

# Sinteza i karakterizacija koloidnih čestica fluorita

---

Šego, Leonarda

Master's thesis / Diplomski rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:106373>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-05**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijски odsjek

Leonarda Šego

# **Sinteza i karakterizacija koloidnih čestica fluorita**

## **Diplomski rad**

predložen Kemijском odsjeku

Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

radi stjecanja akademskog zvanja

magistre kemije

Zagreb, 2022.



Ovaj diplomski rad izrađen je u Zavodu za Fizikalnu kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom prof. dr. sc. Tajane Begović i neposrednim voditeljstvom dr.sc. Danijela Namjesnika i Mateje Pisačić, mag. chem.

Diplomski rad izrađen je u okviru projekta Hrvatske zaklade za znanost pod nazivom Fizikalna kemija procesa na međupovršini mineral/otopina (poli)elektrolita ([IP2020-02-9571]).



## Zahvale

Veliko hvala mojoj mentorici prof. dr. sc. Tajani Begović na ustupljenoj temi za izradu ovog diplomskog. Hvala za svu pomoć u eksperimentalnom i pismenom dijelu ovog diplomskog rada, svim idejama i savjetima te podršci kada je najviše trebalo. Hvala joj što sa strašću prenosi svoje znanje na studente, jedna je od rijetkih!

Hvala mojem neposrednom voditelju dr. sc. Danijelu Namjesniku za svu pomoć pri osmišljavanju eksperimenata i oko svih tehničkih poteškoća koje su se pojavile tokom izvedbe ovog diplomskog rada. Hvala i mojoj neposrednoj voditeljici Mateji Pisačić, mag. chem. za pomoć s analizom uzoraka.

Hvala Tinu Klačiću, mag. chem. koji je uvijek imao neki dobar savjet kada bi zapelo. Hvala svim ostalim zaposlenicima Zavoda za fizikalnu kemiju s kojima sam bila u doticaju tokom izvedbe ovog diplomskog rada, posebice dragim tehničarkama koje su bile podrška još od Praktikumuma fizikalne kemije.

Hvala mojoj prijateljici s "brda" Ines što je uvijek bila tu da mi pomogne i da me motivira. Hvala i svim ostalim dragim kolegama koje sam upoznala tokom fakultetskog obrazovanja, bilo je lakše uz međusobnu podršku.

Veliko hvala i mojim prijateljima Dariji, Pauli, Sanji, Marku, Niki, Petri i Romani koji su tu od samog početka, ne znam kako bi bez Vas! Hvala i svima ostalima koji su bili tu i vjerovali u mene.

Hvala Bruno... Ti sve znaš!

Hvala mojoj obitelji, posebno mojoj mami, na velikoj podršci koju sam dobivala svih ovih godina.

Napokon je došao ovaj tren i hvala svima koji su ga čekali!



## Sadržaj

SAŽETAK.....	IX
ABSTRACT .....	XI
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED .....	3
2.1. Kalcijev fluorid, CaF <sub>2</sub> .....	3
2.2. Rast kristala.....	3
2.3. Površinska svojstva minerala.....	14
2.4. Otapanje kristala.....	18
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	23
3.1. Materijali .....	23
3.2. Metode.....	24
3.2.1. Mjerenje pH .....	24
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA .....	33
4.1. Priprema ionoselektivnih elektroda .....	33
4.2. Sinteza nanočestica fluorita.....	35
4.2.2. Određivanje čistoće sintetiziranih čestica fluorita.....	37
4.3. Kinetika rasta sintetiziranih čestica fluorita .....	41
4.4. Kinetika otapanja nanočestica kalcijeva fluorida.....	46
§ 5. ZAKLJUČAK .....	50
§ 6. LITERATURNI IZVORI.....	52
§ 7. ŽIVOTOPIS .....	XVI







Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
**Kemijski odsjek**

Diplomski rad

## SAŽETAK

### SINTEZA I KARAKTERIZACIJA KOLOIDNIH ČESTICA FLUORITA

Leonarda Šego

Sintetizirane su i okarakterizirane koloidne čestice kalcijeva fluorida (fluorita). Sinteza je provedena pri različitim koncentracijama i omjerima kalcijeva klorida i amonijeva fluorida, kako bi se ustanovila ovisnost veličine i brzine rasta čestica o početnim koncentracijama i množinskim omjerima reaktanata. Rendgenskom difrakcijom praha ispitana je čistoća uzorka, a BET analizom određena je specifična površina. Izoelektrična točka fluorita u suspenziji u kojoj je omjer reaktanata stehiometrijski te u suspenzijama sa suviškom kalcijevih i fluoridnih iona određena je elektroforezom. Elektroforezom je određen i utjecaj koncentracije fluoridnih iona na elektrokinetički potencijal fluorita. Istražena je kinetika otapanja pri dvije pH vrijednosti za sintetizirane i nabavljene čestice fluorita. Pokazano je da najveće čestice fluorita nastaju ako se u sintezi koristi suvišak fluoridnih iona, dok je najbrži rast izmjeren za sintezu u stehiometrijskom omjeru kalcijevih i fluoridnih iona. Potvrđeno je da brzina otapanja fluorita ovisi o pH. Određeni su koeficijenti brzine otapanja čestica fluorita, te red reakcije otapanja s obzirom na hidronijeve ione.

(55 stranica, 21 slika, 11 tablica, 42 literaturna navoda, izvornik na hrvatskom jeziku)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Horvatovac 102a, Zagreb i Repozitoriju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

Ključne riječi: brzina rasta kristala, fluorit, izoelektrična točka, otapanje koloidnih čestica

Mentor: prof. dr. sc. Tajana Begović  
Neposredni voditelj: dr. sc. Danijel Namjesnik  
Neposredni voditelj: Mateja Pisačić, mag. chem.  
Ocjenitelji:

1. prof. dr. sc. Tajana Begović
  2. prof. dr. sc. Iva Juranović Cindrić
  3. prof. dr. sc. Biserka Prugovečki
- Zamjena: prof. dr. sc. Davor Kovačević

Datum diplomskog ispita: 29. rujna 2022.





University of Zagreb  
Faculty of Science  
**Department of Chemistry**

Diploma Thesis

## ABSTRACT

### SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF FLUORITE COLLOID PARTICLES

Leonarda Šego

Colloidal particles of calcium fluoride (fluorite) have been synthesized and characterized. The synthesis was carried out at different concentrations and ratios of calcium chloride and ammonium fluoride. The dependence of the size and rate of growth of particles on the initial concentrations and molar ratios of reactants were obtained. The purity of the sample and the specific surface area of synthesized particles were determined. The isoelectric point and electrokinetic potential of fluorite particles in the suspension with stoichiometric ratio of reactants and in suspensions with excess of calcium and fluoride ions is determined by electrophoresis. The kinetics of dissolution at two pH values for synthesized and acquired fluorite particles have been investigated. It has been shown that the largest fluorite particles are formed in excess of fluoride ions during the synthesis, while the fastest growth is measured for synthesis in the suspension with stoichiometric ratio of reactants. The rate of dissolution of fluorite depends on the pH. The rate coefficients of dissolution of fluorite particles and the order of the dissolution reaction with respect to hydronium ions were determined.

(55 pages, 21 figures, 11 tables, 42 references, original in Croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, Zagreb, Croatia and in Repository of the Faculty of Science, University of Zagreb

Keywords: crystal growth rate, dissolution of colloidal particles, fluorite, isoelectric point,

Mentor: Tajana Begović, full professor

Assistant mentor: Danijel Namjesnik, PhD

Assistant mentor: Mateja PISAČIĆ, Master in Chemistry

Reviewers:

1. Tajana Begović, full professor
  2. Iva Juranović Cindrić, full professor
  3. Biserka Prugovečki, full professor
- Substitute: Davor Kovačević, full professor

Date of exam: 29 September 2022.



## § 1. UVOD

Nanočestice su posljednjih tridesetak godina postale predmet brojnih istraživanja zbog svojih posebnih svojstava koja su posljedica velikog omjera površine i volumena. Zbog široke primjene koloidnih i nanočestica u raznim industrijama kontrola veličine i oblika nanočestica tokom proizvodnje ima sve veću važnost. Morfologija i dobro definirana površina mogu imati utjecaj na svojstva nanočestica, a za dobivanje nanokristala sa željenim karakteristikama potrebna je kontrola nukleacije i rasta na atomskoj razini. Dva su pristupa dobivanju materijala koloidnih dimenzija, a to su usitnjavanje (eng. *Top-down*) i sinteza (eng. *Bottom-up*). Osim zbog kontrole morfologije, metode dobivanja koloidnih čestica istražuju se kako bi se dobile što jednostavnije i ekološki prihvatljivije metode sinteze s velikim iskorištenjem.

Pored sinteze, vrlo je važno istražiti ponašanje nanočestica u raznim uvjetima, npr. u vodenim otopinama. Kada se čvrsta površina netopljive tvari nađe u doticaju s vodenom otopinom elektrolita dolazi do otapanja, odnosno pucanja veza na površini kristala i akumulacije iona u površinskom sloju, odnosno stvara se električni dvosloj. Topljivost čvrste faze ovisi o temperaturi, ali i o sastavu vodene otopine tj. pH i prisutnosti određenog elektrolita. Na rast i topljivost čestica utječu površinska svojstva i svojstva električnog međupovršinskog sloja.

Zemnoalkalijski fluoridi pokazali su se kao vrlo važni materijali u nanotehnologiji zbog njihove primjene u mnogim industrijskim poljima kao i njihove uključenosti u brojne biološke i ekološke procese.<sup>1</sup> Kalcijevi i magnezijevi fluoridi, opće formule  $MF_2$  ( $M = Ca$  ili  $Mg$ ), često se koriste u optici, mikroelektronici, spektroskopiji, heterogenoj katalizi i ekološkim procesima. Fluorit je mineral s kemijskom formulom  $CaF_2$ . Vrlo je stabilan i nije higroskopan te je slabo topljiv u vodi, ima niski refraktivni indeks, otporan je na koroziju, termički stabilan te je velike tvrdoće. Zbog navedenih svojstava koristi se u optici, spektroskopiji, industriji čelika, stakla keramike, ali i medicini.<sup>2-4</sup>

Cilj i svrha ovog diplomskog rada bila je karakterizacija koloidnih čestica kalcijeva fluorida. Čestice fluorita dobivene su otopinskom sintezom iz kalcijeva klorida i amonijeva fluorida. Istražena je ovisnost veličine dobivenih čestica fluorita o početnim koncentracijama reaktanata, odnosno kalcijevih i fluoridnih iona. Korišteni su različiti omjeri množina kalcijevih i fluoridnih iona. Veličina čestica fluorita u suspenziji, tj. hidrodinamički promjer istražen je metodom

dinamičkog raspršenja svjetlosti. Rendgenskom difrakcijom praha provjerena je čistoća dobivenih čestica. BET analizom istražena je specifična površina sintetiziranih čestica fluorita. Međupovršina fluorit/vodena otopina elektrolita istražena je metodom elektroforeze. Pritom je množinska koncentracija hidronijevih iona mjerena kombiniranom elektrodom (staklena i referentna elektroda srebro/srebro klorid), a množinska koncentracija fluoridnih iona mjerena je i pomoću fluoridne ionoselektivne elektrode. Prisustvo različitih iona u međupovršini fluorit/vodena otopina elektrolita mijenja površinska svojstva i utječe na procese poput rasta čestica, agregacije (nakupljanja) čestica i otapanja.

Stoga je izmjeren elektrokinetički potencijal čestica fluorita u ovisnosti o pH i određena je izoelektrična točka čestica fluorita. Pokazano je da su osim kalcijevih i fluoridnih iona koji izgrađuju kristalnu rešetku fluorita i hidronijevi i hidroksidni ioni potencijal-odredbeni ioni za fluorit.

Istražena je brzina rasta nanočestica fluorita tijekom sinteze i otapanja pri čemu je mjerena koncentracija hidronijevih i fluoridnih iona. Otapanje je provedeno pri različitim pH vrijednosti kako bi se ustvrdio utjecaj  $H^+$  iona na brzinu otapanja čestica fluorita.

## § 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Kalcijev fluorid, CaF<sub>2</sub>

Kalcijev fluorid, poznat i kao fluorit, je mineral s kemijskom formulom CaF<sub>2</sub>. Vrlo je stabilan i nije higroskopan te je slabo topljiv u vodi, ima niski refraktivni indeks, otporan je na koroziju, termički stabilan te je velike tvrdoće.<sup>2,3,4</sup> U usporedbi s oksidima, kalcijev fluorid ima nekoliko prednosti: niska energija fotona, točka taljenja i refraktivni indeks, kao i veći iznos i raspon transmitancije – manje svjetlosti apsorbira, a više propušta. Kristal CaF<sub>2</sub> ima važnu ulogu u optici u vidljivom i IR području [170–780 nm]. Koristi se u proizvodnji leća i prizmi. Budući da je vrlo tvrd materijal koji je stabilan, njegovi proizvodi su trajni i otporni. Fluorit je stabilan iznad temperature od 800 °C i to ga čini poželjnim materijalom u proizvodnji leća za laserske primjene.

Osim što se koristi u industriji čelika, stakla i keramike, CaF<sub>2</sub> ima važnu primjenu u medicinske, odnosno biološke svrhe. Koristi se za dodavanje fluoridnih iona F<sup>-</sup> u pitku vodu i u nekim stomatološkim proizvodima.<sup>5</sup> Fluoridni ioni mogu pojačati otpornost zubi, potaknuti remineralizaciju i smanjiti demineralizaciju.<sup>6</sup> Nanočestice dopirane lantanidom CaF<sub>2</sub> koriste se i za *in vitro* i *in vivo* fluorescentnu mikroskopiju te kao ciljani fluorescentni markeri u biomedicinskim istraživanjima, te za isporuku lijekova.<sup>5</sup>

### 2.2. Rast kristala

Koloidne nanočestice često se koriste u raznim industrijama te sve veću važnost ima kontrola veličine i oblika nanočestica tokom proizvodnje. Dobro definirana površina i morfologija mogu utjecati na svojstva nanočestica, a da bi se dobili nanokristali sa željenim karakteristikama potrebna je kontrola nukleacije i rasta na atomskoj razini.<sup>7</sup> Jedan od glavnih izazova današnjice u znanosti o rastu kristala je razumijevanje mehanizama rasta nanočestica.

Prilikom sinteze nanočestica nije bitna samo veličina. Uvjeti proizvodnje moraju biti precizno kontrolirani tako da daju nanočestice sa sljedećim karakteristikama:

- (1) uniformna raspodjela veličine nanočestica
- (2) identičan oblik i morfologija
- (3) identični kemijski sastav i kristalna struktura – na površini i u unutrašnjosti same čestice



(4) stabilnost kolodnog sustava (tako da ne dolazi do agregacije čestica)

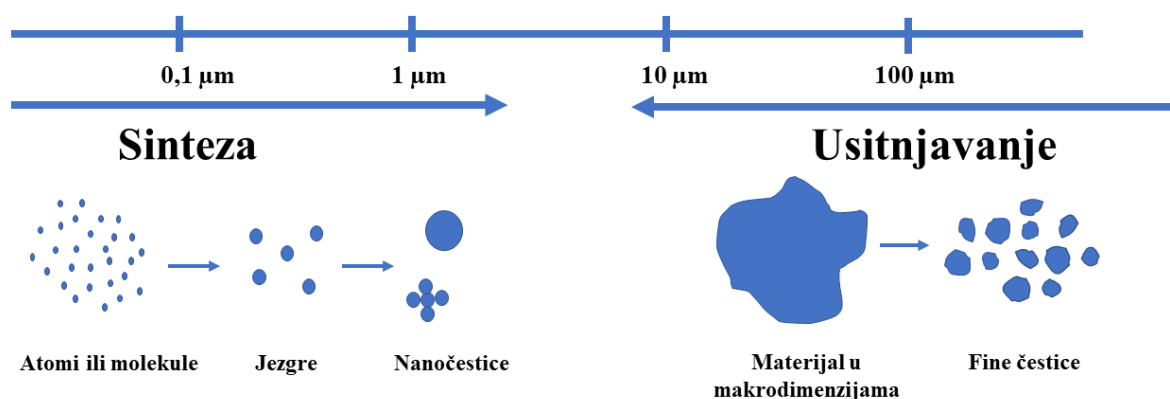
Metode dobivanja koloidnih čestica, kao što su precipitacija, hidrotermalna i solvotermalna sinteza, pokazale su se kao vrlo korisne u sintezi zbog prednosti: otopinsku sintezu moguće je vrlo jednostavno provesti, mogu se sintetizirati velike količine nanočestica i jednostavnije metode ne zahtijevaju zahtjevnu aparaturu.<sup>8,9</sup>

Velik omjer površine i volumena čestica kod koloidnih suspenzija čini termodinamička i kinetička razmatranja nastanka nanokristala složenim.<sup>10,11</sup> Stoga točan mehanizam za kontroliranu sintezu koloida odgovarajućeg oblika nije u potpunosti razjašnjen. Parametri koji utječu na mehanizam rasta nanočestica su termodinamički (temperatura, redukcijski potencijal) i kinetički (koncentracija reaktanta, difuzija, topljivost, brzina reakcije).<sup>12</sup> Postoji nekoliko teorija koje objašnjavaju nastanak nanokristala u otopini, a biti će prikazane u idućem poglavlju.

### 2.2.1. Metode sinteze nanočestica

Dva su pristupa dobivanju materijala koloidnih dimenzija, a to su *top-down* i *bottom-up*<sup>13</sup>, a prikazani su na slici 1. *Top-down* pristup podrazumijeva usitnjavanje materijala. Velike makroskopske čestice pritom se usitnjavaju u koloidnom mlinu ili djelovanjem ultrazvuka. Ovakvim načinom dobivaju se čestice podjednake veličine zbog sklonosti manjih čestica ponovnom ujedinjenju pod utjecajem mehaničkih sila i zahvaljujući privlačnim silama između čestica. Dugotrajnim usitnjavanjem raspodjela veličina čestica doseže ravnotežu. Uža raspodjela veličine nanočestica može se dobiti dodatkom inertnog otapala, čime se smanjuje učestalost kontakata čestica tijekom procesa mljevenja, ili mokrim glodanjem (engl. *wet-milling*) u prisutnosti površinski aktivnih tvari.<sup>13</sup>

Viši stupanj disperzije, tj. čestice s uskom raspodjelom veličine, obično se mogu dobiti kada se koristi *bottom-up* metoda, odnosno sinteza iz otopine ili agregacija malih čestica i nastajanje većih agregata (nakupina). Metoda agregacije podrazumijeva nastanak prezasićene otopine iz koje se željeni materijal taloži u obliku nanočestica. Za to se koriste metode poput zamjene otapala, hlađenje ili kemijske reakcije.

