Modificirana vodena sol-gel metoda za sintezu složenih metalnih oksida na bazi volframa

Bijelić, Jelena

Master's thesis / Diplomski rad

2017

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:182:395026

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Department of Chemistry, Osijek

zir.nsk.hr

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
ODJEL ZA KEMIJU
DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ KEMIJE

Jelena Bijelić

MODIFICIRANA VODENA SOL-GEL METODA ZA SINTEZU SLOŽENIH METALNIH OKSIDA NA BAZI VOLFRAMA

DIPLOMSKI RAD

Osijek, 2017.



Ovaj diplomski rad izrađen je kao dio realizacije projekta Hrvatske zaklade za znanost (HRZZ) pod nazivom „Istraživanje složenih multiferoičnih materijala pripravljenih metodama otopinske kemije“, a čiji je nositelj izv. prof. dr. sc. Igor Đerđ

Zahvale

U prvom redu želim se zahvaliti svom mentoru izv. prof. dr. sc. Igoru Đerđu na pruženoj prilici za izradu ovog diplomskog rada, na prilici da naučim mnoštvo novih stvari koje će mi trebati kasnije u radu, na savjetima, na strpljenju, na konstantnoj motivaciji. Zahvaljujem mu na optimizmu, na ohrabrenju kada je trebalo, na pohvalama kada je došlo do uspjeha. Također, zahvaljujem mu na dostupnosti u svako doba pored svih obaveza. Bez njega ništa ovo ne bi bilo moguće.

Zahvaljujem se pročelniku izv. prof. dr. sc. Berislavu Markoviću na preporuci za ovaj projekt. Veliko hvala svima koji su mi bili pri pomoći prilikom rada u laboratoriju, nabavke kemikalija i pribora, potrebne literature i osiguranja prostora za rad, te na savjetima koji su mi pomogli u snalaženju u znanstvenom radu: asistentici Anamariji Stanković, dr. sc. Brunislavu Matasoviću, doc. dr. sc. Elviri Kovač-Andrić, doc. dr. sc. Tomislavu Baliću. Veliko hvala tehničarkama gospođici Maji Karnaš, gospođi Željki Maduni i gospođi Ljubici Kolar na velikoj susretljivosti i spremnosti pomoći pri radu u laboratoriju.

Također, veliko hvala dr. sc. Mirjani Bijelić s Fizičkog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu te Sabrini Zellmer, Bilalu Azzamu, prof. dr. sc. Georgu Garnweitneru i dr. Dirk Menzelu s Technische Universität u Braunschweigu na svim provedenim mjerenjima uzoraka. Hvala Suraju Malu s Concordia University u Montrealu i Tobiasu Welleru s Justus Liebig Universität u Gießenu na pristupačnosti i savjetima prilikom izvođenja eksperimentalnog dijela.

Hvala svim mojim prijateljima koji su mi bili podrška i motivacija u svim životnim situacijama, mojim prijateljima Aleksandri Nikolić, Bojanu Mrmošu, Dušanki Strajinić, Doris Mršić, Dolores Balić, Jovani Karan i Nikoli Karanu. Mojim kolegicama i prijateljicama Mariji Štajnbrikner, Ireni Kuliš, Antoniji Đurin, Mariji Škobić, Tatjani Šafarik, Vedrani Sesar i Tihani Njegovec s kojima sam najviše vremena provodila tijekom studiranja. Hvala im što su bile tu za mene kada sam najviše trebala i što su mi uljepšale studentske dane. Naročito zahvaljujem mom najboljem kolegi i prijatelju Milenku Korici na bezuvjetnoj podršci tijekom studiranja, na pomoći kad sam se našla pred preprekama, na motivaciji, na svemu što je uradio za mene i time olakšao moje snalaženje kako u studiju, tako i u životu. Hvala mu što je uvijek bio uz mene i što mi je uvijek volio priskočiti u pomoć kada je primijetio da mi je potrebna, iako ga to nisam tražila. Također veliko hvala mojim kolegama i prijateljima Silviji Šafranko i Pavi Živkoviću na motivaciji, pomoći i podršci.

Hvala mojoj rodbini i obitelji, sestrama Dragani i Danijeli i bratu Dejanu, a najveće HVALA dugujem svojim roditeljima Slobodanki i Miroslavu. Uvijek su mi bili motivacija čega god sam se uhvatila i gurali me naprijed kada je bilo teško. Borili su se svim snagama kako ništa ne bi nedostajalo, kako meni, tako i mojim sestrama i bratu. Uvijek su nas stavljali ispred sebe. Hvala im što im uloga roditelja nije bila dužnost, nego uloga koju vole imati. Bez njih ne bih bila ono što jesam.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Odjel za kemiju
Diplomski sveučilišni studij kemije

Diplomski rad

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

MODIFICIRANA VODENA SOL-GEL METODA ZA SINTEZU SLOŽENIH METALNIH OKSIDA NA BAZI VOLFRAMA

Jelena Bijelić

SAŽETAK RADA

U moderno doba ubrzanog razvoja digitalne tehnologije javlja se sve veća potreba za umanjenjem raznih elektroničkih uređaja i povećanjem gustoće zapisa podataka koje ti uređaji pohranjuju. Za postizanje multifunkcionalnih i multiferoičnih svojstava gradivnih materijala ključni su feroelektricitet i feromagnetizam iz čega se javlja potreba za sintezom materijala koji će posjedovati ova svojstva.
U ovome diplomskom radu sintetizirani su složeni metalni oksidi perovskitne strukture $Sr_3Fe_2WO_9$ i $Ba_3Fe_2WO_9$ modificiranom citratnom sol-gel metodom te su osušeni uzorci kalcinirani pri 600 ℃ i 950 ℃ u peći u struji zraka s temperaturom zagrijavanja 2℃/min. Dobiveni su spojevi okarakterizirani infracrvenom spektroskopijom (FT-IR), rentgenskom difrakcijom na prahu (PXRD), energijski razlučujućom rentgenskom spektroskopijom (EDX), transmisijskom elektronskom mikroskopijom (TEM), pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM), te su im određena magnetska svojstva SQUID mjerenjima. Ovim analitičkim metodama utvrđeno je da su sintetizirani spojevi čistoće 96 w.t. %, da su veličine kristalita ostale male unatoč visokim temperaturama kalciniranja (15-27 nm), te da pokazuju ferimagnetska svojstva.
Također, opisan je i metodički dio na temu „Kiseline“ za 8. razred osnovne škole koji sadrži pisanu pripremu za nastavni sat, radni listić, te dva pokusa. Nakon što učenici samostalnim izvođenjem predviđenih pokusa u 4 skupine (po dvije skupine izvode isti pokus) dođu do određenih zaključaka, predviđeno je frontalno predavanje kao zaključak na pojave dokazane pokusima.

Ključne riječi: citratna metoda/ multiferoici/ perovskitit/ sol-gel metode/ volfram
Diplomski rad obuhvaća: 93 stranice, 53 slike, 18 tablica i 22 literaturna navoda
Jezik izvornika: hrvatski
Mentor: izv. prof. dr. sc. Igor Đerđ
Rad prihvaćen: 03.07.2017.
Stručno povjerenstvo: 1. doc. dr. sc. Dajana Gašo-Sokač
2. izv. prof. dr. sc. Igor Đerđ
3. doc. dr. sc. Elvira Kovač-Andrić
4. izv. prof. dr. sc. Berislav Marković

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

Josip Juraj Strossmayer University of Osijek
Department of Chemistry
Graduate University Study Programme in Chemistry

Graduation Thesis

Scientific field: Natural Science

Scientific discipline: Chemistry

MODIFIED AQUEOUS SOL-GEL ROUTE TOWARDS COMPLEX METAL OXIDES CONTAINING TUNGSTEN

Jelena Bijelić

ABSTRACT

In modern times of technology development there is a need for reducing size and expanding density of data storage components. Ferroelectricity and ferromagnetism are essential for achieving multifunctional properties wherefore a need for synthesizing materials which have these properties appears.

In this diploma thesis complex metal oxides of perovskite type crystal structure $Sr_3Fe_2WO_9$ and $Ba_3Fe_2WO_9$ have been synthesized using modified citrate sol-gel route. Dried samples were calcined at 600 °C and 950 °C in furnace with air flow and at a temperature rate of 2 °C per minute. Calcined samples were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), Powder X-ray diffraction (PXRD), Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), Transmission electron microscopy (TEM), Scanning electron microscopy (SEM) while magnetic ground state has been determined using SQUID measurement. Obtained results have revealed that synthesized materials are 96 wt. % pure and their average crystallite size has remained in nanometer range despite the high calcination temperatures. As a result, magnetic measurements have revealed that these materials posses ferrimagnetic properties.

This thesis also contains a part with teaching methods on elementary school level including printed preparation for lesson on „Acids“, corresponding working papers and two experiments for group work. After students divided into 4 groups experimentally come to certain conclusions (two groups perform the same experiment), there is a lecture predicted as a conclusion to the phenomena seen in experiments.

Key words: citrate route/ multiferroics/ perovskites/ sol-gel methods/ tungsten
Graduation thesis includes: 93 pages, 53 pictures, 18 tables, 22 references
Original language: Croatian
Supervisor: izv. prof. dr. sc. Igor Đerđ
Thesis accepted: 03.07.2017.
Reviewers: 1. doc. dr. sc. Dajana Gašo-Sokač
2. izv. prof. dr. sc. Igor Đerđ
3. doc. dr. sc. Elvira Kovač-Andrić
4. izv. prof. dr. sc. Berislav Marković

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

Sadržaj

1. UVOD……8

1.1. Perovskiti……..……..8

1.2. Feroični materijali……..12

1.2.1. Feroelektrični materijali…….13

1.2.2. Feromagnetski materijali…….....14

1.2.3. Feroelastični materijali……..16

1.2.4. Magnetoelektrični i multiferoični materijali……..16

1.3. Metode sinteze perovskita……..22

1.3.1. Visokotemperaturne metode…….....23

1.3.2. Niskotemperaturne metode……23

1.3.2.1. Sol-gel metode……...24

2. EKSPERIMENTALNE METODE ISTRAŽIVANJA……28

2.1. Rentgenska difrakcija (XRD)……28

2.1.1. Rentgenska difrakcija na prahu (PXRD)……...31

2.2. Infracrvena spektroskopija (IR)……...……..33

2.3. Elektronska mikroskopija (EM)……35

2.3.1. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM).....37

2.3.2. Transmisijska elektronska mikroskopija (TEM)…….....37

2.4. Energijski razlučujuća rentgenska spektroskopija (EDX)……38

2.5. Magnetska mjerenja……...39

3. EKSPERIMENTALNI DIO……...42

3.1. Sinteza $A_3Fe_2WO_9$ spojeva……..……..42

3.2. Kalcinacija spojeva na 600℃……43

3.3. Kalcinacija spojeva na 950℃……43

3.4. Instrumentalne metode i uređaji……44

4. REZULTATI I RASPRAVA……..45

4.1. Rietveldova analiza sintetiziranih spojeva…….……45

4.2. Strukturna analiza $Sr_3Fe_2WO_9$ spoja pomoću PXRD-a…….……46

4.3. Strukturna analiza $Ba_3Fe_2WO_9$ spoja pomoću PXRD-a……49

4.4. Analiza $Sr_3Fe_2WO_9$ spoja pomoću FT-IR-a…….....53

4.5. Analiza $Ba_3Fe_2WO_9$ spoja pomoću FT-IR-a……54

4.6. Strukturna analiza $Sr_3Fe_2WO_9$ spoja pomoću TEM-a……...…55
4.7. Strukturna analiza $Ba_3Fe_2WO_9$ spoja pomoću TEM-a……..57
4.8. Analiza $Sr_3Fe_2WO_9$ spoja pomoću SEM-a…….……...59
4.9. Analiza $Ba_3Fe_2WO_9$ spoja pomoću SEM-a…….……..59
4.10. Analiza $Sr_3Fe_2WO_9$ spoja pomoću EDX-a…….……..60
4.11. Analiza $Ba_3Fe_2WO_9$ spoja pomoću EDX-a…….…..62
4.12. Mjerenja magnetskih svojstava $Sr_3Fe_2WO_9$ spoja…….63
4.13. Mjerenja magnetskih svojstava $Ba_3Fe_2WO_9$ spoja……...…….65
4.14. Rasprava ……...68
4.14.1. Mehanizam citratne sol-gel metode……...68
4.14.2. Analiza svojstava spojeva….……73
5. METODIČKI DIO……..76
5.1. Uvod……...76
5.2. Priprema za nastavni sat: Kiseline……77
5.3. Pokusi…….81
5.3.1. Pokus 1: Jakost kiselina…….81
5.3.2. Pokus 1: Jakost kiselina – rješenja……82
5.3.3. Pokus 2: Dokazivanje kiselosti namirnica……83
5.3.4. Pokus 2: Dokazivanje kiselosti namirnica – rješenja……84
5.4. Primjer radnog listića…….85
5.5. Rješenja radnog listića……...86
6. ZAKLJUČAK……..87
7. LITERATURNI IZVORI……...88
8. ŽIVOTOPIS……90

1. UVOD

Izraz „sol-gel“ nekad je korišten kako bi se opisali procesi hidrolize i kondenzacije, a danas se taj izraz koristi u proširenom značenju kako bi se objasnila sinteza čvrstih materijala (kao što su metalni oksidi) iz prekursora otopljenih u nekom otapalu. Ovo uključuje metalne alkokside koji se povezuju tako da tvore metal-oksan gelove, metalne kelatne komplekse ili organske polimerne gelove koji sadrže razne metale. Ovdje je bitno naglasiti kako izbor prekursora ima značajan utjecaj na strukturu i građu čvrstog produkta. Kako svojstva materijala bitno ovise o njihovoj strukturi, različitim metodama sinteze i različitim izborima prekursora, moguće je sintetizirati materijale s drukčijim svojstvima od onih već poznatih, a ranije sintetiziranih drugim tehnikama. Cilj ovog rada je sintetizirati nanočestice složenih metalnih oksida tipa $A_3Fe_2WO_9$ (A = Sr, Ba) modificiranom vodenom sol-gel metodom koje će imati feromagnetska i/ili feroelektrična svojstva te ispitati učinke koji nastaju kao produkt međudjelovanja ovih svojstava magnetskim ili električnim mjerenjima. Također cilj je ispitati sastav, strukturu, morfologiju i stabilnost ovih spojeva energijski razlučujućom rentgenskom spektroskopijom, rentgenskom difrakcijom na prahu, pretražnom elektronskom mikroskopijom, transmisijskom elektronskom mikroskopijom i infracrvenom spektroskopijom te naći poveznicu između strukture sintetiziranih materijala i njihovih svojstava.

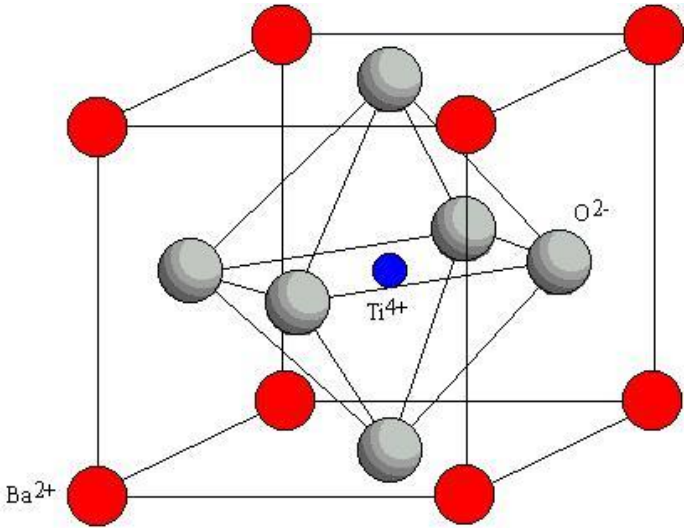
1.1. PEROVSKITI

Perovskiti su porodica spojeva kristalne strukture uobičajene za veliki broj oksida opće formule ABO_3 (A = kation većeg ionskog promjera, B = kation manjeg ionskog promjera, O = kisik), gdje je kation A koordiniran s 12 kisikovih atoma, a kation B sa 6 kisikovih atoma. Perovskiti se pojavljuju i kod halogenida opće formule ABX_3 (X= Cl, Br, I). Idealni perovskiti kristaliziraju u kubičnom kristalnom sustavu te za njih vrijedi jednadžba (1) [11]:

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

pri čemu je R_A ionski radijus kationa A, R_B ionski radijus kationa B, R_O ionski radijus aniona kisika, a *t* faktor tolerancije. Faktor tolerancije u idealnom sustavu iznosi $t = 1$, dok je u realnom sustavu $t \neq 1$, te je struktura perovskita deformirana. U tom slučaju perovskit

kristalizira u kristalnom sustavu niže simetrije (npr. tetragonskom, ovisno o odstupanju može biti i sustav još niže simetrije). Faktor tolerancije empirijski je pokazatelj koji povezuje kemijski sastav perovskita s njegovom stabilnošću. Ukoliko je njegova vrijednost 1, kubična struktura je stabilna. Ukoliko je njegova vrijednost veća od 1, B kation nije optimalno koordiniran, oktaedar O_6 je distorziran (feroelektrična distorzija). Ovakva vrsta distorzije naziva se Jahn-Tellerov učinak, a opisuje se kao geometrijska distorzija nelinearnih molekularnih sustava koja smanjuje simetriju, a i energiju sustava (sustav prelazi u stabilnije stanje) [19]. Za perovskite čija je vrijednost faktora tolerancije manja od 1 vrijedi da su veze kisika s A kationom preduge. U ovom slučaju A kation uvjetuje rotacije (eng. *Octahedral rotation distortion*) kako bi se smanjile A-O duljine veza, te kako bi struktura perovskita bila stabilnija [11].



Slika 1. *Struktura jednostavnog perovskita $BaTiO_3$.*

Na slici 1 prikazana je struktura barijevog titanata koji se često uzima kao model za prikaz strukture jednostavnog perovskita. Vrijednosti ionskih radijusa Ba^{2+}, Ti^{4+} i O^{2-} pri određenim koordinacijama dane su u tablici 1.

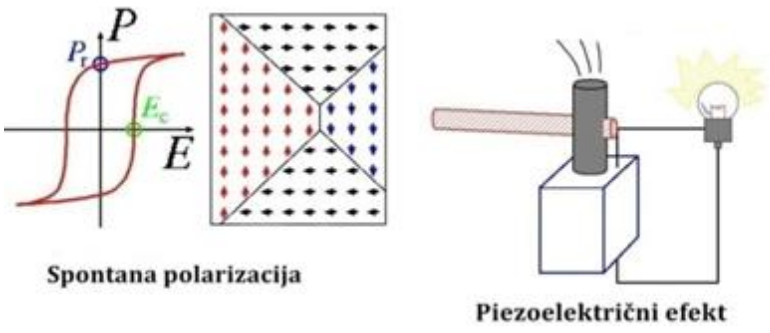
Tablica 1. *Ionski radijusi Ba^{2+}, Ti^{4+} i O^{2-} pri određenim koordinacijama [15]*

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

$$t = \frac{R_{Ba^{2+}} + R_O}{\sqrt{2} \cdot (R_{Ti^{4+}} + R_O)} = \frac{161\ pm + 135\ pm}{\sqrt{2} \cdot (60{,}5\ pm + 135\ pm)} = 1{,}0706 \qquad (1)$$

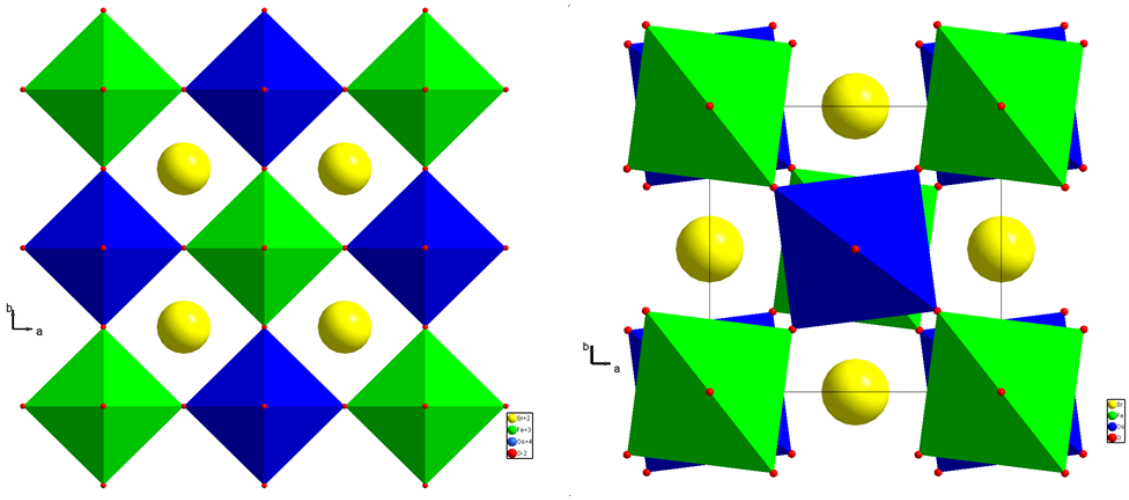
Računanjem faktora tolerancije prema jednadžbi (1), utvrđeno je da on približno iznosi 1 u idealnom sustavu te da $BaTiO_3$ kristalizira u kubičnom kristalnom sustavu pri sobnoj temperaturi. No u realnom sustavu je u $BaTiO_3$ došlo do distorzije kubične kristalne rešetke, te $BaTiO_3$ kristalizira u tetragonskom kristalnom sustavu pri sobnoj temperaturi. Ukoliko dođe do transformacije iz kubičnog u tetragonski sustav, kao posljedica pomaka kationa B ($\approx 0{,}1$ Å) događa se spontana polarizacija (u smjeru osi c koja se izdužuje). Na sobnoj temperaturi se na površini uglavnom nalaze negativni naboji te se formulske jedinke perovskita slažu u strukturu tako da budu maksimalno udaljeni (suprotni naboji). Propuštanjem struje (električno polje) ove se formulske jedinke poslože pravilno u jednom smjeru (električki se polariziraju), što uzrokuje spontanu magnetizaciju te pojavu poluvodičkih i supravodičkih svojstava [8].

Za $BaTiO_3$ kubična struktura postoji samo iznad 130 ℃ i to je kritična temperatura faznog prijelaza. Budući da pri ovoj temperaturi dolazi do fazne transformacije iz kubičnog u tetragonski sustav, događa se spontana polarizacija u smjeru *c* osi. Ovakva spontano polarizirana struktura $BaTiO_3$ ima veliku vrijednost dielektrične konstante (pri 25 ℃ iznosi 2000 [21]) zbog nastanka gradijenta naboja u smjeru *c* osi. Primjenom vanjskog električnog ili magnetskog polja dolazi do zakretanja smjera polarizacije u odnosu na jakost primjenjenog polja. Slika 2 prikazuje spontanu polarizaciju krivuljom histereze i shemom zakretanja smjera polarizacije u svim domenama u smjeru primjenjenog polja te pojavu piezoelektričnog efekta djelovanjem mehaničke sile [8].



Slika 2. *Spontana poalrizacija i piezoelektrični efekt.*

Osim jednostavnih strukura, perovskiti imaju i složene strukture. Na slici 3 prikazana je projekcija strukture dvostrukog perovskita Sr_2FeOsO_6.



Slika 3. *Projekcija strukture Sr_2FeOsO_6 okomito na c os gdje su Sr^{2+} prikazani žuto, Fe^{3+} zeleno, Os^{4+} plavo, a O^{2-} crveno [13].*

Na slici 3 se može vidjeti kako se izmjenjuju FeO_6 i OsO_6 oktaedri te se naizmjence slažu $SrFeO_3$ – $SrOsO_3$ strukture [13]. Ovaj spoj često služi kao model za objašnjenje strukture dvostrukog perovskita. Ovakva se struktura naziva dvostrukim perovskitom, jer iako imaju jednako koordinirane A katione i kisikove anione na mjestu B kationa izmjenjuju se kationi dva različita prijelazna metala [12]. Kombinirajući katione različitih radijusa mogu se dobiti različite strukture s različitim svojstvima [14].

Svojstva perovskita proizlaze iz njihove specifične strukture koja u prvom redu ovisi o vrsti i duljinama veza unutar strukture te o veličini kristalita za slučaj polikristalnih materijala. Svojstvo nekog kristala ovisi o smjeru mjerenja zbog čega se kristal opisuje kao anizotropan (osim kubičnog koji je izotropan, ali zbog elastičnosti može postati anizotropan). Potrebno je razlikovati polarne i spontano polarizirane koji imaju jedinstvenu polarnu os od nepolarnih kristala. Od 32 kristalna razreda (koji odgovaraju 32 točkinim grupama), 11 su centrosimetrični i prema tome nisu piezoelektrični. U kristalografiji centrosimetrične točkine grupe su one koje sadrže centar inverzije kao jedan od elemenata simetrije te je upravo to razlog zašto nemaju piezoelektrična svojstva. Od ostalih 21 razreda koji nisu centrosimetrični,

20 su piezoelektrični, a od toga 10 su polarni (a također i piroelektrični zbog polarizacije unutar strukture). U piezoelektričnim materijalima dolazi do promjene u polarizaciji prilikom primjene neke mehaničke sile, a obrnuto tome, primjenom električnog polja, oni postanu istegnuti. U piroelektričnom kristalu promjena temperature uzrokuje promjenu polarizacije. Ograničen broj piroelektričnih materijala ima dodatno svojstvo da se smjer polarizacije može promijeniti primjenom električnog polja (feroelektrični materijali) ili mehaničke sile (feroelastični materijali). Pojava polarizacije na krajevima kristala veže se s pojavom magnetizma pa ovi materijali mogu imati feromagnetska, antiferomagnetska i paramagnetska svojstva ovisno o temperaturi. Ova dodatna svojstva ne mogu se predvidjeti direktno iz strukture nego se moraju eksperimentalno utvrditi. Budući da se polikristalni perovskiti sastoje od velikog broja nasumično orijentiranih kristalita, očekivalo bi se da će biti izotropni u svojstvima. To znači da njihova svojstva neće ovisiti o smjeru, nego će biti određena samo brojčanom vrijednošću. Mogućnost mijenjanja smjera polarizacije u feroelektričnim perovskitima daje ovim materijalima moguća piezoelektrična, piroelektrična i elektrooptička svojstva [8].

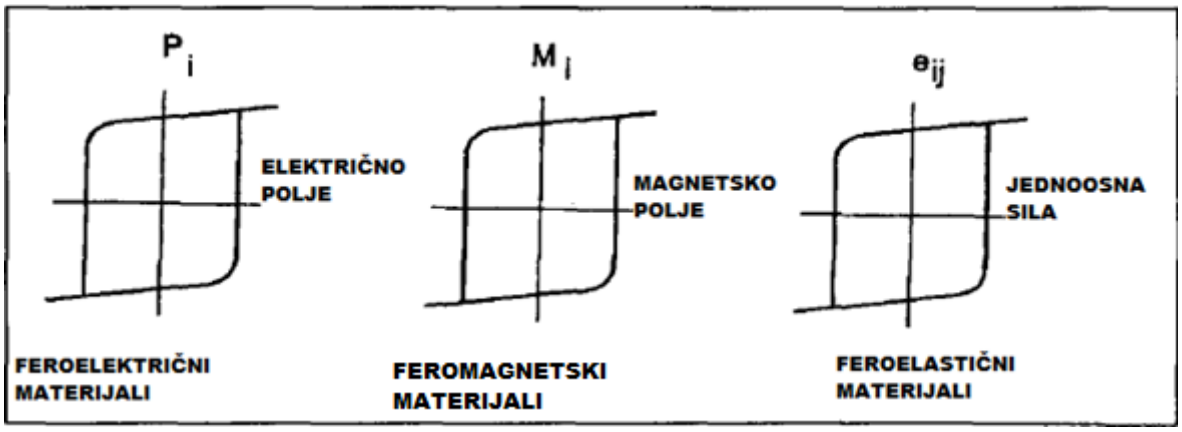
Veličine iona i sile koje određuju raspored iona u kristalu temperaturno su ovisne i mogu se promijeniti dovoljno da bi određena struktura postala nestabilna te da bi prešla u drugi kristalni sustav. Temperatura pri kojoj su oba oblika u ravnoteži zove se temperatura faznog prijelaza. Iako se radi o malim pomacima iona, to može rezultirati znatnim promjenama svojstava [7].

1.2. FEROIČNI MATERIJALI

U feroične materijale ubrajaju se feroelektrični, feromagnetski i feroelastični materijali i oni se nazivaju primarnim feroicima, tj. oni su primarnog feroičnog reda. Perovskiti, ovisno o strukturi, mogu imati jedno svojstvo ili kombinaciju navedenih svojstava. Promjene u iznosu polarizacije u odnosu na primijenjeno električno polje prikazuju se krivuljom histereze. Promjene u smjeru polarizacije zahtijevaju male pomake iona u specifičnim kristalografskim smjerovima. Što je veći broj smjerova (što ovisi o kristalografskom sustavu), to je moguće bliže usmjeriti polarnu os prema smjeru primjenjenog polja. Na primjer, tetragonska struktura (4*mm*) dozvoljava 6 smjerova, a romboedarska (3*m*) 8 smjerova. Ukoliko su prisutne obje kristalne strukture određenog uzorka u točki prijelaza, primjenom električnog polja,

magnetskog polja ili mehaničke sile moguće je prevoditi strukturu iz jednog kristalnog sustava u drugi, a broj dozvoljenih smjerova raste na 14 (8+6) [8].

