

Utjecaji kationa metala na nastajanje, strukturu i svojstva nanočestica hematita

Popov, Nina

Doctoral thesis / Disertacija

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:217:164585>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-05**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Nina Popov

**UTJECAJI KATIONA METALA NA
NASTAJANJE, STRUKTURU I SVOJSTVA
NANOČESTICA HEMATITA**

DOKTORSKI RAD

Mentor:
dr. sc. Stjepko Krehula

Zagreb, 2022.



University of Zagreb
FACULTY OF SCIENCE

Nina Popov

**EFFECTS OF METAL CATIONS ON THE
FORMATION, STRUCTURE AND
PROPERTIES OF HEMATITE
NANOPARTICLES**

DOCTORAL DISSERTATION

Supervisor:
dr. sc. Stjepko Krehula

Zagreb, 2022.

Ova je doktorska disertacija izrađena u Laboratoriju za sintezu novih materijala, Zavod za kemiju materijala na Institutu Ruđer Bošković pod vodstvom dr. sc. Stjepka Krehule, višeg znanstvenog suradnika, u okviru poslijediplomskog sveučilišnog (dokorskog) studija Kemije, smjer Anorganska i strukturna kemija, pri Kemijskom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

Istraživanje je provedeno u sklopu istraživačkog projekta Hrvatske zaklade za znanost „Nastajanje i svojstva 1D α -Fe₂O₃ nanostruktura dopiranih odabranim metalnim ionima“ (HRZZ-IP-2016-06-8254).

Hvala mojim mentorima, dr. sc. Miri Ristić i dr. sc. Stjepku Krehuli, na pruženoj prilici, ukazanom povjerenju, podršci i vodstvu.

Hvala svim članovima LSNM-a što ste mi Institut pretvorili u dom na ove četiri godine.

Hvala kolegama, koje sada mogu nazvati prijateljima, na bezbrojnim kavama, ručkovima, druženjima uz privatnu i poslovnu diskusiju.

Hvala mojim prijateljima iz djetinjstva, mojim curama s Lošinja i iz Zagreba, što zajedno rastemo i otkrivamo nova poglavlja u svojim životima.

Hvala mojim roditeljima, bez kojih ne bih bila tu gdje jesam. Nikada niste izgubili vjeru u mene, iako možda ja na trenutke jesam.

Hvala mom dečku Marinku na "zenu" koji mi je pružio tijekom ovog izazovnog razdoblja u mom životu.

Sadržaj

SAŽETAK.....	VII
ABSTRACT	VIII
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED	4
2.1. Željezovi oksidi.....	4
2.2. Svojstva hematita	8
2.2.1. <i>Kristalna struktura.....</i>	8
2.2.2. <i>Magnetska svojstva</i>	9
2.2.3. <i>Elektronska svojstva.....</i>	12
2.2.4. <i>Električna svojstva</i>	12
2.3. Sinteza hematita	13
2.3.1. <i>Fazne transformacije</i>	15
2.3.2. <i>Morfologija čestica</i>	17
2.4. Dopirani sustavi.....	19
2.5. Primjena.....	27
2.6. Metode karakterizacije.....	31
2.6.1. <i>⁵⁷Fe Mössbauerova spektroskopija.....</i>	32
2.6.2. <i>Magnetska mjerenja.....</i>	35
2.6.3. <i>Spektroskopija u ultraljubičastom, vidljivom i bliskom infracrvenom dijelu spektra</i>	37
2.6.4. <i>Fotokatalitička aktivnost.....</i>	39
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	42
3.1. Materijali	42
3.2. Instrumenti	43
3.3. Indirektna sinteza nanočestica dopiranog hematita	44
3.3.1. <i>Priprema uzoraka getita dopiranog ionima Cr³⁺.....</i>	44
3.3.2. <i>Priprema uzoraka getita dopiranog ionima Co²⁺, Sn⁴⁺ i Ru³⁺.....</i>	45
3.3.3. <i>Priprema uzoraka getita dopiranog ionima Er³⁺.....</i>	47
3.3.4. <i>Dobivanje uzoraka dopiranog hematita.....</i>	47
3.4. Direktna hidrotermalna sinteza dopiranog hematita	48
3.4.1. <i>Priprema uzoraka hematita dopiranog ionima Al³⁺.....</i>	48
3.5. Mjerni postupci	49

§ 4. REZULTATI.....	51
4.1. Utjecaj iona kroma (Cr^{3+}).....	51
4.2. Utjecaj iona kobalta (Co^{2+}).....	60
4.3. Utjecaj iona kositra (Sn^{4+}).....	68
4.4. Utjecaj iona rutenija (Ru^{3+}).....	76
4.5. Utjecaj iona erbijia (Er^{3+}).....	84
4.6. Utjecaj iona aluminija (Al^{3+}).....	92
§ 5. RASPRAVA	102
5.1. Utjecaj različitih kationa na strukturu i morfologiju	103
5.2. Utjecaj različitih kationa na magnetska svojstva.....	106
5.3. Utjecaj različitih kationa na katalitička i optička svojstva	113
§ 6. ZAKLJUČAK	116
§ 7. POPIS OZNAKÂ, KRATICÂ I SIMBOLÂ.....	118
§ 8. LITERATURNI IZVORI.....	120
§ 9. DODATAK.....	XV
§ 10. ŽIVOTOPIS	XXI



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Doktorska disertacija

SAŽETAK

UTJECAJI KATIONA METALA NA NASTAJANJE, STRUKTURU I SVOJSTVA NANOČESTICA HEMATITA

Nina Popov
Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb

Hematit (α -Fe₂O₃) najstabilniji je željezov oksid i važan mineral u prirodi. Zbog otpornosti na koroziju, netoksičnosti te niske cijene sinteze poželjan je materijal za različite tehnološke primjene (pigmenti, katalizatori, fotokatalizatori, fotoelektrode, elektrode za Li-ionske baterije, senzori za plinove, itd.). Svojstva uzoraka hematita i njihovi učinci u navedenim primjenama jako su ovisni o veličini i obliku čestica (morfologiji), kao i o ugradnji kationa drugih metala (Mⁿ⁺) u kristalnu strukturu umjesto kationa željeza (Fe³⁺). Jednodimenzijske (1D) nanočestice metalnih oksida intenzivno se istražuju u zadnje vrijeme zbog svojih specifičnih fizičko-kemijskih svojstava koja mogu biti značajno poboljšana u odnosu na čestice drugih oblika. U ovom doktorskom radu priređene su 1D nanočestice hematita u prisutnosti kationa drugih metala te je istražen utjecaj tih kationa na njihovo nastajanje i strukturu te na magnetska, optička, fotokatalitička i elektrokatalitička svojstva.

(127 stranica, 51 sliku, 21 tablicu, 145 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatki)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici, Horvatovac 102a, Zagreb i Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb.

Ključne riječi: fotokataliza / hematit / magnetska svojstva / Mössbauerova spektroskopija / Morinov prijelaz / nanočestice / željezovi oksidi /

Mentor: dr. sc. Stjepko Krehula, viši znan. sur.

Rad prihvaćen: 7/12/2022

Ocjenitelji:

prof. dr. sc. Sanda Rončević
prof. dr. sc. Marina Cindrić
dr. sc. Ankica Šarić, viši znan. sur.



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Doctoral Thesis

ABSTRACT

EFFECTS OF METAL CATIONS ON THE FORMATION, STRUCTURE AND PROPERTIES OF HEMATITE NANOPARTICLES

Nina Popov

Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb

Hematite (α -Fe₂O₃) is the most stable iron oxide and an important natural mineral. Due to corrosion resistance, nontoxicity, and low price of synthesis it is a desirable material for different technological applications (pigments, catalysts, photocatalysts, photoelectrodes, Li-ion battery electrodes, gas sensors, etc.). Properties of hematite samples strongly depend on morphology (particle size and shape), as well as on incorporation of other metal cations (Mⁿ⁺) in the crystal structure in the place of iron cations (Fe³⁺). One-dimensional (1D) metal oxide nanoparticles have been intensely investigated recently due to their specific physico-chemical properties which can be significantly enhanced compared to particles of other shapes. In the present work, 1D hematite nanoparticles were synthesized in the presence of different metal cations and the influence of these cations on their formation, structure, magnetic, optical, photocatalytic and electrocatalytic properties were investigated.

(127 pages, 51 figures, 13 tables, 145 references, original in croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Horvatovac 102A, Zagreb, Croatia and National and University Library, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb, Croatia.

Keywords: hematite / iron oxides / magnetic properties / Mössbauer spectroscopy / Morin transition / nanoparticles / photocatalysis /

Supervisor: Dr. Stjepko Krehula, Senior Scientist

Thesis accepted: 7/12/2022

Reviewers:

Dr. Sanda Rončević, Professor

Dr. Marina Cindrić, Professor

Dr. Ankica Šarić, Senior Research Associate

§ 1. UVOD

Željezovi oksidi vrlo su važni kemijski spojevi, kako kao prirodne tvari u okolišu, tako i kao sintetski priređeni materijali u znanosti i tehnologiji. Hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) je najvažniji od nekoliko postojećih polimorfa željezovog(III) oksida (Fe_2O_3) te je kemijski i termodinamički najstabilniji od svih šesnaest poznatih željezovih oksida.¹

Hematit je vrlo rasprostranjen mineral u stijenama i tlu te je važan za različite prirodne procese, ali i kao sirovina u proizvodnji željeza i čelika. Zbog izražajne crvene boje daje značajan doprinos obojenju različitih vrsta stijena i tla, a zbog stabilnog magnetskog uređenja (visoka Curieova temperatura i velika koercitivnost) nalazi primjenu u paleomagnetskim istraživanjima za određivanje starosti geoloških slojeva. Prirodni hematit, osim željeza, često u svojoj strukturi sadrži ugrađene određene količine drugih metala, što može značajno utjecati na različita svojstva: strukturna, magnetska, optička, adsorpcijska i druga svojstva.

Sintetički hematit važan je materijal u kemijskoj tehnologiji (pigment za boje, gumu, plastiku, beton, porculan, kozmetiku, kožu, tkaninu, hranu i premaze za zaštitu od korozije i UV zračenja, katalizator za razne procese u kemijskoj industriji, prekursor u proizvodnji magnetskih željezovih oksida i ferita, itd.). Osim toga, nanostrukturni sintetički hematit jedan je od materijala koji se u zadnje vrijeme intenzivno istražuje za razne potencijalne primjene u naprednim tehnologijama, a pokazao je vrlo dobre performanse kao fotoelektroda za proizvodnju vodika fotoelektrokemijskim razlaganje vode, kao fotokatalizator za uklanjanje štetnih tvari iz okoliša, kao elektrodni materijal za Li-ionske baterije te kao senzor za detekciju toksičnih i zapaljivih plinova.²⁻⁵ Zbog svoje stabilnosti, otpornosti na koroziju, netoksičnosti i niske cijene, hematit je poželjan materijal za ove i druge primjene. Svojstva uzoraka hematita i njihova učinkovitost kod korištenja u raznim primjenama jako su ovisni o morfologiji (veličini i obliku čestica) kao i o ugradnji kationa drugih metala (M^{n+}) u kristalnu strukturu umjesto kationa željeza (Fe^{3+}).

