

# Sol-gel sinteza složenih metalnih oksida sa strukturama dvostrukih i trostrukih perovskita

---

**Sekulić, Marina**

**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:182:156468>

*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

Marina Sekulić

**SOL – GEL SINTEZA SLOŽENIH METALNIH OKSIDA SA STRUKTURAMA  
DVOSTRUKIH I TROSTRUKIH PEROVSKITA**

Diplomski rad

Osijek, 2020.

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

**ODJEL ZA KEMIJU**

DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ KEMIJE

Marina Sekulić

**SOL – GEL SINTEZA SLOŽENIH METALNIH OKSIDA SA STRUKTURAMA  
DVOSTRUKIH I TROSTRUKIH PEROVSKITA**

Diplomski rad

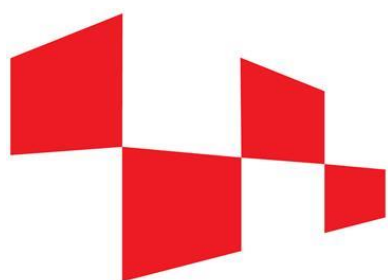
Mentor: Prof. dr. sc. Igor Đerđ

Komentor: Doc. dr. sc. Anamarija Stanković

Neposredni voditelji: Jelena Bijelić, Mag. educ. chem.

Dalibor Tatar, Mag. chem.

Osijek, 2020.



**HRZZ**

Hrvatska zaklada  
za znanost

*Ovaj diplomski rad je izrađen na Odjelu za kemiju, Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku 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 komentoricu doc. dr. sc. Anamariju Stanković i neposredne voditelje Jelenu Bijelić i Dalibora Tatara.*

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Diplomski studij kemije

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

## **SOL – GEL SINTEZA SLOŽENIH METALNIH OKSIDA SA STRUKTURAMA DVOSTRUKIH I TROSTRUKIH PEROVSKITA**

**Marina Sekulić**

**Mentor:** Prof. dr. sc. Igor Đerđ

**Komentor:** Doc. dr.sc. Anamarija Stanković

**Neposredni voditelji:** Jelena Bijelić, mag. educ. chem.; Dalibor Tatar, mag.chem.

### **Sažetak**

Perovskit je naziv za porodicu spojeva kristalne strukture čija je opća formula  $ABX_3$  gdje je A kation većeg ionskog promjera, B kation manjeg ionskog promjera, a X halogenidni anion ili kisik. U ovome diplomskom radu citratnom dvostupanjskom sol – gel metodom sintetizirani su složeni metalni oksidi perovskitne strukture  $Sr_3Co_2TeO_9$ ,  $Ba_3Co_2TeO_9$ ,  $Sr_2NiTeO_6$  te  $Ba_2NiTeO_6$ . Nakon prvostupanjskog miješanja prekursora i kompleksacije citratnom kiselinom, u drugom koraku su osušeni uzorci kalcinirani pri  $600\text{ }^\circ\text{C}$  i  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  u peći u struji zraka s temperaturom zagrijavanja  $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . Uzorci su karakterizirani cikličkom voltametrijom, infracrvenom spektroskopijom (FT – IR), termogravimetrijskom analizom (TGA), rentgenskom difrakcijom na prahu (PXRD) te su im određena magnetska svojstva SQUID mjerenjima. Utvrđeno je da su sintetizirani spojevi visoke čistoće te da su veličine kristalita male unatoč visokim temperaturama kalciniranja.  $Sr_2NiTeO_6$  i  $Ba_2NiTeO_6$  pokazuju antiferomagnetska svojstva.

**Diplomski rad obuhvaća:** 77 stranica, 45 slika, 8 tablica i 47 literaturnih navoda.

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Ključne riječi:** citratna metoda/perovskiti/sol – gel metoda

**Rad prihvaćen:**

**Stručno povjerenstvo za ocjenu:**

1. Doc. dr. sc. Elvira Kovač – Andrić, predsjednica
2. Prof. dr. sc. Igor Đerđ, mentor i član
3. Doc. dr. sc. Anamarija Stanković, komentorica i članica
4. Doc. dr. sc. Martina Medvidović – Kosanović, zamjena člana povjerenstva

**Rad je pohranjen:** Knjižnica Odjela za kemiju, 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

**SOL-GEL SYNTHESIS OF COMPLEX METAL OXIDES WITH DOUBLE AND TRIPLE PEROVSKITE – TYPE STRUCTURE**

**Marina Sekulić**

**Supervisor:** Igor Đerđ, PhD, Full professor

**Assistant supervisor:** Anamarija Stanković, PhD, Assistant professor

**Immediate supervisors:** Jelena Bijelić, MSc; Dalibor Tatar, MSc

**Abstract**

Perovskite is the name for a family of compounds with crystal structure of the general formula  $ABX_3$ , where A is a cation of a larger ionic radius, B is a cation of a smaller ionic radius and X stands for halide or oxide anion. In this diploma thesis, complex metal oxides of perovskite type crystal structure  $Sr_3Co_2TeO_9$ ,  $Ba_3Co_2TeO_9$ ,  $Sr_2NiTeO_6$  and  $Ba_2NiTeO_6$  were synthesized by the citrate sol - gel route. Dried samples were calcined at 600 °C and 1000 °C in a furnace with air flow and at a temperature rate of 2 °C per minute. Samples were characterized by the cyclic voltammetry, infrared spectroscopy (FT – IR), thermogravimetric analysis (TGA), Powder X – ray diffraction (PXRD) while magnetic ground state has been determined using SQUID measurement. Obtained results have revealed that synthesized materials are of high purity and their average crystallite size has remained in nanometer range despite the high calcination temperatures.  $Sr_2NiTeO_6$  and  $Ba_2NiTeO_6$  possess antiferromagnetic properties.

**Thesis includes:** 77 pages, 45 figures, 8 tables and 47 references.

**Original in:** Croatian

**Keywords:** citrate route/ perovskites/ sol-gel methods

**Thesis accepted:**

**Reviewers:**

1. Elvira Kovač – Andrić, PhD, Assistant professor
2. Igor Đerđ, PhD, Full professor
3. Anamarija Stanković, PhD, Assistant professor
4. Martina Medvidović – Kosanović, PhD, Assistant professor

**Thesis deposited in:** Department of Chemistry library, Franje Kuhača 20, 31000 Osijek

## **Zahvale**

*Prije svega želim se zahvaliti svom mentoru Prof. dr. sc. Igoru Đerđu na ukazanoj prilici i povjerenju prilikom izrade diplomskog rada, kao i na mentorstvu u punom smislu te riječi. Točnije na svakoj pomoći u obliku savjeta i podrške.*

*Najveće hvala Doc. dr. sc. Anamariji Stanković na svojoj mogućoj pomoći kako u izradi ovog rada, tako i u cjelokupnom studiranju. Bila je velika čast i privilegija surađivati s Vama, te učiti od Vas u ovih nekoliko godina. Najiskrenije hvala što ste bili tu u svako doba bez obzira na sve obaveze i što ste me vodili na ovom putu.*

*Posebno hvala asistentici Jeleni Bijelić i asistentu Daliboru Tatar na stručnim savjetima i pomoći tijekom pisanja ovog diplomskog rada.*

*Veliko hvala svim mojim kolegama na fakultetu, od kojih su mnogi postali dobri prijatelji, a posebice želim zahvaliti kolegi i prijatelju Dominiku Gomanu za svu pomoć u toku studiranja. Hvala što si trpio mojih bezbroj pitanja i uvijek imao odgovore na sve.*

*Hvala mojoj cimerici i najboljoj prijateljici Tamari Šafranko za dijeljenje svega dobrog i lošeg u studentskim danima.*

*Najiskrenije hvala mojoj obitelji i prijateljima na razumijevanju, strpljenju i podršci. Najveću zahvalu dugujem svojim roditeljima bez kojih studiranje ne bi bilo moguće. Mama i tata, hvala vam na bezuvjetnoj podršci i ljubavi koju ste mi pružili.*

*Također se zahvaljujem svima koji su na bilo koji način pomogli u izradi ovog diplomskog rada, a nisu spomenuti ranije.*

## Sadržaj

1. UVOD.....	9
2. LITERATURNI PREGLED .....	10
2.1. Perovskiti.....	10
2.1.1. Parcijalna supstitucija .....	12
2.1.2. Dvostruki perovskiti.....	13
2.1.3. Trostruki perovskiti.....	14
2.2. Svojstva perovskita .....	15
2.2.1. Feroični materijali.....	16
2.2.1.1. Feroelektrični materijali .....	16
2.2.1.2. Feromagnetski materijali .....	18
2.2.2. Magnetoelektrična i multiferoična svojstva materijala .....	19
2.3. Metode sinteze.....	20
2.3.1. 'Top down' metode .....	20
2.3.2. 'Bottom up' metode.....	21
2.3.2.1. Sol – gel metoda sinteze .....	21
3. EKSPERIMENTALNE METODE ISTRAŽIVANJA .....	24
3.1. Rentgenska difrakcija (XRD).....	24
3.1.1. Rentgenska difrakcija na prahu (PXRD) .....	27
3.1.2. Rietveldova metoda .....	29
3.2. Infracrvena spektroskopija (FTIR).....	30
3.3. Termogravimetrijska analiza (TGA).....	34
3.4. Magnetska mjerenja .....	36
3.5. Ciklička voltometrija (CV).....	38
4. EKSPERIMENTALNI DIO .....	41
4.1. Pribor i aparatura.....	41
4.2. Popis kemikalija .....	41
4.3. Sinteza $A_2BTeO_6$ i $A_3B_2TeO_9$ spojeva.....	41
4.4. Kalcinacija.....	43
4.4.1. Kalcinacija spojeva na 600 °C .....	43
4.4.2. Kalcinacija spojeva na 1000 °C .....	44
4.5. Eksperimentalno istraživanje sintetiziranih spojeva .....	45
4.5.1. Rentgenska difrakcija na prahu (PXRD) .....	46
4.5.2. Infracrvena spektroskopija (FT-IR) .....	46
4.5.3. Termogravimetrijska analiza (TGA).....	47



4.5.4.	Magnetska mjerenja .....	48
4.5.5.	Ciklička voltometrija (CV) .....	49
5.	REZULTATI I RASPRAVA .....	51
5.1.	Ciklička voltometrija .....	51
5.2.	IR spektroskopija.....	52
5.3.	TGA/DSC.....	55
5.4.	PXRD .....	56
5.4.1.	$Sr_3Co_2TeO_9$ .....	57
5.4.2.	$Ba_3Co_2TeO_9$ .....	58
5.4.3.	$Sr_2NiTeO_6$ .....	60
5.4.4.	$Ba_2NiTeO_6$ .....	61
5.5.	Magnetska mjerenja .....	63
5.6.	Rasprava.....	64
5.6.1.	Faktor tolerancije .....	64
5.6.2.	Mehanizam citratne sol – gel sinteze .....	65
5.6.3.	Iskorištenje reakcija .....	68
6.	ZAKLJUČAK .....	70
7.	LITERATURA .....	71
8.	ŽIVOTOPIS.....	75

## 1. UVOD

Sol – gel metoda je danas vrlo rasprostranjena metoda koja se koristi za sinteze čvrstih materijala iz prekursora otopljenih u nekom otapalu, dok se ranije izraz „sol- gel“ koristio u svrhu opisivanja procesa hidrolize i kondenzacije. U spomenute čvrste materijale ubrajaju se između ostalih i metalni oksidi. Metoda se u užem smislu može opisati kao priprava keramika ili anorganskih polimera kroz preobrazbu iz tekućih prekursora, kasnije u gel. Postoji više načina za dobivanje gela, te više različitih podjela gelova i samih vrsta sol-gel sinteza. Metoda je vrlo osjetljiva, što govori činjenica da malom promjenom reakcijskih uvjeta se dobiju potpuno različite strukture, iako se koriste isti prekursori. Izbor prekursora je od velikog značaja za građu i strukturu čvrstog konačnog produkta, a samim tim i na svojstva materijala. Na temelju različitih metoda sinteze i različitih prekursora, moguće je sintetizirati materijale s različitim svojstvima od onih već sintetiziranih i poznatih [1].

Cilj ovog rada je sintetizirati nanočestice metalnih oksida  $A_2BTeO_6$  i  $A_3B_2TeO_9$ . Provest će se četiri sinteze s različitim prekursorima i to modificiranom vodenom sol-gel metodom. Također cilj je ispitati strukturu, sastav, stabilnost i morfologiju ovih spojeva, koristeći se različitim eksperimentalnim metodama istraživanja, a to su rentgenska difrakcija na prahu, infracrvena spektroskopija, termogravimetrijska analiza, magnetska mjerenja i ciklička voltometrija.

## 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Perovskiti

Prvi perovskit  $\text{CaTiO}_3$  je otkriven 1839. godine. Otkrio je ga je Gustav Rose, a ime je dobio po ruskom mineralogu grofu Levu Aleksejeviču von Perovskom. Pronađen je u ležištima minerala u Uralskim planinama. Prirodni kristali obično su tamno smeđe do crne boje zbog nečistoća, ali kada su bistri one nisu prisutne. Perovskit je naziv za porodicu spojeva kristalne strukture čija je opća formula  $\text{ABX}_3$ . A je kation većeg ionskog promjera, B je kation manjeg ionskog promjera, a X je halogenid ili kisikov anion. U slučaju kisikovog aniona, A kation je koordiniran s 12 kisikovih atoma, a B kation sa 6 kisikovih atoma. Za  $\text{CaTiO}_3$  se mislilo da je kubične strukture zbog čega se i danas smatra da idealni perovskit kristalizira u kubičnom kristalnom sustavu, ali se kasnije uspostavilo da je ortorombske strukture [2].

Dva uvjeta koja moraju biti zadovoljena za perovskitnu strukturu su:

#### 1) Geometrijski uvjet – faktor tolerancije

Ukoliko perovskiti imaju faktor tolerancije  $t = 1$ , čija se vrijednost računa prema **jednadžbi (1)**, kristalizirat će u kubičnom kristalnom sustavu. Ovo je slučaj kod idealnih perovskita. U realnom sustavu, ukoliko je vrijednost faktora tolerancije približno 1, struktura perovskita bit će moguća.

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

U prikazanoj jednadžbi  $R_A$  je ionski radijus kationa A,  $R_B$  ionski radijus kationa B,  $R_O$  ionski radijus aniona kisika, a  $t$  faktor tolerancije. Što je veće odstupanje u vrijednosti faktora tolerancije, struktura perovskita će biti više deformirana i perovskit će kristalizirati u sustavu niže simetrije (npr. tetragonski, a ovisno o odstupanjima to može biti i kristalni sustav niže simetrije). Faktor tolerancije je empirijski pokazatelj koji povezuje stabilnosti perovskita i kemijski sastav. Ako je faktor tolerancije manji od 1 znači da su veze između kationa A i kisika preduge. Tada kation A uvjetuje rotacije kako bi se smanjila ta duljine veze te samim time kako bi struktura bila stabilnija [3]. Ako je faktor tolerancije manji od

1 znači da kation B nije optimalno koordiniran. Dolazi do feroelektrične distorzije gdje je oktaedar  $O_6$  izduljen ili kontrahiran. To se još naziva i Jahn – Tellerov učinak. Opisuje se kao geometrijska distorzija nelineranih molekularnih sustava gdje dolazi do smanjenja energije sustava jer sustav prelazi u stabilnije stanje i smanjenja simetrije [4].

## 2) Elektronski uvjet – valencija

Za dobivanje stabilne električki neutralne formulske jedinice perovskita, potrebno je odabrati takvu kombinaciju ionskih naboja da njihov ukupni zbroj bude jednak nuli.

Struktura  $BaTiO_3$  (**Slika 1.**) se često uzima kao model za prikaz strukture jednostavnog perovskita. Faktor tolerancije za ovaj sustav iznosi 1,0706 prema **jednadžbi (1)**, a vrijednosti ionskih radijusa s pripadajućim koordinacijama dane su u **tablici 1.**

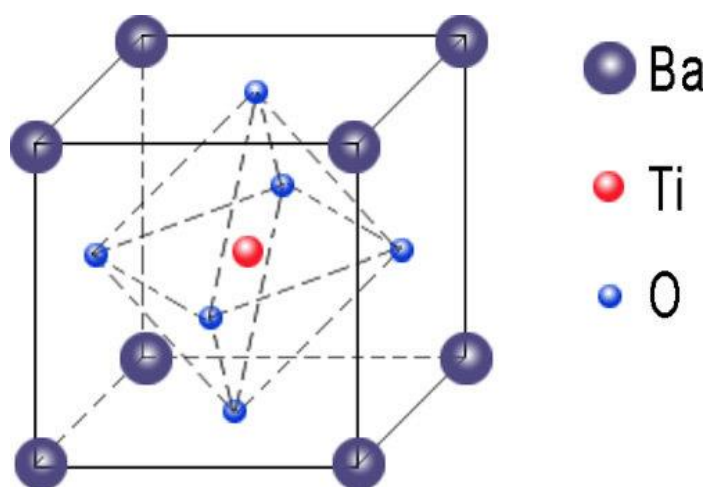
**Tablica 1.** Prikaz ionskih radijusa s pripadajućim koordinacijama za perovskitnu strukturu  $BaTiO_3$  [5].

ION	IONSKI RADIJUS / Å	KOORDINACIJA
$Ba^{2+}$	161	12
$Ti^{4+}$	60,5	6
$O^{2-}$	135	2

Faktor tolerancije je za ovaj spoj približno 1, te bi on u idealnom sustavu pri sobnoj temperaturi kristalizirao u kubičnom kristalnom sustavu, no u realnom sustavu dolazi do distorzije kubične kristalne rešetke  $BaTiO_3$  pa on kristalizira u tetragonskom kristalnom sustavu. Pri transformaciji iz kubičnog u tetragonski kristalni sustav događa se spontana polarizacija (u smjeru osi  $c$ ) zbog pomaka kationa B za oko 0,1 Å. Pri sobnoj temperaturi na površini perovskita se uglavnom nalaze negativni naboji. Zbog negativnih naboja na površini, formulske jedinice se slažu u strukturu tako da negativni naboji budu maksimalno udaljeni. Propuštanjem struje, formulske jedinice se slažu pravilno u jednom smjeru tako da se električki polariziraju. Polarizacija uzrokuje pojavu poluvodičkih svojstava, supravodičkih svojstava te spontanu magnetizaciju [6].  $BaTiO_3$  struktura koja je spontano polarizirana posjeduje i veliku vrijednost dielektrične konstante koja je posljedica nastanka gradijenta naboja u smjeru osi  $c$ . Pri sobnoj temperaturi „bulk“ materijal (veličina kristalita veća od 10  $\mu m$ ) posjeduje vrijednost dielektrične konstante između 1500 – 2000 [7]. Smanjenjem veličine kristalita, ova se vrijednost povećava [8]. Osim spontane polarizacije,

dolazi i da pojave piezoelektičnog efekta do kojeg dolazi na plohama kristala uslijed mehaničkog rastezanja ili stlačivanja [9].

Važnost perovskita postala je očita otkrićem vrijednih dielektričnih i feroelektričnih svojstava barijeva titanta,  $\text{BaTiO}_3$  (**Slika 1**). To je dovelo do intenzivnog istraživanja odnosa između strukture i svojstava velikog broja perovskita. Ubrzo je shvaćeno kako ovi spojevi posjeduju vrlo korisna fizička i kemijska svojstva u daleko većem broju od onih koje je pokazao  $\text{BaTiO}_3$  [2].



**Slika 1.** Kristalna struktura  $\text{BaTiO}_3$  [10].

### 2.1.1. Parcijalna supstitucija

Djelomična supstitucija kationa u strukturi perovskita vrlo je popularna metoda za prilagođavanje svojstava perovskitnih spojeva. Najčešće se zamjenjuju dva različita kationa na položaju B i to u omjeru 1:1. Ovisno o naboju i radijusu kationa na B položaju, struktura može biti potpuno uređena, djelomično uređena ili neuređena. Do neuređene ili djelomično uređene strukture dolazi kada su kationi na B položaju u oktaedarskoj koordinaciji približno jednakih vrijednosti ionskih radijusa. Tada se kationi nasumično izmjenjuju na istim kristalografskim položajima. Struktura će biti potpuno uređena što je razlika u vrijednostima ionskih radijusa kationa veća. U takvoj strukturi svaki B kation zauzima poseban kristalografski položaj u strukturi. Postoje tri vrste uređenja:

1) Elpasolitno uređenje (eng. *Rock – salt*)

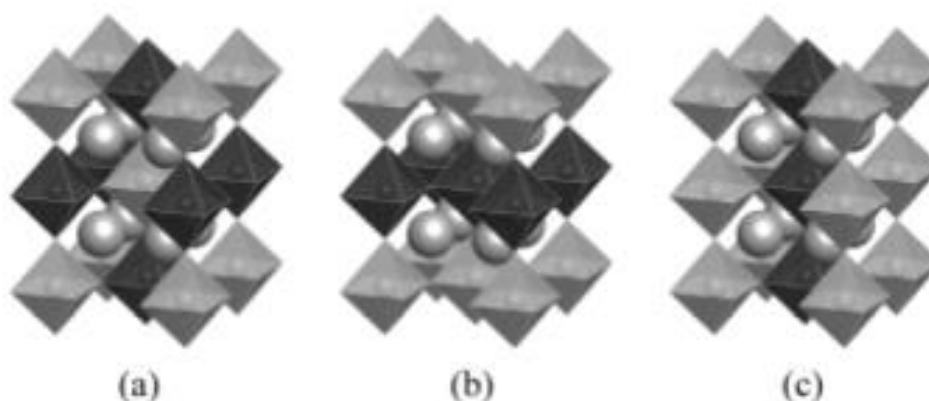
Najčešća vrsta uređenja je upravo ova, a u strukturi se oktaedri  $B'O_6$  i  $B''O_6$  slažu naizmjenično (**Slika 2a**). Ime *Rock – salt* je dobio po mineralnu halitu NaCl jer se u njegovoj strukturi ioni nasumično izmjenjuju. Osim imena *Rock – salt*, još se naziva i prema mineralu elpasolitu  $K_2NaAlF_6$ .

2) Slojevito uređenje

Pri ovom uređenju dolazi do naizmjenične izmjene u slojevima oktaedara  $B'O_6$  i  $B''O_6$ . (**Slika 2b**)

3) Stupčasto uređenje

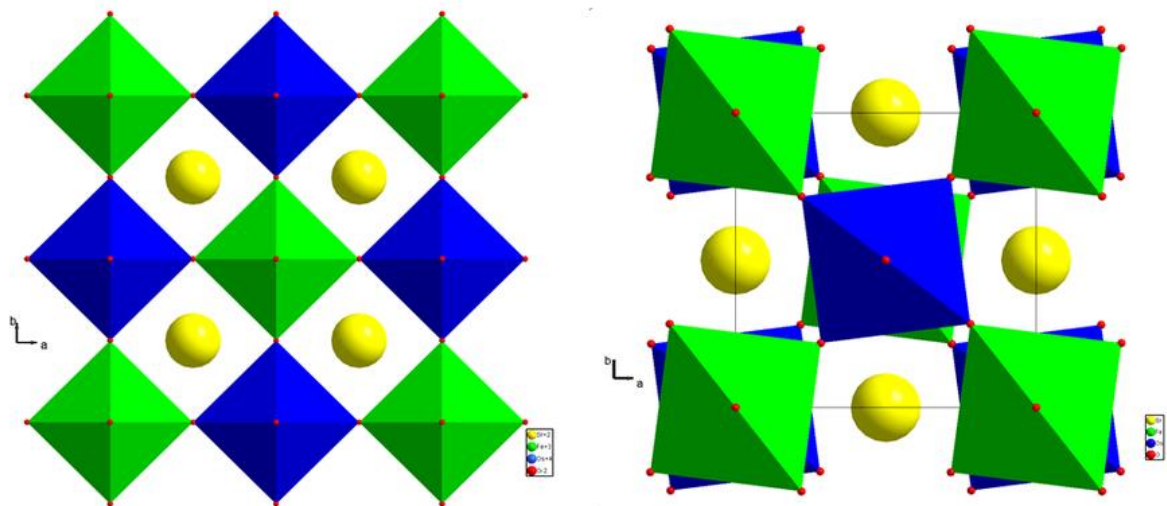
Ovakav način uređenja najrjeđe se javlja. Oktaedri  $B'O_6$  i  $B''O_6$  naizmjenično se slažu u kolonama ili stupcima. (**Slika 2c**) [11].



