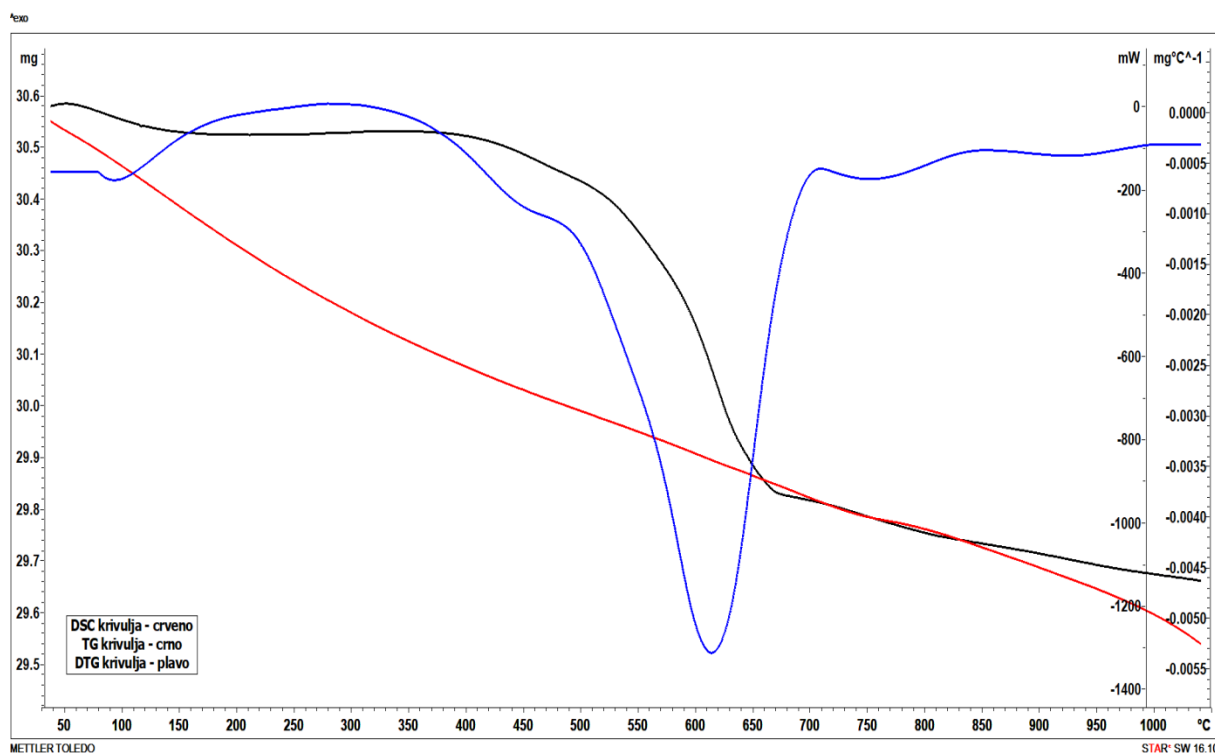
**Slika 25.** Infracrveni spektri uzoraka sintetiziranih u vremenu od 10 min pri različitim brzinama (100, 150, 200 i 250 okr/min) prije kalcinacije (lijevo) i nakon konačnog koraka kalcinacije na  $900\text{ °C}$  (desno).

Jedina manja razlika prisutna na slici 25 kod infracrvenih spektara uzoraka nakon konačnog koraka kalcinacije u odnosu na slike 22-24 je što su u uzorcima sintetiziranim pri 100, 150 i 200 okr/min (crno, crveno i plavo) vidljiva intenzivnija istezanja u području  $1000 - 1500\text{ cm}^{-1}$  koja najvjerojatnije proizlaze od veće količine zaostalih reaktanata. Ovi rezultati upućuju na

to da brzine okretaja manje od 250 okr/min nisu dovoljno velike za potpuno odvijanje kemijskih reakcija koje bi dovele do nastanka ciljanog spoja.

## 4.2. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA SINTETIZIRANIH SPOJEVA

Kako je infracrvenom spektroskopijom utvrđeno da se u uzorcima nakon sinteze u planetarnom kugličnom mlinu nalaze još neki ostatci reaktanata, provedena je TGA-DSC analiza. Na taj način se pokušala odrediti vrijednost druge temperature kalcinacije. Kako su termogrami svih uzoraka bili identični, **slikom 26** je prikazan jedan termogram uzorka nakon 10 min sinteze na brzini 250 okr/min.



**Sika 26.** Termogram uzorka sintetiziranog pri 250 okr/min u vremenu od 10 min. Prikazane krivulje su TG (crno), DSC (crveno) i DTG (plavo).