U dosadašnjim istraživanjima, objavljenim u brojnim znanstvenim radovima, nanočestice hematita sintetizirane su različitim metodama te su karakterizirane korištenjem odgovarajućih instrumentnih tehnika i ispitana je njihova primjena. Jedna od istraživanih vrsta nanočestica hematita su i jednodimenzionalne (1D) nanočestice. Ovaj tip nanočestica može se dobiti

korištenjem nekoliko različitih metoda: direktnom hidrotermalnom sintezom u prisutnosti usmjerivača rasta čestica, žarenjem 1D nanočestica željezovih oksihidroksida getita (α -FeOOH) ili akaganeita (β -FeOOH) dobivenih hidrotermalnom sintezom, oksidacijom metalnog željeza pri visokoj temperaturi, metodom elektroispredanja ili sintezom u prisutnosti templata.⁶⁻¹² U nekoliko studija uspoređivana su svojstva 1D nanočestica hematita s nanočesticama hematita drugih oblika te su izdužene nanočestice hematita pokazale bolja katalitička, fotokatalitička i Li-ion elektrodna svojstva.¹³⁻¹⁵

Zamjena kationa željeza kationima nekog drugog metala utječe na smanjenje ili povećanje parametara i volumena jedinične ćelije kristalnog hematita, što se određuje iz pomaka difrakcijskih linija u difraktogramu praha i koristi kao dokaz ugradnje u kristalnu rešetku.¹ Osim na veličinu jedinične ćelije, zamjena kationa željeza drugim metalnim kationima također utječe na smanjenje vrijednosti hiperfinog magnetskog polja (eng. *hyperfine magnetic field*, B_{hf}) u kojem se nalaze jezgre atoma željeza, a koje se određuje pomoću ^{57}Fe Mössbauerove spektroskopije i također se koristi kao dokaz ugradnje M^{n+} kationa u kristalnu rešetku hematita.¹ Ioni Fe^{3+} imaju elektronsku konfiguraciju $[\text{Ar}]3d^5$, a u hematitu se nalaze u visokospinskom stanju s pet nesparenih elektrona jednake spinske orijentacije. Pri sobnoj temperaturi spinsko uređenje hematita je slabo feromagnetsko (blago odstupa od antiferomagnetskog) što rezultira malim iznosom magnetizacije. Hlađenjem ispod 260 K dolazi do promjene magnetskog uređenja u antiferomagnetsko (AF) uređenje (Morinov prijelaz), a zagrijavanjem iznad 956 K dolazi do narušavanja magnetskog uređenja i prijelaza u paramagnetsko stanje (Curieov prijelaz).¹⁶ Ugradnja M^{n+} kationa u strukturu hematita može značajno utjecati na temperature Morinovog i Curieovog prijelaza kao i na druga magnetska svojstva (magnetsku susceptibilnost, koercitivnost, magnetizaciju zasićenja, remanentnu magnetizaciju). Osim magnetske strukture, ugradnja drugih metalnih kationa utječe i na elektronsku strukturu hematita, čime se mijenjaju optička svojstva: apsorpcija ultraljubičastog (UV), vidljivog (Vis) i bliskog infracrvenog (NIR) zračenja, te energijski procijep (E_g). Navedena svojstva mogu se odrediti spektroskopijom u ultraljubičastom, vidljivom i bliskom infracrvenom dijelu spektra (eng. *ultraviolet-visible-near infrared*, UV-Vis-NIR). Zbog razlike u masi kationa željeza i ugrađenog kationa te razlike u jakosti njihovih veza s kisikom također se mijenjaju i vibracijska svojstva (energije vibracija atoma) koja se mogu odrediti pomoću infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (eng. *Fourier-transform infrared spectroscopy*, FT-IR).

Osim zbog fundamentalnih znanstvenih spoznaja, utjecaj ugradnje kationa drugih metala na svojstva hematita istraživana je i zbog važnosti primjene u različitim tehnološkim procesima: katalizatori, fotokatalizatori, fotoelektrode, senzori, Li-ionske baterije, kontrastna sredstva za magnetsku rezonanciju.^{17–22}

U pripravi dopiranih sustava hematita koriste se različite metode sinteze kao što su keramička metoda (žarenje smjese hematita i nekog drugog metalnog oksida), mehanokemijska sinteza, žarenje koprecipitiranih hidroksida, žarenje miješanih otopina soli, hidrotermalna sinteza, elektroispredanje, metode depozicije tankih filmova, itd.^{17–19,23–27}

Dosadašnja istraživanja pokazala su da prisutnost drugih metalnih kationa u hematitu i njegova morfologija utječu na svojstva, a posljedično i na njegovu primjenu. Iako je objavljen znatan broj radova koji se bavi proučavanjem utjecaja dopiranja hematita različitim kationima na njegova svojstva, utjecaj prisutnosti kationa metala na nastajanje i svojstva 1D nanočestica hematita sintetiziranih hidrotermalnom metodom još nije dovoljno i sistematski istražen. Ovaj doktorski rad stoga se temelji na izučavanju direktne i indirektne hidrotermalne sinteze 1D nanočestica hematita (nanoiglice, nanoštapići i nanoletvice) uz uvođenje različitih kationa metala. Sistematski je istražen utjecaj ugradnje metalnih kationa Al^{3+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , Ru^{3+} , Sn^{4+} i Er^{3+}) na: strukturna, morfološka, magnetska, optička, fotokatalitička i elektrokatalitička svojstva 1D nanočestica hematita. Prema tome, cilj istraživanja ove doktorske disertacije je korištenjem metoda direktne i indirektne hidrotermalne sinteze prirediti uzorke 1D nanočestica hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) s ugrađenim odabranim kationima metala i istražiti njihov utjecaj na strukturna, magnetska, optička, fotokatalitička i elektrokatalitička svojstva priređenih nanočestica.

Rezultati istraživanja potvrdili su hipoteze na kojima se baziralo ovo istraživanje:

- Korištenjem metoda direktne i indirektne hidrotermalne sinteze moguće je prirediti 1D nanočestice hematita koje sadrže odabrane katione metala ugrađene u kristalnu strukturu.
- Ugradnjom kationa metala moguće je modificirati različita fizičko-kemijska svojstva 1D nanočestica hematita.
- Ugradnjom određenih kationa u kristalnu strukturu 1D nanočestica hematita postiže se poboljšanje njihovih fotokatalitičkih i elektrokatalitičkih svojstava.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Željezovi oksidi

Hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) anorganski je spoj koji spada u skupinu željezovih oksida. Pod pojmom željezovih oksida obuhvaćeni su oksidi, hidroksidi i oksihidroksidi željeza, ukupno njih šesnaest, (Tablica 1).¹ Ovi spojevi sastavljeni su od željezovih kationa i kisikovih i/ili hidroksidnih aniona. Željezo u željezovim oksidima može biti u oksidacijskom stanju +II ili +III ili u oba, kao u slučaju magnetita (Fe_3O_4). Obilježava ih gusta slojevita slagalina aniona gdje željezovi kationi popunjavaju nastala prazna koordinacijska mjesta. Ovisno o popunjenosti praznih mjesta formiraju se različiti oksidi. Za razliku od drugih željezovih oksida, magnetit, maghemit, ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) i $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sadrže popunjena i oktaedarska i tetraedarska koordinacijska mjesta u gustoj kubičnoj odnosno heksagonskoj slagalini kisikovih aniona. Zbog sličnosti kristalnih struktura, moguća je transformacija iz jednog u drugi željezov oksid, minimalno u druge dvije forme (više u poglavlju 2.3.1). U atmosferi bogatoj kisikom, getit i hematit termodinamički su najstabilniji te su često krajnji produkt u lancu faznih transformacija. Željezove okside nalazimo u različitim sastavima stijena, tla i jezera te, općenito, u biosferi. Boja mnogih stijena posljedica je upravo boje željezovih oksida, a zbog specifičnih magnetskih svojstava, tj. zapisa koji dobivaju u magnetskom polju Zemlje, moguće je evolucijsko praćenje razvoja Zemljine kore.

Tablica 1. Imena i kemijske formule željezovih oksida.

Oksihidroksidi i hidroksidi		Oksidi	
getit, $\alpha\text{-FeOOH}$	švertmanit, $\text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_y(\text{SO}_4)_z$ $\cdot n\text{H}_2\text{O}$	hematit, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	magnetit, Fe_3O_4
akaganeit, $\beta\text{-FeOOH}$		$\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$	vustit, FeO
lepidokrokrit, $\gamma\text{-FeOOH}$	ferihidrit, $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	maghemit, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	
feroksihit, $\delta'\text{-FeOOH}$		$\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$	
$\delta\text{-FeOOH}$			
visokotlačni FeOOH			
bernalit, $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$			
$\text{Fe}(\text{OH})_2$			

Željezove okside možemo naći široko rasprostranjene u prirodi, ali neki od njih isključivo se pripremaju u laboratoriju. Zbog rasprostranjenosti u prirodi, nerijetko dolazi do zamjene željezovih iona drugim kationima, koji uzrokuju različite promjene morfoloških, magnetskih, električnih i optičkih svojstava. Osim u geologiji, željezovi oksidi imaju primjenu u medicini, biologiji, kemiji okoliša, različitim industrijama poput proizvodnje pigmenata, premaza za zaštitu od UV zračenja i korozije te kao katalizatori u različitim organskim sintezama.^{22,28–34}

Od 16 željezovih oksida, šest je polimorfa oksihidroksida formule FeOOH i četiri su polimorfa oksida formule Fe_2O_3 u kojima se željezo nalazi u +III oksidacijskom stanju. Svi željezovi oksidi su kristalni osim švertmanita i ferihidrita

Getit ($\alpha\text{-FeOOH}$), najstabilniji je među šest polimorfa oksihidroksida pri 25 °C i atmosferskom tlaku. Ovisno o veličini čestica, getit u mineralima može biti tamnosmeđe do crne boje, dok praškasti uzorci imaju karakterističnu žutu oker boju. Getit i hematit temelje se na istom rasporedu kisikovih aniona, gustoj heksagonskoj slagalini. Prema tome, fazna transformacija getita u hematit uz očuvanje morfologije relativno je jednostavna i postiže se zagrijavanjem u čvrstom stanju. Povišenjem temperature, molekule vode izlaze samo duž jedne kristalografske osi – osi *a*. Anionski kostur ostaje očuvan, dok se kationi sukladno pravilima reorganiziraju, što je vidljivo iz proširenja linija na difraktogramu praha. Proširenje je vidljivo kod gotovo svih linija, osim (110), (113) i (300) kod kojih strukturni faktor ne ovisi o položajima kationa željeza, već isključivo samo o položajima kisikovih aniona.

