

Mehanokemijska sinteza i karakterizacija mješovitih metalnih oksida

Glavaš, Romana

Master's thesis / Diplomski rad

2019

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:182:445644>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-10-03**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

ODJEL ZA KEMIJU

DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ KEMIJE

Romana Glavaš

MEHANOKEMIJSKA SINTEZA I KARAKTERIZACIJA MJEŠOVITIH
METALNIH OKSIDA

DIPLOMSKI RAD

Osijek, 2019.

ZAHVALE

Prvo se želim zahvaliti svojoj mentorici doc. dr. sc. Elviri Kovač-Andrić na pruženoj prilici za izradu ovog diplomskog rada, na svim savjetima i prijedlozima koji su učinili ovaj diplomski rad boljim. Zahvaljujem se na ukazanoj motivaciji, strpljenju i ohrabrenju tijekom ovog procesa. Također, veliko hvala na dostupnosti u svako doba pored svih obaveza. Naposljetku, hvala na prilici da naučim mnoštvo novih stvari koje će mi trebati u daljnjem radu. Bez Vas ništa od ovog ne bi bilo moguće.

Veliko hvala želim uputiti i kolegici Jeleni Bijelić na velikoj susretljivosti i spremnosti na pomoć pri radu u laboratoriju i smjernicama za pisanje ovog diplomskog rada. Hvala na svakoj ideji i savjetu koje je uvijek rado pružala. Zahvaljujem se na velikom strpljenju i odricanju vlastitih obaveza u svrhu pomaganja oko mojih. Hvala na dostupnosti u bilo koje doba i velikoj motivaciji. Također hvala na svim novim naučenim stvarima koje je nesebično dijelila.

Također, želim se zahvaliti doc. dr. sc. Martini Medvidović-Kosanović i doc. dr. sc. Tomislavu Baliću na svim savjetima koje su pružali tijekom ovog procesa i ukazanoj susretljivosti. Veliko hvala za pomoć u laboratoriju, literaturi i osiguranju prostora za rad.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Diplomski rad

Odjel za kemiju

Diplomski studij kemije

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

MEHANOKEMIJSKA SINTEZA I KARAKTERIZACIJA MJEŠOVIH METALNIH OKSIDA

Romana Glavaš

SAŽETAK RADA

Mehanokemijska sinteza je u današnje vrijeme veoma istraživana metoda zbog kraćeg vremena reakcija i mogućnosti korištenja slabo topljivih reaktanata. Uporaba otapala svedena je na minimum što doprinosi zaštiti okoliša. U ovom diplomskom radu sintetizirane su nanočestice složenih metalnih oksida kalcija i željeza metodom visokoenergetskog mljevenja unutar planetarnog kugličnog mlina. Dobiveni spojevi okarakterizirani su termogravimetrijskom analizom (TGA), infracrvenom spektroskopijom (FT-IR) i cikličkom voltametrijom (CV). Nadalje, promjenom različitih parametara mljevenja ispitani su uvjeti potrebni za nastajanje različitih struktura mješanih metalnih oksida kalcija i željeza.

Također, opisan je i metodički dio na temu "Zemnoalkalijski metali" za 3. razred gimnazije koji sadrži pisanu pripremu za nastavni sat i radni listić. Predviđeno je frontalno predavanje koje završava zajedničkim ponavljanjem naučenog gradiva kroz pitanja na radnom listiću.

Ključne riječi: mehanokemijska sinteza, spinel, kalcij, željezo, metalni oksidi

Diplomski rad obuhvaća: 76 stranica, 37 slika, 7 tablica i 33 literaturna navoda

Jezik izvornika: Hrvatski

Mentor: doc. dr. sc. Elvira Kovač-Andrić

Rad prihvaćen: 24.06.2019.

Stručno povjerenstvo: 1. doc. dc. sc. Martina Medvidović-Kosanović

2. doc. dr. sc. Elvira Kovač-Andrić

3. doc. dr. sc. Tomislav Balić

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

Josip Juraj Strossmayer University of Osijek

Graduation thesis

Department of Chemistry

Graduate University Study Programme in Chemistry

Scientific field: Natural Science

Scientific discipline: Chemistry

MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MIXED METAL OXIDES

Romana Glavaš

ABSTRACT

Mehanochemical synthesis is nowadays a highly explored method for a shorter reaction time and the ability to use poorly soluble reactants. The use of solvents is reduced to a minimum that contributes to the protection of the environment. In this graduate thesis, nanoparticles of complex metal oxide of calcium and iron are synthesized by the method of high-energy grinding within a planetary ball mill. The obtained compounds are characterized by thermogravimetric analysis (TGA), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and cyclic voltammetry (CV) method. Furthermore, by changing the various parameters of milling, the conditions necessary for the formation of different structures of calcium and iron mixed metal oxides are examined. This thesis also contains a part with teaching methods on high school level including printed preparation for lesson "Earth Alkaline Metals" and corresponding working papers. A frontal lecture is envisaged that ends with a common repetition of the subject matter through questions on working paper.

Key words: mechanochemical synthesis, spinel, calcium, iron, metal oxides

Graduation thesis includes: 76 pages, 37 pictures, 7 tables, 33 references

Original language: Croatian

Supervisor: Assist. Prof. Elvira Kovač-Andrić

Thesis accepted: 24.06.2019.

Reviewers: 1. Assist. Prof. Martina Medvidović-Kosanović

2. Assist. Prof. Elvira Kovač-Andrić

3. Assist. Prof. Tomislav Balić

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

SADRŽAJ

| | | |
|--------|--|----|
| 1. | UVOD..... | 7 |
| 2. | LITERATURNI PREGLED..... | 8 |
| 2.1. | KRATKI POVIJESNI PREGLED | 8 |
| 2.2. | TERMINOLOGIJA..... | 9 |
| 2.3. | MEHANOKEMIJSKI MODELI I TEORIJE | 11 |
| 2.3.1. | MEHANISTIČKI POGLEDI..... | 11 |
| 2.3.2. | MEHANIČKA AKTIVACIJA | 13 |
| 2.4. | PLANETARNI KUGLIČNI MLIN | 14 |
| 2.5. | SPINELI..... | 21 |
| 3. | EKSPERIMENTALNE METODE I ISTRŽIVANJA | 24 |
| 3.1. | TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA (TGA) | 24 |
| 3.2. | INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA..... | 25 |
| 3.3. | CIKLIČKA VOLTAMETRIJA (CV)..... | 27 |
| 4. | EKSPERIMENTALNI DIO | 28 |
| 4.1. | SINTEZA MH1 SPOJA | 28 |
| 4.2. | SINTEZA MH2 SPOJA | 29 |
| 4.3. | INSTRUMENTALNE METODE I UREĐAJI..... | 30 |
| 4.3.1. | TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA (TGA) | 30 |
| 4.3.2. | INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA..... | 31 |
| 4.3.3. | CIKLIČKA VOLTAMETRIJA (CV)..... | 32 |
| 5. | REZULTATI I RASPRAVA | 34 |
| 5.1. | TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA SPOJEVA | 34 |
| 5.1.1. | ANALIZA SPOJA MH1 A 150..... | 34 |
| 5.1.2. | ANALIZA SPOJA MH1 A 250..... | 35 |
| 5.1.3. | ANALIZA SPOJA MH1 B 150..... | 36 |
| 5.1.4. | ANALIZA SPOJA MH1 B 250..... | 37 |
| 5.1.5. | ANALIZA SPOJA MH1 C 150..... | 38 |
| 5.1.6. | ANALIZA SPOJA MH1 C 250..... | 39 |
| 5.1.7. | ANALIZA SPOJA MH1 D 150..... | 40 |
| 5.1.8. | ANALIZA SPOJA MH1 D 250..... | 41 |
| 5.1.9. | ANALIZA SPOJA MH2 A 150..... | 42 |

| | | |
|---------|---|----|
| 5.1.10. | ANALIZA SPOJA MH2 A 250..... | 43 |
| 5.1.11. | ANALIZA SPOJA MH2 B 150..... | 44 |
| 5.1.12. | ANALIZA SPOJA MH2 B 250..... | 45 |
| 5.1.13. | ANALIZA SPOJA MH2 C 150..... | 46 |
| 5.1.14. | ANALIZA SPOJA MH2 C 250..... | 47 |
| 5.1.15. | ANALIZA SPOJA MH2 D 150..... | 48 |
| 5.1.16. | ANALIZA SPOJA MH2 D 250..... | 49 |
| 5.2. | FT-IR ANALIZA SPOJA MH1 D 150..... | 50 |
| 5.3. | FT-IR ANALIZA SPOJA MH2 D 150..... | 52 |
| 5.4. | ANALIZA SPOJEVA MH1 D 150 I MH2 D 150 POMOĆU CIKLIČKE VOLTAMETRIJE..... | 53 |
| 5.5. | UVJETI SINTEZE I TERMIČKA STABILNOST UZORAKA..... | 54 |
| 5.6. | UTJECAJ PARAMETARA MLJEVENJA NA ENERGIJU SUSTAVA..... | 62 |
| 6. | METODIČKI DIO..... | 65 |
| 6.1. | PRIPREMA ZA NASTAVNI SAT: ZEMNOALKALIJSKI METALI..... | 65 |
| 6.2. | PRIMJER RADNOG LISTIĆA – ZEMNOALKALIJSKI METALI..... | 70 |
| 6.3. | RJEŠENJA RADNOG LISTIĆA:..... | 71 |
| 7. | ZAKLJUČAK..... | 72 |
| 8. | LITERATURA..... | 73 |
| 9. | ŽIVOTOPIS..... | 76 |

1. UVOD

Pojam mehanokemija obuhvaća uglavnom kemijske reakcije između čvrstih materijala inducirane mehaničkom energijom. Tipične metode koje se koriste su smicanje, rastezanje i mljevenje. Mljevenje je mehaničko djelovanje tvrdih površina na materijal kojim se on razbija na čestice manjih veličina čime se povećava dodirna površina između njih. Bitno je naglasiti da izbor prekursora ima značajan utjecaj na građu i strukturu čvrstog produkta. Kako svojstva materijala ovise o njihovoj strukturi različitim izborom prekursora te različitim sintetskim metodama može se sintetizirati materijal drukčijih svojstava od onih poznatih tj. ranije sintetiziranih drugim metodama. Sinteze se provode bez otapala ili uz minimalnu količinu otapala što čini ovu metodu ekološki prihvatljivom. Cilj ovog rada je ispitati uvjete potrebne za nastajanje različitih miješanih metalnih oksida kalcija i željeza te sintetizirati nanočestice složenih metalnih oksida metodom visokoenergetskog mljevenja u planetarnom kugličnom mlinu. Također su ispitivani sastav i struktura spojeva termogravimetrijskom analizom i infracrvenom spektroskopijom te povezanost između svojstava i strukture sintetiziranog materijala.

2. LITERATURNI PREGLED

2.1. KRATKI POVIJESNI PREGLED

Povijest mehanokemije seže još u prahistorijsko vrijeme gdje su se ljudi nesvjesno susretali s procesima koji uključuju mehanokemijske radnje. Paljenje vatre pomoću trenja koristeći grančice drveta ili udaranje željeza kremenom u svrhu dobivanja oružja samo su neki od primjera korištenja mehanokemije. Ne postoji puno povijesnih ili arheoloških zapisa o tome kada i na koji način su se prve mehanokemijske reakcije odvijale. Najranija zapisana mehanokemijska reakcija nalazi se u knjižici koju je napisao Aristotelov učenik Teofrast iz Eresusa. U njoj opisuje mljevenje rumenice s octenom kiselinom unutar bakrene posude u svrhu dobivanja elementarne žive (4.stoljeće prije Krista). Još jedan primjer uporabe mehanokemije uključuje korištenje tarionika s tučkom. Takav ručni proces mljevenja korišten je u velikoj mjeri za obradu žitarica, trava, lijekova, začina itd. Tarionik s tučkom smatrao se uobičajenim instrumentom u laboratoriju alkemičara i ranih kemičara kojima je bilo poznato da trljanje i mljevenje moraju rezultirati kemijskim promjenama. Sljedećih 2000 godina nije bilo novih saznanja o upotrebi mehanokemije [2]. Prva istraživanja u kojima je korištena mehanokemija radio je Michael Faraday 1820.godine reducirajući srebrov klorid cinkom, kositrom, kadmijem ili željezom u tarioniku s tučkom. Prvotno je htio provjeriti može li vodik reducirati srebrov klorid. Nakon bezuspješnih pokušaja odustao je od početne ideje te srebrovom kloridu izravno dodao cink postigavši zadovoljavajući rezultat. Uslijed mljevenja u tarioniku primijetio je oslobađanje topline te opisao ovu reakciju kao izrazito egzotermnu. Nazivao je to "suhim načinom" poticanja reakcije [13]. Njemački znanstvenik F.W. Ostwald zaslužan je za izniman doprinos razvoju moderne kemije sistematizacijom kemijskih disciplina na osnovu vrste energije koja potiče te kemijske reakcije. Klasificirao je mehanokemiju kao jednu od četiri discipline kemije temeljenih na vrsti energije koja potiče kemijsku reakciju uz termokemiju, elektrokemiju i fotokemiju. Mehanokemija je kroz povijest predstavljala sporedni pristup sintezi jer su se najčešće odvijale reakcije u otapalu. Njezina uporaba ograničena je na slučajeve kada bi se koristili pretežno netopljivi reaktanti poput legura i metalnih oksida tj. kada nije bilo drugih mogućnosti. No, potencijal za usvajanjem mehanokemije kao standardne metode sinteze je velik. Postoji više razloga. Metoda je djelotvorna i reakcije između čvrstih tvari su brze i

kvantitativne i omogućuje reakcije između slabo topljivih reaktanata poput metalnih oksida čija bi priprema u otopinama zahtijevala visoku temperaturu i tlak. Ekološki je prihvatljiva s obzirom da se ne koriste otapala, a ako se i koriste radi se o isključivo malim količinama. Dosadašnje oslanjanje na pretjeranu uporabu otapala tijekom kemijskih sinteza dovodi do niza problema. U farmaceutskoj industriji 85 % korištenih kemikalija su upravo otapala. Mehanokemija kao sintetska metoda rješava problem nakupljanja velikih količina otapala i odlaganja istog u okoliš te se može smatrati zelenom kemijom [1].

2.2. TERMINOLOGIJA

Između znanstvenika bilo je prisutno podijeljeno mišljenje vezano uz pojam mehanokemije i značenja koje ono nosi iza sebe. Općenito može se reći da mehanokemija obuhvaća bilo koju kemijsku reakciju koja je inducirana mehaničkom energijom. Međutim ovu definiciju su neki znanstvenici proširili objašnjavajući kako ne prikazuje cjelovito značenje mehanokemije. Stavljen je naglasak na nastanak reaktivnih vrsta, poput radikala, izravno uzrokovan pucanjem veza u molekuli uslijed djelovanja mehaničke energije. Tako nastali radikali sudjeluju u daljnjim reakcijama. Prema IUPAC-u, sve kemijske reakcije koje su inducirane direktnom apsorpcijom mehaničke energije mogu se imenovati mehanokemijskim reakcijama. Za stvaranje reaktivnih mjesta uobičajene metode su mljevenje, smicanje i rastezanje [1].

Mljevenje predstavlja mehaničku radnju u kojoj čvrsti predmet prolazi kroz materijal i na taj način ga usitnjava čime se zapravo povećava dodirna površina između čestica. Tijekom mljevenja materijal prikuplja na sebe višak potencijalne energije koji zajedno uz sile smicanja i sile trenja može dovesti do različitih deformacija u konačnom produktu koje mogu poboljšati njegovu reaktivnost. Kod mljevenja razlikuje se ručna metoda korištenjem najčešće tarionika s tučkom i automatska metoda gdje se mljevenje vrši u posebnim mlinovima. Tarionik s tučkom bio je glavni instrument za mljevenje još od kamenog doba. Jasno je da je ova ručna metoda uvjerljivo sporija uslijed niske ulazne snage. S razvojem

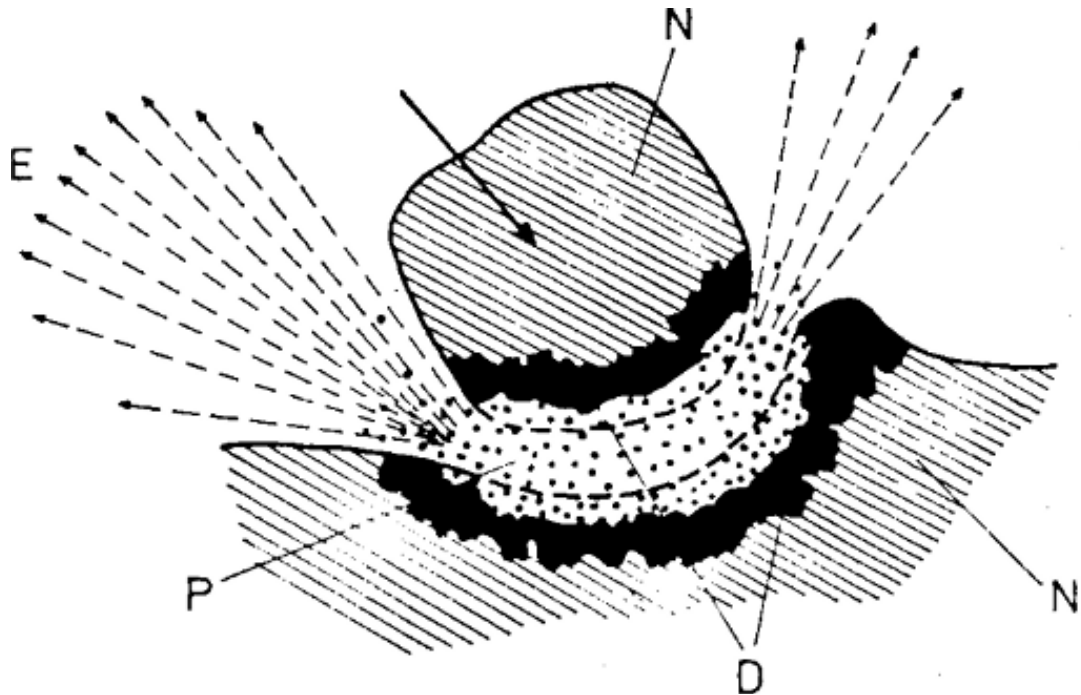
proizvodnje narasli su i apetiti kupaca pa je bilo nužno pronaći metodu koja omogućava usitnjavanje velikih količina metalnih ruda (osobito zlata) do veličine manje od milimetra. Iz tog su se razloga na tržištu pojavili kuglični mlinovi koji predstavljaju automatsku metodu mljevenja koja uvelike smanjuje vrijeme mehanokemijske reakcije [2]. Nadalje, kao što je već spomenuto, mehanokemijska sinteza može se odvijati bez prisutnosti otapala ili sa malom količinom istog. Dodavanje otapala može dovesti do drastičnog ubrzavanja reakcije između čvrstih tvari čak i ako se radi o najmanjoj količini. Najčešće je ta količina dodanog otapala slična molarnoj količini reaktanata. Metoda koja koristi minimalne količine otapala naziva se tekućinski potpomognutim mljevenjem, eng. "liquid assisted grinding". Izraz "bez otapala" ne mora nužno značiti da otapalo nije prisutno u reakciji, već samo da se nije dodalo svjesno u reakciju. Naime, reaktanti koje koristimo za reakciju mogu u sebi sadržavati otapala npr. hidratizirane soli ili octena kiselina u obliku kondenzata. Također vlaga iz atmosfere u kojoj se provodi reakcija može biti nesvjesni izvor otapala. Dakle općenito može se zaključiti da se sama reakcija može definirati kao reakcija bez otapala, no produkt koji nastaje mora se pročistiti. U cjelokupnom procesu sinteze otapala nisu potrebna, ali postoje određeni koraci mehanizma koji mogu zahtijevati uporabu otapala u svrhu pročišćavanja dobivenog produkta [1].

2.3. MEHANOKEMIJSKI MODELI I TEORIJE

2.3.1. MEHANISTIČKI POGLEDI

Dosadašnja istraživanja nisu ponudila cjelovitu sliku mehanokemijskih reakcija. Ono što predstavlja najveći problem pri razumijevanju takvih reakcija je široka raznolikost vrsta reakcija kao i mogućnosti uvjeta reakcije i izbor reaktanata (metali, metalni oksidi, molekularni kristali itd.). Svaki pojedini razvijeni mehanički model ima ograničenu primjenu. Predmet intenzivnog proučavanja su anorganski materijali poput metala i metalnih oksida. Na temelju njih razvilo se nekoliko modela, a najpoznatiji su „Hot spot theory” koji se s engleskog jezika prevodi kao teorija vrućih mjesta i magmatsko-plazmatski model (Slika 1) [1].

Prilikom razvoja modela teorije vrućih mjesta u obzir se uzima prisutno trenje koje se javlja uslijed klizanja dviju površina jedne uz drugu. Zbog prisutnog trenja u vrlo kratkom vremenskom roku ($10^{-4} - 10^{-3}$ s) može doći do velike promjene temperature od čak $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ na površini od otprilike $1\text{ }\mu\text{m}^2$. Ovo se može smatrati glavnim uzrokom mehanički inducirane reakcije. Ako je riječ o lomljivijim materijalima treba uzeti u obzir njihovu tendenciju pucanja prilikom pritisaka. No, kod takvih materijala vruća mjesta stvaraju se na vrhu pukotina koje se šire gdje se odvija veliki porast temperature u kratkim razdobljima. Magmaško-plazmatski model pak stavlja fokus na direktne sudare čestica umjesto na trenje. Prema ovome modelu, na mjestu kontakta čestica koje se sudaraju oslobađa se velika energija koja je uzrok stvaranja posebne plazme koja izbacuje visokoenergetske čestice poput slobodnih elektrona i fotona u vrlo kratkom vremenskom razdoblju. Na mjestima sudara može se stvoriti lokalna temperature veća i od $10^4\text{ }^{\circ}\text{C}$. No, treba razlikovati reakcije koje se odvijaju u plazmi od onih koje se odvijaju na samoj površini čestica koje su u pobuđenom stanju [14].