**Slika 2.** Vrste uređenja u  $A_2B'B''O_6$  perovskitima [11].

### 2.1.2. Dvostruki perovskiti

Parcijalnom supstitucijom nastaju složenije perovskitne strukture. Jedan takav primjer je struktura dvostrukog perovskita  $Sr_2FeOsO_6$  prikazanog na **slici 3**, koji se često uzima za modelni prikaz strukture dvostrukog perovskita.



**Slika 3.** Prikaz strukture  $Sr_2FeOsO_6$ .  $Sr^{2+}$  je prikazan žuto,  $Fe^{3+}$  zeleno,  $Os^{4+}$  plavo, a  $O^{2-}$  crveno [12].

Kao posljedica izmjene  $OsO_6$  i  $FeO_6$  oktaedara dobivaju se  $SrFeO_3 - SrOsO_3$  strukture [12]. Na B položaju ovog perovskita se izmjenjuju kationi dva različita prijelazna metala u omjeru 1:1 [13]. Različitim kombinacijama kationa može se dobiti mnoštvo raznolikih spojeva koji će posjedovati različita svojstva [14].

### 2.1.3. Trostruki perovskiti

U trostrukim perovskitima supstitucija kationa na položaju B je u omjeru 2:1. U slučaju  $A_3B_2TeO_9$  trostrukih perovskita, na B položaju bi se morao nalaziti kation u +3 oksidacijskom stanju kako bi se dobila neutralna formulska jedinka budući da je naboj telurijeva kationa +6. U dosadašnjim sintezama od prijelaznih elemenata Fe, Mn, Ni i Co jedino je  $Fe^{3+}$  stabilan u uvjetima 10 % -tne otopine limunske kiselina, pri  $pH = 5$  i uz zagrijavanje. Ostali metali su rjeđe prisutni u +3 oksidacijskom stanju. Nikal se u +3 naboju smatra „egzotičnim“ jer je vrlo rijedak, no prisutan je u nekim perovskitima [11]. Ukoliko postoji velika razlika u nabojima kationa na B položaju u strukturi i ako se oni uredi slojevito doći će do stvaranja mehanizma koji potiče multiferoičnost. Pojavi multiferoičnosti pogoduje ako jedan kation nije magnetski aktivan, a drugi jest.

Za nastajanje stabilne strukture i dizajn ovakvih materijala potrebno je prilagoditi temperature pri kojima nastaju. Dva faktora koja su konstantno u konkurenciji pri nastajanju strukture perovskita su termodinamički i kinetički. Toplinski aktiviranom difuzijom kationa započinje proces nastajanja perovskita. Ovaj proces kinetički je kontroliran tako da se duljim vremenom zagrijavanja pri višoj temperaturi povećava uređenost. S obzirom na to, za očekivati je da će se u konačnici dobiti uređena struktura. Budući da pri višim temperaturama  $T\Delta S$  pogoduje nastajanju neuređenih struktura proces je termodinamički ograničen. Iz tog razloga potrebno je pronaći optimalnu temperaturu kako bi nastala maksimalno uređena struktura [11].

Prema literaturi najčešće se sintetiziraju spojevi metodama u čvrstom stanju za koje je potrebna visoka temperatura te su dugotrajne. Iz tog razloga sol – gel metodom, odnosno otopinskim metodama pokušavaju se smanjiti temperatura i vrijeme kalcinacije.

## **2.2. Svojstva perovskita**

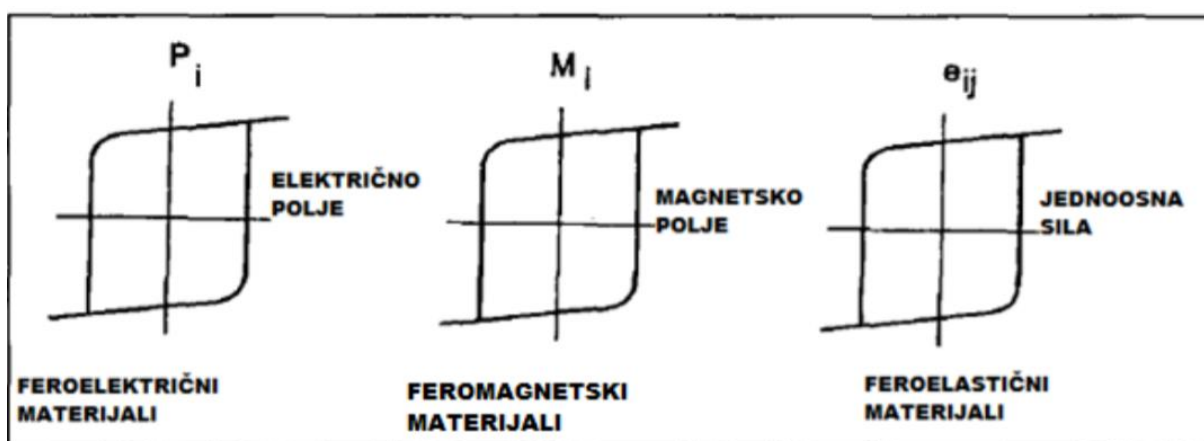
Perovskiti posjeduju različita svojstva zbog specifične strukture koja najviše ovisi o duljini i vrsti veza unutar strukture, a za slučaj polikristalnih materijala ovisi o veličini kristalita. Kristal se opisuje kao anizotropan ukoliko svojstvo kristala ovisi o smjeru mjerenja. Kubični kristal je izotropan, no može postati anizotropan zbog elastičnosti. Bitno je razlikovati spontano polarizirane i polarne kristale koji imaju jedinstveni polarnu os od nepolarnih kristala. Prilikom primjene mehaničke sile dolazi do promjene u piezoelektričnim materijalima. Obrnuto tome, primjenom električnog polja materijali postaju istegnuti. U piroelektričnim kristalima promjena polarizacije je uzrokovana promjenom temperature. Dodatno svojstvo da se smjer polarizacije može mijenjati primjenom mehaničke sile (feroelastični materijali) ili primjenom električnog polja (feroelektrični materijali) ima ograničen broj piroelektričnih materijala. Polarizacija na krajevima kristala povezana je s pojavom magnetizma te ovi materijali mogu posjedovati paramagnetska, feromagnetska i antiferomagnetska svojstva ovisno o temperaturi. Nije moguće predvidjeti ova dodatna svojstva direktno iz strukture nego ih je potrebno eksperimentalno utvrditi. Polikristalni perovskiti se sastoje od nasumično orijentiranih kristalita pa se zbog toga očekuje da su izotropni u svojstvima. To znači da njihova svojstva ne ovise o smjeru, nego da su određena samo brojčanom vrijednošću. U



feroelektričnim perovskitima mogućnost mijenjanja smjera polarizacije daje ovim materijalima moguća piroelektrična, piezoelektrična i elektrooptička svojstva [6]. Sila koja određuje raspored iona i veličina iona u kristalu su temperaturno ovisne te se mogu promijeniti tako da određena struktura postane nestabilna i prijeđe u drugi kristalni sustav. Temperaturom faznog prijelaza se naziva temperatura pri kojoj su ova oba oblika u ravnoteži. Iako se radi o znatno malim pomacima iona, to može ostaviti velike posljedice u promjeni svojstva [15].

### 2.2.1. Feroični materijali

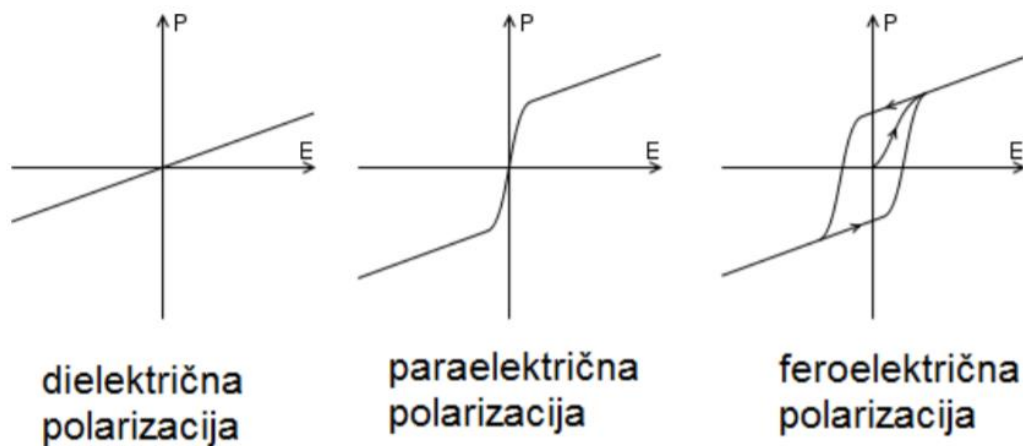
Primarni feroični, odnosno materijali primarnog feroidnog reda su feromagnetski, feroelektrični, feroelastični i ferotoroidalni materijali. Ovisno o strukturi, perovskiti mogu imati jedno od navedenih svojstva ili kombinaciju više svojstva [6]. Njihova zajednička karakteristika je posjedovanje histereze (grč. *ύστέρησις*: zaostajanje, manjak). Ona opisuje zaostajanje djelovanja čak i nakon prestanka odgovarajućeg djelovanja sile ili polja. Krivulje histereze feroelektričnih, feromagnetskih i feroelastičnih materijala su prikazane na slici 4 [16].



Slika 4. Prikaz histereze feroelektričnih, feromagnetskih i feroelastičnih materijala [16].

#### 2.2.1.1. Feroelektrični materijali

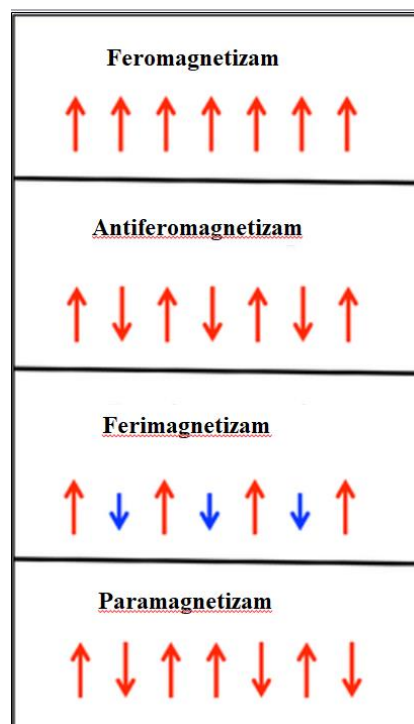
Pri odgovarajućim uvjetima vremena i temperature (eng. *Poling process*), primjena vanjskog statičkog električnog polja usmjerava polarnu os blizu smjera polja koliko to kristalna struktura i okolina osi dozvoljavaju. Prestankom djelovanja električnog polja polarizacija se ne poništava. Takva pojava se opisuje krivuljom histereze. Polarizacija dielektričnog materijala prestaje prestankom djelovanja vanjskog električnog polja što je ujedno i najvažnija razlika dielektričnog i feroelektričnog materijala. Jakost inducirane polarizacije kada se kristal izloži vanjskom električnom polju opisuje se kao dielektrična permitivnost. Permitivnost je konstanta jer je ovisnost polarizacije nekog dielektričnog materijala o jačini primijenjenog polja linearna. Kod paraelektričnih materijala polarizacija prestaje ukoliko prestane djelovanje električnog polja. Ovisnost polarizacije o jačini električnog polja nije linearna što govori da je permitivnost promjenjiva i da je funkcija vanjskog električnog polja. Većina feroelektričnih materijala ima veliku vrijednost kada je materijal na temperaturi blizu temperature feroelektričnog faznog prijelaza. Oni svoja svojstva pokazuju samo ispod Curieove temperature (temperatura iznad koje feromagnetska tvar gubi feromagnetska svojstva). Iznad te temperature postaju paraelektrični i gube svoja svojstva [16]. Na **slici 5.** su prikazani primjeri ovisnosti polarizacije o primijenjenom električnom polju za materijale koji su dielektrični, paraelektrični i feroelektrični.



**Slika 5.** Prikaz ovisnosti polarizacije o jačini primijenjenog vanjskog električnog polja za dielektrike, paraelektrike i feroelektrike [16].

### 2.2.1.2. Feromagnetski materijali

Neki kristali će se, primjenom vanjskog magnetskog polja, magnetizirati. Ta magnetizacija može biti feromagnetska, antiferomagnetska, ferimagnetska ili paramagnetska kao što je prikazano na **slici 6**. Prestankom djelovanja vanjskog magnetskog polja, kod feromagnetskih materijala, magnetski moment kristala neće pasti na nulu jer kristalna struktura posjeduje spontanu magnetizaciju. Pojava zadržavanja magnetizacije zove se magnetska histereza. Ukoliko se želi poništiti magnetski moment potrebno je djelovati magnetskim poljem u suprotnom smjeru, ali dovoljne jakosti. Magnetski spinovi, kod antiferomagnetskih materijala, posložit će se paralelno i antiparalelno, odnosno posložit će se tako da imaju isti smjer i iznos, ali suprotnu orijentaciju. Pri tako posloženim magnetskim spinovima ukupni magnetski moment će se poništiti. Kod ferimagnetskih materijala magnetski spinovi su posloženi kao kod antiferomagnetskih materijala, paralelno i antiparalelno, no jedina i bitna razlika je u tome što spinovi imaju isti smjer, a različit iznos te suprotnu orijentaciju. Rezultat toga je postojanje magnetskog momenta, a samim time i magnetske histereze koja je manjeg intenziteta nego kod feromagnetskih materijala. Kod paramagnetskih materijala, smanjenjem jačine vanjskog magnetskog polja, smanjit će se i magnetski moment kristala [16].



**Slika 6.** Uređenje spinskih momenata tijekom djelovanja vanjskog magnetnog polja kod feromagnetskih, antiferomagnetskih, ferimagnetskih i paramagnetskih materijala [17].

Feromagnetski materijali ubrajaju se u trajne magnete jer su susjedni magnetski momenti paralelni jedan s drugim te imaju istu orijentaciju čak i nakon prestanka djelovanja vanjskog magnetskog polja (ispod Curieve temperature). Feromagnetski materijali, iznad Curieve temperature, gube svoja svojstva te postaju paramagnetni, odnosno magnetski spinovi postanu nasumično raspoređeni prestankom djelovanja vanjskog magnetskog polja [16].

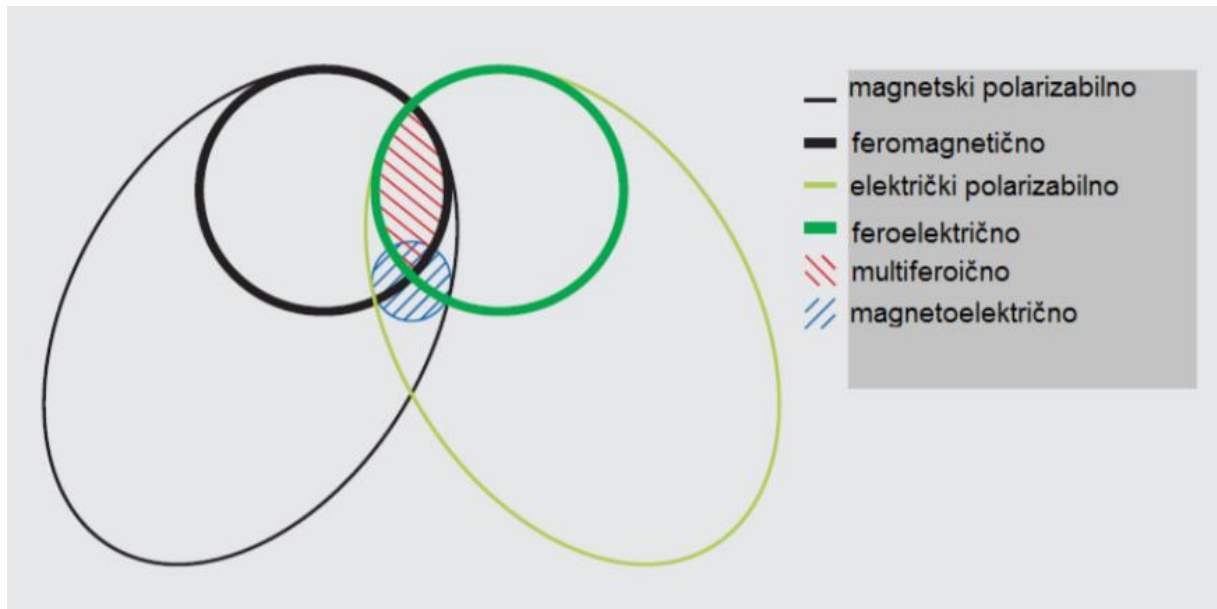
Uz feromagnetizam koji je primarnog feroičnog reda, opisuju se i svojstva koja ne pripadaju u primarne feroike kao što su feromagnetizam i antiferomagnetizam.

### 2.2.2. Magnetoelektrična i multiferoična svojstva materijala

Pojava induciranja električne polarizacije primjenom magnetskog polja i obratno, induciranja magnetizacije primjenom električnog polja naziva se magnetoelektrični efekt. Materijali koji posjeduju dva ili više svojstva primarnog feroičnog uređenja su multiferoični materijali. U kontekstu multiferoičnih materijala najčešće se spominju magnetoelektrični multiferoici, odnosno multiferoici s električnim i magnetskim sprežanjem. Oni istovremeno posjeduju feromagnetska i feroelektrična svojstva, a pritom su feromagnetska svojstva inducirana primjenom električnog polja, a feroelektrična primjenom magnetskog polja. Pojam multiferoičnosti se ponekad proširuje i na materijale koji osim svojstva primarnog feroičnog reda sadrže i neka svojstva koja nisu primarnog feroičnog reda, kao što su feromagnetizam i antiferomagnetizam. U idealnom slučaju bi ovako uređenje postojalo pri nižim temperaturama [18].

Multiferoičnost se u literaturi često isprepliće s magnetoelektričnim efektom. Ova dva svojstva su zasebna, no u jednom području se preklapaju što je vidljivo na **slici 7**. Neki materijal će biti multiferoičan ukoliko posjeduje feromagnetska i feroelektrična svojstva kada se magnetizira i električni polarizira. Taj isti materijal, da bi bio magnetoelektričan, ne mora nužno biti primarnog feroičnog reda. Odnosno, primjenom magnetskog polja inducirana polarizacija može biti i paraelektrična i dielektrična, a primjenom električnog

polja inducirana magnetizacija može biti paramagnetska i dijamagnetska. U tom slučaju materijal nije multiferoičan no posjeduje magnetoelektrični efekt [19]. Tek mali broj poznatih materijala je ujedno magnetoelektričan i multiferoičan.



**Slika 7.** Odnos između električni i magnetski polarizabilnih, feroelektričnih, feromagnetskih, magnetoelektričnih i multiferoičnih materijala [19].

### 2.3. Metode sinteze

Postoje dvije glavne tehnike pomoću kojih se mogu sintetizirati nanomaterijali. 'Top down' ili fizički, te 'bottom up' ili kemijski pristup [20].

#### 2.3.1. 'Top down' metode

Pristup *top down* metode polazi od nekog materijala kojeg se pokušava fizičkim metodama razgraditi na manje dijelove. U ove metode se uvrštavaju metode u čvrstom stanju [20].

### **2.3.2. 'Bottom up' metode**

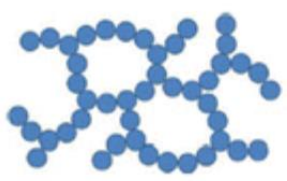
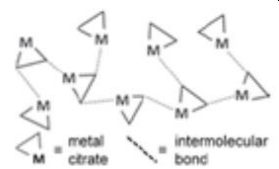
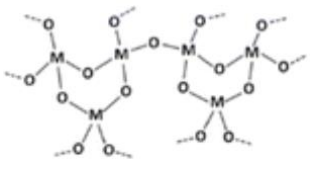
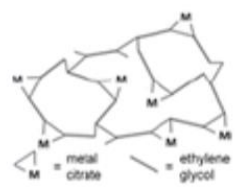
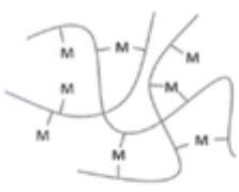
*Bottom up* metoda odnosi se na metodu koja strukturu pravi od dna, tj. atom po atom, molekula po molekula ili klaster po klaster. Otopinske sinteze se smatraju ovakvim vrstama sintetskih metoda [20].

Ova tehnika je bila privlačna za istraživače, prvenstveno zbog toga što su eksperimenti vrlo jednostavni za izvesti u laboratoriju. Glavna prednost obrade otopine je sposobnost stvaranja inkapsuliranih nanočestica korištenjem površinskih aktivnih tvari kao zaštite. Time se dobiva homogenizirana i dobro dispergirana smjesa nanočestica [20].

#### **2.3.2.1. Sol – gel metoda sinteze**

Sol – gel metoda se opisuje kao priprava anorganskih polimera ili keramika kroz preobrazbu iz tekućih prekursora te potom u gel. Sol se općenito definira kao koloidna suspenzija, a stvaranje sola odvija se kroz hidrolizu i kondenzaciju metalnih alkoksida. Gel stanjem se smatra nefluidna trodimenzionalna mreža koja se prostire kroz fluid. Postoji nekoliko načina za dobivanje gela. Osjetljivost metode proizlazi iz činjenice da se korištenjem istih prekursora, a čak i malom promjenom reakcijskih uvjeta, dobiju se potpuno različite strukture. Prema literaturi, postoje više različitih podjela gelova [1]. U **tablici 2.** je prikazano 5 vrsta sol-gel sinteza [1].

**Tablica 2.** Podjela vrste gelova u sol - gel metodama sinteze [1].

VRSTA GELA	VEZE	IZVOR	SHEMA GELA
Koloidni	Vodikove veze ili van der Waalsove	Soli metalnih oksida ili hidroksida	
Metalni kompleks	Slabo međusobno povezani metalni kompleksi	Koncentrirana otopina metalnih kompleksa	
Metal – oksan polimer	Anorganski polimeri povezani međumolekulskim silama ili kovalentnim vezama	Hidroliza i kondenzacija metalnih alkoksida	
Polimerni kompleks I ( <i>in situ</i> polimerizirani kompleks (Pechinijeva metoda))	Organski polimeri povezani kovalentnim ili koordinacijskim vezama	Poliesterifikacija između polihidroksilnog alkohola i karboksilne kiseline s metalnim kompleksom (npr. metalni citrat)	
Polimerni kompleks II (koordinacijski i cross – linking polimeri)	Organski polimeri povezani kovalentnim ili koordinacijskim vezama	Koordinacijski polimer (npr. alginat) i otopina metalne soli	

Diskutabilno je koristiti naziv 'gel' u primjeru metalnih kompleksa budući da će prije tvoriti staklastu čvrstu strukturu ili viskoznu otopinu nego gel [1].