Akaganeit ($\beta\text{-FeOOH}$), jedini je željezov oksid koji kristalizira po tipu volumno centrirane kubične slagaline. Rijetko ga se može naći u prirodi jer su za njegovo nastajanje nužni kiseli uvjeti i određena količina kloridnih iona, Cl^- , kojima je funkcija stabilizirati kompletnu strukturu $\beta\text{-FeOOH}$ popunjavanjem 2/3 mjesta u tunelima nastalim slaganjem aniona. Udio Cl^- u akaganeitu može biti između 2 i 7 %. Uklanjanjem kloridnih iona dolazi do urušavanja kristalne strukture akaganeita i transformacije u stabilnije faze – getit ili hematit.

Lepidokrokrit ($\gamma\text{-FeOOH}$), je oksihidroksid čije ime proizlazi iz oblika i boje koje posjeduje (grč. *lepidos* – ljuskice ili pahulje; grč. *krokus* – žutonarančasta boja šafrana). Slojevite je strukture u kojoj su slojevi oktaedara $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$ razdvojeni slojevima nepopunjenih oktaedarskih mjesta.

Sintetski $\delta\text{-FeOOH}$ i njegov slabije kristalni mineral feroksihit ($\delta'\text{-FeOOH}$) rijetko se nalaze u prirodi i dobivaju se u laboratoriju. Razlikuju se po broju formulskih jedinica unutar jedinične

ćelije. Strukturu im možemo opisati kao heksagonsku gustu slagalinu aniona s nepravilno popunjenim oktaedarskim praznim mjestima.

FeOOH nastao pri visokim tlaku i temperaturi prvi je put laboratorijski sintetiziran 1973. godine, a struktura mu odgovara deformiranom rompskom TiO_2 .³⁵

Bernalit ($\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), smatra se novim članom obitelji oksida jer mu je struktura određena tek 1992 godine i ustanovljeno je da je izostrukturan s perovskitnim CaTiO_3 .

$\text{Fe}(\text{OH})_2$ ne nalazimo ga u prirodi, izostrukturan je s poznatijim $\text{Mg}(\text{OH})_2$ i CdI_2 . Bijele je boje, no na zraku vrlo brzo oksidira i mijenja boju u plavozelenu, tzv. zelenu hrđu, te dalje u crni magnetit. Struktura je stabilna ukoliko dolazi do 10 % zamjene iona Fe^{2+} ionima Fe^{3+} . Zelena hrđa generalno opisuje spojeve Fe(II) hidroksida u kojima dolazi do zamjene dijela iona Fe^{2+} za ione Fe^{3+} , a za neutralizaciju naboja najčešće nalazimo kloridne ili sulfatne anione smještene među slojevima željezovih kationa koji se nalaze u oktaedarskih mjestima slagaline kisikovih aniona.

Švertmanit je slabo kristalni željezov oksid s formulom $\text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_y(\text{SO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$ gdje je $16 - y = 2z$, a $2,0 \leq z \leq 3,5$. Iste je osnovne strukture kao spomenuti akaganeit, samo su kloridni anioni zamijenjeni sulfatnim skupinama. Zbog dijeljenja kisikovih atoma unutar strukturnih tunela dolazi do narušavanja same strukture. Izostanak najintenzivnije difrakcijske linije (110) i smanjeni intenzitet ostalih ($hk0$) linija u odnosu na akaganeit daju naslutiti smanjenje kristaličnosti u smjeru [110], okomito na tunele. Omjer y/z može varirati te je sintetski švertmanit moguće prirediti u potpunosti bez hidroksidnih iona.³⁶

Ferihidrit ($\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), sintetski je željezov oksihidroksid i prirodni mineral koji nastaje isključivo u nanodimenzijama s vrlo slabim dosegom kristaličnosti. Kinetički je vrlo povoljan produkt i često nastaje u početnoj fazi različitih sintetskih postupaka, no bez stabilizacije lako se transformira u druge stabilnije okside, obično hematit i/ili getit. Prema broju linija u difraktogramima praha razlikuju se dvolinijski i šestlinijski ferihidrit, a glavna razlika je u veličini kristalnih domena nastalih čestica.

Hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), najpoznatiji je i najvažniji željezov oksid. Široko je rasprostranjen u prirodi, stijenama i raznim rudama. Ime mu potječe od grčke riječi *haima* što u prijevodu znači krv, zbog njegove tamnocrvene boje. Ima kristalnu strukturu korunda ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), a zbog svoje termičke stabilnosti najčešće je posljednji član faznih transformacija.

$\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ i $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ rijetke su oksidne forme, a obje su pripremljene samo u laboratoriju i to isključivo u obliku nanostrukture. Spoj $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ima kristalnu strukturu biksbita (prirodni

mineral kemijske formule $(\text{Mn,Fe})_2\text{O}_3$ s dva oktaedarska mjesta popunjena ionima Fe^{3+} . Polimorf $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ izostrukturan je s GaFeO_3 , i sadrži ione Fe^{3+} smještene u trima oktaedarskim mjestima i jednom tetraedarskom mjestu, a ukupna popunjenost Fe^{3+} jest $2/3$.

Maghemit (*magnetit-hematit*, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), je ferimagnetični željezov oksid koji je strukturno sličan magnetitu (kubična gusta slagalina kisikovih aniona, struktura spinela), ali bez prisutnosti iona Fe^{2+} . Šesnaest oktaedarskih mjesta u jediničnoj ćeliji maghemita zauzimaju ioni Fe^{3+} i praznine (nužne zbog kompenzacije razlike naboja nastale oksidacijom iona Fe^{2+}), dok osam tetraedarskih mjesta popunjavaju ioni Fe^{3+} . Među uzorcima sintetski pripremljenog maghemita može se naći razlika u uređenosti i doseg u navedenih praznina. Ako su praznine u maghemitu nasumično raspoređene, jedinična ćelija je kubična (kao kod magnetita), a ako su uređene, jedinična ćelija je tetragonska, gdje je stranica c trostruki umnožak stranice a jednake stranici a kubične ćelije. Najvažnije primjene maghemita temelje se na njegovim jako izraženim magnetskim svojstvima.

Magnetit (Fe_3O_4), crni je ferimagnetični mineral koji sadrži željezo u oba oksidacijska stanja (+II i +III). Važan je za razna paleontološka istraživanja zbog magnetskih svojstava. Nalazi se i u nekim živim organizmima gdje ima ulogu prirodnog kompasa. Struktura mu pripada skupini inverznih spinela, $\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}]\text{O}_4$. Željezo u oksidacijskom stanju +III popunjavaju oktaedarska i tetraedarska mjesta, dok se ioni oksidacijskog stanja +II nalaze samo u oktaedarskim mjestima. U stehiometrijskom magnetitu omjer iona Fe^{2+} prema ionima Fe^{3+} je $1 : 2$. Zbog fleksibilnosti kisikova kostura moguća je zamjena iona Fe^{2+} i Fe^{3+} drugim dvovalentnim i trovalentnim kationima.

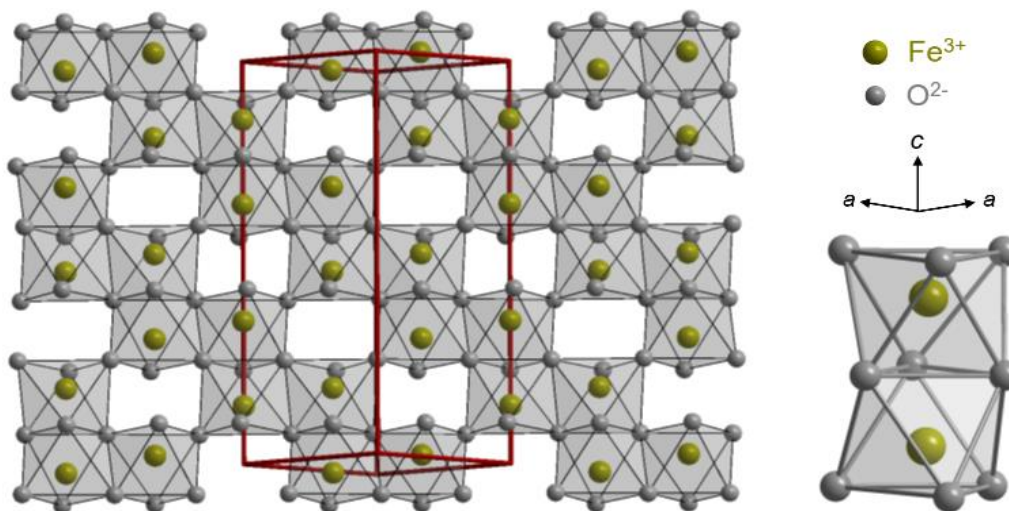
Vustit (FeO), nominalno sadrži samo ione Fe^{2+} , ali stehiometrijski omjer željeza i kisika (1:1) moguće je postići samo pri visokom tlaku. Stabilna Fe_{1-x}O faza (gdje je $1-x$ od 0,83 do 0,95), koja osim iona Fe^{2+} u oktaedarskim mjestima sadrži i ione Fe^{3+} u tetraedarskim mjestima, postiže se pri temperaturi većoj od $567\text{ }^\circ\text{C}$, a brzim hlađenjem može se dobiti i pri temperaturi od $20\text{ }^\circ\text{C}$ stupnjeva kao metastabilna faza. Kristalizira u defektnoj strukturi NaCl gdje se parametar jedinične ćelije a i gustoća mijenjaju proporcionalno i obrnuto proporcionalno s udjelom praznina u strukturi.

2.2. Svojstva hematita

2.2.1. Kristalna struktura

Kristalna struktura željezovih oksida može se skupno opisati kao gusta slagalina kisikovih aniona (heksagonska ili kubična), osim akaganeita (β -FeOOH) koji jedini kristalizira po tipu volumno centrirane kubične slagaline. Slojevi aniona nalaze se u različitim kristalografskim smjerovima, te ovisno o popunjavanju nastalih koordinacijskih mjesta (oktaedarskih i tetraedarskih), nastaju različiti oksidi. U hematitu, željezo popunjava $2/3$ oktaedarskih mjesta te svaki popunjeni oktaedar (FeO_6) dijeli tri brida sa susjednim popunjenim oktaedrima u istoj ravnini i stranicu s jednim popunjenim oktaedrom iz susjedne ravnine (Slika 1). Hematit kristalizira u heksagonskom kristalnom sustavu, prostornoj grupi $R\bar{3}c$, s parametrima jedinične ćelije $a = 5,034 \text{ \AA}$ i $c = 13,75 \text{ \AA}$.¹

Parovi oktaedara FeO_6 , koje dijele stranicu nalaze se smješteni duž osi c , a odgovorni su za deformaciju podrešetke kationa (Slika 1). Zbog blizine iona Fe^{3+} dolazi do njihova elektrostatskog odbijanja te su veze Fe-O u fragmentu $\text{Fe-O}_3\text{-Fe}$ dulje nego preostale tri takve veze, a slabi feromagnetizam koji pokazuje hematit posljedica je te deformacije.