Slika 1. *Magmatsko-plazmatski model, E- izbacivanje elektrona, N- normalna struktura, P- plazma, D- poremećena struktura [14].*

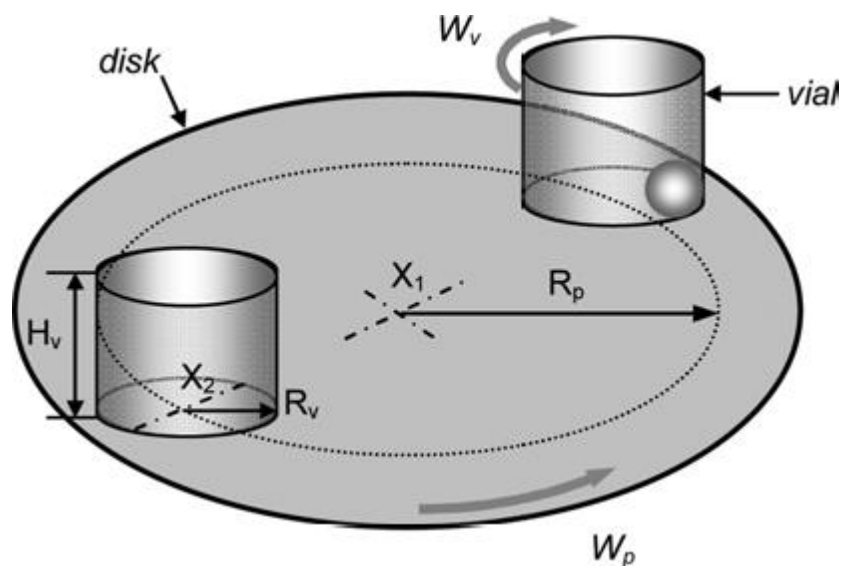
Na prvoj konferenciji o mehanokemiji koja se održala u Berlinu 1983.godine Thiessen je predstavio sferni model. Ovaj pojednostavljeni model govori o stvaranju triboplazme, stanja koje je ograničeno na vrlo male prostore i kratko vrijeme trajanja. Kemijski proces koji se odvija u ovoj pobuđenoj fazi ne može biti opisan zakonima termodinamike te ga je stoga teško predvidjeti. Najviši stupanj pobuđene energije prelazi u sljedeću fazu u kojoj dolazi do relaksacije plazmatskog stanja i naziva se „rubna plazma“ ili „postplazma“ [14].

2.3.2. MEHANIČKA AKTIVACIJA

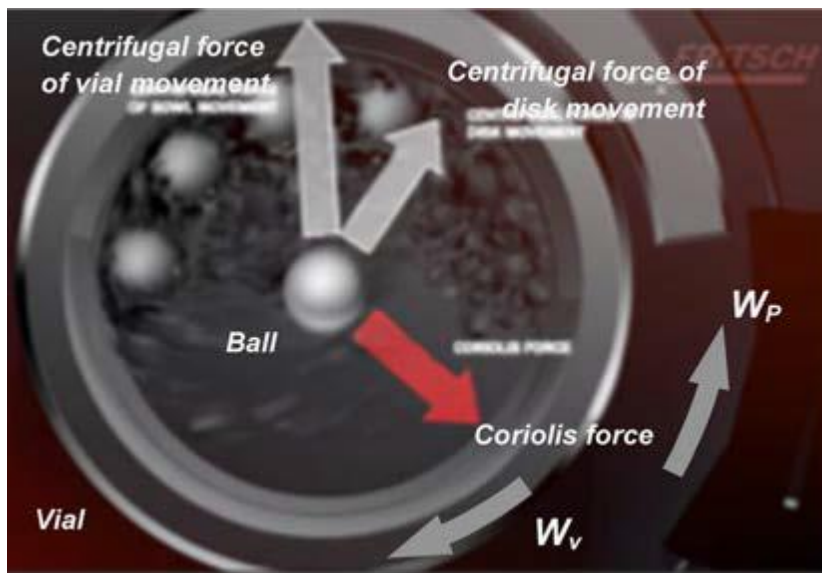
Pojam mehanička aktivacija prvi je predstavio Smékal opisavši ga kao proces koji uključuje povećanje reakcijske sposobnosti tvari koja ostaje kemijski nepromijenjena, a Butyagin je detaljno objasnio taj proces. Promatrao je ponašanje čvrstih tvari izloženih djelovanju mehanokemijske energije fokusirajući se na 3 glavna faktora koji istodobno utječu na reaktivnost čvrstih tvari: poremećaj strukture, relaksacija strukture i strukturna mobilnost. Butyagin je definirao mehaničku aktivaciju kao povećanje sposobnosti reakcije uslijed stabilnih promjena koje se odvijaju unutar čvrste strukture. Što se tiče relaksacije strukture opisani su različiti procesi: formiranje nove površine, agregacija, grijanje, adsorpcija, rekombinacija, nesavršenosti itd. Mehanička aktivacija se može smatrati postupkom koji se sastoji od više koraka i u svakom koraku dolazi do promjena energetske parametara i količine akumulirane energije čvrstih tvari. Proces se mogu podijeliti na primarne i sekundarne. Primarni procesi generalno povećavaju reaktivnost tvari npr. povećanje unutarnje i površinske energije, općenito povećanje površine, dok se sekundarni procesi odvijaju spontano i mogu se pojaviti čak i tijekom mljevenja ili nakon što je ono završeno (agregacija, rekristalizacija, adsorpcija). Ovaj više stupanjski karakter detaljno je analizirao Molčanov i podijelio u 4 koraka. Prvi korak posljedica je primjene sile koja je iznosom manja od granice čvrstoće dane tvari, pri čemu dolazi do poremećaja kristalne rešetke kao i udaljenosti između molekula i atoma te kutova orijentacije. U drugom koraku dolazi do nastajanja nove površine. Tijekom drugog koraka dolazi do poremećaja strukture i nastanka pukotina u čvrstim tvarima što rezultira promjenom u energetskom stanju i transformacijom mehaničke energije mlina u površinsku energiju podloge. Treći korak naziva se još i finim mljevenjem. Na termodinamička svojstva tvari velik utjecaj ima formiranje nove površine i akumulacija energije u površinskom sloju sučelja u trećem koraku, a to uzrokuje značajne promjene u strukturi i svojstvima čvrste tvari. Četvrti, posljednji korak, poznat je pod nazivom ultrafino mljevenje pri čemu čvrsta tvar gubi svoj izvorni identitet i preuzima novu strukturu i svojstva, a ponekad čak i različit sastav [14].

2.4. PLANETARNI KUGLIČNI MLIN

U današnje vrijeme prisutan je široki spektar mogućnosti u proizvodnji nano-materijala. Ono što je zajedničko svim tim procesima je promjena u veličini, strukturi i morfološkim karakteristikama čvrste tvari uz ciljani odabir tehnoloških parametara. Visokoenergetsko mljevenje je energijski intenzivna tehnologija koja se najčešće koristi kod mehaničke aktivacije, mehaničkog pravljenja legura, keramike, mehanokemije itd. Planetarni kuglični mlin (Slika 2) je primjer visokoenergetskog mlina uz mlin za miješanje, trešenje i vibracijski mlin. Među visokoenergetskim kugličnim mlinovima planetarni se ističe kao mehanički jednostavan i svestran uređaj za učinkovito mljevenje. Povećanje površinske energije i pojava defekata omogućuje modifikaciju fizikalnih i kemijskih svojstava kao i promjenu same strukture čvrste tvari [15]. Kao što je već ranije spomenuto, uvjeti mljevenja imaju značajan utjecaj na svojstva praškastog produkta i njihovim kontroliranjem moguće je dobiti produkt željenih karakteristika (promjena kuglica, brzine rotacije, same geometrije mlina itd.). Izraz „visokoenergetski“ koristi se u svrhu raspoznavanja od nisko energijskih konvencionalnih kugličnih mlinova kao i bubanj-mlinova [3].



Planetarni kuglični mlin se najčešće sastoji od dvije posude pričvršćene na rotirajući disk. Dobio je ime po svojoj specifičnoj kinematici. Posude za mljevenje okreću se oko svoje osi (X_2 – rotacija) rotacijskom brzinom W_v (kutna brzina okretanja posude) i nalaze se na disku koji se okreće oko svoje osi (X_1 – revolucija) revolucijskom brzinom W_p (kutna brzina okretanja diska). Smjer kretanja posuda je uobičajeno suprotan kretanju rotirajućeg diska kako bi se proizveo veći učinak energije kuglica u posudama. Ovo podsjeća na rotaciju planeta oko samih sebe i oko Sunca, stoga je i dobio takvo ime. Kod tradicionalnih mlinova prisutna je samo gravitacijska sila dok u ovom sustavu postoje i dodatne sile. Do mljevenja zapravo dolazi uslijed djelovanja kuglica pod utjecajem centrifugalne sile i Coriolisove sile (Slika 3). Te sile povećavaju kinetičku energiju mljevenja za čak do 100 puta veću vrijednost od gravitacijske sile. Zbog tako visoke kinetičke energije dolazi do sudara kuglica od stjenku posuda te međusobnih sudara kuglica koji prouzrokuju nastanak sila udara, smicanja i trenja koje omogućuju usitnjavanje čvrstog materijala. Od komercijalno dostupnih planetarnih kugličnih mlinova, Pulverisette 7 Premium (Slika 4) serija mlinova poznata je po postizanju centrifugalne akceleracije od 95 g ($g = 9,81 \text{ m/s}^2$). Najpoznatije karakteristike planetarnih mlinova su velike brzine i frekvencije koja utječu na reaktante [3].



Slika 3. Snimak kretanja kuglica i sile koje djeluju na njih unutar planetarnog kugličnog mlina [3].



Slika 4. Fritsch Pulverisette 7 Premium model planetarnog kugličnog mlina.

Usljed kretanja posuda za mljevenje i rotacijskog diska dolazi do sudara kuglica od stjenku posude i međusobnih sudara kuglica. Kod znanstvenika je pobuđen interes na koji način učestalost tih sudara utječe na deformaciju praškastog materijala unutar posude. Zadnja dva desetljeća radi se na konstruiranju modela kugličnog mljevenja u svrhu predviđanja stvaranja željenog produkta prilagođavanjem parametara mljevenja. Dakle matematički model služi kao poveznica između uvjeta mljevenja i krajnjeg produkta. Obuhvaća različite kinetičke i dinamičke veličine kao što je brzina, kinetička energija kuglica u posudi i frekvencije sudara. Kada su sve te veličine poznate, moguće je izračunati prijenos energije na čvrsti materijal tijekom mljevenja [4]. Na temelju tih podataka se može konstruirati mapa za mljevenje (*milling map*) koja će točno opisivati uvjete mljevenja pri kojima nastaje produkt u reakciji (npr. uvjeti pri kojima nastaje kristalna faza razlikovat će se od onih pri kojima nastaje amorfna faza nekog spoja) [3]. Uvjeti mljevenja koji utječu na svojstva produkta su raznoliki i postoji velik broj mogućnosti. Kuglice se mogu razlikovati u promjeru, broju ili gustoći. Ukoliko se koriste velike kuglice visoke gustoće dolazi do većeg prijenosa energije na materijal. Posude za mljevenje također variraju u promjeru i visini, a važan utjecaj predstavlja i ukupna masa praškastog uzorka koja se stavlja u posude. Promjenjivi parametar na mlinu je udaljenost između rotacijskih osi R_p (na Slici 2. X_1 i X_2). Rotacijska kutna brzina W_v i revolucijska kutna brzina W_p su također promjenjive.

Procesne varijable mogu se podijeliti u tri skupine:

- varijable koje se odnose na mlin
- Vrsta mlina: W_v/W_p (kinetički faktor) i R_p/R_v (geometrijski faktor – omjer udaljenosti između X_1 i X_2 s polumjerom posude R_v)
- Posuda za mljevenje: promjer D_v i visina H_v

- varijable koje se odnose na operacije mljevenja
 - Brzina mljevenja W_p
 - Vrijeme mljevenja
 - Frekvencija mljevenja (f)
 - Gustoća kuglica (ρ)
 - Promjer kuglica
 - Broj kuglica
 - Omjer punjenja (n_v) – filling ratio
 - Omjer mase kuglica i praškastog uzorka

- Druge varijable: atmosfera (pri kojoj se odvija mljevenje), temperatura, dodatak agensa za kontrolu procesa mljevenja

Konstruiranje matematičkog modela bilo je izazovno upravo zbog svih ovih brojnih parametara koji imaju utjecaj na proces mljevenja i krajnji produkt. No njegovo uspostavljanje bilo je od iznimne važnosti kako bi se dobila povezana i cjelovita slika o korelaciji između uvjeta mljevenja i frekvencije sudara kuglica sa stjenkom posude te s drugim kuglicama međusobno [3].

Burgio i suradnici [5] su derivirali kinematičke jednadžbe u svrhu opisivanja brzine i akceleracije kuglica unutar posude u planetarnom kugličnom mlinu te su uspostavili osnove matematičkog modela. Na osnovu toga je omogućeno računanje utjecaja parametara na mljevenje te konstruiranje mapa za mljevenje što pridonosi boljem razumijevanju prijenosa energije u sustavu. Rojac i suradnici [6] su služeći se tim modelom uspjeli konstruirati takvu mapu za mehanokemijsku sintezu složenih metalnih oksida (keramika). Pritom su koristili jednadžbu (1) za računanje energije sudara kuglica (*ball-impact energy*) [6].

$$\Delta E_b = \frac{1}{2} \left(\rho_b \frac{\pi d_b^3}{6} \right) W_p^2 \left(\left(\frac{W_v}{W_p} \right)^2 \left(\frac{D_v - d_b}{2} \right)^2 \left(1 - 2 \frac{W_v}{W_p} \right) - 2R_p \left(\frac{W_v}{W_p} \right) \left(\frac{D_v - d_b}{2} \right) - \left(\frac{W_v}{W_p} \right)^2 \left(\frac{D_v - d_b}{2} \right)^2 \right) \quad (1)$$

Parametri u jednadžbi (1) su:

- $\pi = 3,14$
- $\rho_b \rightarrow$ gustoća kuglica (stainless steel kuglice iz priručnika korištenja iznosi $7,7 \text{ g/cm}^3 = 7700 \text{ kg/m}^3$ [7])
- $d_b \rightarrow$ promjer kuglica ($5 \text{ mm} = 0,005 \text{ m}$)
- $W_v \rightarrow$ kutna brzina posuda (pri jednoj rotaciji diska posuda rotira 2 puta brže, ali u suprotnom smjeru, $W_v = - 2 W_p$ [7])
- $W_p \rightarrow$ kutna brzina diska (izražena u rpm = $2\pi/60 \text{ rad/s}$)
- $D_v \rightarrow$ promjer posude ($4,5 \text{ cm} = 45 \text{ mm} = 0,045 \text{ m}$ za posudu volumena 20 mL)
- $R_p \rightarrow$ promjer rotirajućeg diska (iz priručnika korištenja iznosi $140 \text{ mm} = 0,14 \text{ m}$ [7])

Kako se energija sudara izražava u J/sudaru, sve fizikalne veličine je potrebno uvrštavati u SI jedinicama (u kg i m). Glavna pretpostavka ovog modela jest da su sudari odgovorni za prijenos energije te da na učestalost tih sudara najveći utjecaj imaju parametri mljevenja. Ukoliko je posuda napunjena velikim brojem kuglica one se neće moći slobodno kretati i sudare će usporavati sila trenja. Stoga se trenje mora uzeti u obzir prilikom računanja. Ako kuglice zauzimaju više od 1/3 volumena za računanje energije važan je „hinderig“ faktor (ometajući faktor) jer smanjuje energiju sudara kuglica koje se zbog popunjenosti prostora ne mogu slobodno gibati. Za popunjenost do 1/3 faktor iznosi 1, a za veću popunjenost je manji od 1, no u ovom radu on nije potreban [6].

Za izračunavanje ukupne energije koja se oslobađa u sustavu za vrijeme mljevenja, potrebno je izračunati frekvenciju sudara, jednažba (2) [6]:

$$v_t = N_b K (W_p - W_v) \quad (2)$$

N_b je broj kuglica, a K je konstanta ovisna o promjeru kuglica i geometriji mlina. K za kuglice promjera 8-10 mm iznosi 1,5 [3].

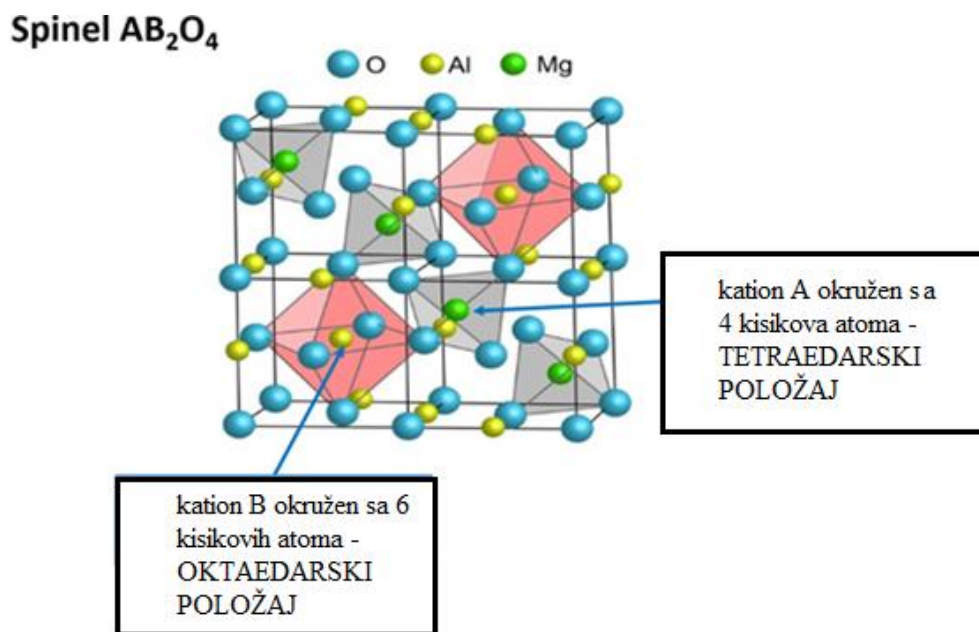
Kumulativna (ukupna) energija E_{cum} , koja se oslobađa u sustavu izračunava se prema jednažbi (3) [6] :

$$E_{cum} = \frac{\Delta E_b v_t t}{m_p} \quad (3)$$

Ova jednažba povezuje energiju sudara (jednažba 1) i frekvencije sudara (jednažba 2) te vrijeme mljevenja (t) izraženo u sekundama i masu praha koji se melje (m_p) u kg [6].

2.5. SPINELI

Spinelni su vrsta spojeva kristalne strukture uobičajene za velik broj oksida opće formule AB_2O_4 . S obzirom na to da kationi mogu različito ispunjavati međuprostore unutar kristalne strukture, razlikujemo normalnu i obrnutu strukturu spinela. U normalnoj strukturi postoji gusto zbijeni niz aniona. Mineral $MgAl_2O_4$ je primjer tipične normalne strukture spinela (Slika 5) po kojem je skupina i dobila naziv. Divalentni A kationi zauzimaju 1/8 tetraedarskih praznina dok trovalentni kationi B ispunjavaju 1/2 oktaedarskih praznina unutar kristalne strukture [16].



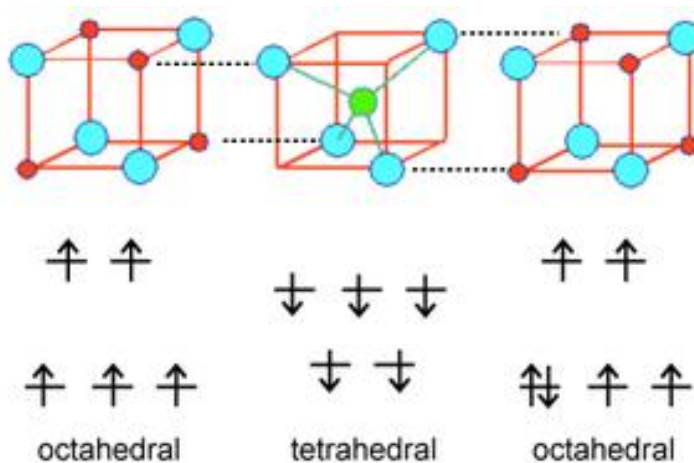
Slika 5. Shematski prikaz normalne spinel strukture minerala $MgAl_2O_4$ [17].

U obrnutoj strukturi, polovica B kationa zauzima tetraedarski položaj pritom ostavljajući preostale B katione te sve A katione u oktaedarskom položaju, pa je njihova opća formula $B(AB)O_4$. Primjeri takve strukture su $MgFe_2O_4$ i Mg_2TiO_4 . Uz normalnu i obrnutu strukturu

postoji čitav spektar miješanih struktura spinela gdje je raspodjela kationa potpuno drugačija, a najčešće se mijenja s promjenom temperature [18]. Ako se spinel sastoji od oksida prijelaznih metala, izbor strukture spinela (normalna ili obrnuta) ovisiti će prvenstveno o energiji stabilizacije kristalnog polja (*eng. Crystal Field Stabilization Energy, CFSE*) iona koji se nalaze na tetraedarskim i oktaedarskim mjestima. U tom slučaju postoji tendencija formiranja obrnute strukture spinela jer ion prijelaznog metala posjeduje najveću stabilnost u oktaedarskim prazninama kristalne strukture [19].