Prve sol-gel sinteze temeljene su na reakcijama kondenzacije metalnih alkoksida i reakcijama hidrolize. Budući da je većina metalnih alkoksida nestabilna za korištenje ili ne

možu nastati, te su vrlo osjetljivi na vlagu, došlo je do razvitka određenih alternativnih metoda. Na taj način nastale su sol-gel metode s gelovima malih molekula. U prvom koraku za modificiranje hidrolize metalnih soli u vodenoj otopini koriste se male molekule, često kelirajući reagensi. Nakon disocijacije postupno se talože metalni hidroksidi, što govori o važnosti modifikacije hidrolize. Međutim, brzina nastanka kelatnog kompleksa veća je od brzine nastanka metalnog hidroksida. Koriste se kelirajući agensi koji nastankom kelatnog efekta stabiliziraju nastali kompleks. Takve otopine su stabilne i nemaju svojstva gela. Zbog toga je potreban dodatni korak zagrijavanja u kojem otapalo isparava i nastaju koncentrirane otopine metalnih kelata koje podsjećaju na gel. U najvećem dijelu se za takve sol-gel sinteze koriste kelirajući agensi, a njihova primarna uloga je smanjenje konstante hidrolize metalnih kationa, odnosno promjena ravnoteže hidrolize otopljenih metalnih iona. Uklanjanjem otapala iz otopine dolazi do nastajanja staklastih čvrstih struktura metalnih kelata, jer ne dolazi do taloženja metalnih hidroksida. Tako nastala staklasta čvrsta struktura se dalje tretira na visokim temperaturama, kako bi se dobile nanočestice anorganskih krutina. Kao kelirajući agensi u ovakvim vrstama sinteza koriste se male molekule poput troprotinskih i diprotinskih karboksilnih kiselina kao što su vinska, limunska, glikolna i oksalna kiselina. Epoksidna sol-gel sinteza također se ubraja u sol-gel sinteze koje koriste male molekule [1].



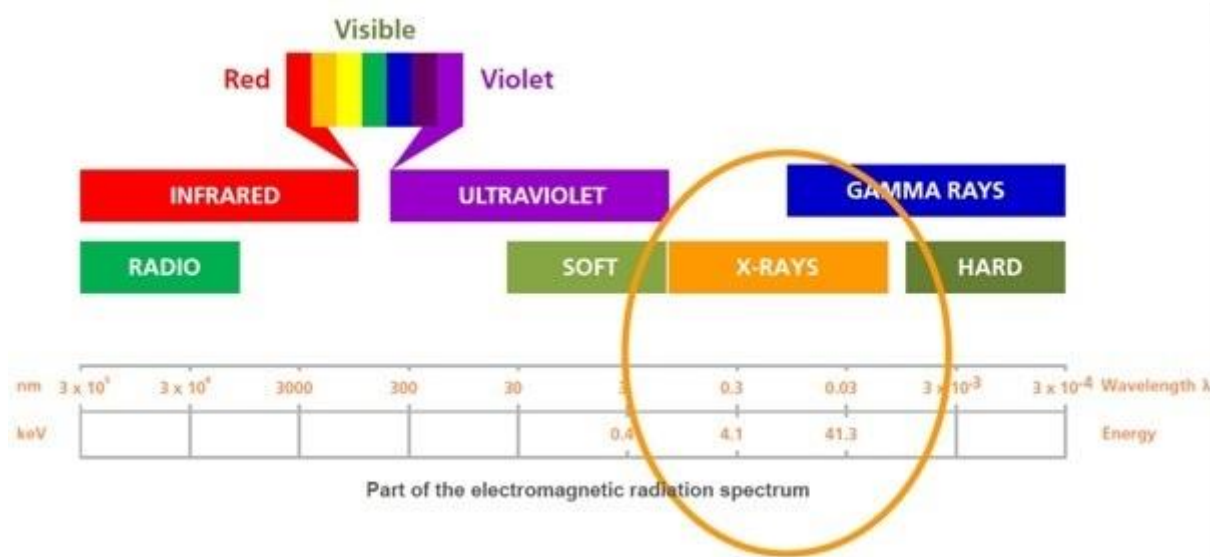
### 3. EKSPERIMENTALNE METODE ISTRAŽIVANJA

#### 3.1. Rentgenska difrakcija (XRD)

Wilhelm Conrad Röntgen izvodeći pokus s katodnim zrakama otkrio je rentgenske zrake. Pri vrlo niskom tlaku je izvodio pokuse u Crooksovoj cijevi ispitujući utjecaje visokog napona na električno pražnjenje u vakuumu. U modificiranoj Crookesovoj cijevi 1895. godine otkrio je nevidljive zrake koje izazivaju fluorescenciju, prolaze kroz materiju, te se ne otklanjaju u magnetskom polju. Eksperimente je radio u zamračenoj cijevi i tako uspio opaziti svjetlucaje na fluorescentnom zastoru premazanom barijevim platinocijanidom. Određene stvari koje je stavljao na put zrakama uzrokovale su zacrnjenje fluorescentnog zaslona, te je došao do zaključka da stvari različite debljine imaju različit stupanj prozirnosti. Iznimna prodornost nepoznatih zraka dovela je do zaključka da nastaju sudarom katodnih zraka s materijom. Nakon što je otkrio nepoznate zrake, snimio je sliku – radiograf, ruku svoje žene na kojoj je bio vidljiv prsten. To je bio prvi radiograf ikad snimljen.

Riječ je o rentgenskim zrakama poznatim i kao X-zrake. Kasnije se pokazalo kako je te zrake u svojim pokusima već prije uočio Nikola Tesla, a koje je proizveo djelovanjem električnog polja visoke frekvencije, no Röntgen je taj koji ih je prvi istražio, primijenio i shvatio njihovu prirodu.

Rentgenske zrake su elektromagnetski valovi, te se unutar elektromagnetskog spektra nalaze između ultraljubičastog i  $\gamma$ -zračenja (**Slika 8.**). Valna duljina rentgenskih zraka iznosi od nekoliko nanometara do stotinki nanometra (od  $\sim 10^{-9}$  m do  $\sim 10^{-11}$  m), što znači da je tisuće puta manja od valne duljine vidljive svjetlosti (od  $\sim 4 \cdot 10^{-7}$  m do  $\sim 7 \cdot 10^{-7}$  m). Rentgenske zrake su golim okom nevidljive, a šire se pravocrtno brzinom vidljive svjetlosti u vakuumu [21].



Slika 8. Spektar elektromagnetskog zračenja [22].

Rentgenske zrake međudjeluju s distribucijom elektronskog naboja atoma. Prema Huygensovom principu, kada se na putu rentgenskog zračenja nađe elektron, taj elektron postaje novi izvor elektromagnetskog zračenja iste valne duljine i frekvencije. Interakcijom elektrona i osnovnog zračenja došlo je do raspršenja osnovnog snopa, a budući da je izvor novonastalog vala elektron koji je točkast, novonastali val je kuglasti.

Izvor novog osnovnog vala postaje svaki elektron do kojeg stigne zračenje. Rezultanta svih osnovnih valova u svakom trenutku daje frontu prvobitnog vala, odnosno rentgenske zrake. Intenzitet raspršenih zraka ovisi o broju elektrona u atomu [21].

Intenzitet raspršenog snopa imat će maksimume; jedan u smjeru upadnog snopa ( $n = 0$ ) i ostale gdje je cjelobrojni višekratnik valne duljine razlika hoda između dva vala ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ). ukoliko su istovremeno zadovoljene sljedeće Laueove jednadžbe (**Jednadžbe (2) – (4)**), maksimumi će postojati.

$$(s - s_0)\alpha_1 = h\lambda \quad (2)$$

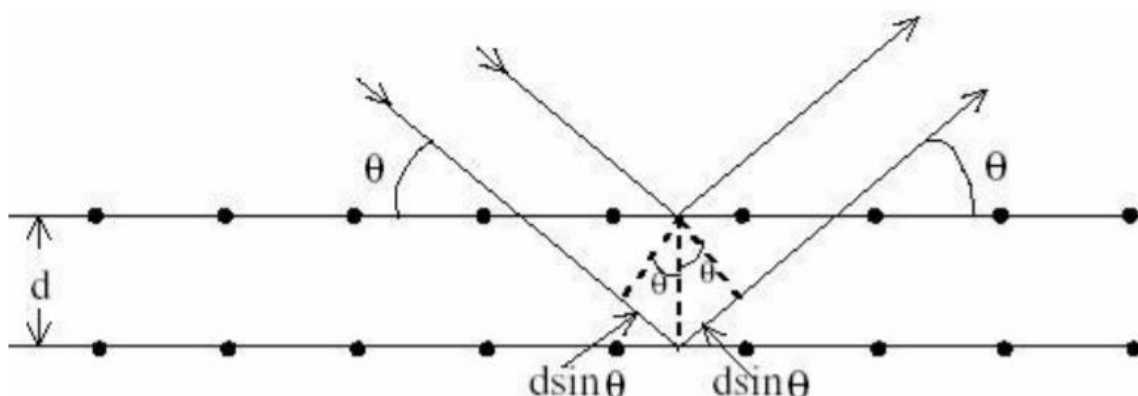
$$(s - s_0)\alpha_2 = k\lambda \quad (3)$$

$$(s - s_0)\alpha_3 = l\lambda \quad (4)$$

$S_0$  su valni vektori upadnog snopa,  $S$  su vektori raspršenog snopa zračenja,  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  i  $\alpha_3$  su kutevi pri kojima zračenje razlike ovih vektora upada na difraktirajuće ravnine te vrijednosti  $h$ ,  $k$  i  $l$  su cijeli brojevi, a nazivaju se Millerovi indeksi difraktirajućih ravnina. Do difrakcije dolazi u skladu s Braggovim zakonom prikazanim **jednadžbom (5)**:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (5)$$

gdje su  $n = 1, 2, 3, \dots$  cijeli brojevi,  $\lambda$  valna duljina rentgenskog zračenja,  $d$  duljina razmaka međumrežnih ravnina i  $\theta$  kut upadnog vala zračenja. Shematski prikaz Bragove difrakcije prikazan je na **slici 9**.



**Slika 9.** Bragova difrakcija na kristalu [21].

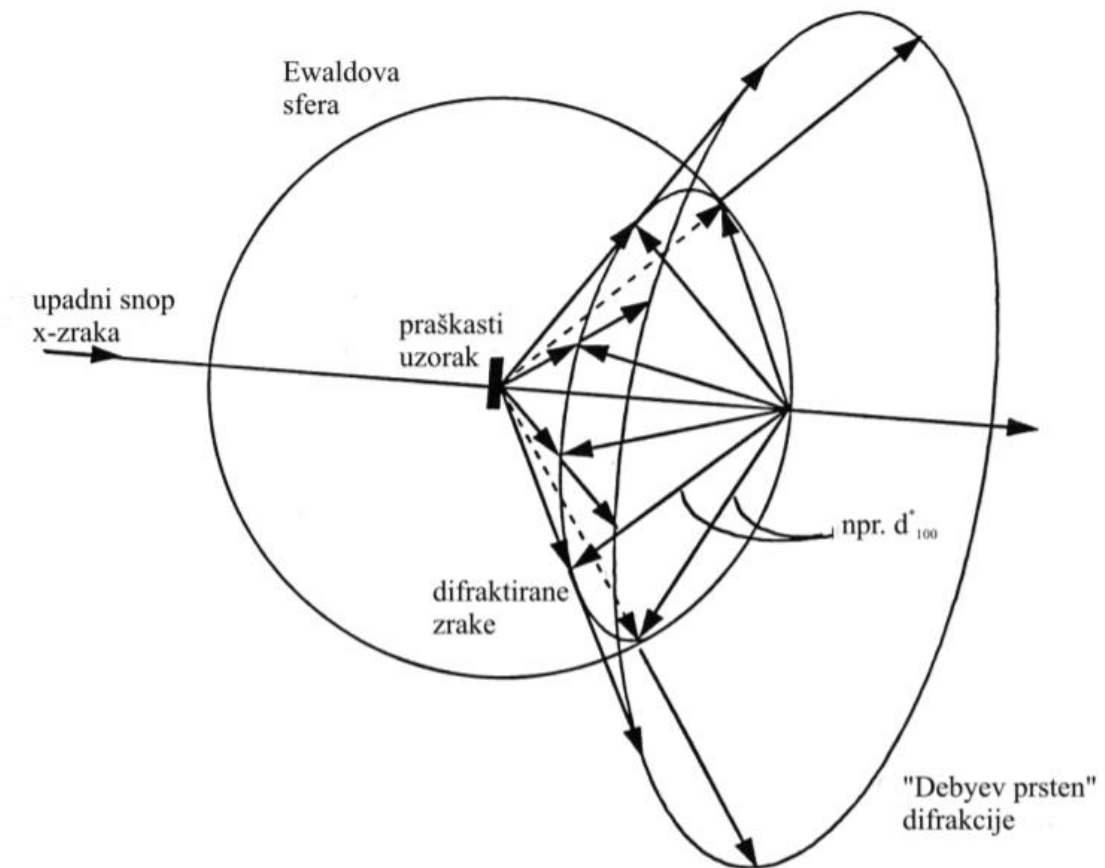
Ukoliko je Bragov zakon zadovoljen, reflektirane zrake će biti u fazi i tada dolazi do konstruktivne interferencije. Ukoliko zrake nisu u fazi dolazi do destruktivne interferencije. Kada je Bragov zakon zadovoljen (**Jednadžba (5)**), samim time i Laueove jednadžbe (**Jednadžbe (2) – (4)**), moguće je računati intenzitet zračenja u svakoj točki difrakcijskog maksimuma [21]. U kristalografiji, primjena rentgenske difrakcije je određivanje kristalne strukture uzoraka. Provodi se na polikristalnim uzorcima i monokristalima.

### 3.1.1. Rentgenska difrakcija na prahu (PXRD)

Kristalna struktura polikristalnog uzorka se određuje rentgenskom difrakcijom na prahu (PXRD, eng. *Powder X – Ray Diffraction*) gdje monokromatska rentgenska zraka pada na fino usitnjeni praškasti uzorak. Pretpostavlja se da se prah sastoji od nasumično posloženih kristalnih ravnina, tj. kristala u svakom mogućem smjeru. Za skup ravnina postoji barem jedan kristal postavljen tako da zatvara Braggov kut  $\theta$  s upadnim rentgenskim zrakama. Difrakcija će se dogoditi kod ovako posloženih ravnina kristalnih rešetki i kristala. Difraktirane zrake se mogu detektirati korištenjem pokretnog detektora povezanog na računalo ili snimač grafa (difraktometar) ili okruživanjem uzorka fotografskim filmom ili trakom [3].

Kao temelj svim modernim metodama poslužila je izvorna metoda praha, Debye-Scherrer metoda. Difraktirano zračenje oblikuje površinu stošca, takozvani Debyeov prsten, za svaki skup ravnina kristalne rešetke [21].

**Slika 10.** prikazuje nastanak Debyeovog prstena difrakcijom rentgenskih zraka na praškastom uzorku. Praškasti uzorak se nalazi u središtu Ewaldove sfere i na njega pada monokromatski snop rentgenskih zraka. Sfera refleksije ili Ewaldova sfera je radijusa  $1/\lambda$ , te prolazi kroz ishodište recipročne rešetke. Odnosno, ishodište recipročnog prostora je mjesto na kojem upadni snop rentgenskih zraka napušta sferu. Za kristalnu rešetku konstruiranu na temelju difrakcije koristi se pojam „recipročna rešetka“, jer ju je nemoguće direktno opaziti. Svaki kristalit koji se nalazi u praškastom uzorku u središtu Ewaldove sfere ima svoju recipročnu rešetku. Orijehtacija recipročne rešetke određena je orijentacijom kristalita u odnosu na upadni snop rentgenskih zraka. U trenutku kada upadni snop rentgenskih zraka dođe do ishodišta recipročnog prostora, dio zraka se reflektira (vektori  $hkl$  refleksa) i tvori novu sferu. Nova sfera daje vektore koji mogu difraktirati, u presjeku s Ewaldovom sferom. Presjek koji nastane ima oblik prstena i naziva se Debyeov prsten. Ako je Braggov kut  $\theta$ , difraktirane zrake tada zatvaraju kut  $2\theta$  s upadnim snopom zraka, projiciraju se kroz Debyeov prsten i time zatvaraju stožac čiji je vršni kut  $4\theta$  [21].



**Slika 10.** Debyeov prsten nastao difrakcijom rentgenskih zraka na praškastom uzorku [21].

Takvo zračenje detektira se pomoću detektora gdje se dobije grafički zapis rezultata na računaru, te je najzastupljenija metoda difraktometrije. Grafički prikaz se sastoji od različitih intenziteta (visine maksimuma) i određenog broja maksimuma na različitim položajima. PXRD metoda daje nam uvid u to koje su kristalne strukture i faze prisutne u uzorku, a ne govori o kemijskom sastavu uzorka [3].

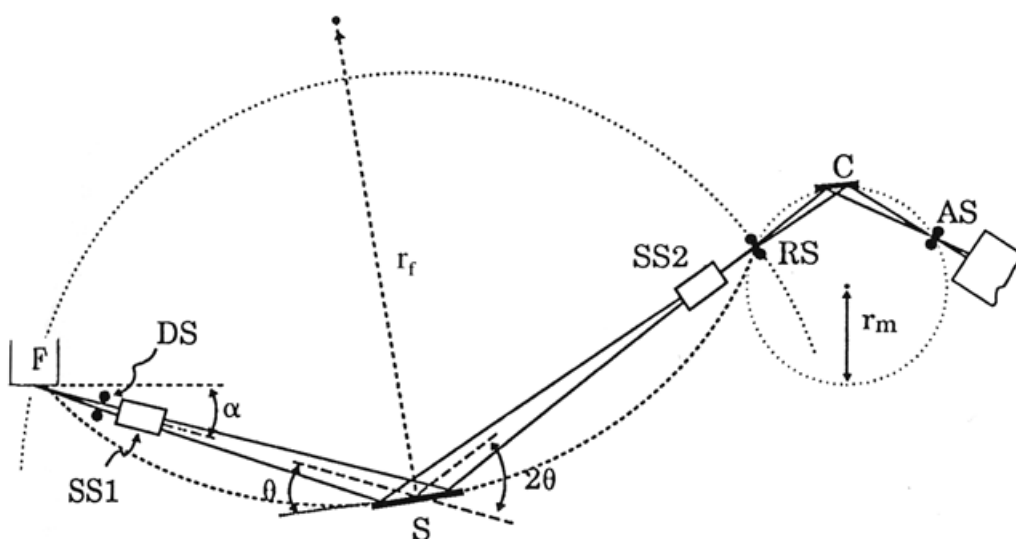
Za analizu spojeva korištena je Bragg-Brentano metoda. Na **slici 11.** prikazana je shema ovakvog difraktometra. Difraktometar se sastoji od divergentne pukotine (DS), izvora rentgenskih zraka (F), nosača uzorka (S), kolimatora (SS1), sekundarnog kolimatora (SS2), monokromatora (C), prijamne pukotine (RS) i detektora (AS).

Prilikom rada ovakvog difraktometra rentgenske zrake prolaze kroz kolimator i divergentnu pukotinu sve do uzorka pod kutem  $\theta$ . Zatim se difraktirane zrake reflektiraju pod kutem  $2\theta$ , prolaze kroz sekundarni kolimator i upadaju na monokromator. Zrake nakon toga padaju na detektor koji bilježi rezultate. Na difraktogramu dobije se položaj difrakcijskih maksimuma koji ovisi o kristalnoj strukturi i faznom sastavu. Što je veličina

kristalita manja, to su difrakcijski maksimumi širi [21]. Širina maksimuma se opisuje FWHM vrijednostima (eng. *full width at half maximum*). Vrijednosti označavaju širinu na polovici difrakcijskog maksimuma. Pomoću Scherrerove jednadžbe može se izračunati veličina kristalita (**Jednadžba 6**).

$$B(2\theta) = \frac{K\lambda}{L \cos \theta} \quad (6)$$

gdje je  $B$  (eng. *integral breadth*) duljina stranice pravokutnika koji ima istu površinu kao što je površina ispod difrakcijskog maksimuma,  $K$  pokazuje faktor oblika ( $K = 0.9$ ), a  $L$  prosječnu veličinu kristalita. Veličinu kristalita moguće je izračunati ako je poznata FWHM vrijednost i položaj ( $2\theta$ ) difrakcijskog maksimuma [21].



**Slika 11.** Shematski prikaz Bragg - Brentano difraktometra [21].

### 3.1.2. Rietveldova metoda

Hugo Rietveld je stvorio tzv. Rietveldovu metodu, a čiji je cilj utočnjavanje kristalne strukture polikristalnih uzoraka. Za utočnjavanje strukture potrebno je poznavati neke parametre koji se dijele na strukturne (termički parametri, atomska zauzetost položaja, parametri rešetke), globalne (apsorpcija, korekcija pomaka skale - „zero shift“, pomak

uzorka) te parametre profila difrakcijskog maksimuma (korekcija za anizotropno proširenje, asimetrija difrakcijskog maksimuma, Cagliotievi parametri) [21].

Rietveldova metoda se temelji na usklađivanju eksperimentalne difrakcijske slike s teorijskom slikom praha polikristalnog uzorka. Teorijska slika praha polikristalnog uzorka se računa na osnovu modela njegove kristalne strukture.

Rentgenskom i neutronsom difrakcijom polikristalnih praškastih spojeva dobijemo grafove koji opisuju intenzitet maksimuma (refleksiju) u kristalnoj rešetci na određenim položajima. Položaj, širina i visina tog maksimuma služe za određivanje strukture nekog spoja.

Oblik maksimuma difrakcije ovisi o veličini i obliku čestica analita, osobinama upadnog zračenja i eksperimentalnih značajki. Eksperimentalni podaci moraju biti digitalizirani za ovu metodu, odnosno moraju imati numeričku vrijednost intenziteta za svaku vrijednost inkrementa slike.

Za prilagodbu eksperimentalnog profila nekog uzorka teorijskom profilu, Rietveldova metoda koristi metodu najmanjih kvadrata (**Jednadžba (7)**).

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (7)$$

- a)  $y_i$  – opaženi intenzitet pri  $i$  – tom koraku
- b)  $y_{ci}$  – proračunati intenzitet
- c)  $w_i = 1/y_i$  – težina pri  $i$  – tom koraku

Povećanjem Braggovog kuta povećava se i širina difrakcijskog maksimuma. Ta se ovisnost prikazuje pomoću Cagliottievih parametara koji spadaju u parametre profila difrakcijskog maksimuma. Oblik difrakcijskog maksimuma se opisuje tim vrijednostima [21].