Zajednička karakteristika feroičnih materijala je da svi posjeduju histerezu (grč. *ὑστέρησις:* manjak, zaostajanje, pojava zaostajanja učinaka djelovanja nakon prestanka djelovanja). Krivulje histereze feroelektričnih, feromagnetskih i feroelastičnih materijala prikazane su na slici 4 [10].

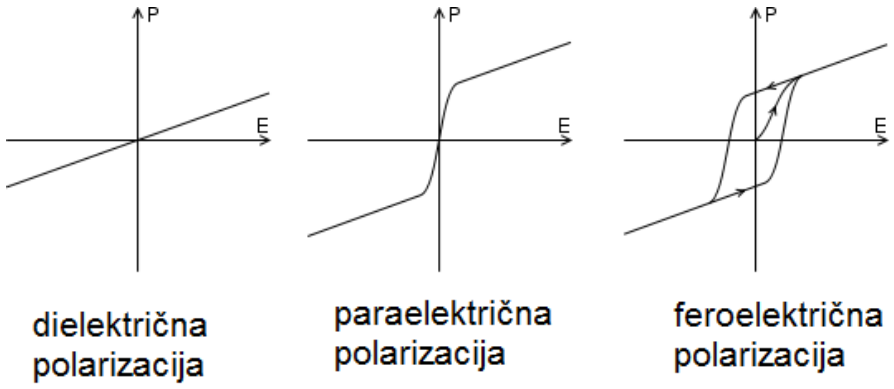


Slika 4. *Krivulje histereze ferelektričnih, feromagnetskih i feroelastičnih materijala*.

1.2.1. FEROELEKTRIČNI MATERIJALI

Primjena vanjskog statičkog električnog polja pri odgovarajućim uvjetima temperature i vremena (eng. *Poling process*) usmjerava polarnu os blizu smjera polja koliko to okolina osi i kristalna struktura dozvoljavaju. Polarizacija se ne poništava prestankom djelovanja električnog polja što se opisuje krivuljom histereze. Razlika između dielektričnog i feroelektričnog materijala je u tome što kod dielektričnog materijala polarizacija prestaje prestankom djelovanja električnog polja. Dielektrična permitivnost je mjera jakosti inducirane polarizacije kada se kristal izloži električnom polju. Ovisnost polarizacije dielektričnog materijala o jačini primjenjenog polja je linearna što znači da je permitivnost konstantna. Kod paraelektričnih materijala također polarizacija prestaje prestankom djelovanja električnog polja, ali ovisnost polarizacije o jačini polja nije linearna što znači da je permitivnost promjenjiva te da je funkcija vanjskog električnog polja. Za većinu feroelektričnih materijala ova je vrijednost velika kada je materijal na temperaturi blizu temperature feroelektričnog faznog prijelaza (kao u slučaju $BaTiO_3$). Feroelektrični materijali pokazuju svoja svojstva

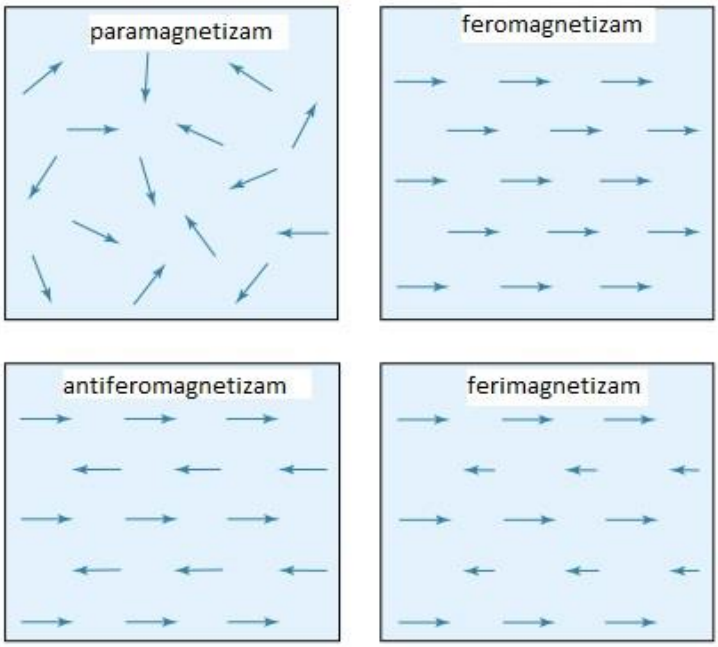
samo ispod Curieve temperature (temperatura iznad koje feroelektrični spojevi postaju paraelektrični). Iznad Curieve temperature gube svoja svojstva i postaju paraelektrični [10]. Ovisnosti polarizacija o primjenjenom električnom polju za dielektrične, paraelektrične i feroelektrične materijale prikazane su slikom 5.



Slika 5. *Ovisnost polarizacije o primjenjenom vanjskom električnom polju za dielektrične, paraelektrične i feroelektrične materijale.*

1.2.2. FEROMAGNETSKI MATERIJALI

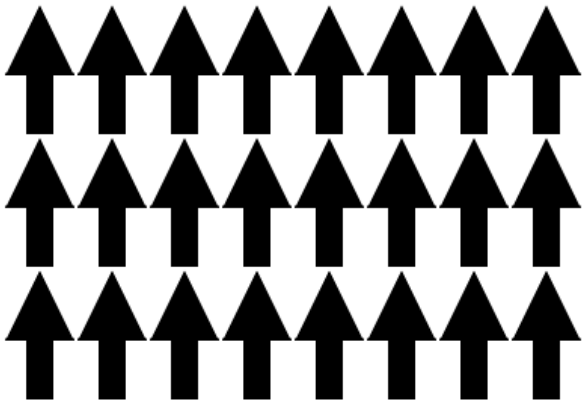
Primjenom magnetskog polja neki će se kristal magnetizirati. Ta magnetizacija može biti paramagnetska, feromagnetska, antiferomagnetska ili ferimagnetska. Ove pojave prikazane su slikom 6.



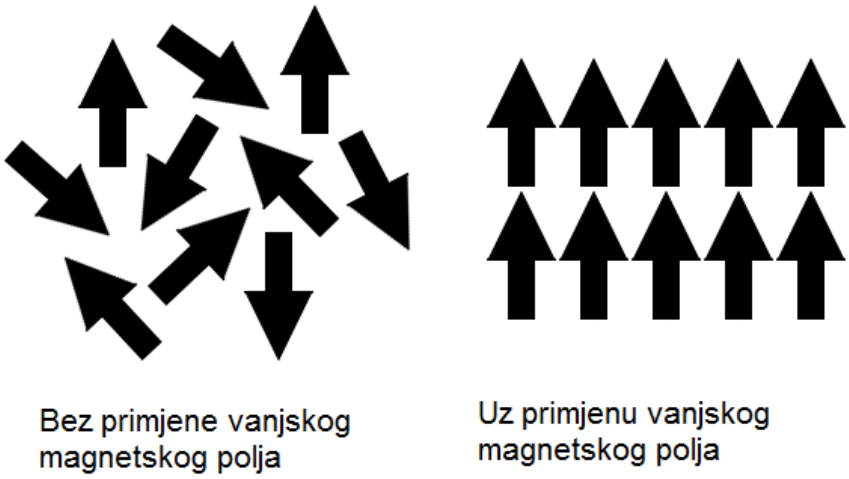
Slika 6. *Uređenje spinskih magnetskih momenata primjenom vanjskog magnetskog polja kod paramagnetskih, feromagnetskih, antiferomagnetskih i ferimagnetskih materijala.*

Smanjenjem jačine primijenjenog polja, smanjit će se magnetski moment kristala kod paramagnetskih tvari. Kod antiferomagnetskih materijala magnetski spinovi će se posložiti paralelno i antiparalelno (isti smjer i iznos, no suprotna orijentacija) pri čemu će se ukupni magnetski moment poništiti. Kod feromagnetskih materijala, prestankom djelovanja polja, magnetski moment tog kristala neće pasti na nulu jer kristalna struktura posjeduje spontanu magnetizaciju. Ova pojava zadržavanja magnetizacije naziva se magnetska histereza. Da bi se poništio magnetski moment mora se djelovati magnetskim poljem dovoljne jakosti, ali u suprotnom smjeru. Kod ferimagnetskih materijala magnetski se spinovi poslože paralelno i antiparalelno kao kod antiferomagnetskih materijala, no u ovom slučaju imaju samo isti smjer, a različit iznos i suprotnu orijentaciju, pa će postojati konačni magnetski moment. Kod njih će postojati histereza, no manjeg intenziteta nego kod feromagnetskih materijala.

Feromagnetski materijali nazivaju se trajnim magnetima budući da im susjedni magnetski momenti imaju istu orijentaciju i paralelni su jedan s drugim čak i prestankom djelovanja vanjskog magnetskog polja (ispod Curieve temperature). Iznad Curieve temperature feromagnetska tvar gubi svoja svojstva i postaje paramagnetska, te prestankom djelovanja vanjskog magnetskog polja magnetski spinovi postaju nasumično raspoređeni [10]. Ove pojave prikazane su slikama 7 i 8.



Slika 7. *Uređenje spinskih magnetskih momenata feromagnetskog materijala ispod Curieve temperature nakon prestanka djelovanja vanjskog magnetskog polja.*



Slika 8. *Uređenje spinskih magnetskih momenata feromagnetskih materijala iznad Curieve temperature bez primjene i uz primjenu vanjskog magnetskog polja – feromagnetski materijali gube svoja svojstva i postaju paramagnetski.*

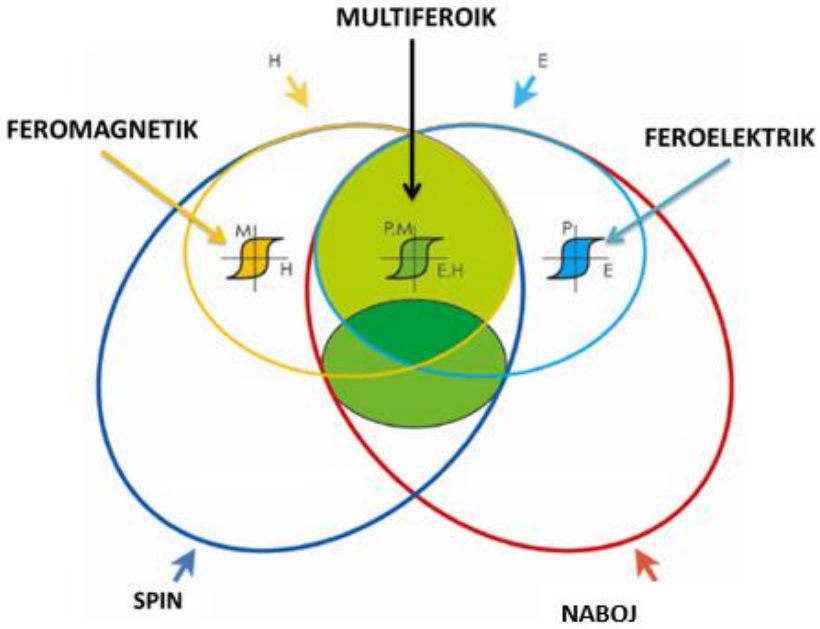
Osim feromagnetizma koji je primarnog feroičnog reda, često se opisuju i svojstva koja nisu primarnog feroičnog reda kao što su antiferomagnetizam i ferimagnetizam.

1.2.3. FEROELASTIČNI MATERIJALI

Feroelasticitet je mehanički analog feroelektricizma i feromagnetizma. Feroelastični materijal se spontano isteže i ima odgovarajuću strukturnu domenu koja to prati. To je razlog zašto se feroelasticitet prikazuje krivuljom histereze budući da materijal ostane istegnut čak i prestankom primjenjivanja neke mehaničke sile. Primjenom mehaničke sile na feroelastični materijal odvija se spontani fazni prijelaz iz jedne kristalne faze u drugu, a da su obje jednako stabilne [10].

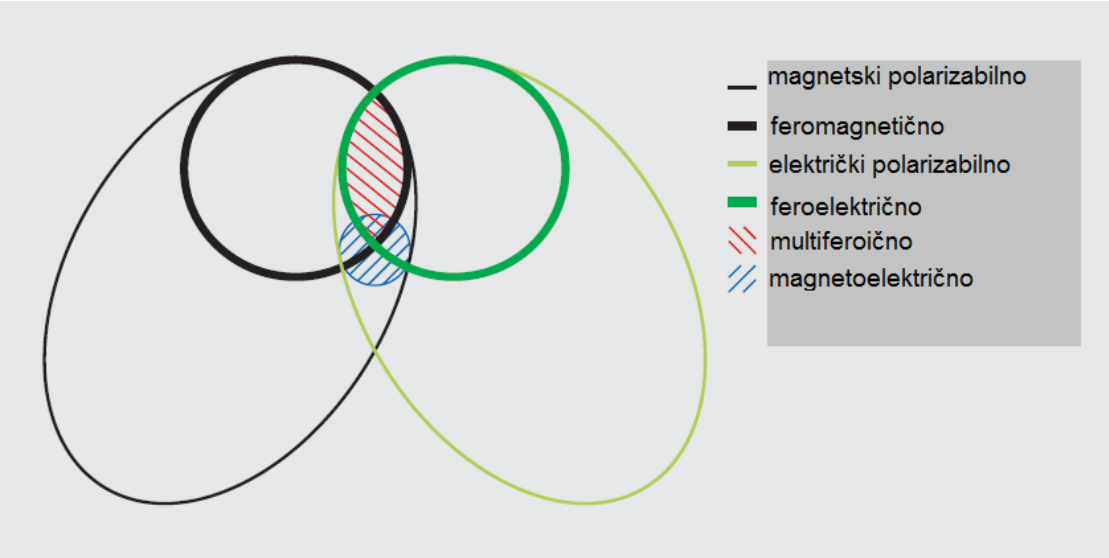
1.2.4. MAGNETOELEKTRIČNI I MULTIFEROIČNI MATERIJALI

Multiferoični materijali su materijali koji posjeduju dva ili više svojstava primarnog feroičnog uređenja. Magnetoelektrični efekt je pojava induciranja magnetizacije primjenom električnog polja i obratno, električne polarizacije primjenom magnetskog polja. Najčešće se u kontekstu multiferoičnih mateijala spominju magnetoelektrični multiferoici (multiferoici s magnetskim i električnim sprezanjem). Oni posjeduju istovremeno feroelektrična i feromagnetska svojstva, a pritom su feroelektrična svojstva inducirana primjenom magnetskog polja, a feromagnetska svojstva primjenom električnog polja. Ponekad se pojam multiferoičnosti proširuje i na materijale koji uz svojstva primarnog feroičnog reda posjeduju i svojstva feroičnog reda koja nisu primarna, kao što su antiferomagnetizam i ferimagnetizam. Idealan slučaj bi bio kada bi ovo uređenje postojalo pri nižim temperaturama [5]. Krivulje histereze multiferoičnih materijala prikazane su slikom 9. Zeleno područje predstavlja magnetoelektrične materijale. Vidljivo je da je mali broj materijala imaju i multiferoična i magnetoelektrična svojstva (preklapanje žutog i zelenog područja).



Slika 9. *Prikaz krivulje histereze multiferoičnih materijala.*

Iako se u literaturi magnetoelektrični efekt isprepliće s pojmom multiferoičnosti, to su dva zasebna svojstva, no postoji područje u kojem se preklapaju što je prikazano slikom 10. Materijal je multifeoričan ukoliko posjeduje feroelektrična i feromagnetska svojstva kada se električki polarizira i magnetizira. No isti materijal ne mora biti nužno primarnog feroičnog reda da bi bio magnetoelektričan. To znači da primjenom električnog polja inducirana magnetizacija može biti i paramagnetska i dijamagnetska, a primjenom magnetskog polja inducirana električna polarizacija može biti dielektrična i paraelektrična. U tom slučaju materijal posjeduje magnetoelektrični efekt, no nije multiferoičan [6]. Postoji mali broj poznatih materijala koji su ujedno i magnetoelektrični i multiferoični.

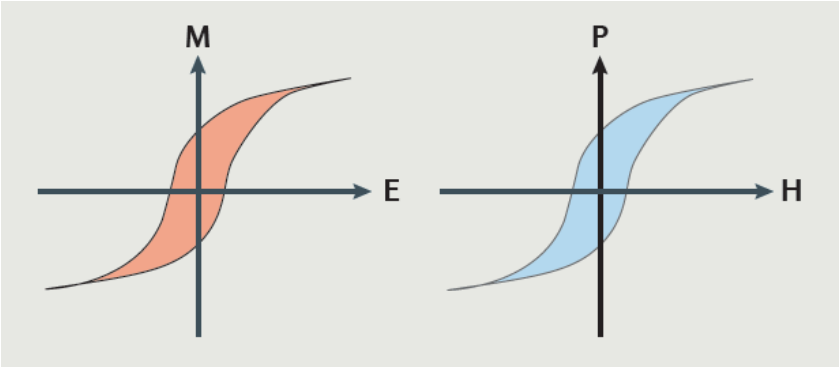


Slika 10. *Odnos između magnetski i električki polarizabilnih, feromagnetskih, feroelektričnih, multiferoičnih i magnetoelektričnih materijala [6].*

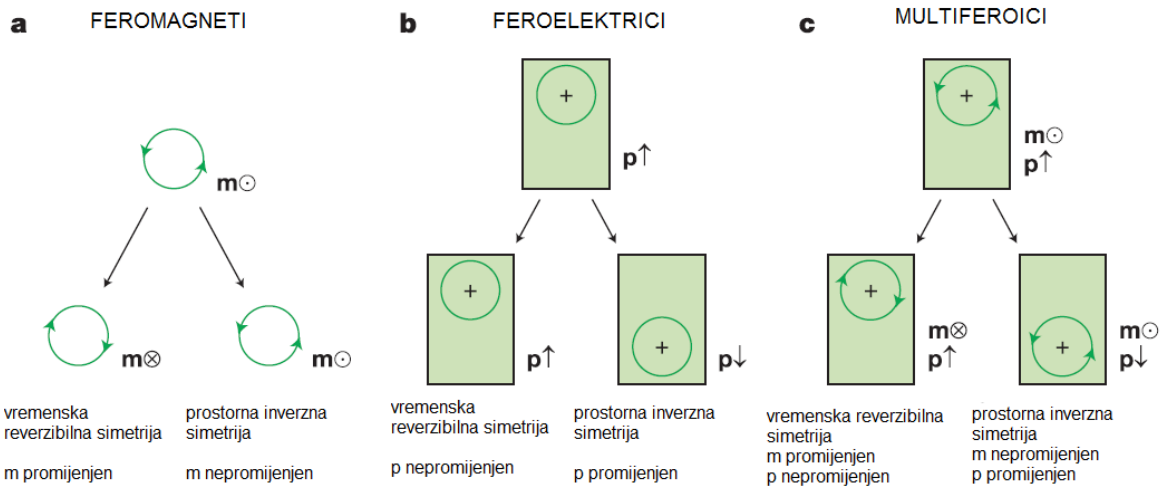
Feroelektrici s magnetskim uređenjem mogu posjedovati zanimljiva funkcionalna svojstva nastala zbog interakcije električne polarizacije i spontane magnetizacije. Neki od malobrojnih magnetoelektrika ove vrste su kompleksni oksidi perovskitne strukture kao što su Pb_2CoWO_6, $Pb_3Fe_2WO_9$, $BiFeO_3$ i $BiMnO_3$. Razumijevanje osnovne kristalne strukture tih kompleksnih metalnih oksida i njihovih faznih prijelaza na različitim temperaturama mogu pomoći razumijevanju prirode njihovih fizikalnih i kemijskih karakteristika [6].

Magnetski bit (eng. *Binary digit*) može biti dopunjen električnim bitom kako bi se postigla memorija koja obrađuje podatke kroz 4 stanja (0, 1, 2, 3), a ne binarno (0, 1) što je poznato pod nazivom *four-state memory element* [5].

Sprezanje feroelektričnih i feromagnetičkih svojstava može proizvesti nove učinke koje ta svojstva samostalno ne posjeduju. Kontrola magnetskih svojstava električnim poljem umjesto magnetskim je velika prednost budući da se izbjegava oslobađanje viška topline i smanjuje se vrijeme očitavanja podataka. Multiferoični materijali vode do brzih, manjih i energijski učinkovitijih tehnologija zapisa podataka [6]. Krivulja histereze idealnih magnetoelektričnih multiferoika prikazana je na slici 11.



Slika 11. *Krivulja histereze idealnih magnetoelektričnih multiferoika [6].*



Slika 12. *Vremenska reverzibilna i prostorna inverzna simetrija u feroicima [6].*

Na slici 12 prikazane su vrste simetrija u feroicima. Pod a) prikazan je feromagnet. Lokalni magnetski moment **m** prikazan je poput naboja koji kruži po određenoj putanji. Prostorna inverzna simetrija ne izaziva nikakve promjene, no vremenska reverzibilna simetrija mijenja smjer na putanji magnetskog momenta, pa je magnetski moment promijenjen. Pod b) prikazan je feroelektrik. Lokalni naboj prikazan je kao pozitivni točkasti naboj koji asimetrično leži na ravnini kristalografske jedinične ćelije čiji ukupni naboj iznosi 0. Ne postoji ukupna vremenska ovisnost, lokalni dipolni moment **p** je nepromijenjen, ali prostorna inverzija mijenja smjer dipolnog momenta. Pod c) je prikazan multiferoik. Ovakvi materijali koji su ujedno i feroelektrici i feromagnetici ne posjeduju nijednu simetriju (ni prostornu inverziju ni vremensku reverzibilnost).

Godine 2000. objašnjeno je zbog čega se feroelektrična i magnetska svojstva u svestranoj perovskitnoj strukturi međusobno ometaju [6]. Takva vrsta feroelektriciteta nastaje zbog

pomaka kationa (eng. *Displacive ferroelectricity*). Elektronski oblaci susjednih iona se hibridiziraju i time pogoduju pomaku iona tako da budu necentrirani. To je energijski povoljno samo ako je *d* podljuska prazna. Nasuprot tome, magnetsko uređenje u prijelaznim metalima zahtijeva polupopunjene *d* podljuske prijelaznih metala. Tako prijelazni metali imaju malu polarizabilnost, dok polarizabilni ioni nemaju uređen magnetski moment. Općenito, postojanje *d* elektrona u prijelaznim metalima koji su ključni za magnetizam smanjuje tendenciju polarne feroelektrične distorzije. To je razlog njihovog međusobnog isključivanja. Za istodobno postojanje oba svojstva u nekom materijalu odgovorni su drukčiji mehanizmi. U tablici 2 prikazane su vrijednosti Curievih temperatura za neke poznate multiferoične materijale

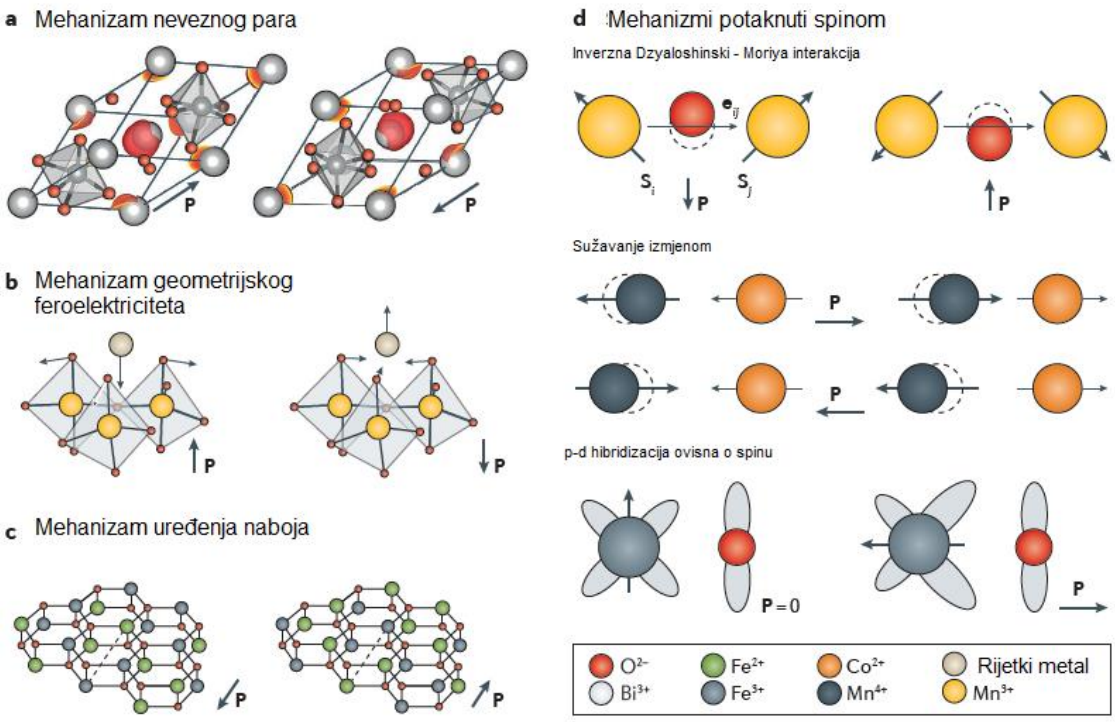
Tablica 2. *Vrijednosti Curievih temperatura za multiferoične materijale.*

SPOJ	**T_c / K**
$BiFeO_3$	1143
h-$YMnO_3$	1270
$TbMnO_3$	27

Čvrste otopine koje sadrže kombinaciju perovskitnih feromagneta s perovskitnim feroelektricima najuspješniji su kandidati za sintezu novih magnetoelektrika. Nažalost, mogući magnetoelektrici su netemeljito proučavani. Jedan takav primjer je i Pb_2MnTeO_6 za kojeg je opisano da posjeduje distorziranu perovskitnu strukturu, a zapravo je potpuno uređen dvostruki perovskit.

Postoje 4 mehanizma koji podržavaju feroelektricitet u materijalima koji imaju magnetsko uređenje [6].

U prva 3 mehanizma feroelektrični i magnetski prijelazi se odvijaju neovisno jedan o drugome i takvi materijali su multiferoici tipa I. U mehanizmima potaknutima spinom feroelektrični i magnetski prijelazi se pojavljuju zajedno i takvi su materijali multiferoici tipa II. Svi mehanizmi shematski su prikazani na slici 13 [6].



Slika 13. *Mehanizmi koji potiču multiferoičnost [6].*

Mehanizam neveznog para temelji se na prostornoj asimetriji koja je nastala anizotropnim razmještanjem neveznih valentnih elektrona oko iona domaćina (eng. *Host ion*). Ovaj mehanizam je odgovoran za postojanje feroelektričnih svojstava u $BiFeO_3$ zajedno s magnetskim uređenjem. Bizmut ferit je tzv. školski primjer multiferoičnog materijala. On je multiferoičan na sobnoj temperaturi. Par Bi^{3+} valentnih elektrona u 6*s* orbitali nije uključen u sp hibridizaciju i stvara lokalni dipol što je uzrok spontanoj polarizacij ispod Curieve temperature, a antiferomagnetsko uređenje posjeduje ispod Neelove temperature (temperatura iznad koje antiferomagnetska tvar postaje paramagnetska (643 K). Na slici 13 pod a) je vidljivo kako ova vrsta feroelektriciteta potiče od elektrona iz Bi^{3+} koji se pomiču od Bi^{3+} iona prema FeO_6 oktaedru uzrokujući tome spontanu polarizaciju u smjeru [111] u antiferomagnetski uređenom $BiFeO_3$. Perovskiti koji sadrže bizmut i olovo kao velike katione sa $6s^2$ neveznim elektronskim parom su posebno obećavajući kandidati koji mogu biti magnetoelektrici s perovskitnom strukturom.

Kod mehanizma geometrijskog feroelektriciteta kao primjer se uzima heksagonski (h-) $RMnO_3$ (*R* = ion metala rijetkih zemalja tj. lantanoida). Ovdje feroelektricitet proizlazi iz nagiba MnO_6 bipiramida koji pomiču ione lantanoida kako je prikazano na slici 13 pod b) u smjeru osi [001].

Na slici 13 pod c) prikazan je mehanizam uređenja naboja gdje je kao primjer naveden $LiFe_2O_3$. Ovaj spoj stvara izmjenično slojeve Fe^{2+}/Fe^{3+} u omjerima 2:1 i 1:2 što izaziva spontanu polarizaciju među slojevima.