Magnetni spineli koji su od velike komercijalne važnosti poznati su pod nazivom feriti. Njihova opća formula je MFe_2O_4 , a M predstavlja dvovalentni ion (npr. Fe^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} itd.). Feriti su oksidi na bazi željeza koji posjeduju tehnološki fascinantna magnetska svojstva što ih čini istaknutom kategorijom među magnetskim materijalima [8]. Na neki način svi imaju dijelom obrnutu strukturu zahvaljujući Fe^{3+} ionu. Budući da ima d^5 popunjenu orbitalu nema stabilizacijsku energiju kristalnog polja u oktaedarskom položaju, stoga veliki dvovalentni ioni zauzimaju oktaedarski položaj, dok Fe^{3+} ion zauzima i tetraedarski i oktaedarski položaj [18].

Feriti mogu biti feromagnetični, ferimagnetični ili anti feromagnetični ovisno o strukturi i prirodi metalnih iona. Prilikom razumijevanja njihovog magnetizma potrebno je proučiti kako se nespareni spinovi metalnih iona sparuju u oksidima. Kada dva metalna iona dijele kisikov ion on se ponaša kao posrednik u sparivanju spinova procesom „super zamjene“. To sparivanje spinova može biti antiferomagnetično ili feromagnetično, ovisno o popunjavanju orbitala i njihove simetrije. Goodenough-Kanamori pravila omogućuju predviđanje lokalnog magnetskog uređenja. Najsnažnije sparivanje je između iona susjednih tetraedarskih i oktaedarskih položaja (Slika 6). Spinovi elektrona tetraedarskog položaja imaju jednu orijentaciju dok ioni svih oktaedarskih položaja imaju suprotnu orijentaciju [19].



Slika 6. Prikaz sarivanja spinova elektrona tetraedarskih i oktaedarskih položaja unutar spinela [19].

Ako je broj spinova tetraedarskih i oktaedarskih položaja jednak onda će spinel biti antiferomagnetik. Međutim ako je taj broj spinova različit spinel se smatra feromagnetikom (npr. Fe_3O_4 ili NiFe_2O_4) [19]. Na magnetsko ponašanje ferita velik utjecaj ima veličina čestica. Reduciranje veličine čestica vodi do naglih promjena u svojstvima materijala. Uz veličinu važan parametar u proučavanju magnetskog ponašanja je i njihova struktura [12]. Feritne magnetne nanočestice pobudile su značajan interes kod istraživača zbog svojih jedinstvenih fizikalnih svojstava, male veličine i široke primjene. Koriste se kao induktivne komponente za elektroničke sklopove, u mikrovalnim, telekomunikacijskim i radarskim sustavima [9], u farmaceutskoj industriji za detekciju i izolaciju ciljanih stanica [10], kao adsorbirajući materijal u obradi otpadnih voda [11] itd. U usporedbi s ostalim poznatim feritima (MnFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , ZnFe_2O_4) kalcijev ferit ima značajnu prednost jer je biokompatibilan i ekološki prihvatljiv zbog prisutnosti kalcijevih iona, Ca^{2+} umjesto teških metala [8].

3. EKSPERIMENTALNE METODE ISTRAŽIVANJA

3.1. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA (TGA)

Termogravimetrijska analiza je metoda temeljena na praćenju promjene mase uzorka (povećanje ili smanjenje) u ovisnosti o vremenu i/ili temperaturi. Od velike je važnosti odrediti sve korake u kojima dolazi do promjene mase te odrediti temperaturni interval u kojem se ona odvija. Promjena mase iskazana je kao postotni udio od početne mase uzorka. Uređaj u kojem se izvode mjerenja naziva se termovaga. Prilikom analize važno je da termovaga s uzorkom bude u kontroliranoj atmosferi, u protivnom sastav i tlak atmosfere mogu imati utjecaja na točnost dobivenih podataka. Propuštanje inertnog plina je učestala tehnika prilikom termogravimetrijskih mjerenja jer onemogućava reakciju uzorka sa zrakom, tj. kisikom. Najčešće se koriste helij i dušik jer imaju veliku stabilnost i nereaktivnost. Ostale reaktivne atmosfere koje se koriste su kisik, vodik, zrak, ugljikov dioksid i amonijak. Uz regulaciju atmosfere važna je i brzina protoka plina kroz sustav jer ima izravni utjecaj na brzinu kemijske reakcije. Veći protok atmosfernog plina brže odnosi plinovite produkte koji su posljedica raspada uzorka. Više je parametara koji utječu na rezultate termogravimetrijske analize. Tekući uzorci se puno rijede upotrebljavaju zbog bržeg termičkog raspada od čvrstih uzoraka. Zagrijavanjem čvrste tvari u inertnoj atmosferi dolazi do promjena u kristalnoj strukturi i njenog narušavanja.

Osim agregacijskog stanja uzorka bitan je i način na koji je uzorak pripremljen. Praškasti uzorak ima tendenciju za bržom dehidratacijom pri nižim temperaturama od kristalnog uzorka te iste tvari. Na rezultat mjerenja utječe i masa uzorka. Nije preporučeno koristiti veliku količinu uzorka jer može doći do nejednake promjene temperature cijelog uzorka što vodi do pogrešaka u mjerenjima. Prosječna masa uzorka iznosi od 1 do 15 mg.

Prilikom odabira posudice potrebno je voditi računa o materijalu od kojeg je izrađena jer on ne smije reagirati s uzorkom. Također temperatura do koje je predviđeno zagrijavati uzorak ima veliku ulogu u odabiru materijala posudice. Najčešće se koriste posudice od platine ili

aluminijevog(III) oksida (glinica) (Slika 7) zbog maksimalne temperature korištenja u intervalu od 1600 °C do 2000 °C [20].

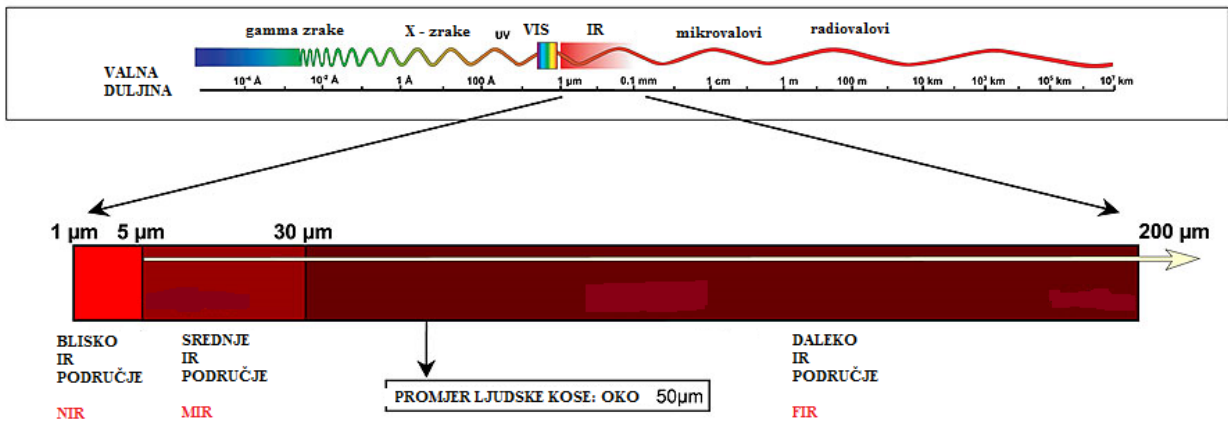


Slika 7. Posudica od aluminijeva(III) oksida za termalnu analizu [21].

Ovisnost promjene mase uzorka o temperaturi i/ili vremenu opisuje se termogravimetrijskom krivuljom (TGA krivulja). Krivulja može biti jednostupanjska ili višestupanjska ovisno o broju koraka u kojima se uzorak termički raspada. Na dobivenim krivuljama izražene su i točne vrijednosti temperature pri kojima je došlo do promjene mase i maseni udio tvari koja je isparila iz uzorka [20].

3.2. INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA

Infracrvena spektroskopija (eng. *Infrared*, IR) je instrumentalna metoda za detekciju i identifikaciju funkcionalnih skupina koje su prisutne unutar molekule. Infracrveno zračenje nalazi se između vidljivog i mikrovalnog zračenja u rasponu valnih duljina od 0,7 μm do 500 μm što prikazuje Slika 8.



Slika 8. Infracrvena područja u elektromagnetskom spektru [31].

Energija zračenja može se izračunati prema jednadžbi (4):

$$E = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad (4)$$

Tablica 1. Područja infracrvenog zračenja.

| | | |
|---------|-----------------|---|
| BLISKO | 0,7 μm – 2,8 μm | 1400 cm ⁻¹ – 3600 cm ⁻¹ |
| SREDNJE | 2,8 μm – 50 μm | 3600 cm ⁻¹ – 200 cm ⁻¹ |
| DALEKO | 50 μm – 500 μm | 200 cm ⁻¹ – 20 cm ⁻¹ |

Infracrveno zračenje može se podijeliti u 3 područja kao što je prikazano u Tablici 1. Apsorpcijom infracrvenog zračenja dolazi do pobuđivanja molekularnih vibracija i promjene položaja atoma unutar molekule. Apsorbira se svjetlo čija se frekvencija podudara s frekvencijom vibracija veze u molekuli. Određujući faktori su vrsta vibracije, jačina veze između atoma i njihova masa [32].

Razlikuju se vibracije istezanja i savijanja. Vibracije istezanja mogu biti simetrične i asimetrične dok se vibracije savijanja dijele na ono u ravnini (njihanje) te izvan nje (mahanje). Svaka veza ima karakterističan raspon valnih duljina na kojima apsorbira infracrveno zračenje, prema tome svaka molekula ima jedinstveni IR spektar po kojem se može identificirati i karakterizirati. Infracrveni spektri nisu jednostavni za objasniti zbog svoje kompleksnosti, no postoje određene funkcionalne skupine koje apsorbiraju u uskom području frekvencija (u rasponu od 500 cm^{-1} – 1500 cm^{-1}) koje se naziva područjem otiska prsta (eng. *fingerprint region*) [32].

Priprema uzoraka ovisi o agregatnom stanju u kojem se nalaze. Najčešće korištena metoda za pripravu krutih uzoraka je DRIFT (eng. *Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform*). Usitnjeni uzorak pomiješa se s kalijevim bromidom (3 mg uzorka na 100 mg KBr). Prethodno je bitno snimiti spektar čistog kalijevog bromida za dobivanje pozadinske slike (eng. *background*).

3.3. CIKLIČKA VOLTAMETRIJA (CV)

Ciklička voltometrija (CV) je elektrokemijska metoda koja proučava procese oksidacije i redukcije u molekulama te prijenos elektrona između elektrode i analita. Potencijal radne elektrode linearno se povećava do neke konačne vrijednosti i nakon toga se vraća na početni potencijal. Za izvođenje eksperimenata koristi se elektrokemijska ćelija koja se sastoji od tri elektrode: radna elektroda, referentna elektroda i protuelektroda. Te tri elektrode se uranjaju u otopinu elektrolita u koju se dodaje ispitivani uzorak i ispituju se njegova oksido-redukcijska svojstva. Mjeri se potencijal radne elektrode dok referentna elektroda zadržava konstantan potencijal.

Elektrokemijski procesi se odvijaju na radnoj elektrodi (najčešće je načinjena od staklastog ugljika, zlata i platine) dok je uloga protuelektrode zatvaranje strujnog kruga. Rezultat cikličke voltometrije je prikaz ovisnosti struje odziva o potencijalu i naziva se voltamogram. Ciklička voltometrija ima široku primjenu u kemiji, najčešće se koristi za proučavanje redoks procesa, određivanje stabilnosti reakcijskih produkata itd. [22].

4. EKSPERIMENTALNI DIO

4.1. SINTEZA MH1 SPOJA

U Tablici 2. prikazane su korištene kemikalije i njihove količine za sintezu uzorka MH1.

Tablica 2. Prikaz korištenih kemikalija i njihovih količina za sintezu MH1 spoja.

| KEMIKALIJE | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ |
|------------|--|--|
| KOLIČINE | 1 mmol | 2 mmol |

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ pomiješani su u stehiometrijskom omjeru 1 : 2. Ukupna masa uzorka iznosila je 1,044 g stoga je u posudu s uzorkom stavljeno 20 kuglica od nehrđajućeg čelika. Kalcijevi kristali su bezbojni, a kristali željezova (III) nitrata su svijetloljubičaste boje. Spoj MH1 sintetiziran je u planetarnom kugličnom mlinu. Ukupno vrijeme sinteze bilo je 1 h, ali nakon svakih 15 min uzimao se dio uzorka za daljnju analizu. MH1 A predstavlja uzorak izvađen nakon 15 min sinteze, MH1 B nakon 30 min, MH1 C nakon 45 min i MH1 D nakon punih sat vremena. Mljevenje se odvijalo pri brzini okretaja od 150 min^{-1} i 250 min^{-1} .

4.2. SINTEZA MH2 SPOJA

U Tablici 3. prikazane su korištene kemikalije i njihove količine za sintezu uzorka MH2.

Tablica 3. Prikaz korištenih kemikalija i njihovih količina za sintezu MH2 spoja.

| KEMIKALIJE | $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ |
|------------|---|---|
| KOLIČINE | 1 mmol | 2 mmol |

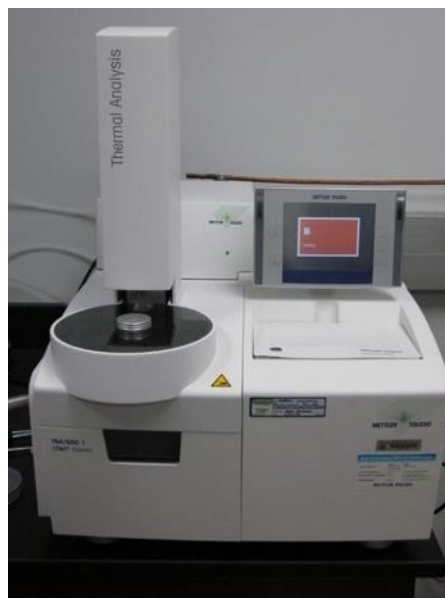
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ pomiješani su u stehiometrijskom omjeru 1 : 2. Ukupna masa uzorka iznosila je 0,6876 g stoga je u posudu s uzorkom stavljeno 14 kuglica. Kalcijev klorid je u obliku bijelog praha, a kristali željezova (III) klorida su žute boje. Spoj MH2 sintetiziran je u planetarnom kugličnom mlinu. Ukupno vrijeme sinteze iznosilo je 1 h, ali kao i kod MH1 spoja, nakon svakih 15 min sinteze uzimao se dio uzorka za daljnju analizu. MH2 A predstavlja uzorak izvađen nakon 15 min sinteze, MH2 B nakon 30 min, MH2 C nakon 45 min i MH2 D nakon punih sat vremena. Mljevenje se odvijalo pri brzini okretaja od 150 min^{-1} i 250 min^{-1} .

Nakon sinteze spojeva MH1 i MH2 provedena je termogravimetrijska analiza, infracrvena spektroskopija i ciklička voltometrija kako bi se okarakterizirali dobiveni spojevi.

4.3. INSTRUMENTALNE METODE I UREĐAJI

4.3.1. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA (TGA)

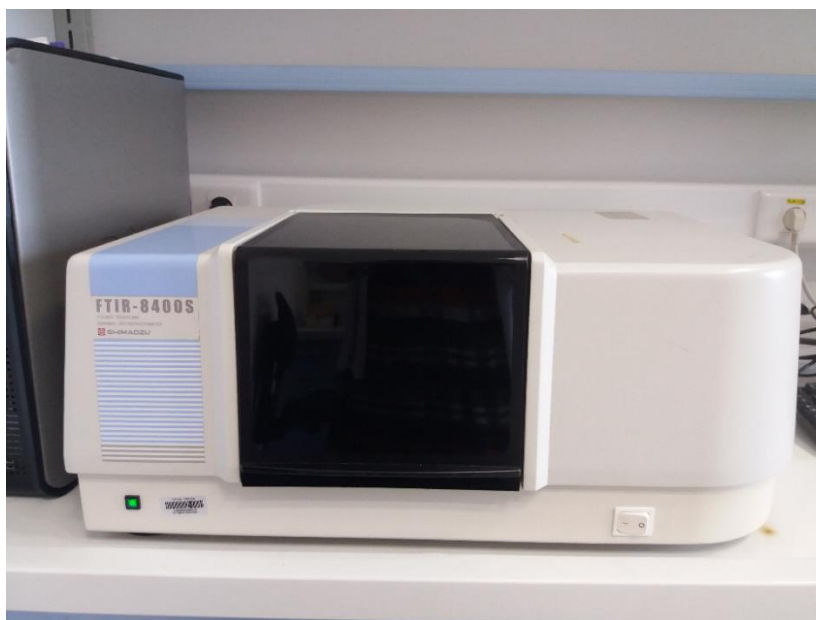
Termička analiza priređenih kompleksa MH1 i MH2 odrađena je na simultanom TGA-DSC uređaju, TGA/DSC 1 model, Mettler Toledo (Slika 9) na Odjelu za kemiju u Osijeku. Uzorci su ispitivani u inertoj atmosferi kisika s brzinom protoka plina od 200 cm^3 u minuti. Temperaturni raspon je od $30 \text{ }^\circ\text{C}$ do $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ s brzinom zagrijavanja uzorka od $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Posudice za mjerenje izrađene su od Al_2O_3 . Dobiveni rezultati obrađeni su upotrebom računalnog programa STARe SW 9.30. [23].



Slika 9. TGA/DSC 1, Mettler Toledo.

4.3.2. INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA

IR spektri priređenih spojeva u ovom eksperimentu snimljeni su pomoću Shimadzu FT-IR 8400S spektrometra (Slika 10) u valnom području od 400 do 4000 cm^{-1} , DRIFT (eng. *Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform*) tehnikom. Za prikupljanje i obradu podataka korišten je računalni program IR Solution 1.30. [33].



Slika 10. Shimadzu FT-IR 8400S spektrometar.

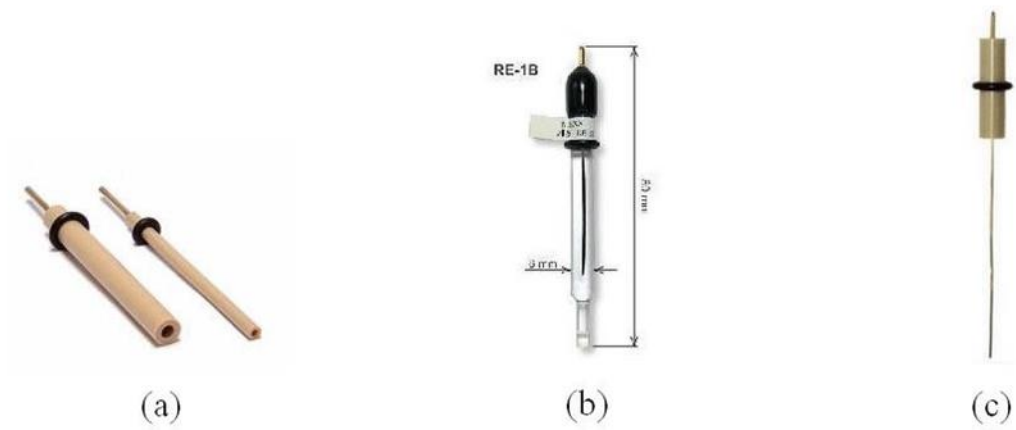
4.3.3. CIKLIČKA VOLTAMETRIJA (CV)

Analiza cikličkom voltametrijom provedena je na uzorcima MH1 C tj. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ pri brzini od 150 min^{-1} i MH2 C tj. $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ pri brzini od 250 min^{-1} . Oba uzorka su izvađena iz planetarnog kugličnog mlina nakon 45 min sinteze. Smjesa u koju se uranjaju elektrode sastoji se od kalijevog nitrata KNO_3 i suspenzije $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($0,05 \mu\text{m}$). Eksperimenti su izvedeni u troelektrodnoj ćeliji u Faradeyevom kavezu pomoću instrumenta PalmSens potencioštata/galvanostata (Slika 11). Kao radna elektroda korištena je elektroda od staklastog ugljika, Ag/AgCl elektroda kao referentna elektroda, a platinska žica kao protuelektroda (Slika 12).

Mjerenja su izvedena pri sobnoj temperaturi ($\theta = 25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$), a mjerni sustav je propuhivan argonom visoke čistoće Ar 5 ($\phi_{\text{Ar}} = 99,999 \%$) prije svakog mjerenja. Površina radne elektrode polirana je suspenzijom $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ prije svakog mjerenja. Ciklički voltamogrami snimljeni su na elektrodi od staklastog ugljika u vodenoj otopini uzorka MH1 C odnosno MH2 C u rasponu potencijala od $-0,4 \text{ V}$ do $1,0 \text{ V}$ u odnosu na Ag/AgCl elektrodu uz brzinu promjene potencijala od 100 mV s^{-1} .



Slika 11. Aparatura za cikličku voltametriju (PalmSens potencioštat/galvanostat).