Slika 1. Dva različita pristupa sintezi čestica nano-dimenzija<sup>13</sup>Tablica 1. Prikaz metoda za dobivanje nanočestica<sup>13</sup>

Metode usitnjavanja ( <i>Top-down</i> )	Metode sinteze ( <i>Bottom-up</i> )
<ul style="list-style-type: none"> <li>• mljevenje u sitnije čestice</li> <li>• dispergiranje metala u električnom polju</li> <li>• laserska ablacija</li> <li>• raspršivanje</li> <li>• mučkanje, sonikacija</li> <li>• struganje</li> <li>• priprema emulzija u električnom polju</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• taloženje</li> <li>• redukcija metalnih kompleksa u razrijeđenim otopinama</li> <li>• sol gel metode: hidroliza/kondenzacija</li> <li>• piroliza</li> <li>• sinteza i rast u mikrokalupima</li> <li>• redukcija u plinskoj fazi</li> <li>• kondenzacija</li> </ul>

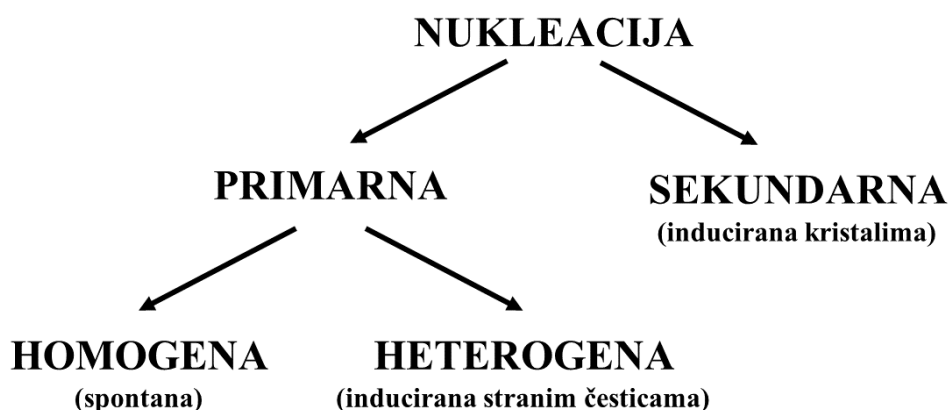
*Top-down* i *bottom-up* metode prikazane su u tablici 1.<sup>13</sup> Jedna od metoda koja se vrlo često koristi u proizvodnji nanočestica je precipitacija.<sup>10,13,14</sup> Nastanak nove faze (nanočestica) tokom precipitacije uključuje dva različita procesa – nukleaciju (formiranje centara kristalizacije) i kristalni rast. Relativne brzine ovih dvaju procesa određuju veličinu sintetiziranih čestica.<sup>15</sup> Brzina rasta čestica ovisi uglavnom o sljedećim čimbenicima: (1) količina dostupnog materijala; (2) viskoznost medija koji kontrolira brzinu difuzije monomera na površinu čestica (3) lakoća kojom se materijal pravilno orijentira i ugrađuje u kristalnu rešetku čestice; (4) adsorpcija nečistoća na površini čestica, koje djeluju kao inhibitori rasta; (5) agregacija čestica. Uska raspodjela veličine čestica dobiva se kada je brzina nukleacije velika, a brzina rasta kristala mala. Početna brzina nukleacije ovisi o stupnju prezasićenja koja se može postići prije

nego što dođe do faznog odvajanja, tako da se koloidne suspenzije najlakše pripremaju kada tvar ima vrlo nisku topljivost.<sup>13</sup>

U idealnim koloidima, čestice su monodisperzne, tj. sferne su i iste veličine, no takav sustav u stvarnosti ne postoji. Većina koloidnih čestica nisu sfere i imaju širok raspon veličine čestica. Monodisperzni sferni koloidi mogu se pripremiti posebnim procedurama, no većina pripremljenih koloida su polidisperzni. Odabirom odgovarajućih uvjeta *bottom-up* precepitacijskih procesa mogu se dobiti čestice željenog oblika i veličine.

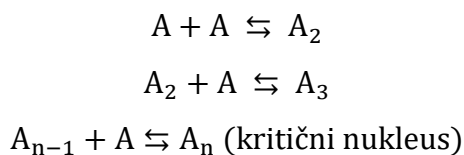
### 2.2.2. Klasična teorija nukleacije

Nukleacija je proces u kojem se nukleus (sjeme) ponaša kao predložak za kristalni rast.<sup>13</sup> Na slici 2. prikazana je Mullinova podjela metoda nukleacije. Primarna nukleacija je proces bez prisustva drugog kristalizirajućeg sredstva. Homogena nukleacija događa se kada se nukleus formira uniformno iz početne faze, dok do heterogene nukleacije dolazi zbog prisustva strukturalnih nečistoća.



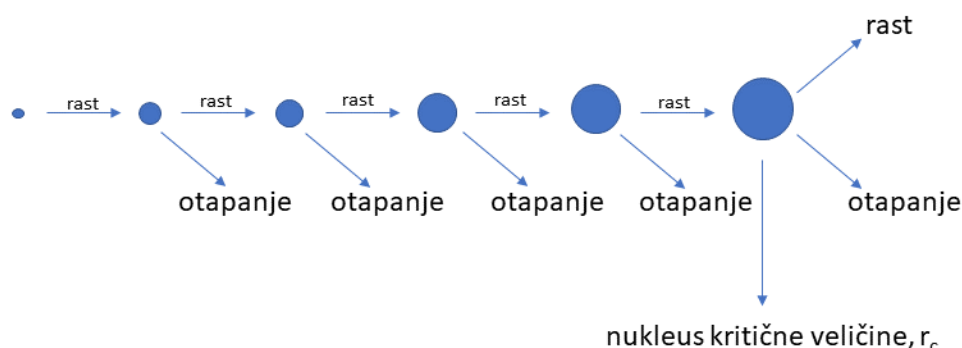
Slika 2. Mullinova podjela metoda nukleacije<sup>15</sup>

Točan način formiranja kristalnih jezgri u homogenoj otopini i dalje nije objašnjen. Da bi došlo do nukleacije molekule (ioni) se moraju povezati, opirati se otapanju, ali moraju biti i pravilno orijentirane u kristalnu ćeliju. Broj molekula koje tvore stabilni kristalni nukleus može varirati od 10 do 100.<sup>13</sup> Stabilan nukleus teško bi nastao istovremenim sudarima potrebnog broja molekula (iona) jer bi to onda bila iznimno rijetka pojava. Vjeruje se da dolazi do niza bimolekularnih reakcija prema shemi:



Daljnji dodatak molekula (iona) na kritičnu jezgru rezultira nukleacijom i posljedičnim rastom kristala. Proces formiranja nukleusa u prezasićenoj otopini vrlo je brz pa često dolazi do nastanka kratkoživućih jezgri, nakupina iona ili molekula koje ne stignu dosegnuti stanje koje dovodi do "zrenja", već se zbog nestabilnosti otopine (slika 3.). Ako nukleus pod posebnim uvjetima prezasićenja naraste preko kritične veličine, postaje stabilan te se zadržava u otopini i na njemu započinje rast. Struktura kritičnog nukleusa nije poznata jer je nukleus premalen za snimanje dostupnim eksperimentalnim tehnikama. Nukleus može izgledati kao vrlo malen kristal savršene strukture ili pak kao difuzno tijelo sastavljeno od solvatiranih molekula i iona s nedefiniranom površinom sastava sličnog sastavu u ostatku otopine.

Kritični nukleusi moraju nastati dovoljno brzo, da bi se promjena faze odvijala konačnom brzinom. Samo nukleusi kritične veličine ili veće imaju šansu rasti u datim uvjetima.<sup>13</sup>



Slika 3. Formiranje nukleusa kritične veličine koje dovodi do kristalizacije

Proces homogene nukleacije može se razmotriti termodinamički.<sup>12</sup> Ukupna Gibbsova energija nanočestica definirana je kao suma površinske Gibbsove energije i Gibbsove energije rasta kristala. Za sfernu česticu radijusa  $r$  i površinske napetosti  $\gamma$ , površinska Gibbsova energija  $\Delta G_s$  i Gibbsova energija rasta kristala  $\Delta G_v$ , daju ukupnu Gibbsovu energiju  $\Delta G$ , jednačba (1). Gibbsova energija rasta kristala,  $\Delta G_v$  ovisi o temperaturi  $T$ , Boltzmannovoj konstanti  $k_B$ , prezasićenosti otopine  $S$ , i molarnom volumenu,  $V_m$ .

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v \quad (1)$$

$\Delta G_v$  je dana jednadžbom (2):

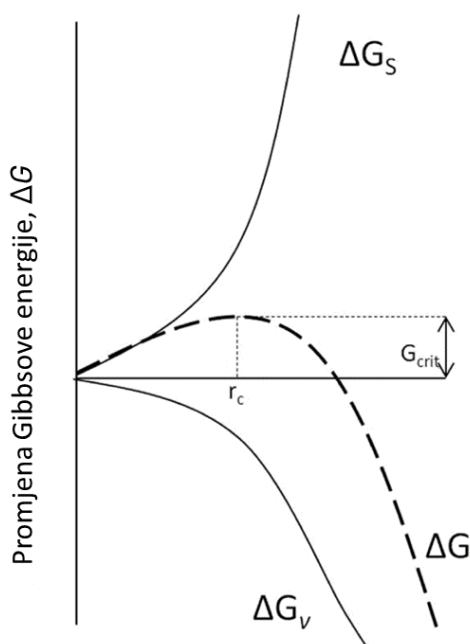
$$\Delta G_v = \frac{-k_B T \ln(S)}{V_m} \quad (2)$$

Kako je površinska Gibbsova energija uvijek pozitivna i Gibbsova energija rasta kristala uvijek negativna, moguće je odrediti maksimum Gibbsove energije koji će nukleus preći pri formiranju stabilnog nukleusa izjednačavanjem  $d\Delta G/dr = 0$ , što daje kritičnu Gibbsovu energiju, jednadžba (3). Kritični radijus dan je u jednadžbi (4):

$$\Delta G_{\text{crit}} = \frac{4}{3}\pi \gamma r_{\text{crit}}^2 = \Delta G_{\text{crit}}^{\text{homo}} \quad (3)$$

$$r_{\text{crit}} = \frac{-2\gamma}{\Delta G_v} = \frac{2\gamma V_m}{k_B T \ln S} \quad (4)$$

Kritični radijus određuje minimalnu veličinu čestice koja može opstati u otopini bez da se otopi. Isto vrijedi i za ukupnu Gibbsovu energiju čestice, gdje je kritična Gibbsova energija ona energija potrebna za opstanak stabilne čestice u otopini, slika 4.



Slika 4. Dijagram Gibbsove energije koji objašnjava nastanak kritične jezgre<sup>12</sup>

Brzina nukleacije,  $dN/dt$ , je promjena broja čestica  $N$  tokom vremena  $t$  i može se opisati jednadžbom sličnoj Arrheniusovoj jednadžbi, gdje je  $A$  predeksponencijalni faktor:

$$\frac{dN}{dt} = A \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{crit}}}{k_B T}\right) \quad (5)$$

Raspisivanjem  $G_{\text{crit}}$  i  $r$  prema jednadžbama (3) i (4) dobije se:

$$\frac{dN}{dt} = A \exp\left(\frac{16\pi\gamma^3 V_m^2}{3k_B^3 T^3 (\ln S)^2}\right) \quad (6)$$

Iz jednadžbe (6), vidljivo je da se mogu varirati tri eksperimentalna parametra: prezasićenje ( $S$ ), temperatura i površinska napetost ( $\gamma$ ).

### 2.2.3. Klasična teorija kristalnog rasta

Kristalizacija je fazni prijelaz u kojem tvar prelazi iz stanja visoke Gibbsove energije u otopljenom stanju u stanje niže Gibbsove energije u kristalnoj rešetci.

Nastankom stabilnih nukleusa, tj. čestica većih od kritične veličine koje su nastale u prezasićenoj otopini, počinje rast u veće kristale. Postoji mnogo mehanizama koji objašnjavaju kristalni rast.<sup>11</sup> Teorija površinske energije (engl. *surface energy theory*) bazira se na pretpostavci da je najvjerojatniji oblik rastućeg kristala onaj koji ima minimalnu površinsku energiju. Difuzijske teorije rasta kristala pretpostavljaju da se materijal stalno taloži na plohi kristala brzinom proporcionalnoj razlici koncentracija između točke taloženja i ostatka otopine. Teorija adsorpcijskog sloja (engl. *adsorption layer theory*) temelji se na Volmerovoj sugestiji da je kristalni rast diskontinuirani proces, koji se događa zbog adsorpcije jednog po jednog sloja na kristalnoj površini.<sup>13</sup>

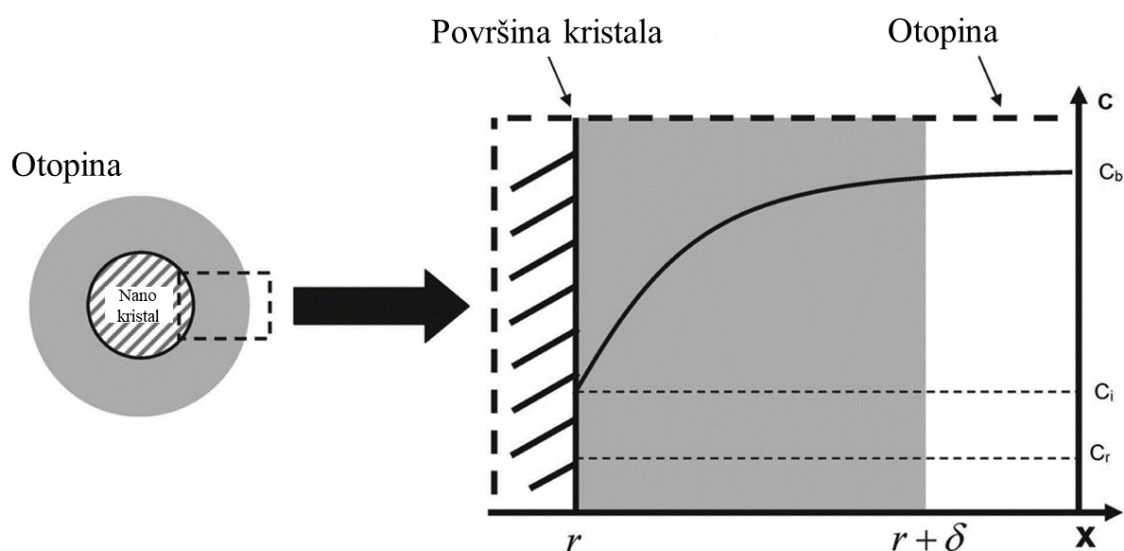
Mnoge eksperimentalne tehnike koriste se kako bi se odredila brzina kristalnog rasta. Tehnike jediničnog kristala,<sup>10</sup> koje se fokusiraju na brzinu rasta jedne plohe, najčešće se koriste za temeljna istraživanja mehanizma rasta. Mjerenja provedena na monodisperznim česticama su korisna za određivanje brzine ukupnog prijenosa mase pod kontroliranim uvjetima i za promatranje rasta ovisnog o veličini ili disperziji. Takve metode mogu dati korisne informacije za dizajn eksperimenta u kojem se mjeri brzina rasta kristala.

Nukleacija se događa tijekom nekog vremena pri čemu je koncentracija monomera konstantna. Kako počinje rast nukleusa tako se smanjuje broj monomera u otopini. Kada koncentracija monomera padne ispod kritične razine (kritična razina prezasićenosti), nukleacija završava. Tada analiza procesa rasta kristala postaje važna za razumijevanje sinteze nanokristala. Općenito je omjer površine i volumena u manjim česticama prilično velik. Kao rezultat velike površine, uočeno je da višak površinske energije postaje važniji u vrlo malim česticama, dakle ne može ga se zanemariti u izračunavanju ukupne energije. Stoga, za otopinu koja nije u

termodinamičkoj ravnoteži, mehanizam koji omogućuje stvaranje većih čestica nastajanjem manjih čestica smanjuje površinsku energiju i stoga igra ključnu ulogu u rastu nanokristala. Koloidna čestica raste uslijed difuzije monomera prema površini nakon čega slijedi vezanje monomera na površinu nanokristala. Rast velikih kristala i istovremeno otapanje malih kristala naziva se Ostwaldovo zrenje. Ovaj proces prvi su opisali Lifshitz i Slyozov, a potom ga je razradio Wagner, pa je poznat i kao teorija LSW-a.

Prema klasičnoj teoriji kristalni rast određuju površinske reakcije i difuzija monomera na površinu. Za opisivanje kristalnog rasta usred difuzije, slika 5., koristi se Fickov prvi zakon, gdje je  $r$  radijus čestica,  $J$  ukupan protok monomera koji prolazi kroz sfernu ravninu s radijusom  $x$ ,  $D$  difuzijski koeficijent i  $c$  koncentracija na udaljenosti  $x$ :

$$J = 4\pi x^2 D \frac{dc}{dx} \quad (7)$$



Slika 5. Shematski prikaz difuzijskog sloja na površini nanokristala (lijevo) i ovisnost koncentracije monomera o udaljenosti  $x$  (desno). Difuzijski sloj prikazan je sivom bojom<sup>12</sup>

Fickov prvi zakon može se koristiti i za nanočestice u otopini gdje je  $\delta$  udaljenost od površine čestice do monomera u otopini,  $c_b$  je koncentracija monomera u otopini,  $c_i$  koncentracija monomera na granici čvrste površine i otopine, i  $c_r$  je topljivost čestica:

$$J = \frac{4\pi Dr(r+\delta)}{\delta} (c_b - c_i) \quad (8)$$

Kako je zbog ustaljenog stanja difuzije otopine  $J$  konstantna, tj. neovisna o  $x$ ,  $c(x)$  se može integrirati u granicama  $(r + \delta)$  i  $r$ , što daje jednadžbu:

$$J = 4\pi Dr(c_b - c_i) \quad (9)$$

Slična jednačba može se zapisati uz pretpostavku da je brzina površinske reakcije neovisna o veličini čestice

$$J = 4\pi r^2 k (c_b - c_r) \quad (10)$$

Gdje je  $k$  konstanta brzine površinske reakcije. Iz jednačbi (11) i (12) vidljiva su dva faktora koji određuju brzinu rasta: difuzija monomera prema površini ili brzina površinske reakcije monomera. Ako je difuzija ograničavajući proces, tada je promjena veličine čestica dana jednačbom (13):

$$\frac{dr}{dt} = \frac{DV_m}{r} (c_b - c_r) \quad (11)$$

Ako je površinska reakcija limitirajući korak, jednačbe (10) i (11) mogu se pojednostaviti:

$$\frac{dr}{dt} = kV_m (c_b - c_r) \quad (12)$$

Kada na rast nanočestica ne utječu ni difuzija ni površinske reakcije, povećanje radijusa čestice može se zapisati:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{Dv(c_b - c_r)}{r + D/k} \quad (13)$$

Za okrugle čestice polumjera  $r$  vrijedit će

$$\ln K_r^\circ = \ln K_\infty^\circ + \frac{2\gamma V_m}{rRT} \quad (14)$$

$K_r^\circ$  i  $K_\infty^\circ$  su standardne konstante ravnoteže otapanja za kugle polumjera  $r$  i  $r = \infty$ ,  $\sigma$  je napetost površine na granici čvrsta tvar/otapalo, a  $V_m$  molarni volumen. Vrijednost  $K_\infty^\circ$  je konstanta ravnoteže otapanja velikih (makro) kristala.<sup>16</sup>

Može se pokazati da topljivost nanočestica ovisi o veličini čestica, pri čemu čestica ima dodatan kemijski potencijal. Tada se za okrugle čestice promjera  $r$  množinska koncentracija  $c_r$  zapisuje kao funkcija od  $r$  gdje je  $V_m$  molarni volumen otopine kristala i  $c_b$  je koncentracija u otopini:

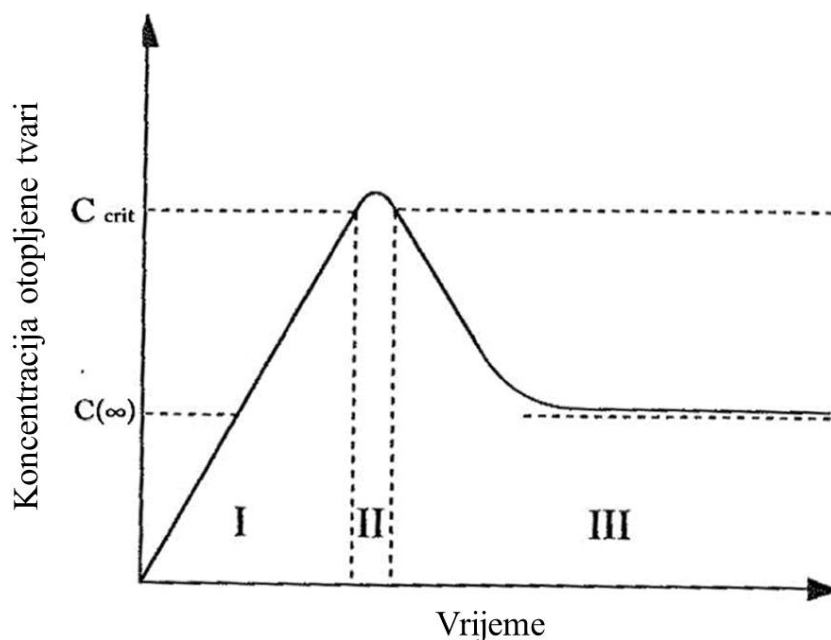
$$c_r = c_b \exp\left(\frac{2\gamma V_m}{rk_B T}\right) \quad (15)$$

Termodinamički pristup rastu kristala, odnosno otapanju kristala bit će prikazana u poglavlju 2.4.1.