### 3.2. Infracrvena spektroskopija (IR)

Infracrvena spektroskopija se temelji na interakciji infracrvenog zračenja s molekulama uzorka. To je elektromagnetsko zračenje valne duljine u rasponu od 0,7  $\mu\text{m}$  do 500  $\mu\text{m}$ , a s

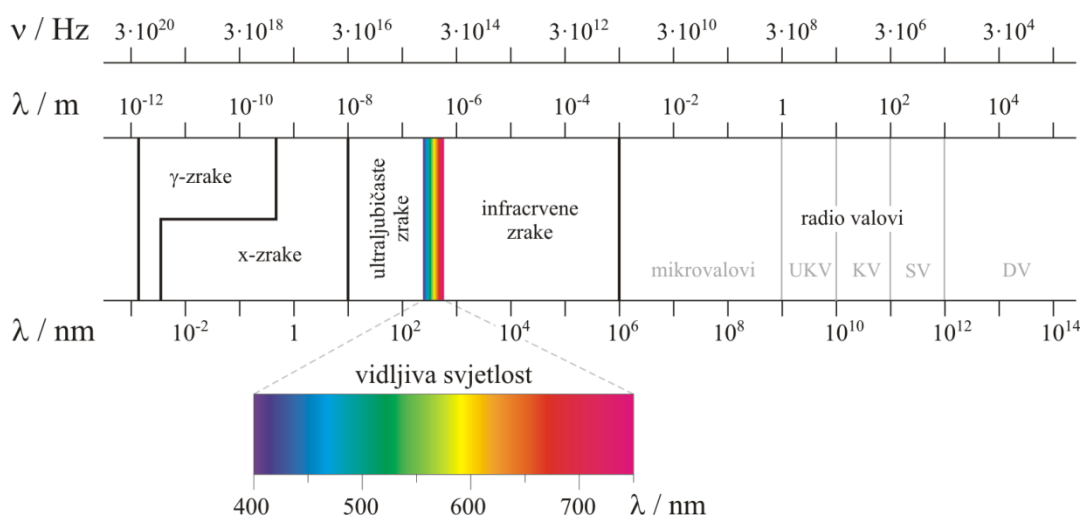
obzirom na područje u elektromagnetskom spektru i energiji može se još podijeliti u 3 područja; blisko, srednje i daleko kao što je prikazano u **tablici 3**.

**Tablica 3.** Područja infracrvenog zračenja.

PODRUČJE	VALNA DULJINA	VALNI BROJ
<b>BLISKO</b>	0,7 – 2,8 μm	1400 – 3600 cm <sup>-1</sup>
<b>SREDNJE</b>	2,8 – 50 μm	3600 – 200 cm <sup>-1</sup>
<b>DALEKO</b>	50 – 500 μm	200 – 20 cm <sup>-1</sup>

Infracrveno zračenje se nalazi između vidljivog i mikrovalnog zračenja kao što je prikazano na **slici 12**. Energija mu je manja od energije vidljivog zračenja, a veća od energije mikrovalnog zračenja. To se može izračunati iz **jednadžbe (8)** ili zaključiti iz vrijednosti valne duljine.

$$E = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad (8)$$



**Slika 12.** Grafički prikaz elektromagnetskog spektra [23].

Vibracijom određenog dijela molekula dolazi do promjena dipolnog momenta koji je neophodan kako bi molekula apsorbirala infracrveno zračenje. Takve molekule se nazivaju IR aktivne molekule. Interakcija infracrvenog zračenja i neke tvari se može objasniti



promjenom dipolnog momenta povezanog s vibracijom i rotacijom molekula. Naime, kada se apsorbira IR zračenje rastu amplitude oscilacija, jača razdvajanje naboja te raste razmak između jezgara što rezultira promjenom dipolnog momenta. Zamisli li se molekulu kao skupinu atoma koji su povezani vezama koje se ponašaju kao opruge, pomicanjem atoma dolazi do promjena u kutu veze i duljini. Takve pojave se nazivaju vibracijama. Apsorpcija zračenja se, uobičajeno, promatra u ovisnosti o valnoj duljini, tj. njenoj recipročnoj vrijednosti koja odgovara valnom broju. U nekim slučajevima (npr. kod CO<sub>2</sub>) molekula ne posjeduje stalni dipolni moment. Ona posjeduje simetrično raspoređen naboj, no prilikom vibracija istezanja dolazi do nesimetričnog rasporeda naboja. Kao posljedica toga se javlja dipolni moment te molekula vibrira drugačijom amplitudom [24].

U dalekom infracrvenom području odvijaju se promjene u vibracijskim razinama pa se opažaju promjene u rotacijskim razinama molekula. U srednjem području se odvijaju promjene vibracijskih razina većih molekula. U području bliskog IR zračenja se odvijaju promjene u vibracijskim razinama molekula i elektronski prijelazi za koje je potrebna niža energija [24].

Vrste vibracija koje postoje (**Slika 13.**):

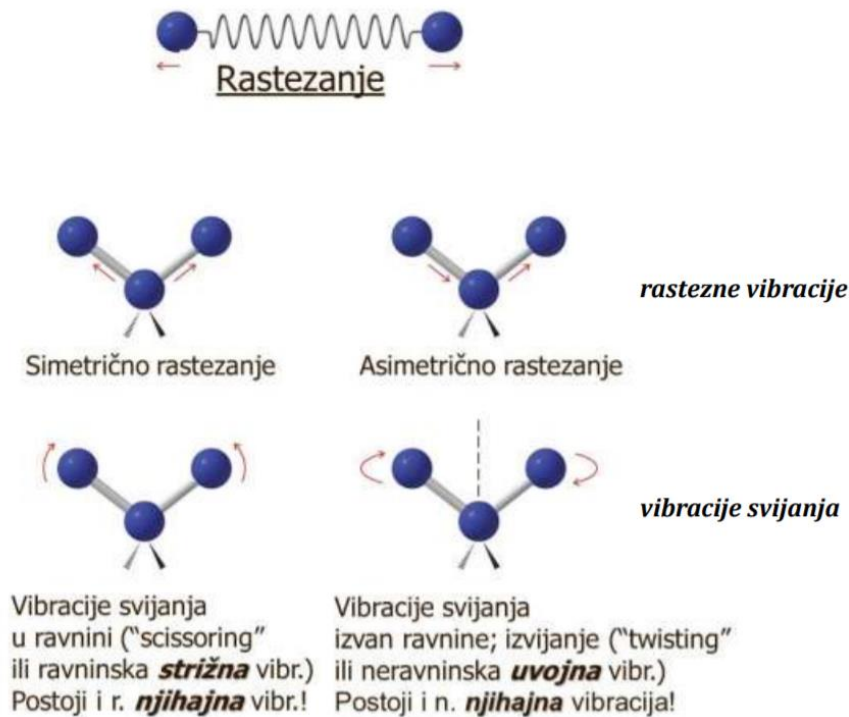
1) RASTEZANJE (eng. *STRETCHING*)

Ovim vibracijama odgovaraju više vrijednosti valnog broja, odnosno niže vrijednosti valnih duljina. One mogu biti simetrične i asimetrične, a odvijaju se duž međunuklearne osi. Simetrično istezanje se događa kada se dvije jezgre istovremeno približavaju centru masu ili istovremeno udaljavaju od njega.

2) SAVIJANJE (eng. *BENDING* ili vibracije deformacije)

Savijanju odgovaraju niže vrijednosti valnog broja. Ovakve deformacije uzrokuju promjenu kuta između veza koje vibriraju, a potrebno je minimalno tri atoma. Dijele se na:

- a) Uvijanje (eng. *twisting*)
- b) Njihanje (eng. *rocking*)
- c) Mahanje (eng. *wagging*)
- d) Deformacija u ravnini (eng. *scissoring*)



**Slika 13.** Vrste vibracija [25].

Ukoliko molekule posjeduju simetričnu raspodjelu naboja te samim time ne posjeduju promjenu dipolnog momenta, čak i onda kada vibriraju drugačijom amplitudom, kod takvih molekula neće doći do apsorpcije IR zračenja. Takve molekule su neaktivne u infracrvenom području i propuštaju IR zračenje [24].

Razlog česte primjene ove metode za karakterizaciju uzoraka je taj što svaka molekula ima karakteristične apsorpcijske vrpce. Položaj tih vrpca ovisi o jakosti veza među atomima, polarnosti molekule, interakciji među vibracijama unutar iste molekule te relativnoj atomskoj masi.

Do vibracijskog sprezanja među molekulama može doći ukoliko su vibrirajuće skupine unutar jedne molekule ili među više molekula jako blizu. Ovakva pojava se javlja kod vibracija istezanja ukoliko vibrirajuće skupine imaju zajednički atom ili kod vibracija deformacija ukoliko vibrirajuće skupine imaju zajedničku kemijsku vezu [24].

Snimanjem poliatomnih molekula dobije se spektar koji je teško objasniti jer je vrlo složen. Kod takvih IR spektara se određuju karakteristične grupe koje apsorbiraju u uskom području frekvencija neovisno o ostatku molekule. Te frekvencije se nazivaju frekvencijama funkcionalnih grupa. Taj dio spektra se naziva „otiskom prsta“ molekule

(eng. *fingerprint region*). Svaka molekula ima karakterističan spektar, ali se problem javlja kod enantiomera koji imaju identičan spektar [24].

Postoje dvije vrste spektrofotometara; FT – IR (eng. *Fourier Transform Infrared*) i disperzivni spektrofotometri. Klasični IR instrumenti imaju izvor zračenja i monokromator, te se detekcijom transmitiranog zračenja otkriva koliko je energije apsorbirano pri određenoj valnoj duljini. S obzirom na današnje, naprednije uređaje klasičnim IR instrumentima je bilo potrebno puno više vremena za analizu. FTIR spektroskopija je reducirala vrijeme analize jer omogućuje mjerenje u velikom rasponu valnih duljina pomoću interferometra. Bit interferometrije je međudjelovanje dviju zraka različitih duljina koje sadrže informaciju o svakoj frekvenciji koja dolazi iz izvora. Signali koje se detektira čine interferogram. Fourierovim transformacijama se interferogram prevodi u infracrveni spektar uzorka.

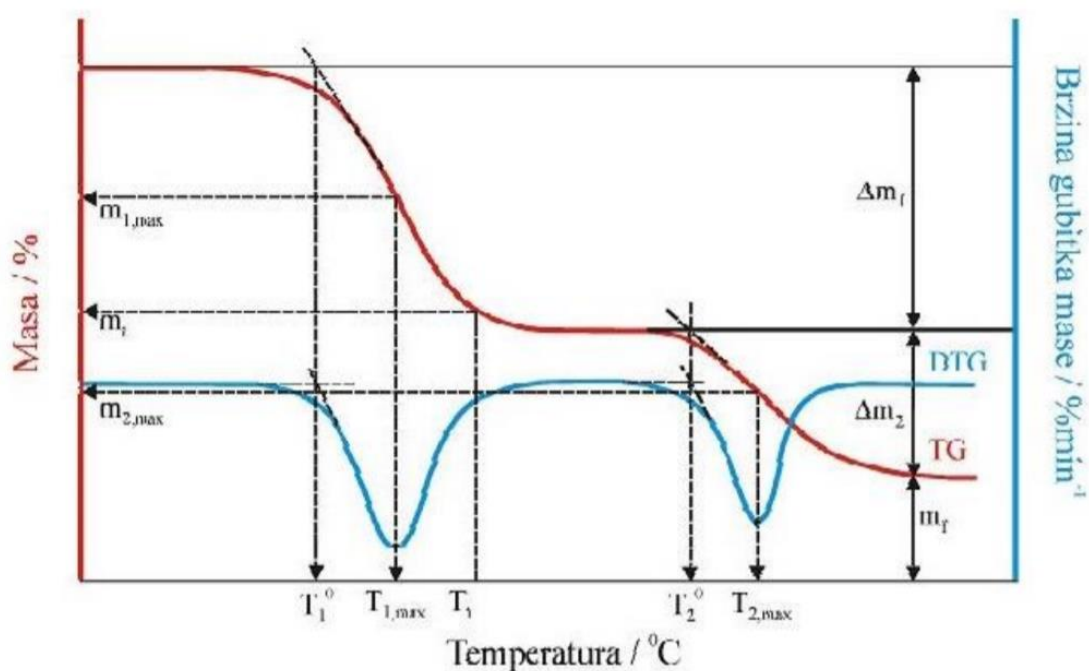
Priprema uzoraka za FTIR ovisi o njihovom agregatnom stanju. Najčešće se snimaju kruti uzorci. Kruti uzorci imaju više načina pripreme, ali najčešće se koristi DRIFT (eng. *Difusse Reflectance Infrared Fourier Transform*) metoda. Kod ove metode uzorak se, zajedno s KBr usitni u homogenu smjesu. Pomiješa se 3 mg uzorka na 100 mg KBr. Najvažnije je prije svih mjerenja snimiti pozadinsku sliku (eng. *background*) kako bi eliminirali spektre plinova i vlage iz zraka i to tako da se snimi usitnjeni KBr [24]. KBr je transparentan od valnih duljina bliskog UV područja do valnih duljina dalekog IR područja. Njegova fizička podobnost za peletiranje provjerava se posebnim testom primjene, a njegova kemijska čistoća utvrđuje se potpunom IR analizom [26].

### **3.3. Termogravimetrijska analiza (TGA)**

Termogravimetrijska analiza je eksperimentalna termička tehnika. Ona istražuje fizikalne i kemijske karakteristike tvari u ovisnosti o vremenu ili temperaturi u kontroliranoj atmosferi (zrak, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, ...). Ispituje se promjena veličine stanja kao što je promjena mase tvari, primijenjena temperatura kako bi se okarakterizirala pojedina tvar (talište, promjena faze, ...). Fizikalne promijene koje se ispituju podrazumijevaju isparavanje, sublimaciju i informacije o adsorpciji, apsorpciji ili desorpciji. Kemijske promjene koje se ispituju uključuju dehidrataciju, razgradnju nekog spoja ili kemisorpciju. Ako se ove promjene odvijaju uz konstantnu brzinu porasta temperature u ovisnosti o vremenu govorimo o

izotermalnim metodama, a ukoliko se promjene odvijaju u ovisnosti o temperaturi govorimo o dinamičkim metodama [27].

TGA (eng. *Thermogravimetric analysis*) se najčešće koristi za ispitivanje mehanizma raspada tvari ili za procjenu njegove toplinske stabilnosti. Kao rezultat neizotermalne analize dobije se termogravimetrijska krivulja (termogram) koja prikazuje promjenu mase uzorka u ovisnosti o promjeni temperature (**Slika 14.**). Termogram posjeduje karakteristične točke koje daju informacije za karakterizaciju uzorka.



**Slika 14.** Primjer termograma [27].

Najvažnije točke na termogramu su:

- $\Delta m$  – gubitak mase uzorka / g
- $m_f$  – konačna masa uzorka / g
- $R_{max}$  – brzina gubitka mase uzorka / %
- $T^o$  – temperatura početka razgradnje (engl. *onset*) – određuje se kao sjecište tangenti povučenih uz baznu liniju i uz silazni dio krivulje DTG u točki minimuma / °C

- e)  $T_{max}$  – temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje – određuje se kao temperatura minimuma krivulje DTG / °C

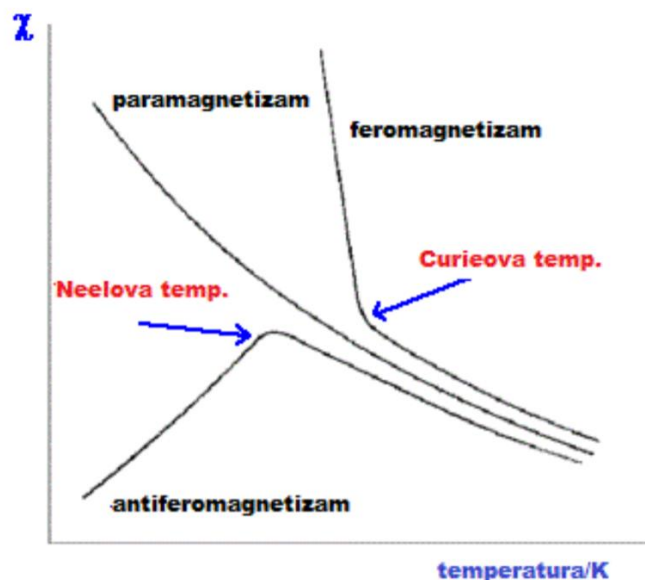
Vrijednosti dobivene praćenjem promjene mase uzorka u ovisnosti o temperaturi se mogu obraditi diferencijalnom jednačinom 1. reda kako bi se bolje uočili pojedini koraci. Dobivene se vrijednosti grafički prikazuju DTG krivuljom (eng. *Differential thermogravimetric curve*). Instrument koji se koristi za TGA se naziva termovaga. Sastoji se od precizne vage i peći kontrolirane temperaturnim programom. Promjene koje se odvijaju tijekom zagrijavanja uzorka bilježe se na računalo koje je spojeno na instrument. Dok se konstantna temperatura održava regulacijom temperature vage je zaštićena toplinskim štitom i propuhivanjem inertnog plina kroz kućište (najčešće dušik). Vaga mora biti zaštićena kako bi se održala preciznost [27].

Neki instrumenti imaju mogućnost i analize diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (eng. *Differential scanning calorimetry* – DSC). Tom se metodom mjeri količina energije koja se oslobađa ili apsorbira tijekom zagrijavanja ili hlađenja pri konstantnoj temperaturi. Za potpunu karakterizaciju uzorka koristi se kombinacija TGA i DSC metoda.

### 3.4. Magnetska mjerenja

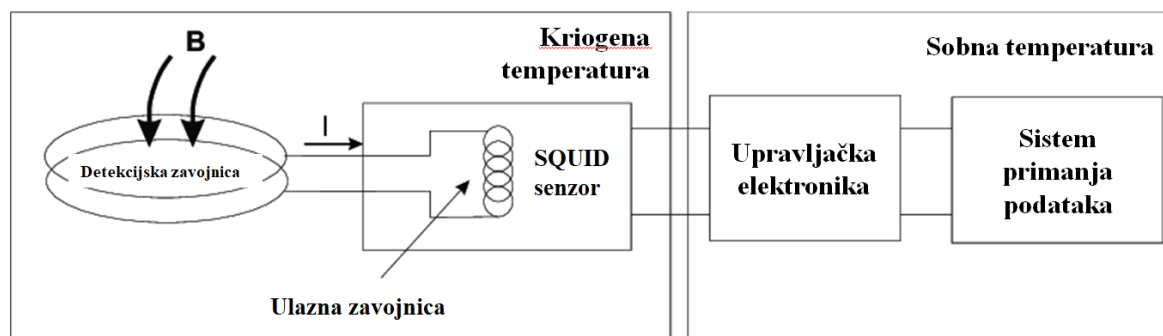
Magnetska svojstva kemijskih spojeva proučava dio kemije koji se naziva magnetokemija. Magnetska svojstva dolaze od orbitalnog i spinskog momenta elektrona koji se nalaze u spoju. Ukupni magnetski moment atoma se dobije vektorskim zbrojem spinskih i orbitalnih magnetskih momenata elektrona u atomu. Spojevi koji nemaju nesparenih elektrona su dijamagnetični, a spojevi koji imaju jedan ili više nesparenih elektrona su paramagnetični. Međudjelovanjem u beskonačnim rešetkama i klasterima dobivaju se materijali koji posjeduju ferimagnetska, feromagnetska i antiferomagnetska svojstva. U magnetskom polju ispitivani materijali se magnetiziraju, a stupanj magnetizacije se opisuje vektorom magnetizacije. Vektor magnetizacije se rasprostire samo unutar magnetizirane tvari, a definiran je kao srednja gustoća magnetskih momenata. Mjera udjela magnetskog polja inducirano u tvari u odnosu na primijenjeno magnetsko polje naziva se magnetska susceptibilnost tvari ( $\chi$ ). Materijali koji imaju slabo magnetsko uređenje imaju konstantnu magnetsku susceptibilnost tvari dok za materijale koji imaju jako magnetsko uređenje ovisi o jakosti primijenjenog magnetskog polja [3].

Magnetska mjerenja se mogu provoditi izotermalno ili u ovisnosti o temperaturi. Izotermalno se mjere magnetski moment i magnetizacija u ovisnosti o primijenjenom vanjskom magnetskom polju. U ovisnosti o temperaturi se mjeri magnetska susceptibilnost primjenom vanjskog magnetskog polja određene jakosti (eng. *Field cooled* – FC) i bez primjene vanjskog magnetskog polja 0 (eng. *Zero field cooled* – ZFC) dok se uzorak hladi s više na nižu temperaturu. Ovisnost magnetske susceptibilnosti o temperaturi govori o magnetskom uređenju mjerenog spoja (**Slika 15.**). Antiferomagnetske tvari iznad Neelove temperature postaju paramagnetske, dok feromagnetske tvari to postaju iznad Curieove temperature.



**Slika 15.** Graf ovisnosti magnetske susceptibilnosti o temperaturi za feromagnetike, paramagnetike i antiferomagnetike [3].

Magnetska mjerenja se provode magnetometrima koji su posebno dizajnirani. Primjer jednog magnetometra je SQUID (eng. *Superconducting quantum interference device*) [28]. Shema SQUID magnetometra prikazana je na **slici 16.** Praškasti uzorci se stavljaju u kapsule (**Slika 17.**) koje mogu biti od različitih polimernih materijala.



**Slika 16.** Shematski prikaz SQUID magnetometra [29].



**Slika 17.** Kapsule za praškaste uzorke potrebne za snimanje na magnetometru [30].

### 3.5. Ciklička voltometrija (CV)

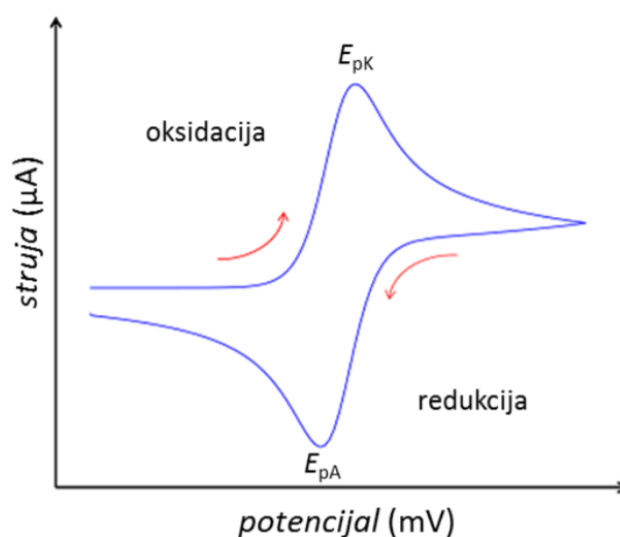
Ovu metodu otkrili su Mathrson i Nicholis 1938. godine, a opisali su je Ševčik i Randles [31]. Ciklička voltometrija je najčešće primjenjivana metoda za kvalitativne informacije o elektrokemijskim reakcijama. Prednosti ove metode su što daje brzu informaciju o položaju redoks potencijalima elektroaktivne vrste [32].

Ciklička voltometrija (CV) se sastoji od linearne promjene potencijala stacionarne radne elektrode koristeći trokutni valni oblik potencijala. U ovisnosti o informaciji koja se traži, može se koristiti jedna ili više ciklizacija [32].

Signal pobude linearno raste neko određeno vrijeme (oksidacija). Kada se dosegne izabrana vrijednost ( $E_s$ ), promjeni se smjer posmika potencijala. Pri povratnom posmiku

potencijala odvija se oksidacija produkta elektrodne reakcije. Time nastaje anodni vrh. U signalu odziva javljaju se katodni i anodni strujni vrhovi [31].