Mehanizmi potaknuti spinom sažeti su na slici 13 pod d). Oni se dijele na inverznu Dzyaloshinskii – Moriya interakciju, sužavanje izmjenom i p-d hibridizaciju ovisnu o spinu. Što se tiče Dzyaloshinskii – Moriya interakcije, kao primjer je prikazan ortorompski (o-) $RMnO_3$ (R = kation lantanoida). Polarizacijski vektor **P** ovisi o jediničnom vektoru $\mathbf{e_{ij}}$ koji spaja susjedne spinove i spinovima na susjednim mjestima i i j što se označava s $\mathbf{S_{ij}}$. Kod sužavanja izmjenom, feroelektricitet nastaje simetričnom spinskom izmjenom u Ca_3CoMnO_6 gdje polarizacijski vektor ovisi o smjeru u kojem se odvija magnetostrikcija tj. sužavanje ($\mathbf{R_{ij}}$) i spinovima na susjednim mjestima među kojima se odvija magnetostrikcija ($\mathbf{S_{ij}}$). Kod p-d hibridizacije kao primjer je dan $CuFeO_2$ u kojem polarizacija nastaje iz kemijske veze između magnetske 3*d* orbitale i ligandne 2*p* orbitale.

Dosad je samo bizmut ferit pokazao multiferoično ponašanje na sobnoj temperaturi, no antiferomagnetsko uređenje daje za posljedicu vrlo malu magnetizaciju nakon primjene vanjskog magnetskog polja. Za suočavanje s ovim ograničenjima bilo bi dobro istražiti potpuno drukčije strukture kao što su kompleksni oksidi telurija sa strukturom ilmenita i korunda. Na razini kristalokemije, ove mreže imaju dodatne prednosti. Kao prvo, broj kationskih mjesta je veći nego u perovskitima (npr. 5 nezavisnih Co mjesta u Co_3TeO_6) što omogućava više mogućnosti supstitucija za održavanje magnetskih interakcija. Nadalje, za neke od ovih spojeva je poznato da pokazuju nesrazmjerna polarna stanja što bi moglo pogodovati sprezanju magnetskog i feroelektričnog reda [6].

1.3. METODE SINTEZE PEROVSKITA

Metode sinteze perovskita mogu se podijeliti na konvencionalne visokotemperaturne metode ili reakcije u čvrstom stanju (eng. *Solid state reactions* poznate i pod nazivom *Shake 'n' bake methods*) i one niskotemperaturne (franc. *Chimie douce* ili eng. *Soft chemistry methods*) [11].

1.3.1. VISOKOTEMPERATURNE METODE

Visokotemperaturne metode su najstarije, najjednostavnije i još uvijek široko upotrebljavane metode za sintezu anorganskih krutina. Reakcije u čvrstom stanju podrazumijevaju neposrednu reakciju između dva čvrsta reaktanta. Na takve reakcije utječu temperatura i tlak, strukturna svojstva reaktanata, dodirna površina među reaktantima, reaktivnost te promjena Gibbsove aktivacijske energije. Reaktante je potrebno što više usitniti kako bi dodirna površina među reaktantima bila što veća, a reakcija uspješnija. Tako usitnjene reaktante potrebno je izlagati različitim temperaturama i tlakovima u određenim vremenskim periodima kako bi nastala željena struktura čistog produkta. Također je bitno da su ovi prahovi dobro izmiješani jer ukoliko nisu, to može dovesti do nastanka produkta koji strukturno nije homogen, a nastale sekundarne strukture utječu na svojstva željenog materijala.

Reakcije u čvrstom stanju su intrinzično spore. Za takve je reakcije potrebno izlagati reaktante vrlo visokim temperaturama i tlakovima u dugom vremenskom periodu da bi došlo do difuzije atoma u kristalnu rešetku.

Osim klasičnih reakcija u čvrstom stanju kada se homogeno izmiješani usitnjeni reaktanti podvrgavaju visokim temperaturama, u visokotemperaturne metode se ubrajaju i tzv. sinteze sagorijevanjem (eng. *Combustion syntheses*) i mehanosinteza (eng. *Mechanosynthesis*). Sinteze sagorijevanjem se temelje na kontroliranim eksplozijama u reakcijama i dijele se na samopropagiranu visokotemperaturnu sintezu (eng. *Self-propagating high temperature synthesis – SHS*) i izmjenu u čvrstom stanju (eng. *Solid state methathesis – SSM*) [11].

1.3.2. NISKOTEMPERATURNE METODE

Najveća mana reakcija u čvrstom stanju je što reaktanti nisu izmiješani na atomskoj skali. Zbog toga se javlja potreba za pronalaskom metoda za postizanje miješanja reaktanata na atomskoj skali u tekućoj, plinovitoj pa čak i čvrstoj fazi. Većina takvih metoda su niskotemperaturne, često nazivane metode „mekane kemije“. Prednosti ovih metoda su, osim miješanja reaktanata na atomskoj skali, velika čistoća, velika homogenost koja dovodi do poboljšanja svojstava sintetiziranih spojeva (lakše razumijevanje veze između strukture i svojstava materijala, te utjecaja različitih dopanata), sinteza materijala u različitim oblicima (nanočestice, nanoštapići, tanki filmovi, itd.), velika iskorištenja. Neke od mana ovih metoda

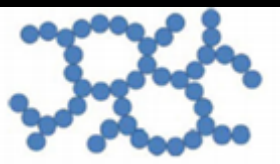
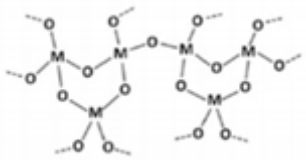
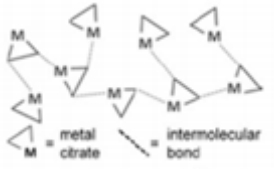
su cijene reaktanata i istraživanje optimalnih uvjeta sinteze za svaki pojedini materijal, budući da su sinteze osjetljive i često nisu primjenjive u istom obliku na različite materijale. Ovakve metode su sol-gel metode, hidrotermalne te solvotermalne metode [11].

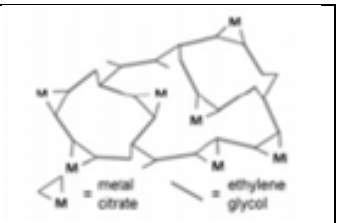
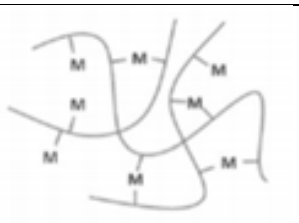
1.3.2.1. SOL-GEL METODE

Sol-gel kemija opisuje pripravu anorganskih polimera ili keramika iz otopine kroz preobrazbu iz tekućih prekursora u sol i konačno u mrežastu strukturu – gel. Tradicionalno, stvaranje sola odvija se kroz hidrolizu i kondenzaciju metalnih alkoksida, ali se sol općenito može definirati kao koloidna suspenzija [2].

U sol-gel sintezama postoji velik broj načina kako dobiti gel. Metode su vrlo osjetljive, jer se mogu koristiti isti prekursori, a tek malom promijenom reakcijskih uvjeta dobiju se potpuno različite strukture. Općenito se gel stanje definira kao nefluidna trodimenzionalna mreža koja se prostire kroz fluid. Postoje različite podjele gelova u literaturi, a u tablici 3 prikazano je 5 ključnih vrsta gelova za pripravu anorganskih krutina [2].

Tablica 3. *Vrste gelova u sol-gel metodama sinteze anorganskih krutina [2]*.

VRSTA GELA	VEZE	IZVOR	SHEMA GELA
Koloidni	van der Waalsove ili vodikove veze	Soli metalnih oksida ili hidroksida	
Metal-oksan polimer	Anorganski polimeri povezani kovalentnim vezama ili međumolekulskim silama	Hidroliza i kondenzacija metalnih alkoksida (npr. SiO_2 tetrametilortosilikata – TMOS)	
Metalni kompleks	Slabo međusobno povezani metalni kompleksi	Koncentrirana otopina metalnih kompleksa	

Polimerni kompleks I (*in situ* polimerizirani kompleks (Pechinijeva metoda))	Organski polimeri povezani kovalentnim ili koordinacijskim vezama	Poliesterifikacija između polihidroksilnog alkohola i karboksilne kiseline s metalnim kompleksom (npr. metalni citrat)	
Polimerni kompleks II (koordinacijski i cross-linking polimeri)	Organski polimeri povezani kovalentnim ili koordinacijskim vezama	Koordinacijski polimer (npr. alginat) i otopina metalne soli	

U literaturi se koristi naziv „gel“ iako je u primjeru metalnih kompleksa diskutabilno mogu li se svrstati u gelove budući da će prije tvoriti viskoznu otopinu ili staklastu čvrstu strukturu nego gel [2].

Prve sol-gel sinteze su se temeljile na reakcijama hidrolize i kondenzacije metalnih alkoksida. No, kako većina metalnih alkoksida, ili ne mogu nastati ili su nestabilni za daljnje korištenje, a također su vrlo osjetljivi na vlagu, javila se potreba za razvojem nekih alternativnih metoda. Tako su se razvile sol-gel metode sa gelovima malih molekula. Prvi korak uključuje korištenje malih molekula (koji su često kelirajući agensi) za modificiranje hidrolize metalnih soli u vodenoj otopini. Modifikacija hidrolize bitna je zbog metalnih soli prijelaznih metala, jer nakon disocijacije postupno dolazi do taloženja metalnih hidroksida. Međutim, brzina nastanka kelatnog kompleksa veća je od brzine nastanka metalnog hidroksida. Kelirajući agensi koriste se zbog kelatnog efekta koji stabilizira nastali kompleks. Budući da su takve otopine stabilne i ne nalikuju gelu, potreban je dodatni korak zagrijavanja pri čemu otapalo isparava te nastaju koncentrirane otopine metalnih kelata koje nalikuju na gel. Većina malih molekula koje se koriste za ovakve sol-gel sinteze su kelirajući agensi i njihova glavna uloga je promjena ravnoteže hidrolize otopljenih metalnih iona tj. smanjenje konstante hidrolize metalnih kationa. Kako je hidroliza metalnih soli u vodenoj otopini manje povoljna pa ne dolazi do taloženja metalnih hidroksida, uklanjanje otapala iz otopine rezultira nastankom

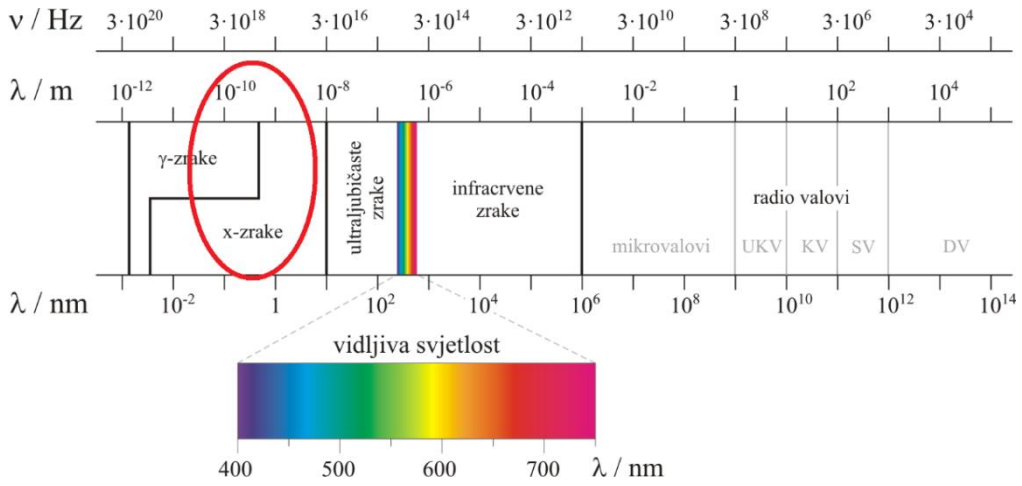
staklastih čvrstih struktura metalnih kelata. Ovakva se staklasta čvrsta struktura dalje tretira na visokim temperaturama da bi se dobile nanočestice anorganskih krutina. Male molekule koje se često koriste kao kelirajući agensi u ovakvim vrstama sinteza su troprotonske i diprotonske karboksilne kiseline kao što su limunska, vinska, glikolna i oksalna kiselina, a u sol-gel sinteze, koje koriste male molekule za stvaranje gelova, ubraja se i epoksidna sol-gel metoda [2].

2. EKSPERIMENTALNE METODE ISTRAŽIVANJA

2.1. RENTGENSKA DIFRAKCIJA

Rentgenske zrake otkrio je Wilhelm Conrad Röntgen izvodeći pokus s katodnim zrakama. Röntgen je izvodio pokuse u Crooksovoj cijevi ispitivajući učinke visokog napona na električno pražnjenje u vakuumu, pri vrlo niskom tlaku. Budući da je radio eksperimente u zamračenoj cijevi, opazio je svjetlucanje na fluorescentnom zastoru premazanom barijevim platinocijanidom koji je bio udaljen metar od aparature. Stavljajući različite predmete na put nepoznatih zraka opazio je da one prolaze kroz neke tvari te uzrokuju zacrnjenje fluorescentnog zaslona. Primijetio je da predmeti različitih debljina posjeduju različit stupanj prozirnosti. Proučavajući nepoznate zrake uočio je njihovu iznimnu prodornost te zaključio da nastaju sudarom katodnih zraka s materijom.

Rentgentske zrake su po prirodi elektromagnetski val i dio su elektromagnetskog spektra između ultraljubičastog i γ-zračenja. Valna duljina rentgenskih zraka je reda veličine $10^{-10}m = 1$ Å što odgovara promjeru atoma, a sve navedeno je prikazano na slici 14.



Slika 14. *Rentgenske zrake kao dio elektromagnetskog spektra zračenja.*

Rentgenske zrake kao elektromagnetski val međudjeluju s distribucijom elektronskog naboja atoma. Kada se elektron nađe na putu rentgenskog zračenja, ono ga pobuđuje na vibracije i elektron postaje novi izvor elektromagnetskog vala iste frekvencije i valne duljine (Huygensov princip). Interakcijom osnovnog zračenja i elektrona došlo je do raspršenja osnovnog snopa, a novonastali val je kuglasti (budući da mu je izvor elektron koji je točkast).

Svaki elektron do kojeg stigne zračenje postaje izvor novog osnovnog vala, a rezultanta svih osnovnih valova u svakom trenutku daje frontu prvobitnog vala (rentgenske zrake). Atom se sastoji od većeg broja elektrona pa tako intenzitet raspršenih zraka ovisi o broju elektrona u atomu [4].

Indeks loma rentgentskih zraka je blizu 1 zbog čega se ono ne može fokusirati na uzorak poput vidljive svjetlosti pomoću leća. Kada rentgensko zračenje padne na uzorak, ono pada na kristalnu rešetku. Rešetka nekog kristala sastoji se od niza pravilno raspoređenih atoma, pa tako svaki atom djeluje kao izvor novog kuglastog vala. Prema tome, intenzitet izlaznog vala bit će funkcija kuta raspršenja. Intenzitet raspršenih rentgenskih zraka na malom kristalu prikazan je jednadžbom (2) [4]:

$$I = I_0 \frac{e^4}{m^2 c^2 R^2} \left(\frac{1+\cos^2 2\theta}{2}\right) F^2 \frac{\sin^2\left(\frac{\pi}{\lambda}\right)(s-s_0)\cdot N_1 a_1}{\sin^2\left(\frac{\pi}{\lambda}\right)(s-s_0)\cdot a_1} \frac{\sin^2\left(\frac{\pi}{\lambda}\right)(s-s_0)\cdot N_2 a_2}{\sin^2\left(\frac{\pi}{\lambda}\right)(s-s_0)\cdot a_2} \frac{\sin^2\left(\frac{\pi}{\lambda}\right)(s-s_0)\cdot N_3 a_3}{\sin^2\left(\frac{\pi}{\lambda}\right)(s-s_0)\cdot a_3} \quad (2)$$

- I_0 intenzitet upadnog snopa
- a_1, a_2, a_3 bridovi jedinične ćelije ortorompskog kristala
- s_0 valni vektor upadnog snopa
- s valni vektor raspršenog snopa
- N_1a_1, N_2a_2, N_3a_3 bridovi malog kristala
- R udaljenost od ishodišta kristala do promatrane točke
- f atomski faktor raspršenja
- F strukturni faktor
- $\frac{1+\cos^2 2\theta}{2}$ polarizacijski faktor.

Valni vektor je vektor koji opisuje smjer širenja vala, u ovom slučaju smjerove širenja upadnog i raspršenog snopa zračenja. Kada snopovi rentgenskog zračenja padnu na kristalnu rešetku, koja se sastoji od niza pravilno raspoređenih atoma, dogodi se da padnu na dva različita dijela atoma pa nisu u fazi (dolazi do destruktivne interferencije). Amplituda raspršenog zračenja ovisi o kutu promatranja i ta se ovisnost izražava atomskim faktorom raspršenja. Strukturnim faktorom se izražava odnos amplituda vala snopa raspršenog na atomima jedinične ćelije i snopa raspršenog na slobodnom elektronu. Njime se uzimaju u obzir mogući interferencijski učinci među atomima unutar jedinične ćelije. On ovisi o vrsti i

koordinatama atoma u jediničnoj ćeliji i o mrežnim ravninama koje sudjeluju u raspršenju. Polarizacijski faktor služi korigiranju intenziteta raspršenog zračenja zbog činjenice da je raspršeno zračenje linearno polarizirano, za razliku od upadnog zračenja koje je nepolarizirano i širi se u svim smjerovima [4].

Intenzitet raspršenog snopa imat će maksimume i to jedan u smjeru upadnog snopa (n=0) i ostale gdje je razlika hoda među dva vala na susjednim atomima cjelobrojni višekratnik valne duljine (n=1,2,3,…). Maksimumi će postojati ako su istovremeno zadovoljene sljedeće Laueove jednadžbe prikazane jednadžbama (3) - (5):

$$(s - s_0)a_1 = h\lambda \tag{3}$$

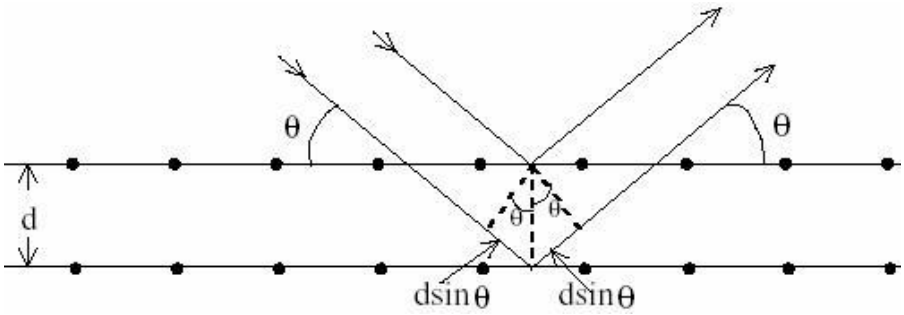
$$(s - s_0)a_2 = k\lambda \tag{4}$$

$$(s - s_0)a_3 = l\lambda \tag{5}$$

gdje su *h*, *k* i *l* cijeli brojevi i nazivaju se Millerovim indeksima difraktirajućih ravnina. Difrakcija će se dogoditi u skladu s Braggovim zakonom prikazanim jednadžbom (6):

$$n\lambda = 2d \sin\theta \tag{6}$$

Braggova difrakcija na kristalu prikazana je slikom 15.



Slika 15. *Braggova difrakcija na kristalu.*

Kada je Braggov zakon zadovoljen, reflektirane zrake su u fazi i interferencija među njima je konstruktivna. U suprotnom zrake nisu u fazi i dolazi do destruktivne interferencije. Ukoliko su Braggov zakon tj. Laueove jednadžbe zadovoljene, moguće je izračunati intenzitet zračenja u točki difrakcijskog maksimuma iz jednadžbe (2), a konačni izraz dan je jednadžbom (7) [4]:

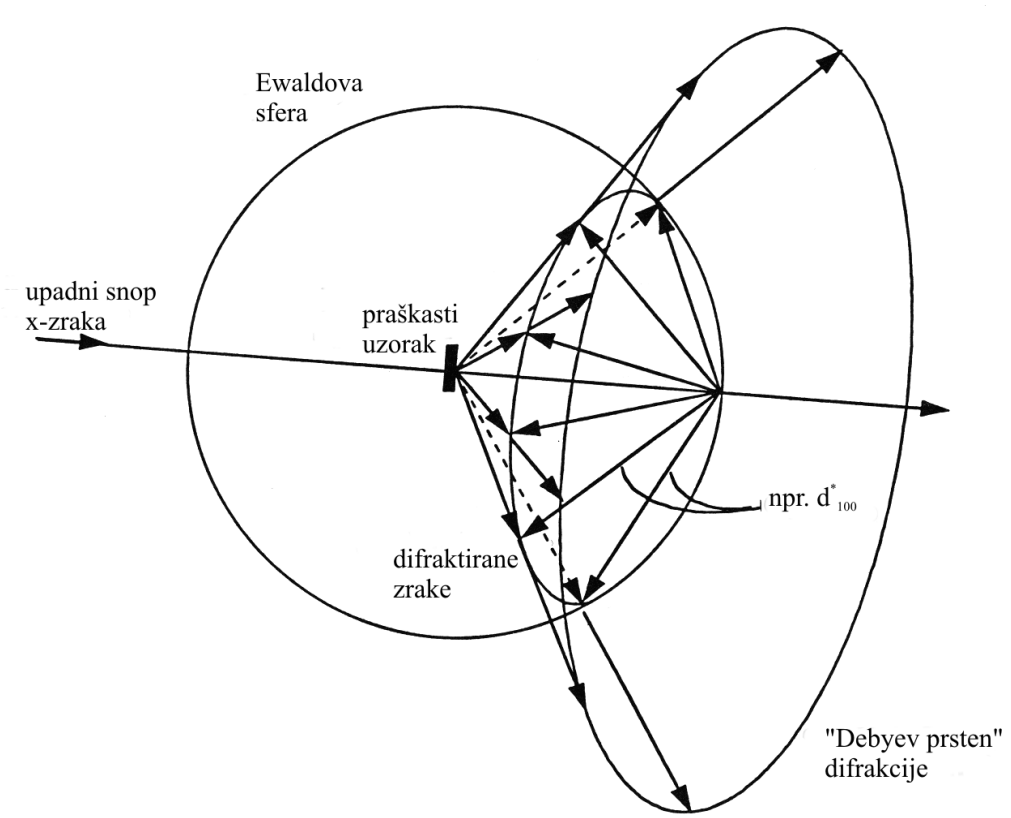
$$I = I_0 \frac{e^4}{m^2 c^2 R^2} \left(\frac{1+\cos^2 2\theta}{2} \right) F^2 N_1^2 N_2^2 N_3^2 \quad (7)$$

Primjena rentgenske difrakcije (eng. *X-Ray Diffraction*) u kristalografiji je određivanje kristalne strukture uzorka, a može se raditi na monokristalnim i polikristalnim uzorcima.

2.1.1. RENTGENSKA DIFRAKCIJA NA PRAHU (PXRD)

Rentgenska difrakcija na prahu (eng. *Powder X-Ray Diffraction*) je vrsta rentgenske difrakcije kojom se određuje kristalna struktura polikristalnog uzorka. Monokromatska rentgenska zraka pogađa fino usitnjeni praškasti uzorak. Pretpostavka je da se taj prah sastoji od nasumično posloženih kristala (kristalnih ravnina) u svakom mogućem smjeru. Za svaki skup ravnina postoje barem neki kristali koji su posloženi tako da zatvaraju Braggov kut θ s upadnim snopom rentgenskih zraka. Kod ovako složenih kristala i ravnina kristalnih rešetki, dogodit će se difrakcija. Difraktirane zrake moguće je detektirati ili okruživanjem uzorka trakom ili fotografskim filmom (Debye-Scherrer metoda i Guinier metoda) ili jednostavno korištenjem pokretnog detektora (kao što je Geigerov brojač, scintilacijski brojač ili slikovna ploča) povezanog na snimač grafa ili računalo (difraktometar) [11].

Izvorna metoda praha, Debye-Scherrer metoda poslužila je kao temelj svim modernim metodama. Za svaki set ravnina kristalne rešetke, difraktirano zračenje oblikuje površinu stošca (često nazivan Debyev prsten) [4].

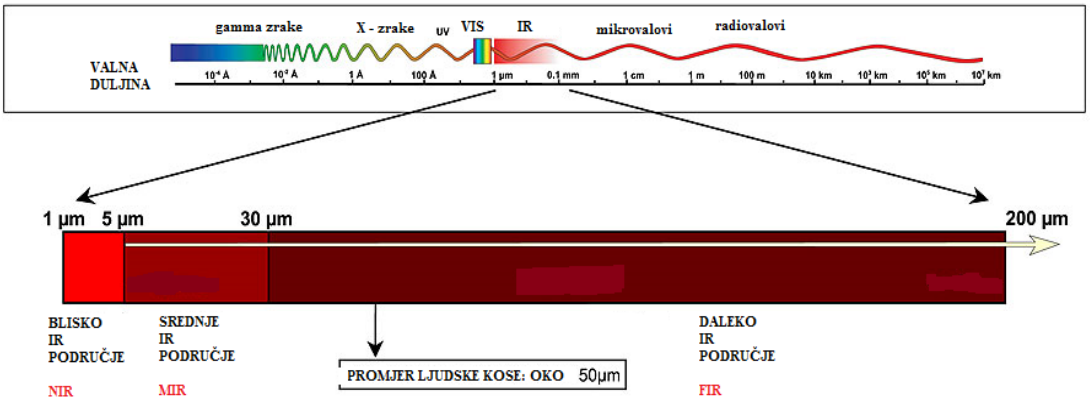


Slika 16. *Nastanak Debyevog prstena difrakcijom rentgenskih zraka na praškastom uzorku [4].*

Na slici 16 prikazan je nastanak Debyevog prstena difrakcijom rentgenskih zraka na praškastom uzorku. U središtu Ewaldove sfere nalazi se praškasti uzorak na koji pada monokromatski snop rentgenskih zraka. Ewaldova sfera ili sfera refleksije je sfera radijusa $1/\lambda$ koja prolazi kroz ishodište recipročne rešetke. Točnije, mjesto na kojem upadni snop rentgenskih zraka napušta sferu ishodište je recipročnog prostora. Pojam „recipročna rešetka“ se koristi za kristalnu rešetku konstruiranu na temelju difrakcije (jer ju je nemoguće direktno opaziti). Svaki kristalit u praškastom uzorku u središtu Ewaldove sfere ima vlastitu recipročnu rešetku čija je orijentacija određena orijentacijom kristalita u odnosu na upadni snop rentgenskih zraka. Kada upadni snop rentgenskog zračenja dođe do ishodišta recipročnog prostora, dio zračenja se reflektira (vektori *hkl* refleksa) tvoreći novu sferu. Nova sfera u presjeku s Ewaldovom sferom daje vektore koji su u poziciji da difraktiraju. Taj presjek ima oblik prstena i zove se Debyeov prsten. Ako je Braggov kut θ, difraktirane zrake zatvaraju kut 2θ s upadnim snopom, projiciraju se kroz Debyeov prsten i zatvaraju stožac čiji je vršni kut 4θ [4].

Ovakvo se zračenje detektira pomoću detektora te je danas najzastupljenija metoda difraktometrije gdje se dobije grafički zapis rezultata na računalu. Grafički prikaz sastoji se od određenog broja maksimuma na različitim položajima (2θ) i različitih intenziteta (visine maksimuma). PXRD metoda je jedinstvena po tome što govori koje su kristalne strukture i koje su faze prisutne u uzorku, ali ne govori o kemijskom sastavu uzorka [11].

2.2. INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA (IR)



Slika 17. *Infracrvena područja u elektromagnetskom spektru.*

Infracrveno područje nalazi se između vidljivog i mikrovalnog područja (u rasponu valnih duljina od 0,7 µm do 500 µm) što je prikazano na slici 17. Energija njegovog zračenja manja je od energije vidljivog zračenja, a veća od energije mikrovalnog zračenja što se može zaključiti iz vrijednosti valne duljine, a izračunati iz jednadžbe (8):

$$E = h \cdot \frac{c}{\lambda} \tag{8}$$

Tablica 4. *Područja infracrvenog zračenja.*

1. BLISKO	0,7 µm – 2,8 µm	1400 cm^{-1} – 3600 cm^{-1}
2. SREDNJE	2,8 µm – 50 µm	3600 cm^{-1} – 200 cm^{-1}
3. DALEKO	50 µm – 500 µm	200 cm^{-1} – 20 cm^{-1}

Tablica 4. prikazuje podjelu infracrvenog zračenja u 3 područja. Apsorpcija infracrvenog zračenja uzrokuje promjene u vibracijskim energijskim razinama jer energija infracrvenog zračenja odgovara energiji vibracije molekula. U području bliskog infracrvenog zračenja se

odvijaju elektronski prijelazi za koje je potrebna niža energija i promjene u vibracijskim razinama molekula. U dalekom infracrvenom području, koje je bliže mikrovalnom zračenju, odvijaju se neke promjene u vibracijskim razinama, te se opažaju čiste promjene u rotacijskim razinama molekule [9].