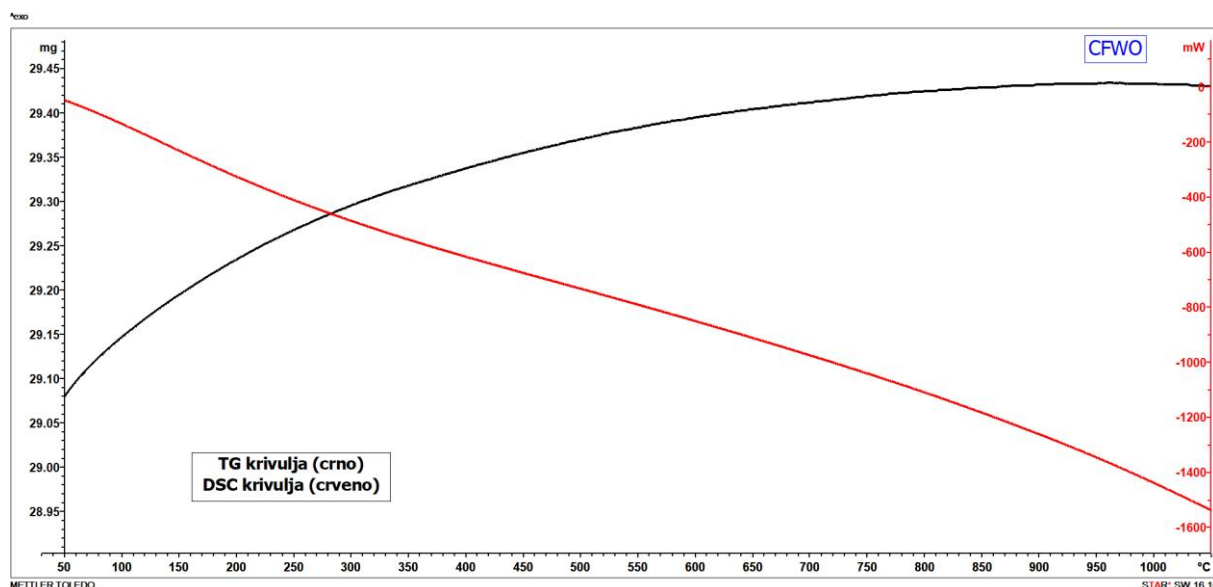
Na **slici 26** prikazan je termogram uzorka CFWO sintetiziranog pri brzini od 250 okr/min i vremenu od 10 min. Podaci s termogravimetrijske (TG) krivulje (crno) su matematički obrađeni diferencijalnom jednačbom 1. reda na osnovu čega su dobivene derivirane vrijednosti grafički prikazane diferencijalnom termogravimetrijskom (eng.



Differential thermogravimetric curve - DTG) krivuljom (plavo). Prema tim vrijednostima najveći korak gubitka mase događa se pri oko 620 °C što najvjerojatnije odgovara raspadu zaostalih reaktanata i/ili generiranih međuprodukata. DTG krivulja je potpuno ravna nakon 1000 °C, zbog čega je prvobitno izabrana temperatura od 1050 °C za drugi korak kalcinacije. No, oko 900 °C je DTG krivulja također poprilično ravna što upućuje na to da se ni pri toj temperaturi ne odvijaju termički inducirane promjene mase. Zato je za kalcinaciju druge serije uzoraka sintetiziranih tijekom 10 min izabrana za 150 °C niža temperatura.

Krivulja diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) prikazana crvenom bojom ne pokazuje ni endotermne ni egzotermne promjene tijekom zagrijavanja.

Iako je u infracrvenim spektrima uočeno da nakon kalcinacije nema ostataka reaktanata u uzorcima, termogravimetrijskom analizom se željelo provjeriti kako se sintetizirani uzorci ponašaju prilikom zagrijavanja, koliko su termički stabilni te dolazi li do kakve fazne promjene u mjerenom temperaturnom rasponu. Ova su ispitivanja izvršena na uzorcima nakon konačnih koraka kalcinacije (900 i 1050 °C). Nakon provedenog snimanja TGA-DSC metodom, utvrđeno je da su termogrami svih uzoraka identični. Ovom se metodom nisu mogle utvrditi razlike među uzorcima. Stoga, zbog jednostavnosti, **slikom 27** prikazan je jedan termogram koji je reprezentativan za sve ostale uzorke.

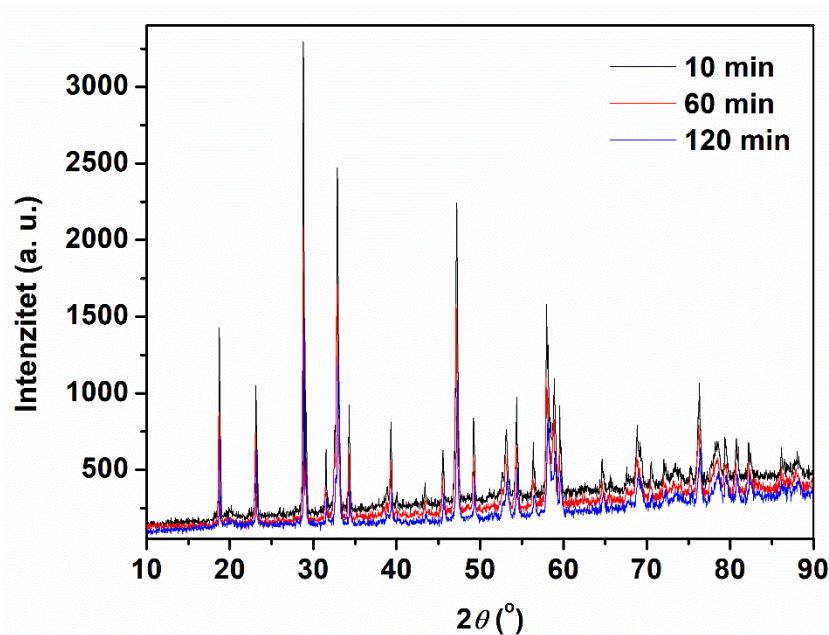


**Slika 27.** Termogram uzorka nakon 10 min sinteze na brzini 250 okr/min.

Na **slici 27** se može vidjeti kako je uzorak nakon kalcinacije termički stabilan do 1050 °C bez vidljivih promjena na TG i DSC krivuljama.

### 4.3. IDENTIFIKACIJA FAZNOG SASTAVA

Rentgenska difrakcija na prahu (PXRD) je napravljena kako bi se utvrdio fazni sastav pojedinog uzorka. Prikupljeni podaci su obrađeni kvalitativno i semikvantitativno u programu Highscore Plus. Difraktogrami uzoraka prikazani su na **Slikama 28-30**. Rezultati semikvantitativne analize dani su u **Tablicama 6-8**.

