

Utjecaj povećanja konfiguracijske entropije na fizikalna svojstva odabranih složenih perovskita

Ivanković, Ana

Master's thesis / Diplomski rad

2022

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:182:362228>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-19**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

ODJEL ZA KEMIJU

DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ KEMIJE

Ana Ivanković

**UTJECAJ POVEĆANJA KONFIGURACIJSKE ENTROPIJE NA FIZIKALNA
SVOJSTVA ODABRANIH SLOŽENIH PEROVSKITA**

Diplomski rad

Osijek, 2022.

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

ODJEL ZA KEMIJU

DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ KEMIJE

Ana Ivanković

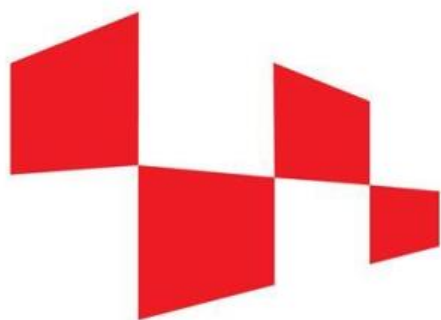
**UTJECAJ POVEĆANJA KONFIGURACIJSKE ENTROPIJE NA FIZIKALNA
SVOJSTVA ODABRANIH SLOŽENIH PEROVSKITA**

Diplomski rad

Mentor: Prof.dr.sc. Igor Đerđ

Neposredna voditeljica: dr.sc. Jelena Kojčinović

Osijek, 2022.



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 neposrednu voditeljicu dr. sc. Jelenu Kojčinović.

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Diplomski studij kemije

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

UTJECAJ POVEĆANJA KONFIGURACIJSKE ENTROPIJE NA FIZIKALNA SVOJSTVA ODABRANIH SLOŽENIH PEROVSKITA

Ana Ivanković

Mentor: Prof.dr.sc. Igor Đerđ

Neposredna voditeljica: dr.sc. Jelena Kojčinović

Sažetak

Modificiranom sol-gel sintezom pripremljeni su dvostruki perovskiti (Sr, Ba)₂B(W, Te)O₆. Cilj ovog rada je sintetizirati fazno čiste spojeve uvođenjem novih kationskih vrsta na B položaj perovskita. Cilj uvođenja novih kationskih vrsta je postizanje visoke entropije u svrhu snižavanja slobodne Gibbsove energija kako bi novi visokoentropijski spoj bio stabilan. Priređeni spojevi su nakon sinteze detaljno strukturno okarakterizirani rentgenskom difrakcijom u prahu (PXRD), Ramanovom spektroskopijom, termogravimetrijskom analizom i BET analizom, a fotokatalitička aktivnost im je određena UV/Vis spektroskopijom.

Diplomski rad obuhvaća: 70 stranica, 37 slika, 13 tablica i 60 literaturnih navoda.

Jezik izvornika: hrvatski

Ključne riječi: dvostruki perovskiti, konfiguracijska entropija, sol-gel sinteza, nanomaterijali

Rad prihvaćen: 29.08.2022

Stručno povjerenstvo za ocjenu:

1. Prof. dr. sc. Berislav Marković, predsjednik
2. Prof. dr. sc. Igor Đerđ, član i mentor
3. Izv. prof. dr. sc. Elvira Kovač-Andrić, članica
4. Izv. prof. 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

**CONFIGURATIONAL ENTROPY IMPACT ON THE PHYSICAL PROPERTIES OF SELECTED
COMPLEX PEROVSKITES****Ana Ivanković****Supervisor:** Igor Đerđ, PhD, Full Professor**Assistant supervisor:** Jelena Bijelić, PhD**Abstract**

Double perovskites $(\text{Sr}, \text{Ba})_2\text{B}(\text{W}, \text{Te})\text{O}_6$ were synthesized by modified sol-gel synthesis. The primary goal of this work was to synthesize phase-pure compounds by doping them with new cation species in the B site of the mentioned perovskites. The primary objective of introducing new cation species into the system was to increase the entropy of the system, and therefore, to lower the Gibbs energy in order to make the system more stable. After the synthesis, prepared compounds were structurally characterized by Powder X-ray diffraction (PXRD), Raman spectroscopy, Thermogravimetric analysis, and BET analysis. Lastly, the photocatalytic activity has been measured by UV/Vis spectroscopy.

Thesis includes: 70 pages, 37 figures, 13 tables and 60 references.**Original in:** Croatian**Keywords:** double perovskites, configurational entropy, sol-gel synthesis, nanomaterials**Thesis accepted:** 29.08.2022**Reviewers:**

1. Berislav Marković, PhD, Full professor
2. Igor Đerđ, PhD, Full professor
3. Elvira Kovač-Andrić, PhD, Associate professor
4. Martina Medvidović Kosanović, PhD, Associate professor

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

Zahvale

Prvo se želim zahvaliti svom mentoru prof.dr.sc. Igoru Đerđu na ukazanoj prilici za izradu ovog diplomskog rada te za slobodu koju ste mi dali prilikom rada, a samim time i povjerenje. Zahvaljujući Vama, bilo je moguće pristupiti zanimljivoj tematici, a samim time mnogo i naučiti.

Veliko hvala želim ukazati i svojoj asistentici dr.sc. Jeleni Kojčinović koja je bila uz mene svaki korak ovog puta. Bez Vas, ovo ništa ne bi bilo moguće. Hvala na slobodi koju ste mi dali prilikom rada, hvala na svakom savjetu i svakoj pomoći, a najviše hvala na podršci i inspiraciji!

Jedno veliko hvala i mojim kolegama, odnosno prijateljima Dariji, Robertu, Moniki, Katarini i Ivanu s kojima sam provela ovih divnih pet godina. Vi ste učinili ovo putovanje zanimljivim i nezaboravnim! Najviše se želim zahvaliti prijatelju Robertu Basari, koji je bio uz mene svaki korak izrade diplomskog rada i koji je uvijek tu bio za pomoć!

Hvala i mom dečku Anti koji je bio potpora u najtežim trenucima, te koji je sa mnom prošao svih pet godina studiranja, iako nije studirao sa mnom! Hvala na podršci, motivaciji, inspiraciji, strpljenju i lijepim trenucima!

Najveću zahvalnost dugujem svojim roditeljima Spomenki i Miroslavu, te bratu Josipu. Bez njih ne bih bila ovdje gdje jesam i ne bih bila ono što jesam. Bez njih i njihove pomoći ovo ništa ne bi bilo moguće. Hvala vam što ste uvijek uz mene i hvala što ste mi omogućili da studiram na ovom divnom fakultetu!

Sadržaj

| | |
|--|----|
| 1. UVOD | 9 |
| 2. LITERATURNI PREGLED | 10 |
| 2.1. Perovskiti | 10 |
| 2.1.1. Djelomična zamjena..... | 12 |
| 2.2. Konfiguracijska entropija..... | 13 |
| 2.3. Metode sinteze perovskita..... | 14 |
| 2.3.1. Sol – gel metoda..... | 15 |
| 2.4. Perovskiti tipa (Sr, Ba) ₂ B(W, Te)O ₆ | 16 |
| 2.5. Potencijalna primjena perovskita | 21 |
| 3. METODE STRUKTURNIH ISTRAŽIVANJA | 22 |
| 3.1. Rentgenska difrakcija na prahu (PXRD) | 22 |
| 3.1.1. Rietveldova metoda utočnjavanja | 24 |
| 3.2. Termogravimetrijska analiza (TGA)..... | 25 |
| 3.3. UV/Vis spektroskopija..... | 26 |
| 3.4. Analiza specifične površine i poroznosti pomoću fizisorpcije..... | 27 |
| 3.5. Ramanova spektroskopija | 31 |
| 4. EKSPERIMENTALNI DIO | 33 |
| 4.1. Sinteza spojeva tipa (Sr, Ba) ₂ B(W, Te)O ₆ | 33 |
| 4.1.1. Kalcinacija pri 600°C..... | 37 |
| 4.1.2. Kalcinacija pri 950°C ili 1000°C | 38 |
| 4.2. Instrumentalne metode i uređaji..... | 39 |
| 5. REZULTATI I RASPRAVA | 41 |
| 5.1. Strukturna analiza spojeva pomoću rentgenske difrakcije na prahu | 41 |
| 5.2. Parametri jedinične ćelije i Vegardov zakon | 45 |
| 5.3. Optički energijski procijep..... | 48 |
| 5.4. Termogravimetrijska analiza sintetiziranih spojeva..... | 51 |
| 5.5. Ramanova spektroskopija | 55 |
| 5.6. Analiza specifične površine i poroznosti sintetiziranih spojeva | 57 |
| 5.7. Fotokatalitička aktivnost sintetiziranih spojeva | 59 |
| 6. ZAKLJUČAK | 63 |

| | |
|----------------------------|----|
| 7. LITERATURNI IZVORI..... | 64 |
| 8. ŽIVOTOPIS | 69 |

1. UVOD

Perovskitni materijali su se pokazali kao jedni od najučinkovitijih i jeftinih materijala. Njihova zanimljiva i jedinstvena kristalna struktura utječe na pojavu multifunkcionalnih svojstava koja dovode do raznovrsne primjene ovih spojeva. Zbog toga su perovskitni spojevi izazvali veliko zanimanje te obuhvaćaju vrlo široko područje istraživanja, a samim tim i primjene. Opća formula kojom se perovskiti opisuju je ABX_3 , gdje je A kation većeg ionskog radijusa, a B kation manjeg ionskog radijusa, dok X predstavlja halogenide ili, češće, kisikov anion. Položaje A, B ili X, moguće je zamijeniti djelomično nekim drugim ionom. Tako će zamjenom pola jedne vrste kationa na položaju B drugom vrstom kationa u jednostrukom perovskitu, nastati dvostruki perovskit čija je opća formula $A_2B'B''O_6$. Jedinična ćelija takvog perovskita dvostruko je veća od jedinične ćelije analognih jednostrukih perovskita.

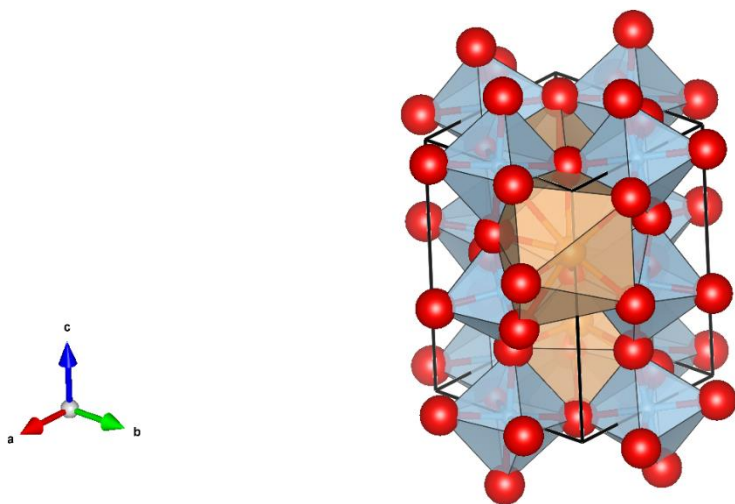
Perovskiti su svoju primjenu pronašli u supravodljivim uređajima, fotokatalizi, triboelektričnim nanogeneratorima te u mnogim drugim područjima, upravo zbog svoje multifunkcionalnosti.

Cilj ovog rada je sintetizirati nanostrukturne složene metalne okside perovskitne strukture tipa $(Sr, Ba)_2B(W, Te)O_6$ modificiranom sol-gel sintezom, te ispitati njihov kemijski sastav, stabilnost i strukturne karakteristike rentgenskom difrakcijom na prahu (*engl. powder X-ray diffraction – PXRD*), termogravimetrijskom analizom (*engl. thermogravimetric analysis – TGA*), razlikovnom pretražnom kalorimetrijom (*engl. differential scanning calorimetry – DSC*), analizom specifične površine i poroznosti pomoću fizisorpcije, UV/Vis spektroskopijom, te Ramanovom spektroskopijom.

2. LITERATURNI PREGLED

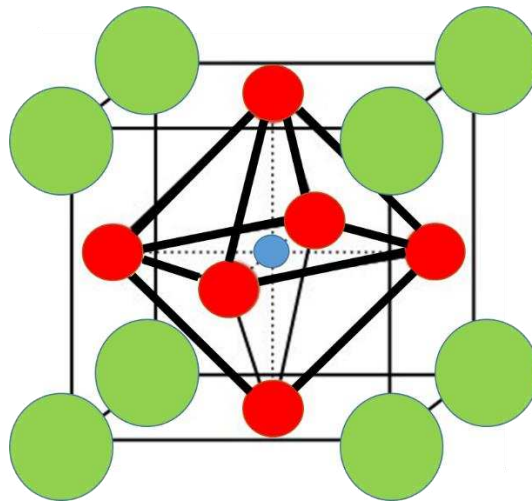
2.1. Perovskiti

Otkriće kalcijevog titanata (CaTiO_3), odnosno minerala koji je nazvan perovskit 1839. godine smatra se prvom pojavom perovskita, a svi materijali istog tipa kristalne strukture kao CaTiO_3 kasnije su se nazvali perovskitima. Ovaj, do tada nepoznati mineral, otkrio je njemački mineralog Gustav Rose u planinskom lancu Ural, a ime mu je dao u čast ruskom mineralogu Levu Aleksejeviču Perovskom [1]. Opća formula koja služi opisu perovskita je ABX_3 gdje je A kation većeg ionskog radijusa, najčešće kation alkalijskog ili zemnoalkalijskog metala, dok je B kation manjeg ionskog radijusa, odnosno kation prijelaznog metala, a X predstavlja halogenidni anion ili često kisikov anion. Idealnom kristalnom strukturom perovskita smatra se kubična kristalna struktura, ali u strukturi originalnog perovskita CaTiO_3 , zbog razmještaja i Ca^{2+} i O^{2-} iona u odnosu na Ti^{4+} ione, simetrija se snižava u rompski kristalni sustav, prostorna grupa $Pbnm$. No, ipak pri višim temperaturama CaTiO_3 prelazi u kubičnu kristalnu strukturu, u prostornu grupu $Pm-3m$ [2]. Na **slici 1** prikazana je struktura perovskita CaTiO_3 iz .cif datoteke [3] (engl. *Crystallographic information file*) uz pomoć programa VESTA [4] (engl. *Visualization for Electronic and Structural Analysis*).



Slika 1. *Struktura* CaTiO_3 .

U pravilnoj perovskitnoj strukturi, kation A je koordiniran s 12 kisikovih aniona čineći kuboktaedar, dok je kation B koordiniran sa 6 kisikovih aniona čineći oktaedar. **Slika 2** prikazuje strukturu pravilnog oksidnog perovskita ABO_3 radi lakšeg uočavanja položaja kationa te jednostavnijeg shvaćanja koordinacije. Na slici su kationi A prikazani zelenom bojom te se nalaze u vrhovima kocke, a kationi B plavom bojom i nalaze se u samom središtu kocke. Kisikovi anioni prikazani su crvenom bojom. Kation B koordiniran je sa 6 kisikovih aniona koji se nalaze u središtima ploha kocke.



Slika 2. Prikaz strukture jednostavnog perovskita ABO_3 .

Kako bi se ustanovilo u kojem kristalnom sustavu kristalizira određeni perovskit, te je li kombinacija određenih iona pogodna za građu perovskitne strukture potrebno je poznavati veličine odabranih kationa te ustanoviti jesu li udaljenosti između njih optimalne za nastanak perovskitne strukture. Viktor Goldschmidt je stoga predložio geometrijski pokazatelj stabilnosti odabranih kationa za strukturu perovskita. Njegov doprinos je faktor tolerancije, koji se upravo i naziva Goldschmidtov faktor tolerancije te je prikazan **jednadžbom 1** [5]:

$$t = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2}(R_B + R_X)} \quad (1)$$

U **jednadžbi 1**, t predstavlja faktor tolerancije, R_A radijus kationa na položaju A, R_B radijus kationa na položaju B, te R_X radijus aniona na anionskom položaju. Kada je faktor tolerancije jednak 1, struktura perovskita je idealna kubična, dok će odstupanjima od te vrijednosti doći do kristalizacije

u sustavima niže simetrije. Tada B kation nije optimalno koordiniran, oktaedar BO_6 je distorziran, odnosno kontrahiran ili ekspanđiran duđ neke od kristalografskih osi (a , b , c). Ovakva vrsta distorzije naziva se Jahn-Tellerov učinak, a opisuje se kao geometrijska distorzija nelinearnih molekularnih sustava koja smanjuje simetriju, a samim time i energiju sustava, dakle sustav prelazi u stabilnije stanje [6]. Ukoliko je faktor tolerancije manji od 1, to znači da su veze kisika s kationom A preduge pa u ovom slučaju kation A uvjetuje rotacije (*engl. octahedral rotation distortion*) kako bi se smanjile duljine A-O veza, te kako bi struktura perovskita bila stabilnija [5]. Uz faktor tolerancije, potrebno je da zbroj valencija određenih kationa i aniona bude jednak nuli, kako bi struktura perovskita bila stabilna, što je elektronski uvjet nastanka perovskitne strukture [1].

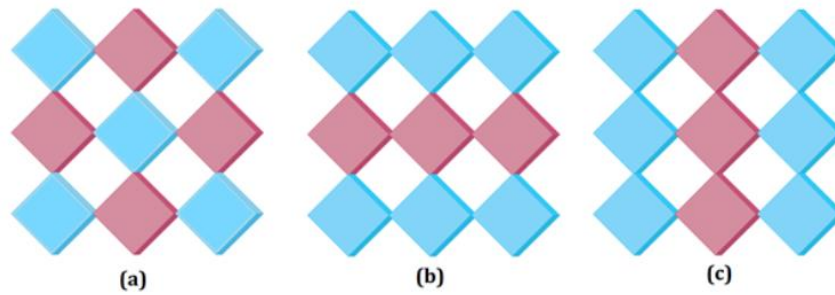
2.1.1. Djelomična zamjena

Polođaje A, B ili X, moguće je zamijeniti djelomično nekim drugim ionom. Tako će zamjenom pola jedne vrste kationa na polođaju B drugom vrstom u jednostrukom perovskitu, nastati dvostruki perovskit čija je opća formula $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$. Dakle, jediničnu ćeliju dvostrukog perovskita čine 2 jedinične ćelije jednostrukog perovskita.

Ovisno o radijusu te naboju kationa na polođaju B, struktura perovskita može biti neuređena, djelomično uređena ili potpuno uređena. Kationi na polođaju B mogu se nalaziti na istim ili različitim kristalografskim polođajima, stoga postoje sljedeće vrste uređenja s obzirom na taj polođaj:

- a) Neuređena ili djelomično uređena struktura koja nastaje ako su radijusi i naboji kationa koji se nalaze na B polođaju vrlo sličnih vrijednosti.
- b) Uređena struktura koja nastaje ako su radijusi i naboji kationa koji se nalaze na B polođaju različitih vrijednosti gdje će svaki od kationa na polođaju B zauzimati zaseban kristalografski polođaj [7].

Postoje 3 vrste uređenja s obzirom na način slaganja kationa u uređenoj strukturi, a to su elpasolito, slojevito te stupčasto (**slika 3**).



Slika 3. Vrste uređenja u složenim perovskitima: a) elpasolitno, b) slojevito i c) stupčasto [7].

Elpasolitni tip uređenja je najčešći tip uređenja, a pronađen je u mineralu elpasolitu (K_2NaAlF_6) po kojem je upravo i dobio naziv, ali za ovakav tip uređenja postoji naziv i „rock-salt“ prema engleskom nazivu kamene, odnosno kuhinjske soli, NaCl. U ovakvom tipu uređenja, kao što se može vidjeti na slici 3 a), oktaedri $B'O_6$ i $B''O_6$ se izmjenjuju u sva tri smjera pravilno. U slojevitom tipu uređenja ti se oktaedri izmjenjuju, kao što prikazuje slika 3 b), u slojevima te je ovakav tip uređenja nešto rjeđi. Najrjeđi tip uređenja je stupčasto uređenje, prikazano slikom 3 c). U ovakvom tipu uređenja, oktaedri se slažu u stupce [7].

2.2. Konfiguracijska entropija

Promjena Gibbsove energije definira se iz promjene entalpije (H), entropije (S) i termodinamičke temperature (T) prema **jednadžbi 2** [8]:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2)$$

Za postizanje stabilnosti nekog sustava, potrebno je Gibbsovu energiju svesti na minimum. Gibbsova slobodna energija predstavlja energiju koja je oslobođena ili apsorbirana tijekom neke reakcije. Iz **jednadžbe 2** se može zaključiti da se minimum Gibbsove energije, odnosno stabilnost neke faze, može postići povećanjem temperature sustava. Ovo objašnjava zašto su neke kristalne faze stabilne samo pri višim temperaturama. No, osim povećanja temperature, postoji i drugi način na koji se može smanjiti Gibbsova energija, a to je upravo povećanjem entropije u sustavu.