Do promjene u vibracijskim razinama u molekuli dolazi kada je elektromagnetsko zračenje iste valne duljine kao i valna duljina vibracije molekule. Da bi molekula apsorbirala infracrveno zračenje, mora postojati promjena dipolnog momenta. Ako kod molekula postoji promjena dipolnog momenta, one će reagirati s električnom komponentom infracrvenog zračenja i za takve se molekule kaže da su aktivne u infracrvenom području. Međutim, molekula ne mora imati stalni dipolni moment da bi apsorbirala infracrveno zračenje. U nekim slučajevima molekula može imati simetrično raspoređen naboj, no prilikom vibracija istezanja, naboj više ne bude simetrično raspoređen pa dolazi do promjene dipolnog momenta i molekula vibrira drugačijom amplitudom (npr. kod CO_2).

Ukoliko molekule imaju simetričnu raspodjelu naboja, i nema promjene dipolnog momenta čak ni kada vibriraju drugačijom amplitudom, kod njih ne dolazi do apsorpcije infracrvenog zračenja, pa su one neaktivne u infracrvenom području (npr. homonuklearni dvoatomni plinovi). Takve molekule propuštaju infracrveno zračenje [9].

Razlog zbog kojeg se ova metoda koristi za karakterizaciju uzoraka je zbog toga što svaka molekula ima karakteristične apsorpcijske vrpce. Položaj tih vrpci u infracrvenom spektru ovisi o različitim čimbenicima kao što su relativna atomska masa, polarnost molekule, interakcije među vibracijama unutar iste molekule te jakost veze među atomima.

Ukoliko su vibrirajuće skupine unutar jedne molekule ili među više molekula jako blizu, dolazi do vibracijskog sprezanja među molekulama. Ova se pojava javlja kod vibracija istezanja kod kojih vibrirajuće skupine imaju zajednički atom ili kod vibracija deformacije kada vibrirajuće skupine imaju zajedničku kemijsku vezu. Ako je poznat broj atoma u molekuli (N), moguće je izračunati ukupan broj vibracija. Poliatomne molekule gibaju se u 3 dimenzije, pa se to gibanje opisuje s $3N$ koordinata (x, y, z). Ovdje se zanemaruje gibanje elektrona [9].

Translacija je gibanje 3*N* atoma, koje se opisuje u smjeru jedne od navedene 3 osi u prostoru. Rotacija se opisuje slično kao i translacija, osim za linearne molekule gdje se opisuje s 2 koordinate. Kod nelinearnih molekula postoje 3 stupnja slobode translacije i 3 stupnja slobode rotacije (što znači $3N - 6$ nezavisnih načina vibriranja), a kod nelinearnih molekula se razlikuje samo broj stupnjeva rotacije, jer nelinearne molekule imaju 2 stupnja slobode rotacije (što znači $3N - 5$ nezavisnih načina vibriranja) [9].

Infracrveni spektar, koji se dobije snimanjem poliatomne molekule, ne može se potpuno objasniti jer je vrlo složen. Jedino određene uobičajene grupe apsorbiraju u uskom području frekvencija, neovisno od ostalog dijela molekule. Ove se frekvencije nazivaju frekvencijama funkcionalnih grupa. Taj se dio spektra može smatrati „otiskom prsta“ molekule, pa se i zove područjem otiska prsta (eng. *fingerprint region*). Jedino enantiomeri u tom području imaju identičan spektar, inače svaka molekula ima karakterističan spektar [9].

Infracrveni spektar koji neka molekula apsorbira mjeri se pomoću posebno dizajniranog spektrofotometra. Postoje dvije vrste IR spektrofotometara, a to su disperzivni i FT-IR (eng. *Fourier Transform Infrared*) spektrofotometri. FT-IR spektrofotometri se danas široko koriste budući da istovremeno mjere podatke visoke spektralne rezolucije u velikom rasponu valnih duljina u vrlo kratkom vremenu. Pomoću Fourierovih transformacija se grubi podaci prevode u infracrveni spektar.

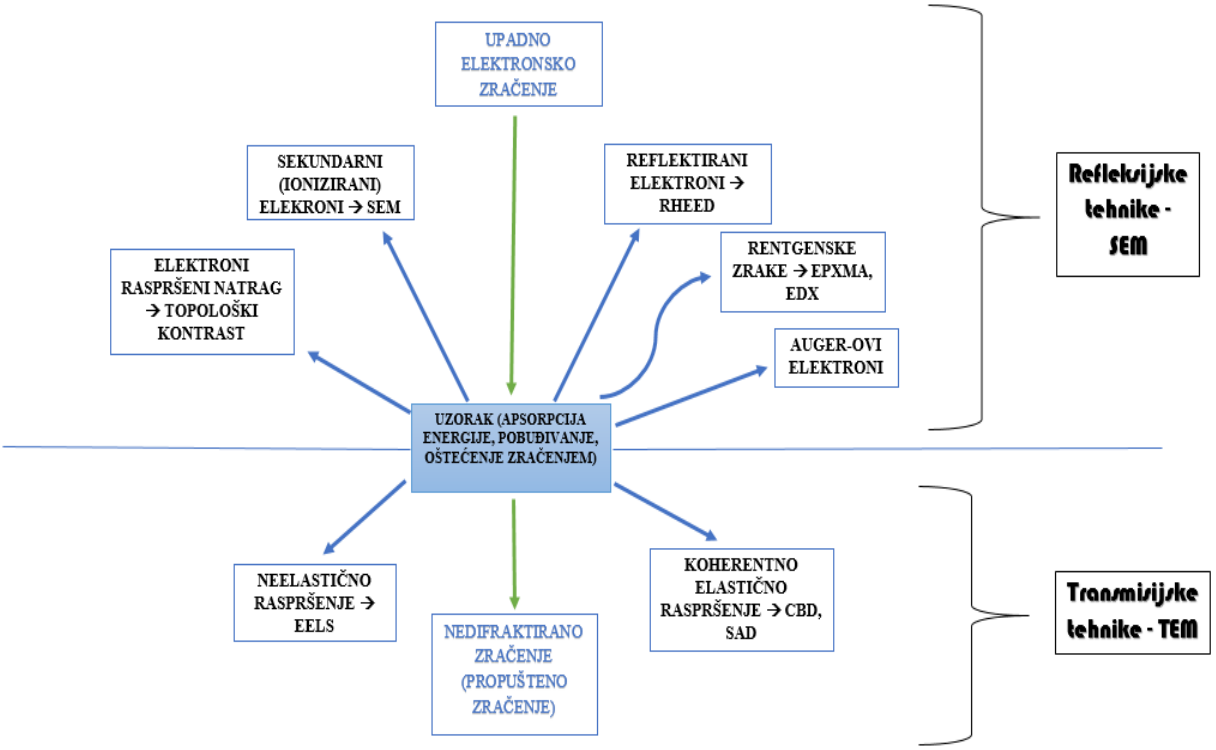
Postoje različiti načini pripreme uzoraka za snimanje, ovisno jesu li uzorci kruti, plinoviti ili tekući. Najčešće se snimaju kruti uzorci koji imaju više načina priprave, ali danas se najviše koristi DRIFT (eng. *Difusse Reflectance Infrared Fourier Trasform*) tehnika. Kod DRIFT tehnike uzorak se usitni zajedno s KBr (3 mg uzorka na 100 mg KBr) u homogenu smjesu. Bitno je prije svih mjerenja prvo snimiti pozadinsku sliku (eng. *background*), tj. eliminirati spektre plinova i vlage iz zraka, a to se radi snimanjem usitnjenog KBr.

2.3. ELEKTRONSKA MIKROSKOPIJA

Elektronska mikroskopija je svestrana metoda za dobivanje strukturnih, morfoloških i sastavnih informacija o nekom uzorku u velikom rasponu povećanja. Slika 18 prikazuje

signale nastale upadom elektronskog zračenja na neki uzorak i tehnike koje se koriste pri detekciji tih signala [11].

.



Slika 18. *Refleksijski i transmisijski signali pri upadnom elektronskom zračenju*.

Upadom elektronskog snopa na uzorak odvijaju se različite pojave koje se koriste za različite analize. Interakcijom zračenja s uzorkom može doći do refleksije ili transmisije, pa se tako signali koji se dobiju interakcijom zračenja s površinom uzorka analiziraju refleksijskim (pretražna elektronska mikroskopija – SEM (eng. *Scanning electron microscopy*), topološki kontrast, refleksijska visokoenergijska elektronska difrakcija – RHEED (eng. *Reflection high energy electron diffraction*), rentgenska mikroanaliza pomoću elektronske sonde – EPXMA (eng. *Electron probe X-Ray microanalysis*), energijski razlučujuća rentgenska spektroskopija – EDX (eng. *Energy dispersive X-Ray spectroscopy*)) i transmisijskim tehnikama (Spektrometrija gubitka energije elektrona – EELS (eng. *Electron energy loss spectrometry*), Difrakcija pomoću konvergentnih zraka – CBD (eng. *Convergent beam diffraction*), Difrakcija odabranog područja – SAD (eng. *Selected area diffraction*)). Refleksijske tehnike detektiraju signale koji se vraćaju u početni medij s površine uzorka. Nasuprot tomu, transmisijske tehnike detektiraju signale koji prolaze u drugi medij mijenjajući smjer pri

interakciji s uzorkom. Također određeni dio zračenja prolazi kroz uzorak bez interakcije s njim i taj dio se naziva propušteno zračenje.

2.3.1. PRETRAŽNA ELEKTRONSKA MIKROSKOPIJA (SEM)

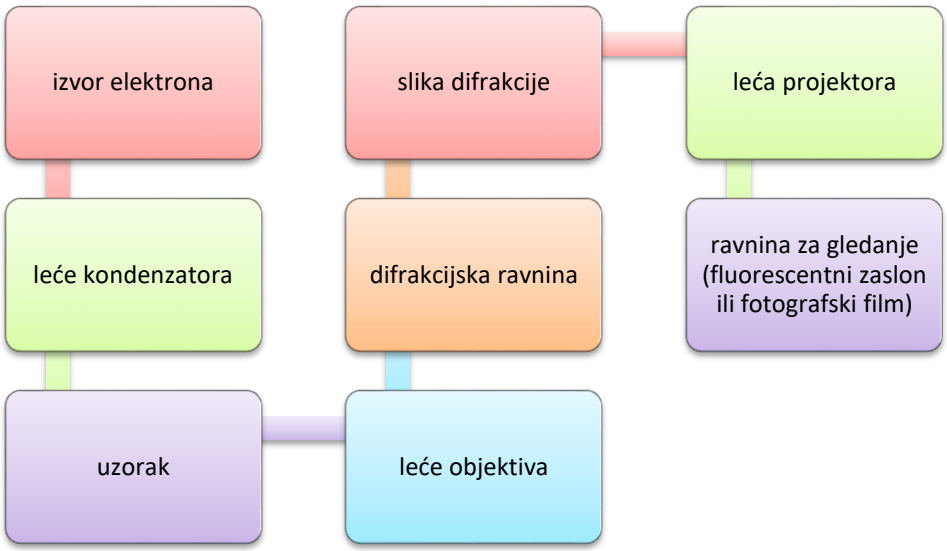
U pretražnoj elektronskoj mikroskopiji (eng. *Scanning electron microscopy*) snop elektrona klizi po površini uzorka što omogućuje proučavanje morfologije uzorka. Ova se tehnika temelji na refleksiji. Signal nastaje od sekundarnih elektrona raspršenih natrag (eng. *Backscattered electrons*) i sekundarnih elektrona. Emisija ovih elektrona ovisi o razlikama površinske topografije uzorka kada upadni snop elektrona prelazi preko površine uzorka. Budući da polje SEM mikroskopa ima veliku dubinu i budući da se javlja efekt zasjenjenja kontrasta sekundarnih elektrona, nastaje trodimenzionalna slika. Za postizanje kontrasta i u TEM-u i u SEM-u najvažnije je elastično raspršenje jer su u njemu sačuvani impuls i ukupna kinetička energija. Informacija koja se dobije SEM-om sastoji se od mjesta pretraživanja u dvodimenzionalnom prostoru (X-Y) te odgovarajućeg skupa intenziteta iz detektora koji mjeri odgovarajuću interakciju elektrona i uzorka. Informacije se mogu prikazati na dva načina, a to su linijsko pretraživanje i površinsko pretraživanje. U linijskom pretraživanju snop prelazi po X smjeru uzorka, a intenzitet mjeren detektorom (detektor sekundarnih elektrona) deflektira signal u Y smjeru. U površinskom pretraživanju snop prelazi po X-Y mreži uzorka. Intenzitet mjeren detektorom prilagođava sjaj točke na ekranu i generira kontrast. Zbog toga se kaže da je snimanje uzoraka pomoću SEM-a prijenos informacija iz prostora uzorka u prostor piksela [4].

2.3.2. TRANSMISIJSKA ELEKTRONSKA MIKROSKOPIJA (TEM)

U transmisijskoj elektronskoj mikroskopiji (eng. *Transmission electron microscopy*) snop elektrona prolazi kroz uzorak. Najznačajnija karakteristika transmisijskog elektronskog mikroskopa je opažanje slike u realnom prostoru i slike u recipročnom prostoru (dobivene elektronskom difrakcijom) sa iste površine uzorka. TEM se između ostalog koristi za opažanje modulacija u kemijskom identitetu, orijentaciji kristala, elektronskoj strukturi i elektronskim faznim prijelazima induciranih uzorkom [4].

Transmisijska elektronska mikroskopija temelji se na elektronskoj difrakciji. Elektronskom difrakcijom se omogućuje opažanje slike u recipročnom prostoru. Prisutan je dinamički efekt

budući da se javljaju višestruka raspršenja za razliku od rentgenske difrakcije gdje se koristi kinematički pristup. Osnovne komponente transmisijskog elektronskog mikroskopa prikazane su na slici 19 [11].

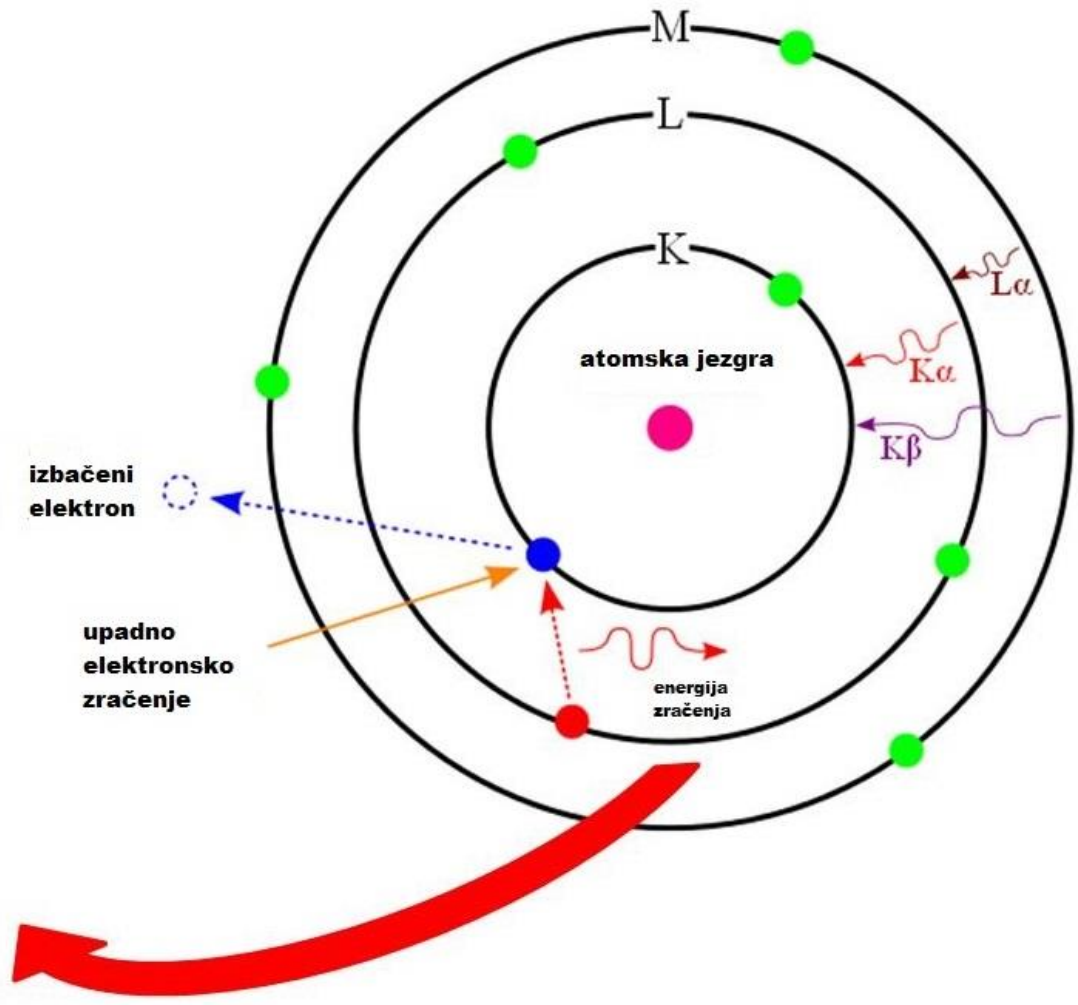


Slika 19. *Osnovne komponente transmisijskog elektronskog mikroskopa.*

2.4. ENERGIJSKI RAZLUČUJUĆA RENTGENSKA SPEKTROSKOPIJA (EDX)

Energijski razlučujuća rentgenska spektroskopija (eng. *Energy dispersive X-Ray Spectroscopy*) daje informaciju o elementima prisutnima u uzorku na osnovu emisije karakterističnih rentgenskih zraka atoma uzorka pri neelastičnoj interakciji s upadnim snopom elektrona. Kada upadni snop elektrona padne na uzorak, raspršti se na elektronima unutarnjih ljuski. Tada unutarnji elektron biva izbačen iz atoma i atom se u ovom slučaju nalazi u pobuđenom (ioniziranom) stanju. U osnovno se stanje vraća prelaskom elektrona iz vanjske ljuske na mjesto odakle je izbačen unutarnji elektron pri čemu se oslobađa energija u obliku fotona rentgenskih zraka. Ova energija predstavlja razliku oštrih nivoa atoma i naziva se karakteristična energija rentgenskih zraka. Ukoliko je izbačen elektron iz K ljuske (1. ljuska), tada se atom vraća u osnovno stanje prelaskom elektrona iz L ljuske (2. ljuska) pri čemu nastaje karakteristično Kα rentgensko zračenje. Ukoliko bi prešao elektron iz M ljuske (3. ljuska), tada bi nastalo karakteristično Kβ zračenje. Te zrake nemaju istu težinu nego se govori o relativnim vrijednostima nastanka linija unutar jedne obitelji (npr. unutat K obitelji Kα ima relativnu težinu 1, a Kβ ima relativnu težinu 0,1). Relativne težine nisu iste za sve elemente, nego ovise o atomskom broju. Samo najjače (K linije i neke L linije) koriste se u

analitičke svrhe (npr. CuKα linije zračenja za PXRD analizu). Ovo se karakteristično zračenje detektira pomoću detektora i prevodi u spektar intenziteta u ovisnosti o energiji izraženoj u keV. EDX detektor može detektirati energijski spektar od 0,75 do 20 keV ili do energije snopa [4]. Shematski princip energijski razlučujuće rentgenske spektroskopije prijazan je na slici 20.



Slika 20. *Princip energijski razlučujuće rentgenske spektroskopije.*

2.5. MAGNETSKA MJERENJA

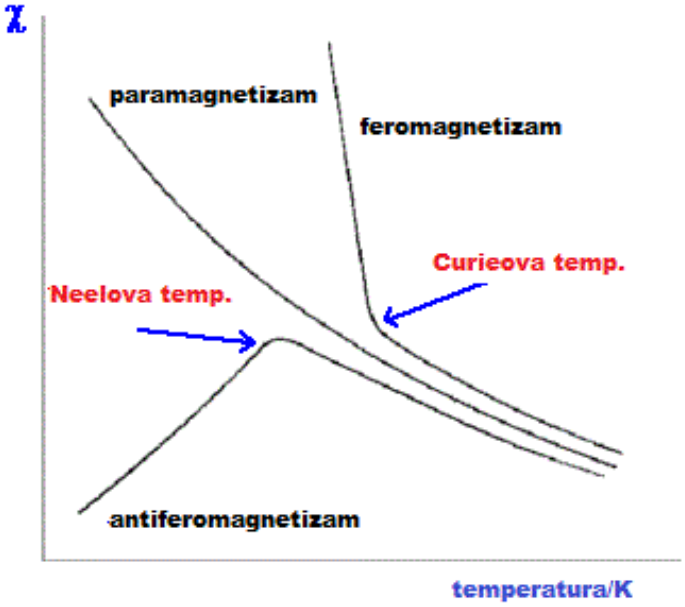
Magnetokemija se bavi proučavanjem magnetskih svojstava kemijskih spojeva koja dolaze od spinskog i orbitalnog kutnog momenta elektrona koji se nalaze u spoju. Ukupni magnetski moment atoma je vektorski zbroj orbitalnih i spinskih magnetskih momenata elektrona u

omotaču atoma. Spojevi su dijamagnetski kada nemaju nesparenih elektrona. Spojevi koji sadrže jedan ili više nesparenih elektrona su paramagnetski. Međudjelovanjima u klasterima i beskonačnim rešetkama dobiju se materijali koji imaju feromagnetska, antiferomagnetska i ferimagnetska svojstva. U magnetskom polju materijali se magnetiziraju i stupanj magnetizacije opisuje se vektorom magnetizacije koji je definiran kao srednja gustoća magnetskih momenata, a rasprostire se samo unutar magnetizirane tvari. Magnetska susceptibilnost (χ) tvari je mjera udjela magnetskog polja induciranog u tvari u odnosu na primijenjeno magnetsko polje. Ona je za materijale sa slabim magnetskim uređenjem konstanta dok za materijale s jakim magnetskim uređenjem ovisi o jakosti primijenjenog vanjskog magnetskog polja [11]. Odnos magnetske susceptibilnosti, temperature i primijenjenog magnetskog polja kod tvari s određenim magnetskim svojstvima prikazan je u tablici 5.

Tablica 5. *Odnos magnetske suceptibilnosti, temperature i primijenjenog magnetskog polja kod dijamagnetika, paramagnetika, feromagnetika i antiferomagnetika.*

Svojstvo	**χ**	**Promjena s povišenjem temperature**	**Ovisnost o polju**
Dijamagnetik	$\approx -10^{-6}$	-	Ne
Paramagnetik	0 do 10^{-6}	Smanjuje se	Ne
Feromagnetik	10^{-2} do 10^{6}	Smanjuje se	Da
Antiferomagnetik	0 do 10^{-2}	Povećava se	(Da)

Magnetska mjerenja uključuju mjerenje magnetizacije u ovisnosti o jakosti primijenjenog vanjskog magnetskog polja pri izotermalnim uvjetima, mjerenje magnetskog momenta u ovisnosti o jakosti primijenjenog magnetskog polja pri izotermalnim uvjetima te mjerenje magnetske susceptibilnosti u ovisnosti o temperaturi, kada je jačina primijenjenog polja 0 (eng. *Zero field cooled* – ZFC) i primjenom vanjskog magnetskog polja određene jakosti (eng. *Field cooled* – FC) dok se uzorak hladi s viših na niže temperature. Graf ovisnosti magnetske susceptibilnosti o temperaturi za tvari s određenim magnetskim svojstvima prikazan je na slici 21. Feromagnetske tvari iznad Curieve temperature postaju paramagnetske, dok antiferomagnetske tvari to postaju iznad Neelove temperature [17].



Slika 21. *Graf ovisnosti magnetske susceptibilnosti o temperaturi za paramagnetike, feromagnetike i antiferomagnetike.*

Magnetska mjerenja se vrše posebno dizajniranim magnetometrima. Jedan takav magnetometar je SQUID (eng. *Superconducting quantum interference device*) [18].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

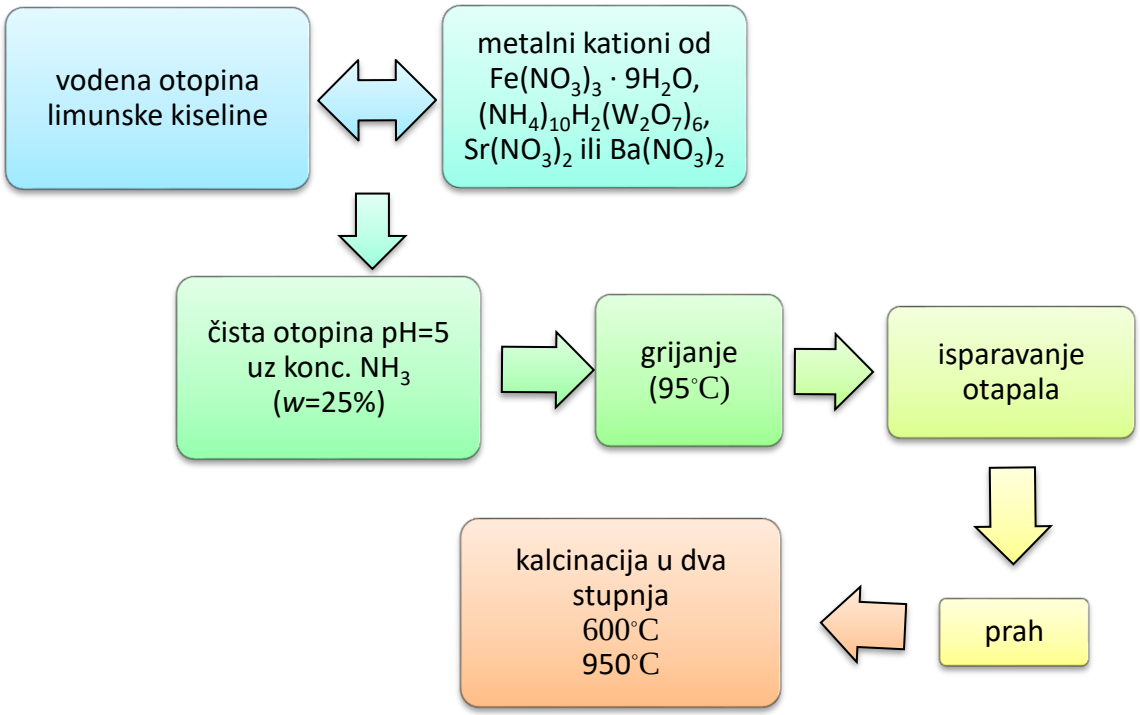
3.1. SINTEZA $A_3Fe_2WO_9$ SPOJEVA

U tablici 6. prikazani su korišteni reagensi i pripadajuće količine.

Tablica 6. *Reagensi i njihove količine za sintezu $A_3Fe_2WO_9$ spojeva.*

	MEDIJ	**pH=5**	**A KATIONI**	**B KATION**	**W – PREKURSOR**
REAGENS	Vodena otopina limunske kiseline	Koncentrirana vodena otopina amonijaka ($w = 25\%$)	$Ba(NO_3)_2$ / $Sr(NO_3)_2$	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	$(NH_4)_{10}H_2(W_2O_7)_6$
KOLIČINA	10 g u 100 mL	≈10 mL	3 mmol	2 mmol	1 mmol W ($\frac{1}{12}$ mmol $(NH_4)_{10}H_2(W_2O_7)_6$)

Otopljeno je 10 g limunske kiseline u 100 mL vode. Nakon što je priređen reakcijski medij otopine limunske kiseline ($w = 10\%$), redom su otapani kruti reagensi dok se nisu potpuno otopili: 2 mmol $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, 1 mmol W ($\frac{1}{12}$ mmol $(NH_4)_{10}H_2(W_2O_7)_6$) te naposljetku 3 mmol $Sr(NO_3)_2$ ili $Ba(NO_3)_2$. Otopine su poprimile žutu boju odmah nakon dodatka $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$. Nakon što je podešena pH vrijednost otopine pomoću koncentrirane vodene otopine amonijaka ($w = 25\%$), boja otopina je postala intenzivnija. Otopine su uparavane pri 95 ℃ uz konstantno miješanje na magnetnoj miješalici. Viskoznost otopina se povećavala dok se naposljetku nije stvorila ljepljiva smola tamnosmeđe boje. Smola je sušena u sušioniku pri 120 ℃ u vremenu od jedan dan nakon čega je dobivena crna zapečena smjesa porozne strukture. Smjesa je sastrugana s čaše i usitnjena u tarioniku do finog crnog praha koji je pripremljen za kalcinaciju. Shema navedene sintetske metode prikazana je na slici 22.



Slika 22. *Shema sintetske metode korištene za sintezu $A_3Fe_2WO_9$ spojeva.*

3.2. KALCINACIJA SPOJEVA NA 600 °C

Nastali prah je zagrijavan u peći u porculanskim lončićima do 600 °C (t_1=5 h), te je stajao 8 h (t_2) na toj temperaturi. Brzina zagrijavanje je bila 2 °C/*min*. Prah se nakon kalcinacije hladio unutar peći na sobnu temperaturu. Unutar lončića je bilo vidljivo da je prah „rastao“, no naposljetku je dobiven fini prah.