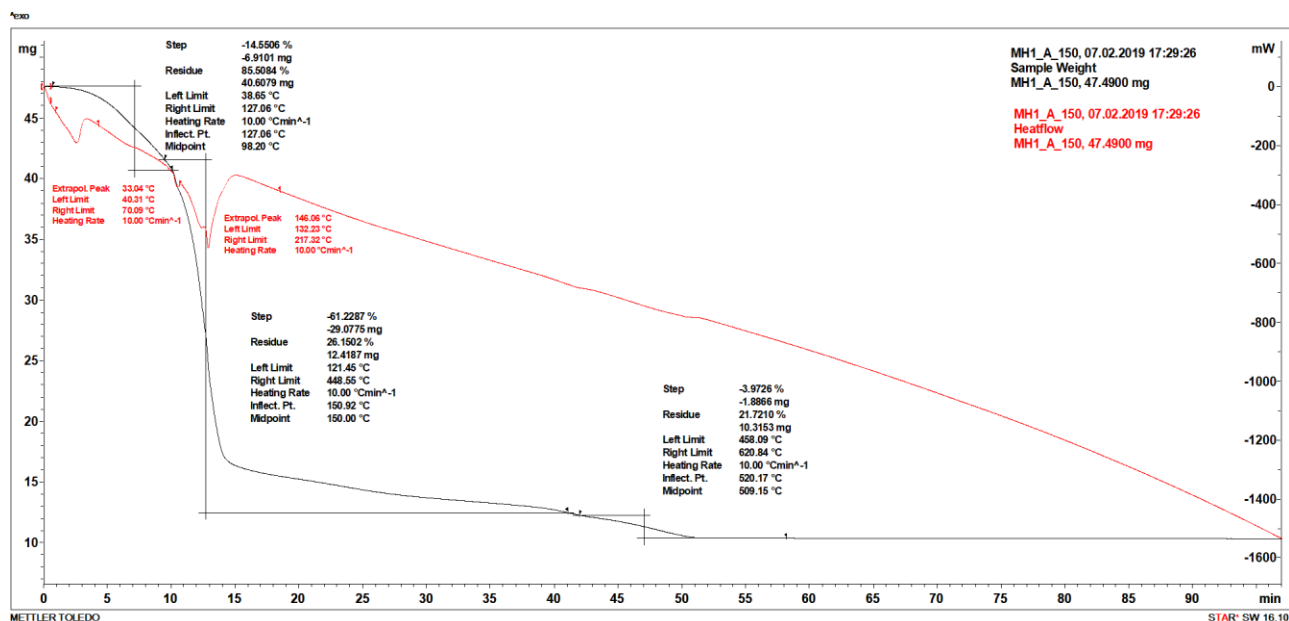


Slika 12. Elektrode: (a) radna elektroda od staklastog ugljika, (b) referentna elektroda Ag/Ag^+ za nevodeni medij, (c) protuelektroda platinasta žica.

5. REZULTATI I RASPRAVA

5.1. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA SPOJEVA

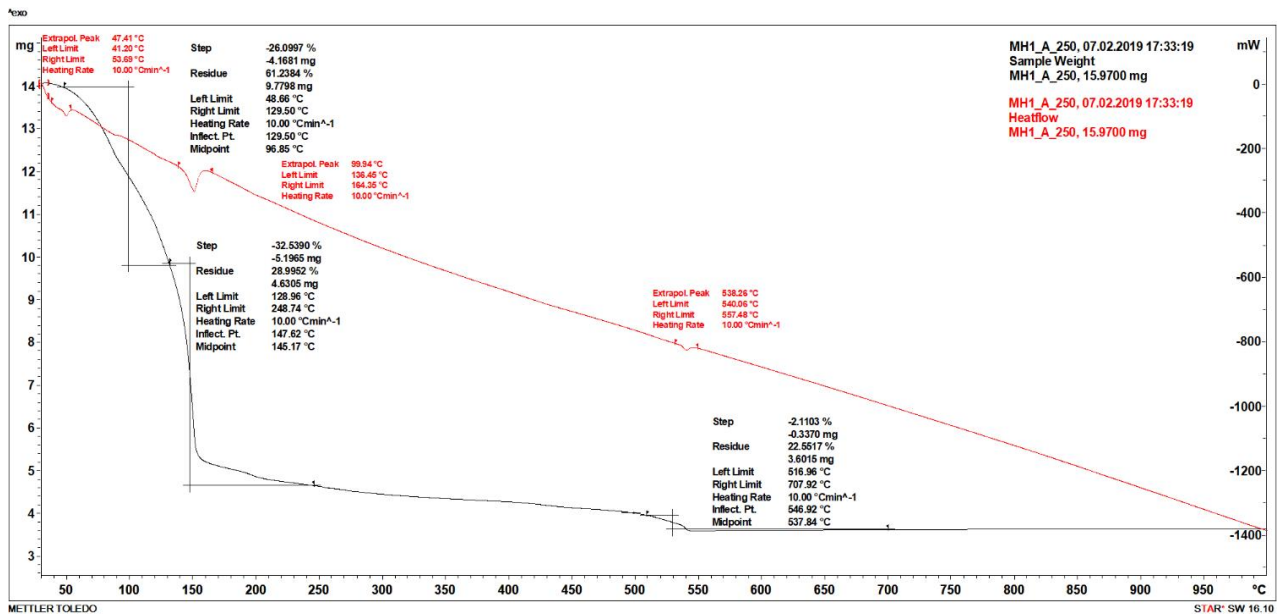
5.1.1. ANALIZA SPOJA MH1 A 150



Slika 13. Rezultati TGA analize spoja MH1 A 150.

Iz krivulje TGA grafa (Slika 13) može se uočiti da se nastali spoj termički raspada u tri koraka; prvi u intervalu od 40 °C do 120 °C, drugi u intervalu od 120 °C do 450 °C te treći od 450 °C do 620 °C. U uzorku nitrata nalazi se ukupno 13 molekula vode prije početka sinteze. U prvom koraku dolazi do gubitka mase od 14,5 % tj. 6,91 mg što se poklapa s teorijski računatom vrijednosti koja iznosi 14,5 % za isparavanje 11 molekula kristalne vode u strukturi spoja. Vidljivo je da pri temperaturi od 620 °C nastaje termički stabilan produkt.

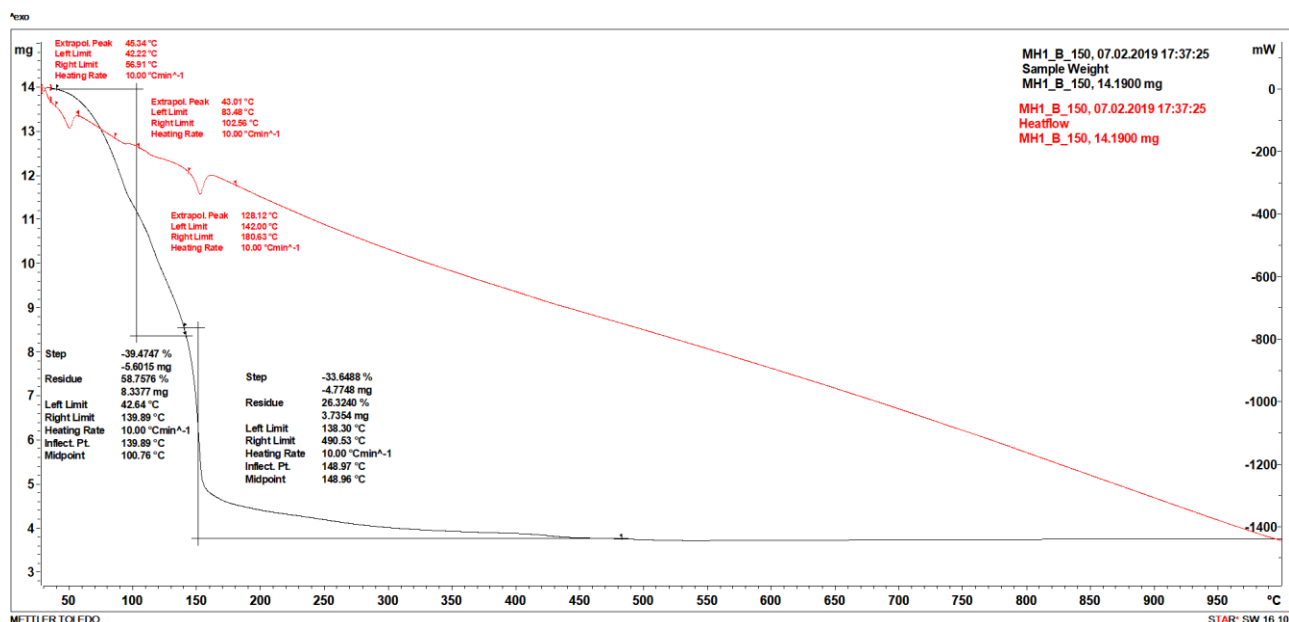
5.1.2. ANALIZA SPOJA MH1 A 250



Slika 14. Rezultati TGA analize spoja MH1 A 250.

Iz krivulje TGA grafa (Slika 14) može se uočiti da se nastali spoj termički raspada u tri koraka; prvi u intervalu od 50 °C do 130 °C, drugi od 130 °C do 250 °C, a treći u intervalu od 520 °C do 700 °C. Kao što je ranije spomenuto, uzorak sadrži ukupno 13 molekula vode prije početka sinteze. U prvom koraku dolazi do gubitka mase od 26 % tj. 4,17 mg što se poklapa s teorijski računatom vrijednosti koja iznosi 25 % za isparavanje 9 molekula kristalne vode u strukturi spoja. Termički stabilan produkt nastaje pri temperaturi od približno 700 °C. Vidljivo je da uzorak MH1 A 250 ima višu temperaturu na kojoj postaje termički stabilan od uzorka MH1 A 150. Dakle, brzina okretaja imala je utjecaja na temperaturu stabilnog uzorka.

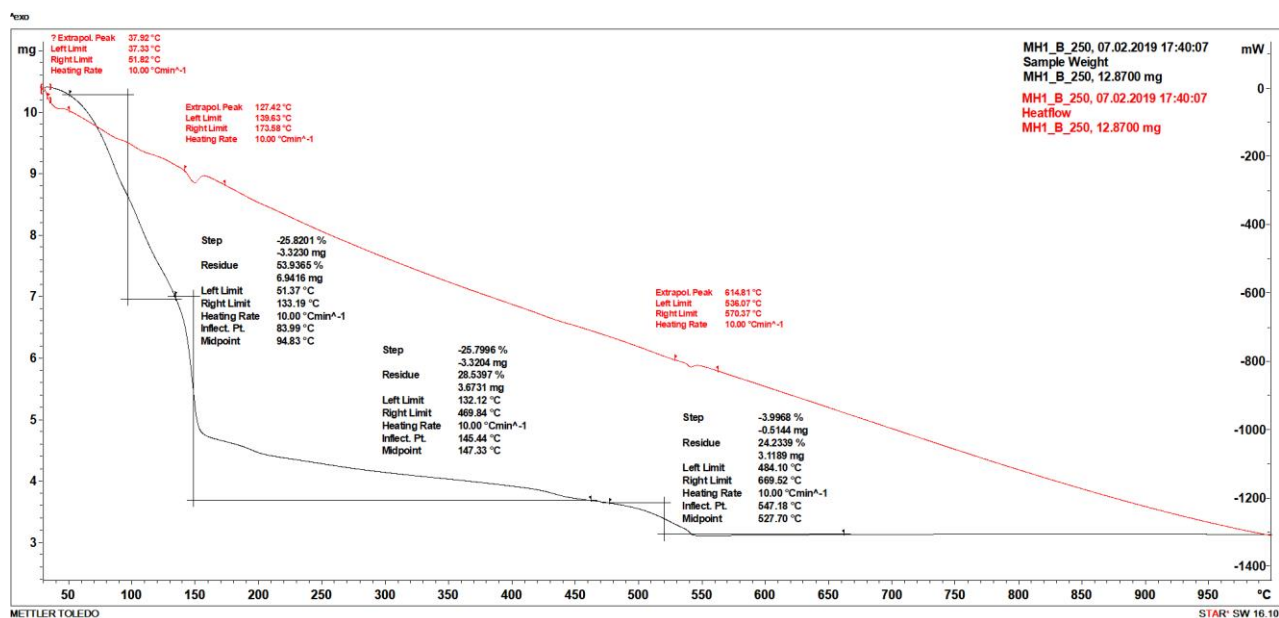
5.1.3. ANALIZA SPOJA MH1 B 150



Slika 15. Rezultati TGA analize spoja MH1 B 150.

Iz TGA krivulje (Slika 15) vidljivo je da se nastali spoj termički raspada u dva koraka; prvi u intervalu od 40 °C do 140 °C, a drugi u intervalu od 140 °C do 490 °C. U prvom koraku dolazi do gubitka mase od 39 % tj. 5,6 mg što se poklapa s teorijskim računom koji iznosi 40 % za isparavanje 5 molekula kristalne vode u strukturi spoja. Iz slike je vidljivo da termički stabilan produkt nastaje pri temperaturi od 490 °C. Za razliku od prethodna dva uzorka, MH1 B 150 ima manji broj koraka termičkih raspada kao i nižu temperaturu pri kojoj nastaje termički stabilan produkt.

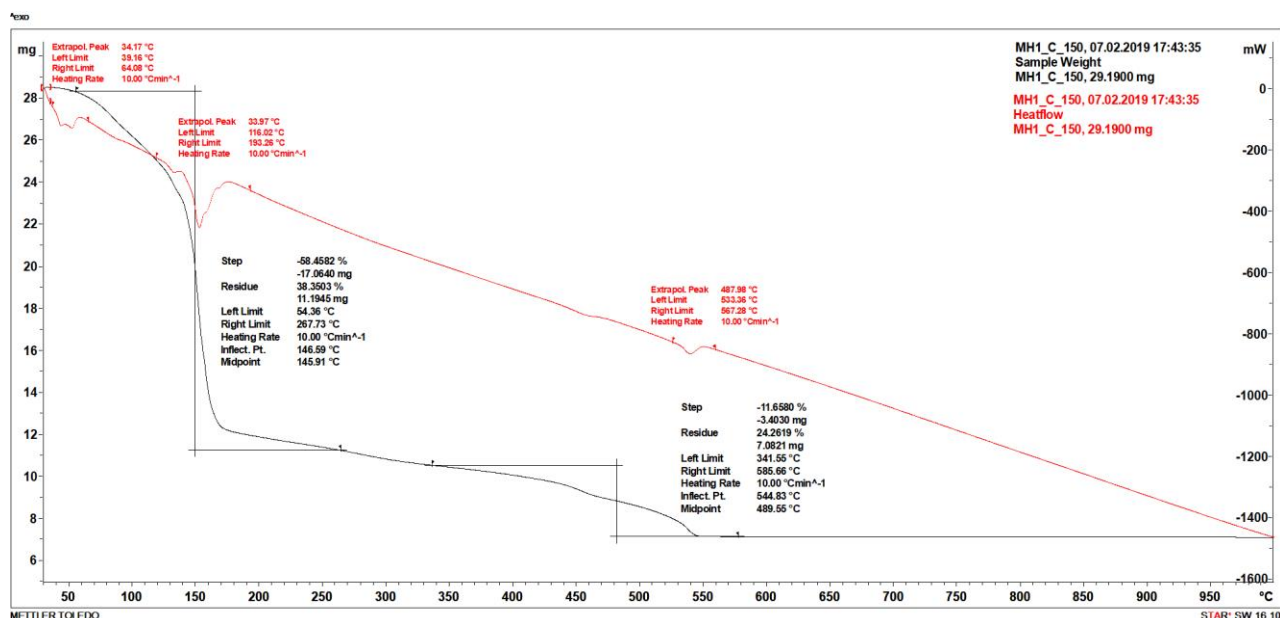
5.1.4. ANALIZA SPOJA MH1 B 250



Slika 16. Rezultati TGA analize spoja MH1 B 250.

Iz TGA krivulje (Slika 16) moguće je uočiti da se nastali spoj termički raspada u tri koraka; prvi u intervalu od 50 °C do 130 °C, drugi od 130 °C do 460 °C, a treći u intervalu od 480 °C do 660 °C. U prvom koraku dolazi do gubitka mase od 25,8 % tj. 3,3 mg što se poklapa s teorijskim računom koji iznosi 25 % za isparavanje 9 molekula kristalne vode u strukturi spoja. Iz grafa je vidljivo da nastali produkt postaje termički stabilan pri temperaturi od 660 °C. Može se uočiti razlika između dva ista uzorka sintetizirana pri različitim brzinama okretaja planetarnog kugličnog mlina. Naime, vidljivo je da spoj sintetiziran pri brzini okretaja od 250 min⁻¹ ima veći broj koraka termičkih raspada kao i višu temperaturu pri kojoj postaje termički stabilan od onog sintetiziranog pri manjoj brzini.

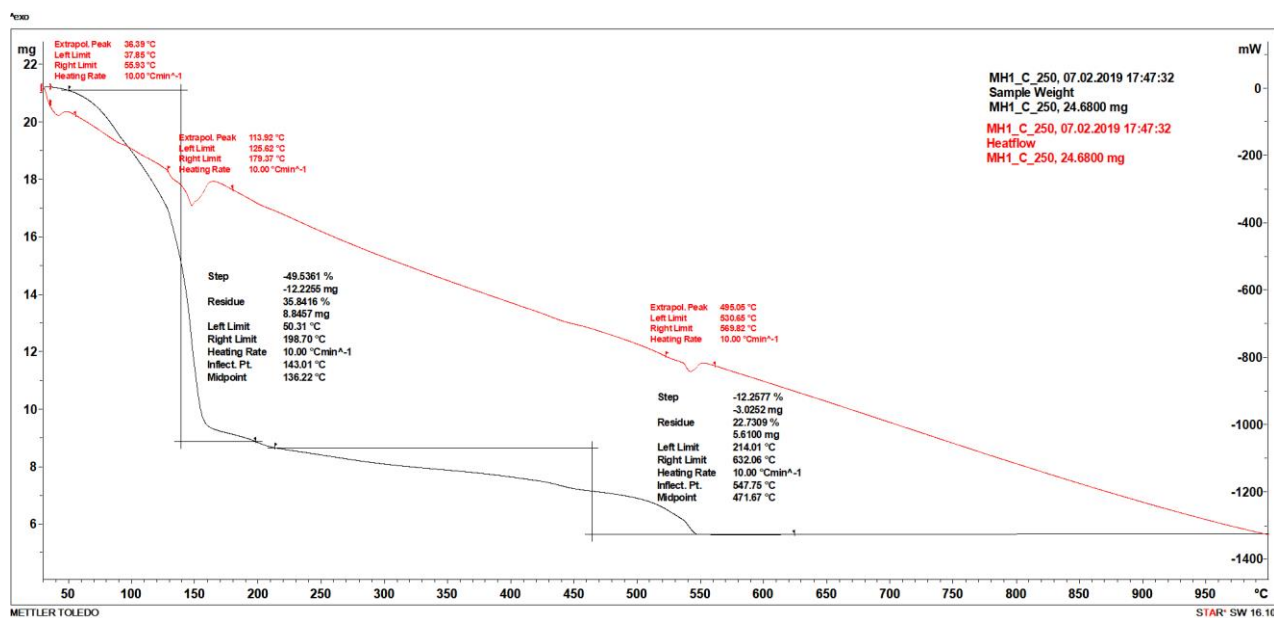
5.1.5. ANALIZA SPOJA MH1 C 150



Slika 17. Rezultati TGA grafa spoja MH1 C 150.

Iz TGA krivulje (Slika 17) može se uočiti da se nastali spoj termički raspada u dva koraka; prvi u intervalu od 50 °C do 260°C, a drugi u intervalu od 340 °C do 580 °C. U prvom koraku dolazi do gubitka mase od 58,5 % tj. 17 mg. Tako velik gubitak mase u samo jednom koraku upućuje na isparavanje vode popraćeno isparavanjem dušikovih oksida. Temperatura pri kojoj nastaje termički stabilan produkt iznosi 580 °C.

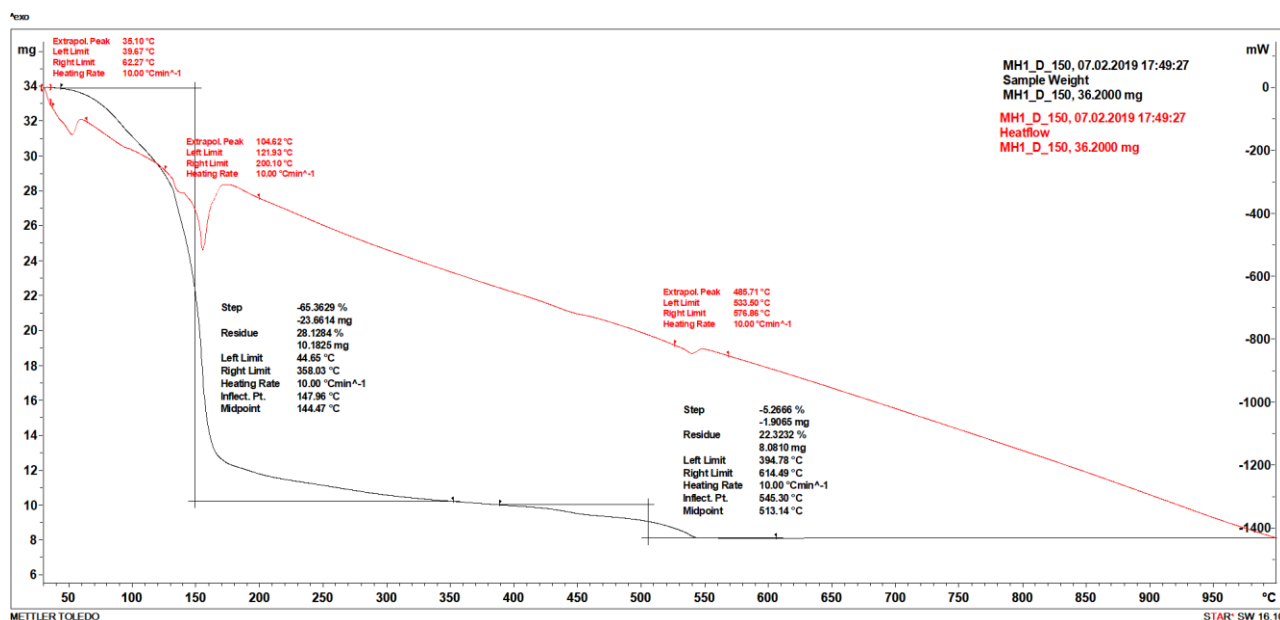
5.1.6. ANALIZA SPOJA MH1 C 250



Slika 18. Rezultati TGA analize spoja MH1 C 250.