Povećanje konfiguracijske entropije u sustavu se vrši tako da se na isti kristalografski položaj uvedu nove kationske vrste koje će se nasumično izmjenjivati čineći neuređenu strukturu. Konfiguracijska entropija se računa uz pomoć Boltzmannove jednadžbe entropije (**jednadžba 3**):

$$S_{\text{conf}} = -R \left[\left(\sum_{i=1}^N x_i \ln x_i \right)_{\text{kationski položaj}} + \left(\sum_{j=1}^M x_j \ln x_j \right)_{\text{anionski položaj}} \right] \quad (3)$$

U jednadžbi 3, S_{conf} predstavlja konfiguracijsku entropiju, N broj različitih kationa, M broj različitih aniona, x_i i x_j množinske koncentracije komponenata i i j , a R je opća plinska konstanta ($R=8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$). S obzirom da je u oksidnim perovskitima prisutan samo oksidni anion, drugi dio **jednadžbe 3** u tom slučaju iznosi nula, što znači da entropija sustava ovisi samo o kationskim vrstama [9]. Važno je napomenuti da, iako se perovskiti sastoje od nekoliko kationskih vrsta, konfiguracijska entropija se u perovskitima javlja samo ako je struktura perovskita neuređena pa se na jednom kristalografskom položaju izmjenjuje nekoliko kationskih vrsta. Primjerice, kao što je već spomenuto, u dvostrukim i trostrukim perovskitima, na položaju B izmjenjuju se najčešće dvije kationske vrste, ali one mogu biti uređene na različitim kristalografskim položajima čineći uređenu strukturu. Takvoj strukturi je vrijednost konfiguracijske entropije jednaka nuli. S obzirom na vrijednosti S_{conf} , Murty i suradnici [10] su predstavili empirijsku klasifikaciju entropijskih oksida na sljedeći način:

- a) ako je $S_{\text{conf}} \geq 1,5 R$, oksidi su visokoentropijski (*engl. High entropy oxide, HEO*)
- b) ako je $1,5 R > S_{\text{conf}} \geq 1R$ oksidi su srednjeentropijski (*engl. medium entropy oxide, MEO*)
- c) ako je $S_{\text{conf}} < 1R$ radi se o niskoentropijskim oksidima (*engl. Low entropy oxide, LEO*).

2.3. Metode sinteze perovskita

Metode sinteze perovskita dijele se na dvije glavne skupine, a to su: konvencionalne visokotemperaturne metode, koje se još nazivaju i metodama u čvrstom stanju (*engl. Solid state reactions*) i niskotemperaturne metode [5]. Visokotemperaturne metode, najčešće se koriste u sintezama anorganskih tvari te podrazumijevaju neposrednu reakciju između dva reaktanta. Za ovakve reakcije, reaktante je najbolje što više usitniti kako bi dodirna površina postala što veća, a

samim tim reakcija uspješnija. Ukoliko se reaktanti ne usitne dobro, može doći to nehomogenosti smjese te do nastanka nekih drugih sekundarnih spojeva koji mogu utjecati na svojstva materijala koji se želi dobiti. Na ovakve reakcije upravo najviše utječe dodirna površina među reaktantima, ali osim toga i neki drugi uvjeti kao što su tlak, temperatura, strukturna svojstva reaktanata, promjena Gibbsove aktivacijske energije te reaktivnost. U ovakve metode se ubrajaju i sinteze sagorijevanja (*engl. Combustion Synthesis*) i mehanosinteza (*engl. Mechanochemistry*) [5]. Najveća prednost „*bottom up*“ metoda je miješanje reaktanata na atomskoj razini što dovodi do bolje homogenosti a upravo to poboljšava svojstva sintetiziranih spojeva. Prednosti ovih metoda su velika čistoća, velika homogenost koja poboljšava sama svojstva sintetiziranih spojeva i sinteza materijala u različitim oblicima (nanočestice, tanki filmovi itd.) U ove metode se ubrajaju: sol-gel metoda, hidrotermalne i solvotermalne metode [5].

2.3.1. Sol – gel metoda

Sol- gel metoda je „*bottom up*“ pristup u kojem produkt nastaje iz sastavnih dijelova reaktanata. U ovakvoj metodi, sol stanje, koje predstavlja koloidnu suspenziju, prelazi u gel stanje. Stvaranje sola događa se hidrolizom i kondenzacijom prekursora metalnih oksida, ali se sol općenitije može definirati kao koloidna suspenzija, koja obuhvaća širi raspon sustava. IUPAC definira koloidni sustav kao disperziju jedne faze u drugoj gdje molekule ili polimolekularne čestice raspršene u mediju imaju barem u jednom smjeru dimenziju između 1 nm i 1 μm [13]. U tom smislu, pojam „sol“ se može primijeniti na većinu sustava, uključujući in situ stvaranje anorganskih polimernih čestica preko kovalentnih veza, kao i otapanje i naknadno ionsko umnožavanje biopolimera. U originalnom sol-gel pristupu, metalni alkoksid prvo hidrolizira. Kao otapalo se najčešće koristi voda ili etanol, a samoj hidrolizi pomaže dodatak kiseline, pri čemu nastaje koloidna suspenzija (sol). Uslijed reakcija kondenzacije, polimerizacijom nastaje gel, odnosno mreža između faza [11]. Ovaj se korak odvija u dvije faze, a to su olacija i oksolacija. U fazi olacije dolazi do nastanka hidroksidnog mosta (-OH-) između dva metalna centra, a u fazi oksolacije dolazi do nastanka oksidnog mosta (-O-) između dva metalna centra. Nefluidna trodimenzionalna mreža zatim postaje nukleacijsko sredstvo koje potiče rast slojevitog kristala [12]. Tijekom nastanka i rasta kristala, trodimenzionalna mreža se proteže između slojeva, zatim se „starenjem“ kondenzacija nastavlja unutar mreže gela i tako sušenjem nastaje gusti kserogel (*engl. Xerogel*), raspadanjem porozne

mreže. Ova metoda ima mnogo pozitivnih karakteristika. Jednostavna je metoda, svestrana i vrlo homogena, temperature procesa su niske (ispod 1000 °C). Kod klasične sol – gel metode dolazi do postupnog taloženja metalnih hidroksida nakon disocijacije, stoga je ova metoda modificirana na način da se koriste manje molekule kao što su limunska, vinska i oksalna kiselina koje djeluju kao kelirajući agensi (kelatni efekt stabilizira kompleks) [13]. Stoga je citratna sol – gel metoda često korištena metoda te se do danas pokazala vrlo uspješnom za sintezu nanočestica metalnih oksida [14].

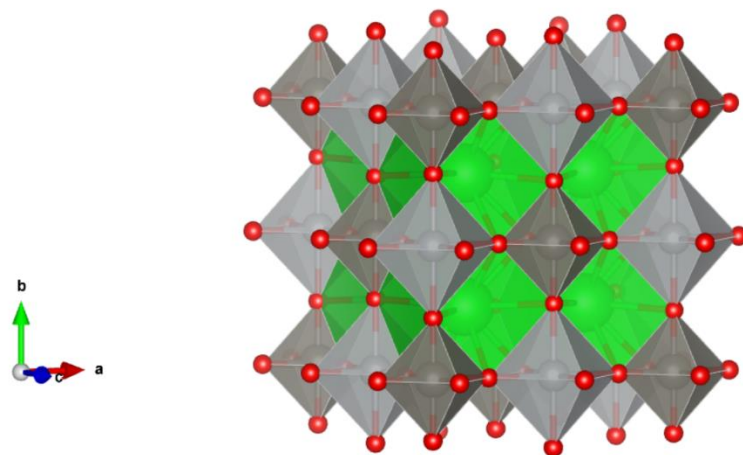
2.4. Perovskiti tipa $(\text{Sr}, \text{Ba})_2\text{B}(\text{W}, \text{Te})\text{O}_6$

Primjenjivi nanomaterijali u skorije vrijeme su postali središte istraživanja zbog razvoja i minijaturizacije uređaja te povećanja njihove učinkovitosti. Do sada su metalne i poluvodičke nanočestice pokazale elektronička, magnetska i optička svojstva ovisna o veličini i obliku. Ovakvo ponašanje obilježilo je nanomaterijale boljima od njihovih masivnih (*engl. Bulk*) oblika u smislu proizvodnje manjih uređaja s poboljšanom funkcionalnošću [15]. Dvostruki perovskiti privukli su izuzetno veliki interes zbog njihovih svojstava kao što su dobra električna vodljivost, visoka katalitička aktivnost i termička stabilnost. Zbog ovakvih karakteristika, dvostruki perovskiti su postali vrlo poželjni u određenim elektroničkim uređajima kao što su magnetski tunelski spojevi i magnetootporni senzori [15]. Dvostrukim perovskitima se mogu dizajnirati strukturna, magnetska i električna svojstva, što najviše ovisi o elementima koji se nalaze na položajima A, B' i B". Osim toga, magnetsko ponašanje nekih dvostrukih perovskita je određeno mehanizmom super izmjene (*engl. Super exchange, SE*) dugog dometa između magnetičnih i nemagnetičnih iona. Primjerice, u dvostrukom perovskitu kao što je A_2BWO_6 , gdje su A= Sr, Ba, Ca i B= Mn, Fe, Co, Ni, magnetska interakcija se odvija između magnetskih kationa B (Mn, Fe, Co, Ni) preko nemagnetskih kisikovih i volframatnih iona [15].

Fresia i sur. [16] su bili prvi koji su priredili spoj Ba_2NiWO_6 (BNWO), a dalje su kristalnu strukturu proučavali Brixner [17], Nomura [18], Cox [19], Filip'ev [20], te u skorije vrijeme Sahnoun [21] i Alsabah [22, 23] koji su opisali i magnetska svojstva. Cox i sur [19]. su došli do zaključka da je materijal antiferomagnetičan, dok su Alsabah i sur. opisali ovaj spoj kao poluvodič,

s indirektnim energijskim procijepom od 3,32 eV [23]. Bijelić i sur. [15] su pripravili ovaj spoj u nanokristalnom obliku.

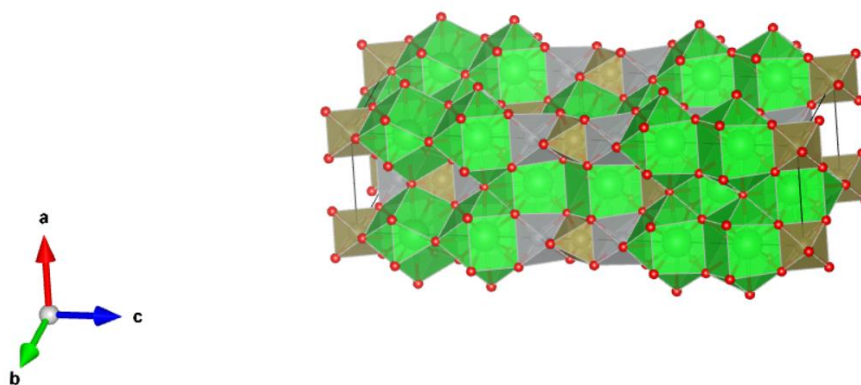
Kubični BNWO ima elpasolitno uređenje (ili *engl. Rock-salt*) te se sastoji od tipičnih BaO_{12} kuboktaedara i pravilnih NiO_6 i WO_6 oktaedara koji dijele kutove [15]. **Slika 4** prikazuje strukturu BNWO.



Slika 4. Prikaz kristalne strukture Ba_2NiWO_6 .

$\text{Ba}_2\text{NiTeO}_6$ (BNTO) je prvi put sintetiziran 1972. godine, a sintetizirao ga je Kohl [24]. Njegova su magnetska svojstva dalje istraživali Asai i sur. [25, 26], te Đerđ i sur. [27], a pokazali su da je spoj antiferomagnetičan s Neelovom temperaturom od $T_N = 8,6$ K [25, 26, 27]. Đerđ i sur. su prvi koji su ovaj spoj sintetizirali u nanokristalnom obliku, te su prvi objavili vrijednost dielektrične konstante pri sobnoj temperaturi koja iznosi 15 pri frekvenciji od 1 MHz [15]. Bijelić i sur. [15] su nastavili istraživanje ovog spoja, te su detaljnije opisali magnetska i dielektrična svojstva.

Trigonski BNTO sastoji se od trimera, $\text{Ni}_2\text{TeO}_{12}$ koji su međusobno povezani preko TeO_6 oktaedara formirajući tipični 12-slojni motiv perovskita, kao što je prikazano na **slici 5** [15].

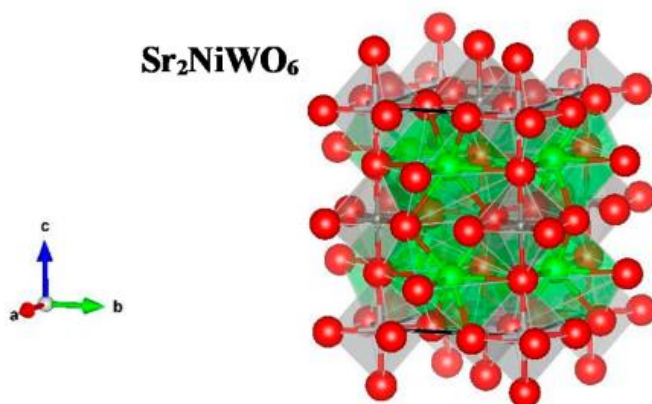


Slika 5. Prikaz kristalne strukture $\text{Ba}_2\text{NiTeO}_6$.

Rietveldovom analizom utvrđeno je da BNWO pokazuje višu kristaliničnost, s većom prosječnom veličinom kristalita (88 nm) u usporedbi s BNT0 koji ima manju prosječnu veličinu kristalita (58 nm) [15]. I BNWO i BNT0 sadrže magnetski aktivan Ni^{2+} kation u oktaedarskom mjestu pa je zbog toga očekivati i slična magnetska svojstva. Drugo oktaedarsko mjesto zauzimaju magnetski neaktivni kationi kao što su $d^0 \text{W}^{6+}$ ili $d^{10} \text{Te}^{6+}$ koji mogu biti odgovorni za induciranje visoke dielektrične konstante u materijalu za proizvodnju dielektrika visoke vrijednosti dielektrične konstante [15].

Sa smanjenjem veličine kristalita, površina dolazi do izražaja te postaje značajnija, a zatim površinski defekti mogu imati utjecaj na svojstva. U slučaju antiferomagnetičnog materijala može doći do nagnuća spina (*engl. Spin canting*), te bi se osnovno magnetsko stanje BNWO moglo opisati kao nagnuti antiferomagnetizam (*engl. Canted antiferromagnetism*). Mnogi znanstvenici su već naznačili da smanjenje veličine kristalita utječe na porast T_N [28-34]. Prema Parveenu i sur. [35] smanjenje u veličini kristalita rezultira u povećanju dielektrične konstante pri izotermalnim uvjetima.

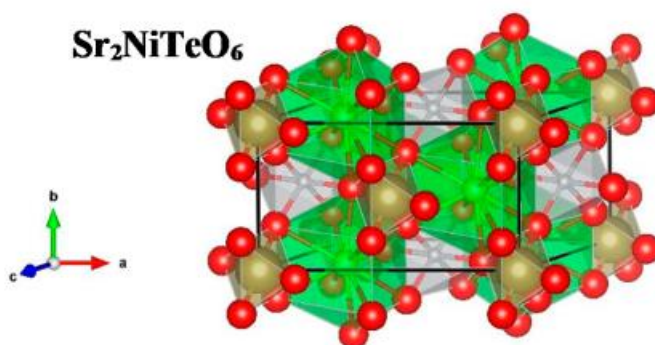
Osim kationa Ba^{2+} na položaju A, često su istraživani spojevi koji umjesto Ba^{2+} na tom položaju imaju kation Sr^{2+} . Prethodna istraživanja su pokazala da Sr_2NiWO_6 (SNWO) kristalizira u tetragonskom sustavu, s prostornom grupom $I4/m$ i opažen je antiferomagnetski prijelaz pri Neelovoj temperaturi T_N , približno 56,6K [36]. SNWO je elpasolitno uređen spoj s međusobno blago rotiranim NiO_6 - WO_6 oktaedarima koji dijele kutove uz c-os zbog tetragonske distorzije.



Slika 6. Prikaz kristalne strukture Sr₂NiWO₆.

Slika 6 prikazuje kristalografsku strukturu SNWO iz .cif (*engl. Crystallographic information file*) datoteke uz pomoć programa VESTA. Tetragonski SNWO se sastoji od NiO₆ i WO₆ oktaedara koji se međusobno razlikuju samo po dužini veza: duljine ekvatorijalnih veza u NiO₆ su vidljivo kraće u odnosu na WO₆, dok je vršna duljina NiO₆ nešto duža u odnosu na WO₆ [36].

Sr₂NiTeO₆ (SNTO) pokazuje strukturnu uređenost koja se sastoji od slojeva TeO₆ oktaedara smještenih u kutovima bc ravnine, međusobno povezanih s NiO₆ oktaedrima koji su smješteni u sredini bc pravokutnika. Praznine su popunjene sa SrO₁₂ kuboktaedrima, a struktura je prikazana **slikom 7** [36].



Slika 7. Prikaz kristalne strukture Sr₂NiTeO₆.

Kuboktaedar SrO_{12} je više distorziran (različite Sr-O veze) kod SNTO u usporedbi sa SNWO što je rezultat niže simetrije SNTO. U monoklinskom SNTO postoje dva tipa oktaedara koji se razlikuju po veličinama: kraći (manji volumen) TeO_6 oktaedri i malo veći NiO_6 oktaedri. Oba oktaedra su visoko distorzirana budući da vršna linija nije okomita na ekvatorijalnu [36]. Rietveldovom analizom je utvrđeno da je SNTO ima veću kristaliničnost (77 nm) u usporedbi sa SNWO (49 nm). Unatoč većoj kristaliničnosti SNTO, razina mikrodeformacije je također veća u usporedbi sa SNWO, što je neuobičajeno [36].

I SNWO i SNTO posjeduju magnetski aktivne Ni^{2+} katione i magnetski inaktivne $d^{10}\text{Te}^{6+}$ i $d^0\text{W}^{6+}$ katione. Postojanje ove dvije vrste kationa u jednofaznom materijalu je jedan od uvjeta sprege magnetskih i dielektričnih svojstava unutar istog materijala što upravo dovodi do multifunkcionalnosti. Iako su radijusi Te^{6+} i W^{6+} slični, očekivalo bi se da su im i kristalne strukture slične, ali ipak i mala razlika u veličini radijusa dovodi do različitih struktura. Stoga, SNWO, kristalizira u tetragonskom kristalnom sustavu, prostorna grupa $I4/m$, a SNTO u monoklinskom kristalnom sustavu. Ipak je njihova sličnost očuvana jer i tetragonska i monoklinska struktura nastaju zbog male distorzije kubične ćelije [36]. Oba perovskita su antiferomagnetici. SNTO se ponaša isto i u nanokristalnom i u masivnom (*engl. Bulk*) obliku, ima istu vrijednost Neelove temperature ($T_N = 35\text{K}$). Ali, SNWO ima malo veću vrijednost, $T_N = 56,6\text{ K}$ nego jedinični kristal ($T_N = 53\text{K}$) i masivni oblik ($T_N = 54\text{K}$) što se često događa zbog smanjenja veličine kristalita. Oba spoja imaju visoke vrijednosti dielektrične konstante (SNTO = 341, SNWO = 308) pri sobnoj temperaturi i niskoj frekvenciji (1 kHz) što ih klasificira kao dielektrike visokog κ [36]. Ovi materijali mogu biti obećavajući kandidati za upotrebu u elektroničkim uređajima zato što posjeduju i dielektrična i antiferomagnetska svojstva. Također, smanjenje veličine na nanoskali ide u doprinos proizvodnji manjih uređaja sa poboljšanom funkcionalnošću. SNWO je obećavajuća komponenta za aplikaciju u elektroničkim uređajima zato što je dielektrični gubitak od 0,06 pri 1 kHz znatno manji od SNTO [36].

2.5. Potencijalna primjena perovskita

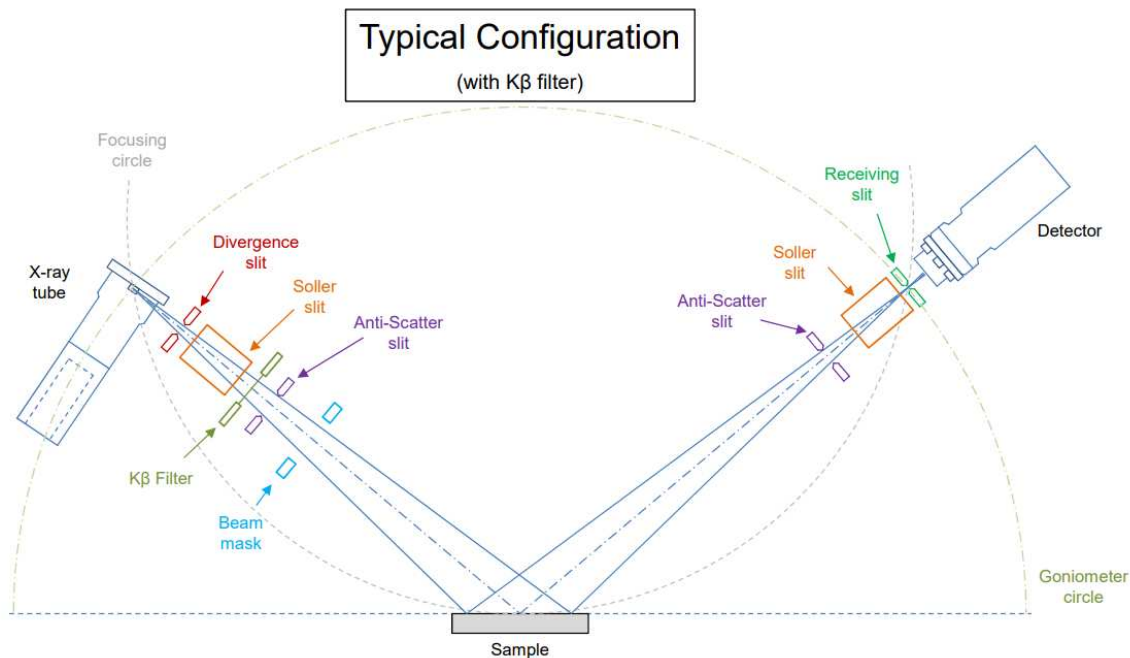
Od svih kandidata, perovskitni materijali su se nedavno pojavili kao novi oblik jeftinih te visokoučinkovitih katalizatora za katalizu relevantnih reakcija, uključujući ORR (*engl. Oxygen Reduction Reaction*), OER (*engl. Oxygen evolution reaction*) i HER (*engl. Hydrogen evolution reaction*). Poznati su po svojoj svestranosti u kemijskim, kristalnim i elektroničkim strukturama upravo zbog njihove strukture koja može sadržavati gotovo 90% elemenata periodnog sustava, djelomičnom supstitucijom na A ili B mjestu. Osim toga, niz derivata perovskita s različitim kristalnim strukturama, uključujući dvostruke perovskite te mnoge druge doprinosi raznolikosti ovih materijala. Ova fleksibilnost dovodi do podesivosti njihove elektroničke strukture, što ih čini idealnim za proučavanje odnosa struktura-izvedba u elektrokatalizi.