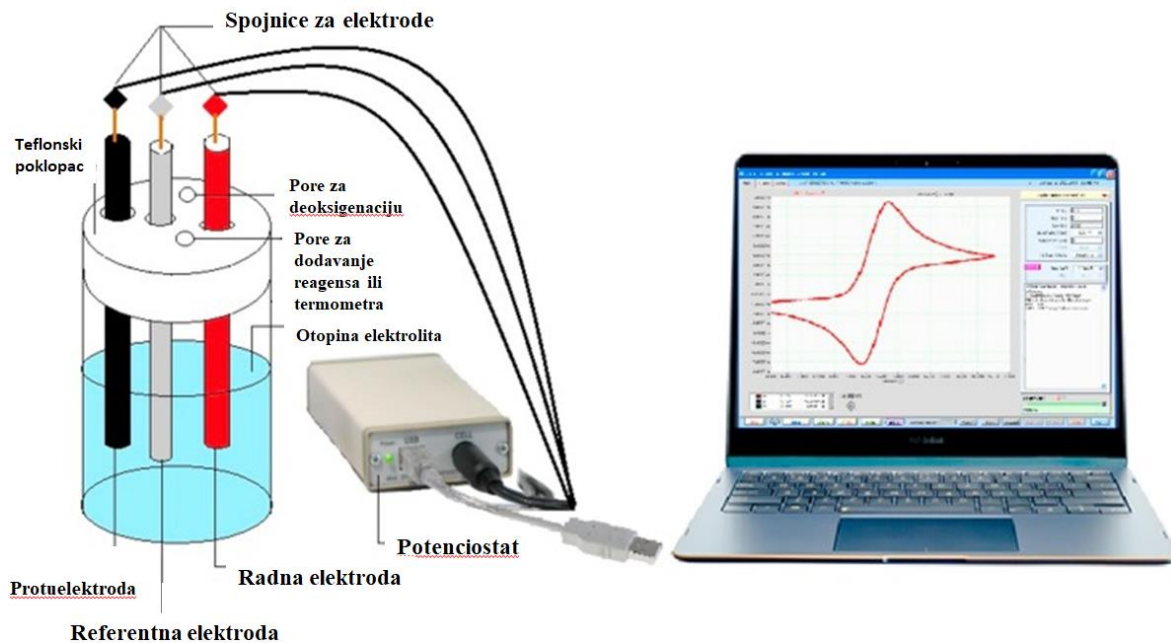
Voltametrijom se mjeri jakost struje ovisno o primijenjenom potencijalu. Dobiveni graf naziva se ciklički voltamogram (**Slika 18.**). Eksperimentalni podaci koji opisuju voltamogram su struja i potencijal katodnog ( $I_{pK}$ ,  $E_{pK}$ ), odnosno anodnog ( $I_{pA}$ ,  $E_{pA}$ ) strujnog vrha, omjer visina redukcijskog i oksidacijskog vrha ( $I_{pA} / I_{pK}$ ) i razlika potencijala katodnog i anodnog strujnog vrha ( $\Delta E_p = E_{pA} - E_{pK}$ ). Formiranje difuznog sloja u blizini površine elektrode uzrokuje karakteristične strujne vrhove cikličkog voltamograma [32].



**Slika 18.** *Primjer izgleda cikličkog voltamograma s naznačenim katodnim ( $E_{pK}$ ) i anodnim ( $E_{pA}$ ) strujnim vrhom [32].*

Shema aparature koja se koristi za ovakva elektrokemijska mjerenja prikazana je **slikom 19.**





**Slika 19.** Aparatura koja se koristi za cikličku voltametriju [33].

Aparatura sadrži troelektrodni sustav koji se sastoji od radne elektrode, referentne i protuelektrode, elektrolitnu otopinu, potenciostat te računalo sa odgovarajućim računalnim programom [33].

## 4. EKSPERIMENTALNI DIO

### 4.1. Pribor i aparatura

Podešavanje pH vrijednosti početnih otopina reakcijskih smjesa rađeno je pomoću pH metra (HANNA pH metar 211). Tako pripremljene otopine su bile 1 h u ultrazvučnoj kupelji (Bandelin Sonorex). Sinteze su provedene u staklenim reakcijskim posudama volumena 250 ml na magnetskoj miješalici i grijaču (IKA RCT Basic), te su se uzorci sušili u sušioniku (Instrumentaria ST-05). Oba koraka kalcinacije odrađena su u peći za žarenje (Nabertherm GmbH SN 342689).

### 4.2. Popis kemikalija

Za pripremu otopine limunske kiseline korištena je limunska kiselina monohidrat (T.T.T. d.o.o.) i deionizirana voda provodnosti manje od  $0,055 \mu\text{S cm}^{-1}$  (MiliQ) koja je pročišćena sustavom TKA GenPure. Kao reaktanti koristili su se stroncijev nitrat,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  (Sigma Aldrich), barijev nitrat,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  (Alfa Aesar), kobaltov nitrat heksahidrat,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (VWR Chemicals), niklov nitrat heksahidrat,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (T.T.T. d.o.o.), amonijev telurat,  $(\text{NH}_4)_2\text{TeO}_4$  (Alfa Aesar). Podešavanje pH vrijednosti provodilo se dodatkom koncentrirane otopine amonijaka,  $\text{NH}_3$  ( $w = 25 \%$ , Gram Mol d.o.o.).

### 4.3. Sinteza $\text{A}_2\text{BTeO}_6$ i $\text{A}_3\text{B}_2\text{TeO}_9$ spojeva

Provedene su četiri sinteze s različitim prekursorima. Za A položaj bili su odabrani stroncijevi i barijevi kationi, a za položaj B kobaltovi i niklovi kationi. Radi lakšeg razumijevanja, u daljnjem tekstu u **tablici 4.** prikazane su oznake svakog uzorka, broj uzorka te masa prekursora korištena u sintezama. Spojevi s kobaltovim ionom na B položaju sintetizirani su kao trostruki perovskiti, a oni s niklovim ionom na B položaju kao dvostruki perovskiti.

**Tablica 4.** Mase prekursora, oznake uzoraka te broj uzorka.

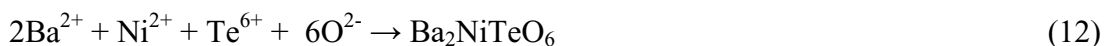
Br.	OZNAKA	A kation		B kation		Te
		Sr	Ba	Co	Ni	
1	SCT2_1000	0,63 g	-	0,58 g	-	0,23 g
2	BCT2_1000	-	0,78 g	0,58 g	-	0,23 g
3	2SNT2_1000	0,42 g	-	-	0,29 g	0,23 g
4	2BNT2_1000	-	0,52 g	-	0,29 g	0,23 g

Pripremljena je 10 %-tna otopina limunske kiseline (10 g limunske kiseline u 100 mL deionizirane vode). U tako svježe pripravljenu otopinu limunske kiseline dodani su reaktanti prema **tablici 4**. Novonastala otopina mijenjala je boju ovisno u dodanom reaktantu prijelaznog metala. Otopine koje sadrže kobalt su obojene crveno, a zelenu boju poprimaju otopine niklove soli. Vrijednost pH svake otopine podešana je na  $\text{pH} = 5,00 \pm 0,05$ . Prilikom podešavanja pH nije bilo značajnih promjena boja. Nakon podešavanja pH vrijednosti, otopine su stavljene 1 h u ultrazvučnu kupelj kako bi se reaktanti što uniformnije izmiješali u otopini. Sinteza se odvijala na magnetskoj miješalici s grijačem. Otopine su se uparavale pri temperaturi od oko 95 °C. Kako je otopina više isparavala, tako je smjesa postajala viskozija i tamnija. Kada je dobivena crna viskozna smjesa, uzorak je prebačen u sušionik, te sušen na 120 °C minimalno 24 h. Nakon sušenja, uzorak je usitnjen u tarioniku, te pripremljen za kalcinaciju.



**Slika 20.** Sinteza  $A_2BTeO_6$ .

Kemijske jednadžbe reakcija prilikom sinteze spojeva prikazane su **jednadžbama (9) – (12).**



#### 4.4. Kalcinacija

Kalcinacija se odvijala u dva koraka. Prvi je korak služio raspadu citratnih ostataka, a drugi formiranju perovskitne strukture. Kod ovakvih sintetskih metoda potrebno je postupno vršiti kalcinaciju kako bi se ioni posložili pravilno u kristalnu rešetku perovskitne strukture.

##### 4.4.1. Kalcinacija spojeva na 600 °C

Pripremljeni uzorci su prebačeni u porculanske posude, postavljeni u peć te zagrijavani 5 h do 600 °C (2 °C / min), zatim su držani 8 h na 600 °C. Uzorci su se hladili unutar peći do sobne temperature.



**Slika 21.** Uzorci 1 (gore lijevo), 2 (gore desno), 3 (dolje lijevo) i 4 (dolje desno) nakon prvog koraka kalcinacije.

#### 4.4.2. Kalcinacija spojeva na 1000 °C

U drugom koraku kalcinacije uzorci su zagrijavani 8 h i 20 min do 1000 °C (2 °C / min) i držani 12 h na 1000 °C (vrijeme stabilizacije). Svi uzorci su se hladili u peći do sobne temperature. Promjene boja nakon prvog koraka kalcinacije, kao i nakon drugog (**Slika 22.**) koraka prikazane su u **tablici 5.** radi preglednosti.



**Slika 22.** Uzorci 1 (gore lijevo), 2 (gore desno), 3 (dolje lijevo) i 4 (dolje desno) nakon drugog koraka kalcinacije.

**Tablica 5.** Boje uzoraka nakon različitih temperatura kalcinacije i konačne mase uzoraka.

Br.	SPOJ	OZNAKA	BOJA			MASA UZORKA / g
			120 °C	600 °C	1000 °C	
1	$\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{TeO}_9$	SCT2_1000	crna	tamnosiva	tamnosiva	0,55
2	$\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{TeO}_9$	BCT2_1000	crna	tamnosmeđa	tamnosmeđa	0,61
3	$\text{Sr}_2\text{NiTeO}_6$	2SNT2_1000	crna	siva	bež	0,33
4	$\text{Sr}_2\text{NiTeO}_6$	2BNT2_1000	crna	bež	svijetložuta	0,18

#### 4.5. Eksperimentalno istraživanje sintetiziranih spojeva

#### 4.5.1. Rentgenska difrakcija na prahu (PXRD)

Uzorci su, nakon drugog (konačnog) koraka kalcinacije, okarakterizirani rentgenskom difrakcijom na prahu. Time se odredio točan sastav i struktura uzoraka. Rentgenska difrakcija se provodila na uređaju Panalytical X'Pert PRO diffractometer (**Slika 23.**). Praškasti uzorak se postavi na silikonski nosač koji se postavlja u uređaj. Prikupljeni podaci se analiziraju u računalnom programu Highscore Plus. Rentgenska difrakcija na prahu provedena je na Institutu za fizikalnu kemiju Justus Liebig Sveučilišta u Giessenu u Njemačkoj.



**Slika 23.** *Instrument korišten za rentgensku difrakciju na prahu.*

#### 4.5.2. Infracrvena spektroskopija (FT-IR)

Snimljeni su IR spektri za uzorke nakon prvog i nakon drugog koraka kalcinacije na spektrofotometru Shimadzu FTIR 8400S (**Slika 24.**) u valnom području od 400 do 4000

$\text{cm}^{-1}$  s rezolucijom od  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Uzorci su snimani DRIFT tehnikom (eng. *Diffuse reflectance infrared Fourier transform*). Podaci su prikupljeni i analizirani u računalnom programu IR Solution 1.30 na Odjelu za kemiju u Osijeku.

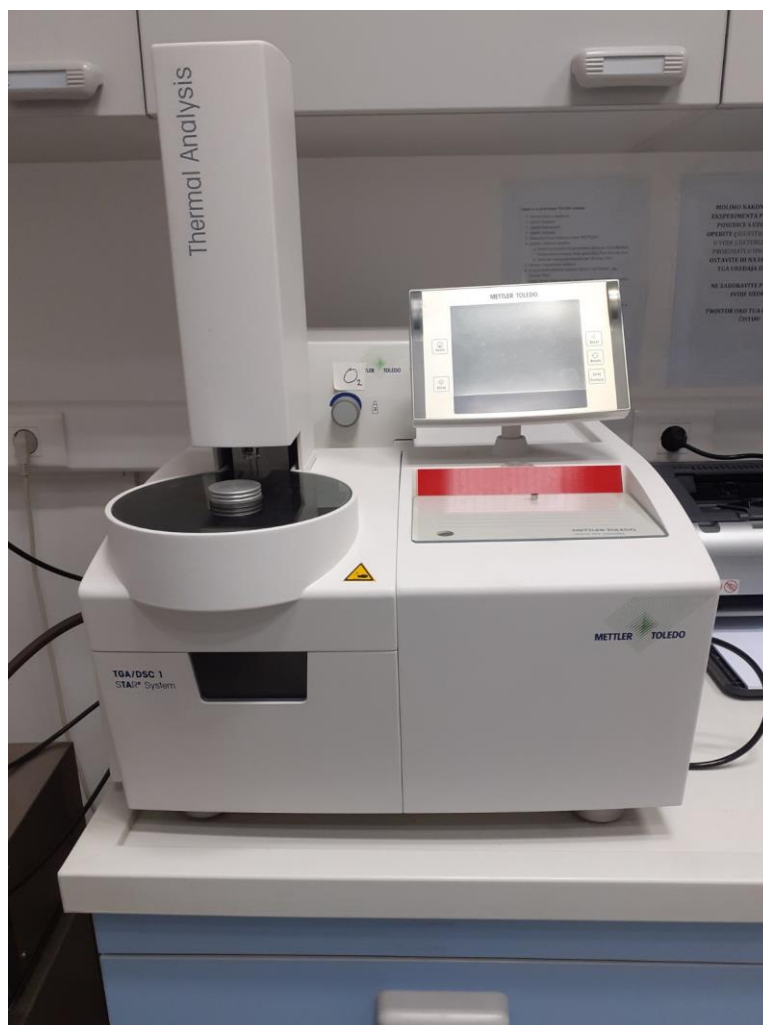


**Slika 24.** Uređaj za IR spektroskopiju.

#### 4.5.3. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termogravimetrijskom analizom analizirani su uzorci nakon prvog koraka kalcinacije. Analiza se provodila na TGA-DSC uređaju Mettler Toledo System 1 (**Slika 25.**). U prethodno izvaganu posudicu od glinice ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $70 \mu\text{L}$ ) stavljeno je 30 – 35 mg uzorka. Analizirano je u atmosferi kisika s brzinom protoka od  $200 \text{ mL/min}$  i brzinom zagrijavanja  $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$  od 30 do  $1050 \text{ }^\circ\text{C}$  za sve uzorke. Podaci su se prikupili i analizirali u računalnom programu Star Evaluation Software 16.10 na Odjelu za kemiju u Osijeku.

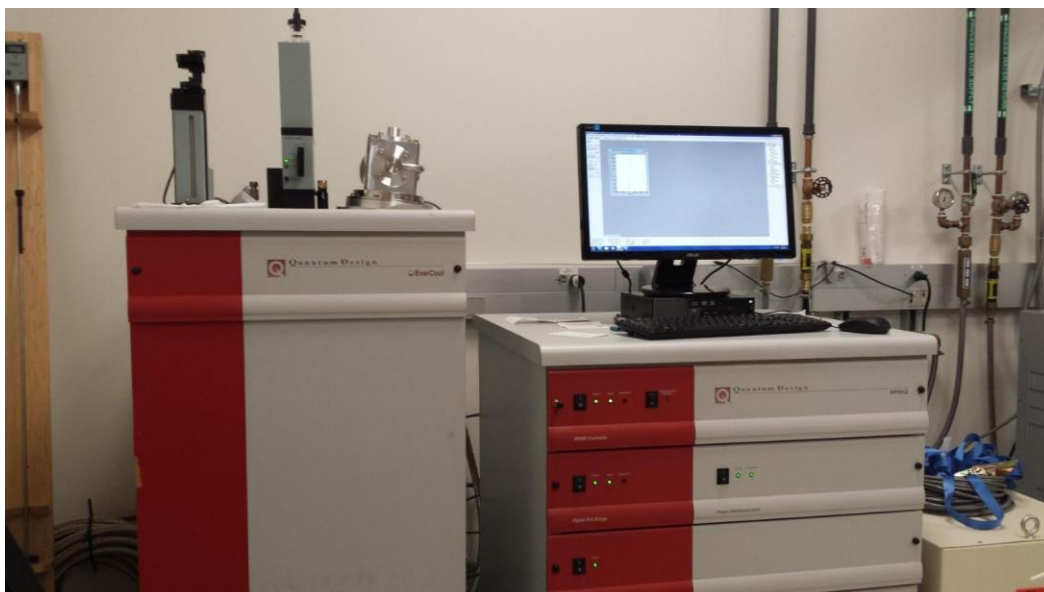




**Slika 25.** Uređaj za termogravimetrijsku analizu.

#### **4.5.4. Magnetska mjerenja**

Magnetska mjerenja praškastih uzoraka 2SNT2\_1000 i 2BNT2\_1000 postavljenih u polimernu kapsulu provedena su na Quantum Design MPMS-XL-5 SQUID magnetometru (**Slika 26.**). Magnetska susceptibilnost mjerena je u temperaturnom rasponu od 2 – 300 K uz primjenu vanjskih magnetskih polja iznosa 100 i 1000 Oe (FC). Dobivene su vrijednosti grafički obrađene u programu OriginPro 8.5. Sva su mjerenja provedena na Institutu za matematiku, fiziku i mehaniku Sveučilišta u Ljubljani.



**Slika 26.** Magnetometar na kojem su izvršena magnetska mjerenja.

#### 4.5.5. Ciklička voltametrija (CV)

Mjerenja su se provodila na potenciostatu/galvanostatu PalmSens (**Slika 27.**) i uporabom računalnog programa PStTrace 4.2. na Odjelu za kemiju u Osijeku. Korištena je troelektrodna elektrokemijska ćelija. Elektroda od staklastog ugljika (geometrijska površina  $0,071 \text{ cm}^2$ ) korištena je kao radna elektroda, Ag/AgCl (s unutrašnjim elektrolitom  $3 \text{ M NaCl}$ ) korištena je kao referentna elektroda, a platinska žica kao protuelektroda. Radna elektroda je prije svakog mjerenja polirana suspenzijom  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (veličina čestica  $0,05\mu\text{m}$ ). Brzina polarizacije elektrode kod cikličke voltametrije iznosila je  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .

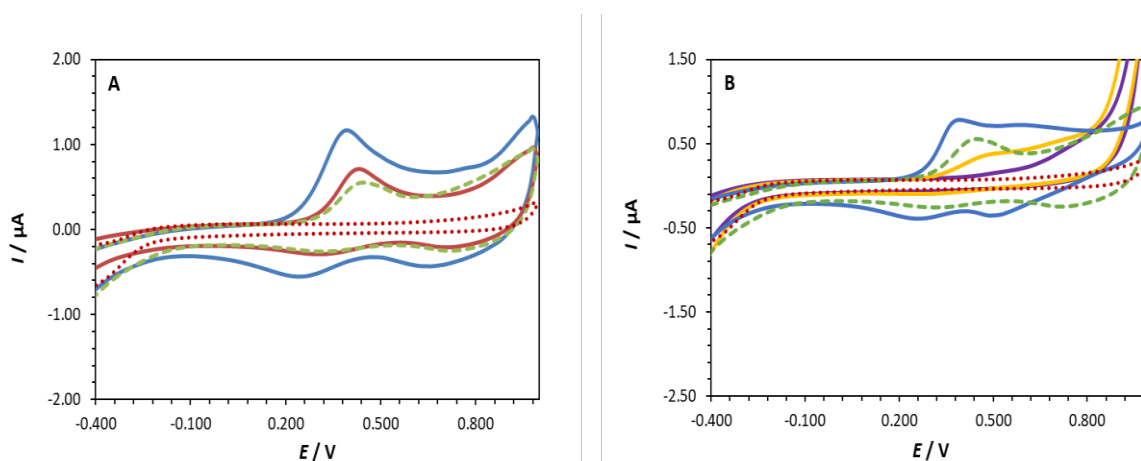


**Slika 27.** Potenciostat/galvanostat korišten za cikličku voltametriju.

## 5. REZULTATI I RASPRAVA

### 5.1. Ciklička voltametrija

Budući da se za sintezu trostrukih perovskita  $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{TeO}_9$  i  $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{TeO}_9$  koristio kobaltov(II) nitrat heksahidrat kao reaktant, a u konačnim spojevima kobaltov kation nalazi se u +3 oksidacijskom stanju, ispitana su oksido-redukcijska svojstva vodene otopine kobaltovog(II) nitrata heksahidrata bez i s dodatkom koncentrirane otopine amonijaka. Prema literaturi [34],  $\text{Co}^{2+}$  je stabilniji od  $\text{Co}^{3+}$  kada je otopljen u vodi kao kompleks  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , no dodatkom N-donornog liganda kao što je  $\text{NH}_3$  dolazi do izmjene liganada pa nastaje  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  koji je nestabilan. Stoga dolazi do oksidacije  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  u stabilniji  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  kompleks. Slično je ponašanje uočeno i kod sinteze  $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{WO}_9$  [35]. **Slika 28.** prikazuje cikličke voltamograme kobaltova(II) nitrata bez dodatka koncentrirane otopine amonijaka i s dodatkom koncentrirane otopine amonijaka u različitim omjerima. Oksidacijski strujni vrh (A1) pri potencijalu  $E_{p,a} = 0,44$  V se odnosi na oksidaciju  $\text{Co}^{2+}$  u  $\text{Co}^{3+}$ . Uočeni redukcijski strujni vrh (K1) pri potencijalu  $E_{p,a} = 0,40$  V odnosi se na redukciju  $\text{Co}^{3+}$  u  $\text{Co}^{2+}$ .



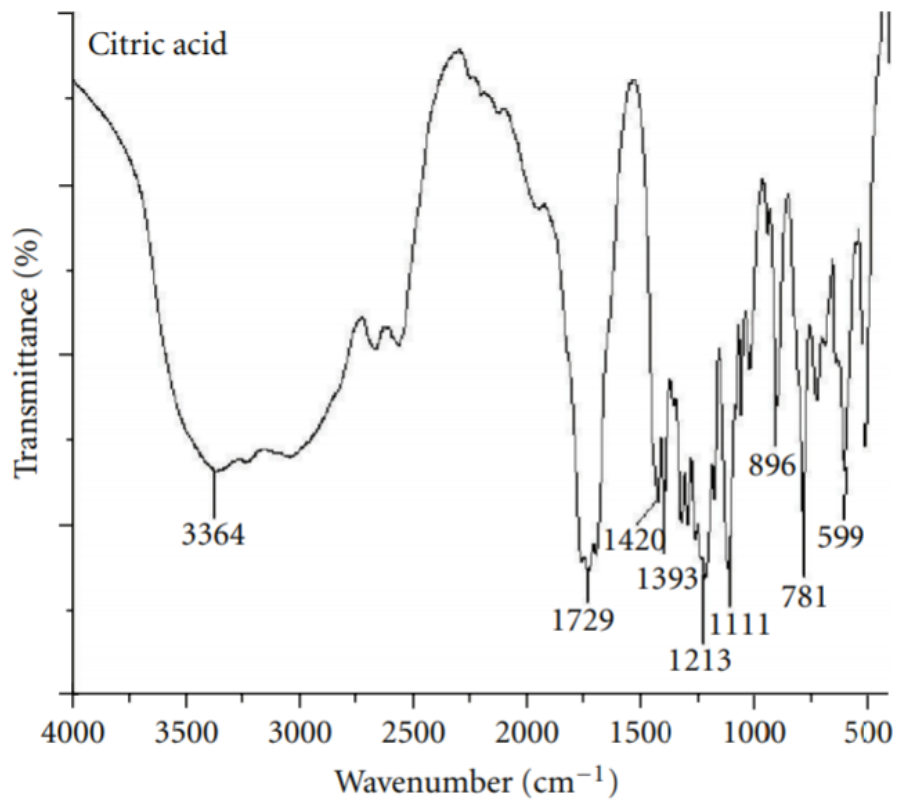
**Slika 28.** Ciklički voltamogrami slijepe probe (••••),  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  (—) ( $c = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ ,  $I_c = 0.1 \text{ M KNO}_3$ ) i: A)  $\text{Co}^{2+}$  u otopini amonijaka u omjeru 1:1 (—) i 1:2 (—); B)  $\text{Co}^{2+}$  u otopini amonijaka u omjeru 1:4 (—), 1:6 (—) i 1:8 (—). Brzina polarizacije elektrode 100 mV/s.