#### 2.2.4. Teorije kristalnog rasta

LaMer i suradnici proučavali su nukleaciju i rast koloidnih čestica u sulfatnim solovima<sup>17</sup>, te je pretpostavljen mehanizam nastajanja koloida ili nanokristala u homogenom, prezasićenom mediju. Prema tom mehanizmu pri sintezi čestica treba naglo povećati koncentraciju iznad zasićenosti (I) pri čemu će doći do nukleacije (II), odnosno formiranja velikog broja nukleusa i kratkom periodu vremena. Čestice rastu velikom brzinom te se smanjuje koncentracija ispod nukleacijskog praga što omogućava česticama da dalje rastu (III) brzinom koja je određena najsporijim korakom. Time se razdvajaju procesi nukleacije i rasta u vremenu. LaMerov mehanizam prikazan je na slici 6.



Slika 6. Prikaz LaMer i Dinegarove teorije kao ovisnost koncentracije monomera u vremenu, pri čemu je  $c_{\infty}$  topljivost, a  $c_{crit}$  kritična koncentracija otopljene tvari za nastanak nukleusa

Ostwaldovo zrenje, fenomen kojeg je 1901. opisao Wilhelm Ostwald<sup>18</sup> uz pomoć Gibbs-Thomsonove jednadžbe. U toj jednadžbi bitan je omjer veličine kristala i prezasićenosti otopine. Prema Ostwaldu otopina može biti u stanju ravnoteže jedino kada su u otopini prisutni kristali jednake veličine. U slučaju kada je suspenzija polidisperzna, krupniji kristali će rasti na račun sitnijih čime će se smanjiti površina, a što dovodi do smanjenja slobodne Gibbsove energije u sustavu.

Finke-Watzky mehanizam<sup>12</sup> s dva koraka je proces u kojem se nukleacija i rast odvijaju istovremeno. Prva je spora kontinuirana nukleacija, a druga autokatalitički rast na površini koji nije kontroliran difuzijom.

### 2.2.5. Kinetika kristalnog rasta

Tijekom nastajanja nukleusa u sustavu neće doći do veće promjene koncentracije, s obzirom na malu veličinu čestica. Tek kada nukleusi počnu rasti dolazi do znatnije promjene koncentracije. Taj proces može se zamisliti kao konstantno dodavanje novih slojeva na površini nukleusa, tj. kristala. Stoga se brzina kojom kristal raste može izraziti kao:

1. Prirast površine rastućeg kristala po jedinici vremena
2. Prirast mase,  $R_g$  [ $\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ] koji predstavlja ukupnu masu izdvojene tvari,  $m$  po jedinici kristalne površine,  $A$  u jedinici vremena,  $t$ :

$$R_g = \frac{1}{A} \frac{dm}{dt} \quad (16)$$

3. Brzina linearnog rasta,  $G$ , koji predstavlja promjenu karakteristične dimenzije rastućeg kristala,  $L$ , u jedinici vremena,  $t$ :

$$G = \frac{dL}{dt} \quad (17)$$

Rast kristala može se događati kroz nekoliko elementarnih procesa:

- difuzija hidratiziranih iona kroz difuzijski (Gouy-Chapmanov) sloj,
- difuzija hidratiziranih iona kroz adsorpcijski (Sternov) sloj,
- površinska difuzija hidratiziranih iona,
- djelomična ili potpuna dehidracija iona,
- ugradnja iona u kristalnu rešetku,
- difuzija molekula vode u suprotnom smjeru kroz adsorpcijski (Sternov) sloj te
- difuzija molekula vode u suprotnom smjeru kroz granični difuzijski (Helmholtzov) sloj.<sup>13</sup>

Svi se navedeni procesi u otopinama ionskih tvari mogu odvijati istovremeno, no može doći do usporavanja nekog od procesa, kao što su prijenos-iona/molekula do graničnog sloja te ugradnja u kristalnu rešetku. Stoga su Berthouda i Valetton predložili difuzijsko-integracijsku teoriju za opis rasta kristala.<sup>13</sup>

Prema toj teoriji prijenos iona/molekula iz otopine opisuje se izrazom:

$$\frac{dm}{dt} = k_d A_c (c - c_i) \quad (18)$$

Gdje je  $k_d$  koeficijent prijelaza tvari, a  $c - c_i$  je razlika koncentracija u otopini i na granici adsorpcijskog sloja.

Ugradnja iona/molekula u kristalnu rešetku opisuje se izrazom:

$$\frac{dm}{dt} = k_r A_c (c_i - c^*) \quad (19)$$

Gdje je  $k_r$  konstanta brzine ugradnje, a  $c_i - c^*$  razlika koncentracija iona/molekula na granici adsorpcijskog sloja i koncentracije iona/molekula u otopini.

Smanjenje koncentracije iona/molekula kroz difuzijski i adsorpcijski sloj prikazuje se kao linearan, no u praksi to najčešće nije slučaj. Kako je nemoguće odrediti koncentraciju  $c_i$  na granici ta dva sloja spomenuta vrijednost zamjenjuje se ukupnom razlikom,  $c - c^*$ , uz pretpostavku da su svi ioni koji su prošli kroz adsorpcijski sloj došli do površine kristala. Pri tome je  $c^*$  koncentracija kristalizirajuće tvari u zasićenoj otopini. Stoga se jednadžba koja opisuje rast kristala može napisati i kao:

$$\frac{dm}{dt} = k_g A_c (c - c^*)^g \quad (20)$$

Gdje je  $g$  red ukupnog rasta kristala, a  $k_g$  koeficijent ukupnog rasta kristala:

$$\frac{1}{k_g} = \frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_r} \quad (21)$$

Oba procesa utječu na proces rasta kristala. Kako je ukupna brzina rasta kristala kontrolirana brzinom najsporijeg stupnja, razlikuju se proces kontroliran prijenosom iona iz otopine do površine kristala te proces kontroliran reakcijama na površini kristala.

## 2.3. Površinska svojstva minerala

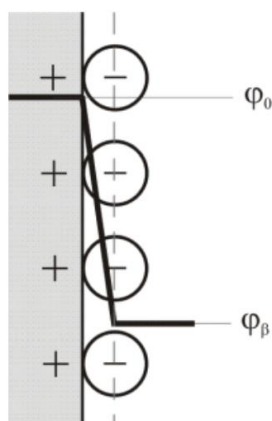
### 2.3.1. Modeli električnog međupovršinskog sloja

Nejednolika raspodjela iona u međupovršinskom sloju dovodi do nabijanja površine koloidnih čestica. Električni međupovršinski sloj (engl. *electrical interfacial layer*, EIL) dio je elektrolitne otopine koji se nalazi u direktnom kontaktu s nabijenom površinom. Elektrostatske sile privlače ione iz elektrolitne otopine za površinu, a osim njih djeluju i interakcije kao što su vodikova veza i van der Waalsova interakcija čime dolazi do akumulacije naboja u međupovršinskom sloju i nastankom elektrostatskog potencijala.

Kako bi se opisao međupovršinski sloj na granici metalni oksid-elektrolit kroz povijest je predložen niz modela. Helmholtzov model, slika 7., nastao je krajem 19. stoljeća, a u njemu je međupovršinski sloj definiran kao nabijeni površinski sloj uz koji se u otopini nalazi sloj protuiona, tj. suprotno nabijenih iona.<sup>16</sup> Sastoji se od dva dijela – unutarnji dio je nabijena

površina ili adsorbirani ioni, a vanjski dio je sloj protuiona. Prema ovom modelu razlikuju se dvije plohe – površina metala i ploha u kojoj su smješteni centri asociranih protuiona. Odnos potencijala i gustoće naboja dan je jednadžbom:

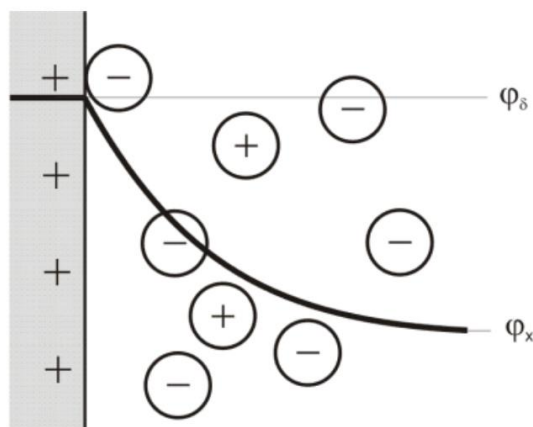
$$\rho_x = \rho_0 - \frac{\sigma x}{\varepsilon} \quad (22)$$



Slika 7. Helmolzov model električnog međupovršinskog sloja na granici faza metal/elektrolit<sup>16</sup>

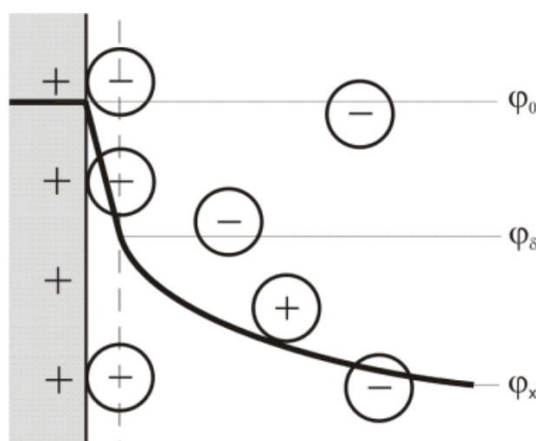
Gouy-Chapmanovim modelom<sup>16</sup> pokušalo se ukloniti neke nedostatke Helmholtzovog modela pretpostavkom da se protuioni ne nalaze uz površinu materija u obliku monoionskog sloja već su raspršeni u difuznom sloju na različitim udaljenostima od površine. Početak difuznog sloja karakterizira d-ploha potencijala  $\rho_d$ . Prema ovom modelu, ioni su statistički raspodijeljeni u otopinu i termičko gibanje i elektrostatske sile između iona i nabijene površine određuju njihovu raspodjelu, prikazano na slici 8. Debljina međusloja nije točno definirana i difuzni sloj odgovara debljini ionske atmosfere. Potencijal na početku difuznog sloja povezan je sa površinskom gustoćom naboja:

$$\rho_d = \frac{2RT}{F} \operatorname{arsinh} \frac{\sigma_d}{\sqrt{8RT\varepsilon l_c}} \quad (23)$$



Slika 8. Gouy-Chapman model električnog međupovršinskog sloja na granici faza metal/elektrolit<sup>16</sup>

Sternov model<sup>16</sup>, u odnosu na Gouy-Chapmanov, uvodi još jedan dodatan sloj – adsorpcijski. To je sloj iona asociranih uz samu površinu koji svojim nabojem tek djelomično kompenziraju naboj površine. Dvije pretpostavke ključne su za ovaj model: (1) ioni imaju konačne dimenzije te središte iona ne može biti na površini, već postoji neka najmanja udaljenost iona od površine koja odgovara efektivnom radijusu iona; (2) postoji djelovanje adsorpcijskih i elektrostatskih sila kojim je dio protuiona privučen na površinu i adsorbira se na aktivna mjesta. Sternov model je kombinacija Helmholtzovog i Gouy-Chapmanovog modela električnog međupovršinskog sloja, slika 9. Ovisnost potencijala o udaljenosti ovisi o dijelu međusloja pa je tako u kompaktnom dijelu linearna, a u difuznom djelu potencijal opada kontinuirano i nelinearno, s povećanjem udaljenosti protuiona od površine. Ovo je danas najčešće korišten model za opis strukture električnog međupovršinskog sloja.

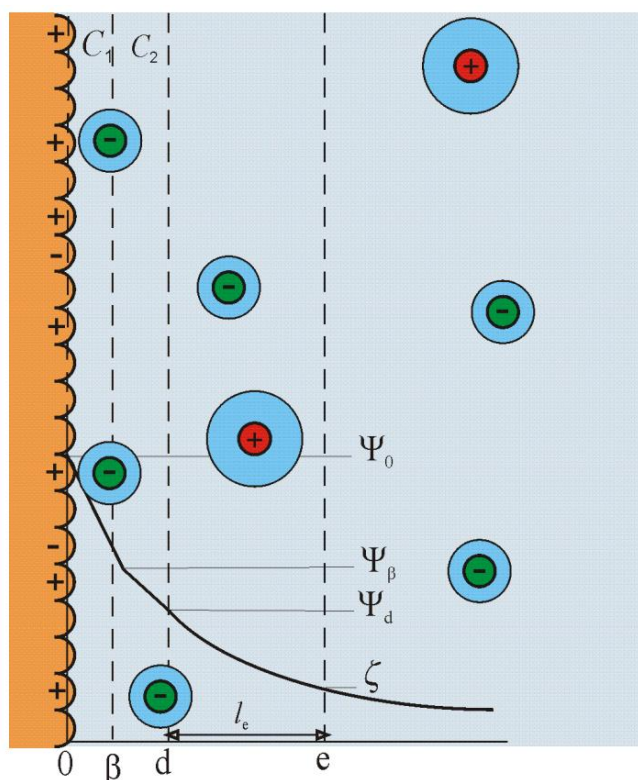


Slika 9. Gouy-Chapman-Sternov model električnog međupovršinskog sloja na granici faza metal/elektrolit

U općem modelu električnog međupovršinskog sloja, odnosno modelu trosloja koji je izveden iz Gouy-Chapman-Sternov modela (GSC) definirane su tri plohe:

- 0-ploha koju čine naboji nastali interakcijom s potencijal-odredbenim ionima; odgovarajući potencijal je  $\varphi_0$ , a površinska gustoća naboja  $\sigma_0$ ;
- $\beta$ -ploha koju čine asocirani protuioni; odgovarajući potencijal je  $\varphi_\beta$ , a površinska gustoća naboja  $\sigma_\beta$ ;
- d-ploha koja predstavlja početak difuznog sloja; odgovarajući potencijal je  $\varphi_d$ , a površinska gustoća naboja  $\sigma_d$ ;
- s-ploha (elektrokinetička ploha) koja se nalazi na nekoj nedefiniranoj udaljenosti od početka difuznog sloja; odgovarajući potencijal je elektrokinetički potencijal  $\zeta$ .

Elektrokinetička klizna ploha čini granicu između pokretnog i stacionarnog dijela difuznog sloja. Prilikom gibanja nabijenih čestica dio se otopine giba zajedno sa česticom, dok ostatak otopine miruje. Elektrokinetički  $\zeta$ -potencijal predstavlja otpor kidanju nabijenih slojeva oko čestice i ima karakterističnu vrijednost za neki sustav. Model trosloja prikazan je na slici 10.



Slika 10. Shematski prikaz električnog međupovršinskog sloja prema modelu električnog trosloja<sup>16</sup>

### 2.3.2. Električna neutralnost površine

Elektroneutralnost površine opisana je s tri veličine: točkom nul-naboja, izoelektričnom točkom i točkom nul-površinskog potencijala. Kada sva ta tri električna svojstva površine teže k nuli postignuta je elektroneutralnost površine i ona se opisuje jednačom:

$$\sigma_0 + \sigma_\beta + \sigma_d = 0 \quad (24)$$

Točka nul-naboja (engl. *point of zero charge*, pzc) definirana je kao stanje površine pri kojem je površinska gustoća naboja na 0-plohi jednaka nuli. Naboj na 0-plohi okarakteriziran je aktivitetom potencijal odredbenih iona. Za određivanje točke nul-naboja koriste se potenciometrijska kiselinsko-bazna titracija ili potenciomaterijska masena titracija.

Izoelektrična točka (engl. *isoelectric point*, i.e.p.) definirana je kao stanje površine kod kojeg su elektrokinetički potencijal te potencijal difuznog sloja jednaki nuli, a ukupna površinska gustoća naboja također je jednaka nuli. Ona se određuje elektroforezom ili akustoforezom te mjerenjem elektrokinetičkog potencijala strujanja.

Točka površinskog nul-potencijala (engl. *point of zero potential*, p.z.p.) definirana je stanjem površine kod kojeg je potencijal na 0-plohi jednak nuli. Okarakterizirana je aktivitetom potencijal odredbenih iona.

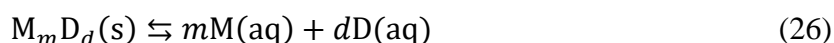
U slučaju kada nema specifične adsorpcije iona, a asocijacija protuiona je simetrična ili zanemariva, svi među površinski potencijali jednaki su nuli kao i sve površinske gustoće naboja. Točke elektroneutralnosti podudaraju se i definira se jedna točka elektroneutralnosti<sup>20</sup> kao:

$$\text{pH}_{\text{eln}} = \text{pH}_{\text{pzc}} = \text{pH}_{\text{iep}} = \text{pH}_{\text{pzp}} \quad (25)$$

## 2.4. Otapanje kristala

### 2.4.1. Termodinamički pristup

Otapanje čvrstih tvari u otopini ima široku primjenu u oceanografiji, kristalografiji, metalurgiji, keramici i tehnologiji desalinizacije, kao i u brojnim biološkim i okolišnim precipitacijskim procesima.<sup>21,22</sup> To je proces pri kojem dolazi do prelaska ionskih vrsta iz kristalne strukture u otopinu. Otapanje kristala  $M_mD_d$  može se prikazati jednačom:



gdje su M i D ioni naboja  $z_M$  i  $z_D$  ( $M = M^{z_M}$ ;  $D = D^{z_D}$ ).

Ova ravnoteža se, pri standardnom tlaku i temperaturi, može opisati standardnom reakcijskom Gibbsovom energijom:

$$\Delta_r G^o = -RT \ln K^o \quad (27)$$

Ili standardnom konstantom ravnoteže otapanja kristalica

$$K^o = \frac{a_M^m a_D^d}{a_{M_m D_d}} = \left( \frac{\gamma_M c_M}{c^o} \right)^m \left( \frac{\gamma_D c_D}{c^o} \right)^d \approx \left( \frac{c_M}{c^o} \right)^m \left( \frac{c_D}{c^o} \right)^d = m^m d^d \left( \frac{[M_m D_d]_{eq}}{c^o} \right)^{|m+d|} \quad (28)$$

Gdje su  $c$  množinske koncentracije otopljenih tvari,  $a$  aktiviteti otopljenih tvari i  $\gamma$  koeficijenti aktiviteta otopljenih iona.  $c^o$  je standardna vrijednost koncentracije i ona iznosi  $1 \text{ mol dm}^{-3}$ . Koncentracija zasićene otopine odnosno topljivost soli,  $M_m D_d$  je  $[M_m D_d]_{eq}$ .<sup>16</sup>

Otapanjem soli kristalica se smanjuje. Obrnuto, izlučivanje čvrste tvari i kapljevine povećava čestice. Posljedično se mijenja i (međupovršina na granici faza kristal/otopina. Zbog povezanosti povećanja međupovršine s radom, funkcija  $\Delta_r G^o$  može se razdvojiti na dva dijela:  $\Delta_r G_s$  koji predstavlja rad povezan s promjenom međupovršine i  $\Delta_r G_\infty^o$  koji ne ovisi o promjeni međupovršine:

$$\Delta_r G^o = \Delta_r G_\infty^o + \Delta_r G_s \quad (29)$$

Površinski rad je povezan s promjenom površine:

$$\Delta_r G_s = \sigma \frac{dA_s}{d\xi} = -\sigma \frac{dA_s}{dn} \quad (30)$$

Gdje je  $\sigma$  (međupovršinska napetost,  $A_s$  površina,  $\xi$  doseg reakcije, a  $n$  množina  $M_m D_d$ . Promjena dosega u reakciji (26) povezana je s promjenama množine kristala  $M_m D_d$ , prema

$$d\xi = -dn(M_m D_d(s)) \quad (31)$$

Iz jednadžbi (29) i (30) slijedi:

$$\Delta_r G^o = \Delta_r G_\infty^o + \sigma \frac{dA_s}{d\xi} = \Delta_r G_\infty^o - \sigma \frac{dA_s}{dn} \quad (32)$$

Pretpostavlja se da je vrijednost (međupovršinske napetosti stalna, tj. da se ne mijenja s promjenom veličine čestice. Ako je vrijednost  $dA_s/dn$  stalna, odnosno neovisna o veličini čestica, vrijednosti  $\Delta_r G$  i  $K$  (odnosno topljivost  $M_m D_d$ ) također su stalne. U protivnom veličine, koje opisuju ravnotežno stanje ovisit će o veličini čestica.