3.3. KALCINACIJA SPOJEVA NA 950 °C

Fini prah nastao nakon 600 °C zagrijavan je u peći u porculanskim lončićima do 950 °C (t_1=8 h) te je stajao 12 h (t_2) na toj temperaturi. Brzina zagrijavanje je bila 2 °C/*min*. Spojevi su se nakon kalcinacije hladili unutar peći na sobnu temperaturu.

Boje prahova nakon različitih temperatura kalcinacija i konačne mase prikazane su u tablici 7.

Tablica 7. *Boje prahova nakon različitih temperatura kalcinacije i konačne mase uzoraka.*

SPOJ	OZNAKA	BOJA			KONAČNA
		120℃	600℃	950℃	MASA/g
$Sr_3Fe_2WO_9$	SFW1*	Crna	Sivosmeđa	Tamnosiva	0,61
$Ba_3Fe_2WO_9$	BFW1*	Crna	Narančasta	Sivosmeđa	0,65

3.4. INSTRUMENTALNE METODE I UREĐAJI

Nakon kalcinacije, prahovi su snimljeni metodom rentgenske difrakcije na prahu na difraktometru Philips MPD 1880 u kutnom području 2θ = 10 – 100 ° fiksnim mjerenjem vremena od 10 sekundi po stupnju i korakom snimanja 0,02 ° monokromatskim CuKα zračenjem (1,54056 Å) pri 292(2) K na Fizičkom odsjeku Prirodoslovno – matematičkog fakulteta u Zagrebu. Nakon toga snimljeni difraktogrami su analizirani Rietveldovom metodom (strukturna i mikrostrukturna analiza) u programu Fullprof [20]. Kemijski sastav sintetiziranih uzoraka određen je energijski razlučujućom rentgenskom spektroskopijom na uređaju Bruker s X Flasch detektorom koji je povezan s pretražnim elektronskim mikroskopom Zeiss EVO LS 25. Veličina čestica i kristalna struktura okarakterizirane su transmisijskom elektronskom mikroskopijom na FEI TEM Tecnai G2 F20 TMP uređaju. Snimljeni su FT-IR spektri na Bruker Verlex 70 ATR-FTIR uređaju. Ove analize su izvršene na Institutu za kemijsko i termičko procesno inženjerstvo na Technische Universität u Braunschweigu u Njemačkoj. Također, osoblje Odjela fizike kondenzirane tvari na Technische Universität u Braunschweigu izvršilo je magnetska mjerenja uzoraka na SQUID magnetometru sa sustavom mjerenja magnetskih svojstava (MPMS) od Quantum Design Inc., San Diego US. Temperatura mjerenja izotermalne magnetske histereze bila je 300 K, a gustoća magnetskog toka između -5 T i 5 T. ZFC i FC analize su provedene u temperaturnom rasponu od 5K do 300 K.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. RIETVELDOVA ANALIZA SINTETIZIRANIH SPOJEVA

Neutronskom i rentgenskom difrakcijom polikristalnih praškastih spojeva dobiju se grafovi koji opisuju refleksiju (intenzitet maksimuma) na određenim položajima u kristalnoj rešetci. Visina i širina nastalog maksimuma te njegov položaj služe za određivanje strukture nekog materijala.

Rietveldova analiza temelji se na usklađivanju teorijske difrakcijske slike praha polikristalnog uzorka koja se računa na osnovu modela njegove kristalne strukture s eksperimentalnom difrakcijskom slikom. Metodu je razvio Hugo Rietveld i cilj joj je utočnjavanje kristalne strukture. Parametri koji se utočnjavaju dijele se na globalne (korekcija pomaka skale – „zero shift“, pomak uzorka, apsorpcija), parametre profila difrakcijskog maksimuma (Cagliotievi parametri, asimetrija difrakcijskog maksimuma, korekcija za anizotropno proširenje) te strukturne parametre (parametri rešetke, atomski položaji i zaposjednutost, termički parametri).

Na oblik maksimuma difrakcije utječu osobine upadnog zračenja, eksperimentalno uređenje te oblik i veličina čestica analita. Eksperimentalno dobiveni podaci za ovu analizu moraju biti digitalizirani, tj. mora postojati numerička vrijednost intenziteta za svaku vrijednost inkrementa slike. Rietveldova analiza uključuje korištenje metode najmanjih kvadrata za prilagodbu eksperimentalnog profila teorijskom profilu nekog materijala i to je vidljivo u jednadžbi (9) [4]

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \qquad (9)$$

Pri čemu je y_i opaženi intenzitet pri i-tom koraku, y_{ci} je proračunati intenzitet, a $w_i=1/y_i$- težina pri i-tom koraku.

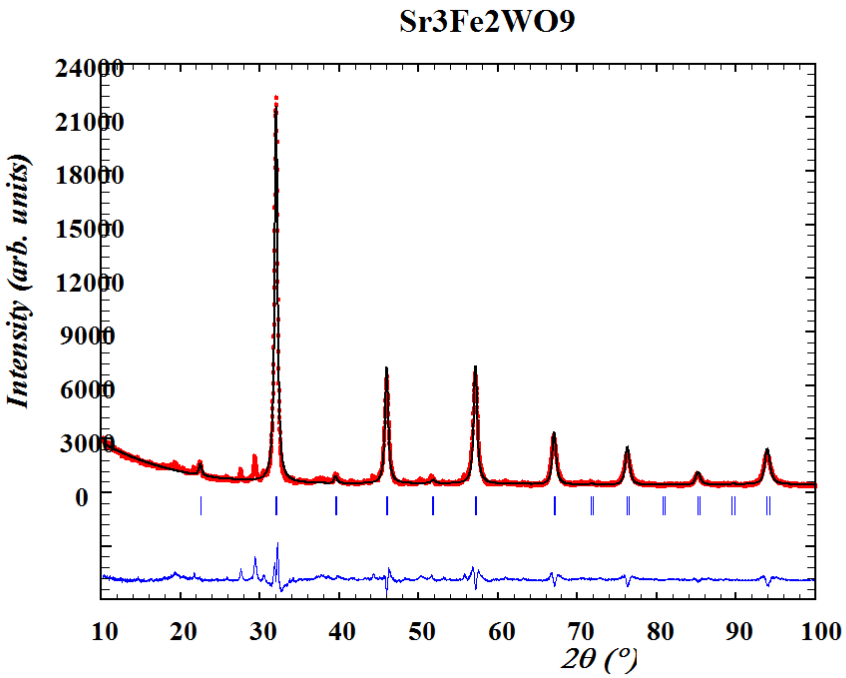
Širina difrakcijskih maksimuma se povećava pri većim Braggovim kutevima. Ova ovisnost opisuje se pomoću Cagliottievih parametara (*u, v, w*) koji se ubrajaju u parametre profila difrakcijskog maksimuma. To su vrijednosti pomoću kojih se opisuje oblik difrakcijskog maksimuma.

Princip Rietveldove metode je minimiziranje funkcije *M* koja analizira razliku između računatog profila i izmjerenog profila, a izraz po kojem se to računa dan je jednadžbom (10) [4]

$$M_{jk} = -\sum_i 2 w_i \left[(y_i - y_{ci}) \frac{\partial^2 y_{ci}}{\partial x_j \partial x_k} - \left(\frac{\partial y_{ci}}{\partial x_j} \right) \left(\frac{\partial y_{ci}}{\partial x_k} \right) \right] \qquad (10)$$

4.2. STRUKTURNA ANALIZA $Sr_3Fe_2WO_9$ SPOJA POMOĆU PXRD-a

Iz grafa Rietveldove analize difraktograma praha spoja $Sr_3Fe_2WO_9$ (slika 23) vidljivo je da se položaji intenziteta poklapaju s već poznatim položajima $Sr_3Fe_2WO_9$, osim dva maksimuma blizu položaja 2=30 °. Iz toga se može zaključiti kako je u uzorku većinom prisutan $Sr_3Fe_2WO_9$ uz neke primjese. Rietveldovom analizom tih položaja utvrđeno je da se radi o primjesi 4,70 wt. % Sr_2WO_5 gdje se nije ugradio kation prijelaznog metala. Rezultati Rietveldove analize difraktograma praha spoja $Sr_3Fe_2WO_9$ sažeti su u tablici 8.



Slika 23. *Graf Rietveldove analize difraktograma praha uzorka $Sr_3Fe_2WO_9$ (crno izračunato, crveno mjereno).*

Tablica 8. *Rezultati Rietveldove analize difraktograma praha spoja $Sr_3Fe_2WO_9$:*

KRISTALOGRAFSKI PODACI	**FAZA 1: $Sr_3Fe_2WO_9$**	**FAZA 2: Sr_2WO_5**
Kristalni sustav	Kubični	Ortorompski
Prostorna grupa	*Pm*-3*m* (221)	*Pnma* (62)
Centrosimetrija	Centrična	Centrična
$V/Å^3$	61,3513	438,8277
ATZ	234,045	1756,348
R_{wp}	16,2	42,5
R_f	14,4	50,9
wt. %	95,30 (0,74)	4,70 (0,25)
Parametri kristalne rešetke		
$a/Å$	3,9440	7,2593
$b/Å$	3,9440	5,5486
$c/Å$	3,9440	10,8946
α	90°	90°
β	90°	90°
γ	90°	90°

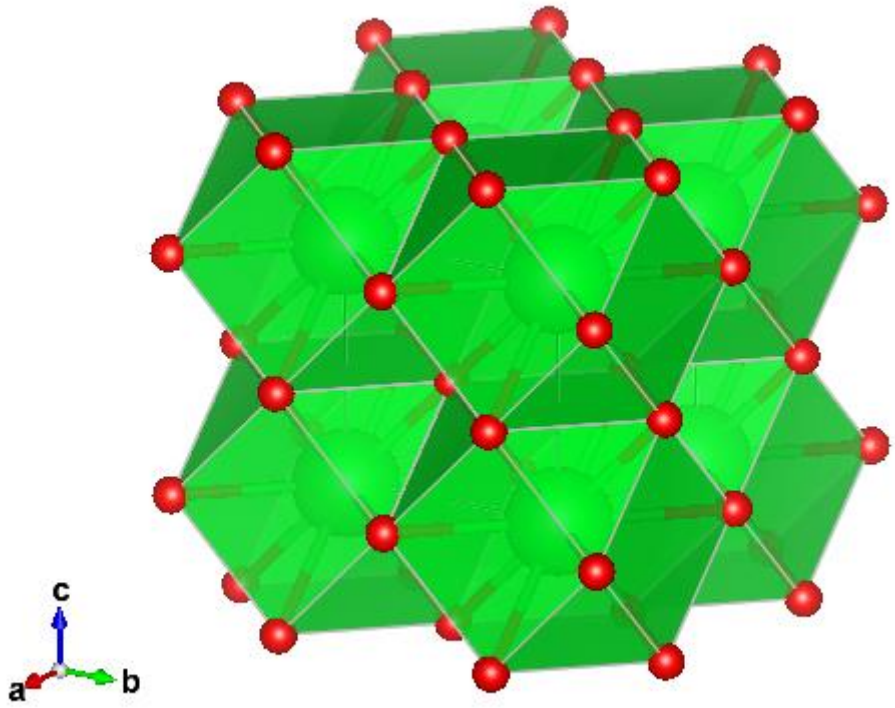
Provedena je i mikrostrukturna analiza u programu Fullprof čiji su podaci sažeti u tablici 9.

Tablica 9. *Rezultati mikrostrukturne analize spoja $Sr_3Fe_2WO_9$:*

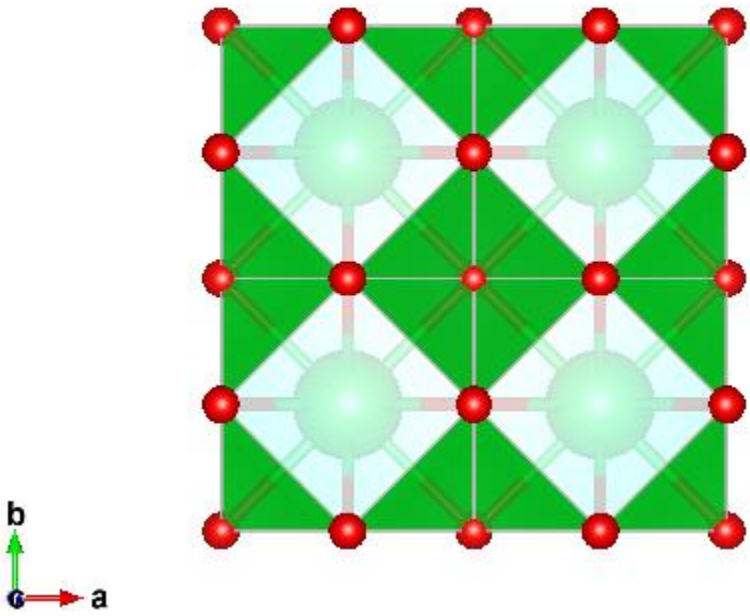
	Iznos	**Standardna devijacija**
Prosječna veličina kristalita	16,3 nm	0,00
Prosječna maksimalna mikrodeformacija	$4{,}70 \cdot 10^{-4}$	0,00

Ovdje je bitno naglasiti kako su veličine kristalita ostale vrlo male (u nanometarskoj skali) unatoč visokim temperaturama kalcinacija što je vrlo neuobičajena pojava i što otvara mogućnosti mogućim dobrim svojstvima ovog spoja.

Struktura $Sr_3Fe_2WO_9$ prikazana je slikama 24 i 25. Iz slika je vidljivo da ovaj spoj posjeduje pravilnu kubičnu strukturu.



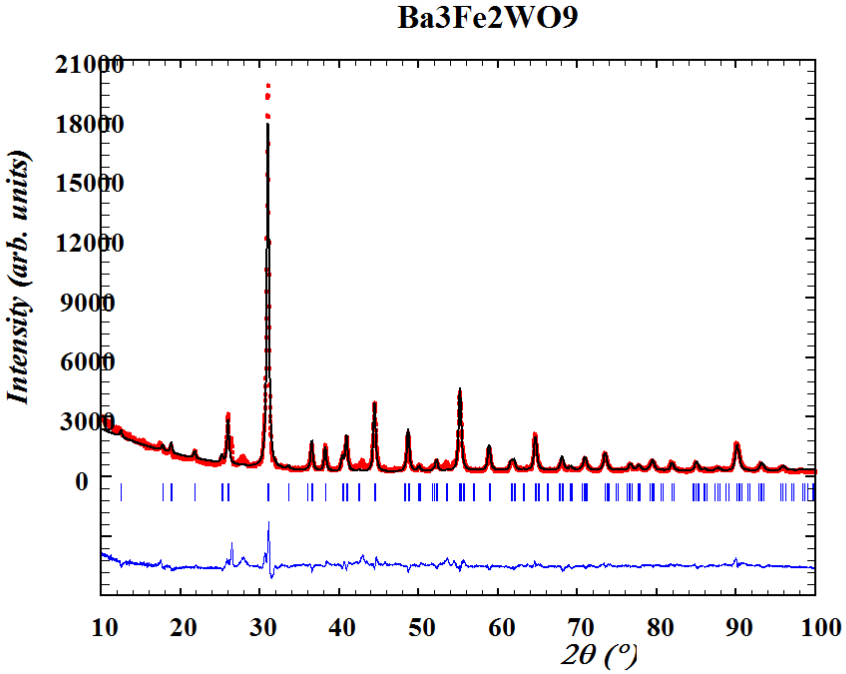
Slika 24. *Prikaz strukture $Sr_3Fe_2WO_9$ u prostoru.*



Slika 25. *Projekcija strukture $Sr_3Fe_2WO_9$ okomito na c os.*

4.3.STRUKTURNA ANALIZA $Ba_3Fe_2WO_9$ SPOJA POMOĆU PXRD-a

Iz grafa Rietveldove analize difraktograma praha spoja $Ba_3Fe_2WO_9$ (slika 26) vidljivo je da se položaji intenziteta poklapaju s već poznatim položajima $Ba_3Fe_2WO_9$, osim jednog maksimuma blizu položaja 2θ=30 °. Iz toga se može zaključiti kako je u uzorku većinom prisutan $Ba_3Fe_2WO_9$ uz neke primjese. Analizom tih položaja utvrđeno je da se radi o primjesi 3,15 wt. % $BaWO_4$ gdje se nije ugradio kation prijelaznog metala. Rezultati Rietveldove analize difraktograma praha spoja $Ba_3Fe_2WO_9$ sažeti su u tablici 10.



Slika 26. *Graf Rietveldove analize difraktograma praha $Ba_3Fe_2WO_9$ (crno izračunato, crveno mjereno).*

Tablica 10. *Rezultati Rietveldove analize difraktograma praha spoja $Ba_3Fe_2WO_9$:*

KRISTALOGRAFSKI PODACI	**FAZA 1: $Ba_3Fe_2WO_9$**	**FAZA 2: $BaWO_4$**
Kristalni sustav	Heksagonski	Tetragonski
Prostorna grupa	*P*63/*mmc* (194)	*I*41/*a* (88)
Centrosimetrija	Centrična	Centrična
$V/Å^3$	405,3134	401,7073
ATZ	1703,025	1540,750
R_{wp}	15	32,2
R_f	12	19,5
wt. /%	96,85 (1,04)	3,15 (0,15)
Parametri kristalne rešetke		
a/ Å	5,7593	5,6086
b/ Å	5,7593	5,6086
c/ Å	14,1096	12,7701
α	90°	90°
β	90°	90°
γ	60°	90°

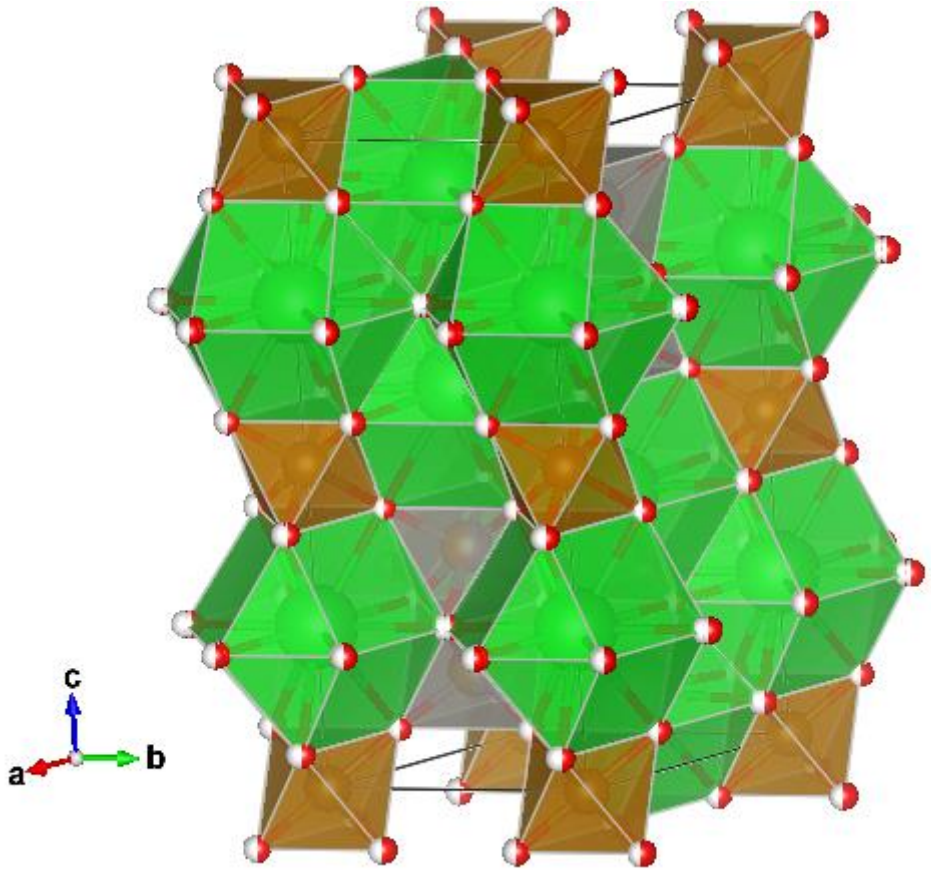
Provedena je i mikrostrukturna analiza u programu Fullprof čiji su podaci sažeti u tablici 11.

Tablica 11. *Rezultati mikrostrukturne analize spoja $Ba_3Fe_2WO_9$*

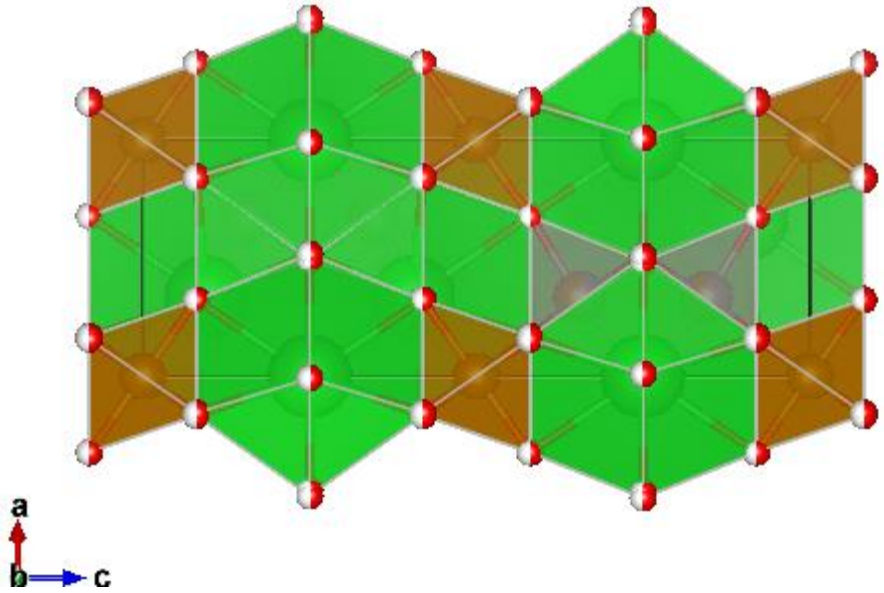
	Iznos	**Standardna devijacija**
Prosječna veličina kristalita	23,0 nm	0,00
Prosječna maksimalna mikrodeformacija	$4{,}23 \cdot 10^{-4}$	0,00

I kod ovog uzorka je neobično što su veličine kristalita ostale male (u nanometarskoj skali) unatoč visokim temperaturama kalcinacija. Ovako mala veličina kristalita daje nadu u dobra potencijalna svojstva ovog spoja.

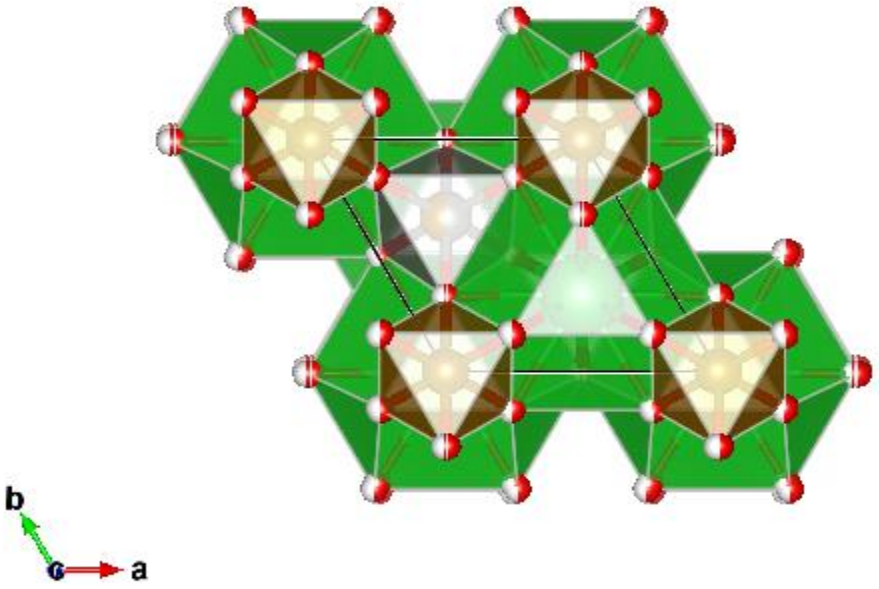
Struktura $Ba_3Fe_2WO_9$ prikazana je slikama 27, 28 i 29. Iz slika se vidi kako je struktura ovog spoja heksagonska gusta slagalina.



Slika 27. *Prikaz strukture $Ba_3Fe_2WO_9$ u prostoru.*



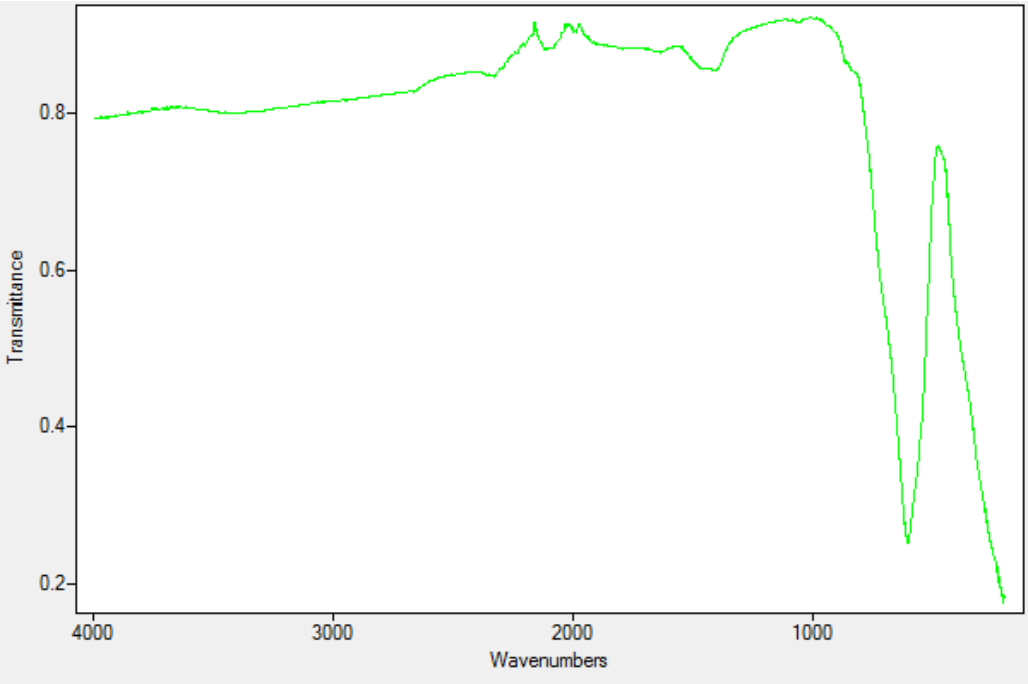
Slika 28. *Projekcija strukture $Ba_3Fe_2WO_9$ okomito na b os.*



Slika 29. *Projekcija strukture $Ba_3Fe_2WO_9$ okomito na c os.*

4.4. ANALIZA $Sr_3Fe_2WO_9$ SPOJA POMOĆU FT-IR-a

Na FT-IR spektru spoja $Sr_3Fe_2WO_9$ prikazanom na slici 30, vidljivo je da postoji određena transmitancija u području otiska prsta (eng. *Fingerprint region*). Na oko 2159 cm^{-1} vidljivi su mali maksimumi koji odgovaraju O-C-O istezanju. Ovo može upućivati na prisutnost CO_2, no on se često pojavljuje na FT-IR spektru budući da je prisutan u zraku, a koncentracija mu se tijekom dana mijenja. Na oko 1395 cm^{-1} vidljiv je mali minimum koji bi odgovarao C-O istezanju. Veliki minimum na oko 600 cm^{-1} i svi minimumi koji se pojavljuju nakon 600 cm^{-1} odgovaraju metal-kisik-metal vezi. Rezultati FT-IR spektroskopije sažeti su u tablici 12.