Slika 1. Lijevo: prikaz kristalne strukture hematita u ravnini paralelnoj s kristalografskom osi c s označenom jediničnom ćelijom. Desno: dva izdvojena susjedna oktaedra FeO_6 koja dijele stranicu duž kristalografske osi c .

Parametri kristalne jedinične ćelije hematita mogu odstupati od navedenih vrijednosti ovisno o sintetskom ili postsintetskom postupku. Tako se, primjerice, parametar a povećava smanjenjem temperature reakcijske smjese ispod $100 \text{ }^\circ\text{C}$ tijekom fazne transformacije getita u hematit.³⁷ Hematit priređen pri nižim temperaturama podložan je nastajanju praznih mjesta na položajima iona Fe^{3+} , te su zbog izjednačavanja naboja, ioni O^{2-} zamijenjeni ionima OH^- što

rezultira proširenjem nekih difrakcijskih linija te ujedno smanjuje intenzitet njihovih maksimuma. Osim hidroksidnih iona, hematit sintetiziran pri nižim temperaturama sadrži i koordinirano vezanu vodu, koja pri temperaturama žarenja između 200 do 500 °C napušta sustav te oba parametra jedinične ćelije imaju tendenciju smanjivanja.³⁸ Pri temperaturama iznad 500 °C opaža se ekspanzija parametra a , dok se parametar c nastavlja smanjivati.³⁹

2.2.2. Magnetska svojstva

Najjednostavniji primjer gdje se generira magnetsko polje jest kružna petlja vodiča kroz koji prolazi električna energija, prema jednadžbi 1,

$$m_{mom} = iA \quad (1)$$

$$M = \frac{m_{mom}}{V} \quad (2)$$

$$B = \mu_0(H + M) \quad (3)$$

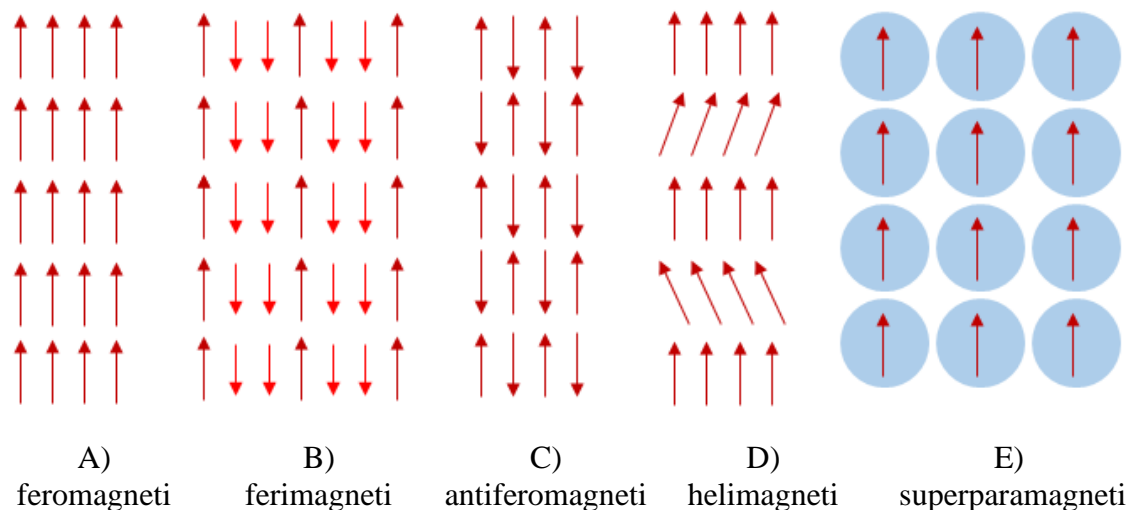
$$\mu = \frac{B}{H} \quad (4)$$

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (5)$$

gdje je A površina kroz koju prolazi struja jakosti i , m_{mom} magnetski dipolni moment, dok se magnetizacija M definira prema jednadžbi 2 kao magnetski moment po jedinici volumena V . Magnetska indukcija B sastoji se od dva doprinosa: magnetskog polja H i magnetizacije M , prema jednadžbi 3. Kad se postigne potpuno poravnavanje svih magnetskih momenata, dolazi do magnetskog zasićenja (saturacije) M_s . Za krutine valja definirati i magnetsku permeabilnost μ (jednadžba 4) te susceptibilnost χ (jednadžba 5), preko koje dijelimo tvari na dijamagnete, paramagnete i feromagnete.^{1,40}

Materijali koji imaju malu i negativnu susceptibilnost, $\chi \approx -10^{-5} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ spadaju u skupinu dijamagneta koji se opiru primijenjenom magnetskom polju. Supravodiči djeluju kao jaki dijamagneti jer imaju susceptibilnost vrijednosti -1 te se koriste u magnetometrima SQUID (eng. *superconducting quantum interference device*) (poglavlje 2.6.2). Paramagneti imaju malu, ali pozitivnu susceptibilnost, najčešće između 10^{-3} i $10^{-5} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$. Materijali s velikom i pozitivnom susceptibilnosti, većom od 1, feromagneti su, i oni su daleko najzanimljivija i najvažnija skupina s industrijskog i teorijskog stajališta. Nadalje se razlikuju dodatne skupine kojima pripadaju ferimagneti, antiferomagneti, helimagneti i superparamagneti, a oni također pokazuju magnetsku uređenost i blisko su povezani s feromagnetima (Slika 2).

Dok je dijagnetizam svojstvo svih tvari i ne ovisi o temperaturi, magnetska susceptibilnost paramagneta opisana je Curie-Weissovom zakonom, $\chi = C/(T-T_c)$, gdje je C Curieova konstanta, a T_c Curieova temperatura. S povećanjem temperature dolazi do smanjenja magnetske susceptibilnosti zbog povećanja neuređenosti sustava.



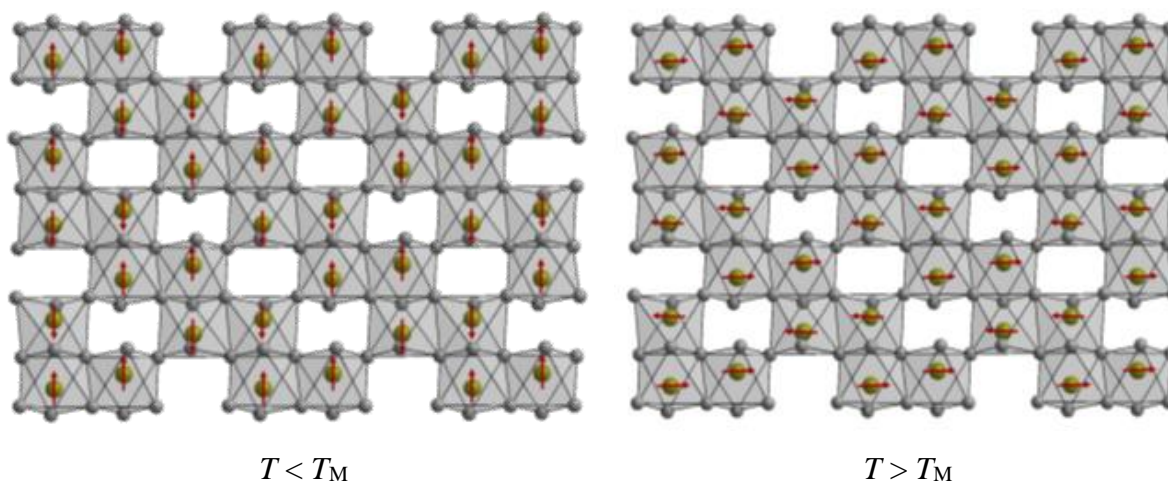
Slika 2. Različita magnetska uređenja.

Svi željezovi oksidi posjeduju neki oblik magnetske uređenosti, koja je vidljiva ispod određene (Néelove ili Curieove) temperature. Curieova temperatura (T_C) je temperatura magnetskog uređenja kod feromagneta i ferimagneta dok je Néelova temperatura (T_N) temperatura magnetskog uređenja kod antiferomagneta. Kod svih željezovih oksida u magnetskim interakcijama susjednih željezovih iona neposredno sudjeluju prenosni anioni (O^{2-} ili OH^-). Pokazalo se da duljina i kut veze utječu na jakost ovih interakcija. Kad je kut koji zatvara Fe–O–Fe između 120° i 180° , interakcije su jače nego kad je taj kut bliži 90° , kao što je to slučaj kod oktaedara FeO_6 hematita koji dijele stranicu.

Kristalični hematit paramagnet je pri temperaturama iznad $T_C = 956$ K, pri $20^\circ C$ je slabi feromagnet, dok se pri temperaturama ispod $T_M = 260$ K (temperatura Morinovog prijelaza) ponaša kao antiferomagnet.

Promjene magnetske susceptibilnosti i prijelaz hematita iz antiferomagnetskog uređenja u slabo feromagnetsko uređenje pri 260 K bilježi Morin još 1950. godine, te ta specifična pojava nosi naziv Morinov prijelaz.⁴¹ Pri sobnoj temperaturi, iznad T_M , spinovi iona Fe^{3+} orijentirani su u dvije gotovo antiparalelne podrešetke međusobno nagnute pod malim kutom ($<0,1^\circ$) (Slika 3 desno), što je uzrok pojave slabog feromagnetizma. Pojam slabih feromagneta i superrazmijenske anizotropne interakcije uočava Dzyaloshinsky 1958. godine, a detaljno

objašnjava Moriya dvije godine kasnije.^{42,43} Željezovi ioni koji se nalaze unutar parova oktaedara koji dijele stranicu (duži kristalografske osi c) vrlo su blizu te tako dolazi do međusobnog odbijanja. Magnetski spinovi okomiti su u odnosu na os c . Snižavanjem temperature ispod T_M dolazi do zakretanja magnetskih spinova (Slika 3 lijevo). U novonastalom antiferomagnetskom stanju spinovi se nalaze u dvije savršeno antiparalelne podrešetke s blagim odstupanjem usmjerenja spinova od smjera osi c .¹



Slika 3. Magnetska struktura hematita. Lijevo ispod temperature Morinovog prijelaza (antiferomagnetsko uređenje) i desno iznad temperature Morinovog prijelaza (slabo feromagnetsko uređenje).