Topljivost, odnosno konstanta ravnoteže reakcije otapanja ovisi o promjeni površine čvrste faze s dosegom reakcije, odnosno s promjenom množine jedinki u čvrstoj fazi ( $dA_s/dn$ ). Vrijednost  $dA_s/dn$  nije stalna za rast u svim smjerovima, već je veća što je čestica manja.<sup>16</sup>

Za okrugle čestice standardna konstanta otapanja čestica polumjera  $r$  je:

$$\ln K_r^o = \frac{-\Delta_r G_\infty^o}{RT} + \frac{\sigma}{RT} \frac{dA_s}{dn} \quad (33)$$

Za  $r \rightarrow \infty$  beskonačno, standardna je konstanta ravnoteže otapanja velikih (makro)kristala



$$\ln K_{\infty}^o = \frac{-\Delta_r G_{\infty}^o}{RT} \quad (34)$$

Za okrugle čestice promjera  $r$  vrijedit će:

$$\ln K_r^o = \ln K_{\infty}^o + \frac{2\sigma V_m}{rRT} \quad (35)$$

$K_r^o$  i  $K_{\infty}^o$  su standardne konstante ravnoteže otapanja za kugle polumjera  $r$  i  $r \rightarrow \infty$ , o je napetost površine, a  $V_m$  molarni volumen. Vrijednost  $K_{\infty}^o$  je konstanta ravnoteže otapanja velikih (makro)kristala.

Topljivost soli  $M_m D_d$ , odnosno njena ravnotežna koncentracija  $[M_m D_d]_{eq}$  je prema jednadžbama (28) i (35):

$$[M_m D_d]_{eq,r} = [M_m D_d]_{eq,\infty} \exp \frac{2\gamma V_m}{rRT(m+d)} \quad (36)$$

Gdje je  $[M_m D_d]_{eq,r}$  topljivost kristalića  $M_m D_d$  polumjera  $r$ , a  $[M_m D_d]_{eq,\infty}$  topljivost velikih (makro) kristala.<sup>16</sup>

#### 2.4.2. Kinetički pristup otapanju soli

Otapanje soli je reverzibilna ravnotežna reakcija:



koja se odvija u dva uzastopna koraka: korak solvatacije i korak prijenosa tvari u ostatak otopine izvan difuzijskog sloja. U prvom koraku dolazi do narušavanja kristalne strukture i solvatacije. U doticaju čvrste površine netopljive tvari s vodenom otopinom elektrolita pucaju veze na površini kristala i dolazi do akumulacije iona u površinskom sloju, odnosno stvara se električni dvosloj (engl. *electrical double layer*, EDL). Drugi je korak prijenosa tvari, odnosno prelazak oslobođenih iona sa površine čvrste tvari do ostatka otopine kroz difuzijski sloj. Električno nabijena površina čvrste tvari privlači i odbija disocirane ione, koji su okruženi molekulama otapala. Zbog koncentracijskog gradijenta, ioni difundiraju od površine prema otopini ili u suprotnom smjeru. Ioni se direktno vežu na površinu i tvore novi atomski sloj ili se nalaze negdje u području oko površine i pridonose ukupnom naboju električnog dvosloja. Korak solvatacije i korak prijenosa tvari ne odvijaju se istim mehanizmom za svaku tvar/sol i mogu biti složeni mehanizmi koji uključuju više koraka. Bilo koji od ta dva koraka može određivati brzinu otapanja soli.<sup>22</sup>

Za opisivanje kinetike otapanja soli potrebno je znati koji korak određuje brzinu otapanja - difuzija ili površinske reakcije. Kemijski model pretpostavlja da površinske reakcije uglavnom određuju brzinu otapanja, dok difuzijski model naglašava da je transport reaktanata ili

produkata uz površinu korak koji određuje brzinu reakcije. U nekim slučajevima, oba modela dobro opisuju otapanje neke soli i nije moguće odrediti točan utjecaj pojedinog modela na brzinu reakcije. Otapanje soli ovisi o pH i ionskoj jakosti otopine, dimenziji i obliku kristala, te kemijskim svojstvima otopljenog tvari i otapala.

Istraživanja kinetike otapanja provode se na teško topljivim solima jer je proces otapanja soli za lako topljive soli relativno brz. Arthur A. Noyes i Willis R. Withney provedu su prva istraživanja kinetike otapanja na otapanju benzojeve kiseline i olovova(II) klorida u vodi te su predložili općeniti model brzine otapanja soli.<sup>23</sup> Noyes-Withneyeva jednadžba najjednostavnija je jednadžba za opisivanje kinetike otapanja soli, no ona ne pretpostavlja mehanizam otapanja. Noyes-Withneyev model pretpostavlja da se otapanje događa jednostavnim procesom difuzije. Pritom je cilindar tijekom rotacije jednoliko okružen infinitezimalno tankim slojem zasićene otopine, koja se tijekom pokusa miješa s ostatkom otopine. Uz ovu pretpostavku brzina otapanja čvrste tvari opisana je jednadžbom:

$$\frac{dc}{dt} = k(c_z - c) \quad (38)$$

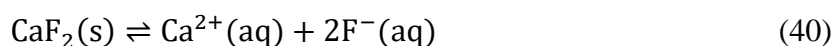
$k$  je empirijski određena konstanta brzine otapanja,  $c$  je množinska koncentracija otopljenog spoja u nekom vremenu,  $t$  je vrijeme, a  $c_z$  je množinska koncentracija zasićene otopine tog spoja, odnosno topljivost tog spoja. Iz jednadžbe (38) dobiva se integrirani izraz brzine otapanja čvrste tvari:

$$\ln \frac{c_z}{c_z - c} = kt \quad (39)$$

Ova jednadžba opisuje brzinu otapanja čvrste tvari kao reakciju prvog reda s obzirom na koncentraciju otopljenog spoja u otopini. Ukupna brzina otapanja često se opisuje jednom jednadžbom koja opisuje cijeli proces. Ako je proces kontroliran difuzijom, tada je brzina otapanja linearna funkcija koja ovisi o koncentraciji vrsta u otopini.

#### 2.4.3. Otapanje nanočestica kalcijeva fluorida

Kada je površina kristala kalcijeva fluorida u kontaktu s vodom počinje otapanje kojim se otpuštaju kalcijevi i fluoridni ioni. Općenita jednadžba otapanja kalcijeva fluorida glasi:



U vodenoj otopini elektrolita površina fluorita postaje prekrivena molekulama vode i odvija se hidratacija. Kristal fluorita se otapa sve dok se ne postigne ravnotežna koncentracija (15 mg fluorita u 1 L vode) pri 25 °C i 1 atm.<sup>20,24</sup> Topljinost fluorita ovisi o temperaturi, ali i o sastavu

vodene faze tj. pH i prisutnosti određenog elektrolita. Tijekom otapanja, površina čestica je u kontaktu s vodenom otopinom elektrolita i unutar međupovršinskog sloja odvija se nekoliko reakcija i procesa. Dok na površini postoje električno nabijene skupine, ioni i molekule vode raspoređeni su između međupovršinskog sloja i ostatka otopine kako bi se stvorio EDL.

Klačić i suradnici istražili su kinetiku otapanja (111) kristalografske plohe i čestica kalcijeva fluorida. Istražena je ovisnost brzine otapanja o pH mjerenjem koncentracije fluoridnih i kalcijevih iona uz pomoć fluoridne te kalcijeve ionoselektivne elektrode. Pretpostavljen mehanizam sadrži nekoliko elementarnih reakcija te prema njemu  $H^+$  ioni imaju velik utjecaj na otapanje kalcijeva fluorida.<sup>19</sup> Brzina reakcije  $r_{\text{dis}}$  dana je jednadžbom:

$$r_{\text{dis}} = \frac{Vdc(F^-)}{\nu(F^-)Adt} \quad (41)$$

gdje je  $V$  volumen otopine,  $c(F^-)$  izmjerena koncentracija fluoridnih iona u otopini,  $\nu(F^-)$  stehiometrijski koeficijent fluoridnih iona,  $A$  površina čestica i  $t$  vrijeme. Ovisnost brzine otapanja o pH, prema pretpostavljenom mehanizmu, dana je jednadžbom:

$$\log\left(\frac{r_{\text{dis}}}{\text{molm}^{-2}\text{s}^{-1}}\right) = \log\left(\frac{k_{\text{dis}}}{\text{mol}^{2/3}\text{m}^{-2}\text{dms}^{-1}}\right) + \frac{1}{3}\log\left(\frac{c(H^+)}{\text{mol dm}^{-3}}\right) \quad (42)$$

iz čega je izračunata konstanta brzine otapanja kalcijeva fluorida  $k_{\text{dis}} = 9 \times 10^{-6} \text{ mol}^{2/3} \text{ dm m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  i red reakcije s obzirom na  $H^+$  ione 0,37.<sup>20</sup>

## § 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Materijali

Tokom izvedbe ovog diplomskog rada korištene su sljedeće kemikalije:

- natrijev klorid NaCl, *p.a.* (Fluka)
- natrijev hidroksid, NaOH, *p.a.* (Sigma-Aldrich)
- klorovodična kiselina, HCl, *p.a.* (VWR Chemicals)
- kalcijev klorid dihidrat, CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, *p.a.* (Sigma-Aldrich)
- natrijev fluorid, NaF, *p.a.* (Sigma-Aldrich)
- amonijev fluorid, *p.a.* (Fluka)
- nanočestice kalcijeva fluorida, (Nanoshel)
- ETH 129, *Calcium ionophore II*, (Sigma-Aldrich)
- kalijev tetrakis(4-klorfenil)borat, KTCPB, 98,0 % (Sigma-Aldrich)
- 2-nitrofenil oktil eter, o-NPOE, 99,0 % (Sigma-Aldrich)
- poli(vinil-klorid), PVC, *p.a.* (Sigma-Aldrich)
- dinatrijeva sol etilendiamintetraoctene kiseline, Na<sub>2</sub>EDTA, *p.a.* (Fluka)
- standardni puferi pH = 4,0; pH = 7,0; pH = 10,0 (Gram-Mol)
- destilirana voda
- deionizirana voda

Tokom izvedbe ovog diplomskog rada korištene su sljedeće elektrode:

- kombinirana elektroda, 3 mol dm<sup>-3</sup> KCl (Metrohm)
- kalcijeva ionski selektivna elektroda sa pripremljenom membranom
- fluoridna ionski selektivna elektroda, Orion 9409BN (Thermo Scientific)

Tokom izvedbe ovog diplomskog rada korišteni su sljedeći instrumenti:

- analitička vaga, XS 205 DU/A (Mettler Toledo)
- pH – metar, 826 (Metrohm)
- magnetska miješalica, 728 (Metrohm)
- termostat, F12 (Julabo)
- staklena reakcijska ćelija s dvostrukom stjenkom i poklopcem (V = 300 mL)

- staklena reakcijska ćelija s dvostrukom stjenkom i poklopcem ( $V = 50 \text{ mL}$ )
- uređaj za određivanje hidrodinamičkog promjera i elektroforetske mobilnosti čestica metodom dinamičkog raspršenja svjetlosti (Brookhaven Instruments Corporation)
- uređaj za statičko raspršenje svjetlosti Mastersizer 3000 (Malvern Panalytical)
- ultrazvučna kupelj, 220 (Branson)
- centrifuga, Centric 250 (Tehtnic)
- različiti kablovi
- različiti analitički pribor (automatske mikropipete, odmjerne tikvice, pipete, itd.)

## 3.2. Metode

### 3.2.1. Mjerenje pH

Kombinirana elektroda prije korištenja čuvana je u otopini KCl ( $c = 2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ), a prije baždarenja isprana je deioniziranom vodom. Za baždarenje kombinirane elektrode korišteni su standardni puferi (pH = 4; pH = 7 i pH = 10). Kombinirana elektroda spojena je na pH-metar, uronjena u pufer i očitana je vrijednost elektromotivnosti. Očitanim vrijednostima elektromotivnosti pripisane su odgovarajuće pH-vrijednosti te su na taj način dobiveni baždarni dijagrami. Nakon baždarenja pH vrijednosti izračunate su iz izmjerenih elektromotivnosti mjerenih u uzorcima.

### 3.2.2. Izrada kalcijeve ionski selektivne elektrode

Izrada kalcijeve ionski selektivne elektrode sastoji se od dva dijela – izrade membrane i pripreve unutrašnjeg elektrolita.

Membrana je pripremljena tako da je u 3 mL svježe predestiliranog tetrahidrofurana (THF) otopljeno 91,84 mg poli(vinil-klorida) (PVC) u odmjernoj tikvici od 10 mL te je tikvica stavljena u hladnjak na 24 sata. Zatim je dodano 2,80 mg ETH 129, 1,68 mg kalijeva tetrakis(4-klorfenil) borata (KTCBPB) i 176,62  $\mu\text{L}$  2-nitrofenil oktil eter (o-NPOE). Smjesa je naglo miješana 15 minuta te je homogenizirana ultrazvučnom kupelji još 15 minuta. Stakleni prsten promjera 3 cm postavljen je na staklenu podlogu, koja je prethodno poravnata uz pomoć sprave za utvrđivanje vodoravnosti površina (libele) i u njega je prelivena dobivena homogena smjesa. Smjesa je ostavljena u digestoru kako bi ishlapio THF. Nakon dva dana membrana je pažljivo

izvađena iz prstena te je postavljena na plastičnu podlogu. Odvojen je komadić membrane za elektrodu promjera 11 mm, koji je ugrađen u elektrodu.

Unutrašnji elektrolit pripremljen je otapanjem 36,75 mg  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  i 465,32 mg dinatrijeve soli etilendiamintetraoctene kiseline  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  (prethodno osušen 2 h na  $80\text{ }^\circ\text{C}$ ) u 15 mL deionizirane vode u odmjerne tikvici od 25 mL. U tikvicu je dodano još 1,5 mL otopine  $\text{NaOH}$  ( $c = 1\text{ mol dm}^{-3}$ ) te je otopina nadopunjena deioniziranom vodom do oznake. Zatim je prelivena u staklenu bočicu od 30 mL te je dodatkom otopine  $\text{NaOH}$  ( $c = 0,1\text{ mol dm}^{-3}$ ) podešen pH na 8,5. Vrijednost pH je izmjerena kombiniranom elektrodom koja je prethodno baždarena trima standardnim puferima. Oko 1,5 mL tako pripremljene otopine preliveno je u spremnik elektrode, a ostatak je sačuvan.

Otopina za kondicioniranje je pripremljena otapanjem kalcijeva klorida u deioniziranoj vodi tako da je množinska koncentracija  $\text{CaCl}_2$   $c = 1 \times 10^{-3}\text{ mol dm}^{-3}$  te se u njoj elektroda čuva 2 do 3 dana, a nakon toga se čuva u otopini unutrašnjeg elektrolita.

### 3.2.3. Baždarenje kalcijeve ionski selektivne elektrode

Prije baždarenja kalcijeva ionselektivna elektroda čuvana je barem 24 sata u otopini  $\text{CaCl}_2$  ( $c = 1 \times 10^{-3}\text{ mol dm}^{-3}$ ). Neposredno prije baždarenja elektroda je dobro isprana deioniziranom vodom, a baždarena je uz miješanje reakcijske smjese.

Pripremljeno je 10 mL ishodne otopine  $\text{CaCl}_2$  ( $c = 1 \times 10^{-3}\text{ mol dm}^{-3}$ ), iz koje je mikropipetom otpipetirano 10  $\mu\text{L}$  i u odmjerenoj tikvici od 100 mL razrijeđeno deioniziranom vodom kako bi dobili otopinu  $\text{CaCl}_2$  koncentracije  $c = 1 \times 10^{-7}\text{ mol dm}^{-3}$ . Zatim je pripremljeno i 10 mL otopine  $\text{NaCl}$  množinske koncentracije  $c = 1,00\text{ mol dm}^{-3}$ . U reakcijsku ćeliju termostatiranu na  $25\text{ }^\circ\text{C}$  otpipetirano je 25 mL pripremljene otopine  $\text{CaCl}_2$  ( $c = 1 \times 10^{-7}\text{ mol dm}^{-3}$ ) i 25  $\mu\text{L}$  otopine  $\text{NaCl}$ . Kombinirana elektroda baždarena je trima standardnim puferima ( $\text{pH} = 4,0$ ;  $\text{pH} = 7,0$  i  $\text{pH} = 10,0$ ) pri  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , a zatim je zajedno s kalcijevom ISE uronjena u reakcijsku smjesu, kojoj je dodatkom otopine  $\text{HCl}$  ( $c = 0,1\text{ mol dm}^{-3}$ ) podešen pH sustava na približno 5,0.

Magnetska miješalica ugođena je na brzinu između 500-600 okretaja u minuti. Nakon stabilizacije signala ( $< 0,05\text{ mV/min}$ ) očitana je vrijednost elektromotivnosti članka sačinjenog od kalcijeve ISE i kombinirane elektrode stabilizirao. Zatim je isključena magnetska miješalica i kada se signal stabilizirao ponovo je očitana vrijednost elektromotivnosti. Dodacima prethodno pripremljene otopine  $\text{CaCl}_2$  ( $c = 1 \times 10^{-3}\text{ mol dm}^{-3}$ ) podešena je koncentracija  $\text{Ca}^{2+}$  u otopini, a nakon svakog dodatka očitane su vrijednosti elektromotivnosti članka. U slučaju da

je došlo do smanjenja pH vrijednosti, odnosno do odstupanja od  $5,0 \pm 0,1$ , dodan je mali volumen otopine NaOH ( $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ). Iz ovisnosti negativnih logaritama koncentracija  $\text{Ca}^{2+}$  iona u reakcijskoj smjesi ( $p[\text{Ca}]$ ) izmjerenim vrijednostima elektromotivnosti članka uz miješanje otopine načinjeni su baždarni dijagrami za kalcijevu ISE.

#### 3.2.4. Baždarenje fluoridne ionski selektivne elektrode

Fluoridna ISE prije uporabe bila je čuvana 'na suhom', a prije samog baždarenja dobro je isprana s deioniziranom vodom. Baždarena je na dva načina – uz i bez miješanja reakcijske smjese.

Pripravljena je otopina NaF ( $c = 1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ), iz koje je otpipetirano  $10 \mu\text{L}$  i razrijeđeno do  $100 \text{ mL}$ , kako bi se dobila otopina NaF koncentracije  $1 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ . Zatim je u reakcijsku ćeliju termostatiranu na  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  dodano  $25 \text{ mL}$  tako razrijeđene otopine NaF i  $25 \mu\text{L}$  otopine NaCl ( $c = 1,00 \text{ mol dm}^{-3}$ ). Kombinirana elektroda baždarena je trima puferima (pH = 4,0; pH = 7,0 i pH = 10,0) pri  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . U reakcijsku ćeliju s otopinom postavljena je fluoridna ISE zajedno s prethodno baždarenom kombiniranom elektrodom i otopini je podešen pH na približno 5,0 uz dodavanje otopine HCl ( $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) uz povremeno miješanje magnetskom miješalicom. Prije baždarenja magnetska miješalica ugođena je na brzinu oko 500 okretaja u minuti. Nakon stabilizacije signala ( $< 0,05 \text{ mV/min}$ ) očitana je vrijednost elektromotivnosti članka sačinjenog od fluoridne ISE i kombinirane elektrode stabilizirao. Dodacima prethodno pripravljene otopine NaF ( $c = 1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) podešena je koncentracija  $\text{CaCl}_2$  u otopini, a nakon svakog dodatka očitane su vrijednosti elektromotivnosti članka. U slučaju da je došlo do smanjenja pH vrijednosti, odnosno do odstupanja od  $5,0 \pm 0,1$ , dodan je mali volumen otopine HCl ( $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ). Iz ovisnosti negativnih logaritama koncentracija  $\text{F}^-$  iona u reakcijskoj smjesi ( $p[\text{F}]$ ) izmjerenim vrijednostima elektromotivnosti članka uz miješanje otopine načinjeni su baždarni dijagrami za fluoridnu ISE.