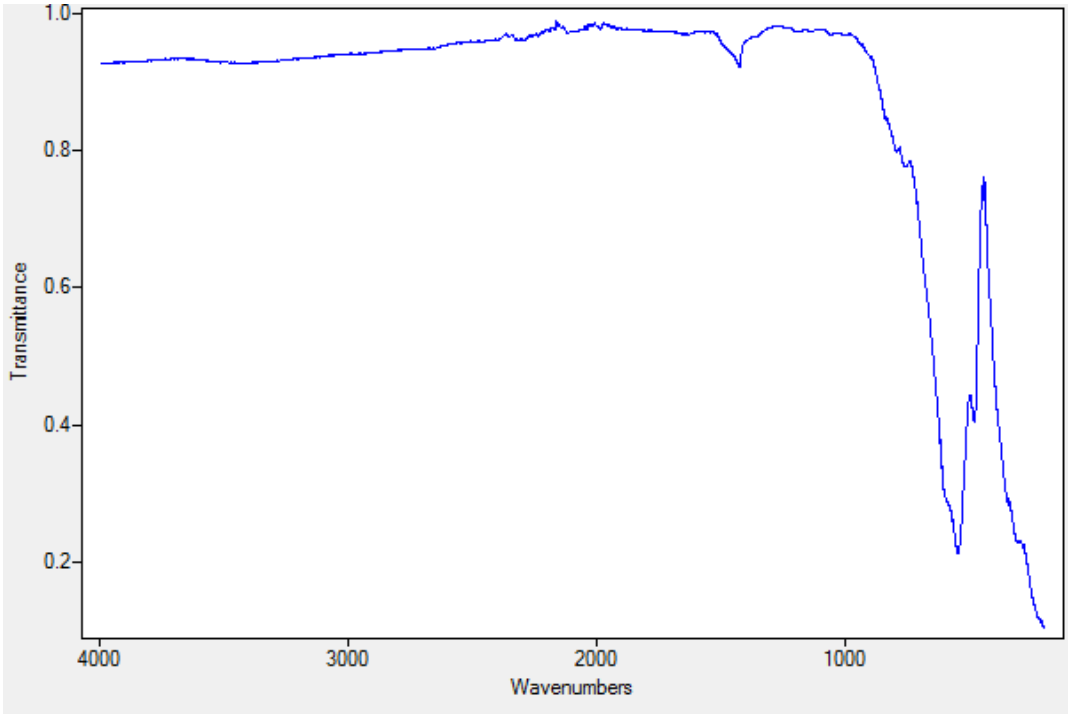
Slika 30. *FT-IR spektar spoja $Sr_3Fe_2WO_9$.*

Tablica 12. *Maksimumi i minimumi transmitancije i asignacija za FT-IR spektar $Sr_3Fe_2WO_9$ spoja:*

ν/cm^{-1}	**Pridruženje**
2159	O-C-O (CO_2)
1395	C-O
600	Metal-kisik-metal

4.5. ANALIZA $Ba_3Fe_2WO_9$ SPOJA POMOĆU FT-IR-a

Na FT-IR spektru spoja $Ba_3Fe_2WO_9$ prikazanom na slici 31, vidljivo je da ne postoji transmitancija u fingerprint području, nego tek na oko 1420 cm^{-1} vidljiv je mali minimum koji bi odgovarao C-O istezanju. Veliki minimum na oko 540 cm^{-1} i svi minimumi koji se pojavljuju nakon 540 cm^{-1} odgovaraju metal-kisik-metal vezi. Analiza ovog spektra pokazala je da ne postoji ništa organsko u spoju. Rezultati FT-IR spektroskopije sažeti su u tablici 13.



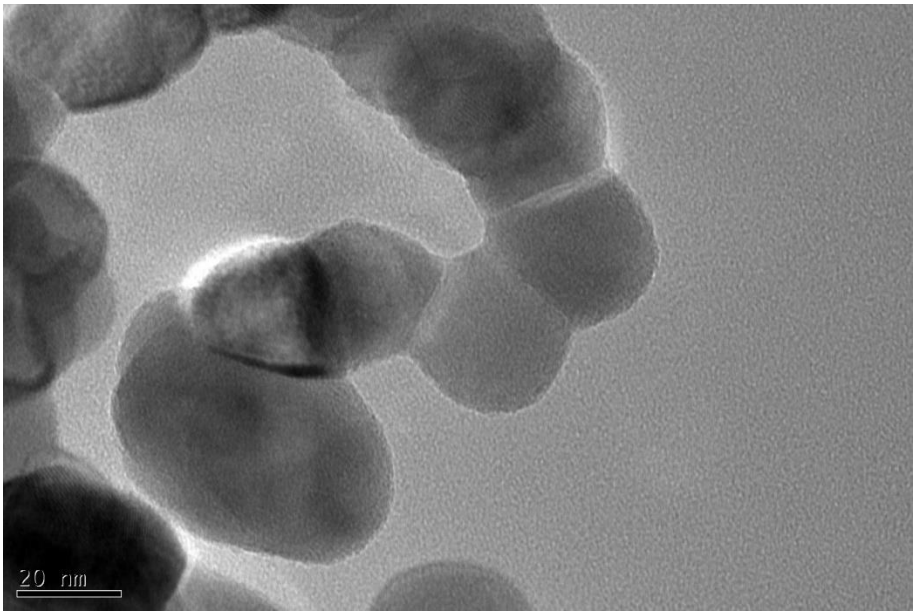
Slika 31. *FT-IR spektar spoja $Ba_3Fe_2WO_9$.*

Tablica 13. *Maksimumi i minimumi transmitancije i asignacija za FT-IR spektar spoja $Ba_3Fe_2WO_9$:*

ν/cm^{-1}	**Pridruženje**
1420	C-O
540	Metal-kisik-metal

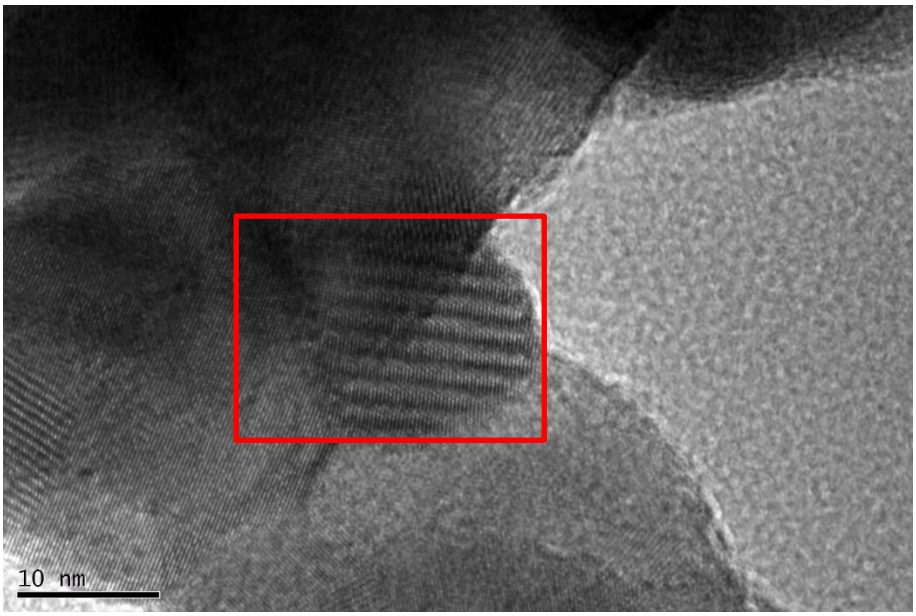
4.6. STRUKTURNA ANALIZA $Sr_3Fe_2WO_9$ SPOJA POMOĆU TEM-a

Na slikama 32-34 prikazani su TEM i HRTEM mikrografi spoja $Sr_3Fe_2WO_9$ pri različitim jediničnim skalama. Vidljiva je homogena raspodjela čestica uzorka, te pri većim povećanjima kristalna rešetka.



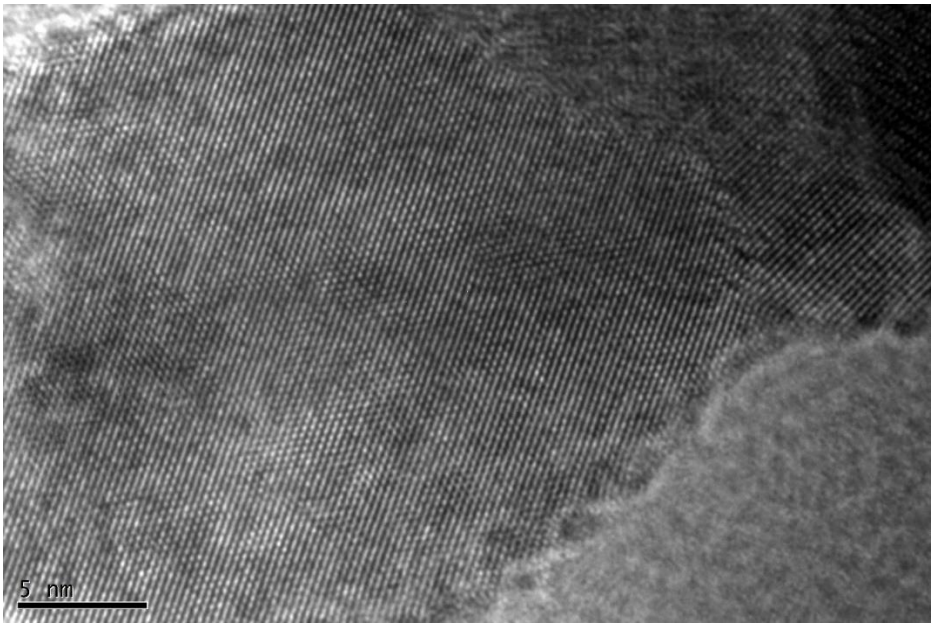
Slika 32. *TEM mikrograf spoja $Sr_3Fe_2WO_9$ (jedinična skala = 20 nm).*

Slika 32 prikazuje kvazisferične čestice spoja $Sr_3Fe_2WO_9$ promjera približno 20 nm s jasno vidljivim granicama među česticama što se poklapa s rezultatima mikrostrukturne analize ovog spoja.



Slika 33. *HRTEM mikrograf spoja $Sr_3Fe_2WO_9$ (jedinična skala = 10 nm).*

Na slici 33 koja prikazuje HRTEM mikograf (eng. *High resolution transmission electron microscopy*) jasno su vidljive kristalne ravnine. Također, u području označenom crvenim kvadratićem javlja se Moire pojava. Ova pojava nastaje interferencijom dvaju signala pri čemu nastaje Moire uzorak koji prekriva vizualni identitet osnovnih signala. Ona uvijek nastaje kada postoji ponavljajući obrazac u kristalnoj rešetci te poklapanjem tih obrazaca pod različitim uvjetima (prostorni pomak ili rotacija za određeni kut) dobije se novi uzorak [22].

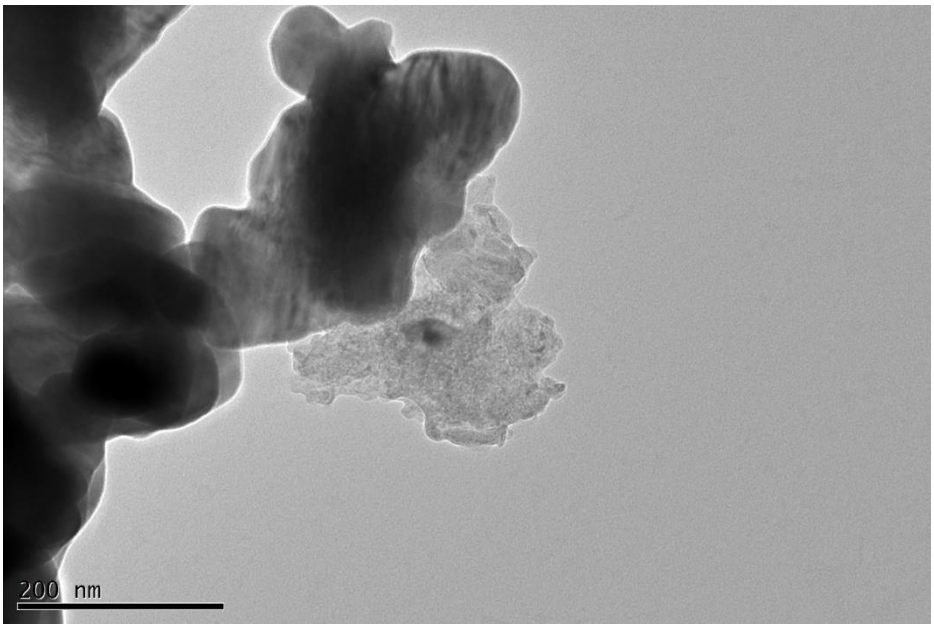


Slika 34. *HRTEM mikrogram spoja $Sr_3Fe_2WO_9$ (jedinična skala = 5 nm).*

Na slici 34 pri jačem povećanju jasno su vidljiva kristalna zrna $Sr_3Fe_2WO_9$ spoja.

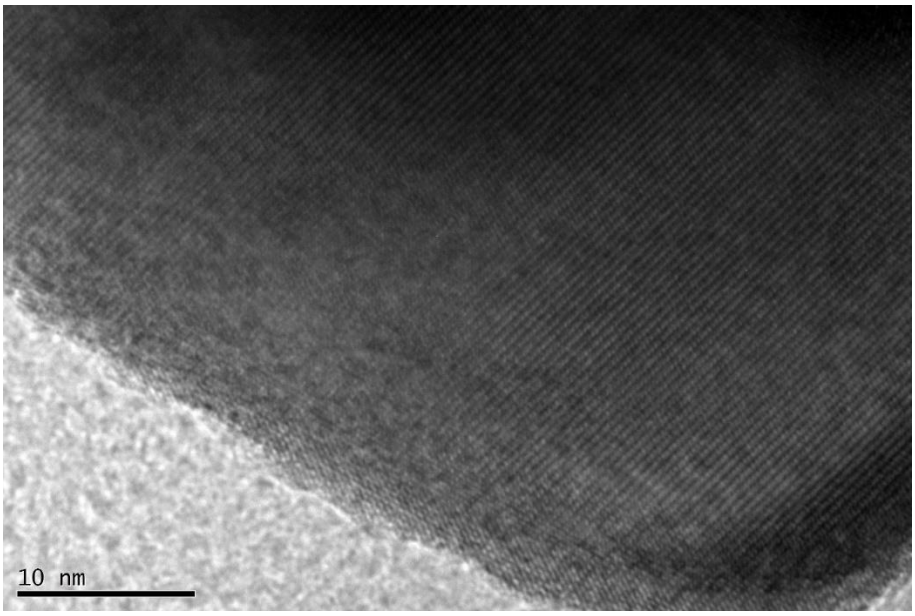
4.7. STRUKTURNA ANALIZA $Ba_3Fe_2WO_9$ UZORKA POMOĆU TEM-a

Na slikama 35-37 prikazani su TEM i HRTEM mikrografi spoja $Ba_3Fe_2WO_9$ pri različitim jediničnim skalama. Pri jačim povećanjima jasno je vidljiva kristalna struktura ovog spoja.



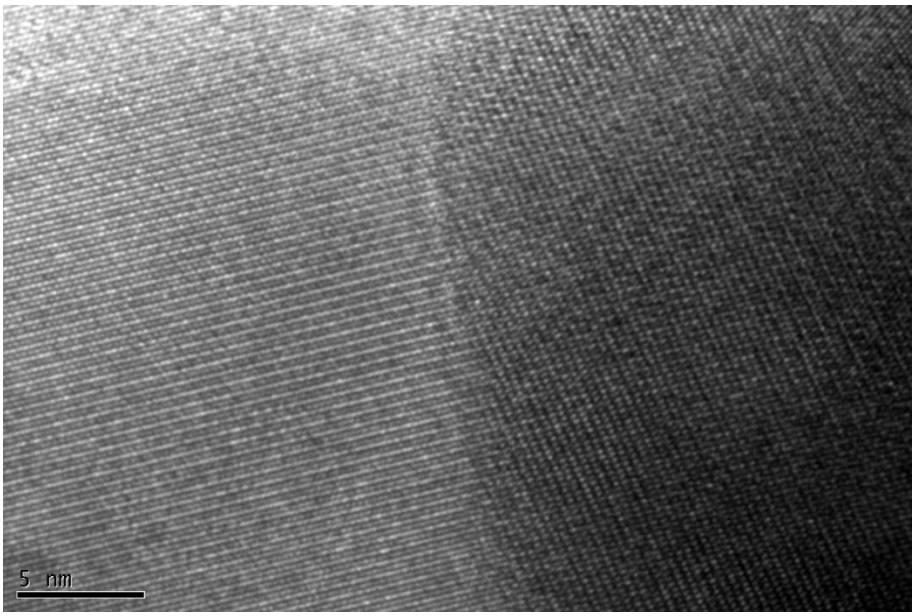
Slika 35. *TEM mikrogram spoja $Ba_3Fe_2WO_9$ (jedinična skala = 200 nm)*.

Slika 35 prikazuje nakupinu čestica $Ba_3Fe_2WO_9$ bez jasno vidljivih granica.



Slika 36. *HRTEM mikrogram spoja $Ba_3Fe_2WO_9$ (jedinična skala = 10 nm).*

Na slici 36 jasno su vidljive kristalne ravnine ovog spoja.

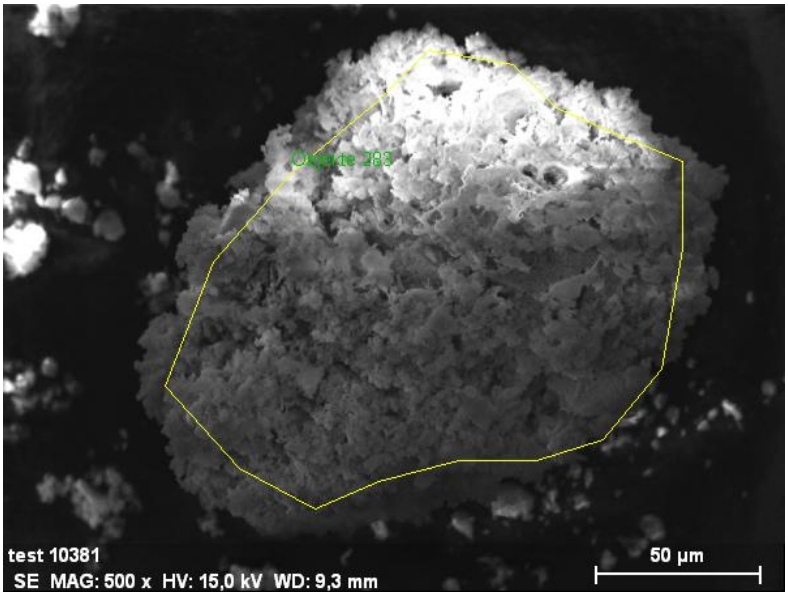


Slika 37. *HRTEM mikrogram spoja $Ba_3Fe_2WO_9$ (jedinična skala = 5 nm).*

Slika 37 jasno prikazuje kristalna zrna $Ba_3Fe_2WO_9$.

4.8. ANALIZA $Sr_3Fe_2WO_9$ SPOJA POMOĆU SEM-a

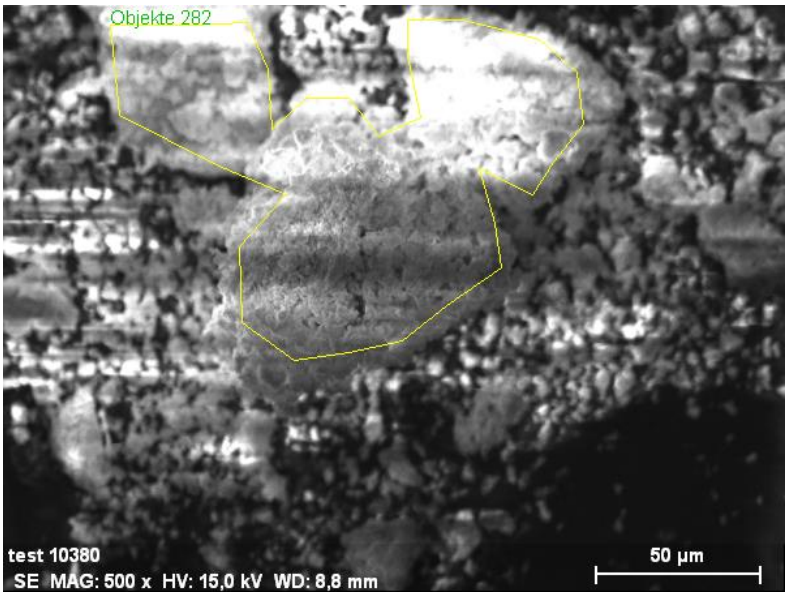
SEM snimka spoja $Sr_3Fe_2WO_9$ (slika 38) prikazuje aglomerat sitnih praškastih čestica koje su gusto zbijene. Označeno područje na slici je analizirano pomoću EDX spektroskopije te je utvrđen kemijski sastav spoja.



Slika 38. *SEM mikrogram spoja $Sr_3Fe_2WO_9$ (jedinična skala = 50 µm).*

4.9. ANALIZA $Ba_3Fe_2WO_9$ SPOJA POMOĆU SEM-a

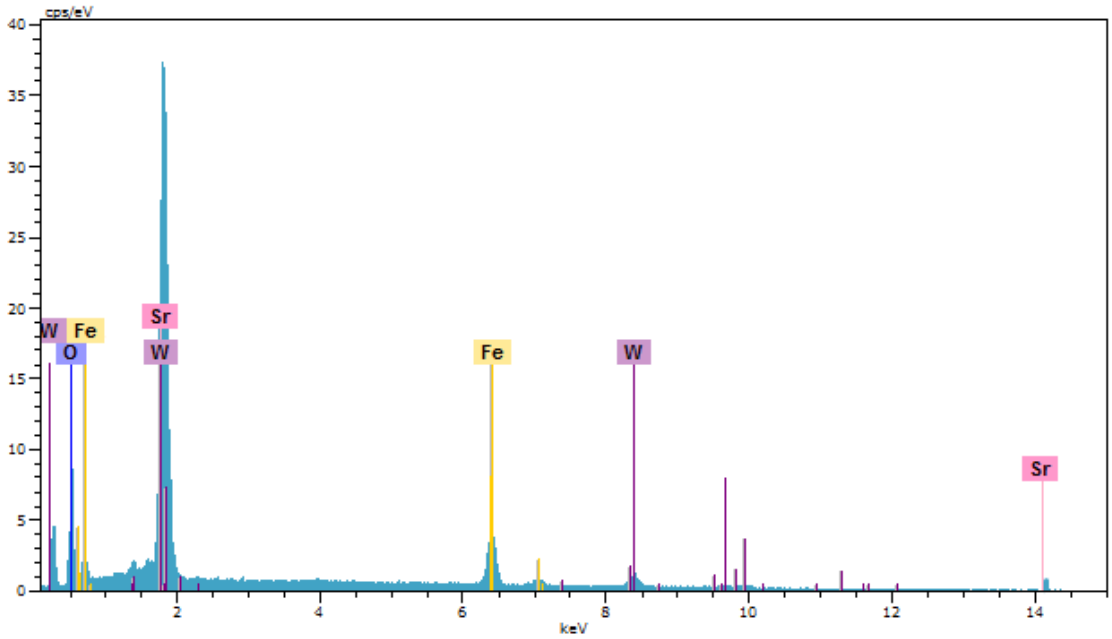
Na slici 39 prikazan je SEM mikrograf spoja $Ba_3Fe_2WO_9$. Također je kao i kod $Sr_3Fe_2WO_9$ vidljiv aglomerat vrlo sitnih gusto zbijenih praškastih čestica. Označeno područje na slici je područje koje je analizirano pomoću EDX spektroskopije čime je analiziran kemijski sastav ovog spoja.



Slika 39. *SEM mikrograf spoja $Ba_3Fe_2WO_9$ (jedinična skala = 50 µm).*

4.10. ANALIZA $Sr_3Fe_2WO_9$ SPOJA POMOĆU EDX-a

EDX spektar prikazan na slici 40 prikazuje spektar karakterističnih rentgenskih zraka za određene elemente za spoj $Sr_3Fe_2WO_9$ u kojem se vidi da su prisutni elementi stroncij, željezo (karakteristične Kα i Lα zrake), volfram (karakteristične Lα i Mα zrake) i kisik (karakteristična Kα zraka). Rezultati EDX analize za K serije kisika i željeza i L serije stroncija i volframa u kojima su dani nenormalizirana koncentracija u težinskom postotku elementa, normalizirana koncentracija u težinskom postotku elementa, atomska koncentracija u atomskom postotku elementa te greška na razini 1 sigma u težinskom postotku elementa, sažeti su u tablici 14.



Slika 40. *EDX spektar spoja $Sr_3Fe_2WO_9$.*

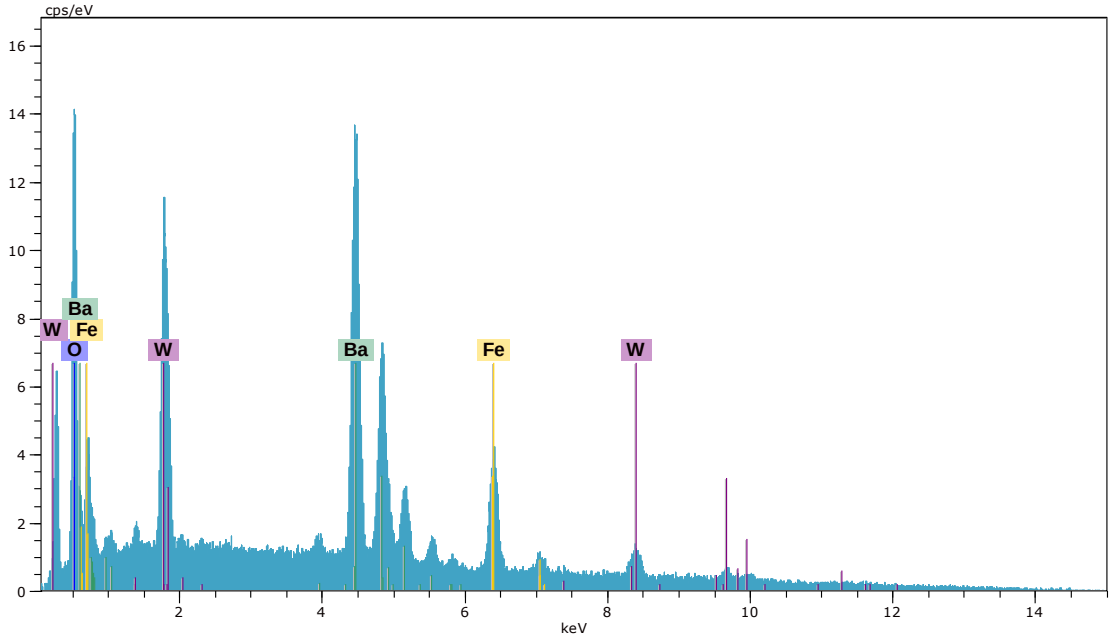
Tablica 14. *Rezultati EDX analize za spoj $Sr_3Fe_2WO_9$:*

ELEMENT	**SERIJA**	**Unn. conc./wt. %**	**Norm. conc./wt. %**	**Atom conc./ at. %**	**Greška (1 sigma)/wt. %**
O	K	11,02	13,81	54,25	1,58
Fe	K	16,12	15,28	18,01	0,53
Sr	L	43,65	50,76	20,04	1,51
W	L	21,01	20,15	7,34	0,98

Iz rezultata atomske koncentracije u atomskom postotku elementa moguće je odrediti empirijsku formulu analiziranog spoja. U ovom slučaju iz rezultata se dobije $Sr_{20.04}Fe_{18.01}W_{7.34}O_{54.25}$, te kada se ovi omjeri podijele s najmanjim brojem (7,34) dobije se $Sr_{2.73}Fe_{2.45}WO_{7.39}$. Ova empirijska formula približno odgovara željenom spoju, a prisutna pogreška može se objasniti činjenicom da analizirani spoj nije fazno čist. Također, analizirani dio spoja vjerojatno sadrži određeni dio primjese faze 2 (Sr_2WO_5).

4.11. ANALIZA $Ba_3Fe_2WO_9$ SPOJA POMOĆU EDX-a

EDX spektar prikazan na slici 41 prikazuje spektar karakterističnih rentgenskih zraka za određene elemente za spoj $Ba_3Fe_2WO_9$ u kojem se vidi da su prisutni elementi barij, volfram (karakteristične Lα i Mα zrake), željezo (karakteristične Kα i Lα zrake) i kisik (karakteristična Kα zraka). Rezultati EDX analize za K serije kisika i željeza i L serije barija i volframa u kojima su dani nenormalizirana koncentracija u težinskom postotku elementa, normalizirana koncentracija u težinskom postotku elementa, atomska koncentracija u atomskom postotku elementa te greška na razini 1 sigma u težinskom postotku elementa, sažeti su u tablici 15.