Dvostruki perovskiti također su pronašli i primjenu u triboelektričnim nanogeneratorima (TENG) koji su pokazali veliki napredak kao održivi izvori napajanja. TENG-ovi pretvaraju mehaničku energiju prikupljenu iz okoliša u električnu za napajanje malih uređaja kao što su senzori ili za ponovno napajanje potrošačke elektronike.

3. METODE STRUKTURNIH ISTRAŽIVANJA

3.1. Rentgenska difrakcija na prahu (PXRD)

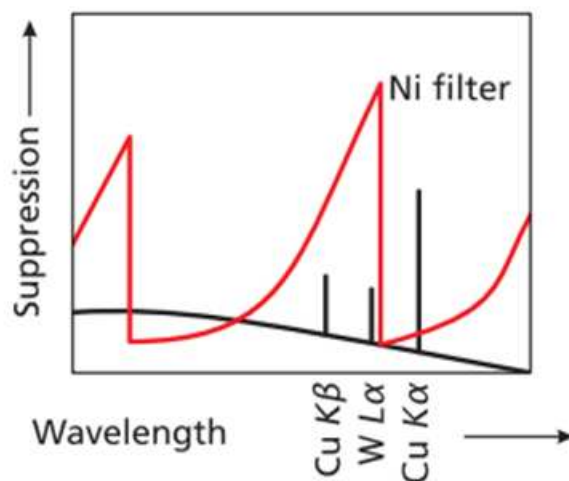
Materijal u praškastom obliku sastoji se od više istovrsnih ili raznovrsnih kristala te se naziva polikristalni uzorak. Rentgenska difrakciju na prahu (*engl. Powder X-ray diffraction*) se može definirati kao metoda za analizu i karakterizaciju polikristalnih materijala. Na osnovu ove metode mogu se dobiti različiti podaci o materijalu, a to su: fazni sustav, zastupljenost prisutnih faza, strukturu te mikrodeformacije. Debye-Scherrer metoda je izvorna metoda praha te je poslužila kao temelj svim ostalim metodama. Za analizu spojeva korištena je Bragg-Brentano metoda, a **slika 8** prikazuje geometriju ovog difraktometra [37].



Slika 8. Prikaz Bragg-Brentano geometrije [37].

Difraktometar se sastoji od divergentne pukotine, izvora rentgenskih zraka, nosača uzorka, kolimatora, sekundarnog kolimatora, monokromatora, prijamne pukotine te detektora. Zrake prolaze kroz kolimator i divergentu pukotinu sve do uzorka pod kutom θ , a zatim se difraktirane zrake reflektiraju pod kutom 2θ , prolaze kroz sekundarni kolimator i upadaju na monokromator, a

zatim idu do detektora uz pomoć kojeg nastaje difraktogram. Najčešće se kao izvor zračenja koristi $\text{CuK}\alpha$ zračenje ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), a kao filter za Cu zračenje koristi se Ni filter da bi uklonio $\text{CuK}\beta$ zračenje. $\text{K}\beta$ filteri su tanke metalne folije koje se mogu montirati i na primarni i na sekundarni put snopa da bi reducirali utjecaj fluorescencije uzorka. Filter potiskuje β emisijsku liniju tako što koristi apsorpcijski kut specifičan za materijale, što je prikazano **slikom 9**.



Slika 9. Apsorpcijska linija Ni filtera (crveno).

Uz $\text{CuK}\alpha$ zračenje postoje još i $\text{CoK}\alpha$, $\text{MoK}\alpha$ itd. Idealan izbor materijala za filter X-zraka metal je čiji je atomski broj, Z , za jedan manji od atomskog broja ciljanog metala anode za prvi red prijelaznih metala (ili za dva manji za drugi red prijelaznih metala), tako će se za $\text{CoK}\alpha$ zračenje koristiti Fe filter, dok za $\text{MoK}\alpha$ zračenje Cr filter.

Filtri iskorištavaju rub apsorpcije rentgenskih zraka određenog elementa. Na valnim duljinama dužim od ruba apsorpcije (odnosno neposredno iznad ruba), apsorpcija rentgenskih zraka znatno je manja nego za valne duljine kraće od apsorpcijskog ruba. Filtri također uklanjaju i veliki dio pozadinskog zračenja visoke energije.

Na difraktogramu se dobije položaj difrakcijskih maksimuma koji ovisi o kristalnoj strukturi i faznom sastavu. Što je veličina kristalita manja, to je difrakcijski maksimum širi [38]. Širina maksimuma se opisuje FWHM (*engl. full width at half maximum*) vrijednostima koje opisuju širinu na polovici difrakcijskog maksimuma. Veličina kristalita se računa uz pomoć Scherrerove jednadžbe koja je prikazana **jednadžbom 4**:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4)$$

gdje D predstavlja prosječnu veličinu kristalita, K pokazuje faktor oblika i iznosi 0,9, β predstavlja FWHM, a θ je Braggov kut [38]. Postoje različite računalne metode za obradu difraktograma, od rješavanja kristalnih struktura spojeva koji nisu u bazi podataka iz difraktograma praha, do utočnjavanja eksperimentalnih difraktograma s već poznatim modelima metodom najmanjih kvadrata. Jedna od najčešće korištenih metoda utočnjavanja je tzv. Rietveldova metoda.

3.1.1. Rietveldova metoda utočnjavanja

Rietveldova metoda, koju je izumio Hugo Rietveld je naširoko prihvaćena kao vrlo vrijedna metoda za strukturnu analizu gotovo svih klasa kristalnih materijala. Ovaj softverski pristup utočnjava različite parametre, uključujući parametre rešetke, širinu i oblik maksimuma i preferiranu orijentaciju da bi se dobio izračunati model. Nakon što je model gotovo identičan podacima nepoznatog uzorka, mogu se dobiti različite informacije kao što su točne kvantitativne informacije, veličina kristalita i faktori popunjenosti kristalografskih položaja. Za utočnjavanje strukture potrebno je poznavati određene parametre koji se dijele na strukturne (termički parametri, atomska zauzeća, parametri rešetke), globalne (apsorpcija, korelacija pomaka skale – „zero shift“ pomak uzorka), te parametri profila difrakcijskog maksimuma (korelacija za anizotropno proširenje, asimetrija difrakcijskog maksimuma, Cagliotievi parametri) [38]. Rietveldovo utočnjavanje provodi se prilagođavanjem izračunatog modela s eksperimentalnim difraktogramom utočnjavanjem svake od varijabli koje opisuju taj model. Rietveldova metoda zahtijeva poznavanje približne kristalne strukture svih faza prisutnih u uzorku. Ulazni podaci za utočnjavanje uključuju prostornu grupu, položaje atoma, zauzetost mjesta i parametre rešetke. Prikladno opisivanje oblika maksimuma u uzorku ostaje izazov, ali je razvijeno nekoliko uspješnih analitičkih profilnih funkcija. Od interesa su Voigt, pseudo-Voigt i Perason VII profilne funkcije. Voigtova funkcija je analitička konvolucija između Gaussiana i Lorentziana. Stoga se kreće od čistog Lorentziana do Gaussiana, ovisno o omjeru obje polu-širine [39]. Pseudo-Voigt omogućuje utočnjavanje parametra miješanja koji određuje udio Lorentzianovih i Gaussianovih komponenti potrebnih za utočnjavanje promatranog profila. Pearson VII funkcija također dopušta varijacije u obliku od

Lorentziana i Gaussiana i može se prilično lako podijeliti kako bi se opisali asimetrični difrakcijski maksimumi [40]. Drugi pristup za raspodjelu intenziteta u profilu naziva se konvolucija temeljnih parametara. Umjesto upotrebe matematičke funkcije za aproksimaciju oblika svakog difrakcijskog maksimuma, pristup temeljnih parametara "gradi" svaki difrakcijski maksimum konvolucijom profila emisije X-zraka s doprinosom instrumenta i uzorka obliku profila. Stoga se dobiva točan profil maksimuma koji uključuje sve aspekte eksperimenta i uzorka: veličina izvora X-zračenja, širina prijemne pukotine, divergencija snopa, veličina kristalita itd. Razvoj metode temeljnih parametara je do sada prilično razvijen i integriran u razne programe za XRD analizu, uključujući Rietveldovo utočnjavanje [39].

3.2. Termogravimetrijska analiza (TGA)

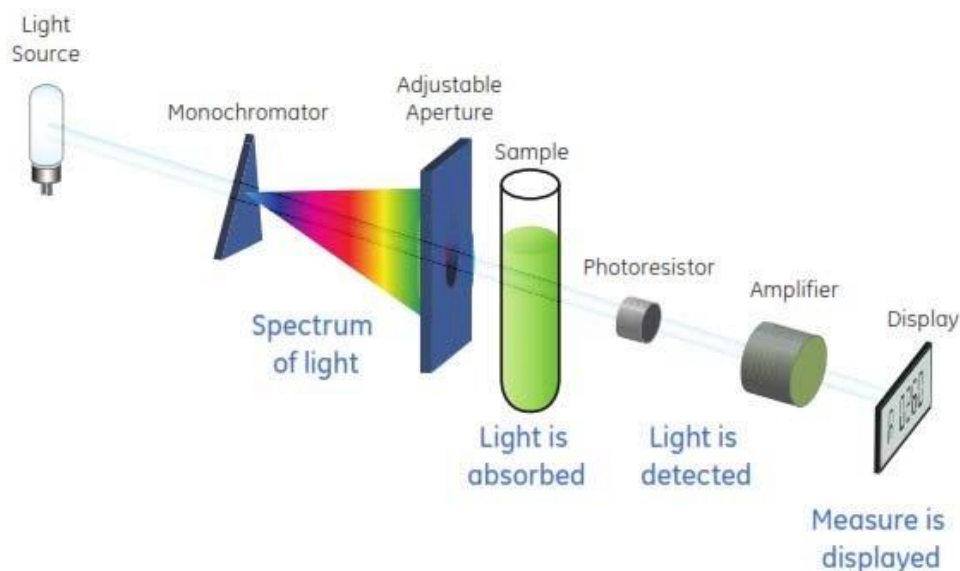
Termogravimetrijska analiza (*engl. Thermogravimetric analysis - TGA*) je tehnika kojom se prati promjena mase uzorka u ovisnosti o vremenu ili temperaturi [40]. TGA se koristi za karakterizaciju materijala, određivanje udjela organskog otapala u uzorku, određivanje anorganskog udjela u uzorku, udio aditiva te mehanizam i kinetiku razgradnje. Ova analitička tehnika daje podatke o fizikalnim pojavama, kao što su fazni prijelazi drugog reda (isparavanje, sublimacija, adsorpcija, adsorpcija i desorpcija), a također i o kemijskim pojavama kao što su kemisorpcija, desolvacija, razgradnja itd. Ovom metodom uzorak se programirano zagrijava u atmosferi zraka ili inertnog plina uz kontinuirano mjerenje mase uzorka. TGA se najčešće vrši tako da se prvo smrvi 5-15 mg uzorka te se stavi u posudicu koja je najčešće načinjena od aluminijske zbog njegove visoke temperature tališta koja iznosi iznad 600°C, a također se koriste i posudice od aluminijskog oksida čija je temperatura tališta oko 2000°C. Najčešće se TGA vrši u oksidativnoj atmosferi (zrak ili čisti kisik i smjesa inertnih plinova) s linearnim porastom temperature. Maksimalna temperatura se bira tako da masa uzorka bude stabilna pri kraju mjerenja što ukazuje na završetak kemijskih reakcija [41]. Neki instrumenti imaju mogućnost i analize diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (*engl. differential scanning calorimetry – DSC*). Ovom metodom se mjeri količina oslobođene ili apsorbirane energije tijekom hlađenja ili zagrijavanja pri konstantnoj temperaturi. Za potpunu karakterizaciju uzorka koristi se kombinacija TGA i DSC metoda.

3.3. UV/Vis spektroskopija

UV/Vis spektroskopija je instrumentalna metoda analize koja proučava interakciju ultraljubičastog i vidljivog dijela elektromagnetskog zračenja s materijom. Vidljivo ($\lambda = 800 - 400 \text{ nm}$) i ultraljubičasto ($\lambda = 400 - 200 \text{ nm}$) zračenje nalaze se kod viših frekvencija elektromagnetskog spektra. UV/Vis zračenje ima dovoljnu energiju za pobuđivanje valentnih elektrona u molekuli. Pod utjecajem elektromagnetskog zračenja, molekula prelazi iz stanja niže energija u stanje više energije odnosno u pobuđeno stanje. Apsorpcija UV odnosno vidljivog zračenja najviše ovisi o energiji fotona te elektronskoj konfiguraciji molekula, odnosno o energijskim razlikama između elektronskih stanja u molekuli [42]. Spektrofotometrijom je moguće izvoditi i kvalitativnu i kvantitativnu analizu. Što se tiče kvalitativne analize, ona se zasniva na apsorpcijskom spektru uzorka, a ovisi o njegovom sastavu i strukturi, dok se kvantitativna analiza zasniva na Lambert-Beerovom zakonu. Lambert-Beerov zakon govori o tome da postoji linearni odnos apsorpcije i koncentracije uzorka, odnosno da je količina svjetlosti određene valne duljine koju apsorbira tvar proporcionalna koncentraciji apsorbirajuće vrste i duljine puta [43]. Lambert-Beerov zakon prikazan je **jednadžbom 5**:

$$A = \epsilon bc \quad (5)$$

Gdje je A apsorpcija na određenoj valnoj duljini, ϵ je molarni apsorpcijski koeficijent ($\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), c je molarna koncentracija otopine (mol dm^{-3}), b je duljina uzorka kroz koju prolazi svjetlost, odnosno širina kivete (cm). Lambert-Beerov zakon omogućava određivanje koncentracije uzorka iz izmjerene vrijednosti apsorpcije. Lambert-Beerov zakon ne vrijedi pri višim koncentracijama ($>0,01 \text{ M}$) zbog elektrostatskih interakcija između molekula u blizini, dakle pri visokim koncentracijama, molekule otopljene tvari mogu uzrokovati različitu raspodjelu naboja na svojim susjednim vrstama u otopini. Budući da je UV/Vis apsorpcija elektronički fenomen, visoke koncentracije bi vjerojatno rezultirale pomakom u valnoj duljini apsorpcije analita. Instrument kojim se provodi analiza naziva se spektrofotometar i njime se mjeri količina svjetlosti koju uzorak apsorbira. Spektrofotometar se sastoji od: izvora zračenja, selektora valnih duljina (filteri, monokromatori), držača uzorka, detektora te sustava za obradu podataka. Shematski prikaz spektrofotometra prikazuje **slika 10**.



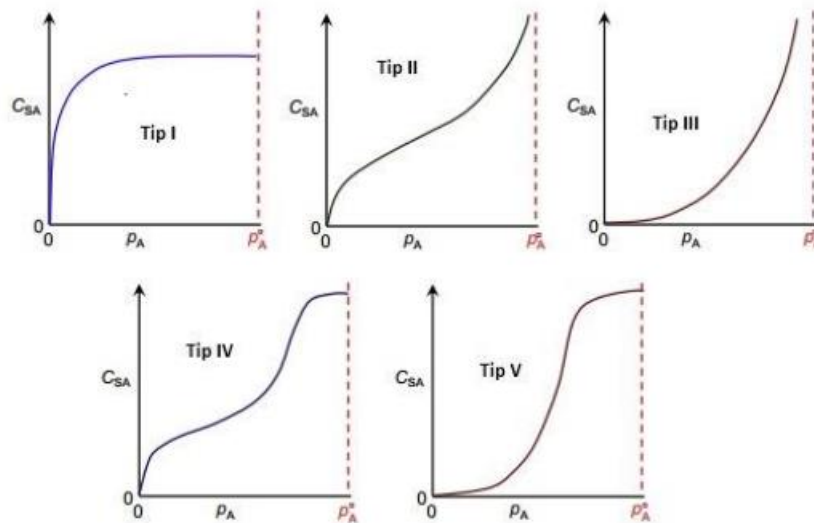
Slika 10. Shematski prikaz konfiguracije UV/Vis spektrofotometra [44].

Za izvor svjetlosti služe žarulje od ksenona ili kombinacija žarulja volfram/deuterij. Deuterijska žarulja se koristi za rad u UV području, dok se volframove koriste za Vis dio spektra. Izvor svjetlosti emitira zraku stalne energije, a kolimator taj snop svjetlosti usmjeri prema monokromatoru, zatim monokromator selektira jednu valnu duljinu te samo nju propušta. U držače uzorka stavljaju se kivete koje mogu biti izrađene od kvarca, borosilikatnog stakla ili akrilne plastike. Borosilikatno staklo i akrilna plastika se koriste za snimanje u vidljivom dijelu spektra (ne prenose UV zračenje). Zatim, nakon prolaska kroz uzorak, snop zraka dolazi do detektora koji svjetlost prevode u električni signal [45].

3.4. Analiza specifične površine i poroznosti pomoću fizisorpcije

Adsorpcija se dijeli na dva procesa, a to su: kemisorpcija i fizisorpcija. Fizisorpcija je adsorpcija u kojoj molekularne interakcije između molekula adsorbensa i adsorbata uključuju van der Waalsove sile, dok kemisorpcija uključuje valentne sile koje se nalaze u stvaranju kemijskih kontaminanata. Karakteristika kemisorpcije je nastanak kemijskih veza, a to kao posljedicu ima vrlo visoke vrijednosti reakcijske entalpije, a takvi procesi su često ireverzibilni. Kemisorpcija je izražena i pri višim temperaturama, dok se za razliku, fizisorpcija smanjuje s porastom temperature. Kod fizisorpcije moguć je nastanak više slojeva pa su vrijednosti reakcije entalpije

samim time manje, kao posljedica elektrostatskih interakcija [46]. Adsorpcijska mjerenja se provode pri konstantnoj temperaturi, te se teorijski ili empirijski prikaz tih podataka naziva adsorpcijskom izotermom [47]. Adsorpcijske izoterme se dijele u 5 tipova koji se međusobno razlikuju ovisno o stupnju adsorpcije, mehanizmu adsorpcije, svojstvima površine adsorbenta, te jačini interakcija adsorbens-adsorbent. **Slika 11** pokazuje podjelu adsorpcijskih izotermi.



Slika 11. Tipovi adsorpcijskih izotermi (C_{SA} predstavlja koncentraciju adsorbiranog plina, p_A je parcijalni tlak plina, a p_A^0 je tlak pri kojem dolazi do zasićenja) [48].

Izoterma tipa I naziva se Langmuirovom izotermom, a karakterizira ju velika brzina adsorpcije s povećanjem tlaka, sve dok ne dođe do granične vrijednosti (stvaranje monosloja). Pretpostavlja se da je brzina adsorpcije proporcionalna parcijalnom tlaku adsorbenta i broju mjesta na površini gdje nije došlo do adsorpcije. Brzina desorpcije je proporcionalna broju mjesta na kojima je došlo do adsorpcije [49]. Langmuirova izoterma izvedena je iz kinetičkog pristupa, ako se uzme u obzir da su brzina adsorpcije i desorpcije u ravnoteži jednake. Brzina adsorpcije dana je **jednadžbom 6**:

$$v_{ads} = k_{ads}cS(1 - aLT) \quad (6)$$

Gdje je k_{ads} koeficijent brzina adsorpcije, c koncentracija molekula u otopini, S površina molekula adsorbensa, a je površina koju zauzima jedna adsorbirana molekula, a N_A avogadrova konstanta. Brzina desorpcije dana je **jednadžbom 7**:

$$v_{des} = k_{des} a N_A S T \quad (7)$$

Gdje je k_{des} koeficijent brzine desorpcije. Konstanta adsorpcijske ravnoteže jednaka je omjeru koeficijenata brzine adsorpcije i desorpcije, a to je prikazano **jednadžbom 8**:

$$K = \frac{k_{ads}}{k_{des}} \quad (8)$$

Maksimalna površinska koncentracija adsorbensa dana je **jednadžbom 9**:

$$\Gamma_{max} = \frac{1}{aL} \quad (9)$$

Linerani oblik Langmuirove izoterme dan je **jednadžbom 10**:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{max}} + \frac{1}{K C_{eq} \Gamma_{max}} \quad (10)$$

Iz odsječka je moguće izračunati maksimalnu površinsku koncentraciju adsorbensa, a iz nagiba pravca se računa konstanta adsorpcijske ravnoteže. Langmuirova izoterma često nije primjenjiva iz nekoliko razloga kao što su kompleksnost procesa adsorpcije, te što je u takav proces uključeno mnogo interakcija: otapalo-adsorbens, otapalo-adsorbent, adsorbens-adsorbent. U Langmuirovom modelu adsorbirane molekule ne mogu interagirati međusobno, ali mogu stupiti u interakciju s adsorbensom, te to ograničava adsorpciju na monosloj pa se pretpostavlja da ne dolazi do daljne adsorpcije kada je površina prekrivena molekulama, ali u realnom sustavu adsorpcija se nastavlja i nakon nastanka monosloja [49].