Jedan od osnovnih načina utjecaja na magnetska svojstva hematita je dopiranje, odnosno zamjena željezovih iona u strukturi hematita nekim drugim metalnim ionima. U magnetskoj strukturi hematita razlikuju se slojevi kationa u kojima se ioni Fe^{3+} nalaze u različitim magnetskim spregama. U romboedarskoj (111) kristalnoj plohi sloj kisikovih aniona odvaja dva susjedna magnetski različita sloja iona Fe^{3+} . Kationi koji se nalaze na (001) kristalnoj plohi nalaze se u feromagnetskoj sprezi, dok su u smjeru [001] u antiferomagnetskom odnosu.¹ Ugradnjom M^{n+} kationa u strukturu hematita na mjesto iona Fe^{3+} može doći, ovisno o magnetskom momentu tih kationa, do promjene magnetskih interakcija i nastajanja nekompenziranih magnetskih spinova, što može dovesti do značajnih promjena magnetskih svojstava (hiperfino magnetsko polje, magnetska susceptibilnost, remanentna magnetizacija, koercivitet, magnetizacija).

Veličina čestica također može utjecati na magnetska svojstva hematita. Kod čestica promjera ispod 20 nm dolazi do pomicanja Morinova prijelaza prema nižim temperaturama, a kod čestica manjih od 10 nm može doći do potpunog nestajanja ovog prijelaza. Sa smanjenjem veličine čestica također se snižava i Curieova temperatura.⁴⁴ Te je kod vrlo malih čestica (ispod

10 nm) uočena je pojava superparamagnetizma (Slika 2.E.) nastajanje malih jednodomenskih magnetskih čestica koje se pri temperaturama ispod T_C ponašaju kao veliki paramagneti, što je u tom slučaju energijski povoljnije. Magnetska anizotropija pojava je kod koje dolazi do lakše magnetizacije u nekom od kristalografskih smjerova. Superparamagnetske čestice pri određenim temperaturama mijenjaju smjer magnetizacije duž smjera lake magnetizacije, a ispod tzv. temperature blokiranja (T_B) dolazi do blokiranja magnetskog momenta u određenom smjeru. Temperatura blokiranja nije u potpunosti isključena za čestice većih dimenzija. Pojava T_B zabilježena je kod uzoraka dopiranih gadolinijem što može biti specifičan utjecaj gadolinija zbog ugradnje u kristalnu rešetku ili nastajanje superstrukture (morfologije bipiramide) koje se sastoji mnoštvo malih nanočestica.²²

Informacije o magnetskim svojstvima mogu se dobiti pomoću različitih instrumentnih tehnika, poput Mössbauerove spektroskopije (poglavlje 2.6.1), magnetometrije (poglavlje 2.6.2) i neutronske difrakcije.

2.2.3. Elektronska svojstva

U željezovim oksidima željezo može biti u oksidacijskom stanju +II i/ili +III. Elektronska konfiguracija slobodnih iona Fe^{3+} je $[Ar]3d^5$ dok je za Fe^{2+} $[Ar]3d^6$. Ion Fe^{3+} ima više nesparenih elektrona (njih pet) nego ion Fe^{2+} koji ima četiri nesparena elektrona. d elektroni su vrlo važni jer oni određuju magnetska i električna svojstva. U izoliranom atomu željeza d -orbitale imaju istu energiju. U spojevima kao što su oksidi i oksihidroksidi željezovi atomi koordinirani su različitim anionskim vrstama (O^{2-} , OH^- , $Cl^- \dots$) u različitim koordinacijskih okruženjima (oktaedarsko ili tetraedarsko). Prema tome, dolazi do stvaranja kristalnog polja i razdvajanja energija d -orbitale na dvije razine (e_g i t_{2g}) različite energije. U oktaedarskoj konfiguraciji u kojoj se nalaze Fe^{3+} kationi u α - Fe_2O_3 dvije orbitale nalaze se na višoj energijskoj razini e_g i tri orbitale na nižoj energijskoj razini t_{2g} . Za tetraedarsku konfiguraciju koju nalazimo kod maghemita i magnetita vrijedi obrnuto.

2.2.4. Električna svojstva

Hematit spada u poluvodiče n-tipa, gdje je električna vodljivost ostvarena prelaskom elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu. Ako se radi o kretanju elektrona (nosioci negativnog naboja) u vodljivoj vrpce poluvodič nazivamo n-tip, a ako je vodljivost postignuta kretanjem šupljina (nosioci pozitivnih naboja) kroz valentnu vrpcu, poluvodič tada spada u p-tip. Razmak valentne

i vodljive vrpce za poluvodiče nalazi se između 0,5 i 3,0 eV s vrijednostima električne vodljivosti između 10^{-3} i 10^5 S m^{-1} .¹ Mobilni elektroni posljedica su nestehiometrijskog omjera iona ili prisutnosti dopanda u strukturi. Za poticanje mobilnosti elektrona potrebno je prevladati energijski procijep. Ako se radi o uskom energijskom procijepu, energija vidljivog dijela elektromagnetskog zračenja može biti dovoljna za pobudu.

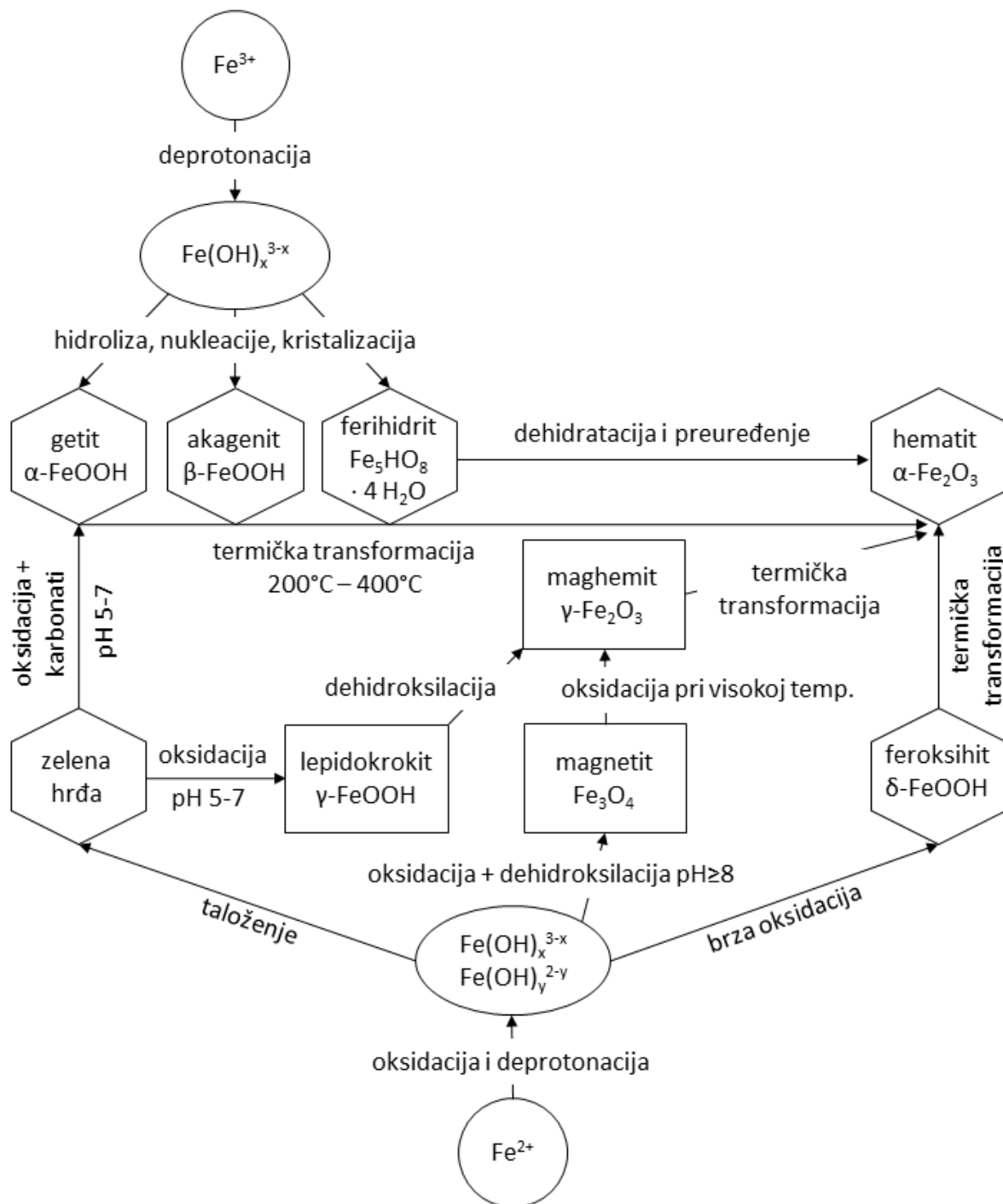
Energijski procijep hematita približno iznosi 2,2 eV što mu omogućava aktivno korištenje kao materijala u fotokemiji. Zbog prikladnog energijskog procijepa, hematit može apsorbirati do 40 % Sunčeve energije u vidljivom dijelu spektra, gdje je emisija Sunca u maksimumu.^{12,13} Neki nedostaci koji ograničavaju funkcionalizaciju hematita kao materijala za foto(elektro)kemijsko razlaganje vode ili fotokemijsku obradu otpadnih voda jesu loša pokretljivosti i brza rekombinacija (10^{-12} s) generiranih elektrona i šupljina, pri čemu je duljina difuzije nastalih šupljina svega 2 do 4 nm.⁴⁷⁻⁴⁹ Ovi nedostaci mogu se prevladati kontrolom veličine čestica, morfologijom i dopiranjem.^{8,14,50}

2.3. Sinteza hematita

Željezove okside moguće je sintetizirati putem precipitacije iz otopine soli koja sadrži željezove ione u oksidacijskom stanju +II i/ili +III te transformacijom nekog drugog željezovog oksida (Slika 4). Najčešće korištena metoda sinteze je precipitacija iz otopine soli koja sadrži ione Fe^{3+} pri temperaturi od oko 100 °C (tzv. ubrzana hidroliza). Neke od metoda koje se spominju u literaturi su: starenje otopine u kojoj se spontano istaloži ferihidrit pri neutralnim pH vrijednostima, reakcije u čvrstom stanju pri povišenoj temperaturi i oksidacija magnetita. Za otopine koje sadrže primarno ione Fe^{2+} nužna je prisutnost oksidansa.