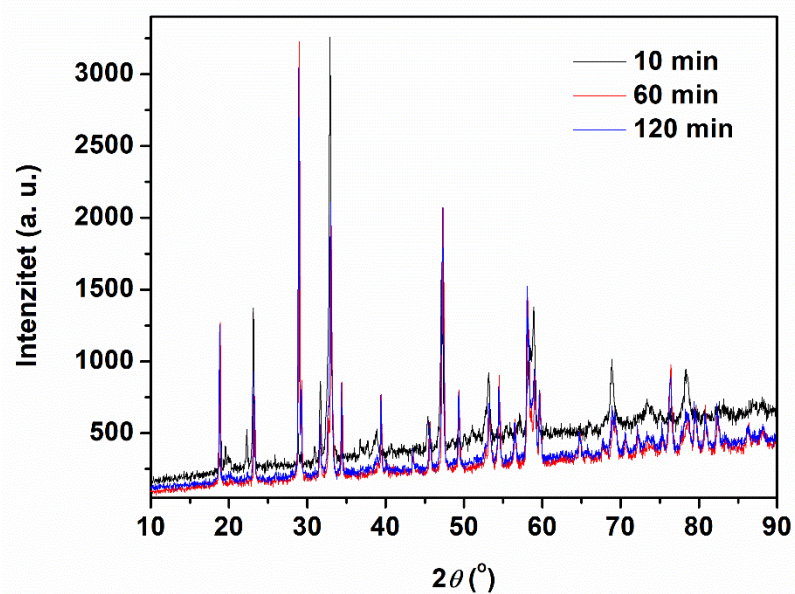


Slika 28. Difraktogrami uzoraka sintetiziranih na brzini 250 okr/min.

Tablica 6. Fazni sastav uzoraka sintetiziranih na brzini 250 okr/min.

VRIJEME SINTEZE (min)	Ca <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> WO <sub>9</sub> (wt %)	CaWO <sub>4</sub> (wt %)
10	90	10
60	76	24
120	67	33

Iz **Tablice 6** se može vidjeti da je najveći udio željenog spoja dobiven nakon 10 min sinteze u količini od 90 %. Ostalih 10 % je spoj CaWO<sub>4</sub> koji nije poželjan u uzorku. Što je vrijeme sinteze dulje to se udio željenog spoja u uzorku smanjuje.

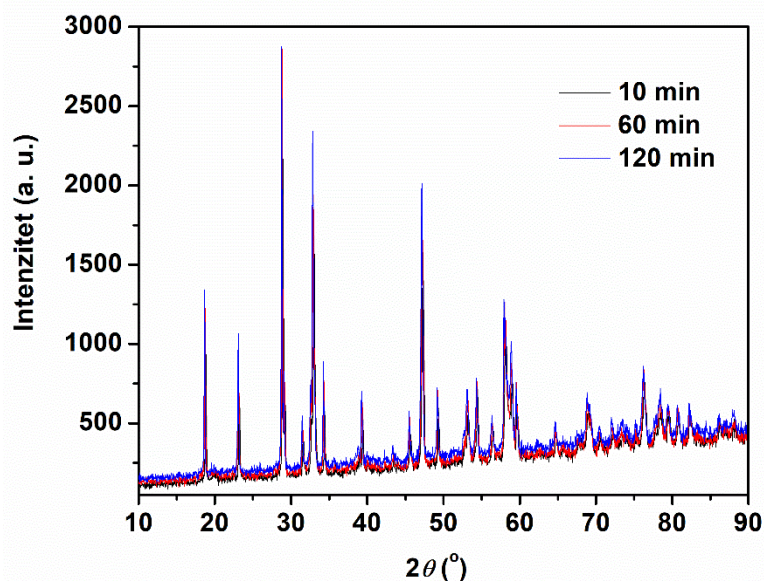


Slika 29. Difraktogrami uzoraka sintetiziranih na brzini 500 okr/min.

Tablica 7. Fazni sastav uzoraka sintetiziranih na brzini 500 okr/min.

VRIJEME SINTEZE (min)	Ca <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> WO <sub>9</sub> (wt %)	CaWO <sub>4</sub> (wt %)	Ca <sub>3</sub> WO <sub>6</sub> (wt %)
10	86	5	8
60	67	33	-
120	64	36	-

Iz **Tablice 7** se može vidjeti da je kao i kod prethodne brzine (**tablica 6**) najveći udio željenog spoja dobiven nakon 10 minuta sinteze, ali u manjem postotku nego pri prethodnoj brzini. Iz dobivenih rezultata se može zaključiti da je brzina od 500 ok/min manje prikladna za sintezu Ca<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>WO<sub>9</sub>.



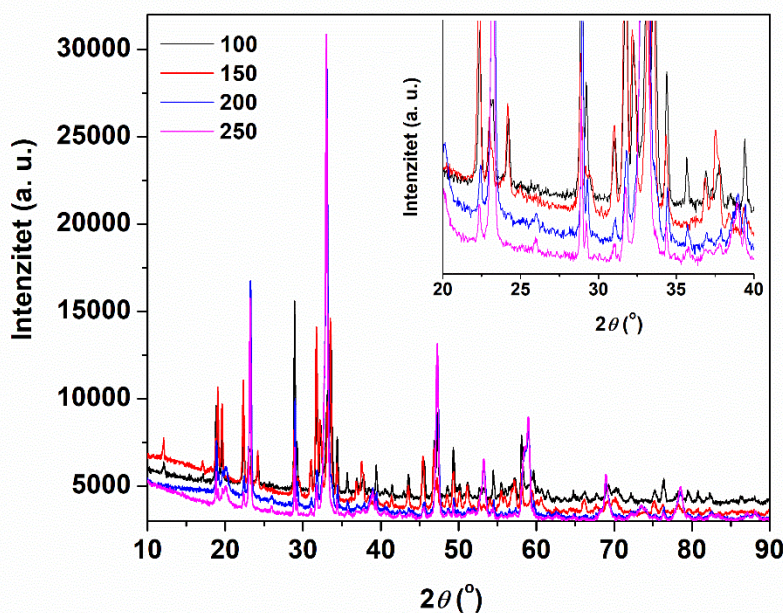
Slika 30. Difraktogrami uzoraka sintetiziranih na brzini 750 okr/min.