BET (Brunauer-Emmet-Teller) teorija ima za cilj objasniti fizičku adsorpciju molekula plina na čvrstu površinu i služi kao osnova za važnu analitičku tehniku za mjerenje specifične površine materijala. Količina adsorbiranog plina ovisi o dostupnosti površine na kojoj se plin adsorbira,

temperaturi, tlaku plina i o jačini međudjelovanja između molekula plina i površine na koju se adsorbira. Ovdje ne dolazi do zasićenja površine nego je svaka adsorbirana molekula novo mjesto za daljnju adsorpciju. Pretpostavlja se da su brzina adsorpcije i desorpcije u ravnoteži jednake, te da se adsorpcija ili desorpcija može dogoditi na nekom sloju samo ako je on posljednji [50]. Linearni oblik BET krivulje prikazan je **jednadžbom 11**:

$$\frac{p}{V(p_0-p)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{(c-1)p}{V_m c p_0} \quad (11)$$

Gdje je V volumen adsorbiranog plina pri standardnim uvjetima, V_m kapacitet monosloja pri standardnim uvjetima, p je parcijalni tlak adsorbenta, p_0 tlak pri kojem dolati do zasićenja adsorbenta, a c je dan **jednadžbom 12**:

$$c \approx \exp \frac{(\Delta H_A - \Delta H_L)}{RT} \quad (12)$$

Gdje je ΔH_A entalpija adsorpcije prvog sloja, a ΔH_L je entalpija kondenzacije plina koji se adsorbira. BET izoterma je primarno razvijena kao izoterma tipa II što pokazuje **slika 11**, takve se izoterme javljaju kod adsorpcije inertnih plinova, ali kada se ograniči na nastanak monosloja, onda pripada Langmuirovom tipu izoterme. Kada je adsorpcija prvog sloja entalpijski povoljnija nego adsorpcija ostalih slojeva, onda pripada skupini tipa III. BET teorija primjenjuje se na sustave višeslojne adsorpcije i obično koristi plinove koji kemijski ne reagiraju s površinom materijala kao adsorbati za kvantifikaciju specifične površine. Dušik se najčešće upotrebljava kao plinoviti adsorbat koji se koristi za ispitivanje površine BET metodama. Zbog toga se standardna BET analiza najčešće provodi na temperaturi vrelišta N_2 . Za daljnja ispitivanja koriste se adsorbati koji omogućuju mjerenja pri različitim temperaturama, a to uključuje argon, ugljikov dioksid, kripton i vodu [51]. Kod određivanja specifične površine određuju se izoterme adsorpcije i desorpcije plinovitog dušika na ispitivani uzorak. Specifična površina se određuje prema **jednadžbi 13**:

$$S = \frac{W_m \cdot N_A \cdot a}{V_m} \quad (13)$$

Gdje je N_A Avogadrova konstanta ($6,022 \cdot 10^{23}$), a je površina koju zauzima jedna adsorbirana molekula plinovitog dušika ($16,2 \cdot 10^{-20} \text{m}^2$), a V_m je molarni volumen plina pri temperaturi od 273 K i tlaku od 1 atm ($V_m=22,4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$) [46].

3.5. Ramanova spektroskopija

Ramanova spektroskopija je metoda vibracijske spektroskopije koja se uglavnom koristi za istraživanje vibracijskih, rotacijskih i drugih niskofrekventnih modova u uzorku. Kada se uzorak ozrači svjetlom, odnosno laserom određene valne duljine, svjetlost međudjeluje s molekulama uzorka i biva ili raspršena ili apsorbirana. Većina svjetlosti će se elastično raspršiti (Rayleighovo raspršenje) i tu ne dolazi do promjene valne duljine dok će samo jedan foton (kvant svjetlosti) od $10^5 - 10^7$ fotona biti raspršen neelastično (Ramanovo raspršenje) što rezultira promjenom valne duljine. Ova promjena valne duljine raspršenog fotona naziva se Ramanov pomak (*engl. Raman shift*) i karakterističan je za molekule s kojima interagira upadna svjetlost [29]. Druga važna točka Ramanovog raspršenja je da interakcija upadnog fotona s molekulom uzorka koji se proučava rezultira razmjenom energije. Stoga, energija raspršenog fotona može biti veća ili manja od energije upadnog fotona. Ova promjena energije fotona izravno je povezana s promjenom vibracijske i rotacijske energije molekule s kojom je foton stupio u interakciju. Budući da su rotacijske i vibracijske energije specifične za kemijsku vezu ili neki kemijski sastav molekule s kojom je upadni foton stupio u kontakt, ova metoda može pružiti jedinstveni potpis te molekule [52]. S obzirom da će samo jedan od $10^5 - 10^7$ fotona biti Ramanov foton, intenzitet Ramanovog raspršenja ($\sim 10^{-5} - 10^{-7}$ puta) će biti znatno slabiji od Rayleighovog raspršenja. To znači da nije uvijek jednostavno razlikovati Ramanove maksimume od pozadine (*engl. background*) koju stvara okolina koja okružuje uzorak. Kako bi se takva pozadina svela na minimum i jasnije se vidjeli Ramanovi maksimumi, trebao bi se koristiti bliski infracrveni laser (*engl. near-infrared laser*) s dovoljno dugim vremenom prikupljanja kako bi se proizvelo dovoljno Ramanovih fotona i dobili intenzivni Ramanovi maksimumi [52].

Tipična postavka Ramanova spektrometra izgrađena je na način da se laserska zraka koju generira usko-pojasni laser, odnosno laser sa širinom linije $< 1 \text{ nm}$, širi kroz teleskop koji čine dvije leće kako bi se u potpunosti ispunio stražnji otvor leće objektiva, zatim se reflektira od holografski filter s urezima pod kutom od 45° (*engl. holographic notch filter*, HNF) kako bi se uklonilo

pobudno lasersko zračenje i kako bi se fokusiralo na uzorak pomoću leće objektiva (obično 50x ili 100x). Ramanovo raspršenje iz uzorka prikuplja se istim objektivom mikroskopa i filtrira istim HNF-om. Zatim se vodi prema spektrometru i skuplja putem tekućeg dušika ili CCD kamerom [29]. Glavna prednost Ramanove spektroskopije je vrlo mala priprema uzorka te lagano ozračavanje uzorka. To ovu metodu čini nedestruktivnom i neinvanzivnom. Dakle, Ramanova spektroskopija pruža jedinstvene informacije o molekulskom identitetu uzorka: kemijski "potpis", trodimenzionalne strukturne promjene u orijentaciji i konformaciji biomolekula, međumolekularne interakcije itd. Glavni nedostaci Ramanove spektroskopije su vrlo mali postotak Ramanovih fotona u odnosu na Rayleighove fotone i jaka fluorescentna pozadina. Učinak ova dva nedostatka može gotovo potpuno sakriti Ramanove maksimume.

4. EKSPERIMENTALNI DIO

4.1. Sinteza spojeva tipa $(\text{Sr}, \text{Ba})_2\text{B}(\text{W}, \text{Te})\text{O}_6$

Prvo je bilo potrebno prirediti otopinu limunske kiseline, otapanjem 10 g limunske kiseline u 100 ml vode. Nakon što se limunska kiselina otopila u vodi, redom su otapani nitratni prekursori navedeni u **Tablici 1**.

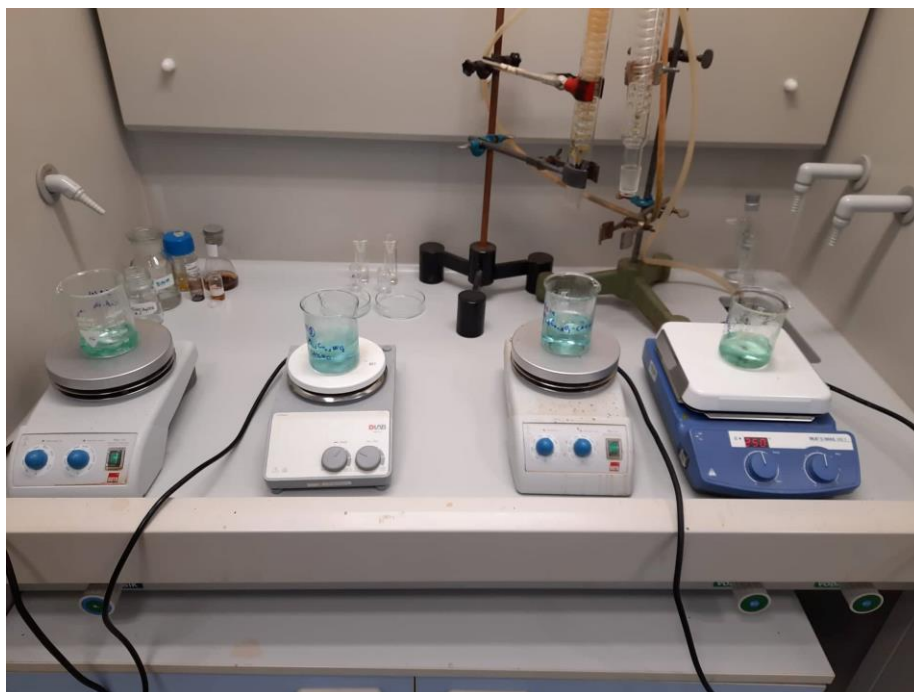
Tablica 1. Reagensi i njihove količine za sintezu spojeva tipa $(\text{Sr}, \text{Ba})_2\text{B}(\text{W}, \text{Te})\text{O}_6$.

| | MEDIJ | PH=5 | A | B | W/Te- PREKURSOR |
|----------|----------------------------------|--|--|--|---|
| REAGENS | Vodena otopina limunske kiseline | Koncentrirana vodena otopina amonijaka (w=25%) | $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ | $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ | $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}$ $(\text{NH}_4)_2\text{TeO}_4$ |
| KOLIČINA | 10 g u 100 ml | ≈ 10 ml | 2mmol | 1 mmol, 0,5 mmol, 0,33 mmol, 0,25 mmol | 1/12 mmol (W) 1 mmol (Te) |

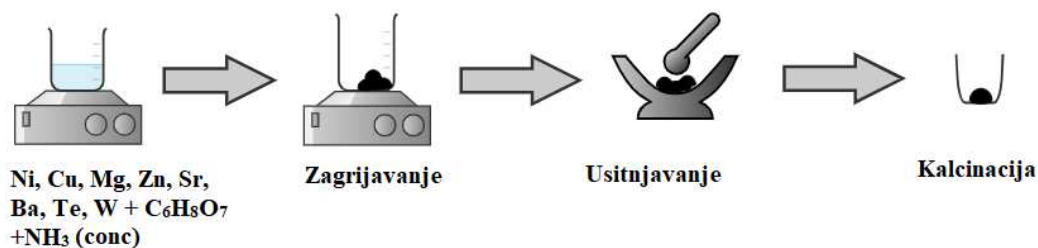
Otopine su najčešće poprimale plavu boju zbog dodatka $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$. Nakon što se prekursori otope u vodenoj otopini limunske kiseline, podesio se pH otopine uz pomoć koncentrirane otopine amonijaka (w=25%) sve do vrijednosti pH=5, što je prikazano **slikom 12**. Nakon podešavanja pH vrijednosti, otopine su uparavane pri 250°C uz konstantno miješanje na magnetskoj mješalici, što je prikazano **slikom 13**. Viskoznost otopina se povećavala dok se na kraju nije stvorio crni gel što je predstavljalo kraj ovog dijela sinteze. Nakon toga, uzorci su se sušili 24 sata u sušioniku na 120°C nakon čega se dobila crna porozna smjesa. Smjesa je zatim usitnjena u tarioniku što predstavlja pripremu za kalcinaciju. Shema sintetske metode prikazana je **slikom 14**.



Slika 12. *Podlašavanje pH vrijednosti otopine pomoću koncentrirane otopine amonijaka.*



Slika 13. *Sinteza dvostrukih perovskita.*



Slika 14. Shematski prikaz sintetske metode.

U **tablicama 2, 3, 4 i 5** prikazani su sintetizirani spojevi te vrijednosti njihovih konfiguracijskih entropija i faktora tolerancije.

Tablica 2. Serija sintetiziranih SNWO spojeva te vrijednosti njihovih konfiguracijskih entropija i faktora tolerancije.

| Spoj | Oznaka | Konfiguracijska entropija | Faktor tolerancije |
|--|--------|---------------------------|--------------------|
| Sr_2NiWO_6 | AI1 | 0 | 0,988 |
| $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{WO}_6$ | AI2 | 0,69R | 0,983 |
| $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{WO}_6$ | AI3 | 0,69R | 0,985 |
| $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{WO}_6$ | AI4 | 0,69R | 0,982 |
| $\text{Sr}_2\text{Cu}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{WO}_6$ | AI5 | 0,69R | 0,980 |
| $\text{Sr}_2\text{Cu}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{WO}_6$ | AI6 | 0,69R | 0,977 |
| $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1/3}\text{Cu}_{1/3}\text{Mg}_{1/3}\text{WO}_6$ | AI7 | 1,09R | 0,983 |
| $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1/3}\text{Cu}_{1/3}\text{Zn}_{1/3}\text{WO}_6$ | AI8 | 1,09R | 0,981 |
| $\text{Sr}_2\text{Zn}_{1/3}\text{Cu}_{1/3}\text{Mg}_{1/3}\text{WO}_6$ | AI9 | 1,09R | 0,979 |
| $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0,25}\text{Cu}_{0,25}\text{Mg}_{0,25}\text{Zn}_{0,25}\text{WO}_6$ | AI10 | 1,38R | 0,981 |

Tablica 3. Serija sintetiziranih BNWO spojeva te vrijednosti njihovih konfiguracijskih entropija i faktora tolerancije.

| Spoj | Oznaka | Konfiguracijska entropija | Faktor tolerancije |
|---|--------|---------------------------|--------------------|
| Ba₂NiWO₆ | 3AI1 | 0 | 1,049 |
| Ba₂Ni_{0,5}Cu_{0,5}WO₆ | 3AI2 | 0,69R | 1,044 |
| Ba₂Ni_{0,5}Mg_{0,5}WO₆ | 3AI3 | 0,69R | 1,045 |
| Ba₂Ni_{0,5}Zn_{0,5}WO₆ | 3AI4 | 0,69R | 1,043 |
| Ba₂Cu_{0,5}Mg_{0,5}WO₆ | 3AI5 | 0,69R | 1,040 |
| Ba₂Cu_{0,5}Zn_{0,5}WO₆ | 3AI6 | 0,69R | 1,037 |
| Ba₂Ni_{1/3}Cu_{1/3}Mg_{1/3}WO₆ | 3AI7 | 1,09R | 1,043 |
| Ba₂Ni_{1/3}Cu_{1/3}Zn_{1/3}WO₆ | 3AI8 | 1,09R | 1,041 |
| Ba₂Zn_{1/3}Cu_{1/3}Mg_{1/3}WO₆ | 3AI9 | 1,09R | 1,038 |
| Ba₂Ni_{0,25}Cu_{0,25}Mg_{0,25}Zn_{0,25}WO₆ | 3AI10 | 1,38R | 1,041 |

Tablica 4. Serija sintetiziranih BNTO spojeva te vrijednosti njihovih konfiguracijskih entropija i faktora tolerancije.

| Spoj | Oznaka | Konfiguracijska entropija | Faktor tolerancije |
|--|--------|---------------------------|--------------------|
| Ba₂NiTeO₆ | 4AI1 | 0 | 1,059 |
| Ba₂Ni_{0,5}Cu_{0,5}TeO₆ | 4AI2 | 0,69R | 1,054 |
| Ba₂Ni_{0,5}Mg_{0,5}TeO₆ | 4AI3 | 0,69R | 1,056 |
| Ba₂Ni_{0,5}Zn_{0,5}TeO₆ | 4AI4 | 0,69R | 1,053 |
| Ba₂Cu_{0,5}Mg_{0,5}TeO₆ | 4AI5 | 0,69R | 1,050 |
| Ba₂Cu_{0,5}Zn_{0,5}TeO₆ | 4AI6 | 0,69R | 1,048 |
| Ba₂Ni_{1/3}Cu_{1/3}Mg_{1/3}TeO₆ | 4AI7 | 1,09R | 1,053 |
| Ba₂Ni_{1/3}Cu_{1/3}Zn_{1/3}TeO₆ | 4AI8 | 1,09R | 1,051 |
| Ba₂Zn_{1/3}Cu_{1/3}Mg_{1/3}TeO₆ | 4AI9 | 1,09R | 1,049 |
| Ba₂Ni_{0,25}Cu_{0,25}Mg_{0,25}Zn_{0,25}TeO₆ | 4AI10 | 1,38R | 1,051 |

Tablica 5. Serija sintetiziranih SNTO spojeva te vrijednosti njihovih konfiguracijskih entropija i faktora tolerancije.

| Spoj | Oznaka | Konfiguracijska entropija | Faktor tolerancije |
|---|--------|---------------------------|--------------------|
| $\text{Sr}_2\text{NiTeO}_6$ | 5AI1 | 0 | 0,998 |
| $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{TeO}_6$ | 5AI2 | 0,69R | 0,994 |
| $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{TeO}_6$ | 5AI3 | 0,69R | 0,995 |
| $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{TeO}_6$ | 5AI4 | 0,69R | 0,993 |
| $\text{Sr}_2\text{Cu}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{TeO}_6$ | 5AI5 | 0,69R | 0,990 |
| $\text{Sr}_2\text{Cu}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{TeO}_6$ | 5AI6 | 0,69R | 0,987 |
| $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1/3}\text{Cu}_{1/3}\text{Mg}_{1/3}\text{TeO}_6$ | 5AI7 | 1,09R | 0,993 |
| $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1/3}\text{Cu}_{1/3}\text{Zn}_{1/3}\text{TeO}_6$ | 5AI8 | 1,09R | 0,992 |
| $\text{Sr}_2\text{Zn}_{1/3}\text{Cu}_{1/3}\text{Mg}_{1/3}\text{TeO}_6$ | 5AI9 | 1,09R | 0,988 |
| $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0,25}\text{Cu}_{0,25}\text{Mg}_{0,25}\text{Zn}_{0,25}\text{TeO}_6$ | 5AI10 | 1,38R | 0,991 |

4.1.1. Kalcinacija pri 600°C

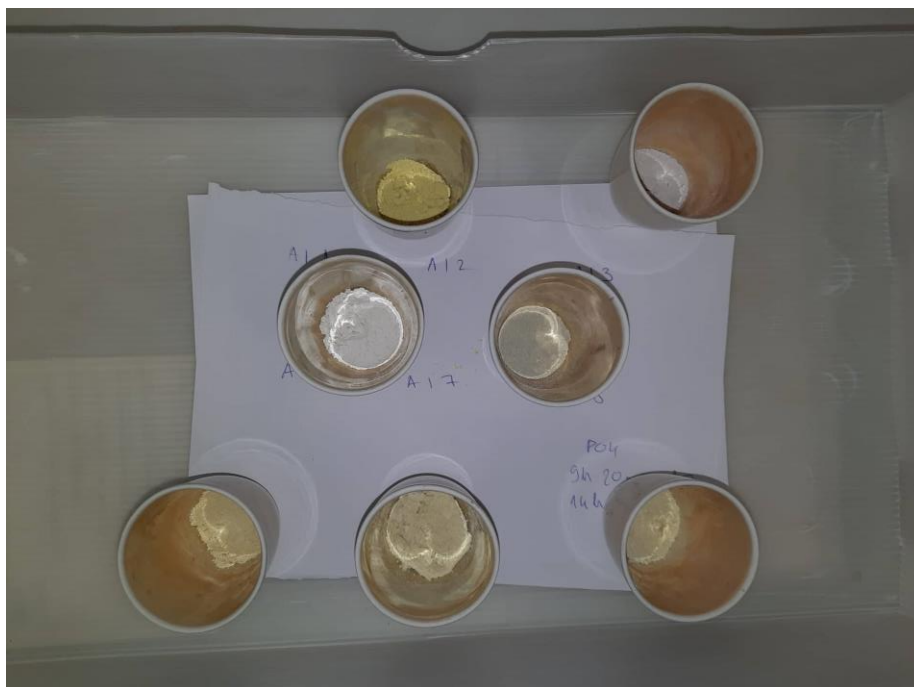
Nastali prah je zagrijavan u porculanskoj zdjelici do 600°C ($t = 5$ h), te je 8 h održavan na toj temperaturi (vrijeme stabilizacije). Brzina zagrijavanja bila je 2 °C/min. Prah se nakon kalcinacije hladio unutar peći na sobnu temperaturu. Prva kalcinacija pri 600°C bila je potrebna da bi se uklonili ostaci limunske kiseline, nitrata i amonijaka. Nastali prah nakon kalcinacije pri 600°C prikazan je **slikom 15**.