Slika 41. *EDX spektar spoja $Ba_3Fe_2WO_9$.*

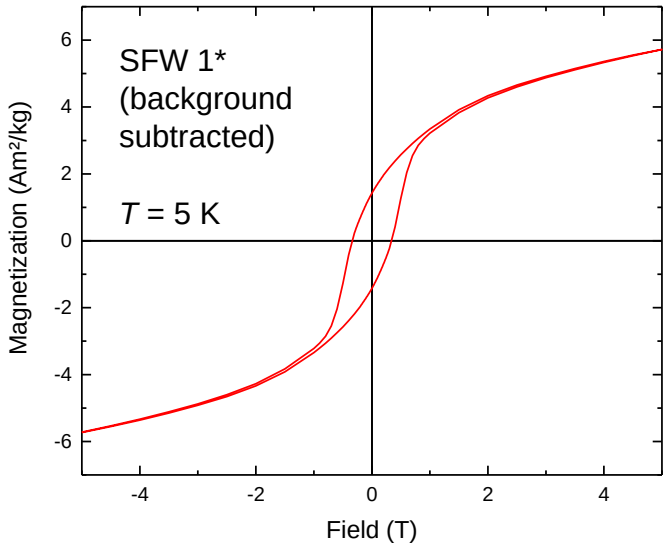
Tablica 15. *Rezultati EDX analize za uzorak BFW1*:*

ELEMENT	**SERIJA**	**Unn. conc./wt. %**	**Norm. conc./wt. %**	**Atom conc./ at. %**	**Greška (1 sigma)/wt. %**
O	K	11,68	12,61	51,25	1,60
Fe	K	12,85	13,88	16,16	0,43
Ba	L	50,90	54,96	26,03	1,51
W	L	17,18	18,55	6,53	0,72

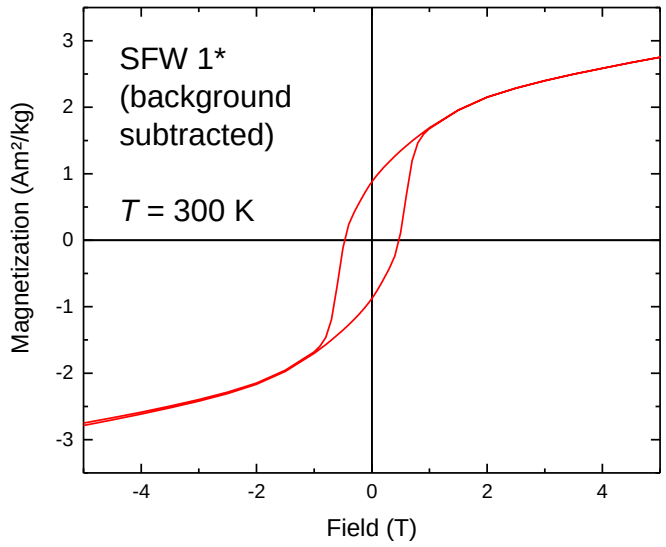
Iz rezultata atomske koncentracije u atomskom postotku elementa dobije se $Ba_{26.03}Fe_{16.16}W_{6.53}O_{51.25}$, te kada se ovi omjeri podijele s najmanjim brojem (6,53) dobije se empirijska formula $Ba_{3.98}Fe_{2.47}WO_{7.85}$. Ova empirijska formula također približno odgovara željenom spoju, a prisutna pogreška može se objasniti prisutnošću faze 2 ($BaWO_4$) u analiziranom dijelu spoja.

4.12. MJERENJA MAGNETSKIH SVOJSTAVA $Sr_3Fe_2WO_9$ SPOJA

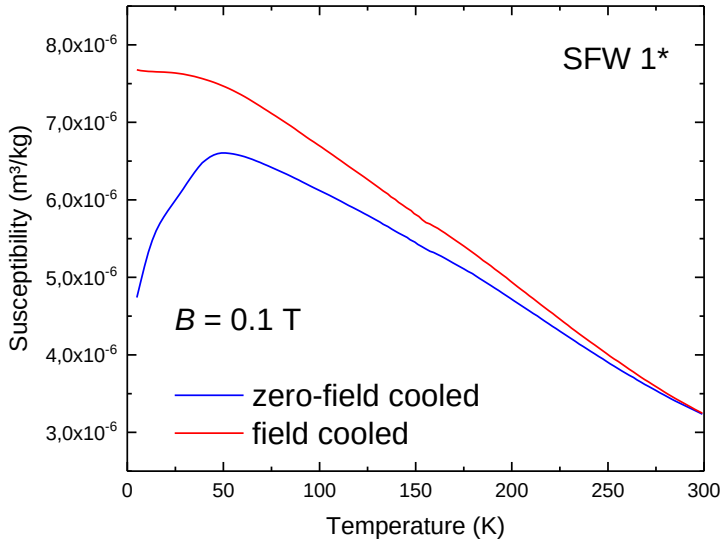
Na slikama 42-44 prikazani su rezultati mjerenja magnetskih svojstava spoja $Sr_3Fe_2WO_9$. Slike 42 i 43 prikazuju ovisnost magnetizacije o jačini primijenjenog magnetskog polja pri temperaturama 5 i 300 K. Mjerenja prikazuju magnetsku histerezu. Krivulja histereze malo je veća pri 300 K. Na slici 44 prikazana je ovisnost magnetske susceptibilnosti o temperaturi pri nultom polju (eng. *Zero-field cooled* – ZFC) i pri polju B=0,1 T (=1000 Oe) – FC (eng. *Field cooled*). Postoji jako cijepanje magnetskog polja (eng. *Magnetic field splitting*), povećanjem temperature rascjep između ZFC i FC polja se smanjuje. Vidljivo je da ZFC krivulja pokazuje maksimum na temperaturi približno 50 K što predstavlja temperaturu superparamagnetskog blokiranja velikih magnetskih momenta klastera /kristalita nanočestične veličine što je u skladu s rezultatima Rietveldove analize. Također je iz ZFC-FC krivulje vidljivo da se razdvajanje tih krivulja odvija u visokotemperaturnom području koje nije mjereno s našim magnetskim postavkama. Za pretpostaviti je da je slično kao i kod spoja $Sr_3Fe_2TeO_9$ uređenje ferimagnetsko s Curievom temperaturom T_c preko 600 K [3]. Koercitivno polje pri 5 K i 300 K poprima istu vrijednost od 5000 Oe, prilično zanimljiv rezultat.



Slika 42. *Izotermalna krivulja magnetizacije kao funkcije primijenjenog magnetskog polja pri 5 K za spoj $Sr_3Fe_2WO_9$.*



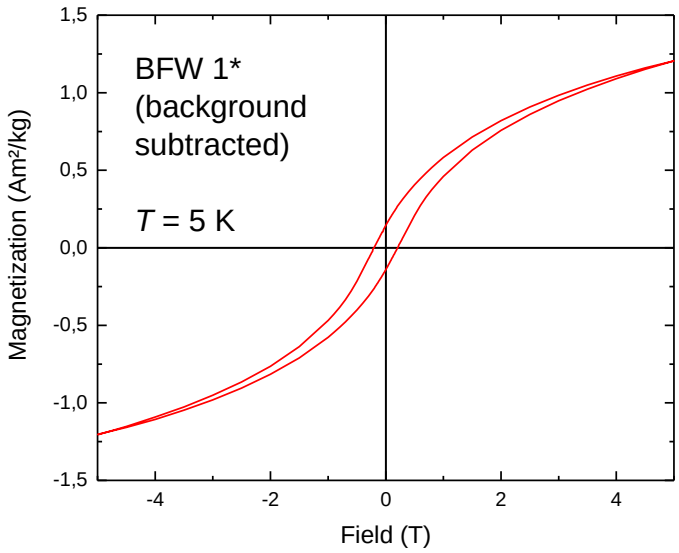
Slika 43. *Izotermalna krivulja magnetizacije kao funkcije primijenjenog magnetskog polja pri 300 K za spoj $Sr_3Fe_2WO_9$.*



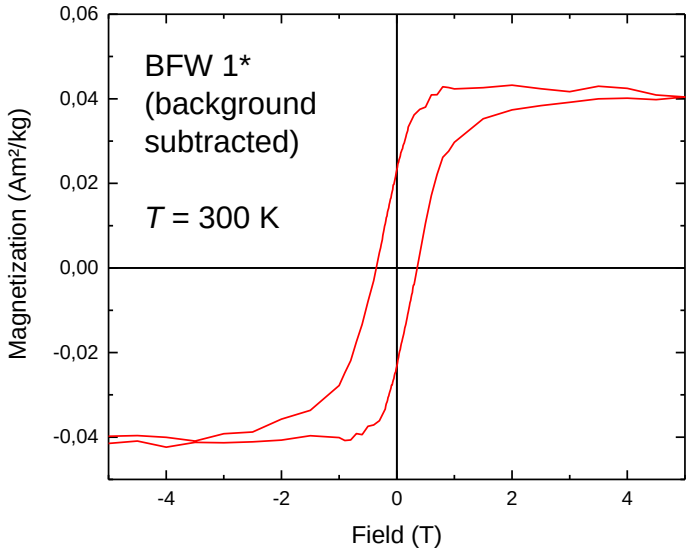
Slika 44. *Graf ovisnosti magnetske susceptibilnosti o temperaturi pri B = 0 T (plavo) i B = 0,1 T (crveno) za uzorak* $Sr_3Fe_2WO_9$.

4.13. MJERENJA MAGNETSKIH SVOJSTAVA $Ba_3Fe_2WO_9$ SPOJA

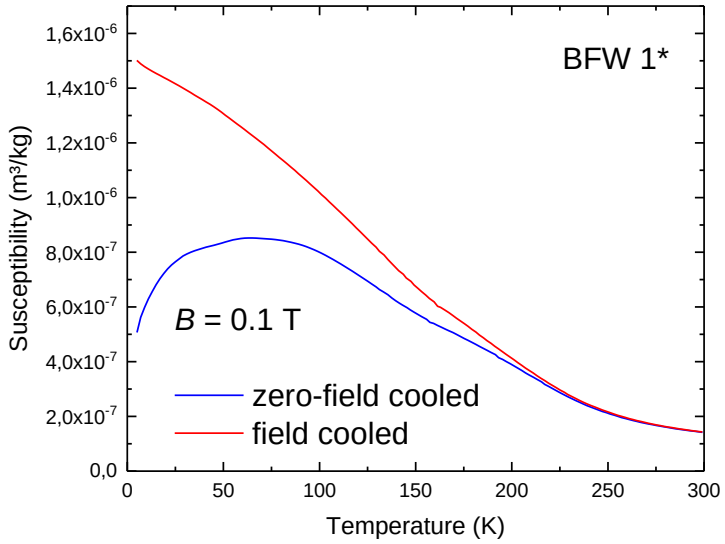
Na slikama 45-47 prikazani su rezultati mjerenja magnetskih svojstava spoja $Ba_3Fe_2WO_9$. Slike 45 i 46 prikazuju ovisnost magnetizacije o jačini primijenjenog magnetskog polja pri temperaturama 5 i 300 K. Mjerenja prikazuju pojavu magnetske histereze. Krivulja histereze je znatno veća pri 300 K. Krivulje histereze magnetizacije pri vanjskom magnetskom polju pokazuju ferimagnetsko uređenje ovog spoja. Na slici 47 prikazana je ovisnost magnetske susceptibilnosti o temperaturi pri polju B=0,1 T (=1000 Oe). Krivulja magnetske susceptibilnosti kao funkcija temperature i krivulja histereze upućuju na ferimagnetsko uređenje s temperaturom prijelaza (Curievom temperaturom) oko 220 K, određenom kao maksimum krivulje $-d\chi/dT$ kao funkcija T. Široki maksimum u ZFC krivulji oko 75 K može biti povezan sa superparamagnetskim blokiranjem velikih magnetskih momenata klastera/čestica/kristalita nanometarske veličine.



Slika 45. *Izotermalna krivulja magnetizacije kao funkcije primijenjenog magnetskog polja pri 5 K za spoj* $Ba_3Fe_2WO_9$.



Slika 46. *Izotermalna krivulja magnetizacije kao funkcije primijenjenog magnetskog polja pri 300 K za spoj* $Ba_3Fe_2WO_9$.



Slika 47. *Graf ovisnosti magnetske susceptibilnosti o temperaturi pri B = 0 T (plavo) i B = 0,1 T (crveno) za spoj* $Ba_3Fe_2WO_9$.

4.14. RASPRAVA

4.14.1. MEHANIZAM CITRATNE SOL-GEL METODE

Jedna od najčešće korištenih malih molekula u sol-gel sintezama je limunska kiselina (2-hidroksipropan-1,2,3-trikarboksilna kiselina). Limunska kiselina je slaba troprotonska kiselina s tri karboksilne skupine koje mogu disocirati. Osim što je jeftin i dostupan reagens, limunska kiselina je i učinkovit kelirajući agens. U ovoj sintetskoj metodi metalne soli (npr. nitrati) otopljeni su u vodenoj otopini limunske kiseline. Ova otopina zagrijava se dok ne nastane viskozna otopina ili gel. U mnogim radovima se koriste vodena otopina amonijaka ili etilendiamina za postizanje optimalne pH vrijednosti kako bi se karboksilne skupine deprotonirale i kako bi se poboljšalo vezanje metalnih kationa na citrat. Ovo je vrlo bitno budući da se radi o troprotonskoj kiselini, pa pH vrijednost otopine ima velik utjecaj na nastanak i stabilnost metal-citrat kompleksa. Ova se metoda najčešće koristi za sintezu metalnih oksida [2].

Jednadžbe od (11) – (13) prikazuju disocijaciju limunske kiseline u tri stupnja vodi s pripadajućim vrijednostima konstante ravnoteže disocijacije kiseline [2].

$$H_3Cit \underset{\leftarrow}{\rightarrow} H_2Cit^- + H^+ \qquad K_{a1} = 7{,}10 \cdot 10^{-4}\ mol/dm^3 \tag{11}$$

$$H_2Cit^- \underset{\leftarrow}{\rightarrow} HCit^{2-} + H^+ \qquad K_{a2} = 1{,}68 \cdot 10^{-5}\ mol/dm^3 \tag{12}$$

$$HCit^{2-} \underset{\leftarrow}{\rightarrow} Cit^{3-} + H^+ \qquad K_{a3} = 6{,}40 \cdot 10^{-6}\ mol/dm^3 \tag{13}$$

Do disocijacije, odnosno do deprotoniranja dolazi kada je ispunjen uvjet $pH = pK_a$, a pK_a vrijednost se računa prema jednadžbi (14):

$$pK_a = -\log K_a \tag{14}$$

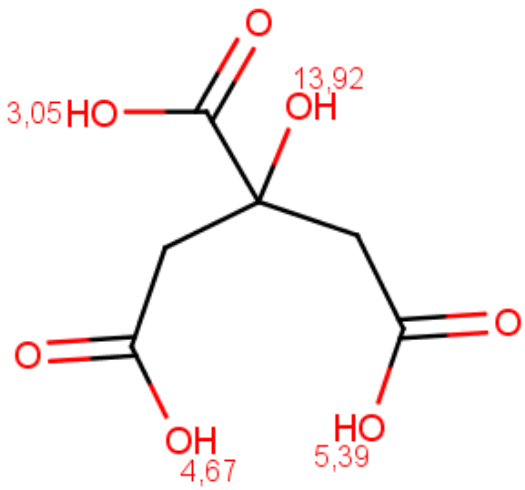
Iz ove jednadžbe mogu se izračunati pH vrijednosti pri kojima dolazi do deprotoniranja karboksilnih skupina limunske kiseline (prikazano jednadžbama (15) – (17)):

$$pK_{a1} = pH_1 = 3{,}1487 \tag{15}$$

$$pK_{a2} = pH_2 = 4{,}7747 \tag{16}$$

$$pK_{a3} = pH_3 = 5{,}1938 \tag{17}$$

Struktura limunske kiseline s pripadajućim pK_a vrijednostima karboksilnih skupina, izračunatih putem programa Marvin Sketch prikazana je na slici 48.



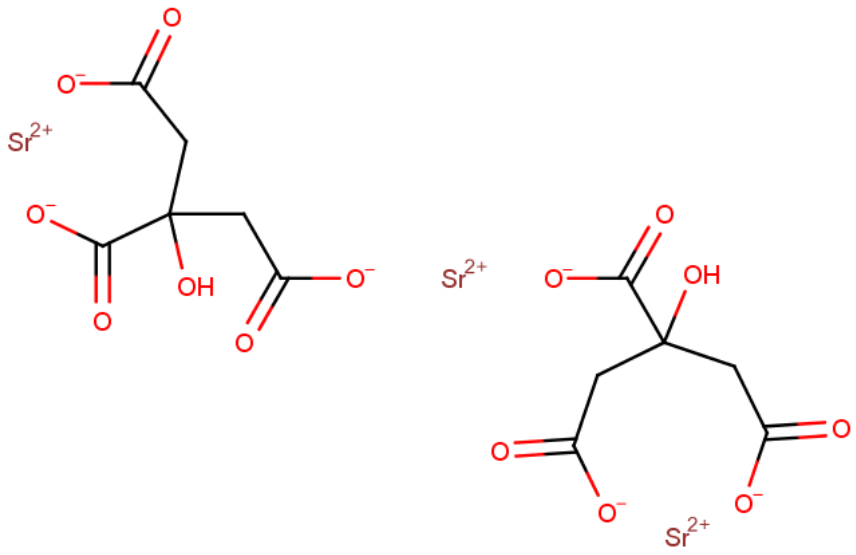
Slika 48. *Struktura limunske kiseline s pripadajućim pK_a vrijednostima karboksilnih skupina [16].*

No, nije posve jednostavno podesiti optimalnu pH vrijednost. Preniska pH vrijednost neće dovesti do nastanka metal-citrat kompleksa budući da će sve karboksilne skupine biti protonirane. Previsoka pH vrijednost dovest će do taloženja metalnih hidroksida budući da će konstanta ravnoteže hidrolize metalnih soli biti pomaknuta prema nastanku produkata, tj. metalnih hidroksida zbog povećane koncentracije OH^- iona u otopini. Povećana koncentracija OH^- iona u otopini pomiče ravnotežu prema nastanku metalnih hidroksida. Primjeri reakcija hidrolize željezo(III) nitrata nonahidrata i taloženja željezo(III) hidroksida prikazani su jednadžbama (18) i (19) [2]:

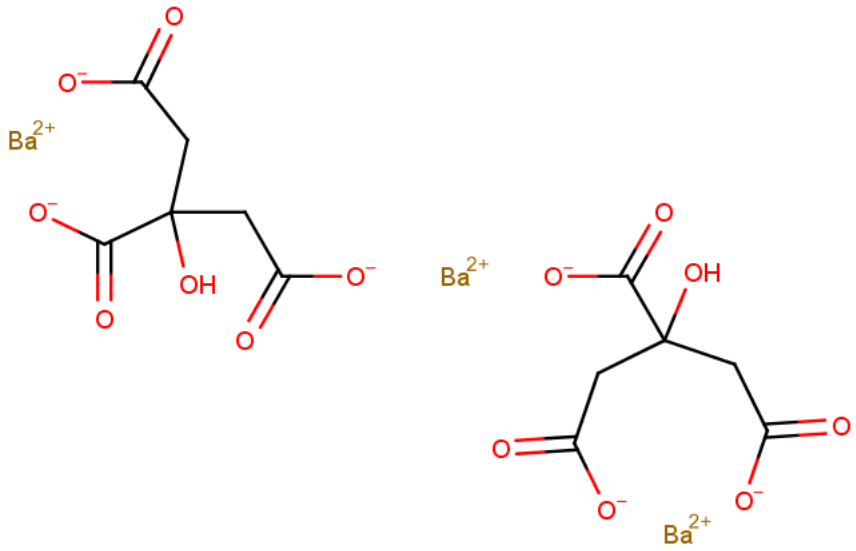
$$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O(s) + 6H_2O(l) \rightarrow [Fe(H_2O)_6]^{3+}(aq) + 3NO_3^-(aq) + 9H_2O(l) \quad (18)$$

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+}(aq) + 3OH^-(aq) \rightarrow [Fe(OH)_3(H_2O)_3](s) + 3H_2O(l) \quad (19)$$

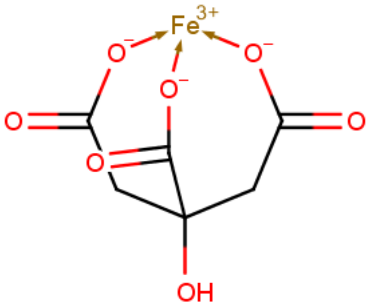
Namještanjem optimalne pH vrijednosti i otapanjem metalnih soli u otopini limunske kiseline od početne otopine stvaranjem metalnih citrata nastaje sol. Zagrijavanjem sola nastaje koncentrirana viskozna otopina metalnih citrata koja podsjeća na gel, pa se često i naziva gelom. Strukture metalnih citrata barija, stroncija, željeza(III) i volframa(VI) prikazane su slikama 49-52.



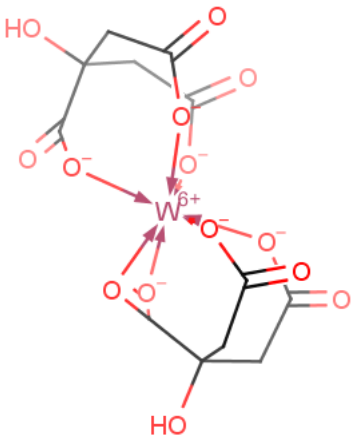
Slika 49. *Struktura stroncijevog citrata [16]*.



Slika 50. *Struktura barijevog citrata [16]*.



Slika 51. *Struktura željezo(III) citrata [16].*



Slika 52. *Struktura volfram(VI) citrata [16].*

Sušenjem gela isparava voda te ostaje porozna amorfna struktura koja se dalje tretira na visokim temperaturama. Kontroliranom pirolizom limunska kiselina koja predstavlja organsku matricu raspada se u rasponu $300 - 400$ ℃. Prisustvo organske matrice u prvim koracima sinteze osigurava da veličine kristalita ostanu male prilikom nukleacije, ali i da različiti metali ostanu izmiješani na atomskoj skali. Nakon raspada organske matrice potrebno je kontrolirano zagrijavanje na temperature više od 700 ℃ da bi metalni oksidi kristalizirali. Uzorak ostaje amorfan sve dok ne dođe do nukleacije konačnog produkta [2].

Iz navedenih rezultata moguće je pretpostaviti sljedeće sumarne reakcije pri kojima se odvija sinteza konačnih produkata (jednadžbe (20) i (21)):

$$2Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O(s) + 3Sr(NO_3)_2(s) + \frac{1}{12}(NH_4)_{10}H_2(W_2O_7)_6(s) \xrightarrow[\Delta T]{\substack{otopina\ limunske\ kiseline,\\ pH=5,}} Sr_3Fe_2WO_9(s) \quad (20)$$

$$2Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O(s) + 3Ba(NO_3)_2(s) + \frac{1}{12}(NH_4)_{10}H_2(W_2O_7)_6(s) \xrightarrow[\Delta T]{\substack{otopina\ limunske\ kiseline,\\ pH=5,}} Ba_3Fe_2WO_9(s) \quad (21)$$

Budući da nije analiziran sadržaj plinova, ne može se sa sigurnošću reći koji se plinovi oslobađaju tijekom reakcije. No, prema mirisu je moguće pretpostaviti da se oslobađa amonijak zbog prisustva amonijevih iona u amonijevom volframatu te namještanjaoptimalne pH vrijednosti pomoću koncentrirane otopine amonijaka. Također je pretpostavka da se zbog prisutnosti nitrata oslobađaju dušikovi oksidi, te da raspadom organske matrice (limunske kiseline) nastaju ugljikov(IV) oksid i vodena para.

Poznavanjem jednadžbi reakcija nastanaka produkata moguće je izračunati iskorištenja reakcija. No, prvo je potrebno odrediti limitirajuće reaktante za svaku reakciju, a to su oni s najmanjim brojem molova (najmanja količina/množina tvari). Budući da je za sintezu oba spoja korišteno $\frac{1}{12}$ mmola $(NH_4)_{10}H_2(W_2O_7)_6$, u oba slučaja je ovaj reagens limitirajući reaktant. Stoga se iz stehiometrijskih omjera množina prema jednadžbama (22) – (29) mogu izračunati teorijske mase produkata, te nasposljetku iskorištenja ovih reakcija prema jednadžbi (30). Vrijednosti masa i molarnih masa reagenasa potrebnih za račun te iskorištenja reakcija dana su u tablici 16.

$$n(Sr_3Fe_2WO_9) : n((NH_4)_{10}H_2(W_2O_7)_6) = 1 : \frac{1}{12} \quad (22)$$

$$n(Sr_3Fe_2WO_9) = 12n((NH_4)_{10}H_2(W_2O_7)_6) \quad (23)$$

$$\frac{m}{M}(Sr_3Fe_2WO_9) = 12\frac{m}{M}((NH_4)_{10}H_2(W_2O_7)_6) \quad (24)$$

$$m_T(Sr_3Fe_2WO_9) = \frac{12m((NH_4)_{10}H_2(W_2O_7)_6) \cdot M(Sr_3Fe_2WO_9)}{M((NH_4)_{10}H_2(W_2O_7)_6)} \quad (25)$$

$$n(Ba_3Fe_2WO_9) : n((NH_4)_{10}H_2(W_2O_7)_6) = 1 : \frac{1}{12} \quad (26)$$

$$n(Ba_3Fe_2WO_9) = 12n((NH_4)_{10}H_2(W_2O_7)_6) \quad (27)$$

$$\frac{m}{M}(Ba_3Fe_2WO_9) = 12\frac{m}{M}((NH_4)_{10}H_2(W_2O_7)_6) \quad (28)$$

$$m_T(Ba_3Fe_2WO_9) = \frac{12m((NH_4)_{10}H_2(W_2O_7)_6) \cdot M(Ba_3Fe_2WO_9)}{M((NH_4)_{10}H_2(W_2O_7)_6)} \quad (29)$$

$$\%\ iskorištenja = \frac{m_e}{m_t} \cdot 100\% \quad (30)$$

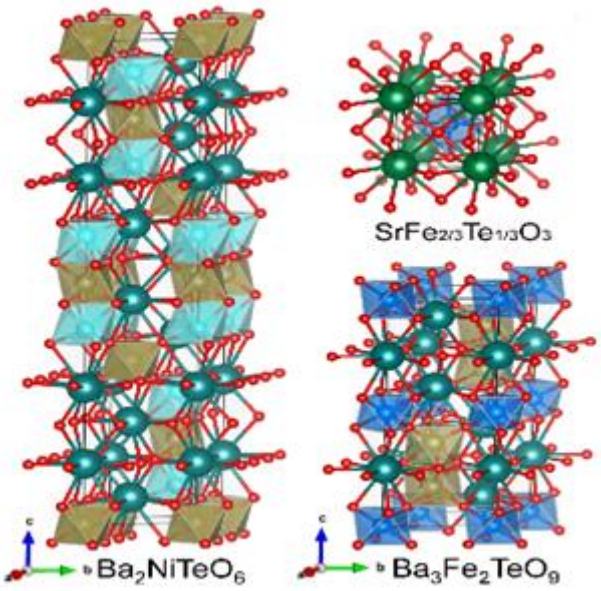
Tablica 16. *Vrijednosti masa i molarnih masa $(NH_4)_{10}H_2(W_2O_7)_6$, $Sr_3Fe_2WO_9$ i $Ba_3Fe_2WO_9$ i iskorištenja reakcija:*

REAGENS	**MOLARNA MASA/gmol^{-1}**	**MASA/g**		**ISKORIŠTENJE/%**
$(NH_4)_{10}H_2(W_2O_7)_6$	3060,516	0,26		-
$Sr_3Fe_2WO_9$	702,36	m_t = 0,716	m_e = 0,61	85,19
$Ba_3Fe_2WO_9$	851,40	m_t = 0,868	m_e = 0,65	74,88

4.14.2. ANALIZA SVOJSTAVA SPOJEVA

Jedna od karakteristika mnogih teluratnih složenih metalnih oksida je prisutnost nekoliko vrsta otvorenih kanala koji se razvijaju kroz poliedarsku mrežu. Ove karakteristike dozvoljavaju izvođenje širokog raspona supstitucija unutar kanala ili među samim poliedarskim mrežama [1].

Neki dvostruki perovskiti s uređenom strukturom na B-položaju u $A_2B'B''O_6$ tipovima spojeva su dokazano feroelektrični. Uzimajući u obzir moguće kombinacije A i B kationa, mogu se očekivati brojni članovi A_2BTeO_6 obitelji, ali ih je samo nekoliko opisano u literaturi, većinom bez detaljne strukturne karakterizacije. Prema već poznatom kriteriju, stanje spontane polarizacije bi se moglo pojaviti u perovskitima koji sadrže Te^{6+} zbog razlike u veličini kationa i valenciji između B' (magnetski aktivni kation) i B'' (Te^{6+} kation). Može se smatrati da je postojanje malog kationa velikog naboja kao što je Te^{6+} faktor koji pogoduje nastanku strukture električnog dipola. Strukture nekih perovskitnih telurata sintetiziranih sol-gel citratnom metodom prikazani su na slici 53 [3].



Slika 53. *Strukture Ba_2NiTeO_6, $SrFe_{2/3}Te_{1/3}O_3$ i $Ba_3Fe_2TeO_9$ [3].*

Struktura Ba_2NiTeO_6 sastoji se od trimernih Ni_2TeO_{12} jedinica koji imaju zajedničku ravninu (eng. *Face sharing*), a izmjenično su povezane preko TeO_6 oktaedara. Kod $SrFe_{2/3}Te_{1/3}O_3$ struktura se sastoji od trodimenzionalne mreže SrO_{12} poliedara koji imaju zajedničku ravninu, a izolirani FeO_6 i TeO_6 oktaedri nalaze se u središtu trodimenzionalne mreže. Kod $Ba_3Fe_2TeO_9$ dimerne jedinice TeO_6 i FeO_6 oktaedara imaju zajedničku ravninu, a povezane su duž *c* osi preko jednog kuta FeO_6 oktaedra (eng. *Corner sharing*) [1].