### 3.2.5. Sinteza nanočestica fluorita

Pripravljene su otopine  $\text{CaCl}_2$  ( $c = 2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) i  $\text{NH}_4\text{F}$  ( $c = 4,26 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ). Uzeti su jednaki volumeni ( $V = 150 \text{ mL}$ ) tih dviju otopina, kako bi množinske koncentracije  $\text{F}^-$  i  $\text{Ca}^{2+}$  iona bile ekvivalentne, te su pomiješani u reakcijskoj ćeliji termostatiranoj na  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Reakcijska smjesa bila je cijelo vrijeme miješana magnetskom miješalicom brzinom od 500 okretaja u minuti. Sinteza je trajala 2 sata i nakon toga je suspenzija bila korištena za daljnje eksperimente opisane u poglavljima koja slijede. Provedeno je više sinteza s različitim množinskim omjerima kalcijevih i fluoridnih iona, koji će biti navedeni u poglavljima koja slijede.

### 3.2.6. Određivanje hidrodinamičkog radijusa čestica fluorita dinamičkim raspršenjem svjetlosti

Kako bi se odredio hidrodinamički polumjer nastalih sintetiziranih čestica kalcijeva fluorida pri različitim omjerima reaktanata u suspenziji korištena je metoda dinamičkog raspršenja svjetlosti, DLS (eng. *dynamic Light Scattering*). Pripravljeno je 7 otopina ukupnog volumena 10 mL miješanjem ishodnih otopina  $\text{CaCl}_2$  ( $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) i  $\text{NH}_4\text{F}$  ( $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ), a volumeni otopina reaktanata prikazani su u tablici 2.

Tablica 2. Volumeni otopina reaktanata u sintezi nanočestica kalcijeva fluorida dodani u reakcijsku ćeliju kako bi bili zadovoljeni željeni množinski omjeri kalcijevih i fluoridnih iona,  $c(\text{CaCl}_2) = 2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $c(\text{NH}_4\text{F}) = 4,26 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$

Uzorak	$V(\text{CaCl}_2) / \text{mL}$	$V(\text{NH}_4\text{F}) / \text{mL}$	$V(\text{H}_2\text{O}) / \text{mL}$	$n(\text{Ca}^{2+}) / n(\text{F}^-)$
1	5	5	0	0,5
2	2	1	7	1
3	1	2	7	0,25
4	5	1	4	2,3
5	1	5	4	0,1
6	9	1	0	4,25
7	1	9	0	0,05



Tako pripravljene otopine miješane su 30 minuta uz pomoć magnetske miješalice brzinom od 500 okretaja u minuti nakon čega je iz svake otopine otpipetirano 3 mL u kivetu kako bi im se uz pomoć uređaja za dinamičko raspršenje svjetlosti, *90 Plus (Brookhaven Instruments Corporation)* izmjerio hidrodinamički radijus. Dobivena je ovisnost veličine nastalih čestica o omjeru množina kalcijevih i fluoridnih iona korištenih pri sintezi.

### 3.2.7. Određivanje čistoće sintetiziranog fluorita rendgenskom difrakcijom praha

Rendgenska difrakcija praha je analitička metoda za određivanje kemijskog sastava i kristalnih struktura dobivenih nanočestica kalcijeva fluorida otopinskom sintezom. Čestice su sintetizirane u reakcijskoj ćeliji pri 25 °C uz miješanje dodatkom  $\text{CaCl}_2$  ( $c = 2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) i  $\text{NH}_4\text{F}$  ( $c = 4,26 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u različitim volumnim, time i množinskim udjelima, kako je prikazano u tablici 3.

Tablica 3. Volumeni otopina reaktanata u sintezi nanočestica kalcijeva fluorida dodani u reakcijsku ćeliju kako bi bili zadovoljeni željeni množinski omjeri kalcijevih i fluoridnih iona,  $c(\text{CaCl}_2) = 2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $c(\text{NH}_4\text{F}) = 4,26 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$

Uzorak	$V(\text{CaCl}_2) / \text{mL}$	$V(\text{NH}_4\text{F}) / \text{mL}$	$n(\text{Ca}^{2+}) : n(\text{F}^-)$
1	150	150	0,5
2	200	100	1
3	100	200	0,25

Sinteza nanočestica kalcijeva fluorida trajala je dva sata u reakcijskoj ćeliji spojenoj na termostat pri temperaturi od 25 °C uz miješanje pri brzini od 500 okretaja u minuti. Nakon sinteze suspenzije su odstajale 24 sata kako bi došlo do sedimentacije sintetiziranih nanočestica kalcijeva fluorida. Većina matičnice je dekantirana dok je ostatak suspenzije centrifugiran u Falcon kivetama po 10 minuta na 16000 rpm. Dobivene nanočestice su isprane etanolom i sušene 2 h na 70 °C te izvagane, nakon čega je provedena rendgenska difrakcija praha.

### 3.2.8. Određivanje specifične površine fluorita BET (Brauner-Emmet-Teller) analizom

BET analiza koristi se za određivanje specifične površine čestica. Čestice koje su korištene za rendgensku difrakciju praha korištene su i za BET analizu. Specifična površina je određena adsorpcijom dušika, pri temperaturi tekućeg dušika ( $t = -196 \text{ °C}$ ) te korištenjem uređaja *Gemini 2380 Surface Area Analyzer (Micromeritics)*. Uzorci su prethodno sušeni 1 sat pri 100 °C.

### 3.2.9. *Određivanje izoelektrične točke sintetiziranih čestica fluorita*

Pripravljene su otopine  $\text{NH}_4\text{F}$  ( $c = 4,26 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) i  $\text{CaCl}_2$  ( $c = 2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ), tako da su fluoridni i kalcijevi ioni bili u stehiometrijskom omjeru.

Po 50 mL od pripremljenih otopina kalcijevih i fluoridnih iona pomiješano je u reakcijskoj ćeliji termostatiranoj na  $25^\circ\text{C}$ . magnetska miješalica bila je ugođena na 500-600 okretaja u minuti i radila je tokom cijele sinteze, koja je trajala 2 sata.

Suspenzija je zatim podijeljena na tri dijela po 30 mL. Prvih 30 mL prebačeno je u manju reakcijsku ćeliju te su u nju uronjene kombinirana i fluoridna ionoselektivna elektroda. Za alkalimetrijsku titraciju suspenzije  $\text{CaF}_2$  korištena je otopina  $\text{NaOH}$  ( $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ). Tijekom titracija pH sustava mjeren je pomoću kombinirane elektrode koja je prije svakog mjerenja baždarena trima pufera, dok je koncentracija fluoridnih iona mjerena pomoću fluoridne ionoselektivne elektrode, koja je također baždarena prije mjerenja. Nakon svakog dodatka titransa otopina je promiješana magnetskom miješalicom brzinom od oko 500 okretaja u minuti do stabilizacije signala ( $dE/dt < 0,05 \text{ mV/min}$ ) te je očitana vrijednost elektromotivnosti. Zatim je 1,5 mL suspenzije prebačeno u kivetu kako bi se odredio zeta potencijal. Izmjeren je elektrokinetički potencijal u ovisnosti o pH suspenzije.

Isti postupak proveden je za određivanje izoelektrične točke u suvišku kalcijevih i fluoridnih iona, a suvišak je postignut tako da je u suspenziju dodano još 1500  $\mu\text{L}$  ishodne otopine  $\text{CaCl}_2$  ( $c = 2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ), u drugu 1500  $\mu\text{L}$   $\text{NH}_4\text{F}$  ( $c = 4,26 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ).

### 3.2.10. *Određivanje ovisnosti elektrokinetičkog potencijala sintetiziranih čestica fluorita o koncentraciji fluoridnih iona*

Određena je ovisnost elektrokinetičkog potencijala sintetiziranih čestica fluorita o koncentraciji fluoridnih iona tako da je 30 mL suspenzije nanočestica kalcijeva fluorida titrirano otopinom amonijeva fluorida ( $c = 4,26 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ). U reakcijsku ćeliju bile su uronjene kombinirana i fluoridna ionoselektivna elektroda. Magnetska miješalica cijelo vrijeme je radila brzinom od oko 500 okretaja u minuti. Nakon svakog dodatka otopine amonijeva fluorida (po 150  $\mu\text{L}$ ) očitana je vrijednost elektromotivnosti članka te je uzeto po 1,5 mL otopine i određen je elektrokinetički potencijal. Nakon svakog dodatka titransa otopina je promiješana magnetskom miješalicom brzinom od oko 500 okretaja u minuti do stabilizacije signala ( $dE/dt < 0,05 \text{ mV/min}$ ) te je očitana vrijednost elektromotivnosti. Zatim je 1,5 mL suspenzije prebačeno u

kivetu kako bi se odredio zeta potencijal. Izmjeren je elektrokinetički potencijal u ovisnosti o  $p[F]$  suspenzije.

### 3.2.11. Kinetika rasta nanočestica kalcijeva fluorida

Pripravljene su otopine  $\text{CaCl}_2$  ( $c = 2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) i  $\text{NH}_4\text{F}$  ( $c = 4,26 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ). Uzeti su jednaki volumeni ( $V = 150 \text{ mL}$ ) tih dviju otopina, kako bi množinske koncentracije  $\text{F}^-$  i  $\text{Ca}^{2+}$  iona bile ekvivalentne, te su pomiješani u reakcijskoj ćeliji termostatiranoj na  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . U ćeliji su bile uronjene kombinirana elektroda i F-ISE, koja je bila spojena na pH-metar, podešen da prikuplja podatke svakih 10 sekundi računalnim programom *RS232 Dana Logger* (v.2.7., *Eltima Software*) preko IR porta u Microsoft Excel 2013 datoteku iz koje su kasnije sirovi podaci preuzeti i obrađeni. Magnetska miješalica bila je uključena tokom sinteze te je njena brzina bila oko 500 okretaja u minuti. Kako bi se odredila brzina nastajanja nanočestica kalcijeva fluorida tijekom otopinske sinteze iz kalcijeva klorida i amonijeva fluorida praćena je koncentracija fluoridnih iona u vremenu tokom 30 min. Koncentracija fluoridnih iona određena je mjerenjem elektromotivnosti članka sastavljenog od F-ISE i referentne elektrode. Tijekom sinteze mjeren je i pH kombiniranom elektrodom. Obje elektrode baždarene su prije mjerenja. Isti postupak ponovljen je za različite početne koncentracije ishodnih otopina, a svi omjeri množinskih koncentracija fluoridnih i kalcijevih iona prikazani su u tablici 4.

Tablica 4. Volumeni polaznih otopina  $\text{CaCl}_2$  ( $c = 2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) i  $\text{NH}_4\text{F}$  ( $c = 4,26 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u reakcijskoj ćeliji ukupnog volumena 300 mL (nadopunjeno deioniziranom vodom) i množinski omjeri fluoridnih i kalcijevih iona

Uzorak	$V(\text{CaCl}_2) / \text{mL}$	$V(\text{NH}_4\text{F}) / \text{mL}$	$n(\text{Ca}^{2+}) : n(\text{F}^-)$
1	150	150	0,5
2	100	200	0,25
3	200	100	1
4	75	75	0,5
5	50	100	0,25
6	100	50	1
7	30	270	0,05
8	270	30	4,25

Za određivanje kinetike rasta nanočestica kalcijeva fluorida, korištena je i metoda statičkog raspršenja svjetlosti, SLS (eng. *Static Light Scattering*). Sva mjerenja izvedena su uz pomoć uređaja za statičko raspršenje svjetlosti *Mastersizer 3000 (Malvern Panalytical)*. Prije provedbe eksperimenta pripravljene su otopine  $\text{CaCl}_2$  ( $c = 2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) i  $\text{NH}_4\text{F}$  ( $c = 4,26 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) stehiometrijskog omjera fluoridnih i kalcijevih iona.

U čaši od 500 mL pomiješano je 100 mL  $\text{CaCl}_2$ , 100 mL  $\text{NH}_4\text{F}$  i 300 mL  $\text{H}_2\text{O}$ . Mjerenja su provedena za različite množinske omjere kalcijevih i fluoridnih iona. Pozadina je snimljena s deioniziranom vodom. Svako mjerenje je bilo automatizirano i trajalo je 20 sekundi. Mjerenje se sastojalo od 30 uzastopnih mjerenja. Tokom mjerenja uključena je miješalica s postavkama brzine vrtnje 2040 rpm.

### 3.2.12. Kinetika otapanja sintetiziranih nanočestica kalcijeva fluorida

Kako bi se odredila kinetika otapanja nanočestica kalcijeva fluorida, prvo je provedena otopinska sinteza čestica fluorita. Pripravljeno je 300 mL otopine  $\text{CaCl}_2$  ( $c = 2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) i isto toliko otopine  $\text{NH}_4\text{F}$  ( $c = 4,26 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ). Uzeto je po 150 mL od svake otopine i pomiješano u reakcijskoj ćeliji termostatiranoj na  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Magnetska miješalica je radila cijelo vrijeme na otprilike 500 okretaja u minuti. Sinteza je trajala 2 sata.

Nakon sinteze u reakcijsku ćeliju dodana je klorovodična kiselina  $\text{HCl}$  ( $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) tako da pH suspenzije poprimi vrijednost oko  $5,0 \pm 0,1$ . Vrijednost pH je mjerena kombiniranom elektrodom, koja je prije mjerenja baždarena trima standardnim puferima. Mjerenje vremena je započelo dodatkom kiseline u reakcijsku ćeliju. Zatim je u različitim vremenskim intervalima iz reakcijske ćelije otpipetiran alikvot od 10 mL. Alikvot je potom centrifugiran 2 min na 16000 rpm, kako bi se izbjeglo interferirajuće djelovanje nanočestica fluorita na rad fluoridne ionoselektivne elektrode. Nakon centrifugiranja matičnica je otpipetirana, bez nanočestica, i prebačena u manju reakcijsku ćeliju termostatiranu na  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  u kojoj su bile uronjene kombinirana elektroda i fluoridna ionski selektivna elektroda. Nakon stabilizacije signala ( $dE/dt < 0,05 \text{ mV/min}$ ) očitana je vrijednost elektromotivnosti i zabilježeno je vrijeme očitavanja. Izmjerena je koncentracija fluoridnih iona u ovisnosti o vremenu, a iz promjene koncentracije fluoridnih iona u vremenu izračunata je brzina otapanja nanočestica kalcijeva fluorida pri  $\text{pH} = 5$ .

Isti postupak ponovljen je s pri  $\text{pH} = 4$  i dobivene vrijednosti su uspoređene.

### 3.2.13. Kinetika otapanja nabavljenih nanočestica kalcijeva fluorida

U 300 mL deionizirane vode dodano je 3 mg nabavljenih nanočestica kalcijeva fluorida  $\text{CaF}_2$  tako da je masena koncentracija uzorka u suspenziji 10 mg/L. Nakon dodatka nanočestica smjesa je dobro promiješana uz pomoć magnetske miješalice. Uzorak je miješan naizmjenice većom (800 okretaja u minuti) i manjom brzinom (200 okretaja u minuti), a potom stalnom brzinom od 500 okretaja u minuti. Miješanje je trajalo 30 minuta, kada više nisu bile vidljive nakupine nanočestica.

U smjesu je zatim dodana klorovodična kiselina  $\text{HCl}$  ( $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) tako da se pH vrijednost podese na  $5,0 \pm 0,1$ . U tom trenutku dodavanja kiseline započeto je mjerenje vremena i uključena je štoperica. pH je određen kombiniranom elektrodom, koja je prije mjerenja baždarena trima standardnim puferima. Zatim je tijekom 120 minuta u različitim vremenskim razmacima otpipetirano po 10 mL iz reakcijske ćelije. Svaki alikvot je prije daljnjeg mjerenja centrifugiran 2 min na 16 000 rpm, kako bi se izbjeglo interferirajuće djelovanje nanočestica fluorita na rad fluoridne ionoselektivne elektrode. Nakon centrifugiranja matičnica je otpipetirana, pazeći da u njoj ne bude nanočestica, i prebačena u manju reakcijsku ćeliju termostataranu na  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  u kojoj su bile uronjene kombinirana elektroda i fluoridna ionski selektivna elektroda. Nakon stabilizacije signala ( $dE/dt < 0,05 \text{ mV/min}$ ) očitana je vrijednost elektromotivnosti i zabilježeno je vrijeme očitavanja. Izmjerena je koncentracija fluoridnih iona u ovisnosti o vremenu, a iz promjene koncentracije fluoridnih iona u vremenu izračunata je brzina otapanja nanočestica kalcijeva fluorida pri  $\text{pH} = 5$ .

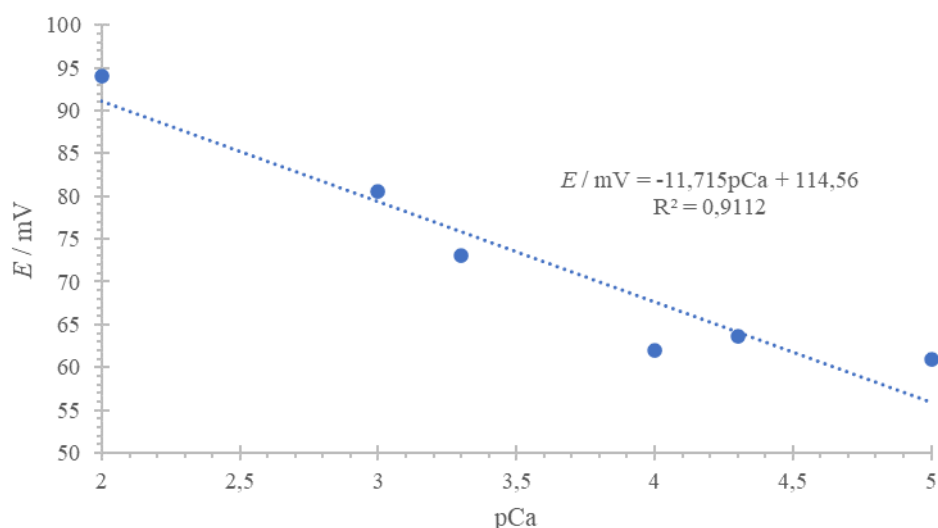
Isti postupak ponovljen je s pri  $\text{pH} = 4$  i dobivene vrijednosti su uspoređene.

## § 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Priprema ionselektivnih elektroda

#### 4.1.1. Kalcijeva ionselektivna elektroda

Za potrebe mjerenja koncentracije kalcijevih iona tijekom sinteze i otapanja nanočestica kalcijeva fluorida pripravljena je kalcijeva ionski selektivna elektroda. Pripremljena je membrana koja je ugrađena u držač elektrode te je u elektrodu dodan unutarnji elektrolit. Elektroda je baždarena spajanjem u članak sa referentnom srebro/srebro klorid elektrodom. Priprava membrane i elektrode opisana je u poglavlju 3.2.2. Baždarni dijagrami prikazan je na slici 11.