Slika 15. *Nastali fini prah nakon kalcinacije pri 600°C.*

4.1.2. Kalcinacija pri 950°C ili 1000°C

Nakon prve kalcinacije pri 600°C bilo je potrebno provesti i drugu kalcinaciju pri 950°C ili 1000°C (950°C za SNT0 i BNT0, 1000°C za SNWO i BNWO spojeve) da bi spoj nastao. Nakon 600 °C nastala je smjesa različitih oksida, te je bila potrebna viša temperatura kako bi se ti oksidi ugradili u kristalnu rešetku perovskita. Fini prah se zagrijavao u porculanskom lončiću do 950°C ili 1000°C ($t = 8$ h) te je stabiliziran na toj temperaturi 12 h. Brzina zagrijavanja je također bila 2 °C/min, a prah se nakon kalcinacije hladio u peći do sobne temperature. Nastali fini prah nakon kalcinacije pri 950°C ili 1000°C prikazan je **slikom 16**.



Slika 16. Nastali fini prah nakon kalcinacije pri 950°C ili 1000°C.

4.2. Instrumentalne metode i uređaji

Nakon kalcinacije, uzorci su prvo snimljeni metodom rentgenske difrakcije na prahu radi utvrđivanja strukture konačnih spojeva na difraktometru Panalytical Aeris Research koristeći monokromatizirano $\text{CuK}\alpha$ rentgensko zračenje (40 kV, 40 mA), s korakom snimanja 0,02 i fiksno vrijeme snimanja od 10 s po koraku te Ni filter da bi se uklonilo $\text{CuK}\beta$ zračenje. Nosači na koje ide uzorak bili su silikonski. Za vizualni prikaz strukture spojeva korišten je program VESTA 3. Ova su mjerenja provedena na Odjelu za kemiju Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku.

Nepolarizirana Ramanova spektroskopija provedena je pri sobnoj temperature na mikroskopu Reinshaw inVia Raman u geometriji povratnog raspršenja i laserom (532 nm) snage 2 mW. Ova je analiza provedena na Institutu za Nanotehnologiju (INT) Karlsruhe Instituta za tehnologiju (KIT), Eggelstadt-Leopoldshafen, Njemačka.

Termogravimetrijskom analizom analizirani su uzorci nakon zadnjeg koraka kalcinacije (950°C i 1000°C) na TGA-DSC uređaju Mettler Toledo System 1. Uzorci su analizirani reverzibilnom metodom u struji zraka s brzinom protoka od 200 mL/min i brzinom zagrijavanja 10 °C/min od 30 °C do 800°C. Posudice za uzorke bile su od glinice (Al_2O_3). Podaci su analizirani

programom Star Evaluation Software 10.0. Ova je analiza provedena na Odjelu za kemiju Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku.

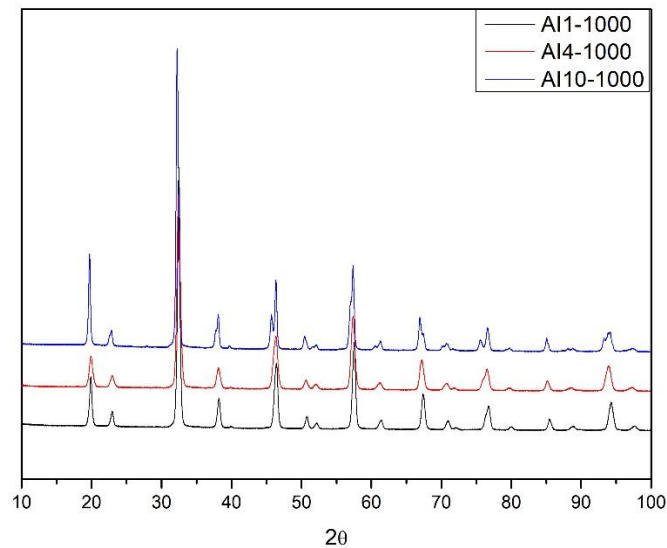
UV/Vis spektri snimljeni su na Shimadzu UV-1900 UV/Vis spektrofotometru. Prije svega, snimljeni su UV/Vis spektri sintetiziranih spojeva. Podaci apsorbancije i valne duljine obrađeni su Taucovom metodom u svrhu određivanja direktnog i indirektnog procijepa između valentne i vodljive vrpce. Potom su snimljeni UV/Vis spektri boja. Iz spektra je određena valna duljina pri kojoj je maksimalna apsorbancija za svaku od organskih boja. Odabrane su tri organske boje: metilen plavo, naftol zeleno B i rodamin B. Nakon određivanja maksimuma apsorbancije svih boja, kinetički je praćena promjena apsorbancije u vremenu od 30 min pri određenim valnim duljinama za svaku od boja, a zatim uz dodatak H_2O_2 , uzorka te H_2O_2 i uzorka. Uzorci su ozračeni halogenom lampom od 20 W koja se nalazi u spektrofotometru. Ova su mjerenja provedena na Odjelu za kemiju Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku.

5. REZULTATI I RASPRAVA

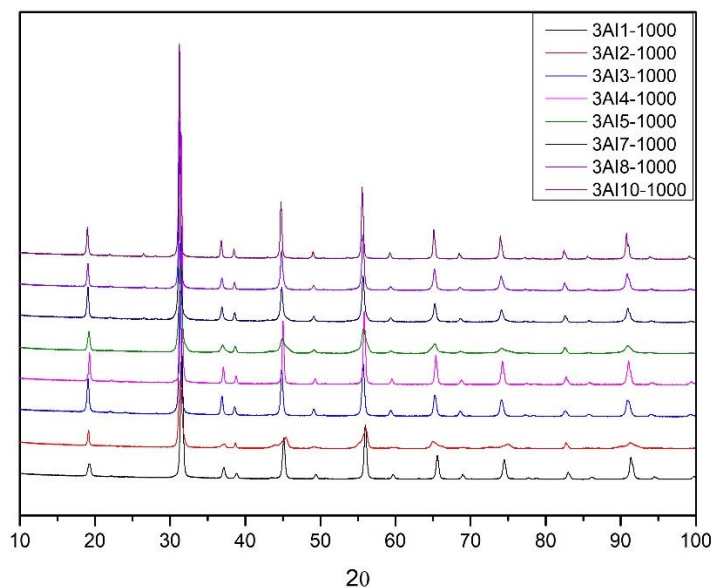
5.1. Strukturna analiza spojeva pomoću rentgenske difrakcije na prahu

Slike 17 i 18 prikazuju difraktogramе fazno čistih spojeva AI i 3AI serija. Difraktogrami su uspoređeni s difraktogramima iz literature [15, 36]

Difraktogrami su obrađeni u programu Origin Pro 8.5, a fazni sastav im je određen kvalitativno u programu HighScore Plus. Teorijski difraktogrami su računati iz .cif datoteke (*engl. Crystallographic information file*) pomoću programa Fullprof. Prosječna veličina kristalita određene je uz pomoć Scherreove jednadžbe, a FWHM (*engl. Full Width at Half Maximum*) parametri i položaji određeni su uz pomoć programa Origin Pro 8.5, no važno je napomenuti da metoda računanja prosječne veličine kristalita nije u potpunosti točna, nego služi za daljnju orijentaciju.



Slika 17. Difraktogrami fazno čistih spojeva AI1, AI4 i AI10.



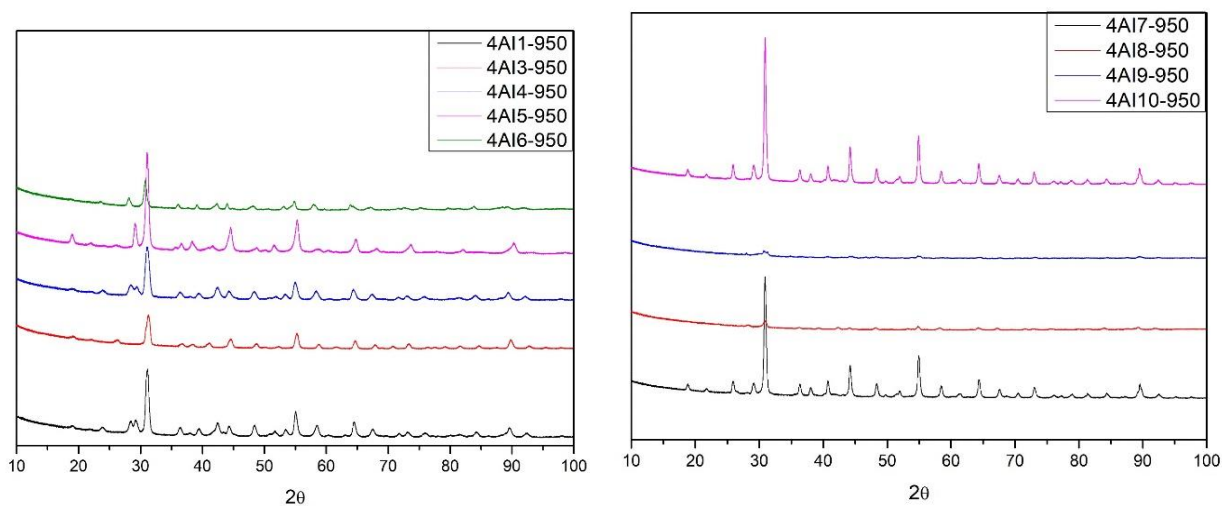
Slika 18. Difraktogrami fazno čistih spojeva 3AI1, 3AI2, 3AI3, 3AI4, 3AI5, 3AI7, 3AI8 i 3AI10.

Na slikama 17 i 18 vidi se da maksimumi imaju iste 2θ položaje što znači da su se svi dodani kationi ugradili u roditeljsku strukturu (na slici 17 je to AI1, a na slici 18 3AI1). No, postoje mali pomaci intenziteta u lijevo iz razloga što se mijenjaju parametri jedinične ćelije zbog inkorporacije Cu^{2+} , Zn^{2+} i Mg^{2+} koji su po radijusu veći kationi od Ni^{2+} ($\text{KB} = 6$). Ugrađivanjem većih kationa po radijusu, parametri jedinične ćelije se povećavaju, odnosno, pomak je prema manjim 2θ vrijednostima. Prosječna veličina kristalita za spojeve sa stroncijem na položaju A (AI serija) iznosi oko 18 nm, dok za spojeve s barijem (3AI serija) iznosi 22 nm. Iznosi radijusa pojedinih kationa dani su u tablici 6.

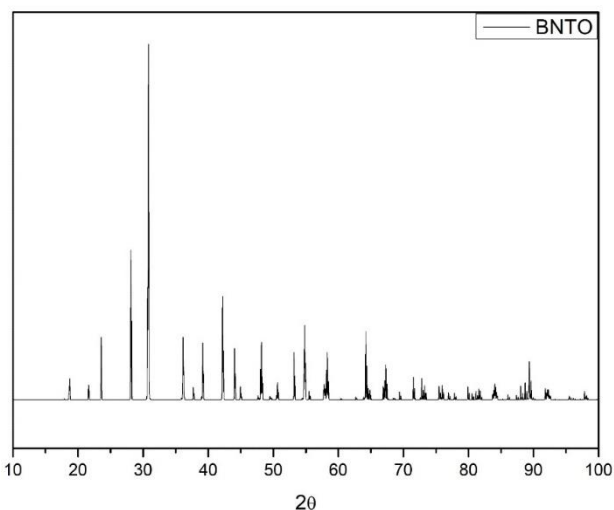
Tablica 6. Iznosi radijusa pojedinih kationa (izraženo u Å).

| KATION | RADIJUS |
|------------------|---------|
| Sr^{2+} | 1,44 |
| Ba^{2+} | 1,61 |
| Ni^{2+} | 0,69 |
| Mg^{2+} | 0,72 |
| Zn^{2+} | 0,74 |
| Cu^{2+} | 0,73 |
| W^{6+} | 0,60 |
| Te^{6+} | 0,56 |

Slika 19 prikazuje difraktogramе spojeva 4AI1-4AI10 koji nisu fazno čisti, odnosno posjeduju više faza, što znači da se kationi nisu ugradili u roditeljske strukture. Za usporedbu, **slika 20** prikazuje difraktogram fazno čistog spoja $\text{Ba}_2\text{NiTeO}_6$ izračunatog iz .cif datoteke [52] pomoću programa Fullprof. Najčešće dodatne faze koje se mogu pojaviti u uzorku su mješavina oksidnih faza (BaTeO_4 , CuO , MgO te ZnO), ovisno o kemijskom sastavu pojedinog spoja.



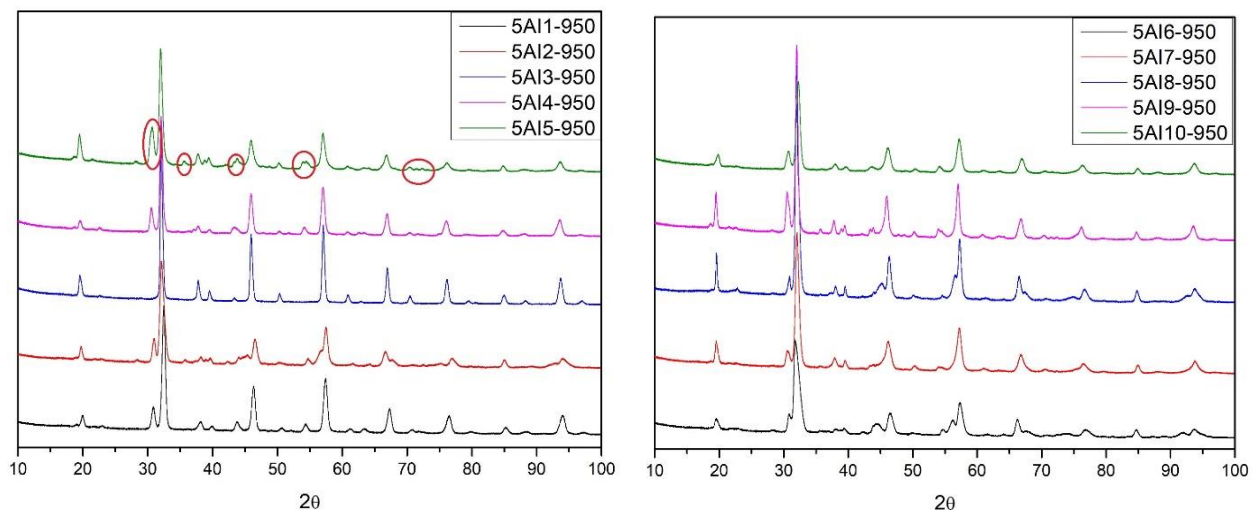
Slika 19. Difraktogrami spojeva 4AI1-4AI10 koji sadrže više faza.



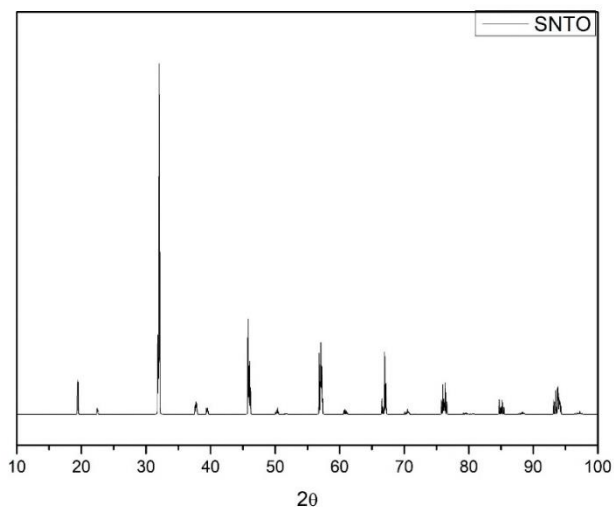
Slika 20. Teorijski difraktogram $\text{Ba}_2\text{NiTeO}_6$ [52].

Nadalje, **slika 21** prikazuje difraktogramе spojeva 5AI1-5AI10 koji također sadržavaju više faza. U ovim spojevima se nisu svi kationi ugradili u roditeljsku strukturu, a **slika 22** prikazuje

difraktogram fazno čistog spoja SNTO iz .cif datoteke [53], izračunatog pomoću računalnog programa Fullprof. Najčešće dodatne faze koje se mogu pojaviti su SrTeO_4 , NiO , MgO , CuO te ZnO . Maksimumi koji predstavljaju druge faze u uzorku su zaokruženi na **slici 21**.



Slika 21. Difraktogrami spojeva 5A11-5A110 koji sadrže više faza (zaokruženi maksimumi predstavljaju dodatne faze u uzorku).



Slika 22. Teorijski difraktogram $\text{Sr}_2\text{NiTeO}_6$ [53].

Sinteza spojeva koji sadrže telurij nije bila tako uspješna kao sinteza spojeva koji sadrže volfram, budući da su uz ciljane spojeve dobivene dodatne faze. Stoga su sve daljnje analize provedene na spojevima koji sadrže volfram.

5.2. Parametri jedinične ćelije i Vegardov zakon

Kod difraktograma praha moguće je iz Braggovog zakona izračunati međuravninske udaljenosti (*engl. Interplanar spacings*) uz pomoć **jednadžbe 14**:

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}, \quad (14)$$

gdje je d međuravninski razmak, λ valna duljina rentgenskog zračenja (λ (CuK α) = 1,5406 Å), a θ polovina Braggovog kuta. Millerovi indeksi (h , k i l) su poznati iz prethodnih istraživanja za tetragonski Sr₂NiWO₆ (SNWO) [36] i kubični Ba₂NiWO₆ (BNWO) [15], dobivenih istom sintetskom metodom kao i spojevi u ovom radu. Stoga, podaci za ove spojeve dani su u **tablicama 7 i 8**.

Tablica 7. Podaci za Sr₂NiWO₆.

| Položaj Braggovog maksimuma | Millerovi indeksi | Međuravninska udaljenost |
|-----------------------------|-------------------|--------------------------|
| 2θ (°) | hkl | d (Å) |
| 19,8963 | 011 | 4,4625 |
| 22,9444 | 110 | 3,8761 |
| 29,2980 | 112 | 3,0484 |
| 32,4779 | 020 | 2,7568 |
| 38,2093 | 121 | 2,3554 |
| 39,9401 | 022 | 2,2573 |
| 43,6416 | 004 | 2,0740 |
| 46,4217 | 220 | 1,9561 |
| 50,7712 | 031 | 1,7982 |
| 52,1914 | 130 | 1,7526 |
| 57,5510 | 132 | 1,6015 |
| 61,4019 | 033 | 1,5099 |
| 62,9952 | 231 | 1,4755 |
| 67,4095 | 040 | 1,3892 |
| 70,9713 | 411 | 1,3280 |
| 72,0817 | 330 | 1,3103 |

| | | |
|---------|-----|--------|
| 76,7558 | 240 | 1,2417 |
| 80,0214 | 026 | 1,1991 |
| 85,4881 | 044 | 1,1358 |
| 88,9104 | 051 | 1,1008 |
| 94,2929 | 334 | 1,0516 |
| 97,6295 | 510 | 1,0243 |

Tablica 8. Podaci za Ba₂NiWO₆.

| Položaj Braggovog maksimuma | Millerovi indeksi | Međuravninska udaljenost |
|-----------------------------|-------------------|--------------------------|
| 2θ (°) | hkl | d (Å) |
| 19,2577 | 111 | 4,60908 |
| 22,2079 | 002 | 4,00301 |
| 31,5581 | 022 | 2,83507 |
| 37,1467 | 113 | 2,42038 |
| 38,8498 | 222 | 2,31311 |
| 45,1276 | 004 | 2,00916 |
| 49,4097 | 133 | 1,84459 |
| 50,7630 | 024 | 1,79855 |
| 55,9911 | 224 | 1,64238 |
| 59,6982 | 115 | 1,54895 |
| 65,5841 | 044 | 1,42347 |
| 68,9774 | 135 | 1,36149 |
| 70,0670 | 244 | 1,34297 |
| 74,4833 | 026 | 1,2739 |
| 77,7096 | 335 | 1,22888 |
| 78,7736 | 226 | 1,21493 |
| 82,9873 | 444 | 1,16361 |
| 86,1716 | 155 | 1,1286 |

Budući da je BNWO kubičan za njega vrijedi **jednadžba 15**, a za tetragonski SNWO vrijedi **jednadžba 16**. Koristeći dane jednadžbe moguće je izračunati parametre jedinične ćelije.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2} \quad (15)$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (16)$$

Stoga, izračunati su parametri jedinične ćelije za fazno čiste spojeve AI i 3AI i sažeti su u **tablici 9**.