Iz TGA krivulje (Slika 18) može se uočiti da se nastali spoj termički raspada u dva koraka; prvi u intervalu od 50 °C do 190 °C te drugi u intervalu od 210 °C do 630 °C. U prvom koraku dolazi do gubitka mase od 49,5 % tj. 12,2 mg što se poklapa s teorijskim računom koji iznosi 50 % za isparavanje 12 molekula kristalne vode u strukturi spoja. Termički stabilan produkt nastaje pri temperaturi od 630 °C. Može se uočiti da se nastali spoj MH1 C termički raspada u jednakom broju koraka bez obzira na brzinu okretaja planetarnog kugličnog mlina. Također postaje termički stabilan pri približno jednakoj temperaturi.

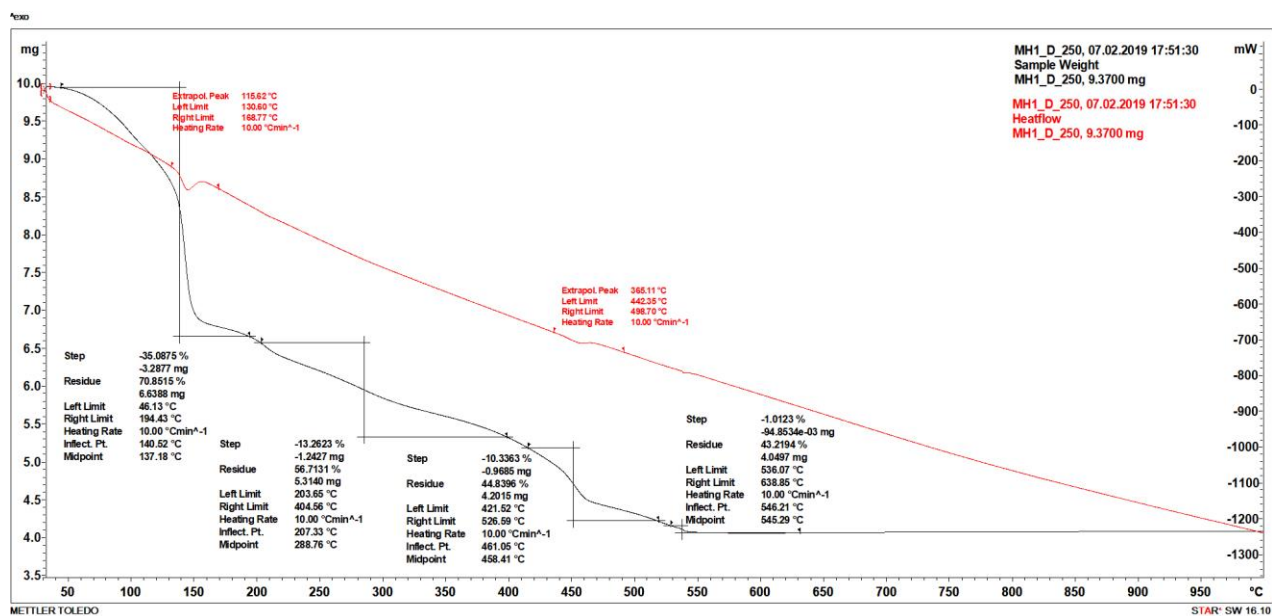
5.1.7. ANALIZA SPOJA MH1 D 150



Slika 19. Rezultati TGA analize spoja MH1 D 150.

Iz TGA krivulje (Slika 19) može se uočiti termički raspad nastalog spoja koji se odvija u dva koraka; prvi u intervalu od 40 °C do 350 °C i drugi u intervalu od 390 °C do 610 °C. U prvom koraku dolazi do gubitka mase u iznosu od 65% tj. 23,6 mg. Ovako veliki gubitak mase u prvom koraku termičkog raspada podsjeća na onaj kod uzorka MH1 C 150, što upućuje na gubitak vode popraćen isparavanjem dušikovih oksida. Nastali spoj postaje termički stabilan pri temperaturi od 610 °C.

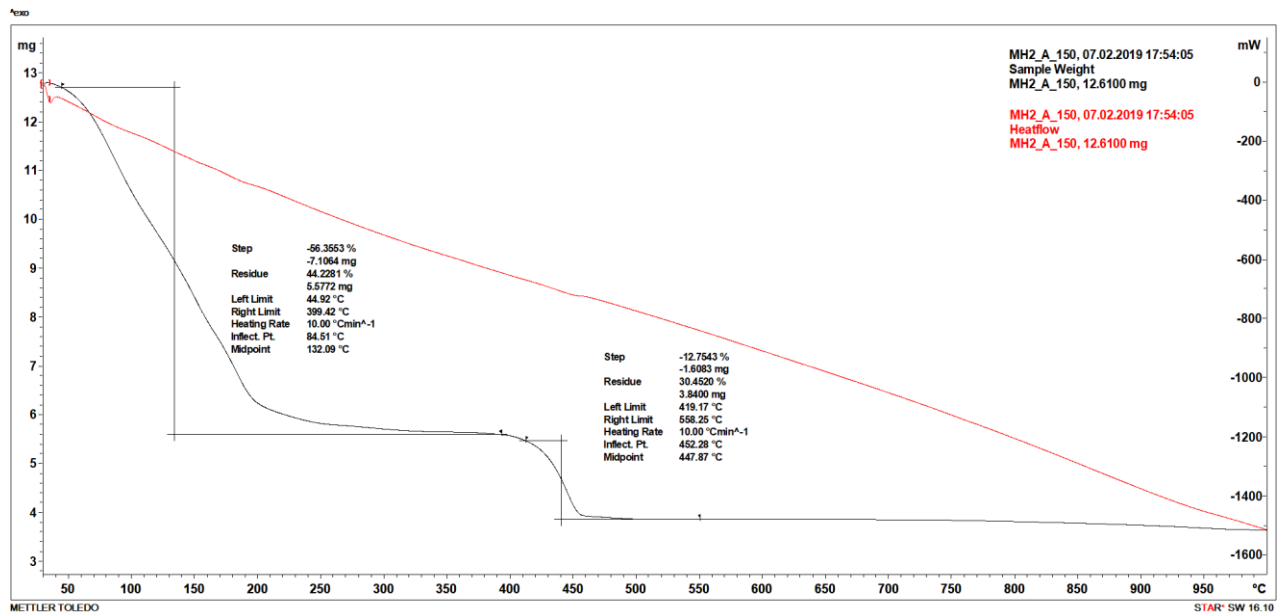
5.1.8. ANALIZA SPOJA MH1 D 250



Slika 20. Rezultati TGA analize spoja MH1 D 250.

Iz TGA krivulje (Slika 20) može se uočiti termički raspad nastalog spoja koji se odvija u četiri koraka; prvi u intervalu od 40 °C do 190 °C, drugi od 200 °C do 400 °C, treći od 420 °C do 520 °C, a četvrti u intervalu od 530 °C do 630 °C. U prvom koraku dolazi do gubitka mase od 35 % tj. 3,3 mg što je približno teorijskom računu koji iznosi 36,8 % za isparavanje 6 molekula kristalne vode u strukturi spoja. Nastali spoj postaje termički stabilan pri temperaturi od 630 °C.

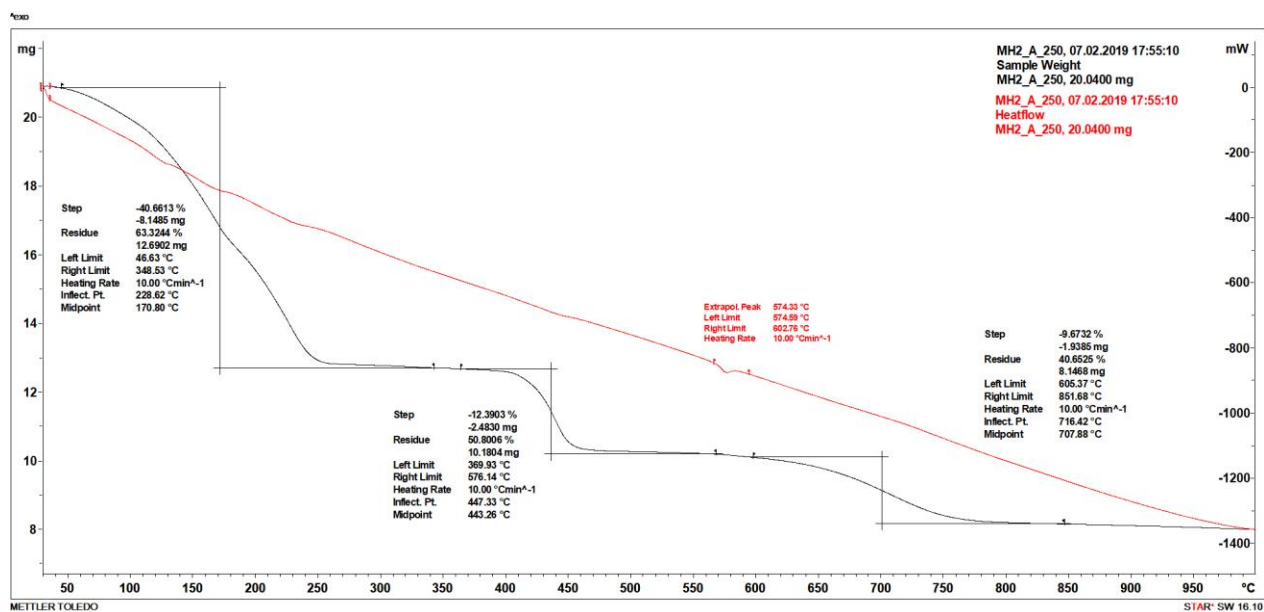
5.1.9. ANALIZA SPOJA MH2 A 150



Slika 21. Rezultati TGA analize spoja MH2 A 150.

Iz TGA krivulje (Slika 21) može se uočiti da se nastali spoj termički raspada u dva koraka; prvi u intervalu od 40 °C do 400 °C dok se drugi odvija u intervalu od 410 °C do 550 °C. U prvom koraku dolazi do gubitka mase od 56 % tj. 7,1 mg. Očigledno je da se ne radi samo o isparavanju vode s obzirom na temperaturu do koje se spoj raspada. Termogram ovog spoja ukazuje na složeni proces razgradnje stoga je teško pretpostaviti kakva se smjesa nalazi u uzorcima nakon mljevenja. Nastali spoj postiže termičku stabilnost pri temperaturi od 550 °C.

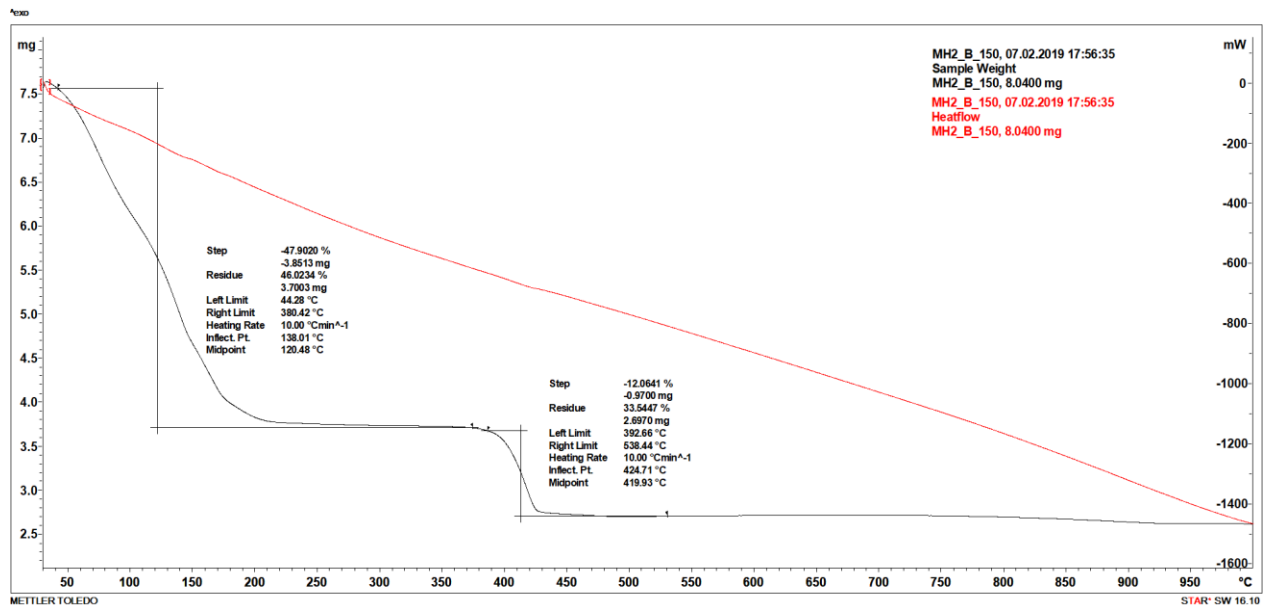
5.1.10. ANALIZA SPOJA MH2 A 250



Slika 22. Rezultati TGA analize spoja MH2 A 250.

Iz TGA krivulje (Slika 22) može se uočiti kako se nastali spoj termički raspada u tri koraka; prvi u intervalu od 40 °C do 350 °C, drugi od 360 °C do 570 °C, a treći u intervalu od 600 °C do 850 °C. U prvom koraku dolazi do gubitka mase od 40 % tj. 8,1 mg. Može se uočiti kako su prva dva koraka termičkog raspada približno slična onima u uzorku MH2 A 150 tj. temperaturni interval tih koraka. Nastali spoj postaje termički stabilan pri temperaturi od 850 °C što je čak 300 °C veća temperatura u odnosu na uzorak MH2 A 150.

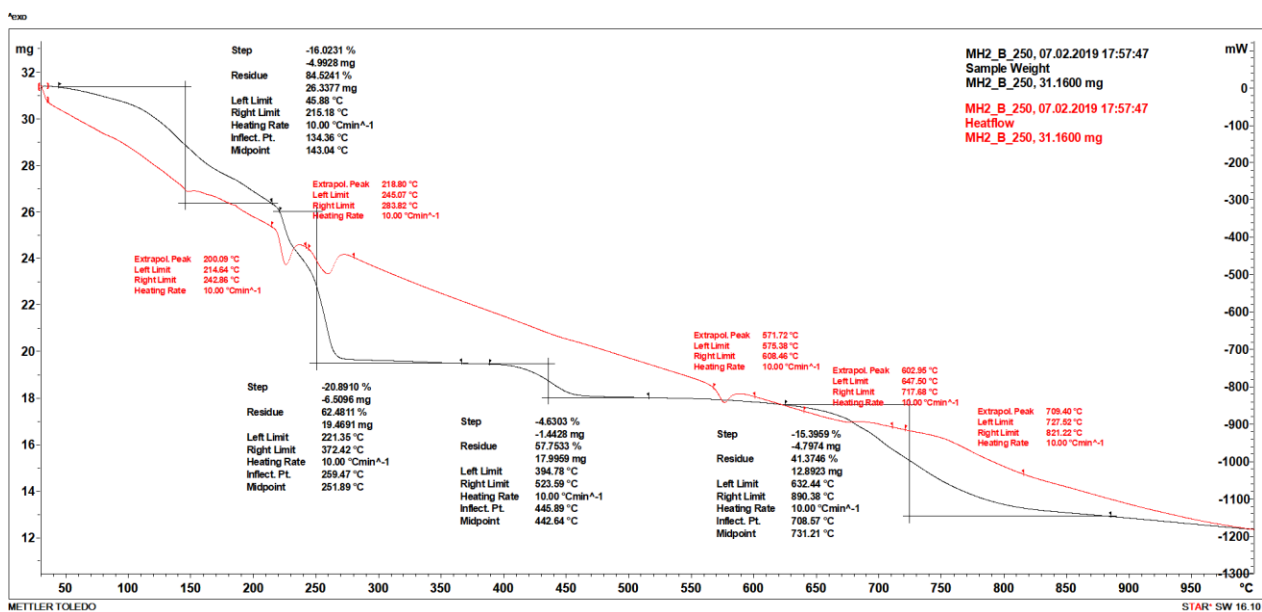
5.1.11. ANALIZA SPOJA MH2 B 150



Slika 23. Rezultati TGA analize spoja MH2 B 150.

Iz TGA krivulje (Slika 23) uočljivo je da se nastali spoj termički raspada u dva koraka; prvi u intervalu od 40 °C do 380 °C, a drugi u intervalu od 390 °C do 540 °C. U prvom koraku dolazi do gubitka mase od 48 % tj. 3,8 mg. Nastali spoj postiže termičku stabilnost pri temperaturi od 540 °C. Temperaturni intervali ova dva koraka termičkog raspada su približno slični uzorku MH2 A 150 iako se razlikuju u vremenu sinteze unutar planetarnog kugličnog mlina.

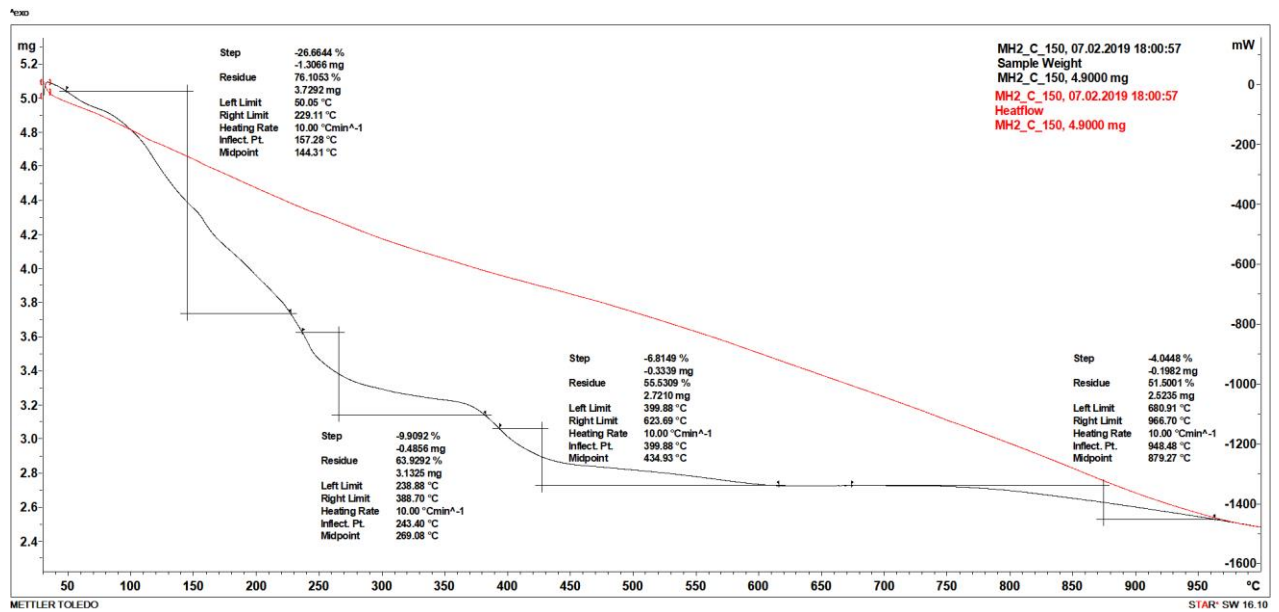
5.1.12. ANALIZA SPOJA MH2 B 250



Slika 24. Rezultati TGA analize spoja MH2 B 250.

Iz TGA krivulje (Slika 24) može se uočiti kako se nastali spoj termički raspada u četiri koraka; prvi u intervalu od 45 °C do 215 °C, drugi od 220 °C do 370 °C, treći od 390 °C do 520 °C, a posljednji korak u intervalu od 630 °C do 890 °C. U prvom koraku dolazi do gubitka mase od 16 % tj. 4,99 mg što se poklapa s teorijskim računom koji iznosi 16% za isparavanje 5 molekula kristalne vode unutar strukture spoja s obzirom da se odvija u temperaturnom intervalu uobičajenom za gubitak vode. Može se primjetiti da je temperaturni interval prva dva koraka termičkog raspada ovog spoja skoro identičan prvom koraku termičkog raspada spoja MH2 B 150. Nastali spoj postaje termički stabilan pri temperaturi od 890 °C.