Tablica 8. Fazni sastav uzoraka sintetiziranih pri brzini 750 okr/min.

VRIJEME SINTEZE (min)	Ca <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> WO <sub>9</sub> (wt %)	CaWO <sub>4</sub> (wt %)
10	68	32
60	74	26
120	78	22

Iz rezultata u **tablici 8** je vidljivo da za razliku od prethodne dvije brzine, najveći udio ciljanog spoja je bio kod najduljeg vremena sinteze. Također se može zaključiti da je ova brzina najmanje prikladna za sintezu Ca<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>WO<sub>9</sub> zbog najmanjeg udjela željenog spoja u konačnom uzorku.

Semikvantitativnom analizom rezultata PXRD prve serije sinteza i interpretacijom dobivenih analiza utvrđeno je da su najbolji rezultati dobiveni pri najmanjoj brzini od 250 okr/min i najkraćem vremenu sinteze (10 min). Zbog toga je izvršena modifikacija sinteze s većom količina polaznih reaktanata. Vrijeme sinteze je bilo konstantno (10 min), a osim pri 250 okr/min, sinteza je provedena i pri tri manje brzine (100, 150 i 200 okr/min) kako bi se utvrdilo je li trend povećanja udjela željenog spoja smanjenjem brzine okretaja i dalje rastući. Nakon sinteze uzorci su sušeni na zraku. Zatim je provedena kalcinacija u 2 koraka kako je prethodno opisano u **tablici 2**. Difraktogrami ovih uzoraka prikazani su na **slici 31**. Rezultati semikvantitativne analize prikazani su u **tablici 6**.



**Slika 31.** Difraktogrami uzoraka sintetiziranih u vremenu od 10 min pri različitim brzinama okretaja (100, 150, 200 i 250 ok/min) s umetnutim uvećanim područjem od  $2\theta = 20 - 40^\circ$ .

**Tablica 9.** Fazni sastav sintetiziranih u vremenu od 10 min pri različitim brzinama okretaja.

BRZINA (okr/min)	$\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$ (wt %)	$\text{CaWO}_4$ (wt %)	$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ (wt %)
100	34	17	50
150	20	7	73
200	91	6	-
250	92	8	-

Iz ovih je rezultata vidljivo da je najveći udio željenog spoja i dalje na brzini od 250 okr/min. Jedina razlika u sintezi ovog uzorka i uzorka koji je u prvoj skupini sintetiziran na 250 okr/min, je ta što je kod sinteze ovih uzoraka korištena veća količina reaktanata. Također, brzine sinteze od 100 i 150 okr/min pogoduju nastanku  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  kao većinske faze što nije slučaj kod većih brzina. Ovo je samo pokazatelj koliko brzine okretaja prilikom sinteze mogu utjecati na fazni sastav iako su vrijeme sinteze i stupnjevi kalcinacije jednaki.

#### 4.4. RASPRAVA

Pomoću jednadžbe reakcije nastanka  $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$  (**jednadžba 5**) i podataka dobivenih semikvantitativnom analizom difraktograma praha sintetiziranih spojeva moguće

je izračunati iskorištenja reakcija za različite uvjete. Formule za ovaj izračun prikazane su **jednadžbama 6-10**

$$n_1((\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}) = \frac{m((\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42})}{M((\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42})} \quad (6)$$

$$n_2(\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9) = 12 \cdot n_1 \quad (7)$$

$$m_t(\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9) = n_2 \cdot M(\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9) \quad (8)$$

$$m_e(\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9) = m(\text{uzorak}) \cdot \frac{w(\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9 \text{ u uzorku})}{100} \quad (9)$$

$$\eta = \frac{m_e}{m_t} \cdot 100\% \quad (10)$$

gdje su  $n_1$  i  $n_2$  množine limitirajućeg reaktanta ( $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}$ ) i produkta  $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$ ,  $m_t$  teorijska masa produkta,  $w$  maseni udio produkta u uzorku dobiven semikvantitativnom analizom difraktograma praha,  $m_e$  eksperimentalna masa određenog masenog udjela produkta u uzorku i  $\eta$  iskorištenje. Masa uzoraka je prethodna dana u **tablici 2**. Na temelju danih jednadžbi izračunata su iskorištenja za uzorke u kojima je korištena manja količina reaktanata te su njihove vrijednosti dane u **tablici 10**. Teorijska masa uzorka koja je korištena prilikom računanja iskorištenja iznosi 0,571 g ( $m_t$ ).