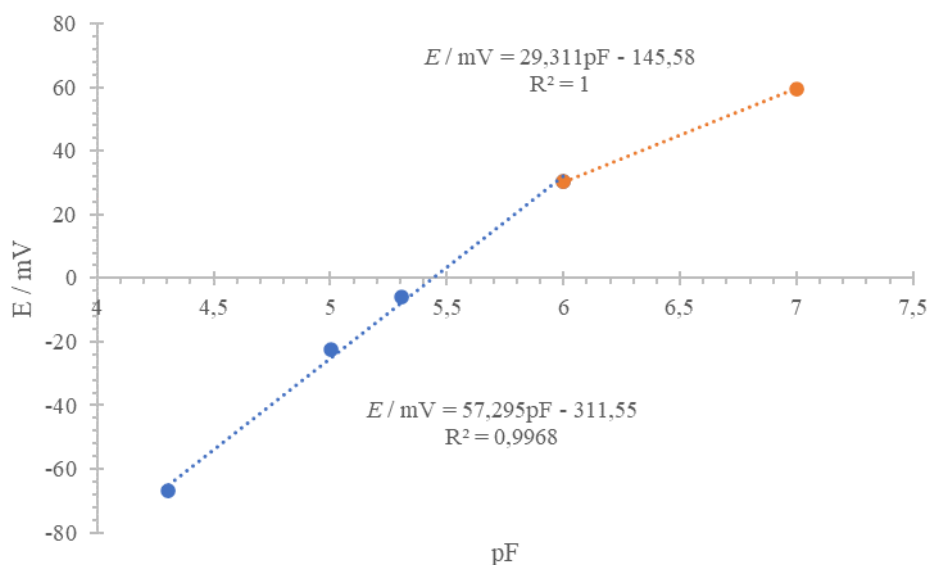
Slika 11. Baždarni dijagram Ca-ISE određen uz miješanje reakcijske smjese brzinom od 500 okretaja u minuti pri 25 °C i uz pH = 5,0 ± 0,1 – ovisnost elektromotivnosti članka sačinjenog od kalcijeve i referentne elektrode o koncentraciji kalcijevih iona

Dobivena je linearna ovisnost elektromotivnosti članka sastavljenog od kalcijeve i referentne elektrode o pCa, s nagibom koji iznosi –11,71 mV. Dobivena vrijednost znatno je manja od teorijske koja pri 25 °C iznosi –28,8 mV.<sup>25</sup> Iz navedenog razloga ova elektroda nije bila korištena tokom daljnjih mjerenja.

#### 4.1.2. Fluoridna ionski selektivna elektroda

Komercijalna fluoridna ion-selektivna elektroda sastoji se od kristala lantanovog fluorida i unutarnjeg elektrolita kalijeva nitrata i srebrovog klorida.

Tijekom baždarenja fluoridne elektrode otopina je miješana brzinom od 500 okretaja u minuti. Koncentracije fluorida u otopini tijekom baždarenja podešene su dodatkom vodene otopine NaF poznate koncentracije ( $c = 1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ). Baždarni dijagrami prikazan je na slici 12.



Slika 12. Baždarni dijagram F-ISE uz miješanje reakcijske smjese brzinom od 500 okretaja u minuti pri  $25^\circ\text{C}$  i uz  $\text{pH} = 5,0 \pm 0,1$

Očekivana vrijednost nagiba fluoridne elektrode prema literaturi proteže se između 54 mV do 60 mV,<sup>20</sup> a dobivena je vrijednost 57,3 mV s koeficijentom korelacije 0,9968. Pri niskim koncentracijama fluoridnih iona u otopini ( $p[F] > 6$ ) dobiven je dvostruko manji nagib, te je zaključeno da je osjetljivost elektrode u ovom području nedovoljna. Dobiveno je dobro poklapanje između očekivane i eksperimentalne vrijednosti nagiba baždarnog pravca i F-ISE je s pouzdanošću korištena za daljnje eksperimente u području  $p[F] < 6$ .

## 4.2. Sinteza nanočestica fluorita

Otopinskom sintezom, odnosno reakcijom između otopljenih kalcijevih i fluoridnih iona dobivene su nanočestice kalcijeva fluorida. Nastanak nanočestica kalcijeva fluorida jasno je uočljiv kao bijelo замуćenje otopine. Sinteza je trajala 2 h nakon čega je suspenzija ostavljena 24 h kako bi čestice sedimentirale. Prozirna matičnica je dekantirana, a bijeli talog je centrifugiran, ispran etanolom i sušen 2 sata na 70°C. Postupak je ponovljen za tri različita omjera početnih koncentracija reaktanata – (1) stehiometrijski omjer množina fluoridnih i kalcijevih iona, (2) suvišak Ca<sup>2+</sup> iona ( $n(\text{Ca}^{2+}) : n(\text{F}^-) = 2:1$ ) i (3) suvišak F<sup>-</sup> iona ( $n(\text{Ca}^{2+}) : n(\text{F}^-) = 1:2$ ).

Čestice su nakon sušenja izvagane. U tablici 5. je prikazana konačna masa sintetiziranih nanočestica kalcijeva fluorida i iskorištenje. Iskorištenje je najveće u slučaju stehiometrijskog omjera kalcijevih i fluoridnih iona tokom sinteze čestica kalcijeva fluorida, a najmanje u slučaju suviška kalcijevih iona.

Tablica 5. Konačne mase i iskorištenja dobivenih nanočestica kalcijeva fluorida nastale otopinskom sintezom iz kalcijeva klorida i amonijeva fluorida, čiji su omjeri množinskih koncentracija prilikom sinteze mijenjani.

Uzorak	$n_0(\text{Ca}^{2+}) / n_0(\text{F}^-)$	$m(\text{CaF}_2) / \text{mg}$	$\eta / \%$
1	0,5	81,4	18,83
2	1	66,1	15,29
3	0,25	49,8	11,52

Čestice su nakon sinteze analizirane metodama opisanim u poglavljima koja slijede.

### 4.2.1. Određivanje veličine sintetiziranih čestica fluorita

Kako bi se utvrdilo utječe li različit omjer koncentracija početnih otopina CaCl<sub>2</sub> i NH<sub>4</sub>F, tj. suvišak jednog od reaktanata, na veličinu dobivenih čestica proveden je eksperiment otopinske sinteze s devet različitih omjera množina kalcijevih i fluoridnih iona. Nakon 30 minuta sinteze određen je hidrodinamički promjer dobivenih čestica metodom dinamičkog raspršenja svjetlosti. Rezultati su prikazani u tablici 6.



Tablica 6. Početne koncentracije otopina natrijeva fluorida i kalcijeva klorida korištenih za sintezu nanočestica kalcijeva i dobivenih hidrodinamičkih promjera metodom dinamičkog raspršenja svjetlosti

	$c_0(\text{F}^-) /$ $\text{mmol dm}^{-3}$	$c_0(\text{Ca}^{2+}) /$ $\text{mmol dm}^{-3}$	$n_0(\text{Ca}^{2+}) /$ $n_0(\text{F}^-)$	$d / \text{nm}$
Stehiometrijski omjer	0,213	0,1	0,5	658,25
Suvišak $\text{F}^-$ iona	0,08	0,02	0,25	795,82
	0,213	0,02	0,01	821,51
	0,38	0,02	0,05	846,24
Suvišak $\text{Ca}^{2+}$ iona	0,04	0,04	1	274,31
	0,04	0,1	2,35	382,74
	0,04	0,18	4,25	429,91

Iz rezultata mjerenja prikazanih u tablici 6. može se zaključiti da suvišak kalcijevih iona tijekom sinteze pridonosi smanjenju nanočestica kalcijeva fluorida, dok suvišak fluoridnih iona daje veće čestice u odnosu na čestice dobivene sintezom u kojoj su korištene stehiometrijske množine kalcijevih i fluoridnih iona.

Nandiyanto i suradnici<sup>8</sup> su istražili utjecaj temperature, brzine miješanja i različitih omjera množina reaktanata na veličinu sintetiziranih nanočestica kalcijeva fluorida iz otopina kalcijeva klorida i amonijeva fluorida. Zaključili su da povećanjem početnih koncentracija i kalcijevih i fluoridnih iona nastaju sve manje čestice, što je objašnjeno LaMer i Dinegar teorijom<sup>17</sup>, poglavlje 2.2.4. Prema toj teoriji, povećanje koncentracija reaktanata u ishodnim otopinama dovodi do većeg broja sudara i interakcija između molekula i iona zbog čega nastaje veći broj nukleusa, koji onda u fazi kristala rasta sporije rastu. Rezultat je veći broj čestica, ali manjih dimenzija. Rezultati dobiveni u ovom diplomskom radu ne slažu se u potpunosti s rezultatima rada Nandiyanta i suradnika<sup>8</sup>. U ovom diplomskom radu najveće čestice fluorita dobivene su sa suviškom fluoridnih iona. Neslaganje s LaMer i Dinegarovom teorijom dobiveno je i u drugim istraživanjima.<sup>26,27</sup>

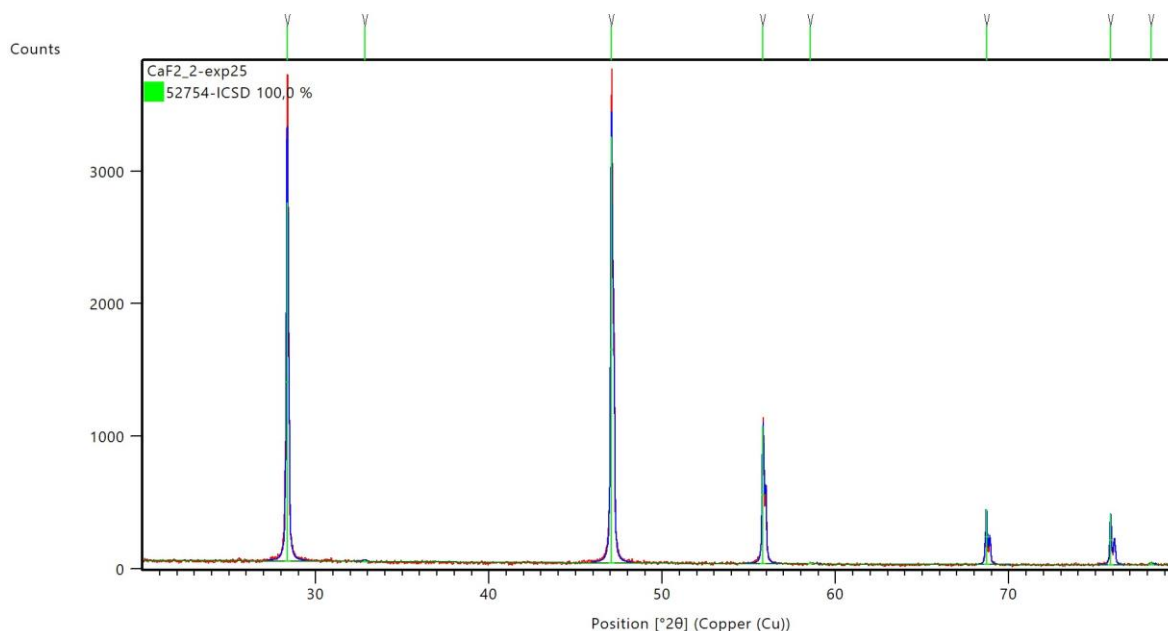
## 4.2.2. Određivanje čistoće sintetiziranih čestica fluorita

Čistoća sintetiziranih čestica fluorita određena je rendgenskom difrakcijom praha. Difraktogram uzorka koji je sintetiziran korištenjem stehiometrijski omjera množina kalcijevih i fluoridnih iona prikazan je na slici 13.

Tablica 7. Srednje vrijednosti veličine kristalita dobivene rendgenskom difrakcijom sintetiziranog fluorita

Uzorak	$c_0(\text{Ca}^{2+}) / c_0(\text{F}^-)$	$d(\text{CaF}_2) / \text{nm}$
1	0,5	$43,64 \pm 5,02$
2	1	$42,88 \pm 4,57$
3	0,25	$48,40 \pm 6,04$

Rendgenska difrakcija praha potvrdila je da su dobivene čiste nanočestice kalcijeva fluorida. Difraktogrami praha se u potpunosti poklapaju s teorijski izračunatim difraktogramom fluorita (slika 13.). Također je navedenom metodom određena prosječna veličina kristalita ( tablica 7). Iz difraktograma praha pomoću Scherrerove jednadžbe izračunata je prosječna veličina kristalita fluorita.<sup>28</sup> Prosječna veličina kristalita fluorita - sintetiziranih u suvišku fluoridnih iona je najveća (uzorak 3), a u suvišku kalcijevih iona najmanja (uzorak 2). Ovi rezultati slažu se s rezultatima dobivenim s rezultatima dinamičkog raspršenja svjetlosti (poglavlje 4.2.1.).



Slika 13. Difraktogram praha fluorita, dobivenog reakcijom stehiometrijskih množina kalcijevih i fluoridnih iona otopinskom sintezom iz kalcijeva klorida i amonijeva fluorida

#### 4.2.3. Određivanje specifične površine čestica fluorita BET analizom

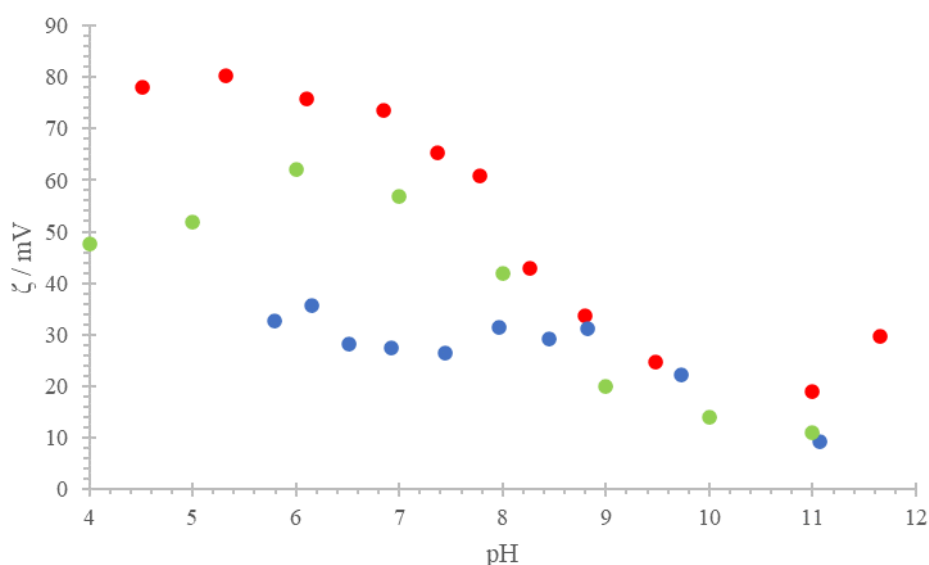
Temeljem BET adsorpcijske izoterme uzoraka sintetiziranih čestica fluorita određena je njihova specifična površina. BET analiza pokazala je da nanočestice sintetizirane u suvišku fluoridnih iona imaju najveću specifičnu površinu; a najmanju površinu imaju nanočestice sintetizirane u suvišku kalcijevih iona, što se slaže sa veličinama sintetiziranih čestica fluorita određenim metodama dinamičkog raspršenja svjetlosti (poglavlje 4.2.1.) i rendgenskom difrakcijom praha (poglavlje 4.2.2.). Rezultati su prikazani u tablici 8.

Tablica 8. Specifične površine sintetiziranih čestica fluorita određene analizom BET izotermi

Uzorak	$c_0(\text{Ca}^{2+}) / c_0(\text{F}^-)$	$s / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$
1	0,5	$2,60 \pm 0,06$
2	1	$2,58 \pm 0,05$
3	0,25	$3,85 \pm 0,12$

#### 4.2.4. Određivanje izoelektrične točke sintetiziranih čestica fluorita

Izoelektrična točka je vrijednost pH pri kojoj vrijednost elektrokinetičkog potencijala mijenja predznak iz pozitivnog u negativan. Izoelektrična točka kalcijeva fluorida određena je alkalimetrijskom titracijom, tj. dodatkom NaOH u suspenziju nanočestica kalcijeva fluorida. Nakon svakog dodatka uzet je malen volumen suspenzije kojemu je određen elektrokinetički potencijal. Mjerenje je odrađeno za suspenziju u kojoj su jednake koncentracije fluoridnih i kalcijevih iona, u suspenziji u kojoj su fluoridni ioni u suvišku te u suspenziji u kojoj su kalcijevi ioni u suvišku. Rezultati su prikazani na slici 14. kao ovisnost elektrokinetičkog potencijala o pH za sve tri suspenzije.



Slika 14. Ovisnost elektrokinetičkog potencijala o pH dobivena alkalimetrijom titracijom tri različite suspenzije kalcijeva fluorida dobivene otopinskom sintezom različitim omjerima otopina kalcijeva klorida i amonijeva fluorida pri 25 °C. Crvenom bojom prikazana je suspenzija u suvišku kalcijevih iona, zelenom stehiomterijske količine reaktanata, plavom u suvišku fluoridnih iona

Elektroforezom je određena izoelektrična točka sintetiziranih nanočestica kalcijeva fluorida i ona iznosi  $\text{pH}_{\text{iep}} > 11$ . Slična vrijednost već je dobivena i u prethodnim radovima. Uvjeti mjerenja u ovom radu bili su najbližiji uvjetima kao u istraživanju iz 2004. godine u kojem su Miller i suradnici<sup>29</sup> metodom elektroforeze odredili izoelektričnu točku  $\text{pH}_{\text{iep}} = 9,8$ . Uçar i suradnici<sup>30</sup> su elektroforezom dobili da je  $\text{pH}_{\text{iep}} = 3,6$ . Kako su Miller i sur. proveli istraživanje u sličnijim uvjetima na 16 različitih uzoraka vrijednost izoelektrične točke fluorita koju su odredili smatra se kao pouzdanija vrijednost.

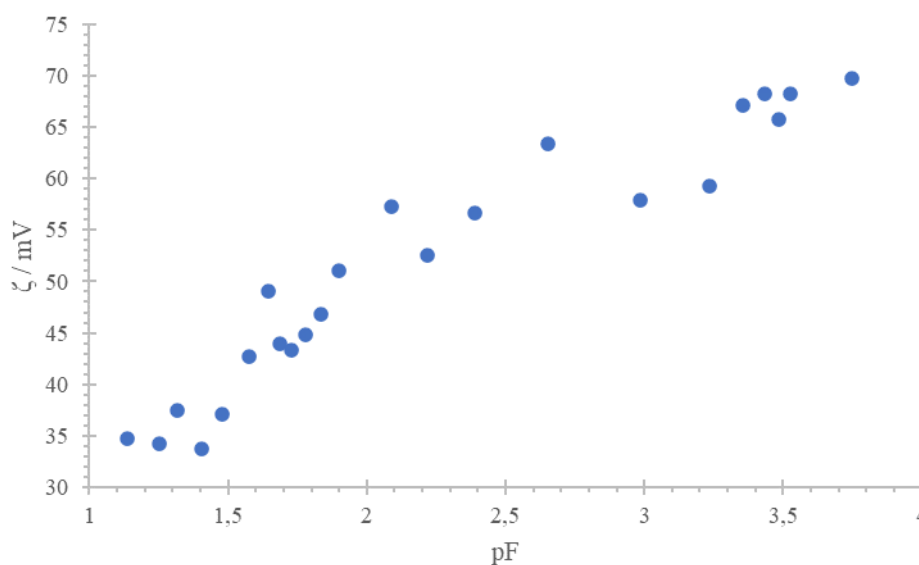
Elektrokinetički potencijal čestica fluorita ovisi o pH otopine iz čega se može zaključiti da su  $\text{H}^+$  i  $\text{OH}^-$  ioni potencijal odredbeni ioni čestica fluorita. Na slici 14. je također vidljivo da su vrijednosti izmjerenih elektrokinetičkih potencijala najviše za nanočestice fluorita u suspenziji sa suviškom kalcijevih iona. Ovaj je rezultat očekivan jer su i kalcijevi ioni potencijal odredbeni iona fluorita i njihovim nakupljanjem u međupovršini površinski naboj postaje pozitivniji. U suvišku fluoridnih iona, koji su također potencijal odredbeni ioni fluorita, dolazi do nakupljanja negativnog naboja na površini te se smanjuje elektrokinetički potencijal. Elektrokinetički

potencijali fluorita u suspenziji sa stehiometrijskim omjerom množina kalcijevih i fluoridnih iona nalaze se između vrijednosti izmjerenih za suspenzije u kojima je jedan od iona u suvišku, što je u skladu s očekivanim.