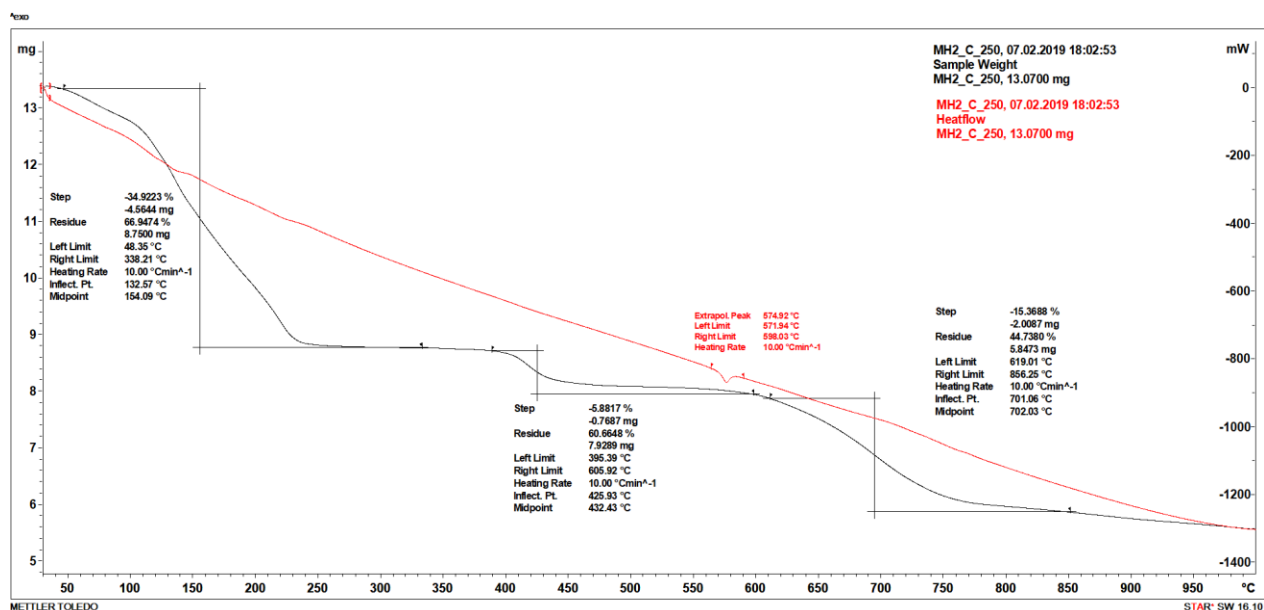
5.1.13. ANALIZA SPOJA MH2 C 150



Slika 25. Rezultati TGA analize spoja MH2 C 150.

Iz TGA krivulje (Slika 25) može se uočiti kako se nastali spoj termički raspada u četiri koraka; prvi u intervalu od 50 °C do 220 °C, drugi od 230 °C do 380 °C, treći od 390 °C do 620 °C, a posljednji u intervalu od 680 °C do 960 °C. U prvom koraku dolazi do gubitka mase od 26,6 % tj. 1,3 mg što se poklapa s teorijskim računom koji iznosi 25 % za isparavanje 3 molekule kristalne vode unutar strukture spoja. Može se uočiti kako je termogram ovog spoja približno sličan termogramu uzorka MH2 B 250. Nastali spoj postaje termički stabilan pri temperaturi od 960 °C.

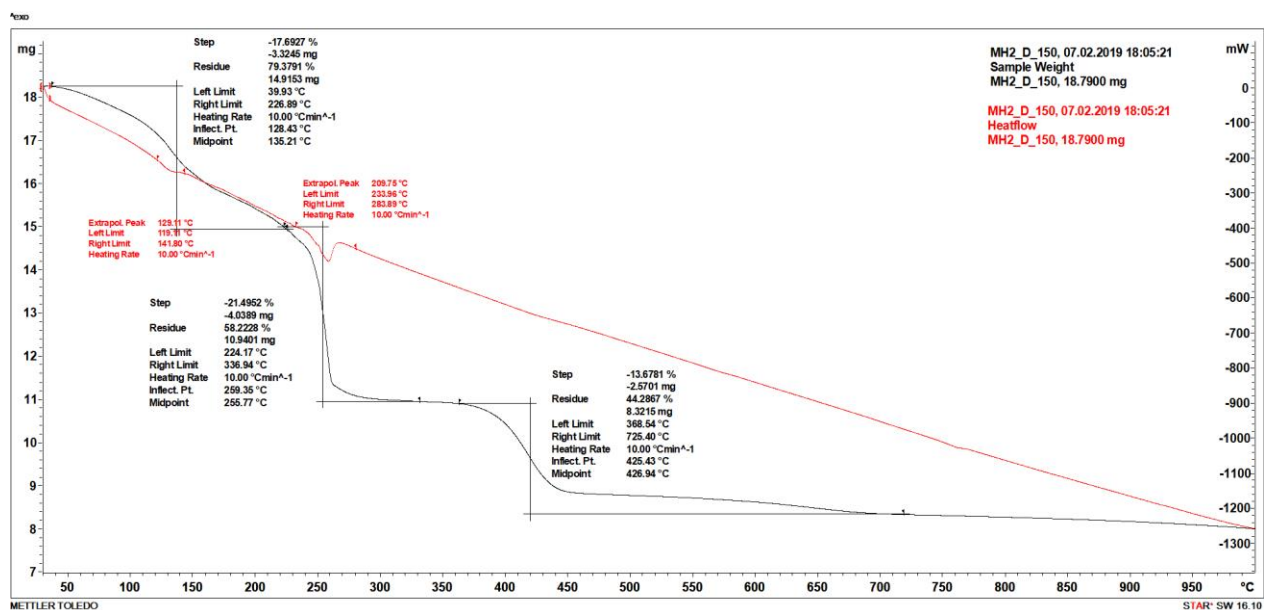
5.1.14. ANALIZA SPOJA MH2 C 250



Slika 26. Rezultati TGA analize spoja MH2 C 250.

Iz TGA krivulje (Slika 26) može se uočiti kako se nastali spoj termički raspada u tri koraka; prvi u intervalu od 40 °C do 330 °C, drugi od 390 °C do 600 °C, a treći u intervalu od 610 °C do 850 °C. U prvom koraku dolazi do gubitka mase od 35 % tj. 4,6 mg. Nastali spoj postaje termički stabilan na temperaturi od 850 °C. Prva dva koraka termičkog raspada spoja MH2 C 150 bilježe gubitak mase od 36,5 % što približno odgovara gubitku mase u prvom koraku termičkog raspada ovog spoja, kao i temperaturni intervali u kojima se odvija. Može se uočiti kako ovaj spoj postiže termičku stabilnost pri nižoj temperaturi od spoja MH2 C koji je sintetiziran pri manjoj brzini okretaja. Može se zaključiti kako veća brzina okretaja pogoduje bržem postizanju termičke stabilnosti smjese.

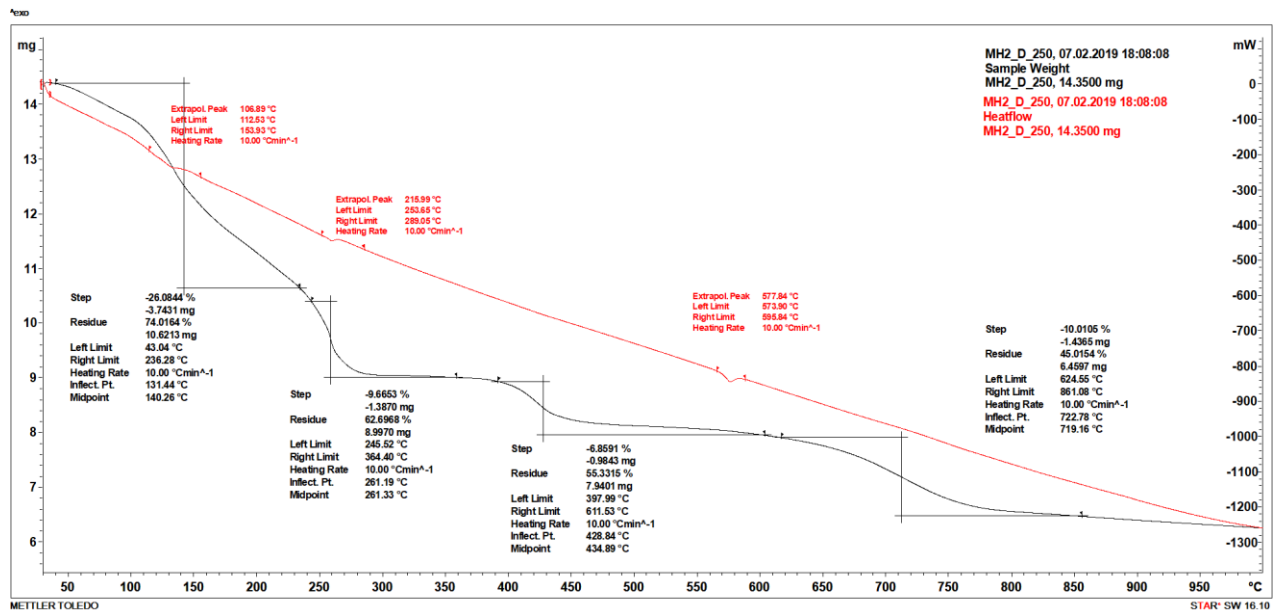
5.1.15. ANALIZA SPOJA MH2 D 150



Slika 27. Rezultati TGA analize spoja MH2 D 150.

Iz TGA krivulje (Slika 27) može se uočiti termički raspad nastalog spoja koji se odvija u tri koraka; prvi u intervalu od 40 °C do 220 °C, drugi od 220 °C do 330 °C, a posljednji u intervalu od 360 °C do 720 °C. U prvom koraku dolazi do gubitka mase od 17,6 % tj. 3,3 mg što se poklapa s teorijskim računom koji iznosi 16,5 % za isparavanje 5 molekula kristalne vode unutar strukture spoja. Nastali spoj postaje termički stabilan na temperaturi od 720 °C.

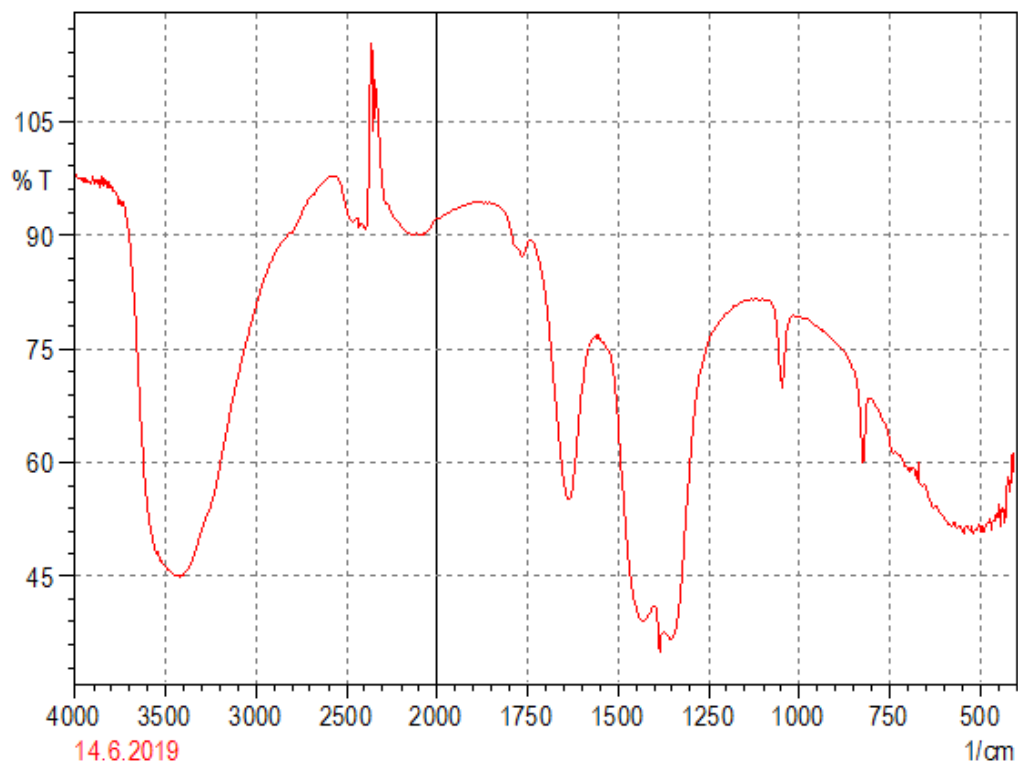
5.1.16. ANALIZA SPOJA MH2 D 250



Slika 28. Rezultati TGA analize spoja MH2 D 250.

Iz TGA krivulje (Slika 28) vidljivo je da se nastali spoj termički raspada u četiri koraka; prvi u intervalu od 40 °C do 230 °C, drugi od 240 °C do 360 °C, treći od 390 °C do 610 °C, a posljednji u intervalu od 620 °C do 860 °C. U prvom koraku dolazi do gubitka mase od 26 % tj. 3,7 mg što se poklapa s teorijskim računom koji iznosi 27 % za isparavanje 3 molekule kristalne vode unutar strukture spoja. Termički stabilan spoj nastaje pri temperaturi od 860 °C. U uzorku MH2 D može se primjetiti kako veća brzina okretaja povećava temperaturu potrebnu za dostizanje termičke stabilnosti smjese.

5.2. FT-IR ANALIZA SPOJA MH1 D 150



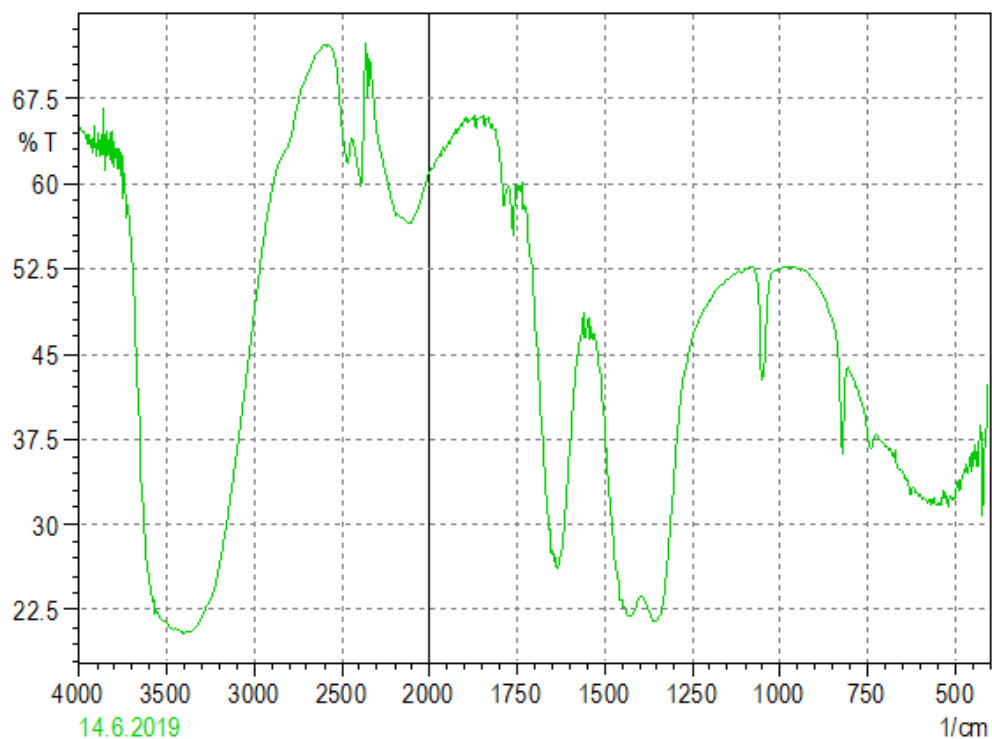
Slika 29. FT-IR spektar spoja MH1 D 150.

FT-IR spektar spoja MH1 D 150 prikazan je na Slici 29. Na oko 460 cm^{-1} i 550 cm^{-1} može se primjetiti apsorpcijska vrpca koja odgovara simetričnoj vibraciji istezanja Fe-O. Na oko 500 cm^{-1} vidljiv je mali minimum koji bi odgovarao Ca-O istezanju. Na 1400 cm^{-1} pojavljuje se apsorpcijska vrpca koja bi odgovarala simetričnom vibracijskom istezanju N-O [31]. Široka apsorpcijska vrpca koja se pojavljuje na 3450 cm^{-1} odgovara –OH vibraciji te se može pripisati apsorbiranoj vodi [8], [26], [29]. Rezultati FT-IR spektroskopije sažeti su u Tablici 4. Na Slici 29 vidljiv je i maksimum na oko 2400 cm^{-1} što odgovara vrijednosti za ugljikov(IV) oksid u zraku.

Tablica 4. *Rezultati FT-IR spektroskopije spoja MH1 D 150.*

| ν/cm^{-1} | VIBRACIJA |
|----------------------|-----------|
| 460 | Fe-O |
| 550 | Fe-O |
| 500 | Ca-O |
| 1400 | N-O |
| 3450 | -OH |

5.3. FT-IR ANALIZA SPOJA MH2 D 150



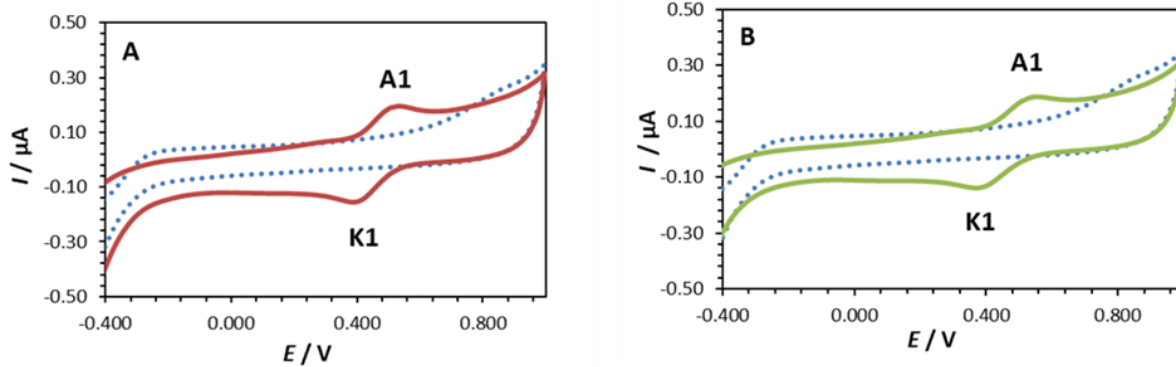
Slika 30. FT-IR spektar spoja MH2 D 150.

FT-IR spektar spoja MH2 D 150 prikazan je na Slici 30 te je uočljivo da je vrlo sličan FT-IR spektru spoja MH1 D 150. Na 460 cm^{-1} i 550 cm^{-1} vidljiva je apsorpcijska vrpca koja odgovara simetričnoj vibraciji istezanja Fe-O. Na 500 cm^{-1} prisutan je mali minimum koji bi odgovarao Ca-O istezanju. Široka apsorpcijska vrpca na oko 3450 cm^{-1} odgovara –OH vibraciji te se može pripisati apsorbiranoj vodi [8], [26], [29]. Tablica 5 sadrži sažete rezultate FT-IR spektroskopije. Na Slici 30 vidljiv je i maksimum na oko 2400 cm^{-1} što odgovara vrijednosti za ugljikov(IV) oksid u zraku.

Tablica 5. Rezultati FT-IR spektroskopije spoja MH2 D 150.

| ν/cm^{-1} | VIBRACIJA |
|----------------------|-----------|
| 460 | Fe-O |
| 550 | Fe-O |
| 500 | Ca-O |
| 3450 | -OH |

5.4. ANALIZA SPOJEVA MH1 D 150 I MH2 D 150 POMOĆU CIKLIČKE VOLTAMETRIJE

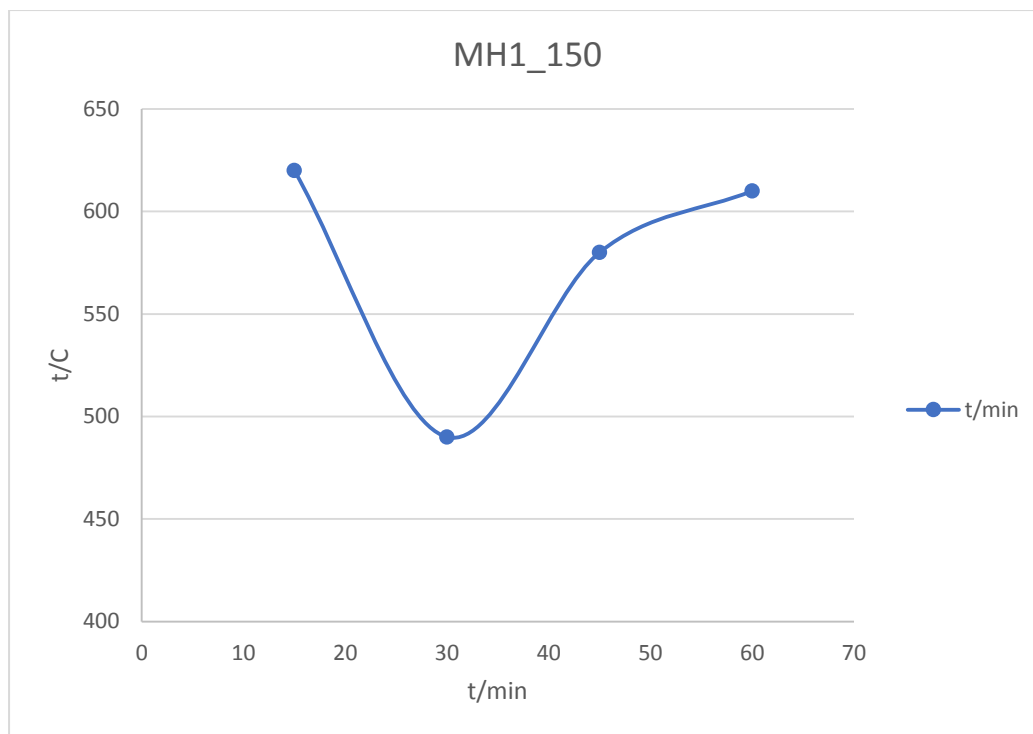


Slika 31. Ciklički voltamogrami blank otopine (.....) i otopine uzorka A) MH1(—) i B) MH2 (—), ($c = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika ($I_c = 0,1 \text{ M KNO}_3$). Brzina promjene potencijala, $\nu = 100 \text{ mV/s}$.