**Tablica 10.** Podaci za izračun iskorištenja uzoraka sintetiziranih s manjom količinom reaktanata.

Vrijeme sinteze (min)	Brzina sinteze (okr/min)	Masa uzorka (g)	Maseni udio $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$ u uzorku (wt %)	Eksperimentalna masa $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$ u uzorku (g)	Iskorištenje (%)
10	250	0,27	90	0,243	42,56
60		0,26	76	0,198	34,68
120		0,26	67	0,174	30,47
10	500	0,11	86	0,095	16,64
60		0,27	67	0,181	31,70
120		0,21	64	0,134	23,47
10	750	0,21	68	0,143	25,04
60		0,27	74	0,199	34,85
120		0,24	78	0,187	32,75

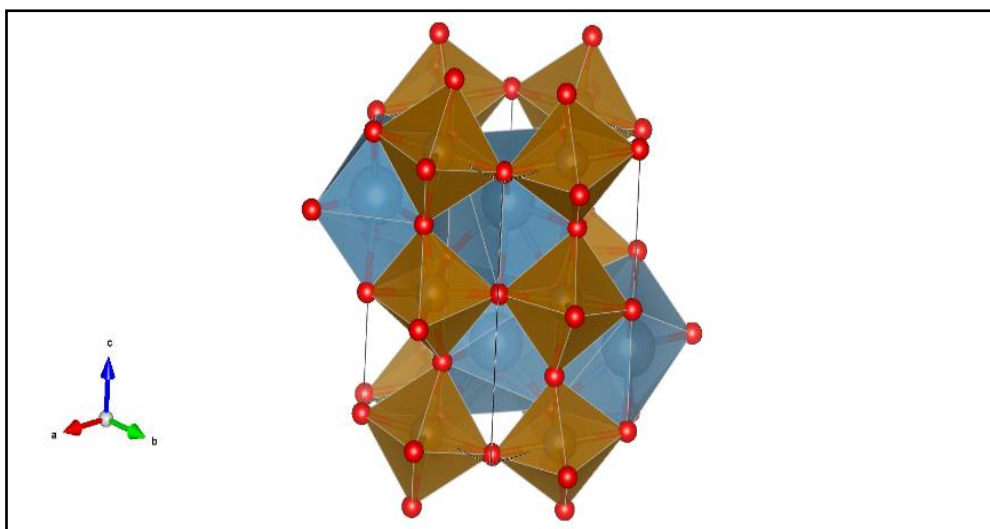
Isti je izračun napravljen za uzorke sintetizirane s većom količinom reaktanata te su rezultati sažeti u **tablici 11**. Teorijska masa uzorka koja je korištena prilikom računanja iskorištenja iznosi 0,571 g ( $m_i$ ).

**Tablica 11.** Podaci za izračun iskorištenja uzoraka sintetiziranih s većom količinom reaktanata.

Brzina sinteze (okr/min)	Masa uzorka (g)	Maseni udio $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$ u uzorku (wt %)	Ekperimentalna masa $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$ u uzorku (g)	Iskorištenje (%)
100	0,32	34	0,109	19,09
150	0,29	20	0,058	10,16
200	0,39	91	0,355	62,17
250	0,32	92	0,294	51,49

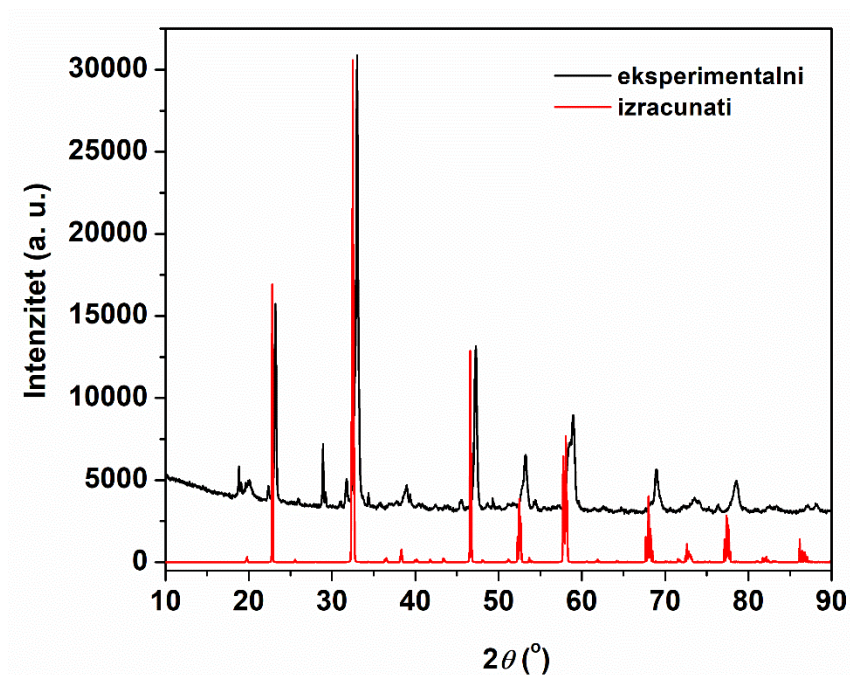
Iskorištenja reakcija nisu velika što je očekivano s obzirom da je određena količina produkata zaostajala na kuglicama nakon sinteze te se nije mogla u potpunosti prikupiti. Na temelju provedenih eksperimenata nije utvrđena pravilnost u porastima iskorištenja, stoga se ove vrijednosti nisu dalje detaljno proučavale.

Struktura  $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$  je već poznata i prikazana je na **slici 32** iz .cif (eng. *Crystallographic information file*) datoteke koju su objavili Ivanov i suradnici [1] pomoću računalnog programa VESTA 3 [39]. Na slici su  $\text{CaO}_{12}$  poliedri označeni plavom bojom, dok su naizmjenično poredani  $\text{Fe}/\text{WO}_6$  poliedri označeni smeđom bojom. Iz izračuna faktora tolerancije prema **jednadžbi 1** za  $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$  koji iznosi 0,96 može se zaključiti da su Ca-O veze preduge jer je njegova vrijednost nešto manja od 1. Zbog toga se poliedri pokušavaju složiti u optimalan položaj koji zahtijeva najmanje energije što odgovara monoklinskom kristalnom sustavu.