Budući da se u sintezi koristio amonijak kako bi stabilizirano  $\text{Co}^{3+}$  ion, ispitivana je i interakcija  $\text{Co}^{2+}$  iona sa amonijakom. Na **slici 28. A**  $\text{Co}^{2+}$  u otopini amonijaka u omjeru 1:1 ne pokazuje nikakvu interakciju jer je uočen jedan oksidacijski strujni vrh pri potencijalu  $E_{p,a} = 0,44$  V i jedan redukcijski strujni vrh pri potencijalu  $E_{p,a} = 0,40$  V. Pri ispitivanju  $\text{Co}^{2+}$  u otopini amonijaka u omjeru 1:2 (**Slika 28. A**) uočen je jedan oksidacijski strujni vrh pri potencijalu  $E_{p,a} = 0,39$  V i jedan redukcijski strujni vrh pri potencijalu  $E_{p,a} = 0,26$  V što može ukazivati na interakciju  $\text{Co}^{2+}$  iona i amonijaka tako da tvore kompleksni ion  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ .

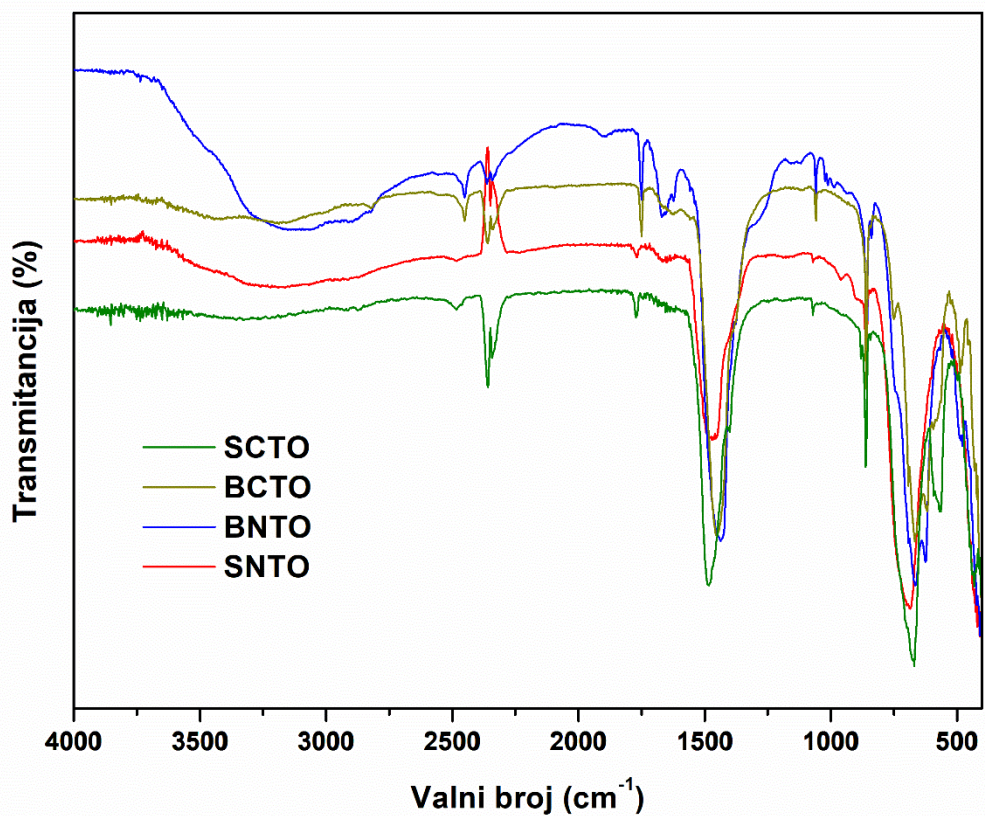
Pozitivni pomak oksidacijskog i redukcijskog strujnog vrha u usporedbi s nekompleksiranim  $\text{Co}^{2+}$  ionom nastavlja se i kod  $\text{Co}^{2+}$  u otopini amonijaka u omjeru 1:4 (**Slika 28. B**) dok se kod  $\text{Co}^{2+}$  u otopini amonijaka u omjeru 1:6 oksidacijski i redukcijski strujni vrhovi smanjili. Ispitivanjem  $\text{Co}^{2+}$  u otopini amonijaka u omjeru 1:8 ne uočava se niti jedan oksido/redukcijski strujni vrh što bi moglo ukazivati na stvaranje kompleksnog iona  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  u otopini u kojoj je  $\text{Co}^{3+}$  ion stabiliziran amonijakom [36].

## 5.2. IR spektroskopija

IR spektroskopija je provedena nakon oba koraka kalcinacije kako bi se pokazalo da se organska matrica (**Slika 29.**) doista raspada tijekom zagrijavanja. IR spektri nakon kalcinacija na 600 °C i 1000 °C prikazani su **slikama 30. i 31.**

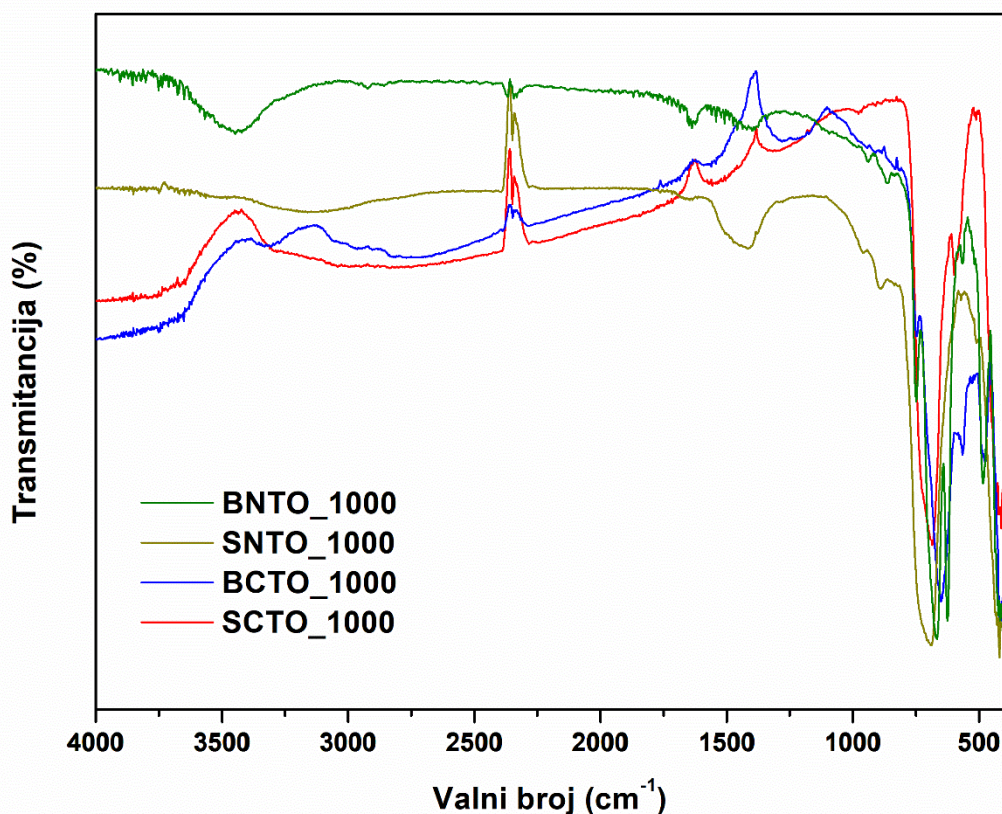


Slika 29. IR spektar limunske kiseline [37].



**Slika 30.** IR spektri nakon prvog koraka kalcinacije na 600 °C.

Zbog osjetljivosti uređaja, na IR spektru (**Slika 30.**), pretpostavlja se zaostajanje CO<sub>2</sub> iz zraka. Na oko 1500 cm<sup>-1</sup> su istežanja koja odgovaraju C=O vezama pa se pretpostavlja da nastaju karbonati tipa SrCO<sub>3</sub> i BaCO<sub>3</sub> [38], kao što je to bio slučaj kod Sr<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>WO<sub>9</sub> [35]. Istežanja koja nastaju ispod 1000 cm<sup>-1</sup> odgovaraju metal – kisik – metal vezama.



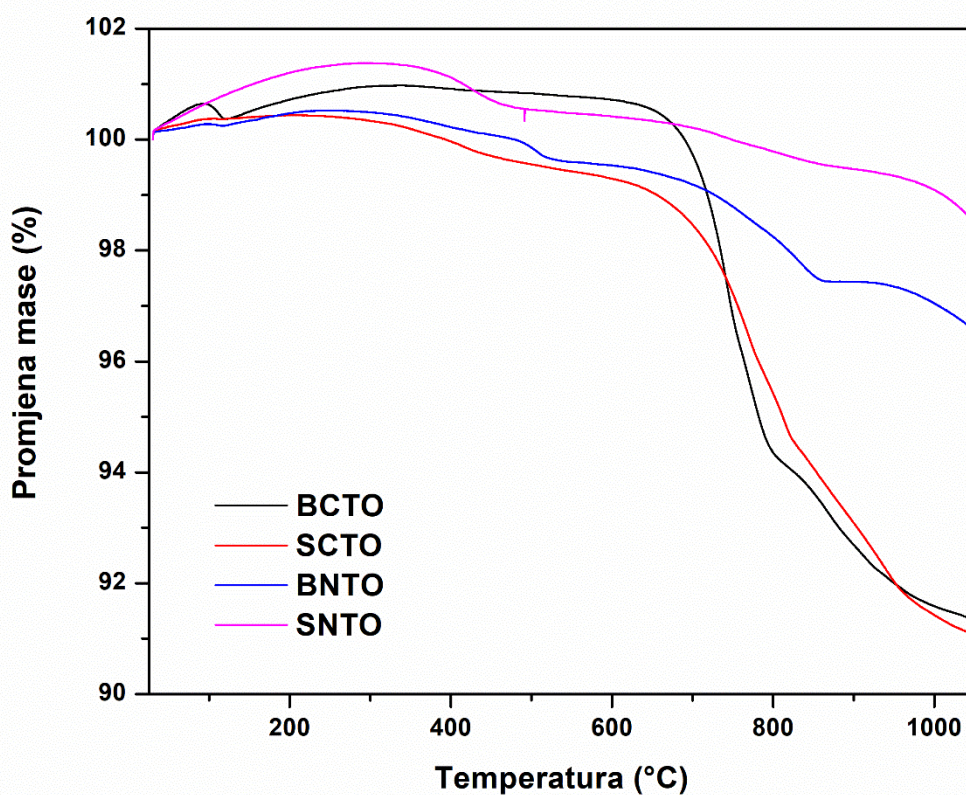
**Slika 31.** IR spektri nakon drugog koraka kalcinacije na 1000 °C.

Prema IR spektru može se zaključiti da istežanja veza uzoraka Ba<sub>2</sub>NiTeO<sub>6</sub> i Sr<sub>2</sub>NiTeO<sub>6</sub> u intervalu 3500 – 3000 cm<sup>-1</sup> odgovaraju O-H-O istežanjima. Moguće je da se voda adsorbirala na površinu uzorka. Nakon drugog koraka kalcinacije pri 1000 °C primjećuje se kako još uvijek ima istežanja oko 1500 cm<sup>-1</sup> što je u slučaju uzoraka na **slici 30.** pripisano nastanku metalnih karbonata. Ovo istežanje se također može opisati kao NO<sub>2</sub>

vibracija. Također, nakon drugog koraka kalcinacije izraženija su istezanja metal – kisik – metal [38].

### 5.3. TGA/DSC

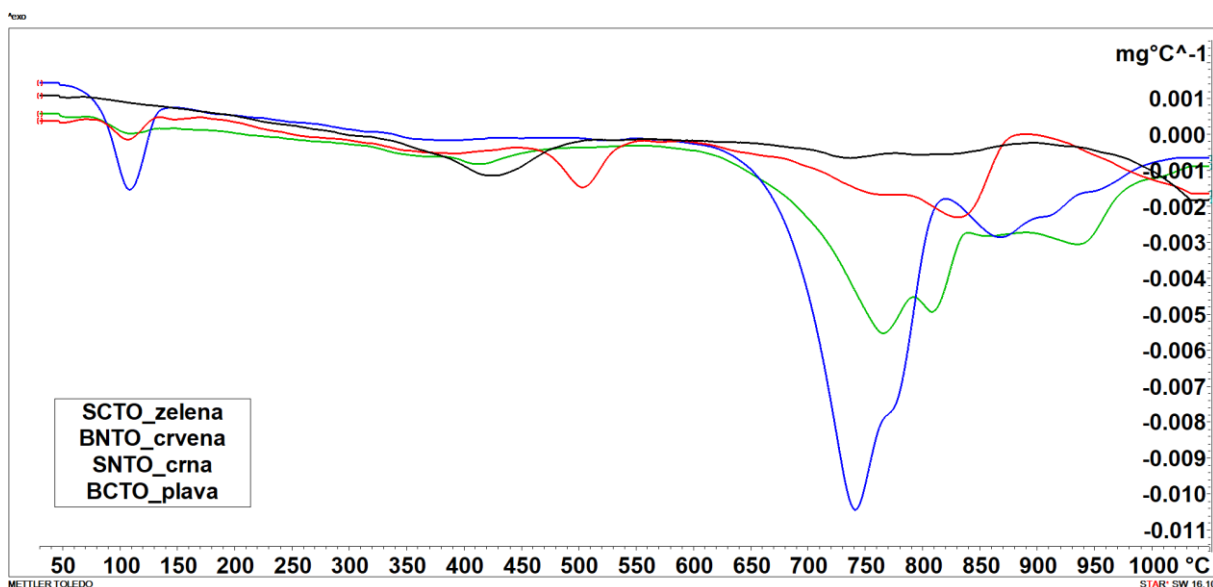
Termogravimetrijska analiza provedena je nakon prvog koraka kalcinacije na 600 °C s ciljem određivanja vrijednosti temperature druge kalcinacije proučavanjem termičkog ponašanja spojeva. Promjena masa svih uzoraka spojeva praćena je u temperaturnom rasponu od 30 – 1050 °C što je prikazano **slikom 32**. S ciljem točnijeg utvrđivanja temperature drugog koraka kalcinacije, vrijednosti masa u danom temperaturnom rasponu obrađene su diferencijalnom jednačbom prvog reda te su rezultati prikazani grafički DTG krivuljom (eng. *Differential thermogravimetric curve*) na **slici 33**.



**Slika 32.** Ovisnost promjene mase o temperaturi za sintetizirane uzorke.



Iz grafa (**Slika 32.**) može se primijetiti da su najveće promjene masa nakon 750 °C. Opaža se kako spojevi s niklom imaju male promjene, do 3 % dok spojevi koji sadrže kobalt imaju promjene mase čak do 9 % unutar mjerenog temperaturnog raspona.



**Slika 33.** DTG krivulje sintetiziranih spojeva.

Iz DTG krivulja (**Slika 33.**) može se uočiti kako najmanje promjene nastaju na oko 1000 °C zbog čega je temperatura drugog koraka kalcinacije iznosila 1000 °C za sve sintetizirane spojeve.

## 5.4. PXRD

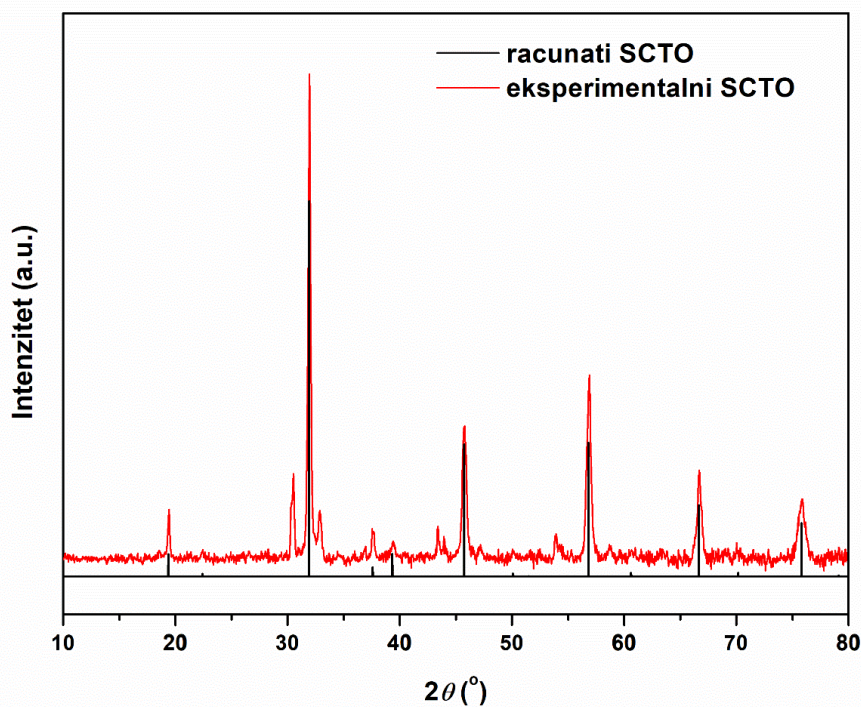
Rentgenski difraktogrami prahova sintetiziranih spojeva obrađeni su u programu OriginPro 8.5 te su prikazani **slikama 34., 36., 38. i 40.** Fazni sastav im je određen semikvantitativno u programu Highscore Plus te je prikazan u **tablici 6.** Teorijski difraktogrami su računati iz .cif (eng. *Crystallographic information file*) datoteka [39-41] pomoću programa Fullprof [42], te su im strukture prikazane pomoću programa VESTA 3 [43] (**Slike 35., 37., 39. i 41.**). Prosječna veličina kristalita određena je pomoću online kalkulatora InstaNano [44], a

FWHM (eng. *Full width at half maximum*) parametri i položaji određeni su pomoću programa OriginPro 8.5, te su rezultati sažeti u **tablici 6**.

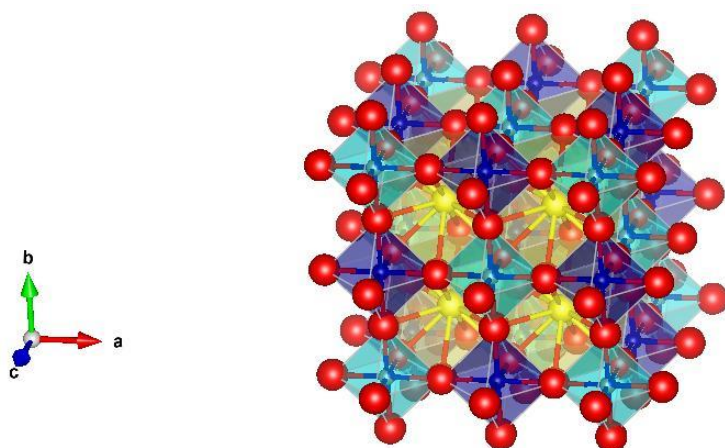
**Tablica 6.** Fazni sastav i prosječna veličina kristalita.

Oznaka	Ciljani spoj	Primjese	Prosječna veličina kristalita (nm)
SCTO	$\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{TeO}_9$	$\text{SrCo}_{0.83}\text{O}_{2.5}$ + nešto nepoznatih primjesa	31.1
BCTO	$\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{TeO}_9$	$\text{Ba}_2\text{CoTeO}_6$ + nešto nepoznatih primjesa	26.3
SNT0	$\text{Sr}_2\text{NiTeO}_6$	$\text{SrO}$ + nešto nepoznatih primjesa	28.8
BNT0	$\text{Ba}_2\text{NiTeO}_6$	-	41.8

#### 5.4.1. $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{TeO}_9$



**Slika 34.** Usporedba eksperimentalnog i literarnog difraktograma  $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{TeO}_9$ .



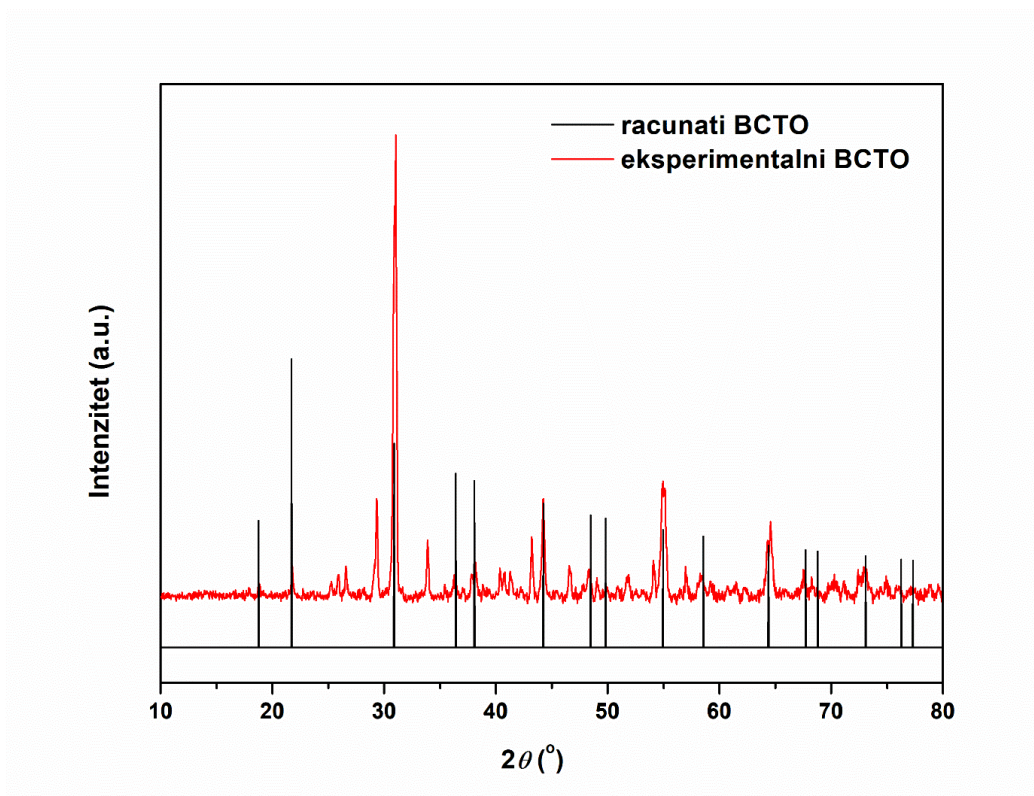
**Slika 35.** *Struktura  $Sr_3Co_2TeO_9$ .*

Usporedbom eksperimentalnog i teorijskog difraktograma  $Sr_3Co_2TeO_9$  (**Slika 34.**), vidljivo je koji se točno maksimumi eksperimentalnog difraktograma poklapaju s teorijskim te dokazuju prisutnost ciljanog spoja u uzorku. Ostali maksimumi prisutni u eksperimentalnom difraktogramu odgovaraju prisutnim primjesama.