Neočekivano iznad  $\text{pH} > 10$  dodatak  $\text{OH}^-$  iona rezultira povećanjem elektrokinetičkog potencijala fluoritnih čestica. Ovaj rezultat može se objasniti površinskim reakcijama fluorita s  $\text{OH}^-$  ionima ili reakcijom fluorita s otopljenim karbonatnim ionima. Kako mjerenja nisu provedena u atmosferi argona moguće je da je došlo do otapanja ugljikova(IV) oksida tijekom titracije.

#### 4.2.5. Određivanje ovisnosti elektrokinetičkog potencijala o $\text{pF}$

Ispitana je ovisnost elektrokinetičkog potencijala fluorita o koncentraciji fluoridnih iona titracijom suspenzije sintetiziranih nanočestica fluorita otopinom amonijeva fluorida. Dobiveni rezultati prikazani su na slici 15.



Slika 15. Ovisnost elektrokinetičkog potencijala fluoritnih čestica o koncentraciji fluoridnih iona pri 25 °C dobivena titracijom suspenzije sintetiziranih čestica otopinom amonijeva fluorida pri čemu je reakcijska smjesa bila miješana magnetskom miješalicom, koja je radila brzinom od 500 okretaja u minuti

Elektrokinetički potencijal sintetiziranih čestica fluorita smanjuje se s povećanjem koncentracije fluoridnih iona. Dodatkom fluoridnih iona u suspenziju dolazi do preraspodjele fluoridnih iona između otopine i međupovršine te vezanja  $\text{F}^-$  iona na površinu i smanjenja

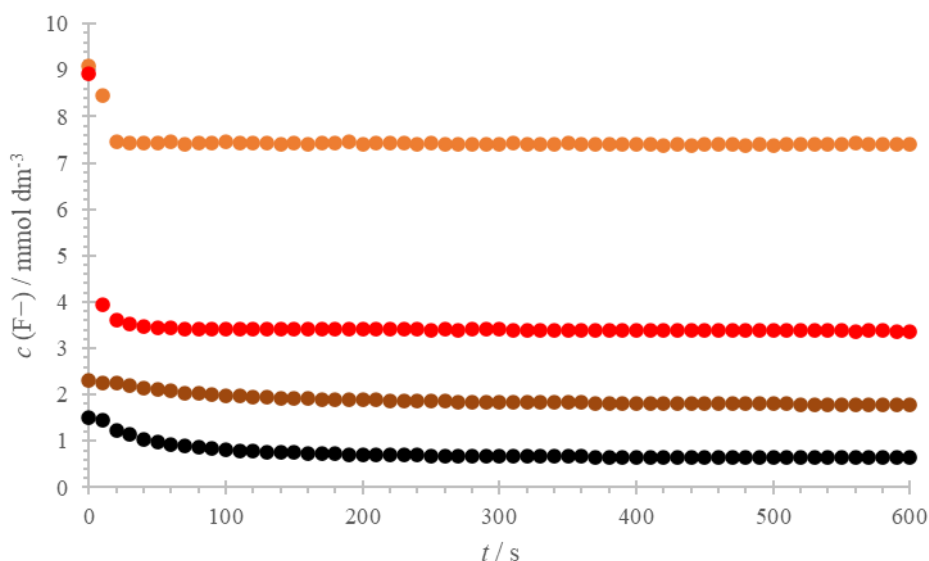
elektrokinetičkog potencijala fluorita. Čestice fluorita postaju manje nabijene i može doći do agregacije. Ovaj rezultat objašnjava rezultat dobiven dinamičkim raspršenjem svjetlosti, odnosno veće čestice fluorita pri sintezi u suvišku fluoridnih iona. Langford i Wilson<sup>29</sup> pokazali su da povećanjem koncentracije kalcijevih iona u suspenziji raste elektrokinetički potencijal fluoritnih čestica. Dodatkom  $\text{Ca}^{2+}$  iona dolazi do nabijanja površine fluorita i odbijanja čestica, čime se smanjuje agregaciju. Ovaj rezultat može objasniti manje čestice fluorita u suspenzijama dobivenih sintezom u suvišku kalcijevih iona.

### 4.3. Kinetika rasta sintetiziranih čestica fluorita

Rast čestica fluorida tijekom sinteze pratio se mjerenjem koncentracije fluoridnih iona u reakcijskoj ćeliji fluoridnom ISE. Mjerenje je provedeno za različite početne omjere množina kalcijevih i fluoridnih iona, koji su prikazani u tablici 9. Dobiveni rezultati prikazani su na slikama 16. i 17.

Tablica 9. Prikaz početnih koncentracija otopina kalcijeva klorida i amonijeva fluorida korištenih za određivanje kinetike rasta čestica fluorita tijekom sinteze pri  $\text{pH} = 5,5$  i temperaturi  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$

UZORAK	$c_0(\text{F}^-) / \text{mmoldm}^{-3}$	$c_0(\text{Ca}^{2+}) / \text{mmoldm}^{-3}$	$n(\text{Ca}^{2+}) / n(\text{F}^-)$
1	13,1	6,4	0,5
2	6,5	3,2	0,5
3	17,8	4,2	0,25
4	8,7	2,1	0,25
5	23,6	12,7	0,5
6	8,9	8,3	1
7	4,3	4,2	1
8	2,6	11,4	4,25

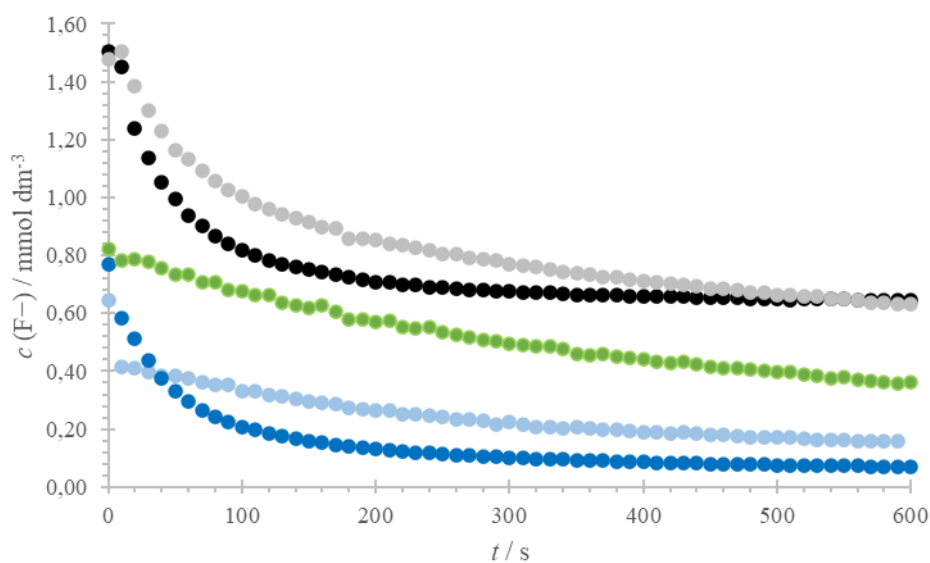


Slika 16. Koncentracija fluoridnih iona tijekom sinteze čestica fluorita mjerene fluoridnom ionoselektivnom elektrodom, za različite početne koncentracije kalcijevih i fluoridnih iona i njihove omjere  $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{F}^-)$ : (uzorak 1 ●)1, manje početne koncentracije i 1/2 (uzorak 4 ●), veće početne koncentracije i 1/2 (uzorak 3 ●), 1/2 (uzorak 5 ●). Brzina miješanja bila je oko 500 okretaja u sekundi pri 25°C i pH=5,5.

Slika 16. prikazuje rezultate sinteze fluorita u suvišku fluoridnih iona u otopini. Brzina rasta čestica fluorita tijekom sinteze ovisi o koncentraciji fluoridnih iona. Što je početna koncentracija fluoridnih iona veća (bez obzira na početnu koncentraciju kalcijevih iona), to je reakcija brža. Nakon 2 minute od početka reakcije dolazi do uspostavljanja ravnotežnog stanja, što ukazuje da je reakcija brza i da je sinteza završena u tom vremenskom intervalu. Analizom rezultata prikazanih na slici 16. dolazi se do zaključaka:

- 1) Koncentracija fluoridnih iona tijekom sinteze fluorita sporije se mijenja ako se koriste razrijeđene otopine reaktanta, što je i očekivano. Veća koncentracija iona u otopini dovodi do više sudara i nastaje više čestica, odnosno ioni se brže vežu u kristalnu rešetku fluorita te im se brže smanjuje koncentracija u otopini.
- 2) Usporedbom brzine rasta čestica fluorita u reakcijskim smjesama (3) i (4) u kojima je množinski omjer kalcijevih i fluoridnih iona jednak (1:2), a množinske koncentracije u smjesi (3) dvostruko veće nego u smjesi (4) dolazi se od zaključka da je u sintezi u kojima su fluoridni ioni u suvišku brzina rasta fluorita veća kada su otopine koncentrirane.

- 3) Usporedbom rezultata sinteze pri različitim množinskim omjerima  $n$  ( $\text{Ca}^{2+}$ ) i  $n$  ( $\text{F}^-$ ) (smjese 1 i 4), uočeno je da je rast fluorita brži ako su u otopini prisutni ioni kalcija i fluorida u stehiometrijskom omjeru. Ovi se rezultati mogu povezati s rezultatima dobivenim metodom dinamičkog raspršenja svjetlosti koji pokazuju da su najveće čestice fluorita dobivene u suvišku fluoridnih iona. Ovi rezultati mogu se objasniti ako se pretpostavi da bržom reakcijom (uz stehiometrijski omjer iona reaktanata) nastaje više nukleusa pa su čestice fluorita biti manje, što je u slaganju s LaMerovom i Dinegarovom teorijom.<sup>17</sup>



Slika 17. Koncentracija fluoridnih iona tijekom sinteze čestica fluorita mjerene fluoridnom ionoselektivnom elektrodom, brzina miješanja bila je oko 500 okretaja u sekundi pri 25°C i pH=5,5.  $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{F}^-)$ : 1 (uzorak 1 ●), 1 (uzorak 2 ●), 2 (uzorak 6 ●), 2 (uzorak 7 ●), 9 (uzorak 8 ●)

Slika 17. prikazuje rezultate sinteze fluorita u suvišku kalcijevih iona u otopini. Brzina rasta čestica fluorita tijekom sinteze ovisi o koncentracijama iona u otopini i njihovom omjeru. Analizom rezultata prikazanih na slici 17. mogu se izvesti sljedeći zaključci:

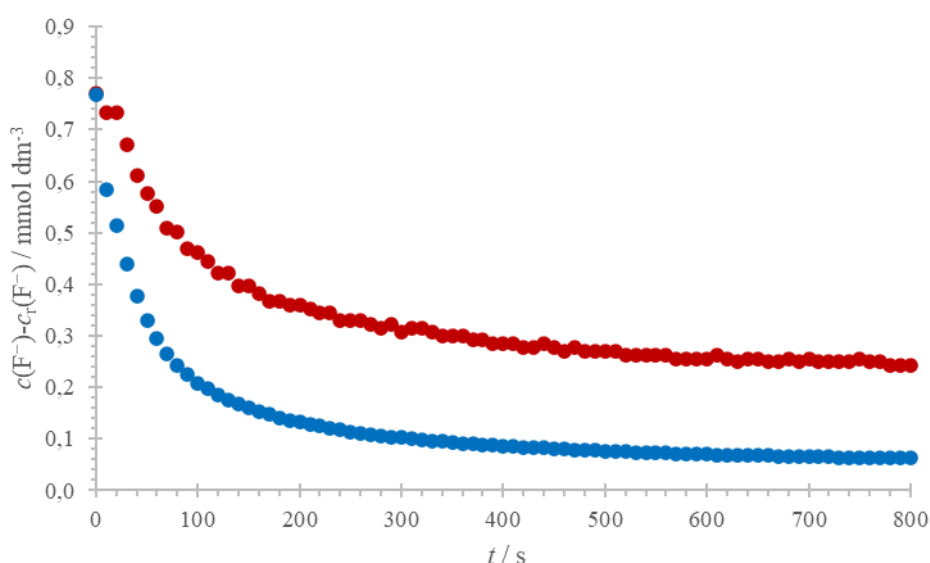
- 1) Usporedbom brzina rasta čestica fluorita pri stehiometrijskom omjeru dviju različitih početnih koncentracija - veće početne koncentracija (reakcijska smjesa (1)) i manje koncentracije (reakcijska smjesa (2)) dobiveno je, kao i kod suviška fluoridnih iona, da je reakcija pri istim množinskim omjerima reaktanata brža ako su početne koncentracije



reaktanata veće. Početne točke nisu uzete u obzir zbog sporog odziva i slabije osjetljivosti fluoridne ionoselektivne elektrode na početku mjerenja.

2) Usporedbom brzine rasta čestica fluorita pri istim množinskim omjerima  $n(\text{Ca}^{2+}) / n(\text{F}^-) = 4$  ali različitim početnim koncentracijama – reakcijske smjese (6) i (7) - potvrđeno je da brzina rasta čestica fluorita veća pri većim početnim koncentracijama.

3) Najsporija reakcija je ona s najviše  $\text{Ca}^{2+}$  iona u suvišku (smjesa (8)), što je pripisano malo početnoj koncentraciji fluoridnih iona.



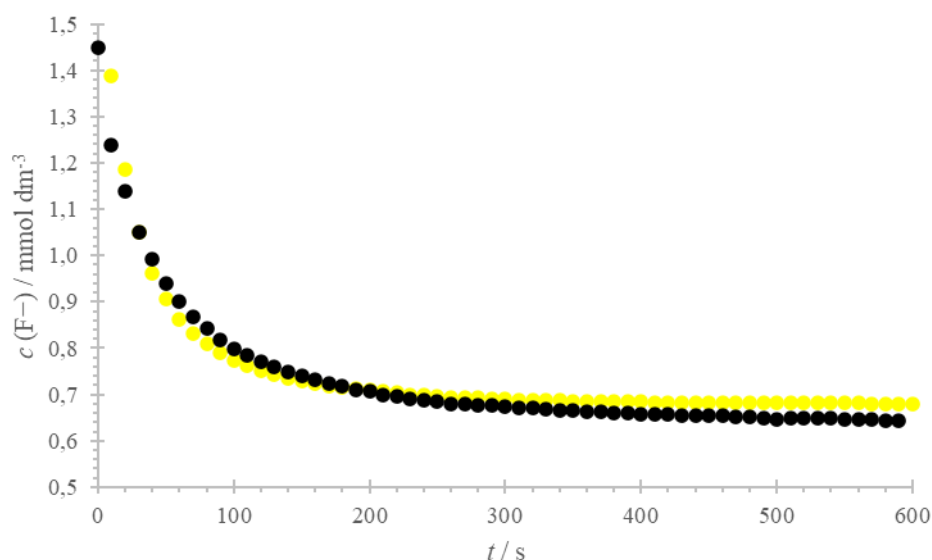
Slika 18. Relativna promjena koncentracija fluoridnih iona  $c_t - c_0$  tijekom sinteze čestica fluorita mjerene fluoridnom ionoselektivnom elektrodom pri sličnim početnim koncentracijama fluoridnih iona, brzina miješanja bila je oko 500 okretaja u sekundi pri  $25^\circ\text{C}$  i  $\text{pH}=5,5$ ,  $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{F}^-)$ : 1/2 (uzorak 4 ●), 2 (uzorak 6 ●)

U svrhu usporedbe brzine rasta čestica fluorita u suvišku kalcijevih i fluoridnih iona uspoređene su smjese (4) i (6). U ovim je uzorcima početna koncentracija fluoridnih iona bila slična, a radi lakše usporedbe krivulje su pomaknute na zajedničku početnu točku (pri  $t = 0$ ) na način da je izračunata relativna koncentracija  $c_t - c_r$ . Analizom rezultata prikazanih na slici 18. dobiveno je da je brzina rasta čestica fluorita u suvišku kalcijevih iona veća od brzine rasta kada su fluoridni ioni u suvišku što potvrđuje rezultate dinamičkog raspršenja svjetlosti. Dinamičko raspršenje

svjetlosti pokazalo je da pri većim koncentracijama kalcijevih iona nastaju manje čestice fluorita.

Može se pretpostaviti da pri velikim početnim brzinama rasta nastaje veliki broj nukleusa iz kojih nastaju manje čestice. Rezultat je suspenzija s velikim brojem manjih čestica. Suprotno tome, pri malim početnim brzinama rasta iz manjeg broja nukleusa rastu velike čestice, što rezultira nastankom suspenzije s manjim brojem velikih čestica.

Kako bi se ispitala ovisnost brzine rasta čestica fluorita o pH, razmatrana je promjena koncentracije fluoridnih iona tijekom sinteze fluorita pri stehiometrijskom omjeru fluoridnih i kalcijevih iona pri dva različita pH (pH = 4,5 i pH = 5,5). Mjerenja ukazuju da brzina rasta čestica fluorita ne ovisi značajno o pH tijekom otopinske sinteze, slika 19.



Slika 19. Koncentracije fluoridnih iona tokom sinteze nanočestica fluorita pri različitim pH vrijednostima: pH = 4,5 (●) i pH = 5,5 (●)

U literaturi<sup>31-39</sup> su opisana istraživanja u kojima je rast čestica fluorita određen mjerenjem mase, površine i volumena čestica ili koncentracije otopljenih iona. U svim objavljenim istraživanjima korištene su već gotove čestice kalcijeva fluorida, na kojima je promatran rast mjeren različitim metodama.<sup>31-39</sup> Nije pronađen niti jedan rad u kojem je praćena kinetika rasta fluoritnih čestica iz otopina kao što je opisano u ovom diplomskom radu.

Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da koncentracija fluoridnih i kalcijevih iona utječe na brzinu reakcije sinteze nanočestica kalcijeva fluorita iz otopina kalcijeva klorida i amonijeva fluorida, a pH otopine tijekom sinteze ne.

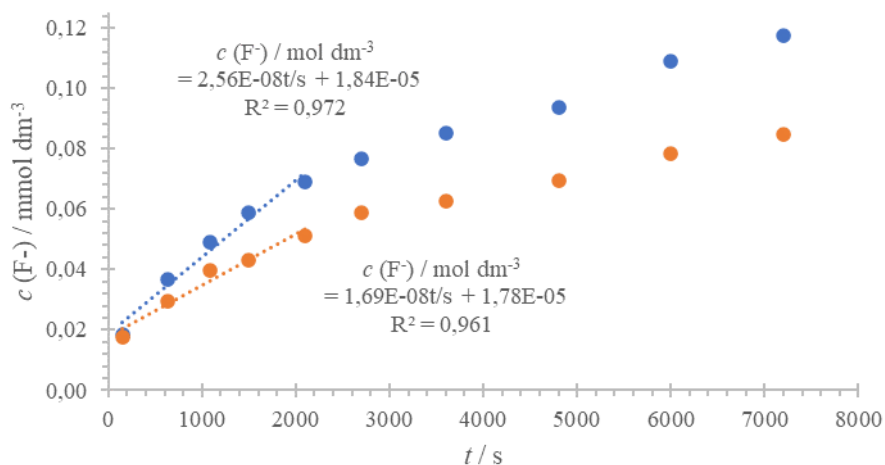
Metoda statičkog raspršenja svjetlosti također je korištena za istraživanje kinetike rasta nanočestica tokom sinteze. Mjerenje je zamišljeno kao praćenje raspodjele veličine prema volumenu/broju nastalih fluoritnih čestica tokom sinteze. Statičko raspršenje svjetlosti pokazalo se kao loša metoda za praćenje veličine nanočestica kalcijeva fluorida tokom sinteze jer nije bilo moguće uskladiti sve uvijete da bi se dobili pouzdani rezultati.