Svaka kristalizacija čvrste tvari započinje stvaranjem nukleusa kritične veličine iz prezasićene otopine soli. Neki od glavnih faktora kristalizacije jesu temperatura, sastav i koncentracija početnih otopina, pH i vrijeme sinteze. Potom dolazi do nastajanja kristala najprije u obliku primarnih, a kasnije i sekundarnih nukleusa. Jednom kad su se potrebni kristali formirali dolazi do njihova rasta procesima starenja, poput Ostwaldova zrenja, sinteriranja, koagulacije i agregacije. Općenito, kraće vrijeme sinteze prepoznaje se po nastajanju faze koja se sastoji od mnoštva manjih čestica. Nerijetko tada nastaju metastabilne faze ili faze s kraćim dosegom uređenosti, dok čestice produkta nakon dužeg vremena sinteze postaju volumenom veće no u manjem broju. Produljenjem vremena sinteze produkt prolazi kroz daljnje procese rasta i transformacija, ovisno o postavljenim uvjetima sinteze. Ostwaldovo zrenje jedan je od

takvih procesa gdje do rasta čestica dolazi nauštrb čestica manjih dimenzija. Manje čestice se otapaju, a veće rastu difuzijom molekulskih vrsta kroz otopinu. Mehanizam Ostwaldova zrenja temelji se na termodinamičkom konceptu koji povezuje otapanje čestica s njegovom veličinom i specifičnom površinom.



Slika 4. Shematski prikaz faznih transformacija željezovih oksida.

Konačni produkt može varirati od nano preko mikro do milimetarske skale, ovisno o ostalim čimbenicima sintetskog postupka.⁵¹ Sinteriranje ili sljepljivanje čestica kod željezovih oksida javlja se tijekom termičke obrade (žarenja) iznad određene temperature, za hematit je to iznad 600 °C. Vrijednost specifične površine uzorka može biti smanjena kako dolazi do postepenog sljepljivanja individualnih čestica u veće nakupine. Neka svojstva, poput katalitičkih i električnih, time mogu biti narušena. S druge strane, žarenjem pri višim temperaturama poboljšava se kristaličnost hematita što možemo primijetiti kod sužavanja linija na difraktogramu praha i povećanju vrijednosti B_{hf} .^{52,53}

Kemijske reakcije koje se mogu odvijati tijekom direktne sinteze ili faznih transformacija željezovih oksida jesu hidratacija/dehidratacija, hidroksilacija/dehidroksilacija i oksidacija/redukcija.

Fazne transformacije možemo podijeliti s obzirom na razliku u mehanizmu kojima se odvijaju: topološke transformacije, u kojima dolazi do unutarnje reorganizaciju unutar krute faze, i rekonstruktivne transformacije, gdje mora doći do potpunog otapanja jedne faze i kristalizacije druge faze.¹

2.3.1. Fazne transformacije

Kristalna struktura direktno utječe na osnovna svojstva čvrstih tvari. S obzirom na to da je hematit najstabilniji željezov oksid, faznim transformacija svaki drugi oksid moguće je prevesti u stabilni sustav α -Fe₂O₃. Put transformacije oblikovat će čestice što će se dalje odraziti na svojstva dobivenog sustava.

U vodenoj otopini ion Fe³⁺ prisutni su kao kompleksni akva ioni, $[\text{Fe}(\text{OH})_h(\text{OH}_2)_{6-h}]^{3-h}$, gdje se vrijednost h kreće u rasponu od 0 do 4 ovisno o pH otopine. U usporedbi sa sličnim ionima, trovalentnim kationima aluminijskim i kromskim, kemija željeza vrlo je kompleksna. Nastale specije vrlo brzo dalje transformiraju te je ponekad teško izolirati svaki korak. Spajanje spomenutih specija u dimere je iznimno brzo, s konstantom brzine reda veličine $630 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$, dok je konstanta brzine raspada takvih dimera puno manja, reda veličine 10^{-1} s^{-1} .¹ Iako su konačni konstitucijski fragmenti nastali iz vrlo lužnatih medija $[\text{Fe}(\text{OH})_6]^{3-}$, eksperimentalni podaci pokazuju da čak i u najlužnatijim otopinama nema prisutnosti u značajnijim količinama hidroksi kompleksa s koordinacijskim brojem većim od 4.⁵⁴

Ovisno o koordinacijskoj sferi nastali dimeri mogu biti povezani hidroksidnim ili, zbog veće razlike u elektronegativnosti željeza i kisika u usporedbi s aluminijem i kromom, oksidnim

mostovima. Ovaj proces započinje pri vrlo niskom pH (≤ 1). Hidroliza se potiče dodavanjem baze, zagrijavanjem (ubrzana ili potaknuta hidroliza) i razrjeđivanjem. Najčešći način poticanja hidrolize dodavanje je baze, pri čemu skoro trenutno dolazi do taloženja ferihidrita. Zbog uređenosti kratkog dosega ferihidrit je termodinamički nestabilan te bez aditiva za stabilizaciju podložan daljnjoj transformaciji u ovisnosti o pH matične otopine. Pri blažim kiselim i neutralnim uvjetima između pH 5 i pH 7 dolazi do nastajanja hematita uz lokalnu reorganizacije atoma. Transformacija ferihidrita u getit odvija se potpuno drugačijim mehanizmom gdje prvo dolazi do otapanja ferihidrita pa zatim do ponovne kristalizacije. Prema tome za nastajanje getita potrebni su vrlo kiseli ili vrlo lužnati pH uvjeti pri kojima je ferihidrit topljiv.⁵⁵

Mehanizam i nastajanje pojedinih faza toliko je osjetljivo da ovisi i o redoslijedu miješanja početnih otopina. Prema Liu i suradnicima, ovisno dodaje li se lužina (NaOH) u koncentriranu ili vodom razrijeđenu otopinu željezovih iona uz miješanje, mehanizam varira.⁵⁶ Dodavanjem lužine u razrijeđenu otopinu nastaje ferihidrit, dok dodavanjem lužinu u koncentriranu otopinu metalnih soli fazna transformacija započinje iz lepidokrotita (γ -FeOOH) preko smjese getita i hematita. Oba slučaja završavaju u čistoj fazi hematita, uz različite intermedijere.

Zagrijavanje vodene otopine željezovog(III) klorida (pH takve otopine niži je od 3) pri temperaturama između 90 i 100 °C rezultirat će nastajanjem hematita. Mehanizam nastajanja ovisi o koncentraciji kloridnih iona, pri nižim koncentracijama (ispod 10^{-3} mol L⁻¹) prvo nastaje šestlinijski ferihidrit, dok pri višim koncentracijama prvo nastaje akaganeit. Također, veličina i morfologija kristala varira. Transformacija akaganeita u hematit je spora te nastaju mikronski kristali različitih morfologija, ovisno o anionskom sastavu matičnice.⁵⁵

Iako se smatra nestabilnom fazom, prema Ristić i suradnicima dvolinijski ferihidrit može biti stabilan kod žarenja pri temperaturi od 220 °C, dok se pri 245 °C pojavljuje slabo kristalni hematit. Prisustvo hematita, iako je on prisutan u malom udjelu, nepobitno je dokazano Mössbauerovom spektroskopijom pri niskoj temperaturi. Žarenjem pri temperaturi od 345 °C dobiva se jednofazni, dobro kristalični α -Fe₂O₃.⁵⁷

Izlaganjem prirodnog ili sintetskog getita visokoj temperaturi, ovisno o uvjetima (oksidativni ili reduktivni), može doći do transformacije u hematit (oksidativni uvjeti) ili magnetit (reduktivni uvjeti).⁵⁸

Fazna transformacija getita u hematit praćena je raznim tehnikama, te je ustanovljeno da se odvija spomenutim mehanizmom reorganizacije atoma u čvrstom stanju, bez ikakvih međuprodukata. Termogravimetrijskom (TG) i diferencijalnom termičkom analizom (DTA)

uočena su dva endotermna pika u uskom temperaturnom području između 250 i 300 °C. Prvi od dva pika pripada procesu dehidroksilacije s vanjskih, slabije kristalnih (skoro amorfnih) slojeva čestica i njihove fazne transformacije u hematit. Uočeno je da taj pik ne mijenja položaj s obzirom na veličinu čestica. Drugi, oštiji i površinom veći pik označava dehidroksilaciju i fazni prijelaz ostatka čestice getita u hematit, te se s povećanjem volumena čestice uočava pomak prema višim temperaturama.⁵⁹

Razne tvari poput neutralnih molekula i iona mogu utjecati na sintezu željezovih oksida. Generalno, prisutnost drugih tvari prilikom sinteze željezovih oksida može usporiti (rijetko ubrzati) nastajanje ferihidrita ili utjecati na fazni sastav (omjer getita/hematita) u konačnom produktu. Aditivi se koriste za kontrolu morfološkog tipa (poglavlje 2.3.2). Kationi (npr. Cu^{2+} , Al^{3+} i Ir^{3+}) mogu povoljno utjecati na nastajanje hematita u odnosu na getit smanjenjem topljivosti prvonastalog ferihidrita. Kation se može adsorbirati na površinski sloj ili ugraditi u kristalnu rešetku ferihidrita.^{1,50,60,61}

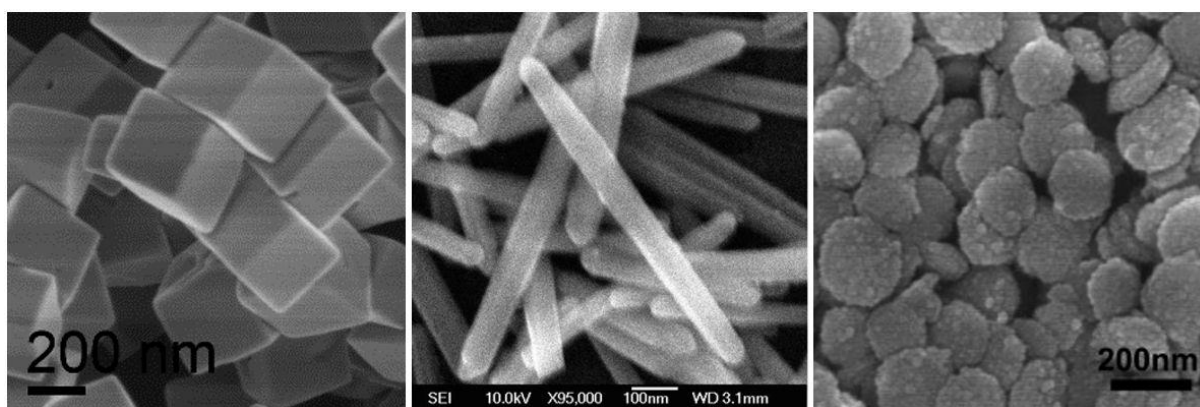
2.3.2. Morfologija čestica

Željezovi oksidi kao i mnoge druge kristalne tvari mogu poprimiti razne oblike habitusa. Prema Cornellu i Schwertmannu, primarni oblik hematita jesu heksagonalne pločice i romboedri, dok getit kristalizira u obliku štapića, lepidokrokit se javlja u obliku diskova, a magnetit u obliku oktaedara.¹ Morfologija je jedan od ključnih parametara kod funkcionalizacije i upotrebe željezovih oksida kao materijala sa specifičnim i ciljanim svojstvima. Za magnetske trake pokazale su se najbolje iglice maghemita i magnetita zbog dobre orijentacije u jakom magnetskom polju, pigmenti i adsorbensi najbolje funkcioniraju kao sferne čestice.⁶² Za razne katalizatore iznimno je bitna što veća specifična površina. Kod fotokemijskog razlaganja vode bitno je da je površina bez defekata kako bi prijenos elektrona bio što efikasniji, a za litij-ionske baterije vrlo je bitna poroznost i rigidnost pripremljenih čestica.