U tablici 17. prikazani su ionski radijusi Sr^{2+}, Ba^{2+}, Fe^{3+}, W^{6+}, Te^{6+}, O^{2-}.

Tablica 17. *Ionski radijusi Sr^{2+}, Ba^{2+}, Fe^{3+}, W^{6+}, Te^{6+}, O^{2-} pri određenim koordinacijama [15]:*

ION	KOORDINACIJA	IONSKI RADIJUS/pm
Sr^{2+}	12	144
Ba^{2+}	12	161
Fe^{3+}	6	64,5
W^{6+}	6	60
Te^{6+}	6	56
O^{2-}	2	135

Na električna svojstva dvostrukih perovskita utječu A kationi (Sr^{2+}, Ba^{2+}) , dok na magnetska svojstva utječu B kationi (Fe^{3+}). Postavlja se pitanje otkuda proizlazi sličnost u svojstvima volframatnih dvostrukih perovskita s analognim teluratnim dvostrukim perovskitima. Volfram je prijelazni metal *d* bloka, a telurij metaloid *p* bloka, stoga nemaju istu elektronsku konfiguraciju valentne ljuske, pa bi se moglo pretpostaviti da nemaju ni slična svojstva. No, volframov i telurijev kation u strukturi dvostrukog perovskita imaju naboj 6+ i koordinaciju 6, a ionski radijusi su im slične veličine. Uzevši u obzir da na strukturu perovskita, a time i na svojstva utječe omjer A/(B'+B") kationa te da volframov i telurijev kation pri istoj koordinaciji imaju slične radijuse, ovaj bi omjer trebao biti sličan i kod jednih i kod drugih spojeva. Prema tome, volframati bi trebali imati strukture slične analognim teluratima, a time i svojstva. Dakle, očekivana svojstva kod telurata bi se mogla proširiti i na volframate. Omjeri kationa za volframate i analogne telurate dani su u tablici 18.

Tablica 18. *Omjeri kationa kod $A_3Fe_2(Te/W)O_9$ (A = Sr, Ba):*

SPOJ	**Omjer A/(B'+B'')**
$Sr_3Fe_2TeO_9$	1,19
$Sr_3Fe_2WO_9$	1,16
$Ba_3Fe_2TeO_9$	1,34
$Ba_3Fe_2WO_9$	1,29

5. METODIČKI DIO

5.1. UVOD

Cilj metodičkog dijela ovog diplomskog rada je upoznavanje učenika s pojmom kiseline i kiselosti, upoznavanje sa svojstvima nekih poznatih kiselina te dizanje svijesti o mjerama opreza koje se moraju poduzeti pri radu s kiselinama. Ova nastavna jedinica prikazana je na osnovnoškolskoj razini.

Rad u skupini gdje učenici samostalno traže odgovore na zadana pitanja pokazao se dobrom metodom u kojoj učenici interaktivno sudjeluju u nastavi. No, na osnovnoškolskoj razini dobro je kombinirati ovu metodu s frontalnim radom budući da se učenici susreću s novim pojmovima i postoje zaključci koje ne mogu sami izvesti nego ih se mora usmjeriti. Bit ovakvog načina rada za nastavnu jedinicu „Kiseline“ je da učenici povežu ovaj pojam sa svakodnevnim životom. Opća praksa pokazala je da su učenici zainteresiraniji za gradivo ukoliko ga mogu primijeniti. Ukoliko sami izvedu određene zaključke povezane uz nastavnu jedinicu, bit će im lakše usvojiti gradivo. Ovaj način rada omogućava lakše praćenje nastave i bolje razumijevanje gradiva.

Za izvođenje nastave potrebna je prostrana učionica i osnovni laboratorijski pribor i kemikalije koji su dostupni svakoj školi. Ova nastavna jedinica u korelaciji je s nastavnom jedinicom „Kisele kiše“ iz biologije za 7. razred osnovne škole te s nastavnom jedinicom „Elektricitet“ iz fizike za 8. razred osnovne škole.

5.2. PRIPREMA ZA NASTAVNI SAT: KISELINE

<table>
<tr><td colspan="3">Osnovna škola:</td><td colspan="4">Učiteljica:</td></tr>
<tr><td colspan="3"></td><td colspan="4">Jelena Bijelić</td></tr>
<tr><td>Predmet:</td><td colspan="2">Kemija</td><td>Razred:</td><td>8</td><td>Broj sata:</td><td></td></tr>
<tr><td colspan="3">Nastavna cjelina:
Kemijski elementi i njihovi spojevi</td><td colspan="4">Nastavna jedinica:
Kiseline - građa, (jakost kiselina i mjere opreza pri radu s njima)</td></tr>
<tr><td colspan="3">Ključni pojmovi:
● kiseline, oksonijev ion, disocijacija, jake i slabe kiseline</td><td colspan="4">Korelacija:
● Biologija (Kisele kiše)
• Fizika (Elektricitet)</td></tr>
<tr><td colspan="3">Obrazovna postignuća:

▪ definirati pojam kiseline i navesti kiseline
▪ kemijskim formulama prikazati kiselinu, odrediti i navesti anion
▪ jednadžbama kemijskih reakcija obrazložiti nastajanje kiselina reakcijom oksida nemetala s vodom;
▪ odrediti pH-vrijednost otopina i objasniti smjer porasta kiselosti na pH-skali

Ishodi: Učenici će moći:
• shematski prikazati dobivanje kiselina
• prikazati disocijaciju kiselina jednadžbama kemijskih reakcija
• dokazati svojstva sumporne kiseline
• objasniti električnu vodljivost vodenih otopina kiselina</td><td colspan="4">Pitanja za provjeru ostvarenosti obrazovnih ishoda:
1. Što su kiseline?
2. Kako se zove kemijska reakcija pri otapanju kiselina u vodi?
3. Što su higroskopne tvari?
4. Kakvu pH vrijednost imaju kiseline?
5. Kako nastaju kiseline?
6. Koje su jake, a koje slabe kiseline?
7. Koje su mjere opreza pri radu s kiselinama?</td></tr>
</table>

Tip sata:	obrada novog gradiva
Cilj sata:	Usvojiti pojam kiselina, njihova svojstva i građu vizualnim prikazima i pokusima

Tijek nastavnog sata

Aktivnosti učitelja/učiteljice	**Aktivnosti učenika/učenica**	**Nastavna sredstva i pomagala**	**Metode i oblici rada**
1. Uvodni dio sata	**5 min**		
• nabrajanje asocijacija vezanih uz pojam kiselina • Koje su mjere opreza pri radu s kiselinama?	Učenici se javljaju ili odgovaraju na pitanja nakon što su prozvani. Pišu asocijacije u bilježnice, te mjere opreza pri radu s kiselinama.	ploča	razgovor, frontalni rad, individualni rad
2. Obrada novog gradiva	**35 min**		
• Nakon što su ponovljene mjere opreza pri radu s kiselinama, učenike podjeliti u 4 skupine, te im podjeliti radne listiće; svaka skupina izvodi drukčiji pokus	Izvode pokuse. Zapisuju opažanja. .	Udžbenik Radni listić	razgovor, rad u skupini
• Svaka skupina objašnjava	Zapisuju opažanja drugih	Udžbenik	individualni

Aktivnosti učitelja/učiteljice	Aktivnosti učenika/učenica	Nastavna sredstva i pomagala	Metode i oblici rada
svoj pokus ostalim učenicima • Predavanje o građi i svojstvima kiselina, disocijaciji, električnoj vodljivosti, kiselim kišama • Povezivanje nastalih promjena u pokusima sa svojstvima i građom kiselina	skupina u radne listiće. Objašnjavaju promjene nastale u pokusima. Zapisuju plan ploče u bilježnice. Gledaju slikovne prikaze disocijacije, električne vodljivosti i nastanka kiselih kiša.	Radni listić Ploča PPT predavanje	rad, razgovor frontalni rad Individualni rad razgovor
3. Završni dio sata • ponavljanje naučenog gradiva	**5 min** Pismeno odgovaraju na pitanja. Čitaju rješenja zadataka.	Radni listić	individualni rad
• **ZADATCI ZA UČENIKE** • radna bilježnica	Domaća zadaća		

Materijali za pripremu učitelja:

Udžbenici propisani od strane MZOS, priručnik za učitelje

Zadatci za ponavljanje: Radna bilježnica

Bilješke o nastavnom satu:

Plan Ploče:

Kiseline - građa, (jakost kiselina i mjere opreza pri radu s njima)

- otopine s pH < 7
- nemetal + kisik → oksid nemetala
- oksid nemetala + voda → kiselina
- razrjeđivanje kiselina: KUV, a ne VUK
- svojstva kiselina:
  - kiseo okus
  - oštar miris
  - otrovne
  - nagrizaju kožu i sluznicu
  - elektroliti
- u vodi disociraju (razlažu se na ione): oksonijev ion + anion kiselinskog ostatka

$$HA(aq) \rightarrow H^+(aq) + A^-(aq)$$

  - nastanak oksonijevog iona

$$H^+(aq) + H_2O(l) \rightarrow H_3O^+(aq)$$

- disocijacija klorovodične kiseline

$$HCl\,(aq) + H_2O(l) \rightarrow H_3O^+(aq) + Cl^-(aq)$$

- što je više oksonijevih iona u otopini, ona je kiselija
- kisele kiše nastaju otapanjem sumporovih i dušikovih oksida u kiši

5.3. POKUSI

5.3.1. POKUS 1: JAKOST KISELINA

PRIBOR I KEMIKALIJE:

- 3 epruvete + stalak
- Pinceta
- Univerzalni indikatorski papir
- Sumporna kiselina
- Octena kiselina
- Klorovodična kiselina

POSTUPAK:

U 3 epruvete ulijte nekoliko kapi sumporne, octene i klorovodične kiseline. U svaku epruvetu ubacite pincetom po komadić univerzalnog indikatorskog papira i očitajte pH vrijednost svake od navedenih kiselina. Poredajte navedene kiseline po jakosti.

OPAŽANJA:

_____

_____

_____

_____

OBRAZLOŽENJE:

_____

_____

_____

_____

5.3.2. POKUS 1: JAKOST KISELINA – RJEŠENJA

PRIBOR I KEMIKALIJE:

- 3 epruvete + stalak
- Pinceta
- Univerzalni indikatorski papir
- Sumporna kiselina
- Octena kiselina
- Klorovodična kiselina

POSTUPAK:

U 3 epruvete ulijte nekoliko kapi sumporne, octene i klorovodične kiseline. U svaku epruvetu ubacite pincetom po komadić univerzalnog indikatorskog papira i očitajte pH vrijednost svake od navedenih kiselina. Poredajte navedene kiseline po jakosti.

OPAŽANJA:

Klorovodična kiselina je obojila univerzalni indikatorski papir u intenzivno crvenu boju i očitana pH vrijednost iznosila je 1. Sumporna kiselina obojila je univerzalni indikatorski papir u crveno, no manje intenzivno od klorovodične kiseline te je očitana pH vrijednost iznosila 2. Octena kiselina obojila je univerzalni indikatorski papir u intenzivno narančastu boju te je očitana pH vrijednost iznosila 5. Prema jakosti kiseline su poredane sljedećim redom od najjače prema najslabijoj: klorovodična>sumporna>octena.

OBRAZLOŽENJE:

Jakost kiselina ovisi o koncentraciji oksonijevih iona u otopini. Klorovodična kiselina i sumporna kiselina skoro potpuno disociraju u vodenoj otopini na oksonijeve ione i anione kiselinskih ostataka. Octena kiselina slabo disocira u vodi, te je slabo kisela zbog manje koncentracije oksonijevih iona u otopini.

5.3.3. POKUS 2: DOKAZIVANJE KISELOSTI NAMIRNICA

PRIBOR I KEMIKALIJE:

- 3 epruvete + stalak
- Coca – cola
- Limun
- Mlijeko
- Pinceta
- Univerzalni indikatorski papir

POSTUPAK:

U 2 epruvete ulijte malo coca – cole i mlijeka, a u treću iscijedite malo limunovog soka. Pomoću pincete i univerzalnog indikatorskog papira odredite pH vrijednost navedenih namirnica.

OPAŽANJA:

_____

_____

_____

_____

_____

OBRAZLOŽENJE:

_____

_____

_____

_____

5.3.4. POKUS 2: DOKAZIVANJE KISELOSTI NAMIRNICA – RJEŠENJA

PRIBOR I KEMIKALIJE:

- 3 epruvete + stalak
- Coca – cola
- Limun
- Mlijeko
- Pinceta
- Univerzalni indikatorski papir

POSTUPAK:

U 2 epruvete ulijte malo coca – cole i mlijeka, a u treću iscijedite malo limunovog soka. Pomoću pincete i univerzalnog indikatorskog papira odredite jesu li navedene namirnice kisele ili lužnate prema pH vrijednosti.

OPAŽANJA:

Sve navedene namirnice obojile su univerzalni indikatorski papir u crvenkasto-narančastu boju. Coca-cola je obojila univerzalni indikatorski papir u području oko pH=3, limunov sok u području pH=4, a mlijeko u području pH=6.

OBRAZLOŽENJE:

Coca-cola sadrži ugljičnu kiselinu koja je umjereno jaka. Limunov sok i mlijeko sadrže slabe organske kiseline kao što su limunska kiselina i mliječna kiselina.

5.4. PRIMJER RADNOG LISTIĆA - KISELINE

1. Što kiselinama daje kiselost?

   _____

   _____

   _____

2. Kako nastaju kisele kiše?

   _____

   _____

   _____

3. Napišite nazive sljedećih kiselina, te kemijske jednadžbe njihove disocijacije:

   a) HNO_3

   b) H_2SO_4

   c) H_3PO_4

4. Razvrstajte sljedeće kiseline po jakosti:

   Fosforna, dušična, sumporna, sumporasta, klorovodična, octena, limunska, mliječna

JAKE	UMJERENO JAKE	SLABE

5.5. RJEŠENJA RADNOG LISTIĆA

1. Što kiselinama daje kiselost?
   Kiselinama kiselost daju oksonijevi ioni na koje se razlažu prilikom disocijacije u vodenoj otopini. O koncentraciji oksonijevih iona u vodenoj otopini kiseline ovisi njezina jakost.

2. Kako nastaju kisele kiše?
   Kisele kiše nastaju otapanjem sumporovih i dušikovih oksida (oksidi nemetala) u vodi (kiši).

3. Napišite nazive sljedećih kiselina, te kemijske jednadžbe njihove disocijacije:
   d) HNO_3 → dušična kiselina

$$HNO_3(aq) + H_2O\ (l) \rightarrow H_3O^+(aq) + NO_3^-(aq)$$

   e) H_2SO_4 → sumporna kiselina

$$H_2SO_4(aq) + H_2O\ (l) \rightarrow 2H_3O^+(aq) + SO_4^{2-}(aq)$$

   f) H_3PO_4 → fosforna kiselina

$$H_3PO_4(aq) + H_2O\ (l) \rightarrow 3H_3O^+(aq) + PO_4^{3-}(aq)$$

4. Razvrstajte sljedeće kiseline po jakosti:
   Fosforna, dušična, sumporna, sumporasta, klorovodična, octena, limunska, mliječna

JAKE	UMJERENO JAKE	SLABE
Dušična	Fosforna	Sumporasta
Sumporna		Octena
Klorovodična		Limunska
		Mliječna

6. ZAKLJUČAK

Sol-gel sinteza pokazala se učinkovitim načinom sinteze nanočestica već poznatih materijala. Uspješno su sintetizirane nanočestice $Sr_3Fe_2WO_9$ i $Ba_3Fe_2WO_9$. Prema PXRD rezultatima, nanočestice su relativno velike čistoće i kristaliničnosti, a malih dimenzija (15-27 nm). U usporedbi s reakcijama u čvrstom stanju, sol-gel sinteze osiguravaju kraće vrijeme reakcija, malu veličinu kristalita (zbog kontrolirane nukleacije produkata) i relativno velika iskorištenja. Citratna metoda je, iako osjetljiva, vrlo praktična budući da je limunska kiselina lako dostupan i jeftin kelirajući agens. Rentgenska strukturna analiza je pokazala da je kristalna struktura $Sr_3Fe_2WO_9$ kubična, a kristalna struktura $Ba_3Fe_2WO_9$ heksagonska. Pokazalo se da su željeni spojevi nastali uz primjese drugih složenih metalnih oksida (Sr_2WO_5 ili $BaWO_4$). TEM mjerenja potvrdila su kristalno uređenje i malu veličinu čestica kristalita, dok su SEM mjerenja pokazale sitne aglomerate praškastih čestica. EDX analizom utvrđeno je da se spojevi sastoje od Sr/Ba, Fe, W i O u određenim omjerima koji približno odgovaraju empirijskoj formuli željenog spoja. Određena odstupanja objašnjena su prisustvom druge faze u sustavu. Magnetskim mjerenjima utvrđeno je da sintetizirani spojevi imaju ferimagnetska svojstva te imaju potencijalnu primjenu u nanotehnologiji. Za dobivanje fazno čistih spojeva potrebno je daljnje prilagođavanje temperatura kalcinacija. Potrebna su dodatna istraživanja za bolje razumijevanje uzročno-posljedičnih veza između strukture i svojstava sintetiziranih spojeva te njihovih sličnosti s teluratima.

U metodičkom dijelu jednostavnim pokusima djeci osnovnoškolskog uzrasta približen je pojam kiseline i kiselosti te omogućen istraživački rad u grupama. Time se potiče zanimanje djece za razumijevanje svijeta oko sebe te razvoj kreativnosti.

7. LITERATURNI IZVORI

1. Augsburger M. S., Viola M. C., Pedregosa J. C. i sur., *Crystal structure and magnetism of the double perovskites $Sr_3Fe_2TeO_9$ and $Ba_3Fe_2TeO_9$: a neutron diffraction study*, Journal of Materials Chemistry 16, 2006., 4235.-4242.
2. Danks A. E., Hall S. R., Schnepp Z., *The evolution of sol-gel chemistry as technique for materials synthesis*, Materials Horizon 3, 2016., 91.-112.
3. Đerđ I., Popović J., Mal S., Weller T., *Aqueous Sol-Gel Route toward Selected Quaternary Metal Oxides with Single and Double Perovskite-Type Structure Containing Tellurium*, Crystal Growth & Design 16 (5), 2016., 2535.-2541.
4. Đerđ I., *Strukturna ispitivanja nanokristalnog titanovog oksida*, doktorska disertacija, Prirodoslovno – matematički fakultet, Zagreb, 2003.
5. Erenstein W., Mathur N. D., Scott J. F., *Multiferroic and Magnetoelectric Materials*, Nature Reviews 442, 2006., 759.-765.
6. Fiebig M, Lottermoser T., Meier D., Trassin M., *The evolution of multiferroics*, Nature Reviews: Materials 1, 2016., 1.-14.
7. Kingery W. D., Bowen H. K., Uhlmann D. R., *Introduction to Ceramics*, John Wiley & Sons, New York, 1976.
8. Moulson A. J., Herbert J. M., *Electroceramics: Materials, Properties, Application*, Wiley & Sons, Chichester, 2003.
9. Popović Z., *Infracrvena spektroskopija*, skripta, Zavod za opću i anorgansku kemiju Prirodoslovno – matematičkog fakulteta, Zagreb, 1999.
10. Wadhawan V. K., *Ferroic Materials: A Primer*, Resonance 7 (7), 2002., 15.-25.
11. West A. R., *Solid State Chemistry*, Wiley & Sons, New York, 2014.
12. https://www.princeton.edu/~cavalab/tutorials/public/structures/perovskites.html (12.05.2017.)
13. http://www.cpfs.mpg.de/2486283/Double-perovskites (12.05.2017.)
14. http://www.icmm.csic.es/matfuelcells/?page_id=51 (12.05.2017.)
15. http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php (15.05.2017.)
16. MarvinSketch.Ink (verzija 6.2.2, razvijena od ChemAxon, http://www.chemaxon.com/products/marvin/marvinsketch/, 2017.
17. http://www.chem.iitb.ac.in/~rmv/ch102/magnet2.pdf (25.05.2017.)
18. http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/Solids/Squid.html (25.05.2017.)

19. https://chem.libretexts.org/Core/Inorganic_Chemistry/Coordination_Chemistry/Properties_of_Coordination_Compounds/Coordination_Numbers_and_Geometry/Jahn-Teller_Distortions (21.06.2017.)
20. Rodriguez-Carvajal, J. FULLPROF-A program for Rietveld Refinement, Laboratoire Leon Brillouin: CEA-Saclay, France, 2000.
21. https://www.britannica.com/science/dielectric-constant#ref216281 (12.05.2017.)
22. http://www.fot-o-grafiti.hr/nauci/napredno-digitalno/moare-moire (28.05.2017.)

8. ŽIVOTOPIS

OSOBNE INFORMACIJE

Bijelić Jelena



Bosanska 16, Ada, 31207 Tenja (Hrvatska)

jelena.bijelic@hotmail.com

Spol Žensko

Datum i mjesto rođenja 04/04/1993 Vukovar

Državljanstvo hrvatsko

RADNO ISKUSTVO

21/05/2017–04/06/2017

Član proširenog sastava Općinskog izbornog povjerenstva Općine Šodolovci i Županijskog izbornog povjerenstva Osječko – baranjske županije

Izborno povjerenstvo IV izborne jedinice
Trg Ante Starčevića 2, 31000 Osijek (Hrvatska)

- Lokalni izbori

14/01/2016–19/05/2017

Volonter

Udruga Dokkica
Sjenjak 133, 31000 Osijek (Hrvatska)
www.dokkica.hr

- individualne poduke iz kemije za djecu s teškoćama u učenju u sklopu programa "Dokkica - moja podrška"

Djelatnost ili sektor Odgoj I Obrazovanje

22/10/2016–07/12/2016

Demonstrator na Praktikumu organske kemije 2

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

Djelatnost ili sektor Odgoj I Obrazovanje

19/05/2013–25/09/2016

Zamjenik predsjednika Biračkog odbora Ada

Izborno povjerenstvo IV izborne jedinice
Trg Ante Starčevića 2, 31000 Osijek (Hrvatska)

- Izbori članova predstavničkih tijela jedinica lokalne i područne (regionalne) samouprave i izbori općinskih načelnika, gradonačelnika i župana te njihovih zamjenika, Referendum o ustavnoj definiciji braka, Izbori članova u Europski Parlament, Izbori za predsjednika RH, Izbori za članove vijeća I predstavnike nacionalnih manjina, Izbori za zastupnike u Hrvatski sabor

10/07/2011–14/04/2013

Član biračkog odbora Ada

Izborno povjerenstvo IV izborne jedinice
Trg Ante Starčevića 2, 31000 Osijek (Hrvatska)

- Izbori za članove vijeća i predstavnike nacionalnih manjina, Referendum o pristupanju RH Europskoj Uniji, Izbori članova u Europski Parlament

OBRAZOVANJE I OSPOSOBLJAVANJE

2015–2017

Diplomski sveučilišni studij kemije

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

2012–2015

Preddiplomski sveučilišni studij kemije

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

Završni rad: "Kompleksni spojevi s hidroksikinolinskom kiselinom"

Mentor: doc. dr. sc. Berislav Marković

Neposredni voditelj: dr. sc. Tomislav Balić

2008–2012

Opća gimnazija

I. gimnazija Osijek
Županijska 4, 31000 Osijek (Hrvatska)
www.gimnazija-prva-os.skole.hr

2000–2008

Osnovna škola

Osnovna škola Markušica
Save Popovića 15, 32213 Markušica (Hrvatska)
www.os-markusica.skole.hr

OSOBNE VJEŠTINE

Materinski jezik: srpski, hrvatski

Ostali jezici

	RAZUMIJEVANJE		GOVOR		PISANJE
	Slušanje	Čitanje	Govorna interakcija	Govorna produkcija	
engleski	C1	C1	C1	C1	C2
njemački	A2	A2	A1	A1	A2
španjolski	B2	B2	B1	B1	A2
hrvatski znakovni jezik	A1	A1	A1	A1	A1

Stupnjevi: A1 i A2: Početnik - B1 i B2: Samostalni korisnik - C1 i C2: Iskusni korisnik - samoprocjena

Digitalna kompetencija

SAMOPROCJENA				
Obrada informacija	Komunikacija	Stvaranje sadržaja	Sigurnost	Rješavanje problema
Samostalni korisnik	Samostalni korisnik	Temeljni korisnik	Samostalni korisnik	Samostalni korisnik

Informacijsko-komunikacijske tehnologije - tablica za samoprocjenu

DODATNE INFORMACIJE

Konferencije

1. Primatijada 2014., znanstveno-sportska studentska manifestacija, Valamar Diamant Residence, Poreč

- sudionik

1. Simpozij studenata kemičara - SiSK, Kemijski odsjek Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, Zagreb, 2014.

- sudionik

1. Međunarodna konferencija o zaštiti životne sredine - FISEC14, Rektorat Univerziteta u Novom Sadu, Novi Sad, 2014.

- sudionik

2. Primatijada 2015., znanstveno-sportska studentska manifestacija, Valamar Diamant Residence, Poreč

- koordinator znanstvenog dijela za Osijek
- usmeno izlaganje ("Solarna energija - energija budućnosti")
- voditelj znanstvene radionice "4 in 1"

3. Primatijada 2016., znanstveno-sportska studentska manifestacija, Villas Rubin, Rovinj

- član organizacijskog odbora - Tim Osijek
- koordinator znanstvenog dijela za Osijek
- voditelj znanstvene radionice "4 in 1"

2. Međunarodna konferencija o zaštiti životne sredine - FISEC16, Studentski kulturni centar, Beograd, 2016.

- suradnik u organizaciji za Osijek
- sudionik u Case study (Projekt: Izgradnja vjetroparka)

3. Simpozij studenata kemičara - SiSK3, Kemijski odsjek Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, Zagreb, 2016.

- suradnik u organizaciji
- usmeno izlaganje (" Utjecaj pH vrijednosti na nastanak različitih struktura kompleksnih spojeva kinurenske kiseline s cinkom")

7. međunarodni znanstveno-stručni skup - Voda za sve, Građevinski fakultet, Osijek, 2017.

- postersko izlaganje seminarskog rada ("Učinkovito uklanjanje fosfata i kongo crvenog sintetskog bojila iz otpadnih voda/Efficient phosphate and congo red dye removal from wastewater")

44. Primatijada, regionalna znanstveno-sportska studentska manifestacija, Biserna obala, Čanj, Crna Gora, 2017.

- suradnik u organizaciji za Osijek

24. konferencija Srpskog kristalografskog društva, Hotel Srbija, Vršac, 2017.

- postersko izlaganje znanstvenog rada ("Modified aqueous sol-gel route towards complex metal oxides containing tungsten")

Dodatne aktivnosti

17. Smotra Sveučilišta J. J. Strossmayera 2013., Ekonomski fakultet, Osijek

- predstavljanje Odjela za kemiju

12. Festival znanosti 2014., Odjel za kemiju, Osijek

- samostalna izrada i izlaganje postera ("Elektronska difrakcija")

Sajam inovacija 2014., Gradski vrt, Osijek
- predstavljanje Odjela za kemiju

18. Smotra Sveučilišta J. J. Strossmayera 2014., Ekonomski fakultet, Osijek
- predstavljanje Odjela za kemiju

13. Festival znanosti 2015., Odjel za kemiju, Osijek
- usmeno izlaganje ("Sunce - nuklearni izvor života")

19. Smotra Sveučilišta J. J. Strossmayera 2015., Ekonomski fakultet, Osijek
- samostalna izrada i izlaganje postera (Predstavljanje Odjela za kemiju)

14. Festival znanosti 2016., Odjel za kemiju, Osijek
- radionica "Boje"

20. Smotra Sveučilišta J. J. Strossmayera 2016., Poljoprivredni fakultet, Osijek
- samostalna izrada i izlaganje postera (Predstavljanje Odjela za kemiju)

Kemija Božića, kreativna radionica Odjela za kemiju, Odjel za kemiju, Osijek, 2016.
- izrada modela molekula

15. Festival znanosti 2017., Odjel za kemiju, Osijek
- usmeno izlaganje ("Vrijeme u očima kemije")

Internacionalni festival folklora ‘‘Kreni kolo’’, Vrčin, 2015.
- sudionik, član KUD “Zora”, Silaš

‘‘Veliko kolo za Guinessa’’, manifestacija obaranja Guinessovog rekorda u duljini narodnog kola, Novi Sad, 2015.
- sudionik, član KUD “Zora”, Silaš

Članstva

27.04.2015. - danas || Tajnik Studentske sportske udruge PRIMOS, Osijek
13.10.2014. - danas || Član KUD "Zora", Silaš
16.12.2013. – 06.06.2017. || Tajnik Studentskog zbora Odjela za kemiju, Osijek