Tablica 9. Parametri jedinične ćelije za spojeve AI i 3AI.

| Oznaka spoja | Parametri jedinične ćelije (Å) |
|--------------|--------------------------------|
| AI1 | $a = 5,48 ; c = 9,86$ |
| 3AI1 | $a = 7,97$ |

Vegardov zakon je približno linearno empirijsko pravilo koje tvrdi da postoji linearni odnos, pri konstantnoj temperaturi, između konstante kristalne rešetke legure i koncentracije sastavnih elemenata. Dakle, parametri jedinične ćelije variraju linearno od jednog kraja do drugog kao funkcija kompozicije što se može prikazati **jednadžbom 17**:

$$a(x) = xa_{Bx} + (1 - x)a_{Ax} \quad (17)$$

gdje a predstavlja čvrstu otopinu, x je udio jednog od sastojaka u materijalnoj točki, a A_x i B_x su odgovarajuća svojstva legura. Temeljni problem u teoriji i praksi formiranja legura je način na koji mikroskopske kristalne strukture legura ovise o atomskim svojstvima i relativnim koncentracijama sastavnih elemenata. U ranoj primjeni difrakcije X-zraka za analizu kristalne strukture, Vegard je uočio da u mnogim ionskim legurama postoji linearni odnos, pri konstantnoj temperaturi, između konstante kristalne rešetke i koncentracije. Ovo empirijsko pravilo od tada je postalo poznato kao Vegardov zakon, iako je u kasnijim proširenjima pravila na metalne legure utvrđeno da ga se većina sustava ne pridržava, dakle dolazi do devijacija koje mogu biti pozitivne i negativne. Do pozitivnih devijacija najčešće dolazi prilikom promjene oksidacijskog stanja određenih vrsta [54]. Na primjeru spoja AI4 ($\text{Sr}_2\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{WO}_6$) se kemijska jednadžba nastajanja može raspisati pomoću **jednadžbe 18**, pa bi **jednadžba 17** bila sljedeća (**jednadžba 19**):



$$a(\text{Sr}_2\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{WO}_6) = \frac{1}{2}a(\text{Sr}_2\text{NiWO}_6) + \frac{1}{2}a(\text{Sr}_2\text{ZnWO}_6) \quad (19)$$

Odnosno, parametar jedinične ćelije a za $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{WO}_6$ bi bio zbroj pola parametra a svakog od sastavnih spojeva ovog oksida. S obzirom da nije sintetiziran svaki sastavni spoj, nisu poznati eksperimentalni podaci za parametre jedinične ćelije svakog od njih. No, ako bi se koristili literaturni podaci za Sr_2ZnWO_6 (kubični $Fm\bar{3}m$, $a = 7.9266 \text{ \AA}$) [55], u tom bi slučaju parametar jedinične ćelije a spoja $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{WO}_6$ (AI4) iznosio $a = 6.7033 \text{ \AA}$ po Vegardovom zakonu. S obzirom da je ova vrijednost veća nego kod parametra jedinične ćelije roditeljske strukture (AI1), ona potvrđuje činjenicu da jedinična ćelija raste zbog inkorporacije Zn^{2+} , po radijusu većeg kationa od oktaedarski koordiniranog Ni^{2+} (**tablica 6**). Osim toga, na difraktogramima (**slika 17**) je vidljiv pomak ulijevo koji to također potvrđuje.

5.3. Optički energijski procijep

Taucovom metodom je određen direktni i indirektni procijep (*engl. Band gap*) između vodljive i valentne vrpce. Tauc i suradnici su pokazali kako optička apsorbanacija ovisi o razlici između energije fotona i energijskog procijepa prema **jednadžbi 20** [56]:

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}} = B(h\nu - E_g) \quad (20)$$

gdje je α optički apsorpcijski koeficijent, h Planckova konstanta ($h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$), ν frekvencija fotona, E_g energijski procijep, B konstanta proporcionalnost, a eksponent n predstavlja prirodu elektronskog prijelaza ($\frac{1}{2}$ za direktni dozvoljeni prijelaz te 2 za indirektni dozvoljeni prijelaz).

Osnovna procedura Taucove analize je dobivanje podataka optičke apsorbanacije. Grafičkim prikazom $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}}$ kao funkcije energija ($E = h\nu$) može se odrediti vrijednost direktnog ($n = \frac{1}{2}$) i indirektnog ($n = 2$) energijskog procijepa. Optički energijski koeficijent α računa se iz vrijednosti apsorbanacije prema **jednadžbi 21**:

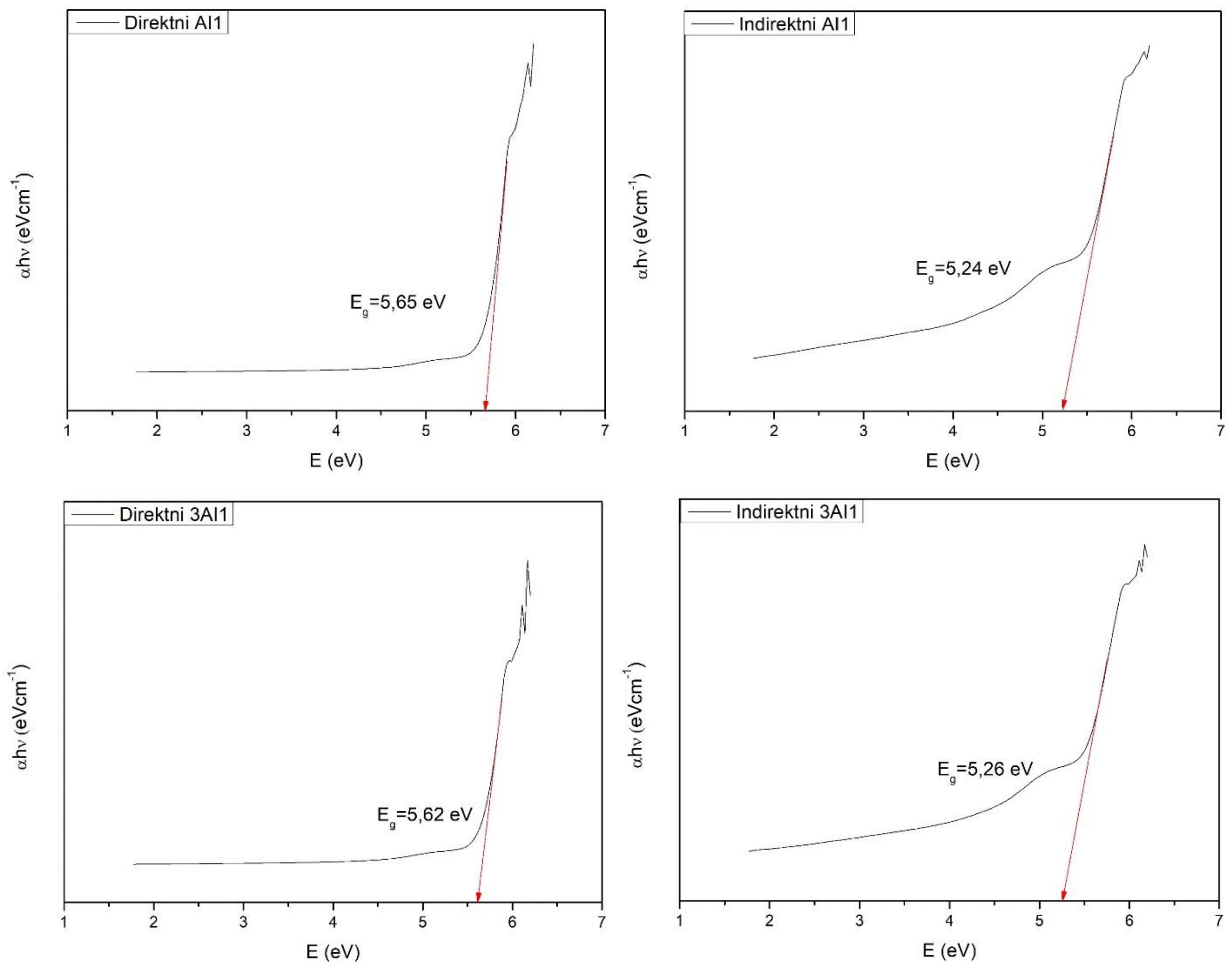
$$\alpha = 2.303 \cdot A \quad (21)$$

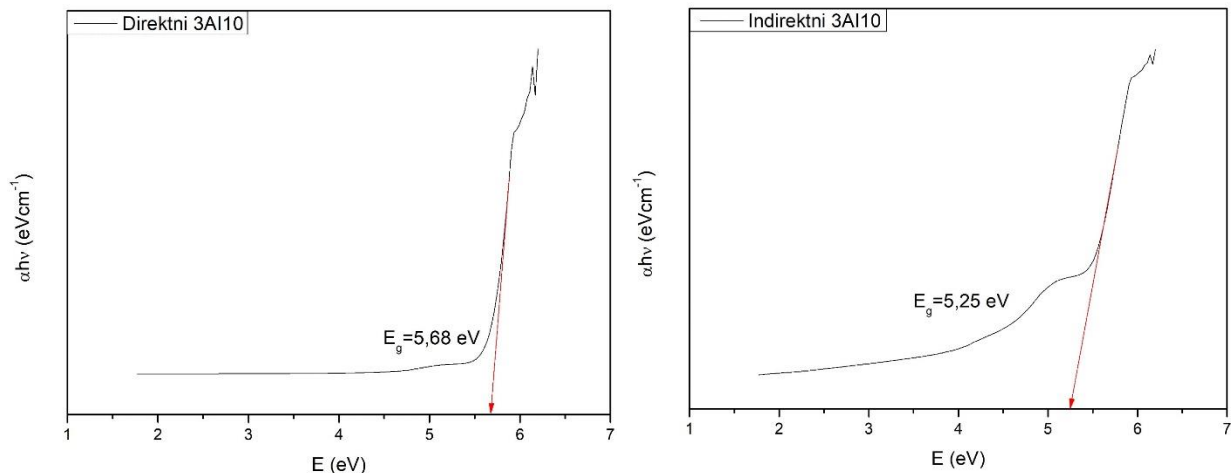
Ako se uzme da je konstanta proporcionalnosti jednaka 1, a uvrsti se eksponent n za direktni ($n = 0,5$) i indirektni ($n = 2$) energijski procijep dobije se **jednadžba 22** za direktni energijski procijep te **jednadžba 23** za indirektni energijski procijep.

$$E_g = h \cdot \nu - (\alpha h\nu)^2 \quad (22)$$

$$E_g = h \cdot \nu - (\alpha h\nu)^{0,5} \quad (23)$$

Kada se nacrtaju graf ovisnosti $(\alpha h\nu)^2$ o $h\nu$, dobije se vrijednost direktnog energijskog procijepa iz presijeka tangente područja optičkog apsorpcijskog ruba s osi apscisa, a za indirektni energijski procijep crta se graf ovisnosti $(\alpha h\nu)^{0,5}$ o $h\nu$. Taucovi grafovi za odabrane spojeve prikazani su **slikom 23**.





Slika 23. Taucovi grafovi za direktni (desno) i indirektni (lijevo) energijski procijep za spojeve AI1, 3AI1 i 3AI10.

Rezultati direktnih i indirektni energijskih procijepa izračunatih Taucovom metodom su sažeto prikazani u **tablici 10**.

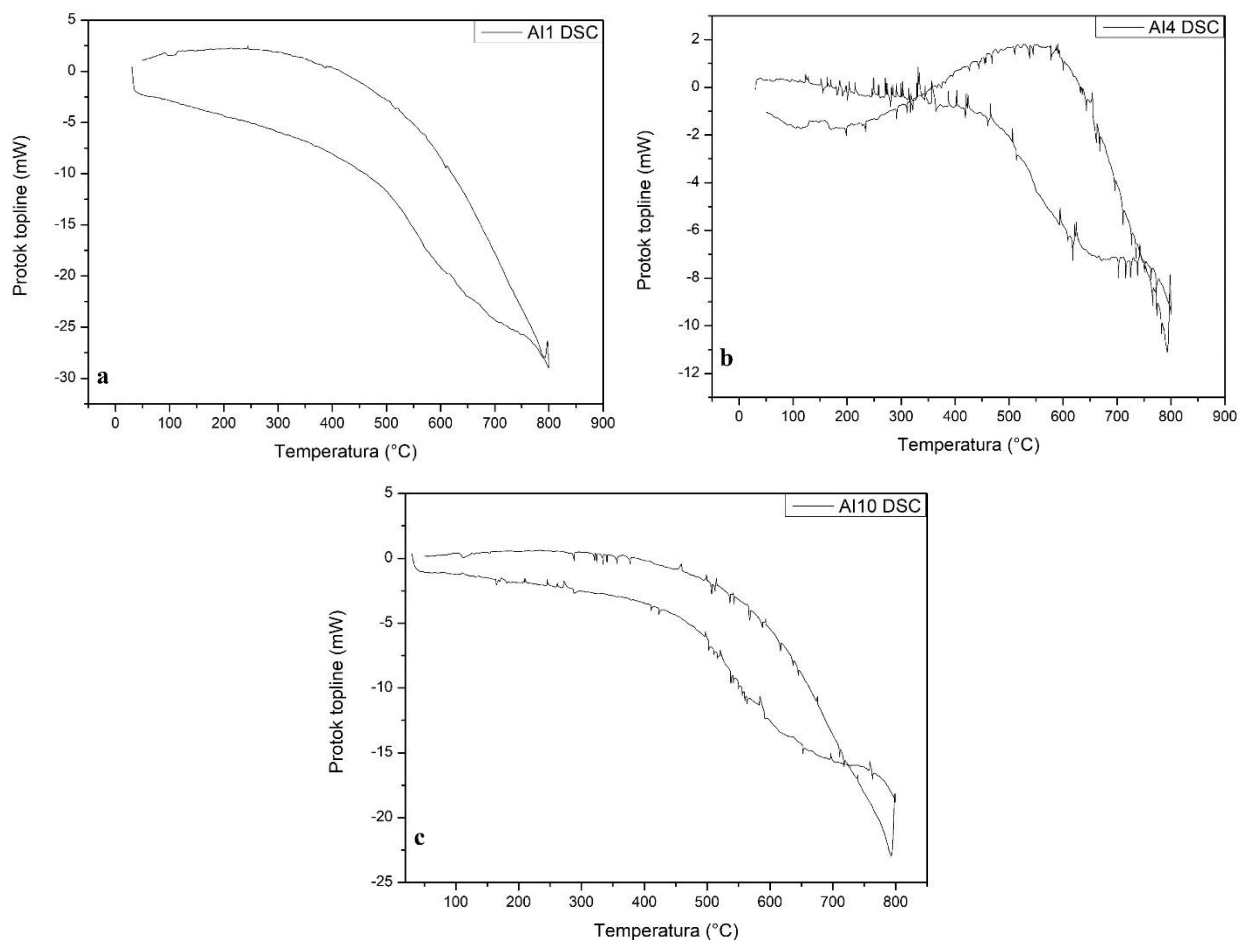
Tablica 10. Prikaz direktnog i indirektnog energijskog procijepa za odabrane uzorke.

| ENERGIJSKI PROCIJEP | | |
|---------------------|----------|------------|
| OZNAKA SPOJA | DIREKTNI | INDIREKTNI |
| AI1 | 5,65 | 5,25 |
| 3AI1 | 5,62 | 5,26 |
| 3AI10 | 5,68 | 5,25 |

Iz izračunatih vrijednosti energijskih procijepa može se vidjeti da uzorci spadaju u skupinu poluvodiča (do 6 eV) [57], no promjenom u sintezi, točnije u koraku kalcinacije, moguće je "manipulirati" uzorkom kako bi se dobili veći ili manji kristaliti, ukoliko su kristaliti manji, energijski procijep je veći i obrnuto [57]. Iz literature [15] poznata je vrijednost indirektnog energijskog procijepa za spoj BNWO koja iznosi 3,32 eV dok eksperimentalni podaci za spoj BNWO (3AI1) odstupaju od literaturnih vrijednosti te za indirektni energijski procijep iznose 5,26 eV što ovaj spoj klasificira kao poluvodič.

5.4. Termogravimetrijska analiza sintetiziranih spojeva

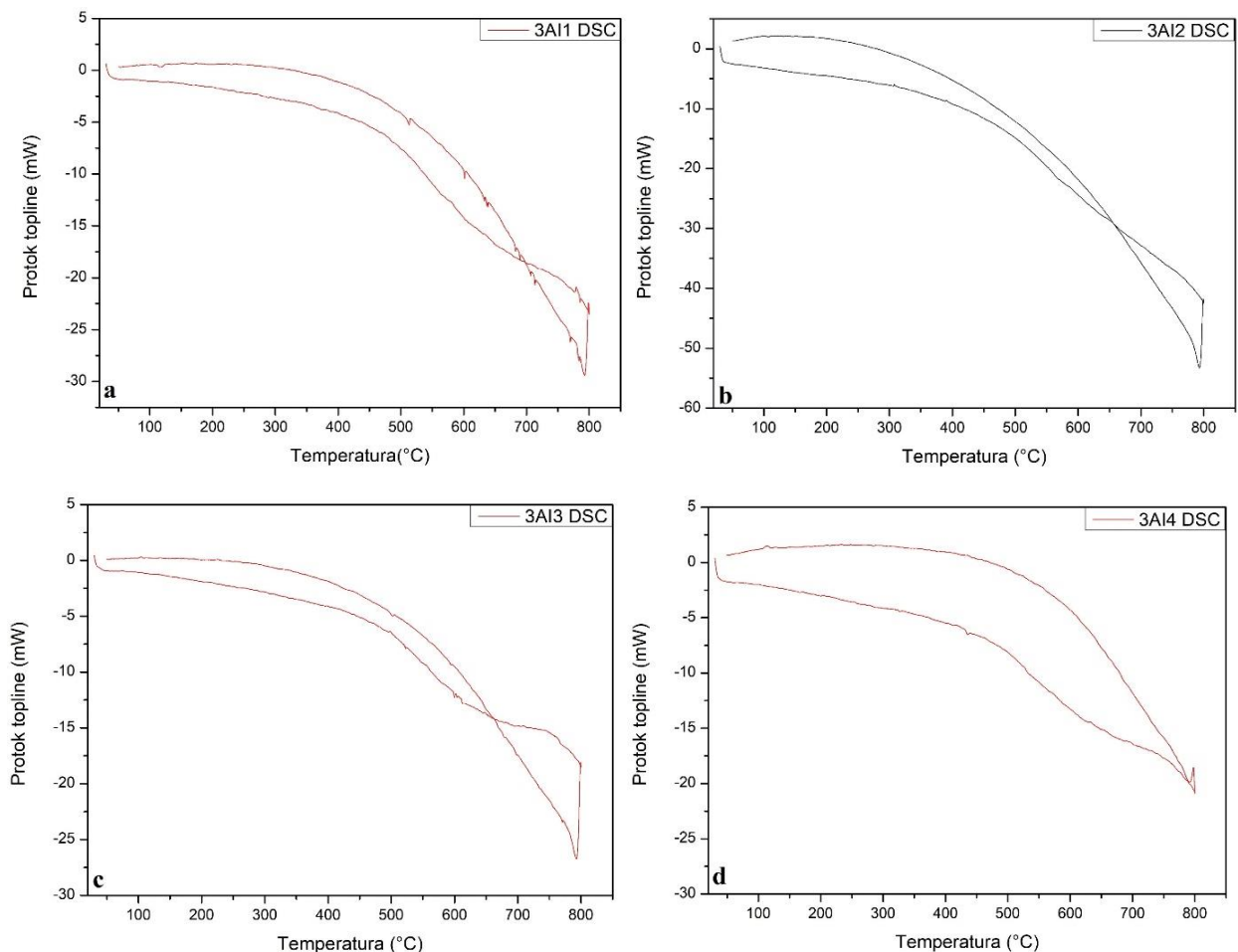
Termogravimetrijskom analizom sa simultano mjerenom pretražnom kalorimetrijom (DSC) praćene su promjene koje se odvijaju zagrijavanjem. Analizirani su spojevi koji su priređeni nakon posljednjeg koraka kalcinacije (950°C i 1000°C), a mjereni su u temperaturnom rasponu od 30°C do 800°C. Rezultati su prikazani grafički slikama 24-26.



Slika 24. DSC krivulje spojeva a) AI1, b) AI4 i c) AI10 praćene u ovisnosti o temperaturi 30-800°C nakon posljednjeg koraka kalcinacije (1000°C).