S obzirom na oblik, odnosno veličina pojedine dimenzije (D) nanočestice željezovih oksida mogu se podijeliti u četiri kategorije: 0D nanočestice (sfere, kockice, piramide, bipiramide, oktaedre, prizme i slični oblici), 1D nanočestice (štapići, iglice, cjevčice, zrna riže, valjci, kikiriki, vretena i slični izduženi oblici), 2D nanočestice (pločice, diskovi, plahte, listovi) i 3D nanočestice (zvijezde, ježinci, cvjetovi, pahuljice, itd.), (Slika 5). Kod svih navedenih motiva mogu se dodatno podklasificirati strukture s različitim šupljinama kroz cijeli volumen.⁶³ Općenito, za morfološke tipove nižih simetrija 0D i 1D čestice obično se koriste metode

precipitacije, dok je 2D i 3D čestice lakše dobiti pri uvjetima kontroliranog i povišenog tlaka i temperature.

Sfere i različiti poliedri pripadaju grupi 0D čestica. Sinteza im je obično vrlo jednostavna, a početni materijali jeftini. Sferični oblik čestica hematita postiže se bez ikakvih aditiva i surfaktanata. Najčešće korištene metode sinteze jesu precipitacija ili termički raspad. Prednost precipitacije jest nastajanje čestica male slobodne površinske energije. Ovisno o veličini i obliku mogu imati velike vrijednosti specifične površine. Svojstvo superparamagnetizma uočeno je kod se kod čestica manjih od 50 nm. No, taloženje iz zasićene otopine kinetički je kontroliran proces te je tako teže kontrolirati raspodjelu veličina i pravilan sferični oblik. Za okside kod kojih je bitan omjer $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ poput magnetita kontrola veličina čestica ostvarena je korištenjem metode termičkog raspada.⁶³ Poliedri se od sferičnih čestica razlikuju po prisutnosti specifičnih kristalografskih ploha. Set ploha prisutan u kubičnom sustavu koji kao formu opisuje oktaedar je {111}, kocku {100}, a rompski dodekaedar {110}. Hidrotermalnom sintezom uz dodatak 1-propanola ili uz pomoć bakrova(II) acetata i amonijaka nastaju romboedri hematita kontrolirane veličine s prisutnih {104} setom ploha.^{64,65} Takve čestice pokazale su dobra fotokatalitička svojstva.

A) 0D⁶⁵B) 1D⁶C) 2D⁴⁵

Slika 5. Različite morfologije čestica hematita.

Izdužene 1D čestice predmet su istraživanja zbog optičkih svojstava i malih otpora kod prijenosa naboja. Za njihovo nastajanje potrebni su aditivi ili surfaktanti koji se adsorbiraju na određene kristalografske plohe, blokirajući tako rast plohe na koju su adsorbirani. Hematit anizotropnog oblika izduženog u smjeru osi *c* može se dobiti direktnom sintezom uz surfaktant koji se adsorbira na plohe paralelne kristalografskoj osi *c*. Prema literaturi, derivati amina i fosfata preferirani su za adsorpciju na određene plohe.^{6,66} Površinske plohe s većim brojem

atoma Fe po jedinici površine su (110) i (100) za koje taj broj iznosi 10,1 i 4,1 atom po jedinici površine (nm^2).¹⁴ Broj atoma Fe po jedinici površine kod navedenih ploha čak je dva do pet puta veći nego kod plohe (001) ($2,3 \text{ atom nm}^{-2}$), gdje ne dolazi do adsorpcije spomenutih surfaktanata. Osim direktnom sintezom, 1D čestice hematita mogu se dobiti i indirektnom sintezom kod koje je morfologija očuvana tijekom žarenja uzoraka 1D getita.^{28,60,61}

Analogno 1D morfološkom tipu, 2D tip čestica (plosnate) dobiva se blokiranjem kristalne plohe (001). Silikati su se pokazali kao specifični adsorbensi na navedenu plohu.⁴⁵ Isti morfološki tip proizlazi iz sustava dopiranog aluminijem zbog utjecaja njegove ugradnje na smanjenje brzine rasta plohe (001).⁶⁰

Nanodimenzije 3D čestice, poput zvjezdica, ježinaca, pahuljica i cvjetića češće nalazimo kod akaganeita i magnetita, ali je moguće dobiti i čestice hematita ovih oblika. 3D čestice obično imaju veliku specifičnu površinu u usporedbi s česticama s manjim vrijednostima D. Dobivaju se hidrotermalno, uz dobru kontrolu svih parametara od koncentracije reaktanata, do odabira otapala (različiti alkoholi), surfaktanata i protuaniona. Koriste se u litij-ionskim baterijama te kao katalizatori i senzori.

2.4. Dopirani sustavi

Uz prelazak na nanoskalu, dopiranje je još jedan način kako kontrolirati, iskoristiti i prilagoditi specifična svojstva hematita. Ugradnjom M^{n+} kationa u kristalnu strukturu, bilo da se radi o slobodnom praznom koordinacijskom mjestu ili zamjeni iona Fe^{3+} s nekim drugim ($\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-M^{n+}$) može doći do stvaranja novih defekata u strukturi. Novonastali defekti (prazna mjesta u slagalini kisikovih aniona) postaju dobra potencijalna mjesta za dodatnu rekombinaciju pobuđenih elektrona/šupljina i mijenjanje toka prijenosa elektrona. Kationi slični ionu Fe^{3+} (veličinom i preferiranom koordinacijom) mogu smanjiti energijski procijep između valentne i vodljive vrpce te tako utjecati na stvaranje povoljnije elektronske konfiguracije. Ugradnjom kationa s većim efektivnim radijusom, direktno se utječe na duljinu Fe-Fe (Fe-M) veze, što može utjecati na mobilnost polarona.⁶⁷ Pojmom polaron definira se elektron i pripadajući "oblak" koji krećući se kroz čvrsti materijal, uzrokuje pomicanje susjednih pozitivnih naboja prema njemu i odmicanje susjednih negativnih naboja. S druge strane, ugradnjom kationa sa svim sparenim elektronima (nemagnetskog kationa) u antiferomagnetsku strukturu hematita može se poremetiti tijek elektrona u sloju gdje svi željezovi atomi imaju isti smjer magnetskih momenata.²⁷ Koncentracija prisutnog kationa

također je važan čimbenik jer nakon ugradnje određene količine može biti prisutno previše potencijalnih defekata koji služe kao mjesta za još bržu nepovoljnu rekombinaciju elektrona.⁵⁰

Hematit pripada obitelji minerala koji kristaliziraju po tipu korunda. Ovi minerali vrlo stabilni i nalaze se rasprostranjeni u prirodi. Uz korund ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), tu se nalaze još i eskolait ($\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$) i karelianit ($\alpha\text{-V}_2\text{O}_3$). Samo postojanje ovakvih izostrukturalnih minerala daje naslutiti mogućnost zamjene iona Fe^{3+} drugim metalnim kationom. Kompatibilnost nekog metalnog kationa ovisi prvenstveno o njegovoj veličini (ionskom radijusu) i naboju.⁶⁸ Kako hematit posjeduje samo visokospinske ione Fe^{3+} radijusa 64,5 pm, tako su prema efektivnom ionskom radijusu Al^{3+} , Sc^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+} , $\text{Mn}^{2+,3+,4+}$, $\text{Co}^{2+,3+}$, Ga^{3+} , $\text{Ru}^{4+,3+}$ i Ir^{3+} kandidati za supstituciju.^{27,46,73–81,47,60,61,68–72} Udio stranog kationa koji se može ugraditi u strukturu hematita ovisi o vrsti kationa i postupku sinteze. Pri niskom pH kationi prijelaznog *d*-bloka imaju tendenciju stvaranja kompleksa s vodom ili drugim tvarima koje se mogu naći u reakcijskoj smjesi, pa je mogućnost supstitucije umanjena zbog nastajanja stabilnim metalnih kompleksa. Pri bazičnim uvjetima dopiranje je daleko povoljnije. Prema Cornellu i Schwertmannu¹ tolerira se odstupanje u efektivnom ionskom radijusu od 18 %, no objavljeno je niz publikacija gdje dolazi do supstitucije kationa koji prelaze spomenutih 18 % – Y^{3+} , La^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} i Er^{3+} .^{22,82–87}

Osim s trovalentnim metalnim kationima, moguća je zamjena iona Fe^{3+} s dvovalentnim ili četverovalentnim metalnim kationima. Tu spadaju Ti^{4+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pd^{2+} , Sn^{4+} i Pt^{4+} .^{5,18,93–95,20,50,73,88–92} Kompenzacija naboja moguća je adsorpcije i desorpcije protona ili nastajanjem praznih mjesta u kristalnoj rešetci.

Ako dolazi do homogene ugradnje kationa u čitavom uzorku, ona se može potvrditi iz difraktograma praha, promjenom parametara jedinične ćelije. Ugradnju M^{n+} kationa može se pratiti i pomoću Mössbauerove spektroskopije (poglavlje 2.6.1).

Prema Braggovom zakonu

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (6)$$

gdje *d* predstavlja udaljenost među kristalnim plohama, θ kut refleksije, *n* cijeli broj i λ valnu duljinu upadnog zračenja, pomak difrakcijskih linija prema nižim difrakcijskim kutovima upućuje na proširenje međukristalnog prostora zbog supstitucije s atomima većeg ionskog radijusa. Ako je zamijenjeni metalni kation manjeg ionskog radijusa od ionskog radijusa Fe^{3+} vrijednost međumrežne udaljenosti opada.