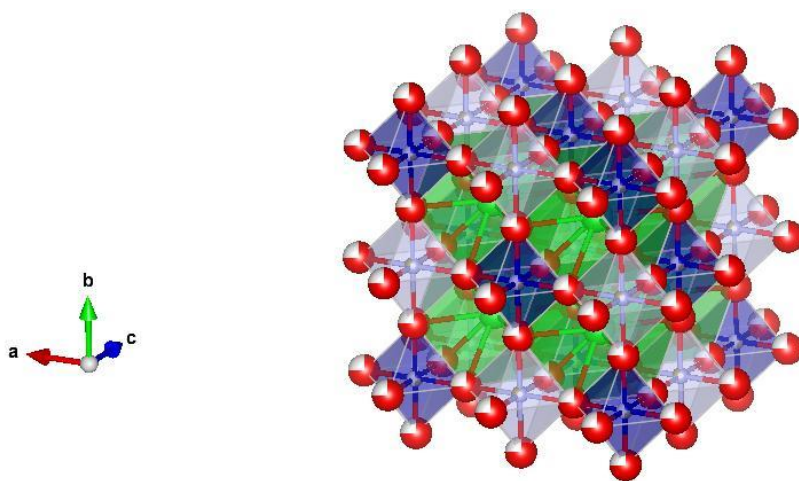
U strukturi  $Sr_3Co_2TeO_9$  (**Slika 35.**) stroncij je prikazan žutom bojom, kobalt plavom, telurij sivom, a kisik crvenom.

$Sr_3Co_2TeO_9$  pripada  $Fm-3m$  prostornoj grupi, a kristalizira u kubičnom kristalnom sustavu [41]. U **tablici 7.** prikazan je njegov faktor tolerancije koji je  $t \neq 1$ . To je pokazatelj da faktor tolerancije nije pouzdan pokazatelj hoće li nastati kubična struktura ili neka struktura kristalnog sustava niže simetrije.

#### 5.4.2. $Ba_3Co_2TeO_9$



**Slika 36.** Usporedba eksperimentalnog i literaturnog difraktograma  $Ba_3Co_2TeO_9$ .



**Slika 37.** Struktura  $Ba_3Co_2TeO_9$ .

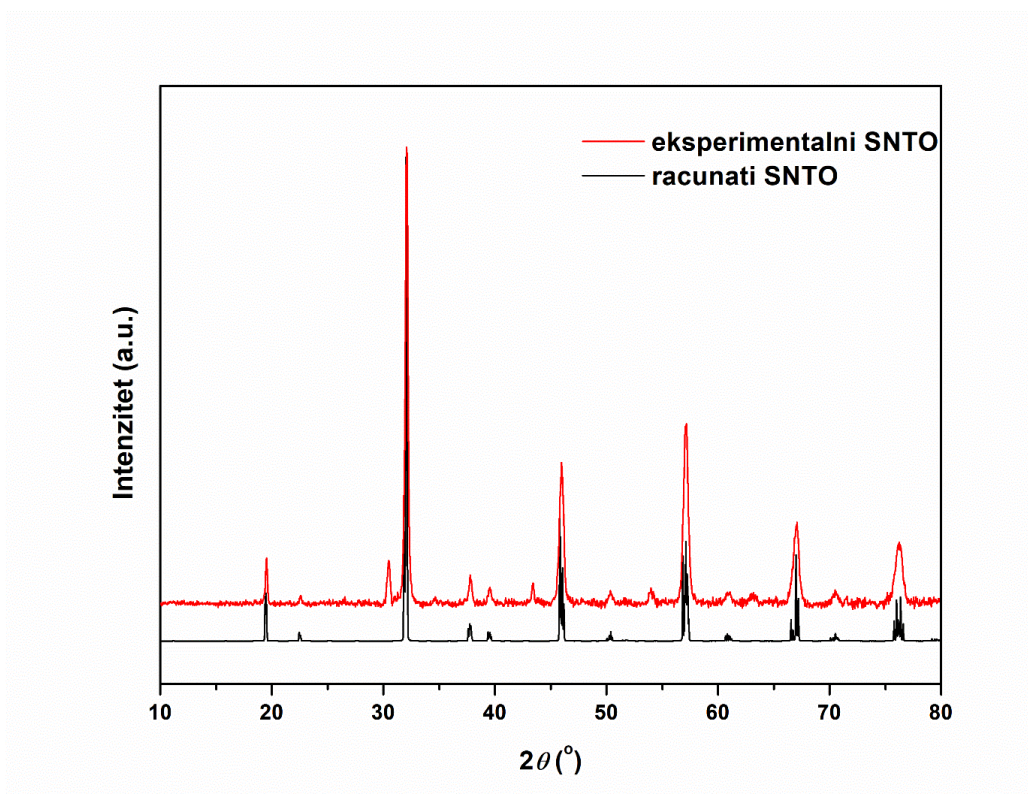
Kao i kod  $Sr_3Co_2TeO_9$ , usporedbom eksperimentalnog i teorijskog difraktograma  $Ba_3Co_2TeO_9$  uočena su odstupanja koja su posljedica prisutnosti primjesa u uzorku.

Na **slici 37.** prikazana je struktura  $Ba_3Co_2TeO_9$  koju su prethodno pripravili Harari i suradnici [41], gdje je barij obojen zeleno, kobalt1 tamnoplavo, kobalt2 svijetloplavo,

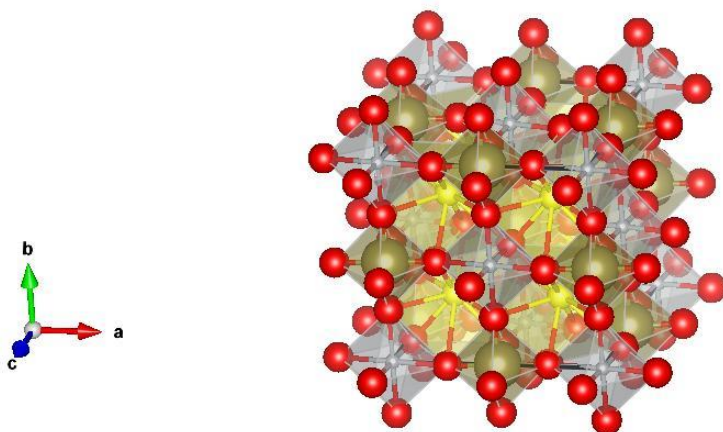
telurij smeđe, a kisik crveno. Kobalt i telurij se izmjenjuju na istim položajima, ali ne u istom postotku. Izmjenjuju se u omjeru Co:Te = 2:1. Također, kod kisika je vidljiva četvrtina bijele boje jer je 25 % položaja na kojem se nalazi kisik nepopunjen, što je prethodno istraženo [41].

Ba<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>TeO<sub>9</sub> pripada *Fm-3m* prostornoj grupi, a kristalizira u kubičnom kristalnom sustavu [41]. Faktor tolerancije, kao i Sr<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>TeO<sub>9</sub>,  $t \neq 1$ , no kristalit kristalizira u kubičnom kristalnom sustavu.

#### 5.4.3. Sr<sub>2</sub>NiTeO<sub>6</sub>



**Slika 38.** Usporedba eksperimentalnog i literarnog difraktograma Sr<sub>2</sub>NiTeO<sub>6</sub>.



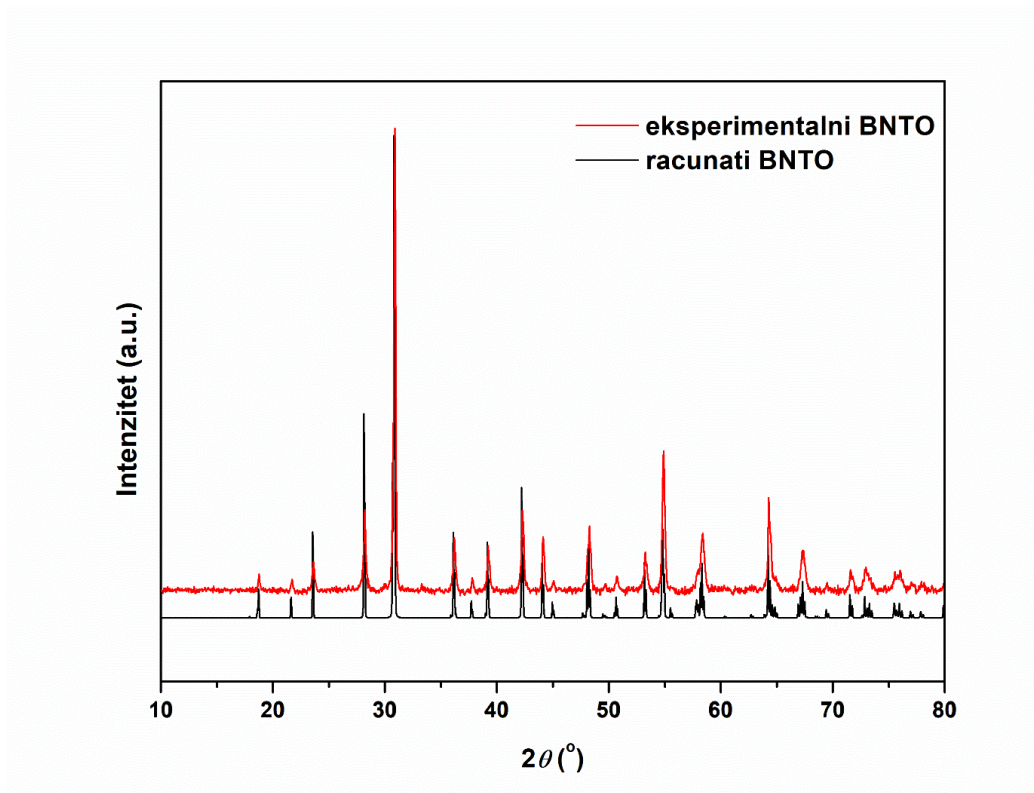
**Slika 39.** *Struktura  $Sr_2NiTeO_6$ .*

Usporedbom eksperimentalnog i literaturnog difraktograma  $Sr_2NiTeO_6$  uočena su odstupanja koja su posljedica prisutstva primjesa, no položaji većine maksimuma u eksperimentalnom difraktogramu se poklapaju s teorijskim difraktogramom.

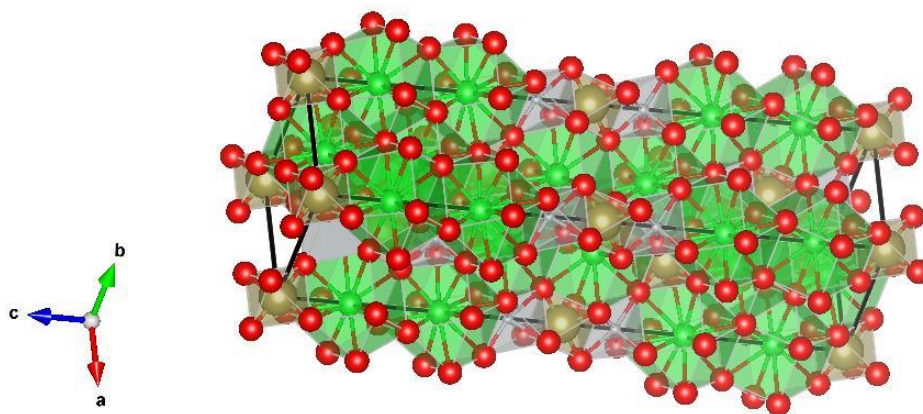
U prikazanoj strukturi na **slici 39.** stroncij je prikazan žutom bojom, nikal sivom, telurij smeđom, a kisik crvenom. Poliedri u strukturi su distorzirani kako bi energija kristalne rešetke bila minimalna.

$Sr_2NiTeO_6$  pripada  $C2/m$  prostornoj grupi, a kristalizira u monoklinskom kristalnom sustavu [40].

#### 5.4.4. $Ba_2NiTeO_6$



**Slika 40.** Usporedba eksperimentalnog i literaturnog difraktograma  $Ba_2NiTeO_6$ .



**Slika 41.** Struktura  $Ba_2NiTeO_6$ .

$Ba_2NiTeO_6$  ne sadrži primjese, on je fazno čisti spoj te zbog toga usporedbom eksperimentalnog i literaturnog difraktograma  $Ba_2NiTeO_6$  nisu uočene razlike.

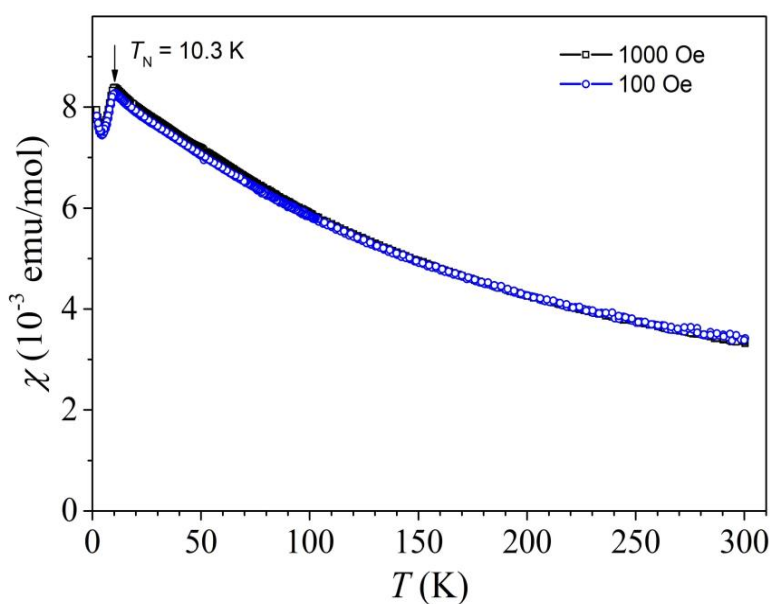
U prikazanoj strukturi (**Slika 41.**) barij je obojen zeleno, nikal sivo, telurij sivo dok je kisik crvene boje. 3D mreža  $Ni_2TeO_{12}$  trimera (sivo) međusobno su povezani  $TeO_6$  oktaedrima

(smeđe) preko jedne plohe. U prazninama između tih trimera nalaze se 2 sloja  $\text{Ba}^{2+}$  iona [39].

$\text{Ba}_2\text{NiTeO}_6$  pripada  $R-3m$  prostornoj grupi, kristalizira u trigonskom kristalnom sustavu [39].

### 5.5. Magnetska mjerenja

Budući da je  $\text{Ba}_2\text{NiTeO}_6$  dobiven kao fazno čist spoj, a u  $\text{Sr}_2\text{NiTeO}_6$  uzorku nisu identificirane magnetski aktivne primjese, dobivenim spojevima je izmjerena magnetska susceptibilnost u dva različita vanjska magnetska polja (100 i 1000 Oe) u temperaturnom rasponu od 2 – 300 K s ciljem utvrđivanja magnetskih svojstava i temperatura prijelaza. Dobiveni su rezultati prikazani **slikama 42.** i **43.**

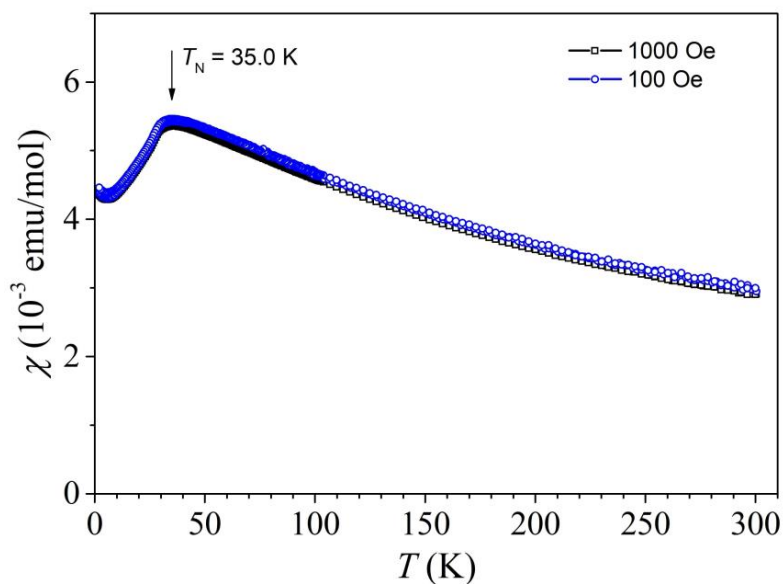


**Slika 42.** Ovisnost magnetske susceptibilnosti pri 100 i 1000 Oe o temperaturi za  $\text{Ba}_2\text{NiTeO}_6$ .

Oblik krivulje magnetske susceptibilnosti u ovisnosti o temperaturi upućuje na to da je sintetizirani spoj  $\text{Ba}_2\text{NiTeO}_6$  antiferomagnetičan [17]. Néelova temperatura ( $T_N$ ) iznosi



10.3 K, iznad koje spoj prelazi u paramagnetsko stanje. Ova je vrijednost viša od prethodno objavljene vrijednosti za ovaj spoj [45, 46] koja je iznosila 8.6 K.



**Slika 43.** Ovisnost magnetske susceptibilnosti pri 100 i 1000 Oe o temperaturi za  $Sr_2NiTeO_6$ .

Slično kao i kod  $Ba_2NiTeO_6$ ,  $Sr_2NiTeO_6$  je također antiferomagnetičan. Njegova Néelova temperatura iznosi 35 K što se slaže s prethodno objavljenom vrijednošću za ovaj spoj [40].

## 5.6. Rasprava

### 5.6.1. Faktor tolerancije

Prema **jednadžbi (1)** izračunati su faktori tolerancije za pojedinačne spojeve te su vrijednosti prikazane u **tablici 7**.

**Tablica 7.** Vrijednosti faktora tolerancije za pripadajuće spojeve.

SPOJ	FAKTOR TOLERANCIJE
$\text{Sr}_2\text{NiTeO}_6$	0,9889
$\text{Ba}_2\text{NiTeO}_6$	1,0491
$\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{TeO}_9$	1,0083
$\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{TeO}_9$	1,0697

### 5.6.2. Mehanizam citratne sol – gel sinteze

Kao kelirajući agens u citratnoj sol – gel sintezi koristi se limunska kiselina. To je troprotonska slaba kiselina s 3 karboksilne skupine koje mogu disociirati. Limunska kiselina je lako dostupan i jeftin reagens. U ovoj sintetskoj metodi metalne soli su otopljene u vodenoj otopini limunske kiseline. Otopina se zatim zagrijava sve dok ne nastane viskozna otopina ili gel. U mnogim se radovima koristi vodena otopina etilendiamina ili amonijaka kako bi se postigla optimalna pH vrijednost pri kojoj su karboksilne skupine limunske kiseline deprotonirane te se tako poboljšava vezanje metalnih kationa na citrat. Kako je limunska kiselina troprotonska kiselina, pH vrijednost otopine ima velik utjecaj na stabilnost i nastanak kompleksa metal – citrat. Takva metoda se najčešće koristi za sintezu metalnih oksida [1].

Disocijacija limunske kiseline odvija se u tri stupnja što je prikazano **jednadžbama (13) – (15)** te pripadajućim vrijednostima konstante ravnoteže disocijacije kiseline [1].



Do deprotoniranja, odnosno disocijacije dolazi kada je vrijednost  $pH = pK_a$ , a  $pK_a$  vrijednost se računa prema **jednadžbi (16)**:

$$pK_a = -\log K_a \quad (16)$$

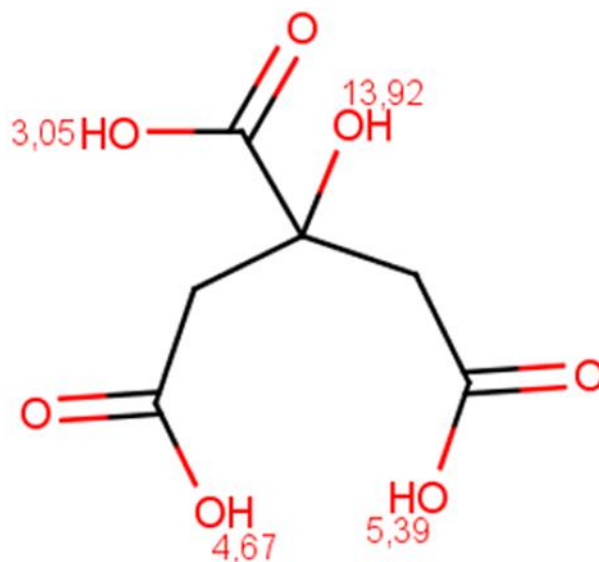
Pomoću **jednadžbe (16)** mogu se izračunati vrijednosti pH pri kojima će doći do deprotoniranja karboksilnih skupina limunske kiseline (**Jednadžbe (17) – (19)**):

$$pK_{a1} = pH_1 = 3,1487 \quad (17)$$

$$pK_{a2} = pH_2 = 4,7747 \quad (18)$$

$$pK_{a3} = pH_3 = 5,1938 \quad (19)$$

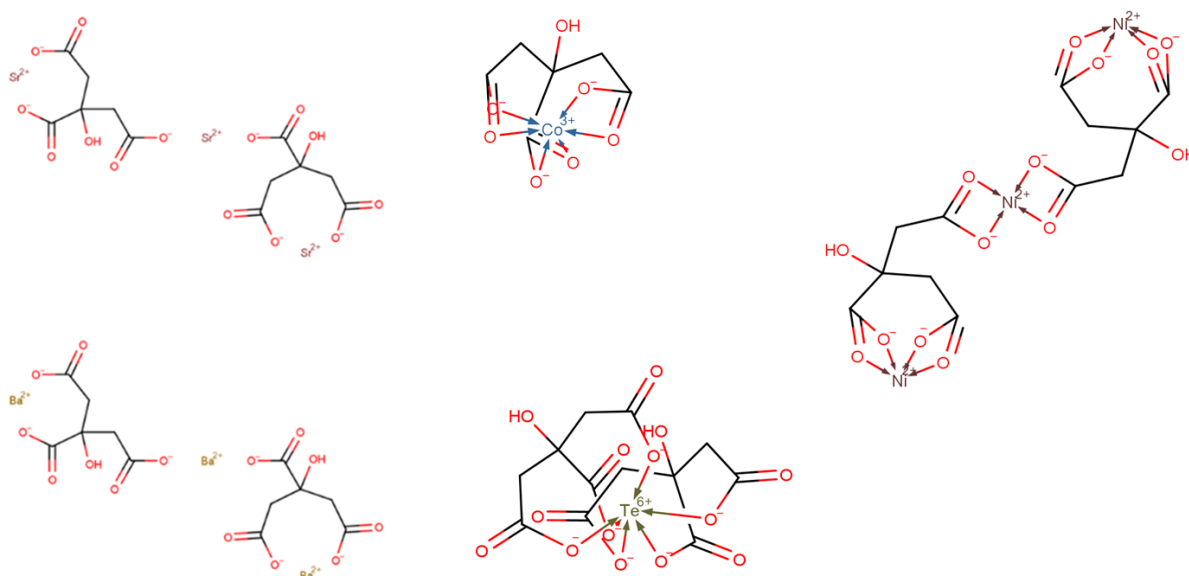
Struktura s pripadajućim  $pK_a$  vrijednostima karboksilnih skupina limunske kiseline, izračunatih pomoću programa Marvin Sketch [47] prikazana je na **slici 44**.



**Slika 44.** Limunska kiselina s pripadajućim  $pK_a$  vrijednostima karboksilnih skupina [47].

Važno je podesiti optimalnu pH vrijednost. Previsoka pH vrijednost dovest će do taloženja metalnih hidroksida. U tom slučaju konstanta ravnoteže hidrolize metalnih soli će biti pomaknuta prema nastanku metalnih hidroksida zbog povećane koncentracije  $\text{OH}^-$  iona u otopini. Ukoliko je preniska pH vrijednost neće doći do nastanka metal – citrat kompleksa jer će sve karboksilne skupine biti protonirane.

Otapanjem metalnih soli i namještanjem optimalne pH vrijednosti u otopini limunske kiseline, iz početne otopine stvaranjem metalnih citrata dolazi do nastanka sol stanja. Zagrijavanjem sola nastaje otopina koja podsjeća na gel te se zbog toga i naziva gelom. To je koncentrirana viskozna otopina metalnih citrata [1]. Strukture metalnih citrata stroncija, barija, kobalta(III), nikla(II) i telurija(VI) prikazane su na **slici 45**.