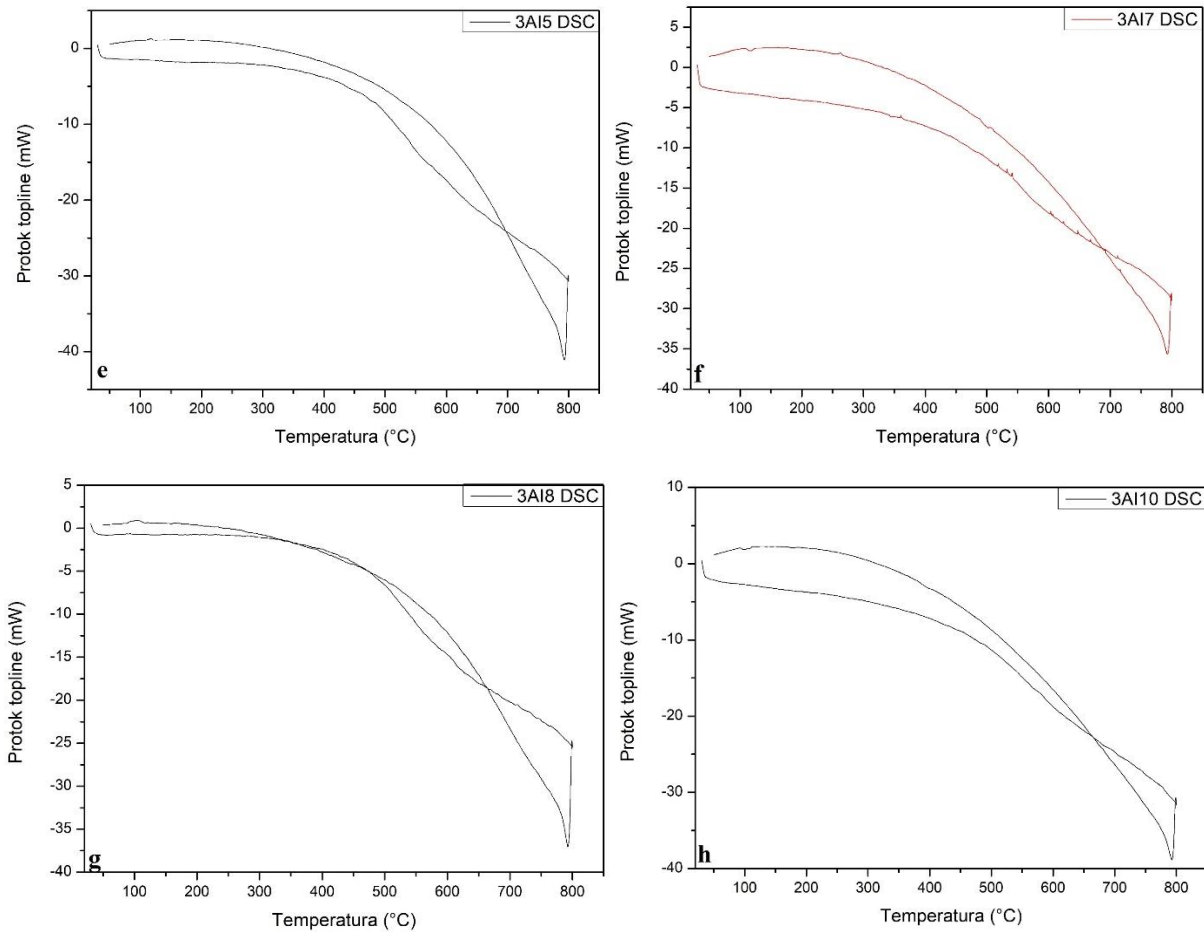
DSC krivulja spoja AI1 prikazuje endotermne promjene. Prvu endotermnu promjenu može se uočiti na oko 100°C što ukazuje na gubitak koordinirane vode koja može biti adsorbirana na površinu nanomaterijala jer nanostrukture imaju veće specifične površine pa je stoga velika

moгуćnost vezanja vode na površinu. DSC krivulje spojeva AI4 i AI10 ukazuju na višestruke endotermne i egzotermne promjene što bi moglo ukazivati na reverzibilne fazne promjene tijekom zagrijavanja i hlađenja.



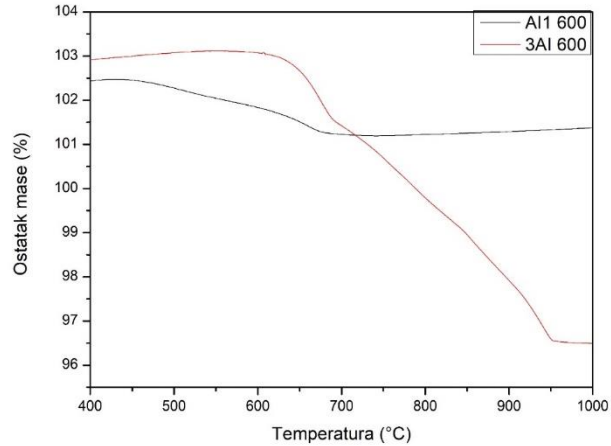
Slika 25. DSC krivulje spojeva a)3AI1, b)3AI2, c)3AI3 i d)3AI4 praćene u ovisnosti o temperaturi 30-800°C nakon posljednjeg koraka kalcinacije (1000°C).

DSC krivulje spojeva treće serije za razliku od spojeva iz prve serije ne pokazuju višestruke endotermne i egzotermne promjene, ali DSC krivulja spoja 3IA1 pokazuje endotermnu promjenu na oko 100°C dok se pri 500°C ponovno uočavaju višestruke egzotermne i endotermne promjene. DSC krivulje spojeva 3AI2 i 3AI3 pokazuju endotermne promjene na oko 100°C, dok DSC krivulja spoja 3AI4 za razliku od ostalih spojeva, pokazuje egzotermnu promjenu pri 100°.

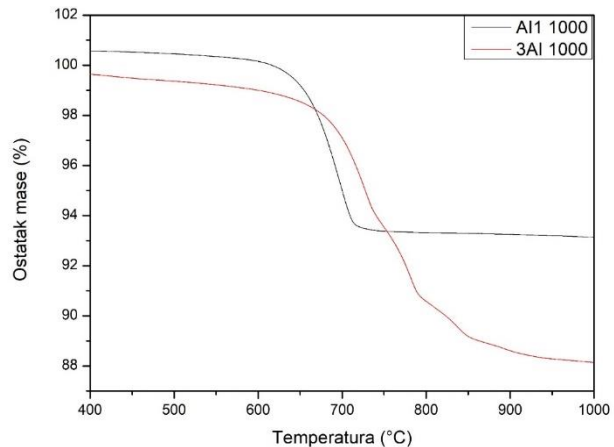


Slika 26. DSC krivulje spojeva e)3AI5, f)3AI7, g) 3AI8 i h)3AI10 praćene u ovisnosti o temperaturi 30-800°C nakon posljednjeg koraka kalcinacije (1000°C).

Slikom 26 prikazani su spojevi 3AI5, 3AI7, 3AI8 i 3AI10, od kojih DSC krivulje spojeva 3AI7 i 3AI10 prikazuju endotermne promjene na oko 100°C, dok DSC krivulje spojeva 3AI5 i 3AI8 prikazuju egzotermne promjene na oko 100°C.



Slika 27. TGA krivulje spojeva AI1 (600°C) i 3AI1 (600°C) praćene u ovisnosti o temperaturi 30-800°C nakon prvog (600°C) koraka kalcinacije.

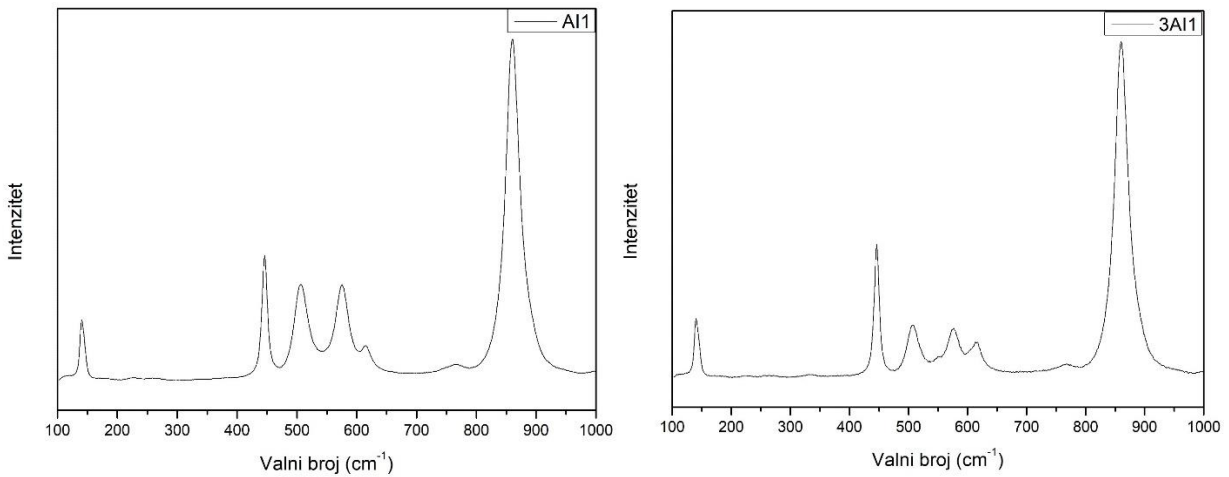


Slika 28. TGA krivulje spojeva AI1 (1000°C) i 3AI1 (1000°C) praćene u ovisnosti o temperaturi 30-800°C nakon posljednjeg koraka kalcinacije (1000°C).

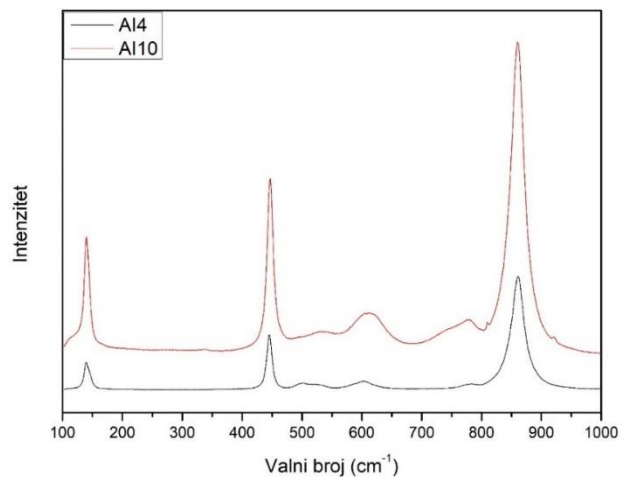
Slike 27 i 28 prikazuju promjene u uzorku koje se događaju zagrijavanjem. Analizirani su spojevi nakon prvog (600°C) i posljednjeg koraka kalcinacije (1000°C). TGA krivulja spoja AI1-600 pokazuje najveći gubitak mase koji započinje na oko 450°C a završava na oko 700°C, a promjena mase iznosi oko 1%. Kod spoja AI1-1000, odnosno nakon posljednjeg koraka kalcinacije uočava se linearni gubitak mase koji započinje na oko 610°C, a završava na oko 720°C dok promjena mase iznosi oko 7%. Kod uzorka 3AI1-600 najveći gubitak mase se uočava na oko 615°C do 940°C, a promjena mase iznosi 4%. Konačno, kod spoja 3AI1-1000 uočava se linearan gubitak mase koji započinje na oko 640°C, a završava na oko 840°C, dok gubitak mase iznosi oko 7%.

5.5. Ramanova spektroskopija

Ramanovom spektroskopijom je utvrđeno da roditeljski spoj SNWO te dopirani spojevi kristaliziraju u tetragonskom sustavu, a spoj BNWO i dopirani spojevi kristaliziraju u kubičnom sustavu. Spektri pojedinih spojeva prikazani su **slikama 29-31**.

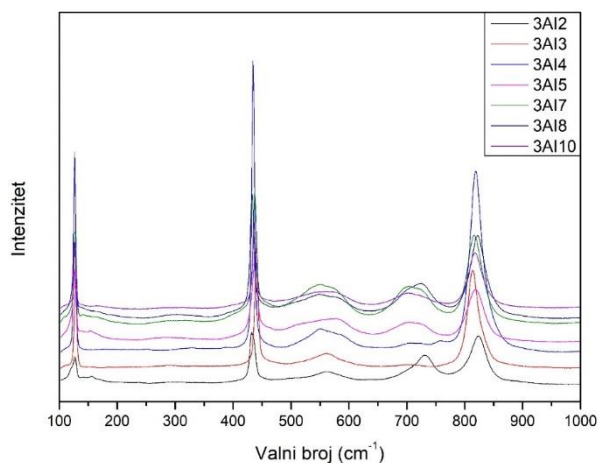


Slika 29. Ramanovi spektri spojeva *Al1* (lijevo) i *3Al1* (desno).



Slika 30. Ramanovi spektri spojeva *Al4* i *Al10*.

Slike 29 i 30 prikazuju Ramanove spektre za tetragonski SNWO dvostruki perovskit te njegove dopirane oblike. Prema Kroumova i sur. [58], te na temelju prostorne grupe, SNWO ima $3A_g + 3B_g + 3^1E_g + 3^2E_g$, što je ukupno 12 aktivnih Ramanovih modova prvog reda. Maksimumi koji se pojavljuju u rasponu od $100-150\text{ cm}^{-1}$, prikazuju translacijski mod rešetke. Za SNWO se opaža pri 134 cm^{-1} . Maksimumi u rasponu od $350-450\text{ cm}^{-1}$ pripisuju se modu ν_5 , koji predstavlja savijanje kisika u oktaedrima. Za SNWO se opaža pri 440 cm^{-1} . Maksimumi dodijeljeni ν_2 modu nastaju zbog asimetričnog istežanja koje se pojavljuje u rasponu od $470-650\text{ cm}^{-1}$. Prema Silvi i sur. [59] ovaj mod je predstavljen s dva maksimuma, 497 i 564 cm^{-1} za SNWO. Najveći valni broj koji se pojavljuje unutar spektra (850 cm^{-1} za SNWO) odgovara ν_1 modu, simetričnom istežanju WO_6 oktaedara. Utjecaj smanjenja veličine čestica na Ramanove spektre je prilično vidljiv. SNWO ima male kristalite pa su Ramanove vrpce šire, odražavajući veći nered u nanokristalnom SNWO [9].



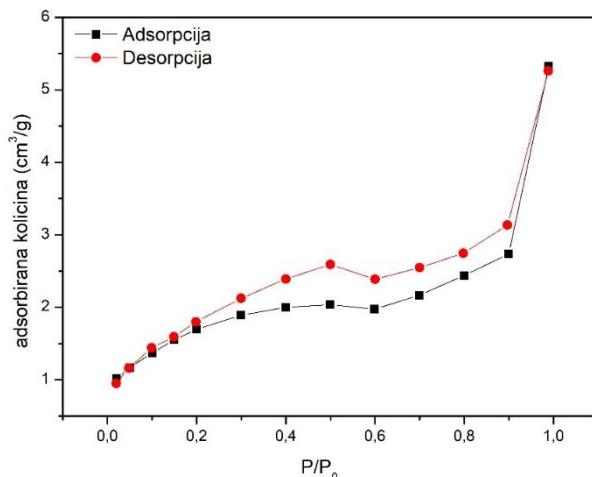
Slika 31. Ramanovi spektri spojeva 3AI1, 3AI2, 3AI3, 3AI4, 3AI5, 3AI7, 3AI8 te 3AI10.

Prema literaturi [58] kubični BNWO ima $A_{1g} + E_g + 2T_{2g}$, četiri Ramanova aktivna moda prvog reda. **Slike 29 i 31** prikazuju Ramanove spektre za kubični BNWO te dopirane spojeve gdje se translacijski način rešetke promatra pri 134 cm^{-1} , dok maksimum pri 432 cm^{-1} predstavlja savijanje kisika. Iako prema Ayala i sur. [60], ν_2 oktaedarski mod istežanja je odsutan u većini kubičnih perovskita, ovdje je opažen za BNWO pri 552 cm^{-1} . Drugi mod istežanja, ν_1 , pripisuje se najvećem valnom broju koji se pojavljuje u Ramanovom spektru, 807 cm^{-1} . Do asimetričnog širenja Ramanovog pomaka dolazi zbog efekta zadržavanja fonona u nanokristalnim spojevima.

Silva i sur. [59] su objasnili odsustvo NiO_6 vibracija u dvostrukim perovskitima na bazi volframa. Razlog tome leži u d-orbitalnoj konfiguraciji Ni^{2+} (d^8) i W^{6+} (d^0). Polupopunjena d orbitala sprječava stvaranje π - tipa Ni-O veze, dok prazna d orbitala omogućuje preklapanje t_{2g} orbitala. Preklapanje t_{2g} orbitala odgovorno je za povećavanje energije veze W-O u WO_6 oktaedrima. Kao rezultat povećanja energije veze W-O, prevladali su Ramanovi modovi W^{6+}O_6 uzrokujući odsutnost Ni^{2+}O_6 vibracija [15, 36]. Isto je objašnjenje i za odsustvo Zn^{2+}O_6 , Mg^{2+}O_6 i Cu^{2+}O_6 vibracija. Također, vidljiv je i mali pomak maksimuma u Ramanovim spektrima, slično kao i kod rentgenskih difraktograma, što je također rezultat promjena u kristalnoj rešetci nastalih dopiranjem spojeva različitim kationima.

5.6. Analiza specifične površine i poroznosti sintetiziranih spojeva

Uzorci su analizirani tehnikom *multi-point* BET (Brunnauer-Emmet-Teller). Dobiveni podaci su dalje analizirani DFT (*engl. Density Functional Theory*) metodom kako bi se dobile točnije vrijednosti specifične površine i poroznosti spojeva. DFT metoda se temelji na molekularnom modeliranju i uzima u obzir izravnu interakciju adsorbata s površinom adsorbensa, proces punjenja mikropora, kapilarnu kondenzaciju i kapilarno isparavanje te je stoga u mogućnosti modelirati histerezu u području adsorpcije/desorpcije mezopora izoterme. Prije analize, uzorci su prošli fazu otplinjavanja (*eng. degassing*) u vremenu od 7 h i 30 min pri temperaturi od 350°C . Korištene su staklene ćelije od 6 mm, 9 mm te 12 mm bez štapića za punjenje. Analize su provedene u atmosferi dušika pri tlaku od 0,658 Torr i temperaturi od 77,35 K. Za adsorpciju i desorpciju postavljeno je 13 jednakih točaka. **Slika 32** prikazuje adsorpcijsku i desorpcijsku izotermu za spoj A11.

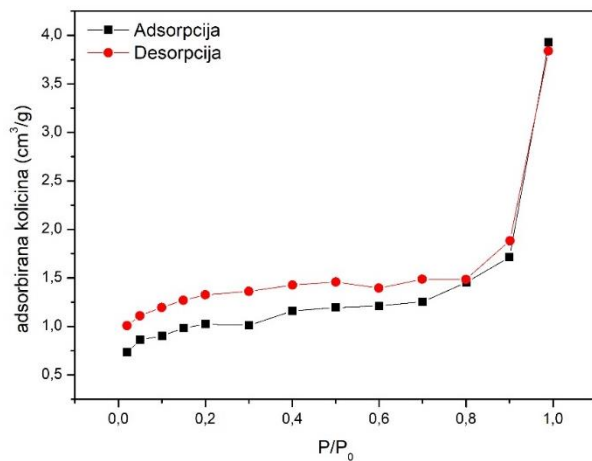


Slika 32. Izoterma za spoj AI1 (SNWO).

U **tablici 11** prikazane su vrijednosti veličine pora i specifične površine za spoj AI1, a **slika 33** prikazuje izotermu za spoj AI10.

Tablica 11. Dobivene vrijednosti veličine pora i specifične površine za spoj AI1 (SNWO).

| Volumen pora cc/g | Specifična površina m^2/g (DFT) | Specifična površina m^2/g (multi-point BET) |
|-------------------|---|---|
| 0,008 | 4,913 | 0,658 |



Slika 33. Izoterma za spoj AI10 (SNCMZWO).

U **tablici 12** prikazane su vrijednosti veličine pora i specifične površine za spoj AI10.

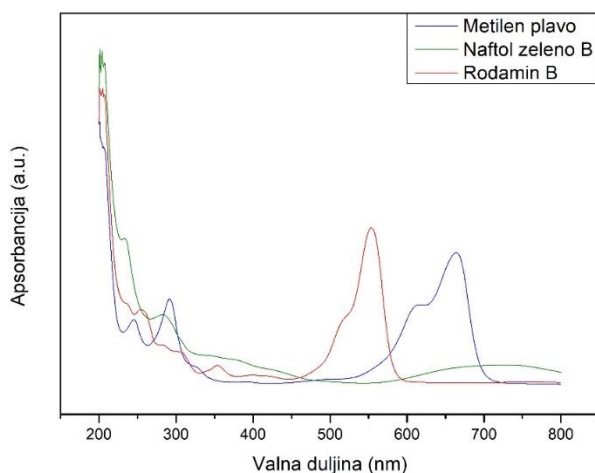
Tablica 12. Dobivene vrijednosti veličine pora i specifične površine za spoj AI10.

| Volumen pora cc/g | Specifična površina m ² /g (DFT) | Specifična površina m ² /g (multi-point BET) |
|-------------------|---|---|
| 0,006 | 4,035 | 0,428 |

Iz podataka dobivenih DFT metodom, vidljivo je da sintetizirani spojevi imaju relativno malu specifičnu površinu. Ovo se moglo očekivati zbog sinteriranja pri 1000 °C. Također, iz istog razloga spojevima je i poroznost mala, odnosno može se reći kako spojevi nisu porozni.

5.7. Fotokatalitička aktivnost sintetiziranih spojeva

Fotokatalitička aktivnost sintetiziranih dvostrukih perovskita je testirana na degradaciji odabranih organskih bojila, a to su: metilen plavo, naftol zeleno B te rodamin B kojima je određena valna duljina pri maksimumu apsorbancije, a vrijednosti valnih duljina prikazane su u **tablici 13**, dok su spektri ove tri odabrane boje prikazani **slikom 34**

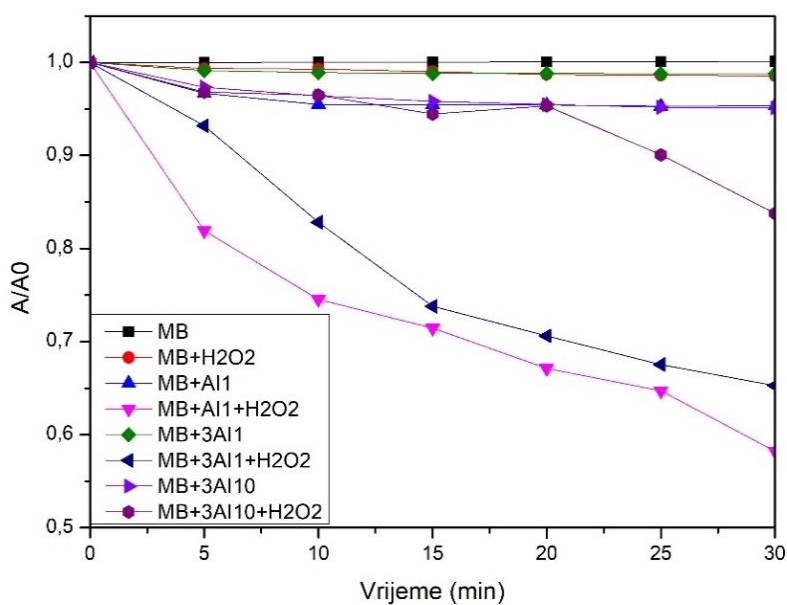


Slika 34. UV/Vis spektri organskih boja metilen plavo, naftol zeleno B te rodamin B.