Na slici 31A prikazan je ciklički voltamogram uzorka MH1 C 150 u kojem je vidljiv jedan oksidacijski strujni vrh (A1) pri potencijalu, $E_{p,a} = 0,54$ V, što odgovara oksidaciji Fe^{2+} iona u Fe^{3+} ion te jedan redukcijski strujni vrh (K1) pri potencijalu, $E_{p,k} = 0,38$ V što odgovara redukciji Fe^{3+} iona u Fe^{2+} ion. Na slici 31B prikazan je ciklički voltamogram uzorka MH2 C 250 u kojem je također vidljiv jedan oksidacijski strujni vrh (A1) pri potencijalu, $E_{p,a} = 0,54$ V, što odgovara oksidaciji Fe^{2+} iona u Fe^{3+} ion te jedan redukcijski strujni vrh (K1) pri potencijalu, $E_{p,k} = 0,38$ V što odgovara redukciji Fe^{3+} iona u Fe^{2+} ion. Iz dobivenih podataka se može zaključiti da se u otopinama oba uzorka, MH1 i MH2 željezo nalazi u +2 oksidacijskom stanju.

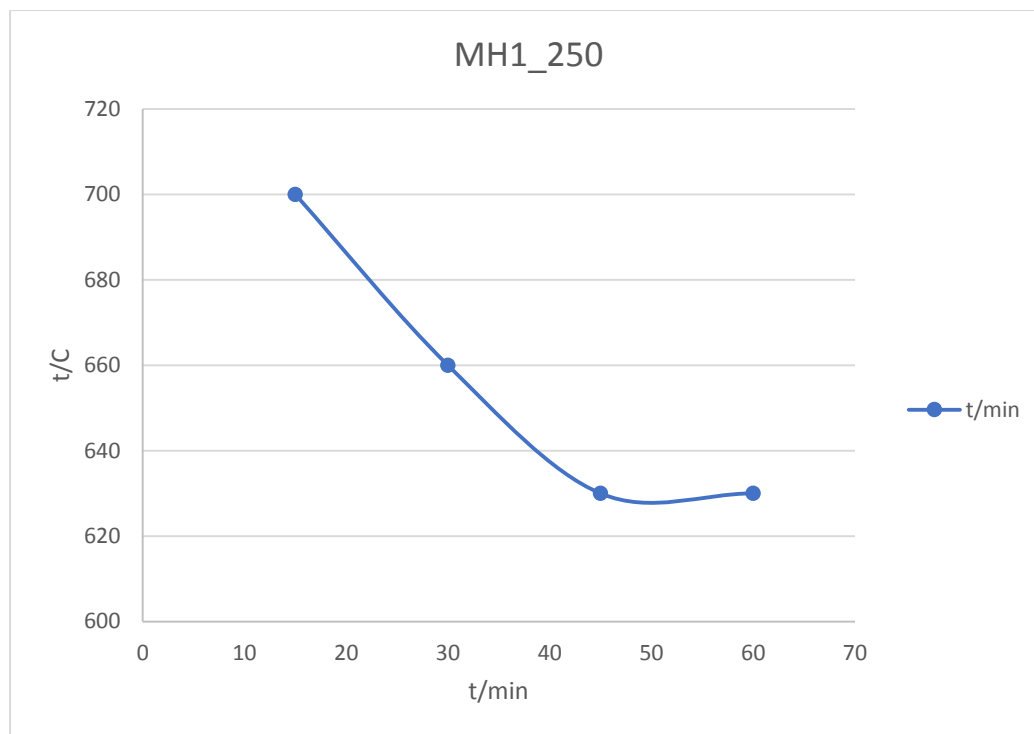
5.5. UVJETI SINTEZE I TERMIČKA STABILNOST UZORAKA

U uzorcima kalcijevih i željezovih nitrata (MH1) sintetiziranih pri brzini od 150 min^{-1} može se vidjeti da spoj koji se sintetizirao 30 minuta dostiže termičku stabilnost pri nižoj temperaturi od ostalih uzoraka te serije. Grafički prikaz ovisnosti vremena sinteze o temperaturi nalazi se na Slici 32.



Slika 32. Grafički prikaz ovisnosti vremena sinteze o temperaturi spojeva MH1 150.

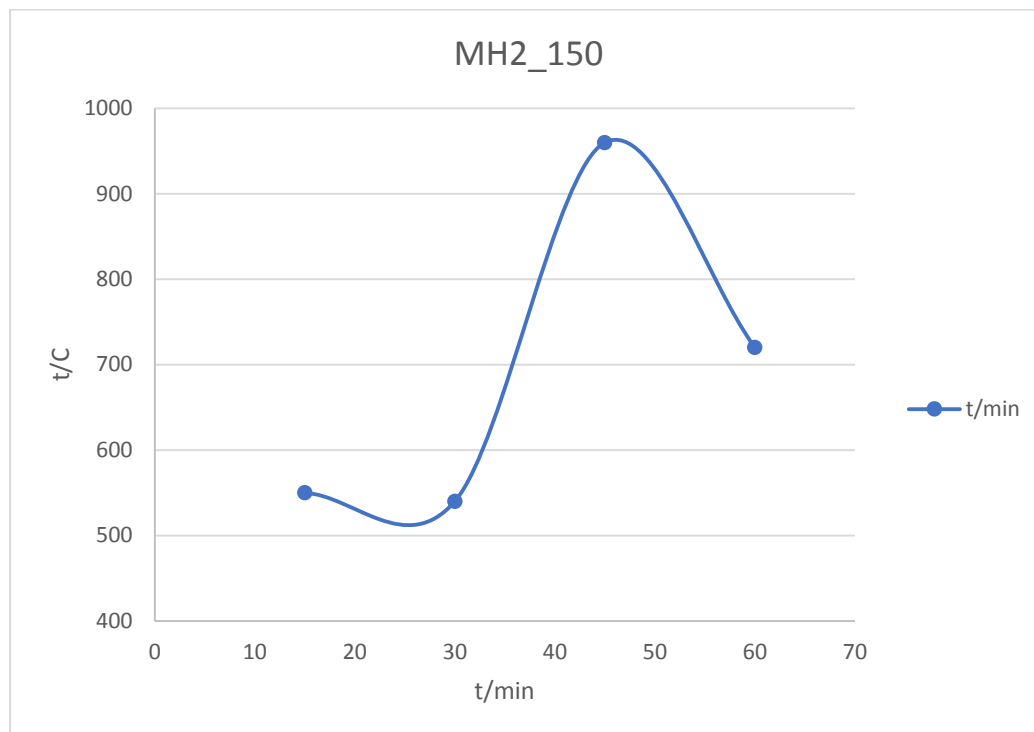
U uzorcima kalcijevih i željezovih nitrata (MH1) sintetiziranih pri brzini od 250 min^{-1} vidljivo je da se temperatura termičke stabilnosti smjese smanjuje kako se povećava vrijeme sinteze. Spoj kojem je potrebna najviša temperatura kako bi dosegno termičku stabilnost je MH1 A 250 koja iznosi $700 \text{ }^\circ\text{C}$. Slika 33 grafički prikazuje ovisnost vremena sinteze o temperaturi.



Slika 33. Grafički prikaz ovisnosti vremena sinteze o temperaturi spojeva MH1 250.

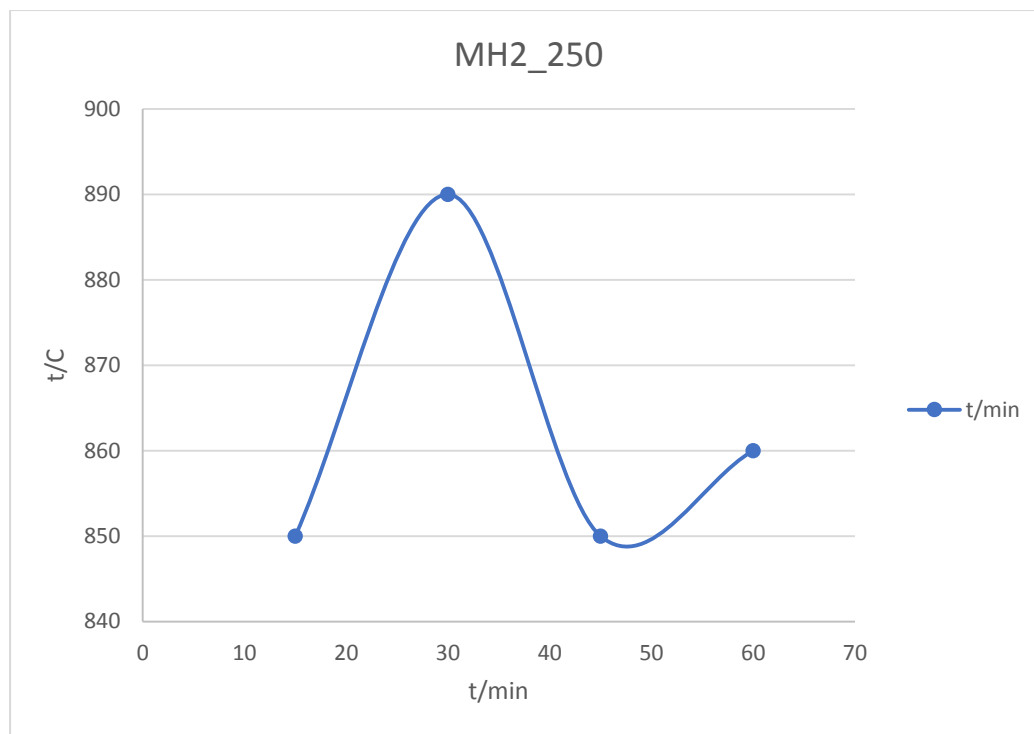
Može se pretpostaviti da brzina okretaja izravno utječe na temperaturu pri kojoj će nastali spoj dostići termičku stabilnost. Kod veće brzine okretaja te temperature su nešto više u odnosu na temperature pri manjoj brzini. Najveći skok uočljiv je kod uzorka MH1 B. U njegovoj sintezi pri manjoj brzini, temperatura za postizanje termičke stabilnosti iznosila je 490 °C, a pri većoj 660 °C.

U uzorcima kalcijevih i željezovih klorida (MH2) sintetiziranih pri brzini od 150 min⁻¹ može se uočiti kako uzorci koji su bili u kugličnom mlinu 15 i 30 minuta imaju približno istu temperaturu na kojoj postaju termički stabilni dok se uzorci od 45 i 60 minuta znatno razlikuju. Spoj MH2 C 150 dostiže termičku stabilnost na najvećoj temperaturi koja iznosi čak 960 °C što upućuje na pretpostavku kako je uzorcima klorida potrebna puno veća temperatura za postizanje termičke stabilnosti (Slika 34).



Slika 34. Grafički prikaz ovisnosti vremena sinteze o temperaturi spojeva MH2 150.

U uzorcima kalcijevih i željezovih klorida (MH2) sintetiziranih pri brzini od 250 min^{-1} nema velike razlike u temperaturama na kojima postižu termičku stabilnost. Uzorku koji se sintetizirao 30 minuta u kugličnom mlinu potrebna je najveća temperatura dok ne postane termički stabilan i ona iznosi 890 °C (Slika 35). I u ovom slučaju vidljivo je kako brzina okretaja ima utjecaja na temperaturu postizanja termičke stabilnosti. Uzorci koji su bili sintetizirani 15 i 30 minuta unutar kugličnog mlina pri manjoj brzini imaju puno manju temperaturu termičke stabilnosti (550 °C), dok im je pri većoj brzini potrebna puno veća temperatura kako bi postali termički stabilni ($860 \text{ °C} - 890 \text{ °C}$). Tako velika razlika od čak 300 °C može ukazivati na dobivanje potpuno novog spoja od onog nastalog pri manjim brzinama.



Slika 35. Grafički prikaz ovisnosti vremena sinteze o temperaturi spojeva MH2 250.

Broj koraka termičkih raspada spojeva razlikuje se ovisno o brzini okretaja. U uzorcima nitrata (MH1) broj koraka se povećava s povećanjem brzine kao što je vidljivo kod MH1 B i MH1 D. No, to se ne može primjeniti kod uzoraka MH1 A i MH1 C gdje su koraci termičkog raspada potpuno jednaki bez obzira na brzinu okretaja.

U uzorcima klorida (MH2) broj koraka se također povećava s povećanjem brzine što je vidljivo kod MH2 A, MH2 B i MH2 D. Zanimljivo je da se kod spoja MH2 C dogodilo potpuno suprotno. Povećanjem brzine okretaja broj termičkih raspada se smanjio sa 4 koraka na 3. Ista stvar može se primjetiti i kod temperature termičke stabilnosti. U uzorcima nitrata i svih ostalih klorida ta temperatura bila je viša u odnosu na onu pri manjoj brzini sinteze. Spoj MH2 C ima nižu temperaturu termičke stabilnosti na većoj brzini okretaja.

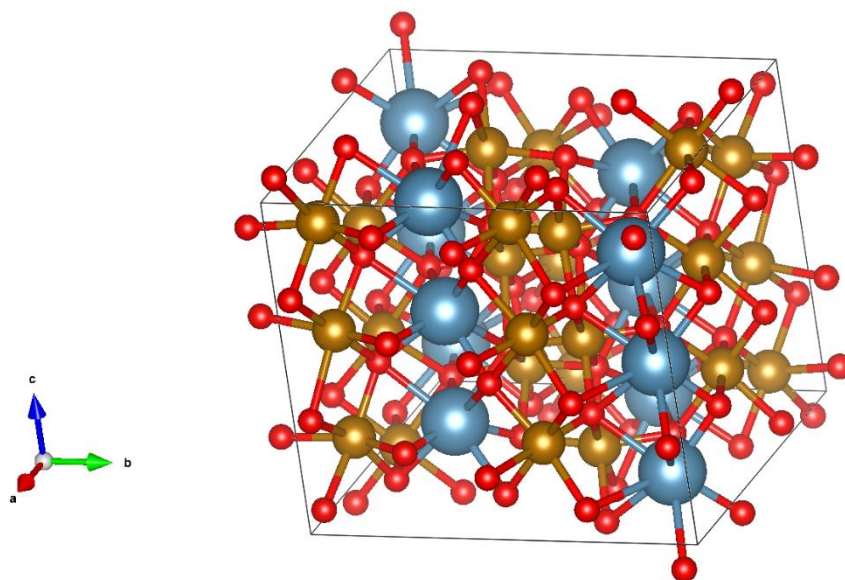
Mehanokemijske reakcije predmet su intenzivnijeg istraživanja zbog skraćenog vremena sinteze i pogoduju nastajanju miješanih metalnih oksida. FeCl_3 i $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ su važni prekursori koji se koriste u pripravi novih materijala poput oksida željeza. Termičke razgradnje soli uključuju složene mehanizme poput dehidracije, hidrolize, isparavanja, faznih prijelaza itd [24].

U uzorcima nitrata nakon isparavanja vode u 1. koraku termičkog raspada popraćenog isparavanjem dušikovih oksida, može se pretpostaviti kako su u zaostaloj smjesi prisutni CaO i Fe_2O_3 . Miješanjem oksida kalcija s oksidom željeza može se postići dodatna stabilnost smjese [25]. Ovi metalni oksidi mogu formirati različite ferit faze poput $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ perovskitne strukture (dikalcij ferit) kao i CaFe_2O_4 spinel strukture (kalcij ferit). No, rijetko se dobije fazno čisti spoj jer se on ne može dobiti jednostavnim miješanjem CaO i Fe_2O_3 . Najčešće se radi o smjesi ta dva ferita. Čistoća spoja ovisi o različitim faktorima uključujući samu metodu pripreme, prirodu sirovina koje se koriste i naknadnu termičku obradu. Karakteristično je da $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ prolazi kroz jednu redoks reakciju (jednadžba kemijske reakcije 5) [25] bez međufaznih prijelaza dok CaFe_2O_4 prolazi kroz višestruke redoks reakcije [25].

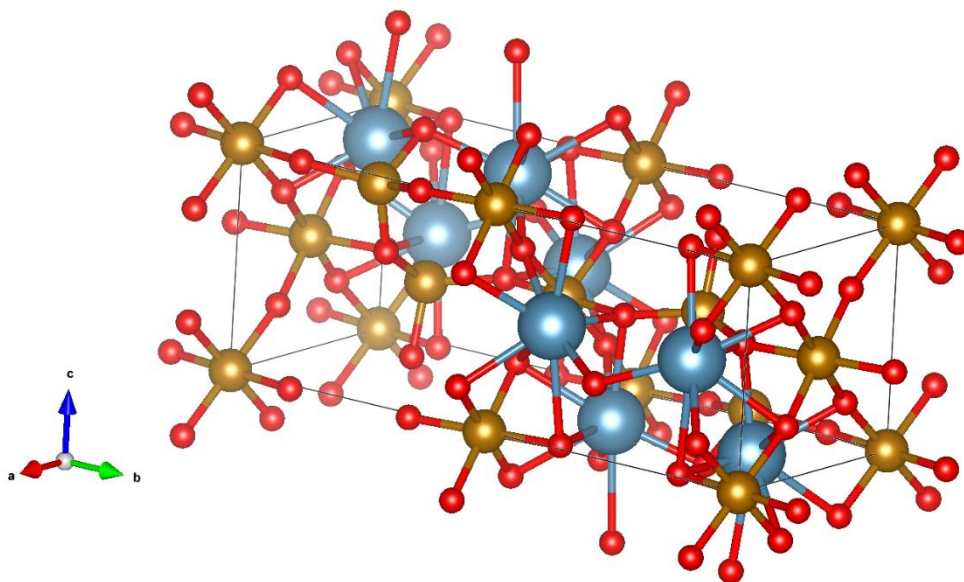


U uzorcima klorida termogrami ukazuju na složeni proces razgradnje koji se ne može utvrditi samo pomoću TGA analize. Nažalost, zbog nemogućnosti provedbe drugih analiza poput rentgenske difrakcije (XRD) ili pretražne elektronske mikroskopije nije moguće odrediti sa sigurnošću o kakvoj smjesi se radi niti o njezinoj čistoći. Kloridi se često ugrađuju u kristalnu strukturu i ometaju nastajanje željenog spoja. Također bi bilo dobro provesti i magnetska mjerenja s obzirom da se radi o potencijalnim feritnim nanočesticama kojima su karakteristična magnetna svojstva. Budući da je većina dobivenih termograma

približno slična, može se pretpostaviti da u tim slučajevima nastaje isti spoj. S obzirom da je TGA analiza provedena u struji kisika može se pretpostaviti kako se kisik ugrađuje u strukturu i dolazi do narušavanja rompske strukture CaFe_2O_4 [26]. Do narušavanja strukture je došlo pri temperaturi od približno $550\text{ }^\circ\text{C}$ što odgovara uzorcima MH1 C 150, MH2 A 150 i MH2 B 150. Slike 36 i 37 prikazuju strukture spojeva CaFe_2O_4 i $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ (Strukture spojeva su izrađene u programu VESTA 3). $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ima strukturu poput oksidnog minerala braunmillerita crveno-smeđe boje koji se pojavljuje u prirodi, a prvi put je pronađen u vulkanskim stijenama u Njemačkoj 1964. godine [27].



Slika 36. Prikaz strukture kalcij ferita CaFe_2O_4 .



Slika 37. Prikaz strukture dikalcij ferita $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$.

Feritne nanočestice priređivane su različitim metodama, a najčešće korištena od njih je sol-gel metoda. A. K. Das i suradnici [28] su uspješno sintetizirali kalcij ferit nanočestice uz upotrebu istih prekursora u istom stehiometrijskom omjeru kao u ovom diplomskom radu, uz dodatak deionizirane vode i etilen glikola. Dobiveni rezultati TGA analize pokazuju prvi gubitak mase u rasponu od 30 °C do približno 160 °C što odgovara gubitku vode, drugi gubitak mase u rasponu od 200 °C do 460 °C može predstavljati kristalizaciju kubične spinel faze CaFe_2O_4 dok zadnji gubitak upućuje na kristalizaciju rompske faze CaFe_2O_4 [28]. Približno isti termogram pojavljuje se u uzorku MH1 B 150 i broj koraka termičkih raspada je jednak, što upućuje na nastajanje tog spoja.

Još jedna od korištenih metoda je metoda izgaranja otopine (*Solution combustion method*) koju su koristili Bhavyashri i suradnici [29]. Metodu karakteriziraju visoke temperature, velike brzine zagrijavanja i kratko vrijeme reakcije. Korišteni su isti prekursori kao i u ovom diplomskom radu, uz dodatak glicina $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ kao goriva.

Kao izvor kalcija često se koriste ljuske jajeta koje se samelju u fini prah [30], [11].

5.6. UTJECAJ PARAMETARA MLJEVENJA NA ENERGIJU SUSTAVA

Za vrijeme mljevenja dolazi do učestalih sudara kuglica međusobno te od stjenku posude. Tijekom tih sudara oslobađa se potencijalna energija koja se prenosi s kuglica na praškasti materijal. Koristeći se jednadžbom (3) moguće je izračunati ukupnu (kumulativnu) energiju koja se oslobađa u sustavu. Kod računanja se u obzir uzima energija sudara kuglica i frekvencija sudara, kao i vrijeme mljevenja te ukupna masa uzorka. Vrijednosti ukupne energije svih sintetiziranih spojeva prikazane su u Tablici 6 i Tablici 7.