**Slika 45.** Strukture metalnih citrata stroncija, barija, kobalta(III), nikla(II) i telurija(VI) [47].

Sadržaj plinova nije analiziran te se ne može potvrdi koji se plinovi oslobađaju tijekom reakcije. Zbog prisutnosti amonijevih iona (amonijev telurat i koncentrirana otopina  $\text{NH}_3$  za podešavanje optimalne pH vrijednosti) može se pretpostaviti da se oslobađa amonijak i to prema karakterističnom mirisu amonijaka. Osim toga, pretpostavlja se da se oslobađaju i dušikovi oksidi zbog prisutnosti nitrata, te da nastaju ugljikov(IV) oksid i vodena para raspadom organske matrice (limunske kiseline).

### 5.6.3. Iskorištenje reakcija

Pomoću kemijskih jednadžbi reakcija (**Jednadžbe (9) – (12)**) moguće je izračunati iskorištenje dobivenih spojeva (**Tablica 8**). Prvo je potrebno odrediti limitirajući reaktant. Limitirajući reaktant je onaj koji ima najmanji broj molova (množina/količina tvari). U kemijskim reakcijama spojeva  $Sr_3Co_2TeO_9$  i  $Ba_3Co_2TeO_9$  limitirajući reaktant je  $(NH_4)_2TeO_4$ , dok je u preostale dvije kemijske reakcije,  $Sr_2NiTeO_6$  i  $Ba_2NiTeO_6$ , limitirajući reaktant  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ . Iz stehiometrijskih omjera množina izračunaju se teorijske mase produkata (**Jednadžbe (20) – (27)**) te nakon toga i iskorištenja reakcija (**Jednadžba (28)**).

$$n(Sr_3Co_2TeO_9) : n((NH_4)_2TeO_4) = 1:1 \quad (20)$$

$$\frac{m}{M}(Sr_3Co_2TeO_9) = \frac{m}{M}((NH_4)_2TeO_4) \quad (21)$$

$$m_T(Sr_3Co_2TeO_9) = \frac{m((NH_4)_2TeO_4) \cdot M(Sr_3Co_2TeO_9)}{M((NH_4)_2TeO_4)} \quad (22)$$

$$m_T(Ba_3Co_2TeO_9) = \frac{m((NH_4)_2TeO_4) \cdot M(Ba_3Co_2TeO_9)}{M((NH_4)_2TeO_4)} \quad (23)$$

$$n(Sr_2NiTeO_6) : n(Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O) = 1:1 \quad (24)$$

$$\frac{m}{M}(Sr_2NiTeO_6) = \frac{m}{M}(Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O) \quad (25)$$

$$m_T(Sr_2NiTeO_6) = \frac{m(Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O) \cdot M(Sr_2NiTeO_6)}{M(Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)} \quad (26)$$

$$m_T(Ba_2NiTeO_6) = \frac{m(Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O) \cdot M(Ba_2NiTeO_6)}{M(Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)} \quad (27)$$

$$\% \text{ iskorištenja} = \frac{m_E}{m_T} \cdot 100 \% \quad (28)$$

**Tablica 8.** Vrijednosti masa i molarnih masa limitirajućih reaktanata i produkata te iskorištenja produkata.

REAGENS	MOLARNA MASA/gmol <sup>-1</sup>	MASA/g		ISKORIŠTENJE/%
$(NH_4)_2TeO_4$	227,684	0,23		-
$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	290,806	0,29		-
$Sr_3Co_2TeO_9$	652,32	$m_T = 0,66$	$m_E = 0,55$	83,46
$Ba_3Co_2TeO_9$	801,36	$m_T = 0,81$	$m_E = 0,61$	75,35
$Sr_2NiTeO_6$	457,53	$m_T = 0,46$	$m_E = 0,33$	72,33
$Ba_2NiTeO_6$	556,89	$m_T = 0,55$	$m_E = 0,21$	37,81

## 6. ZAKLJUČAK

Sol – gel sintezom uspješno su sintetizirani uzorci nanometarskih veličina,  $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{TeO}_9$ ,  $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{TeO}_9$ ,  $\text{Sr}_2\text{NiTeO}_6$  te  $\text{Ba}_2\text{NiTeO}_6$ . Zbog kontrolirane nukleacije produkata, sol – gel sinteza osigurava malu veličinu kristalita. Smanjeno je i vrijeme reakcija u usporedbi s reakcijama u čvrstom stanju. Osim što je limunska kiselina dobar kelirajući agens u citratnoj metodi, ona je jeftin i lako dostupan reagens. Metoda je vrlo osjetljiva, ali jako praktična za izvođenje što joj daje prednost nad metodama u čvrstom stanju. Cikličkom voltametrijom dokazano je da  $\text{Co}^{2+}$  prelazi u  $\text{Co}^{3+}$  kada je koordiniran s N – donornim ligandom. IR spektroskopijom se dokazalo kako se organska matrica (limunska kiselina) raspada već nakon prvog koraka kalcinacije. Termogravimetrijska analiza služila je za određivanje drugog koraka kalcinacije i to tako da je temperatura drugog koraka kalcinacije bila ona temperatura pri kojoj je bilo najmanje promjena u masi u mjerenom temperaturnom rasponu. PXRD rezultati su pokazali da su dobivene nanočestice relativno visoke čistoće i kristaličnosti te malih dimenzija (28 – 42 nm). Rentgenskom strukturnom analizom dokazano je da je kristalna struktura  $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{TeO}_9$  kubična, kao i kristalna struktura  $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{TeO}_9$  dok je kristalna struktura  $\text{Sr}_2\text{NiTeO}_6$  monoklinska, a kristalna struktura  $\text{Ba}_2\text{NiTeO}_6$  trigonska. Također je dokazano i da su uz željene spojeve prisutne i primjese drugih složenih metalnih oksida. Magnetskim mjerenjem spojeva  $\text{Sr}_2\text{NiTeO}_6$  i  $\text{Ba}_2\text{NiTeO}_6$  dokazano je da posjeduju antiferomagnetska svojstva. Ovom metodom uzorci su dobiveni u visokom iskorištenju. Metodu je potrebno dodatno modificirati promjenom temperature kalcinacije kako bi se dobili fazno čisti spojevi. Za bolje razumijevanje uzročno – posljedičnih veza između svojstva i struktura sintetiziranih uzoraka potrebna su dodatna istraživanja.

## 7. LITERATURA

- [1] A. E., Hall S. R., Z. Schnepp, *The evolution of sol-gel chemistry as technique for materials synthesis*, Materials Horizon 3, 2016., 91.-112.
- [2] R. J. Tilley, *Perovskites: structure-property relationships*. John Wiley & Sons, 2016.
- [3] A. R. West, *Solid State Chemistry*, Wiley & Sons, New York, 2014
- [4] [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic\\_Chemistry/Modules\\_and\\_Webistes\\_\(Inorganic\\_Chemistry\)/Coordination\\_Chemistry/Structure\\_and\\_Nomenclature\\_of\\_Coordination\\_Compounds/Coordination\\_Numbers\\_and\\_Geometry/Jahn-Teller\\_Distortions](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Modules_and_Webistes_(Inorganic_Chemistry)/Coordination_Chemistry/Structure_and_Nomenclature_of_Coordination_Compounds/Coordination_Numbers_and_Geometry/Jahn-Teller_Distortions) (1.7.2020)
- [5] <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php> (17.7.2020.)
- [6] A. J. Moulson, J. M. Herbert, *Electroceramics: Materials, Properties, Application*, Wiley & Sons, Chichester, 2003.
- [7] S. L. Swartz, *Topics in Electronic Ceramics*, Transactions on Electrical Insulation, Vol. 25 No. 5, 1990., 935. – 987.
- [8] J. Park, D. H. Yoo, C. S. Kim, H. Yang, B. K. Moon, G. Jung, E. D. Jeong, K.S. Hong, Synthesis, *Structure and Dielectric Properties of BaTiO<sub>3</sub> Nanoparticles*, Journal of the Korean Physical Society, Vol. 49, 2006, 680. – 683.
- [9] <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=48174> (1.7.2020.)
- [10] [https://www.researchgate.net/figure/Color-online-The-crystal-structure-of-cubic-BaTiO-3-The-relative-atom-positions-of-Ba\\_fig5\\_234860075](https://www.researchgate.net/figure/Color-online-The-crystal-structure-of-cubic-BaTiO-3-The-relative-atom-positions-of-Ba_fig5_234860075) (23.08.2020.)
- [11] S. Vasala, M. Karppinen, *A<sub>2</sub>B' B "O<sub>6</sub> perovskites: a review*, Progress in solid state chemistry, 2015., 43(1-2), 1-36.
- [12] <https://www.cfps.mpg.de/2486283/Double-perovskites> (1.7.2020.)
- [13] <https://www.princeton.edu/~cavalab/tutorials/public/structures/perovskites.html> (1.7.2020.)
- [14] <https://wp.icmm.csic.es/matfuelcells/research-lines/metastable-oxides/double-perovskites/> (1.7.2020.)
- [15] W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, John Wiley & Sons, New York, 1976.
- [16] V. K. Wadhawan, *Ferroic Materials: A Primer*, Resonance 7 (7), 2002., 15.-25.
- [17] [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic\\_Chemistry/Book%3A\\_Introduction\\_to\\_Inorganic\\_Chemistry/06%3A\\_Metals\\_and\\_Alloys-](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Book%3A_Introduction_to_Inorganic_Chemistry/06%3A_Metals_and_Alloys-)



- \_Structure%2C\_Bonding%2C\_Electronic\_and\_Magnetic\_Properties/6.08%3A\_Fer  
ro-%2C\_Ferri-\_and\_Antiferromagnetism (30.7.2020.)
- [18] W. Erenstein, N. D. Mathur, J. F. Scott, *Multiferroic and Magnetoelectric Materials*, Nature Reviews 442, 2006., 759.-765.
- [19] M. Fiebig, T. Lottermoser, D. Meier, M. Trassin, *The evolution of multiferroics*, Nature Reviews: Materials 1, 2016., 1.-14.
- [20] C. T. Dinh, T. D. Nguyen, F. Kleitz, T. O. Do, *Shape – Controlled Synthesis of Metal Oxide Nanocrystals*, Controlled Nanofabrication: Advances and Applications, Jenny Stanford Publishing, Singapur, 2012.
- [21] R. Jenkins, R. L. Snyder, *Introduction to X-ray powder diffractometry*, (Vol. 138, pp. 1-202). New York: Wiley., 1996.
- [22] <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=15634> (25.6.2020.)
- [23] <https://glossary.periodni.com/rjecnik.php?hr=elektromagnetski+spektar>  
(25.6.2020.)
- [24] Z. Popović, *Infracrvena spektroskopija*, skripta, Zavod za opću i anorgansku kemiju Prirodoslovno – matematičkog fakulteta, Zagreb, 1999.
- [25] I. Škorić, *Molekulska spektroskopija*, nastavni tekst, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb
- [26] <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/mm/104907?lang=en&region=HR>  
(4.8.2020.)
- [27] M. E. Brown, *Introduction to Thermal Analysis*, Kluwer Academic, New York, 2004, 13. – 89.
- [28] <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/Solids/Squid.html> (26.6.2020)
- [29] [https://www.researchgate.net/figure/Scheme-of-a-SQUID-magnetometer\\_fig2\\_270104291](https://www.researchgate.net/figure/Scheme-of-a-SQUID-magnetometer_fig2_270104291) (18.7.2020.)
- [30] <https://www.qdusa.com/support/parts.html> (18.7.2020)
- [31] I. Piljac, *Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode*, Media Print, Zagreb, 2010.
- [32] J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, Third Edition, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2006.
- [33] E. A. Gomaa, A. Negm, R. M. Abu – Qarn, *Cyclic voltammetry study of the electrochemical behavior of vanadyl sulfate in absence and presence of antibiotic*, Measurement, 2018., DOI: <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2018.05.046>

- [34] J. B. Russel, *General Chemistry*, 2nd edition, McGraw-Hill: New York, USA, 1992.
- [35] J. Bijelić, A. Stanković, M. Medvidović - Kosanović, B. Marković, P. Cop, Y. Sun, S. Hajra, M. Sahu, J. Vukmirović, D. Marković, A. Kukovecz, Z. Jaglicic, B. M. Smarsly, I. Đerđ, *Rational Sol – Gel – Based Synthesis Design and Magnetic, Dielectric and Optipal Properties Study of Nanocrystalline  $Sr_3Co_2WO_9$  Triple Perovskite*, The journal of physical chemistry, 2020., 124(23), 12794. – 12807. DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c02973
- [36] J. Xiaobo, M. C. Buzzeo, C. E. Banks, R. G. Compton, *Electrochemical Response of Cobalt(II) in the Presence of Ammonia*, *Electroanalysis* 18, 2006, No. 1, 44. – 52., DOI: 10.1002/elan.20050336
- [37] N. T. Thuy, D. L. Minh, *Size Effect on the Structural and Magnetic Properties of Nanosized Perovskite  $LaFeO_3$  Prepared by Different Methods*, Hindawi Publishing Corporation, 2012., Vol. 2012, Article ID 380306, DOI:10.1155/2012/380306
- [38] <http://www.chem.ucla.edu/~bacher/General/30BL/IR/ir.html> (23.08.2020.)
- [39] P. Köhl, U. Müller, D. Reinen,  *$Ba_2NiTeO_6$  - eine neue Verbindung in der Reihe der hexagonalen Perowskite*. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1972, 392 (2), 124. – 136. DOI: <https://doi.org/10.1002/zaac.19723920204>
- [40] D. Iwanaga, Y. Inaguma, M. Itoh, *Structure and magnetic properties of  $Sr_2NiAO_6$  ( $A = W, Te$ )*. *Mater. Res. Bull.* 2000, 35(3), 449. – 457. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0025-5408\(00\)00222-1](https://doi.org/10.1016/s0025-5408(00)00222-1)
- [41] D. Harari, P. Poix, J. C. Bernier, *Etude Structurale de Quatre Nouvelles Pérovskites au Cobalt*, *J. Solid State Chem.* 1974, 11(4), 330-339.
- [42] J. Rodriguez-Carvajal, *FULLPROF-A program for Rietveld Refinement*, Laboratoire Leon Brillouin, CEA-Saclay, France, 2000.
- [43] Momma, F. Izumi, *VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data*, *J. Appl. Crystallogr.*, 2011, 44, 1272. - 1276.
- [44] <https://www.instanano.com/2017/01/xrd-crystallite-size-calculator-scherrer-equation.html> (23.08.2020.)
- [45] I. Djerdj, J. Popović, S. Mal, T. Weller, M. Nuskol, Z. Jagličić, Ž. Skoko, D. Pajić, C. Suchomski, P. Voepel, R. Marschall, B. Kozlevčar, B. M. Smarsly, *Aqueous Sol–Gel Route toward Selected Quaternary Metal Oxides with Single and Double Perovskite-Type Structure Containing Tellurium*, *Cryst. Growth & Des.* 2016, 16 (5), 2535. – 2541. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b01558>.


- [46] S. Asai, M. Soda, K. Kasatani, T. Ono, M. Avdeev, T. Masuda, *Magnetic Ordering of the Buckled Honeycomb Lattice Antiferromagnet Ba<sub>2</sub>NiTeO<sub>6</sub>*. Phys. Rev. B, 2016, 93 (2), 024412. DOI: <https://doi.org/10.1103/physrevb.93.024412>
- [47] MarvinSketch.Ink (verzija 6.2.2, razvijena od ChemAxon, <http://www.chemaxon.com/products/marvin/marvinsketch/>, 2017.

## 8. ŽIVOTOPIS

### OSOBNJE INFORMACIJE

#### Sekulić Marina

 Braće Radić 21, 35423 Vrbje (Hrvatska)

 +358 915742210

 sekulicm96@gmail.com

Spol Žensko | Datum rođenja 12/10/1996 | Državljanstvo hrvatsko

### OSOBNI PROFIL

Prvostupnik izraženih komunikacijskih i organizacijskih vještina stečenih u kemiji, a sada u potrazi za karijerom.

### OBRAZOVANJE I OSPOSOBLJAVANJE

2018–danas

#### Diplomski sveučilišni studij kemije: istraživački smjer

Odjel za kemiju

Ulica Cara Handrijana 8/A, 31000 Osijek (Hrvatska)

<http://www.kemija.unios.hr/>

**Naslov diplomskog rada:** Sol-gel sinteza složenih metalnih oksida sa strukturama dvostrukih i trostrukih perovskita. (Mentor: prof. dr. sc. Igor Đerđ, komentor: doc. dr. sc. Anamarija Stanković, neposredni voditelji: Jelena Bijelić, mag. educ. chem., Dalibor Tatar, mag. Chem.)

2015–2018

#### Prediplomski sveučilišni studij kemije

Odjel za kemiju

Ulica cara Handrijana 8/A, 31000 Osijek (Hrvatska)

<http://www.kemija.unios.hr/>

**Naslov završnog rada:** Mehanokemijska sinteza kalcijevih oksalata (Mentor: prof. dr. sc. Igor Đerđ, neposredna voditeljica: dr. sc. Anamarija Stanković)

2011–2015

#### Farmaceutski tehničar

Srednja škola Pregrada

Stjepana Škrebline 2, 49218 Pregrada (Hrvatska)

<https://sspregrada.hr/>

**Naslov završnog rada:** Maslina - simbol mediterana. (Mentorica: Dubravka Frinčić, mag. pharm.)

### RADNO ISKUSTVO

22/12/2019–05/01/2020

#### Predsjednik biračkog odbora Vrbje

Državno izborno povjerenstvo (Hrvatska)

<https://www.izbori.hr/site/izbori-referendumi/izbori-za-predsjednika-republike-hrvatske/izbori-za-predsjednika-republike-hrvatske-2019-2137/2137>

Izbori za Predsjednika Republike Hrvatske

10/2019–01/2020

#### Demonstrator na Praktikumu anorganske kemije 2

Odjel za kemiju

Ulica Cara Handrijana 8/A, 31000 Osijek (Hrvatska)

<http://www.kemija.unios.hr/>

09/2019–03/2020

#### Prodavač/prodavačica

NLK d.o.o.  
 Slavonska avenija 24/A3, 10000 Zagreb (Hrvatska)  
 Rad u poslovnici NLK 14 - Nova Gradiška.

26/05/2019 **Zamjenik predsjednika biračkog odbora Vrbje**  
 Državno izborno povjerenstvo (Hrvatska)  
<https://www.izbori.hr/site/izbori-referendumi/izbori-clanova-u-europski-parlament-iz-republike-hrvatske/68>  
 Izbori članova u Europski parlament iz Republike Hrvatske

10/2018–01/2019 **Demonstrator na Praktikumumu anorganske kemije 2**  
 Odjel za kemiju,  
 Ulica cara Handrijana 8/A, 31000 Osijek (Hrvatska)  
<http://www.kemija.unios.hr/>

09/2018–10/2018 **Anketiranje kupaca**  
 IWD MARKET RESEARCH

07/2017–08/2017 **Rad u pogonu**  
 ATLANTIC MULTIPOWER d.o.o.  
 Industrijska ulica 15, 35400 Nova Gradiška (Hrvatska)

## OSOBNJE VJEŠTINE

Materinski jezik hrvatski

Strani jezici	RAZUMIJEVANJE		GOVOR		PISANJE
	Slušanje	Čitanje	Govorna interakcija	Govorna produkcija	
engleski	B1	B1	B1	B1	B1

Stupnjevi: A1 i A2: Početnik - B1 i B2: Samostalni korisnik - C1 i C2: Iskusni korisnik  
 Zajednički europski referentni okvir za jezike - Ljestvica za samoprocjenu

Komunikacijske vještine Dobre komunikacijske vještine stečene sudjelovanjem na studentskim konferencijama i kongresima te za vrijeme rada sa drugim studentimatijekom demonstrature.

Organizacijske / rukovoditeljske vještine

### AKTIVNOSTI

- 23. Smotra Sveučilišta J. J. Strossmayera u Osijeku 2019. godine
- Dani otvorenih vrata 28. i 29.5.2018.
- 21. Smotra Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku 8. i 9.12.2017

Vozačka dozvola B

## DODATNE INFORMACIJE

Znanstveni radovi Šafranko, Silvija; Goman, Dominik; Bolić, Filip; **Sekulić, Marina**; Stanković, Anamarija; Matijaković,

Nives; Erceg, Ina; Marković, Berislav: Mehanokemijska sinteza kalcijeva oksalata // *Kemija u industriji : časopis kemičara i tehnologa Hrvatske*, 67 (2018), 13; 73-83  
doi:10.15255/KUI.2018.021

## Konferencije

### KONFERENCIJE MEĐUNARODNOG KARAKTERA

#### International Sol-Gel Conference - Next Generation; St. Petersburg

Aqueous citrate sol-gel synthesis and characterization of double  $A_2Ni(Te,W)O_6$  and triple  $A_3(Fe, Co)_2(Te, W)O_9$  perovskites - **postersko priopćenje** (autori: Djerđ, Igor; Bijelić, Jelena; Stanković, Anamarija; Medvidović-Kosanović, Martina; **Sekulić, Marina**; Marković, Berislav; Cop, Pascal; Sun, Yu; Jagličić, Zvonko; Kukovecz, Akos et al.)

#### 1st International Students` GREEN Conference; Osijek

New methods for biomaterial preparation: Mechanochemical synthesis of calcium oxalate monohydrate – **postersko priopćenje** (autori: Šafranko, Silvija; Goman, Dominik; Bolić, Filip; **Sekulić, Marina**; Stanković, Anamarija; Matijaković, Nives; Marković, Berislav)

#### XII. SUSRET MLADIH KEMIJSKIH INŽENJERA; Zagreb, FKIT

Mehanokemijska sinteza kalcijevih oksalata - **postersko priopćenje** (autori: Šafranko, Silvija; Goman, Dominik; Bolić, Filip; **Sekulić, Marina**; Stanković, Anamarija; Buljan Meić, Iva; Marković, Berislav; Kralj, Damir)

### KONFERENCIJE DOMAĆEG KARAKTERA

#### 6. simpozij studenata kemičara; Zagreb, PMF

Modifikacija vodene sol-gel metode za sintezu trostrukih perovskita tipa  $Sr_3Co_2MO_9$  (M = W, Te, Mo) -**postersko priopćenje** (autori: **Sekulić, Marina**; Bijelić, Jelena; Stanković, Anamarija; Korica, Milenko; Samardžija, Mia; Medvidović-Kosanović, Martina; Cop, Pascal; Sun, Yu; Smarsly, Bernd; Đerđ, Igor)

#### 2nd Young Scientist Days; Osijek

An Aqueous Sol-Gel Synthesis of Double and Triple Perovskites with an  $A_2Ni(Te/W)O_6$  and  $A_3Co_2TeO_9$  Structure Type - **usmeno priopćenje** (autori: **Sekulić, Marina**; Bijelić, Jelena; Stanković, Anamarija; Medvidović-Kosanović, Martina; Cop, Pascal; Samrsly, Bernd; Đerđ, Igor)

#### 5. Simpozij Studenata kemičara; Zagreb, PMF

Sinteza kalcijeva oksalata monohidrata primjenom planetarnog kugličnog mlina – **usmeno priopćenje** (autori: **Sekulić, Marina**; Goman, Dominik; Bolić, Filip; Šafranko, Silvija; Stanković, Anamarija; Marković, Berislav; Đerđ, Igor)

## Priznanja i nagrade

Rektorova nagrada za akademsku godinu 2017./2018.