#### 4.4. Kinetika otapanja nanočestica kalcijeva fluorida

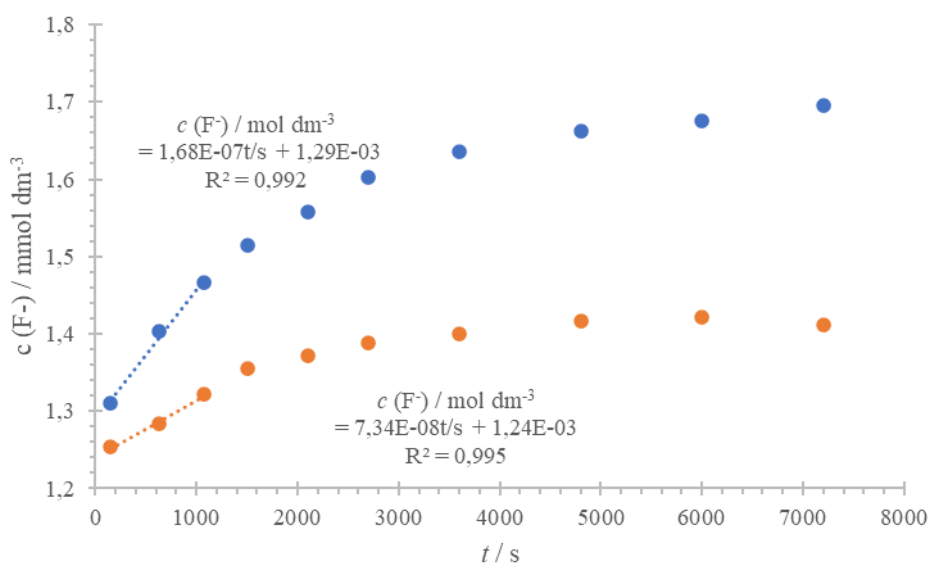
Mjerena je brzina otapanja čestica fluorita u ovisnosti o pH. U suspenzije pripremljenih čestica fluorita (poglavlje 3.2.12.) nakon 2 sata od početka sinteze dodana je otopina klorovodične kiseline kako bi se pH podesio na pH = 4 i pH = 5. Ispitana je i brzina otapanja kupljenih čestica, također pri pH = 4 i pH = 5. Nakon dodatka kiseline fluoridnom ISE mjerena je koncentracija fluoridnih iona u suspenziji. Iz ovisnosti množinskih koncentracija fluorida o vremenu (jednadžba (43)) određene su konstante brzina reakcija otapanja fluorita. Rezultati su prikazani u tablici 10. i na slikama 20. i 21.

Tablica 10. Koeficijenti brzine otapanja kupljenih i pripremljenih čestica kalcijevog fluorida određene mjerenjem elektromotivnosti članka sastavljenog od F-ISE i kombinirane elektrode nakon dodatka HCl ( $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ), brzina miješanja 500-600 okretaja u minuti pri 25°C

	NABAVLJENE ČESTICE		SINTEZIRANE ČESTICE	
	pH=5	pH=4	pH=5	pH=4
$k / 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$	1,69	2,56	7,34	16,8



Slika 20. Kinetika otapanja kupljenih čestica fluorita pri različitim pH vrijednostima: pH = 4 (●) i pH = 5 (●). Koncentracija fluoridnih iona mjerena je fluoridnom ISE pri 25 °C i brzini miješanja 500-600 okretaja u minuti



Slika 21. Kinetika otapanja pripremljenih čestica fluorita pri različitim pH vrijednostima: pH = 4 (●) i pH = 5 (●). Koncentracija fluoridnih iona mjerena je fluoridnom ISE pri 25 °C i brzini miješanja 500-600 okretaja u minuti

Brzina reakcije otapanja fluorita izračunata je iz promjene koncentracije fluoridnih iona u vremenu, koja je prema radu Klačića i suradnika<sup>20</sup> definirana kao:

$$r_{\text{dis}} = \frac{Vdc(\text{F}^-)}{v(\text{F}^-)Adt} \quad (43)$$

Gdje je  $V$  ukupni volumen otopine,  $v$  stehiometrijski koeficijent fluoridnih iona, a  $A$  ukupna površina čestica fluorita dobivena BET analizom. Čestice koje su dobivene sintezom otopine kalcijeva klorida i amonijeva fluorida u stehiometrijom omjeru specifična površina iznosi  $s = 5,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , iz čega je površina fluorita u suspenziji poznate mase čestica  $0,1869 \text{ m}^2$ . Volumen reakcijske smjese bio je 300 mL, a stehiometrijski koeficijent fluoridnih iona prema jednadžbi (40) i on iznosi  $-2$ . Za izračun brzine otapanja sintetiziranih čestica fluorita korištene su samo prva 3 očitavanja jer je taj dio krivulje linearan i sa zadovoljavajućim koeficijentom korelacije, a za gotove čestice prvih 5 očitavanja.

Pomoću izračunate brzine reakcije otapanja kalcijeva fluorida pri  $\text{pH} = 4$  i  $\text{pH} = 5$  moguće je izračunati konstantu otapanja kalcijeva fluorida pri različitim  $\text{pH}$  i to prema jednadžbi koju su koristili Klačić i sur. Za izračunavanje kinetike otapanja (111) plohe kalcijeva fluorida pri sličnim reakcijskim uvjetima:

$$\log\left(\frac{r_{\text{dis}}}{\text{molm}^{-2}\text{s}^{-2}}\right) = \log\left(\frac{k_{\text{dis}}}{\text{mol}^{2/3}\text{m}^{-2}\text{dms}^{-1}}\right) + \frac{1}{3}\log\left(\frac{c(\text{H}^+)}{\text{mol dm}^{-3}}\right) \quad (44)$$

Dobivene su vrijednosti za sintetizirane čestice kalcijeva fluorida  $k_{\text{dis}} = 3,72 \times 10^{-6} \text{ mol}^{2/3} \text{ dm m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  i red reakcije s obzirom na koncentraciju vodikov iona 0,3602, što se više-manje poklapa s teorijom iza navedene jednadžbe i rezultatima koje su dobili Klačić i sur. (red reakcije je 0,37 i  $k_{\text{dis}} = 9 \times 10^{-6} \text{ mol}^{2/3} \text{ dm m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ). Rezultati mjerenja s gotovim česticama fluorita ne podudaraju se sa rezultatima dobivenim za sintetizirane čestice i s rezultatima Klačića i suradnika.<sup>20</sup> Za otapanje kupljenih čestica dobiveno je:  $k_{\text{dis}} = 1,1 \times 10^{-6} \text{ mol}^{2/3} \text{ dm m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  i red reakcije 0,18, što se ne poklapa s jednadžbom (44). Razlike vjerojatno proizlaze iz činjenice da je za izračun korišten iznos površine čestica dobiven BET analizom sintetiziranih čestica fluorita. Osim toga, teorija prema kojoj je izračunata brzina reakcije otapanja razvijena je primarno za opis otapanja plohe (111) fluorita uz korištenje inertnog elektrolita KCl ( $c = 1 \text{ mmol dm}^{-3}$ ) te to što su vrijednosti konstante otapanja i reda reakcije izračunate iz samo dvije točke pa je moguća veća greška. U tablici 11. prikazane su vrijednosti konstante otapanja kalcijeva fluorida pronađenim u literaturi. Vidljivo je da su sve konstante, pa tako i ovdje izračunate, unutar 2 reda veličine, vrijednosti variraju s obzirom na reakcijske uvjete i temperaturu pri kojoj je otapanje izvedeno. Otapanje kalcijeva fluorida je ovisno o  $\text{pH}$  i ono je brže što je  $\text{pH}$  manji. Sintetizirane čestice otapaju se brže od kupljenih. Moguće je i da do razlike došlo jer se otapanje sintetiziranih

čestica događalo u istoj otopini gdje su one sintetizirane, zbog čega su u otopini su bili prisutni zaostali ioni nakon sinteze, a kupljene čestice prije dodatka kiseline suspergirane su samo u deioniziranoj vodi.

Tablica 11. Usporedba literaturnih vrijednosti koeficijenata brzine otapanja fluorita

Istraživačka skupina	Iznos konstante otapanja	Uvjeti
Klačić i sur., 2019. <sup>20</sup>	$9 \times 10^{-6} \text{ mol}^{2/3} \text{ dm m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	25 °C
Cama i sur., 2010. <sup>40</sup>	$7,3 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ $1,6 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	pH = 1,1 pri 22 °C pH = 3,0 pri 22 °C
Zhang i sur., 2006. <sup>41</sup>	$2,2 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ $2,6 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	pH = 3,1 pri 25 °C pH = 7 pri 25 °C
Hamza i sur., 1990. <sup>21</sup>	$1,47 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ min}^{-1}$	25 °C
Usunoff i sur., 1990. <sup>42</sup>	$3,11 \times 10^{-5} \text{ v}^{0,90} \text{ cm s}^{-1}$	nepoznata temperatura
Ovaj rad	$k_{\text{dis}} = 3,72 \times 10^{-6} \text{ mol}^{2/3} \text{ dm m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	25 °C

## § 5. ZAKLJUČAK

Otopinskom sintezom iz kalcijeva klorida i amonijeva fluorida dobivene su koloidne čestice kalcijeva fluorida. Sintetizirane čestice okarakterizirane su uz pomoć metoda dinamičkog raspršenja svjetlosti, rendgenske difrakcije praha, BET analize i elektroforeze. Istražena je brzina reakcije sinteze čestica fluorita, kao i ovisnost otapanja čestica fluorita o pH.

Dinamičkim raspršenjem svjetlosti određen je hidrodinamički radijus sintetiziranih čestica fluorita pri različitim početnim koncentracijama i množinskim omjerima kalcijeva klorida i amonijeva fluorida. Dobiveno je da u suvišku kalcijevih iona nastaju manje čestice, a u suvišku fluoridnih iona dobivene su veće čestice.

Rendgenska difrakcija praha sintetiziranog fluorita potvrdila je da je sintezom dobiven čisti fluorita (difraktogram praha sintetiziranih čestica u potpunosti se poklapao s teorijski izračunatim). Iz difraktograma praha izračunata je prosječna veličina kristalita fluorita i dobiveno je da su najveći prosječni kristaliti nastali u suvišku fluoridnih iona, a najmanji u suvišku kalcijevih iona, što se poklapa s rezultatima dinamičkog raspršenja svjetlosti.

BET analiza dala je veličinu specifične površine sintetiziranih čestica fluorita. Čestice fluorita sintetizirane u suvišku kalcijeva iona imaju najmanju specifičnu površinu, a u suvišku fluoridnih najveću, što se slaže s rezultatima dobivenim rendgenskom difrakcijom i dinamičkim raspršenjem svjetlosti.

Izoelektrična točka određena je elektroforezom, odnosno iz ovisnosti elektrokinetičkog potencijala o pH. Dobiveno je da je iznos izoelektrične točke  $pH_{iep} = 10-11$ . Promatran je i utjecaj suviška jednog od reaktanata na elektrokinetički potencijal i dobiveno je da elektrokinetički potencijal ima najviše vrijednosti u suvišku kalcijevih iona, a najmanje u suvišku fluoridnih iona. Određena je i ovisnost elektrokinetičkog potencijala fluorita o koncentraciji fluoridnih iona, pri čemu je dobiveno da se povećanjem koncentracije fluoridnih iona smanjuje elektrokinetički potencijal. Smanjenje vrijednosti elektrokinetičkog potencijala posljedica je akumulacije negativnog naboja na površini čestica uslijed povećanja koncentracije fluoridnih iona.

Brzina rasta čestica ovisi o nekoliko parametara. (1) Reakcija sinteze čestica biti će brža što je početna koncentracija reaktanata veća. (2) Najveću brzinu ima reakcija sinteze pri

stehiometrijskom omjeru, pa u suvišku kalcija, a najsporija je u suvišku fluora. (3) sinteza ne ovisi o pH u uskom pH području u kojem su izvršena mjerenja od pH = 4,5 do pH = 5,5.

Izmjerena je brzina otapanja sintetiziranih čestica fluorita pri dvije pH-vrijednosti pH = 4 i pH = 5 i dobiveno je da brzina ovisi o koncentraciji hidronijevih iona. Pri manjim pH vrijednostima brzina otapanja je veća. Određen je i red reakcije s obzirom na H<sup>+</sup> ione i on iznosi 0,37, što se slaže s literaturom.<sup>20</sup> Uspoređena je brzina otapanja sintetiziranih čestica fluorita s kupljenim i dobiveno je da se sintetizirane čestice otapaju brže što ukazuje na to da su sintetizirane čestice manje od kupljenih.

Iz svih dobivenih rezultata zaključeno je da na veličinu sintetiziranih čestica/kristalita utječu: (1) brzina reakcije, (2) početne koncentracije reaktanata i (3) elektrokinetički potencijal čestica fluorita. Brzina rasta čestica je najveća pri većim početnim koncentracijama reaktanata, kalcijeva klorida i amonijeva fluorida. Brzina sinteze fluorita je veća u suvišku kalcijevih iona, a manja u suvišku fluoridnih iona. Iz toga se može zaključiti da pri većim početnim koncentracijama reaktanata nastaje veći broj manjih čestica, a pri manjim brzinama veće čestice. Osim na brzinu, suvišak kalcijevih ili fluoridnih iona utječe i na elektrokinetički potencijal. U suvišku kalcijevih iona dolazi do povećanja apsolutne vrijednosti elektrokinetičkog potencijala što dovodi do odbijanja čestica, odnosno ne dolazi do nastanka agregata. Zbog toga se dobivaju čestice/kristaliti manje veličine. Suvišak fluoridnih iona smanjuje apsolutnu vrijednost elektrokinetičkog potencijala, što može dovesti do agregacije te su dobivene veće čestice.



## § 6. LITERATURNI IZVORI

1. C. H. Huang, Y. H. Chang, C. Y. Lee, H. T. Chiu, *Langmuir* **22** (2006) 10-12
2. <https://www.sciencedirect.com/topics/chemical-engineering/calcium-fluoride> (datum pristupa 20. kolovoza 2022.)
3. K. Tahvildari, M. Esmaeilipour, S. Ghammamy, H. Nabipour, *International Journal of Nano Dimension* **2** (2012) 269-273
4. X. Zhang, Z. Quan, J. Yang, P. Yang, H. Lian, J. Lin, *Nanotechnology* **19** (2008) 756-763
5. A. Safronikhin, H. Ehrlich, G. Lisichkin, *Journal of Alloys and Compounds*, 694 (2017) 1182-1188.
6. M. D. Weir, J. L. Moreau, E. D. Levine, H. D. Strassler, L. C. Chow, H. H. K. Xu, *Dental Materials* **28** (2012), 642-652.
7. X. Suna, Y. Li, *Chemical Communications journal* **14** 2003, 1768-1769.
8. A. B. D. Nandiyanto, T. Ogi, A. Ohmura, E. Tanabe, K. Okuyama, *Powder and Particle* **29** (2011) 141-157
9. C. Pandurangappa, B. N. Lakshminarasappa, B. M. Nagabhushanac, *Journal of Alloys and Compounds* **489** (2010) 592-595
10. J. C. Berg, *Introduction To Interfaces And Colloids, An: The Bridge To Nanoscience*, World Scientific Publishing, Singapore, 2009., str. 525-613.
11. C. Rao, A. Müller, A. Cheetham, *Chemistry of Nanomaterials* Wiley, Weinheim, 2004., str. 51-88.
12. N. T. K. Thanh, N. Maclean, S. Mahiddine, *Chemical Reviews* **114** (2014), 7610-7630
13. J. W. Mullin, *Crystallisation*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2001., str. 181-284.
14. M. F. Chang, J. C. Liu, *Journal of Environmental Engineering*, **133** (2007) 1943-7870
15. J. J. De Yoreo, P. G. Vekilov, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **54** (2003) 57-93
16. N. Kallay, *Koloidna i međupovršinska kemija*, skripta za internu uporabu, Zavod za fizikalnu kemiju, kemijski odsjek PMF-a, Zagreb, 2007, str. 1-42
17. LaMer V. K., Dinegar R. H., *Journal of the American Chemical Society* **72** (1950) 4847-4854.
18. W. Ostwald, *Lehrbuch der allgemeinen chemie*. W. Engelmann, Leipzig, 1887.

19. Tin Klačić, *Površinski potencijal na međupovršini (111) fluorit/vodena otopina elektrolita*, Diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2017., str. 3-87.
20. Klačić T. Tomić M., Namjesnik D., Pelić B., Begović T. *Environtal Chemistry* **16** (2019) 529-540
21. Hamza S. M., Hamdona S. K., *The Journal of Physical Chemistry* **65** (1991) 3149-3152
22. Dragutin Hassenay, *Kinetika otapanja soli*, Završni rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2020, str.1-4
23. A.A. Noyes, W. R. Withney, *Journal of the American Chemical Society* **19** (1897) 930-934
24. A. Garand, A. Mucci, *Marine Chemistry* **91** (2004) 27-35.
25. [https://www.researchgate.net/post/How can I relate the mV of calcium ion selective electrode to Ca ion concentration](https://www.researchgate.net/post/How_can_I_relate_the_mV_of_calcium_ion_selective_electrode_to_Ca_ion_concentration) (datum pristupa 10. ožujka 2021.)
26. C. B. Whitehead, S. Özkar, R. G. Finke, *Materials Advances* **2** (2021)186-235
27. C. B. Whitehead, S. Özkar, R. G. Finke, *Chemistry of Materials* **31** (2019) 7116–7132
28. J. Langford, A. Wilson, *Journal of Applied Crystallography* **11** (1978) 102–103.
29. J. D. Miller, J. B. Hiskey, *Journal of Colloid and Interface Science* **41** (1972) 567-573
30. A. Uçar, H. Özdağ, *Transactions of the Indian Institute of Metals* **111** (2002) 100-105.
31. L. J. Shyu, G. H. Nicollas, *Croatica Chemica Acta* **53** (1980) 281-289
32. G. L. Gardner, G. H. Nancollas, *Journal of Dental Research* **55** (1976) 342-352
33. H. Møller, H. E. Lundager Madsen, *Journal of Crystal Growth* **71** (1985) 673-681.
34. P. P. Fedorov, V. V. Osiko, S. V. Kuznetsov, O. V. Uvarov, M. N. Mayakova, D. S. Yasirkina, A. A. Ovsyannikova, V. V. Voronov, V. K. Ivanov, *Journal of Crystal Growth* **401** (2014) 63-66
35. K. . Jiang, K.G. Zhou, Y.C. Yang and H. Du, *Environmental Technology* **35** (2014) 82-88
36. R. Aldaco, A. Garea, A. Irabien, *Chemical Engineering Science* **62** (2007) 2958–2966
37. L.A. Perez and G.H. Nancollas, *Colloids and Surfaces* **52** (1991) 231-240
38. J. Christoffersen, M. R. Christoffersen, W. Kibalczyc, W. G. Perdok, *Acta Odontologica Scandinavica* **46** (1988) 325-336
39. A. E. Nielsen, J. M. Toft, *Journal of Crystal Growth* **67** (1984) 278-288

- 
40. J. Cama, L. Zhang, J. M. Soler, G. De Giudici, R. S. Arvidson, A. Luttge, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **74** (2010) 4298-4311
  41. R. Zhang, S. Hu, X. Zhang, *Aquatic Geochemistry* **12** (2006) 123-159.
  42. E. J. Usunoff, *Journal of Hydrology* **112** (1990) 319-326.



## § 7. ŽIVOTOPIS

### Osobni podatci

Ime i prezime: Leonarda Šego

Datum rođenja: 21. ožujka 1996.

Mjesto rođenja: Zagreb

### Obrazovanje

2002.–2010. Osnovna škola Matka Laginje, Zagreb

2010.–2014. II. Gimnazija, Zagreb

2014.–2019. Preddiplomski studij kemije, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

2019.–danas Diplomski studij kemije, istraživački smjer, odabrane grane: anorganska i fizikalna kemija, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

### Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2015. Otvoreni dan Kemijskog odsjeka PMF-a

### Sudjelovanje na konferencijama

T. Begović, T. Klačić, A. Jurković, L. Šego, M. Tomić, (poster)

The influence of surface charging on dissolution and crystal growth of fluorite,

1st Central and Eastern European Conference on Physical Chemistry & Materials Science (CEEC-PCMS1), Split, Hrvatska, srpanj 2022.