Tablica 6. Vrijednosti ukupne oslobođene energije spojeva MH1.

| SINTETIZIRANI SPOJ | ENERGIJA/ J/g |
|---------------------------|----------------------|
| MH1 A 150 | 12296,93 |
| MH1 A 250 | 22301,79 |
| MH1 B 150 | 24593,85 |
| MH1 B 250 | 44603,59 |
| MH1 C 150 | 36890,78 |
| MH1 C 250 | 66905,39 |
| MH1 D 150 | 49187,71 |
| MH1 D 250 | 89207,19 |

Iz Tablice 6 vidljivo je da se najveća potencijalna energija oslobodila u spoju MH1 D 250 što je bilo za očekivati s obzirom da je taj uzorak vremenski bio najdulje unutar planetarnog kugličnog mlina. Može se zaključiti kako brzina okretaja ima izravan utjecaj na prijenos energije; što je veća brzina dolazi do više sudara, a time i više oslobođene energije. Sukladno tome, namanje energije se oslobodilo u spoju MH1 A 150 koji je bio vremenski najkraće

unutar mlina. Može se primjetiti da isti taj spoj sintetiziran pri većoj brzini pokazuje veću vrijednost oslobođene energije, kao i svi ostali sintetizirani spojevi te serije.

Tablica 7. *Vrijednosti ukupne oslobođene energije spojeva MH2.*

| SINTETIZIRANI SPOJ | ENERGIJA/ J/g |
|---------------------------|----------------------|
| MH2 A 150 | 13069,51 |
| MH2 A 250 | 23702,86 |
| MH2 B 150 | 26139,01 |
| MH2 B 250 | 47405,72 |
| MH2 C 150 | 39208,52 |
| MH2 C 250 | 71108,58 |
| MH2 D 150 | 52278,03 |
| MH2 D 250 | 94811,44 |

U Tablici 7 uočljivo je kako se najmanja količina energije oslobodila u spoju MH2 A 150 koji je vremenski bio najkraće sintetiziran u planetarnom kugličnom mlinu dok se najveća potencijalna energija oslobodila u MH2 D spoju sintetiziranom pri većoj brzini, kao što je bio slučaj i u uzorcima nitrata (MH1).

Vidljivo je da se velike energije oslobađaju prilikom mljevenja pa je potrebno provjeriti jesu li te energije dovoljne za redukciju željeza (jednadžba kemijske reakcije 6):



Energiju potrebnu za redukciju moguće je izračunati pomoću standardnog elektrodnog potencijala koji za željezo iznosi +0,77 V (jednadžba 7). Ukupni naboj atoma željeza (Q_0) može se izračunati pomoću jednadžbe (8):

$$E = \varphi \cdot Q_0 \quad (7)$$

$$Q_0 (\text{Fe}^{2+}) = N (\text{e}^{-}) \cdot \text{e}^{-} \quad (8)$$

Koristeći se navedenim jednadžbama izračunato je da energija potrebna za redukciju željeza iz 3+ u 2+ oksidacijsko stanje iznosi $2,95 \cdot 10^{-18}$ J. Iz Tablica 6 i 7 vidljivo je kako su energije pri mljevenju puno veće od one potrebne za redukciju željeza pa bi se dalo zaključiti kako je došlo do redukcije željeza. Ovu hipotezu potvrđuju rezultati cikličke voltametrije koji su pokazali da je u uzorcima sintetiziranih spojeva MH1 i MH2 prisutno željezo u 2+ oksidacijskom stanju.

6. METODIČKI DIO

6.1. PRIPREMA ZA NASTAVNI SAT: ZEMNOALKALIJSKI METALI

Razred: 3. razred gimnazije

Ime i prezime nastavnika: Romana Glavaš

Predmet: Kemija

Nastavna cjelina/tema: Metali

Nastavna jedinica: Zemnoalkalijski metali

Cilj: Objasniti rasprostranjenost i zastupljenost pojedinog zemnoalkalijskog metala na Zemlji, naučiti njihova svojstva. Na temelju tih svojstava predvidjeti koje kemijske spojeve grade i u kojim kemijskim reakcijama sudjeluju te na koji način se koriste u svakodnevnom životu.

Potrebna predznanja i vještine: PSE, alkalijski metali, pisanje jednadžbi kemijskih reakcija

Razrada postignuća (ishoda) i zadaci/aktivnosti za provjeru njihove usvojenosti

- Izdvojiti postignuće/a iz PIP-a te razraditi ishode učenja.
- Predložiti/planirati aktivnosti i/ili zadatke za provjeru njihove usvojenosti uporabom revidirane Bloomove taksonomije.

| <i>POSTIGNUĆA IZ PIP-A</i> | <i>ISHODI UČENJA I POUČAVANJA</i> | <i>RAZINA ISHODA (prema Crooksu, 1988):</i> | <i>PLANIRANI ZADACI/AKTIVNOS TI ZA PROVJERU USVOJENOSTI ISHODA UČENJA I POUČAVANJA</i> | <i>OSTVARENOST PLANIRANIH ZADATAKA/AKTIVNO STI ZA PROVJERU USVOJENOSTI ISHODA UČENJA I POUČAVANJA</i> |
|---------------------------------------|--|---|---|--|
| Preslikati odgovarajuća postignuća. | Jedno postignuće može biti razrađeno na jedan ili više ishoda. Pri razradi postignuća treba voditi računa da ishodi učenja budu u skladu s razinom | 1. reprodukcija i literarno razumijevanje 2. konceptualno razumijevanje i primjena 3. rješavanje problema | Potrebo navesti za svaki pojedini ishod. | Označiti + ili – pored planiranog ishoda učenja i poučavanja. |

| | | | | |
|---|--|--|---|--|
| | postignuća te da ishodi učenja više razine podrazumijevaju usvojenost ishoda niže razine. | *UPISATI ODGOVARAJUĆI BROJ RAZINE ISHODA | | |
| Objasniti rasprostranjenost zemnoalkalijskih metala na Zemlji | Opisati zastupljenost zemnoalkalijskih metala na Zemlji | R1 | R1 Opisati kakva je zastupljenost zemnoalkalijskih metala na Zemlji te koji je najzastupljeniji. R1 Navesti najvažnije magnezijeve i kalcijeve rude te napisati njihove kemijske formule. | |
| Povezati svojstva zemnoalkalijskih metala s njihovim položajem u PSE | Odrediti položaj zemnoalkalijskih metala u PSE Navesti svojstva zemnoalkalijskih metala | R2 R2 | R2 Odrediti položaj zemnoalkalijskih metala u PSE. R2 Napisati elektronsku konfiguraciju valentine ljuske zemnoalkalijskih metala. R1 Navesti karakteristična fizikalna i kemijska svojstva zemnoalkalijskih metala. R2 Napisati kemijsku reakciju djelovanja | |

| | | | | |
|--|--|----|--|--|
| | Objasniti dijagonalnu sličnost berilija i aluminijskih | R2 | zemnoalkalijskih metala s vodom. R2 Objasniti dijagonalnu sličnost berilija i aluminijskih. | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |

Tijek nastavnog sata:

| ETAPE NASTAVNOG SATA | Aktivnosti učitelja/nastavnika | Aktivnosti učenika | Sociološki oblici rada |
|-----------------------------|---|---|--------------------------------|
| <i>Uvodni dio</i> | - Razgovorom i usmenim ispitivanjem s učenicima ponoviti stečeno znanje o alkalijskim metalima. | - prisjećanje, govorenje -odgovaranje na pitanja | Frontalni rad- razgovor |

| | | | |
|----------------------|---|---|--|
| <i>Središnji dio</i> | <ul style="list-style-type: none"> - Navesti elemente druge skupine u PSE - Objasniti i opisati zastupljenost i rasprostranjenost zemnoalkalijskih metala na Zemlji -Navesti karakteristična fizikalna i kemijska svojstva zemnoalkalijskih metala -Zadati učenicima da samostalno napišu elektronsku konfiguraciju valentne ljuske zemnoalkalijskih metala. -Objasniti dijagonalnu sličnost berilija i aluminijska - Ukratko objasniti dobivanje zemnoalkalijskih metala | <ul style="list-style-type: none"> - aktivno sudjelovanje u nastavi - razgovor - slušanje - govorenje - zaključivanje - vođenje bilješki u bilježnicu | <p>Frontalni i individualni rad</p> <ul style="list-style-type: none"> - razgovor - pisanje |
| <i>Završni dio</i> | <ul style="list-style-type: none"> - Ponavljanje naučenog gradiva kroz pitanja na radnom listiću | <ul style="list-style-type: none"> - odgovaranje na pitanja - razgovor - pismeno odgovaranje na pitanja | <p>Frontalni i individualni rad</p> <ul style="list-style-type: none"> - razgovor - individualni rad |

Materijalna priprema:

Udžbenik i radna bilježnica iz kemije za treći razred gimnazije odobreni od Ministarstva znanosti i obrazovanja, radni listić

Plan učeničkog zapisa:

ZEMNOALKALIJSKI METALI

- Berilij (Be), magnezij (Mg), kalcij (Ca), stroncij (Sr), barij (Ba), radij (Ra)

- MAGNEZIJ- važne magnezijeve rude: - magnezit MgCO_3

- dolomit $(\text{Mg,Ca})\text{CO}_3$

- karnalit $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

-KALCIJ- najzastupljeniji zemnoalkalijski metal

- najvažnije kalcijeve rude: CaCO_3 (vapnenac ili mramor)

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (gips)

SVOJSTVA: - porastom atomskog radijusa slabi veza između atoma, kemijska aktivnost raste porastom atomskog broja → berilij uopće ne reagira s vodom

- magnezij reagira samo s vrućom vodom

- ostali zemnoalkalijski metali reagiraju s vodom: $\text{Ca}_{(s)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_{2(s)} + \text{H}_{2(g)}$

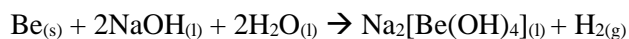
- Soli većih zemnoalkalijskih kationa (Ca^{2+} , Sr^{2+} i Ba^{2+}) su ionske prirode pa provode el.struju u vodenim otopinama i talinama

- Iznimka berilij: njegove soli ni u rastaljenom stanju ne pokazuju provodnost

DIJAGONALNA SLIČNOST BERILIJA I ALUMINIJA

- Presvlače se zaštitnim slojem oksida koji štiti od korozije

- Reagiraju s vodenim otopinama alkalijskih hidroksida



- $\text{Be}(\text{OH})_2$ i $\text{Al}(\text{OH})_3$ su amfotermni, ostali su bazični

Korištena metodička i stručna literatura za pripremu nastavnog sata:

S. Habuš, D. Stričević, V. Tomašić: Anorganska kemija, Profil, Zagreb, 2013. 34. - 38.

6.2. PRIMJER RADNOG LISTIĆA – ZEMNOALKALIJSKI METALI

1. Koji su najzastupljeniji elementi 2.skupine periodnog sustava elemenata?

2. Navedi barem 3 svojstva zemnoalkalijskih metala!

3. Zašto je metalna veza u zemnoalkalijskim metalima jača nego kod alkalijskih metala?

4. Kako pojedini zemnoalkalijski metali boje plamen?

6.3. RJEŠENJA RADNOG LISTIĆA:

1. Koji su najzastupljeniji elementi 2.skupine periodnog sustava elemenata?

Najzastupljeniji elementi 2.skupine su magnezij i kalcij.

2.Navedi barem 3 svojstva zemnoalkalijskih metala!

U odnosu na alkalijske metale su tvrdi, gušći i viših tališta, porastom atomskog radijusa slabi veza između atoma, kemijska aktivnost im raste porastom atomskog broja.

3.Zašto je metalna veza u zemnoalkalijskim metalima jača nego kod alkalijskih metala?

Metalna veza u zemnoalkalijskim metalima je jača zbog elektronske konfiguracije zemnoalkalijskih metala. Imaju 2 elektrona u valentnoj ljusci pa je potrebna veća energija kako bi se pokidala veza između atoma.

4.Kako pojedini zemnoalkalijski metali boje plamen?

Kalcij boji plamen crvenkasto-narančasto, stroncij ružičasto, a barij svijetlozeleno.

7. ZAKLJUČAK

Mehanokemijskom sintezom sintetizirane su nanočestice miješanih metalnih oksida kalcija i željeza u planetarnom kugličnom mlinu visokoenergijskim mljevenjem. U usporedbi s ostalim sintetskim tehnikama, mehanokemijske sinteze osiguravaju kraće vrijeme reakcije i korištenje slabo topljivih reaktanata poput metalnih oksida čija bi priprema u otopinama zahtijevala visoku temperaturu i tlak. Ekološki su prihvatljive jer se ne koristi otapalo. Cikličkom voltametrijom je utvrđeno da je željezo u spojevima MH1 i MH2 prisutno u 2+ oksidacijskom stanju. FT-IR analizom uočena su vibracijska istezanja metal – kisik veze. TGA analizom spojeva dobiveni su termogrami koji se međusobno razlikuju u temperaturnim intervalima termičkog raspada i termičkoj stabilnosti istog spoja sintetiziranog u različitim vremenskim intervalima. To ukazuje na pretpostavku kako različiti uvjeti reakcije, poput brzine i vremena, izravno utječu na nastali spoj miješanog oksida. Zbog nemogućnosti provedbe dodatnih analiza ne može se sa sigurnošću odrediti točna struktura dobivenog spoja. Najvjerojatnije se radi o smjesi stehiometrijski različitih metalnih oksida jer je ovom metodom teško dobiti fazno čisti spoj. Potrebna su dodatna istraživanja za bolje razumijevanje i karakterizaciju sintetiziranih spojeva te optimizacija parametara u svrhu dobivanja fazno čistog spoja.

U metodičkom dijelu koji je namijenjen učenicima trećih razreda gimnazije objašnjeni su rasprostranjenost, fizikalna i kemijska svojstva te važnost zemnoalkalijskih metala.

8. LITERATURA

1. Stuart L. James, Cristopher J. Adams, Carsten Bolm, Dario Braga, Paul Collier, Tomislav Frišćić, Fabrizia Grepioni, Kenneth D. M. Harris, Geoff Hyett, William Jones, Anke Krebs, James Mack, Lucia Maini, A. Guy Orpen, Ivan P. Parkin, William C. Shearouse, Jonathan W. Steed i Daniel C. Waddell, *Mechanochemistry: opportunities for new and cleaner synthesis*, Chem. Soc. Rev. 41, 2012, 413–447.
2. Laszlo Takacs, *The historical development of mechanochemistry*, Chem. Soc. Rev. 42, 2013, 7649-7659.
3. Khoa X. H., Bae S., Bae S., Kim B. W., Kim J. S., *Planetary Ball Mill Process in Aspect of Milling Energy*, J. Kor. Powd. Met. Inst. 21 (2), 2014, 155-164.
4. Kakuk G, 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.
5. N. Burgio, A. Iasonna, M. Magini, S. Martelli, F. Padella, *Mechanical Alloying of the Fe-Zr System. Correlation between Input Energy and End Products*, Il Nuovo Cimento 13, 1991, 459-476.
6. 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.
7. Priručnik korištenja za Pulverisette 7 Premium line
8. V. N. Khanna L., *Size-dependent magnetic properties of calcium ferrite nanoparticles*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 336, 2013, 1-7.
9. A. Verma, M. I. Alam, R. Chatterjee, T. C. Goel, R. G. Mendiratta, *Development of a new soft ferrite core for power applications*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 300 (2), 2006, 500-505.
10. I. Šafařík, M. Šafaříková, *Use of magnetic techniques for the isolation of cells*, Journal of Chromatography B., 722 (1-2), 1999, 33-53.
11. H. Bhagyalakshmi, M. Veerabhadraswamy, B. S. Surendra, *Synthesis, Characterization and Application of CaFe₂O₄ towards Glycerol Esterification*, International Journal of Applied Chemistry 3, 2018, 217-232.

12. A. Abedini, A. Rajabi, F. Larki, M. Saraji, M. S. Islam, *Structural, magnetic and mechanical properties of hydrous Fe/Ni-based oxide components nanoparticles synthesized by radiolytic method*, Journal of Alloys and Compounds 711, 2017, 190-196.
13. L. Takacs, *The mechanochemical reduction of AgCl with metals*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 90, 2007, 81-84.
14. P. Baláž, *Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering*, Springer, Košice, 2008.
15. M. Broseghini, L. Gelisio, M. D’Incau, C.L. Azanza Ricardo, N.M. Pugno, P. Scardi, *Modeling of the planetary ball-milling process: The case study of ceramic powders*, Journal of the European Ceramic Society 36, 2016, 2205-2212.
16. <https://www.adichemistry.com/inorganic/cochem/spinels/spinel-structures.html> (10.05.2019.)
17. <http://www.cdti.com/spinel/> (10.05.2019.)
18. A. R. West, *Solid state chemistry and it’s applications*, Wiley, Chichester, 2014.
19. [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Book%3A_Inorganic_Chemistry_\(Wikibook\)/Chapter_08%3A_Ionic_and_Covalent_Solids_-_Structures/8.6%3A_Spinel%2C_perovskite%2C_and_rutile_structures](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Book%3A_Inorganic_Chemistry_(Wikibook)/Chapter_08%3A_Ionic_and_Covalent_Solids_-_Structures/8.6%3A_Spinel%2C_perovskite%2C_and_rutile_structures) (11.05.2019.)
20. M. E. Brown, *Introduction to Thermal Analysis*, Kluwer Academic, New York, 2004, 13-89.
21. https://www.mt.com/hr/hr/home/products/Laboratory_Analytics_Browse/TA_Family_Browse/Crucibles.html (21.05.2019.)
22. [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_\(Analytical_Chemistry\)/Instrumental_Analysis/Cyclic_Voltammetry](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_(Analytical_Chemistry)/Instrumental_Analysis/Cyclic_Voltammetry) (05.06.2019.)
23. STARe SW 9.30. računalni program
24. M. Müller, J. C. Villaalba, F. J. Anaissi, *Decomposição térmica (TG-DTA) de sais de ferro [FeCl₃.6H₂O] e [Fe(NO₃)₃.9H₂O] com análise morfológica e química do produto final*, Ciências Exatas e Tecnológicas, Londrina, v. 35, n. 1, 2014., 9-14
25. M. Ismail, W. Liu, M. S. C. Chan, M. T. Dunstan, S. A. Scott, *Synthesis, Application and Carbonation Behaviour of Ca₂Fe₂O₅ for Chemical Looping H₂ Production*, ACS Publications, 2016., 1-31

26. P. Balasubramanian, R. Settu, Shen-Ming Chen, Tse-Wei Chen, G. Sharmila, *A new electrochemical sensor for highly sensitive and selective detection of nitrite in food samples based on sonochemical synthesized Calcium Ferrite (CaFe₂O₄) clusters modified screen printed carbon electrode*, Journal of Colloid and Interface Science, 2018., 1-26
27. <http://www.webmineral.com/data/Brownmillerite.shtml#.XQFWvtIzbiU> (10.06.2019.)
28. A. K. Das, R. Govindaraj, A. Srinivasan, *Structural and magnetic properties of sol-gel derived CaFe₂O₄ nanoparticles*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2017., 1-24
29. P. S. Bhavyashri, R. S. Raveendra, A. Jayasheelan, C. S. Prakash, B. M. Nagabhushana, H. Nagabhushana, B. D. Prasad, *Synthesis, characterization and magnetic properties of CaFe₂O₄ nanoparticles by solution combustion method*, International journal of advanced scientific and technical research 5 vol 1., 2015., 445-452
30. H. B. Lakshmi, B. J. Madhu, M. Veerabhadraswamy, *Synthesis and Characterization of Nano-crystalline CaFe₂O₄ via Solution Combustion Method from Solid Waste Egg Shells as Source of Calcium*, International Journal of Engineering Research And Advanced Technology vol 3., 2017., 21-30
31. Z. Popović, *Infracrvena spektroskopija*, skripta, Zavod za opću i anorgansku kemiju Prirodoslovnog – matematičkog fakuleta, Zagreb, 1999.
32. D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz, *Introduction to Spectroscopy*, Third Edition, Brooks/Cole Thomson Learning, Australia, 2001.
33. IR Solution 1.30. računalni program

9. ŽIVOTOPIS

Romana Glavaš

02.03.1995

Tel: +385 95 883 9859

Kozjačka 70, 31000 Osijek

email: romanaglavas95@gmail.com

Obrazovanje

- *2017-2019* Odjel za Kemiju na Sveučilištu J.J. Strossmayera u Osijeku, Diplomski studij Kemija - nastavnički smjer
 - *2013-2017* Odjel za Kemiju, Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku, Preddiplomski studij
 - *2009-2013* Matematička gimnazija, Osijek
 - *2001-2009* Osnovna škola Retfala, Osijek
-

Volontiranje

2018 – Volontiranje na Odjelu za Kemiju. “Dani otvorenih vrata 2018”, Prijem učenika iz srednjih škola te izvedba kemijskih eksperimenata u laboratoriju

2017 - Volontiranje na Odjelu za Kemiju. “Dani otvorenih vrata 2017”, Prijem učenika iz osnovnih škola te izvedba kemijskih eksperimenata u laboratoriju

Ostale vještine

Napredno poznavanje rada u MS OFFICE, Vozačka dozvola B kategorija, Engleski jezik