**Slika 32.** Struktura trostrukog perovskita  $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$  [33].

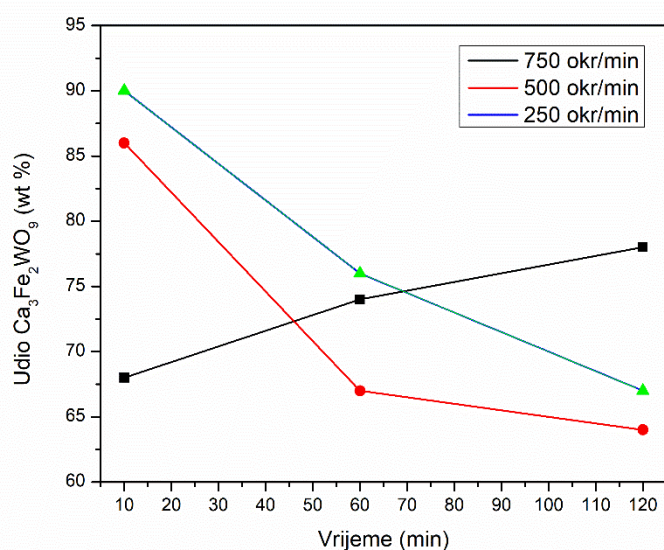
Iz iste je .cif datoteke [1] pomoću računalnog programa FULLPROF [40] izračunat teorijski difraktogram  $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$ . Na **slici 33** je prikazana usporedba teorijskog difraktograma i eksperimentalnog difraktograma uzorka s najvećim udjelom željenog spoja (sintetiziranog iz veće količine reaktanata pri 250 okr/min u vremenu od 10 min). Na taj se način točno vidi koji Braggovi maksimumi na eksperimentalnom difraktogramu odgovaraju ciljanom spoju.



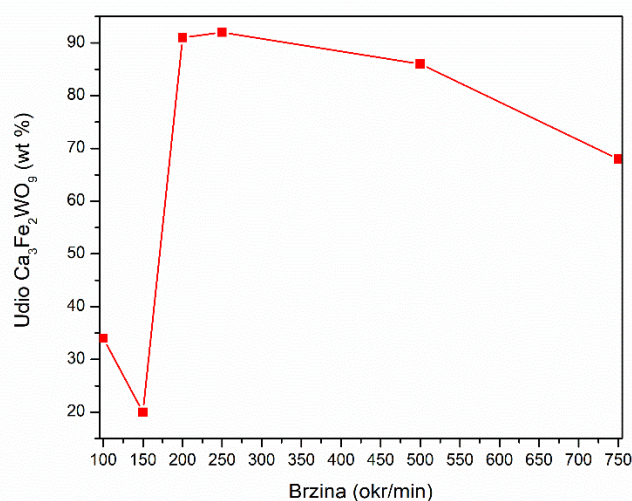
**Slika 33.** Usporedba računatog (crveno) i eksperimentalnog (crno) difraktograma  $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$ .



Pomoću programa OriginPro 8.5 iz difraktograma prikazanog crnom bojom na **slici 33** izračunate su FWHM vrijednosti na položajima koji odgovaraju ciljanom spoju. Iz tih je podataka pomoću Scherrerove jednadžbe izračunata prosječna veličina kristalita koja iznosi 23.92 nm [41]. S ciljem sažetog prikazivanja rezultata provedenih analiza difraktograma praha napravljen je graf nastanka ciljanog spoja u vremenu pri različitim brzinama sinteza koji je prikazan **slikom 34**. Prikazan je i graf ovisnosti postotka  $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$  sintetiziranog u 10 min pri različitim brzinama (100, 150, 200, 250, 500, 750) **slikom 35**.



**Slika 34.** Graf nastanka trostrukog perovskita  $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$  kao funkcija vremena sinteze i brzine okretaja u kugličnom mlinu.



**Slika 35.** Ovisnost postotka  $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$  sintetiziranog u 10 min pri različitim brzinama (100, 150, 200, 250, 500, 750 okr/min).

Na **slici 34** je vidljivo da na brzinama od 250 i 500 okr/min udio  $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$  opada s vremenom sinteze. Udio  $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$  s vremenom raste na brzini od 750 okr/min. **Slika 35** prikazuje kako udio  $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$  nakon 10 minuta sinteze opada između 100 i 150 okr/min, dok između 150 i 250 okr/min naglo raste sa maksimumom na 250 okr/min, te nakon toga postepeno opada.

## 5. ZAKLJUČAK

Razvoj metode sinteze bez otapala je veoma važan jer omogućuje uštedu vremena i energije za sintezu koja bi se inače odvijala puno dulje i uz utrošak puno veće količine energije. Sintetska metoda razvijena u ovom radu to sve omogućuje s obzirom da je smanjeno vrijeme sinteze te temperature kalcinacije u odnosu na postojeće konvencionalne metode. U odnosu na originalnu sintezu bez otapala ili točnije sintezu s manjkom otapala u kojoj se koristi tarionik za homogeno miješanje reaktanata, u ovom je radu korišten planetarni kuglični mlin. Modifikacija je uvedena s ciljem poboljšanja homogenizacije smjese početnih reaktanata te pojednostavljenja sintetskog procesa. Sinteza u vremenu od 10 min pri brzini okretaja od 250 okr/min, te konačnoj temperaturi kalcinacije od 900 °C se pokazala veoma obećavajućom za sintezu trostrukog perovskita  $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$ . Kako njome još uvijek nije dobiven fazno čisti produkt, potrebno ju je dodatno usavršiti. Prostora za poboljšanje ove metode sinteze svakako ima, bilo u promjeni omjera masa kuglica i reaktanata, vrste reaktanata ili nekih drugih parametara. Temeljita i brojna istraživanja su ključ za nastanak željenih rezultata i usavršavanje ove metode sinteze. Kako je najčešći nusprodukt koji nastaje tijekom sinteze  $\text{CaWO}_4$ , ovako sintetiziranim uzorcima bi se mogla mjeriti magnetska svojstva jer nastala faza ne sadrži magnetski aktivan kation. Izračunata veličina kristalita je doista mala, čak oko 24 nm unatoč visokim temperaturama kalcinacije. Manja veličina kristalita bi značila veću specifičnu površinu te moguće promjene u svojstvima ovog spoja što je tek potrebno dokazati.