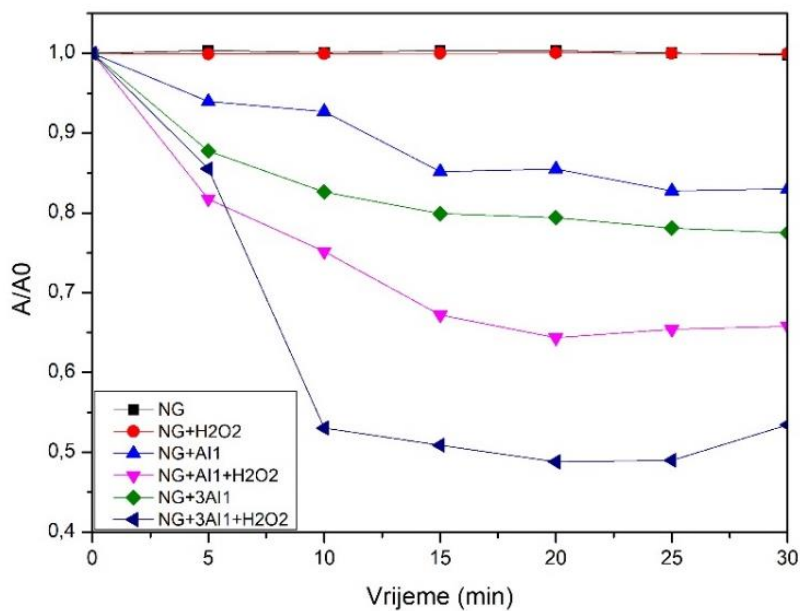
Tablica 13. Vrijednosti valnih duljina pri kojima je apsorbancija maksimalna za svaku od boja.

| BOJA | λ_{\max} (nm) |
|-----------------|-----------------------|
| Metilen plavo | 663 |
| Naftol zeleno B | 734 |
| Rodamin B | 554 |

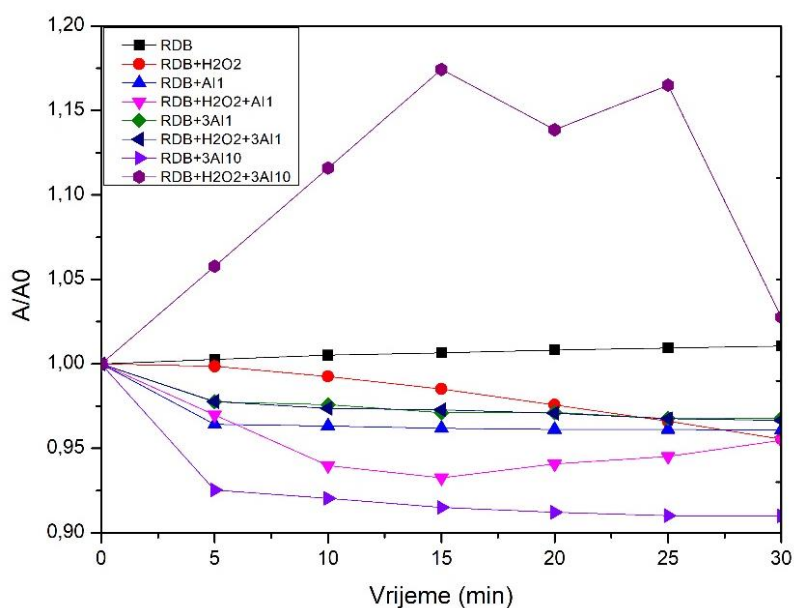
Nakon izmjerenih valnih duljina, kinetički je praćena promjena apsorbancije u vremenskom intervalu od 30 min uz prisutnost H₂O₂ te sintetiziranih spojeva, a grafički prikaz dan je **slikama 35-37**.



Slika 35. Graf ovisnosti apsorbancije organske boje metilen plavo sa i bez dodatka visokoentropijskih oksida o vremenu u pravilnim intervalima pri $\lambda = 663\text{nm}$.



Slika 36. Graf ovisnosti apsorbancije organske boje naftol zeleno sa i bez dodatka visokoentropsijskih oksida o vremenu u pravilnim intervalima pri $\lambda = 734\text{nm}$.



Slika 37. Graf ovisnosti apsorbancije organske boje rodamin B sa i bez dodatka visokoentropsijskih oksida o vremenu u pravilnim intervalima pri $\lambda = 554\text{ nm}$.

Na **slici 35** može se vidjeti da uzorak SNWO (AI1), u prisutnosti kokatalizatora H₂O₂ najbolje razgrađuje metilen plavo (~40%), dok uzorak BNWO (3AI1) najbolje razgrađuje naftol zeleno (~50%), također uz prisutnost katalizatora što prikazuje **slika 36**, a **slika 37** prikazuje da spoj 3AI10 najbolje razgrađuje rodamin B bez prisutnosti kokatalizatora, ali se također vidi i raspad istog spoja u prisutnosti katalizatora na određene komponente koje podižu apsorbanciju.

6. ZAKLJUČAK

Sintetizirani su dvostruki perovskiti tipa $(\text{Sr}, \text{Ba})_2\text{B}(\text{W}, \text{Te})\text{O}_6$ u svrhu daljnje strukturne karakterizacije te proučavanja fotokatalitičke aktivnosti. Ovi spojevi sintetizirani su modificiranom sol-gel sintezom s limunskom kiselinom kao kelirajućim agensom. Ova je metoda jednostavna, brza te prihvatljiva za okoliš. Kod dvostrukih perovskita na bazi volframa došlo je do male distorzije kubične rešetke pa SNWO kristalizira u tetragonskoj prostornoj grupi $I4/m$, a BNWO u kubičnoj prostornoj grupi $Fm-3m$. Spojevi s telurijem, zbog Te^{6+} koji ima manju vrijednost ionskog radijusa od W^{6+} dolazi do narušavanja simetrije pa stoga SNTO kristalizira u monoklinskoj prostornoj grupi $C12/m1$, a BNTO u trigonskoj prostornoj grupi $R-3m$. Ramanovom spektroskopijom je utvrđeno da spoj BNWO kristalizira u kubičnom sustavu, a SNWO u tetragonskom. UV/Vis spektroskopijom je utvrđeno da spojevi imaju fotokatalitičku aktivnost, iako bolju uz prisutvo kokatalizatora H_2O_2 . No, potrebno je provesti mjerenja u dizajniranom fotokatalitičkom sustavu s lampom puno veće snage (300 W). Uz pomoć Taucove metode izračunat je energijski procijep čijim se vrijednostima može potvrditi da su spojevi poluvodiči.

7. LITERATURNI IZVORI

1. A. R. West, *Solid State Chemistry*, 2nd ed., Student Edition; Wiley, Chichester, 2014
2. S. A. Redfern, *J. Phys.: Condens. Matter* **8(43)** (1996) 8267–8275.
3. <https://pubs.geoscienceworld.org/canmin/article-abstract/34/4/803/12798/A-single-crystal-infrared-spectroscopic-and-X-ray>
4. K. Momma, K. i F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.* **44** (2011) 1272–1276
5. West A. R., *Solid State Chemistry*, Wiley & Sons, New York, 2014.
6. https://chem.libretexts.org/Core/Inorganic_Chemistry/Coordination_Chemistry/Properties_of_Coordination_Compounds/Coordination_Numbers_and_Geometry/JahnTeller_Distortions (04.08.2022.)
7. S. Vasala i M. Karppinen, *Prog. Solid State Ch.* **43(1–2)** (2015) 1–36
8. Atkins P., de Paula J., Keeler J. *Atkins' Physical Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, UK, **2018**
9. Y. Zhang, T. T. Zuo, Z. Tang, M. C. Gao, K. A. Dahmen, P. K. Liaw i Z. P. Lu, *Prog. Mater.Sci.* **61** (2014) 1–93.
10. B. S. Murty, J. W. Yeh i S. Ranganathan, *High-Entropy Alloys*, Elsevier, Amsterdam, 2014, str. 13–35.
11. Yoldas, B.E. Monolithic glass formation by chemical polymerization. *J Mater Sci* 14, 1979, 1843–1849
12. Parashar M., Shukla V. K., Singh R., Metal oxides nanoparticles via sol-gel method: a review on synthesis, characterization and applications, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* (2020), 3729-3749
13. Danks A. E., Hall S. R., Schnepf Z., The evolution of sol-gel chemistry as technique for materials synthesis, *Materials Horizon* 3, 2016., 91.-112.
14. Bijelić J., Stanković A., Medvidović-Kosanović M., Marković B., Cop P., Sun Y., Hajra S., Sahu M., Vukmirović J., Marković D., Kukovecz A., Jagličić Z., Smarsly B. M., Đerđ I., Rational Sol-Gel-Based Synthesis Design and Magnetic, Dielectric, and Optical Properties Study of Nanocrystalline Sr₃Co₂WO₉ Triple Perovskite, *The J. Phys. Chem. C* 2020, 124, 23, 12794 – 12807

15. Bijelić, J.; Tatar, D.; Sahu, M.; Jagličić, Z.; Djerdj, I. Size Reduction-Induced Properties Modifications of Antiferromagnetic Dielectric Nanocrystalline Ba_2NiMO_6 ($M = \text{W}, \text{Te}$) Double Perovskites. *Oxford Open Materials Science*, 2020, 1.
16. Fresia EJ, Katz L, Ward R. Cation substitution in perovskitelike phases^{1,2}. *J Am Chem Soc* 1959;81:4783–5
17. Brixner LH. Preparation and structure determination of some new cubic and tetragonally-distorted perovskites. *J Phys Chem* 1960;64:165–6
18. Nomura S, Kawakubo T. Phase transition in $\text{Sr}(\text{NiW})_{0.5}\text{O}_3$ - $\text{Ba}(\text{NiW})_{0.5}\text{O}_3$ system. *J Phys Soc Jpn* 1962;17:1771–6.
19. Cox DE, Shirane G, Frazer BC. Neutron-diffraction study of antiferromagnetic Ba_2CoWO_6 and Ba_2NiWO_6 . *J Appl Phys* 1967; 38:1459–60
20. Filip'ev VS, Shatalova GE, Fesenko EG. Determination of bond lengths in tungstates with the perovskite structure. *Kristallografiya* 1974;19:386–7
21. Sahnoun O, Bouhani-Benziane H, Sahnoun M et al. Ab initio study of structural, electronic and thermodynamic properties of tungstate double perovskites Ba_2MWO_6 ($M = \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Zn}$). *Comp Mater Sci* 2013;77:316–21
22. Alsbah YA, Elbadawi AA, Mustafa EM et al. The effect of replacement of Zn^{2+} cation with Ni^{2+} cation on the structural properties of $\text{Ba}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{WO}_6$ double perovskite oxides ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1$). *MSCE* 2016;04:61–70
23. Alsbah YA, Al Salhi M, Elbadawi AA et al. Synthesis, morphology, crystal structure, optical and dielectric properties of Ba_2NiWO_6 new tungsten double perovskite. *Conference Proceedings 8th Annual Conference of the Graduate College. Al Neelain University, At Khartoum – Sudan, 2018*
24. Kohl P, Muller U, Reinen D. $\text{Ba}_2\text{NiTeO}_6$ - eine neue Verbindung in der Reihe der hexagonalen perowskite. *Z Anorg Allg Chem* 1972;392:124–36
25. Asai S, Soda M, Kasatani K et al. Magnetic ordering of the buckled honeycomb lattice antiferromagnet $\text{Ba}_2\text{NiTeO}_6$. *Phys Rev B* 2016;93:024412
26. Asai S, Soda M, Kasatani K et al. Spin dynamics in the stripeordered buckled honeycomb lattice antiferromagnet $\text{Ba}_2\text{NiTeO}_6$. *Phys Rev B* 2017;96:104414

27. Djerdj I, Popovic J, Mal S et al. Aqueous sol–gel route toward selected quaternary metal oxides with single and double perovskite-type structure containing tellurium. *Cryst Growth & Des* 2016;16:2535–41
28. Tang ZX, Sorensen CM, Klabunde KJ et al. Size-dependent Curie temperature in nanoscale MnFe_2O_4 particles. *Phys Rev Lett* 1991;67:3602–5
29. Kulkarni GU, Kannan KR, Arunarkavalli T et al. Particle-size effects on the value of TC of MnFe_2O_4 : evidence for finite-size scaling. *Phys Rev B* 1994;49:724–7
30. van der Zaag PJ, Noordermeer A, Johnson MT et al. Comment on “size-dependent Curie temperature in nanoscale MnFe_2O_4 particles”. *Phys Rev Lett* 1992;68:3112
31. van der Zaag PJ, Brabers VA, Johnson MT et al. Comment on “particle-size effects on the value of TC of MnFe_2O_4 : Evidence for finite-size scaling”. *Phys Rev B* 1995;51:12009–11
32. Chen JP, Sorensen CM, Klabunde KJ et al. Size-dependent magnetic properties of MnFe_2O_4 fine particles synthesized by coprecipitation. *Phys Rev B* 1996;54:9288–96
33. Yang A, Chinnasamy CN, Greneche JM et al. Large tenability of Neél temperature by growth-rate-induced cation inversion in Mn-ferrite nanoparticles. *Appl Phys Lett* 2009;94:113109.
34. Gajbhiye NS, Balaji G, Ghafari M. Magnetic properties of nanostructured MnFe_2O_4 synthesized by precursor technique. *Phys Status Solidi (a)* 2002;189:357–61
35. Parveen B, Hassan M, Atiq S et al. Structural and dielectric study of nano-crystalline single phase $\text{Sn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}$ ($x\text{Ni}^{1/4}$ –10%) showing room temperature ferromagnetism. *Prog Nat Sci Mater Int* 2017;27:303–10.
36. Bijelić, J.; Tatar, D.; Hajra, S.; Sahu, M.; Kim, S. J.; Jagličić, Z.; Djerdj, I. Nanocrystalline Antiferromagnetic High- κ Dielectric Sr_2NiMO_6 (M = Te, W) with Double Perovskite Structure Type. *Molecules*, 2020, 25, 3996.
37. <http://profex.doebelin.org/wp-content/uploads/2014/02/Lesson-2-Diffractometers-and-Phase-Identification.pdf>
38. R. Jenkins, R. L. Snyder, *Introduction to X-ray powder diffractometry*, (Vol. 138, pp. 1-202). New York: Wiley., 1996
39. Misture, S. T. X-Ray Powder Diffraction. *Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses*, 2021, 549–559.

40. <http://struna.ihjj.hr/naziv/termogravimetrijska-analiza/34503/> (2.8.2022.)
41. Radić Nj., Kukoč Modun L., *Uvod u analitičku kemiju*, školska knjiga, Zagreb, **2016**.
42. I. Škorić, Molekulska spektroskopija, interna skripta Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2020., str. 27-29
43. C.A. De Caro, C. Haller, *UV/VIS Spectrophotometry: Fundamentals and Applications*, Mettler-Toledo Publication, 2015, str. 7-10.
44. https://www.researchgate.net/figure/Schematic-diagram-of-Spectrophotometer_fig5_314502828 (2.8.2022)
45. S. Gorog, *Ultraviolet-Visible Spectrophotometry in Pharmaceutical Analysis*, CRC Press, 1995. str. 7-20 str.
46. D. Myers, *Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications*, John Wiley & Sons, New York, 1999, str. 40-64, 198.
47. K. Y. Foo, B. H. Hameed, *Chem. Eng. J.* 156 (2010) 2–10.
48. S. Liu, *J. Colloid Interface Sci.* 450 (2015) 224–238.
49. P. Atkins, J. de Paula, *Physical Chemistry*, W. H. Freeman and Company, New York, 2002, str. 989-994.
50. P. C. Hiemenz, *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1986, str. 398-412, 525.
51. Nasrollahzadeh, M.; Atarod, M.; Sajjadi, M.; Sajadi, S. M.; Issaabadi, Z. *Plant-Mediated Green Synthesis of Nanostructures: Mechanisms, Characterization, and Applications*. *Interface Science and Technology*, 2019, 199–322.
52. Denton, A. R.; Ashcroft, N. W. Vegard's Law. *Physical Review A*, 1991, 43, 3161–3164.
53. Koehl, P.; Reinen, D.; Mueller, U. Ba₂ Ni Te O₆ - eine neue Verbindung in der Reihe der hexagonalen Perowskite *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*, 1972, 392, 124-136
54. Iwanaga, D.; Inaguma, Y.; Itoh, M. Structure and magnetic properties of Sr₂ Ni A O₆ *Materials Research Bulletin*, 2000, 35, 449-457
55. <https://www.cambridge.org/core/journals/powder-diffraction/article/abs/crystal-structure-of-the-hightemperature-phase-of-a-compound-sr2znwo6/F7E48150E8D5DBC24A767B200E584025>
56. J. Tauc, R. Grigorovici i A. Vancu, *Phys. Status Solidi* **15** (1966) 627–637.

57. John, B. M.; Mugo, S. W.; Ngaruiya, J. M. Dependence of Optical Band Gap on Crystallite Size of TiO_2 Thin Films Prepared Using Sol Gel Process. SSRN Electronic Journal, 2021.
58. Kroumova, E.; Aroyo, M.I.; Mato, J.M.; Kirov, A.; Capillas, C.; Ivantchev, S.; Wondratschek, H. Bilbao Crystallographic Server: Useful Databases and Tools for Phase-Transition Studies. *Phase Transit.* 2003, 76, 155–170
59. Silva, E.N.; Guedes, I.; Ayala, A.P.; López, C.A.; Augsburg, M.S.; del Viola, M.C.; Pedregosa, J.C. Optical-active phonons in $\text{A}_3\text{Fe}_2\text{B}'\text{O}_9$ (A=Ca, Sr; B'=Te, W) double perovskites. *J. Appl. Phys.* 2010, 107, 043512
60. Ayala AP, Guedes I, Silva EN et al. Raman investigation of A_2CoBO_6 (A $\frac{1}{4}$ Sr and Ca, B $\frac{1}{4}$ Te and W) double perovskites. *J. Appl. Phys* 2007;101:123511.

8. ŽIVOTOPIS



Ana Ivanković

Datum rođenja: 22/12/1998 | **Državljanstvo:** hrvatsko | (+385) 977205284 | anna.ivankovic@hotmail.com |
Novo Selo, Ivankovići bb, 76290 Odžak, 76290, Odžak, Bosna i Hercegovina

● OBRAZOVANJE I OSPOSOBLJAVANJE

2020 – 2022 – Ulica Cara Hadrijana 8/A, 31000 Osijek, Hrvatska
DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ KEMIJE: ISTRAŽIVAČKI SMJER – Odjel za kemiju

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

2017 – 2020 – Ulica Cara Hadrijana 8/A, 31000 Osijek, Hrvatska
PREDDIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ KEMIJE – Odjel za kemiju

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

2013 – 2017 – Džemala Bijedića 13, 76290 Odžak, Bosna i Hercegovina
OPĆA GIMNAZIJA – Srednja škola Pere Zečevića

2009 – 2017 – Ulica Titova bb, 76290 Odžak, Bosna i Hercegovina
OSNOVNA ŠKOLA – Osnovna škola Vladimira Nazora

● JEZIČNE VJEŠTINE

Materinski jezik/jezici: **HRVATSKI**

Drugi jezici:

| | RAZUMIJEVANJE | | GOVOR | | PISANJE |
|-----------------|---------------|---------|--------------------|---------------------|---------|
| | Slušanje | Čitanje | Govorna produkcija | Govorna interakcija | |
| ENGLESKI | C1 | C1 | C1 | C1 | C1 |

Razine: A1 i A2: temeljni korisnik; B1 i B2: samostalni korisnik; C1 i C2: iskusni korisnik

● DIGITALNE VJEŠTINE

Moje digitalne vještine

MS Office (Word Excel PowerPoint) | Komunikacijski programi (Skype Zoom TeamViewer) | Rad na računalo | Windows | Drutvene mree

- **DODATNE INFORMACIJE**

22. Smotra Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera 2018., Poljoprivredni fakultet, Osijek

Predstavanje Odjela za kemiju

23. Smotra Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera 2019., Poljoprivredni fakultet, Osijek

Predstavljanje Odjela za kemiju

Advent kreativnosti, kreativna radionica Odjela za kemiju, Odjel za kemiju, Osijek 2019.

izrada modela molekula

Dani otvorenih vrata, 2022., Odjel za kemiju, Osijek

Predstavljanje Odjela za kemiju

- **KONFERENCIJE I SEMINARI**

2nd International Students' Green Conference, Osijek

Synthesis of cerium-based high-entropy perovskites and their application in the degradation of organic dyes - **postersko priopćenje** (autori: Roberto Basara, **Ana Ivanković**, Sara Goman, Tomislav Šilješ, Dalibor Tatar, Jelena Kojčinović, Igor Đerđ