## 6. LITERATURA

- [1] Ivanov, S. A., Eriksson, S. G., Tellgren, R., & Rundlöf, H. (2005). Structural and magnetic properties of perovskite  $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$ . *Journal of Solid State Chemistry*, 178(12), 3605-3614.
- [2] Heiligtag, F. J., & Niederberger, M. (2013). The fascinating world of nanoparticle research. *Materials Today*, 16(7-8), 262-271.
- [3] B.F. Woodfield, S. Liu, J. Boerio-Goates, Q. Liu, S.J. Smith, Preparation of uniform nanoparticles of ultra-high purity metal oxides, mixed metal oxides, metals, and metal alloys, *US Patent 8211388*, 2012.
- [4] Tilley, R. J. (2016). *Perovskites: structure-property relationships*. John Wiley & Sons.
- [5] Tazaki, R., Fu, D., Itoh, M., Daimon, M., & Koshihara, S. Y. (2009). Lattice distortion under an electric field in  $\text{BaTiO}_3$  piezoelectric single crystal. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(21), 215903.
- [6] <http://www.mrl.ucsb.edu/~seshadri/Periodic/> (09.05.2020.)
- [7] <https://riverglennapts.com/hr/magnetic-materials/553-ferroelectric-materials.html> (10.05.2020.)
- [8] <https://onscale.com/piezoelectricity/what-is-piezoelectricity/> (10.05.2020.)
- [9] <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=48174> (23.05.2020.)
- [10] <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=15001> (23.05.2020.)
- [11] Moulson, A. J., & Herbert, J. M. (2003). *Electroceramics: materials, properties, applications*. John Wiley & Sons.
- [12] Wadhawan, V. K. (2002). Ferroic materials: A primer. *Resonance*, 7(7), 15-24.
- [13] Spaldin, N. A. (2010). *Magnetic materials: fundamentals and applications*. Cambridge university press.
- [14] Eerenstein, W., Mathur, N. D., & Scott, J. F. (2006). Multiferroic and magnetoelectric materials. *nature*, 442(7104), 759-765.
- [15] Fiebig, M., Lottermoser, T., Meier, D., & Trassin, M. (2016). The evolution of multiferroics. *Nature Reviews Materials*, 1(8), 16046.
- [16] Vasala, S., & Karppinen, M. (2015).  $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$  perovskites: a review. *Progress in solid state chemistry*, 43(1-2), 1-36.

- [17] <http://ec-people.eu/double-perovskites-in-the-environmentally-friendly-solar-cells-of-the-future/> (10.05.2020.)
- [18] West A. R., Solid State Chemistry, Wiley & Sons, New York, 2014.
- [19] Šafranko, S., Goman, D., Bolić, F., Sekulić, M., Stanković, A., Matijaković, N., Erceg, I. i Marković, B. (2018). Mechanochemical synthesis of calcium oxalate. *Kemija u industriji: časopis kemičara i tehnologa Hrvatske*, 67(13), 73.
- [20] Boldyreva, E. V. (2014). Dynamics of Mechanochemical Processes. In *The Future of Dynamic Structural Science* (pp. 77-89). Springer, Dordrecht.
- [21] Strobridge, F. C., Judaš, N., & Friščić, T. (2010). A stepwise mechanism and the role of water in the liquid-assisted grinding synthesis of metal–organic materials. *CrystEngComm*, 12(8), 2409-2418.
- [22] James, S. L., Adams, C. J., Bolm, C., Braga, D., Collier, P., Friščić, T., ... & Krebs, A. (2012). Mechanochemistry: opportunities for new and cleaner synthesis. *Chemical Society Reviews*, 41(1), 413-447.
- [23] Rojac T., Kosec M., Malič B., Holc J., *Application of a milling map in the mechanochemical synthesis of ceramic oxides*, Journal of the European Ceramic Society **26**, 2006, 3711-3716
- [24] <https://www.fritsch-international.com/sample-preparation/milling/planetary-mills/details/product/pulverisette-7-premium-line/> (13.05.2020.)
- [25] Kakuk Gy, Zsoldos I., Csanady A., Oldal I., *Contributions to the modelling of the milling process in a planetary ball mill*, Rev. Adv. Mater. Sci. **22**, 2009., 21-38
- [26] Zeljković, S., Miyawaki, J., Vranković, D., Tervoort, E., Hauert, R., Kotegawa, T., & Ivas, T. (2018). Solvent-deficient synthesis of nanocrystalline Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> powder. *Processing and Application of Ceramics*, 12(4), 342-349.
- [27] Zeljković, S., Jelić, D., Maruyama, H., & Nino, J. C. (2019). Solvent-deficient synthesis of cerium oxide: Characterization and kinetics. *Ceramics International*, 45(8), 10063-10071.
- [28] Smith, S. J., Huang, B., Liu, S., Liu, Q., Olsen, R. E., Boerio-Goates, J., & Woodfield, B. F. (2015). Synthesis of metal oxide nanoparticles via a robust “solvent-deficient” method. *Nanoscale*, 7(1), 144-156.
- [29] Silva, E. N., Guedes, I., Ayala, A. P., Lopez, C. A., Augsburg, M. S., Viola, M. D. C., & Pedregosa, J. C. (2010). Optical-active phonons in A<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (A= Ca, Sr; B = Te, W) double perovskites. *Journal of Applied Physics*, 107(4), 043512.

- [30] Retuerto, M., Alonso, J. A., Martínez-Lope, M. J., García-Hernández, M., López, C. A., Viola, M. D. C., ... & Fernández-Díaz, M. T. (2009). A Structural and Magnetic Study of the Series of Double Perovskites  $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1+x}\text{W}_{1-x}\text{O}_6$ . *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2009(25), 3750-3757.
- [31] Schwedt, Georg. (1997). *The Essential Guide to Analytical Chemistry*. (Brooks Haderlie, trans.). Chichester, NY: Wiley. (Original Work Published 1943). pp. 16-17
- [32] <https://docplayer.gr/73436515-Infracrvena-spektroskopija-ir.html> (14.05.2020.)
- [33] <https://slideplayer.rs/slide/17087883/> (14.05.2020.)
- [34] <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=60947> (14.05.2020.)
- [35] <https://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=52438> (15.05.2020.)
- [36] <https://glossary.periodni.com/rjecnik.php?hr=elektromagnetski+spektar> (15.05.2020.)
- [37] Jenkins, R., & Snyder, R. L. (1996). *Introduction to X-ray powder diffractometry* (Vol. 138, pp. 1-202). New York: Wiley.
- [38] <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/biology/ir-spectrum-table.html> (01.06.2020.)
- [39] Momma, F. Izumi, VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, *J. Appl. Crystallogr.*, 2011, **44**, 1272-1276.
- [40] Rodriguez-Carvajal, J. *FULLPROF-A program for Rietveld Refinement*, Laboratoire Leon Brillouin, CEA-Saclay, France, 2000.
- [41] <https://www.instanano.com/2017/01/xrd-crystallite-size-calculator-scherrer-equation.html> (03.06.2020.)

## 7. ŽIVOTOPIS

### OSOBNJE INFORMACIJE

Filip Bolić

Zvirišće 37, 48000 Koprivnica (Hrvatska)

e-mail: fbolic123@gmail.com

Spol: Muško

Datum i mjesto rođenja: 25/01/1993 Koprivnica

Državljanstvo: hrvatsko

### RADNO ISKUSTVO

Demonstrator na Praktikumumu anorganske kemije 2

01/10/2018 – 15/12/2018

15/10/2019 – 19/12/2019

Odjel za kemiju Cara Hadrijana 8/A, 31000 Osijek (Hrvatska) [www.kemija.unios.hr](http://www.kemija.unios.hr)

### OBRAZOVANJE I OSPOSOBLJAVANJE

2018 – 2020 Diplomski sveučilišni studij kemije

Smjer: Istraživački, Analitička kemija, Organska kemija i Biokemija

Odjel za kemiju

Cara Hadrijana 8/A, 31000 Osijek (Hrvatska)

[www.kemija.unios.hr](http://www.kemija.unios.hr)

Diplomski rad: „Razvoj sinteze bez otapala uz pomoć planetarnog kugličnog mlina za Ca-Fe sustave složenih metalnih oksida“

Mentor: prof.dr.sc. Igor Đerđ

Neposredne voditeljice: doc. dr.sc. Anamarija Stanković

Jelena Bijelić mag.educ.chem.

2014 – 2018 Preddiplomski sveučilišni studij kemije

Odjel za kemiju

Cara Hadrijana 8/A, 31000 Osijek (Hrvatska)

[www.kemija.unios.hr](http://www.kemija.unios.hr)

Završni rad: Mehanokemijska sinteza kalcijeva oksalata iz kalcijeva sulfata

Mentor: prof.dr.sc. Igor Đerđ

Neposredna voditeljica: doc. dr.sc. Anamarija Stanković

2007 - 2011 Srednja škola

Smjer: Farmaceutski tehničar

Srednja škola Koprivnica

Trg slobode 7, 48000, Koprivnica

<http://ss-koprivnica.skole.hr/>

1999 – 2007 Osnovna škola

Osnovna škola Đuro Ester Koprivnica

Trg slobode 5, 48000 Koprivnica

<http://os-gjuro-ester-koprivnica.skole.hr/skola>

### OSOBNJE VJEŠTINE

Materinski jezik: hrvatski jezik

Ostali jezici: engleski jezik (aktivno)

Tehničke vještine: rad na računalu (Microsoft Office)

Vozačka dozvola: B kategorija

### DODATNE INFORMACIJE

Konferencije:

1. Međunarodna studentska GREEN konferencija, Osijek, 2018. g. – sudionik (postersko izlaganje)
1. Studentski kongres o inženjerstvu materijala e-SKIM, Zagreb, 2019. g. – sudionik (postersko izlaganje)
6. Simpozij studenata kemičara SiSK6, Zagreb, 2019. g. – sudionik (usmeno izlaganje)
2. Dani mladih istraživača, Osijek, 2019. g. – volonter

Objavljeni radovi:

Časopis „Kemija u industriji“ – Rad pod naslovom „Mehanokemijska sinteza kalcijeva oksalata“ (<https://doi.org/10.15255/KUI.2018.021>)

Nagrade:



Rektorova nagrada za akademsku godinu 2017./2018. za znanstveno-stručni rad pod nazivom: „Mehanokemijska sinteza kalcijeva oksalata“