Kako dopiranjem hematita može se utjecati na mnoga svojstva (optička, magnetska, katalitička), ali i na morfologiju čestica. Promjena specifičnih parametara (npr. smanjenje hiperfinog magnetsko polja, B_{hf}) može biti posljedica dopiranja, ali i promjene morfologije i kristalčnosti uzorka. Ponekad je teško odvojiti jedan utjecaj od drugoga.

Jedan od prvih kationa čija je ugradnja u hematit proučavana još davne 1925. godine jest aluminij.¹ Zbog radijusa koji iznosi 53,5 pm, oksidacijskog stanja +III i preferiranog oktaedarskog okruženja dobar je kandidat za supstituciju te predmet istraživanja dugi niz godina. Žarenjem prekursora, Al-dopiranog getita, na temperaturama do 500 °C dobiva se Al-dopirani hematit s udjelom aluminijskog do 28 %. Povišenjem temperature žarenja smanjuje se maksimalni udio aluminijskog u strukturi hematita te kod žarenja pri 900 °C pada na 12 %.¹ Supstitucija paramagnetičnog iona Fe^{3+} (pet nesparenih elektrona) s nemagnetičnim ionima Al^{3+} (bez nesparenih elektrona) dovodi do smanjenja B_{hf} . Uz doprinos dopiranja, na B_{hf} proporcionalno dodatno utječe kristalčnost uzorka, koja se također smanjuje dopiranjem. Povišenjem temperature žarenja na 1000 °C nestaje doprinos kristalčnosti te smanjenje B_{hf} i drugih parametara (poput Néelove i Morinove temperature) opadaju isključivo zbog utjecaja dopiranja.¹ Li i suradnici detaljno su istražili utjecaj aluminijskog na morfologiju, parametre jedinične ćelije, položaje atoma i međuatomske udaljenosti.⁶⁹ Povećanjem koncentracije aluminijevih iona, habitus čestica postupno se mijenja iz romboedara prema sve tanjim česticama oblika diska. Takva pojava poznata je otprije te se također vrlo lako može naći u prirodno nastalim uzorcima.⁶⁰ Dok zamjena Al^{3+} za Fe^{3+} u oktaedarskim mjestima heksagonske guste slagaline uzrokuje nastajanje manjih AlO_6 fragmenata u odnosu na FeO_6 , duljina Al–O–Fe veza se također smanjuje, ali u susjednom FeO_6 oktaedru (s kojim dijele stranicu) dolazi do povećanja duljine spomenute Fe–O–Fe veza. Promjena u duljini veze gdje se nalazi aluminij nastaje zbog razlike u elektronegativnosti aluminijskog u odnosu na željezo. Ugradnja aluminijskog u strukturu hematita dovodi do smanjenja duljine bridova (a i c) i volumena jedinične ćelije, ali i do smanjenja „nereda“ kod oktaedarskih jedinica koje dijele stranicu (smjer kristalografske osi c).

Kromov(III) ion također je prikladan kation za zamjenu iona Fe^{3+} u hematitu. Radijusom od 61,5 pm još je bliži visokospinskom ionu Fe^{3+} u hematitu od spomenutog iona Al^{3+} . Supstitucija iona Cr^{3+} i Fe^{3+} u korundnoj strukturi hematita i eskolaita moguća je u cijelom području (0 do 100 %).^{27,70,71} Kod hematita, magnetski spinovi iona Fe^{3+} su u antiferomagnetskoj sprezi u smjeru osi c , dok su u ravnini okomitoj na tu os usmjereni feromagnetski (poglavlje 2.2.2).

Za razliku od hematita, kod eskolaita su spinovi u ionima Cr^{3+} u antiferomagnetskoj sprezi u oba navedena smjera. Korištenjem DTF teorijskog računa Wang i suradnici izračunali su udio dopiranog kationa od 17 % utječe na odstupanje magnetske strukture u odnosu na početnu roditeljsku magnetsku strukturu hematita ili eskolaita.²⁷ Svojstva koja su posljedica dopiranja više nisu uzrokovana samo prostornim rasporedom dopiranog kationa već i poremećajem spinske magnetske strukture koja nastaje. Osim na magnetska svojstva, ugradnja iona Cr^{3+} utječe i na električnu vodljivost u hematitu. Dok je hematit poluvodič n-tipa (vodljivost je posljedica kretanja elektrona u vodljivoj vrpici) s energijskim procijepom od 2,2 eV, eskolait je poluvodič p-tipa (vodljivost je posljedica kretanja nastalih šupljina u valentnoj vrpici) s nešto širim energijskim procijepom od 3,4 eV. Ugradnja iona Cr^{3+} u hematit dovodi do smanjenja energijskog procijepa, što je dokazano eksperimentalno i teorijski.^{27,71} Morinov prijelaz se povećanjem udjela iona Cr^{3+} u hematitu postupno pomiče prema nižim temperaturama i nestaje, dok remanentna magnetizacija i koercitivnost rastu samo do 20 % supstituiranih kromovih iona.^{71,96}

Ugradnja manjih kationa poput Al^{3+} i Cr^{3+} utječu na smanjenje volumena jedinične ćelije hematita što je vidljivo iz pomaka difrakcijskih linija prema većim difrakcijskim kutovima.^{29,41} Kod ugradnje kationa većih od Fe^{3+} u strukturu hematita dolazi do pomaka difrakcijskih linija prema manjim vrijednostima difrakcijskih kutova.^{77,90,97}

Ugradnja kationa kositra Sn^{4+} pozitivno utječe na električna svojstva hematita i njegovu potencijalnu primjenu kao senzora za metan i na fotokatalitičku aktivnost za primjenu prilikom razgradnju raznih bojila.^{18,94} Međutim, puno više se istražuje utjecaj ugradnje kositra na pozitivni učinak kod uporabe hematita za fotoelektrokemijsko razlaganje vode.⁹⁷⁻¹⁰² Za postizanje maksimalne efikasnosti kod konverzije Sunčeve svjetlosti pomoću hematita u iskoristiv oblik energije (15 % u teoriji) potrebno je prevladati različite nedostatke.⁹⁸ Limitirajući su faktori loša električna vodljivost fotogeneriranih nosilaca naboja, kratko vrijeme pobuđenog stanja (svega 10^{-12} s), spora kinetika oksidacije vode i kratka duljina difuzije nastalih šupljina (svega 2 do 4 nm). Liu i suradnici koristili su relativno jednostavnu hidrotermalnu sintezu za dobivanje Sn-dopiranog hematita.⁹⁹ Kompozit za anodu napravljen je miješanjem dobivenog Sn-hematita na ultrazvučnoj kupelji s kalcijevim manganovim(III) oksidom (CaMn_2O_4). Kako bi se dobila anoda, kompozit je nanesen u tankom sloju uz vrtnju (eng. *spin coating*). Tako pripravljena anoda s ugrađenim ionima Sn^{4+} pokazuje povećanu vodljivost i fotoelektrokemijsku aktivnost. Zhou i suradnici priredili su na mrežici od silicija

sloj homogenog dopiranog hematita debljine ~62 nm, a dio uzoraka postsintetski je obrađen brzim žarenjem (5 min na 400 °C) u struji N₂.¹⁰⁰ Utjecaj kositra pripisan je poboljšanju separacije elektrona i šupljina, a dodatne praznine na površini anode pripisuje se brzom žarenju. Često korištena metoda za sintezu hematita dopiranog kositrom je rast čestica hematita na podlozi od fluorom dopiranog kositrovog oksida (FTO).^{97,101,102} Ključno je moći kontrolirati udio dopanda u konačnom sustavu kao i kontrola morfologije te njeno zadržavanje nakon žarenja na visokim temperaturama.^{97,101}

Kobalt kao dopand zanimljiv je zbog svojih različitih oksidacijskih (+II i +III) i spinskih (visokospinskih i niskospinskih) stanja. Naime, ioni kobalta mogu posjedovati različit broj nesparenih elektrona u *d*-orbitali zbog svoje elektronske konfiguracije [Ar]3d⁷4s². Za Co²⁺ ([Ar]3d⁷), koji se nalazi u oktaedarskom okruženju, može doći do sparivanja maksimalnog broja slobodnih elektrona, pa tako ostaje samo jedan nespareni elektron. Spojevi Co²⁺ s takvom elektronskom konfiguracijom nazivaju se niskospinskim spojevima. S druge strane, može doći do minimalnog sparivanja elektrona, tada Co²⁺ ima veći broj nesparenih elektrona, točnije njih tri. Takvi spojevi su visokospinski. Analogno vrijedi za Co³⁺ koji ima elektronsku konfiguraciju [Ar]3d⁶ te može biti bez nesparenih elektrona u niskospinskom stanju ili s četiri nesparena elektrona u visokospinskom stanju. Ioni različitih spinskih stanja imaju različit efektivni radijus.⁶⁷ Radijus iona Co³⁺ u niskospinskom stanju najmanji je i iznosi 54,5 pm. Ionski radijusi visokospinskog stanja Co³⁺ i niskospinskog stanja Co²⁺ najbliži su radijusu željeza te iznose 61 pm i 65 pm, dok ioni Co²⁺ u visokospinskom stanju imaju najveći radijus od 74,5 pm. Ramya i suradnici dopirali su čestice hematita malim udjelima kobalta od 1 i 2 %.⁴⁶ Smanjenje energijskog procijepa pokazalo se proporcionalno udjelu ugrađenog kobalta, dok su se remanentna magnetizacija i magnetizacija zasićenja povećale, ali ne linearno. Količina ugrađenog kobalta utječe na promjenu veličine i površine čestica hematita, što doprinosi ukupnoj anizotropiji. Magnetska koercitivnost ne ovisi samo o magnetskoj strukturi, jak utjecaj imaju veličina i oblik čestica. Suresh i suradnici pokazali su kako ugradnja iona Co²⁺ utječe na strukturu i fotokatalitička svojstva hematita.⁷⁵ Iako prilikom povećavanja koncentracija iona Co²⁺ dolazi do nastajanja sekundarne faze γ -Fe₂O₃. Ugradnja kobalta u kristalnu strukturu primarne faze α -Fe₂O₃ dokazana jest promjenom morfologije, smanjivanjem veličine kristalita, poboljšanjem fotokatalitičkih svojstava, smanjenjem energijskog procijepa hematita. Zbog nasumičnog popunjavanja tetragonskih slobodnih koordinacijskih mjesta ionima kobalta smanjena je rekombinacija elektrona i šupljina nastalih nakon pobude vidljivom

svjetlošću. Yousaf i suradnici bili su uspješni u sintezi nedopiranog i Co^{2+} dopiranog hematita u obliku tankog filma pri nižoj temperaturi od $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ uz magnetsko polje jakosti 500 Oe .⁷⁶ Promjena teksture i preferirana orijentacija ovako sintetiziranih čestica pratile su rast parametara jedinične ćelije sve do udjela od 10% kobalta. Ma i suradnici pokazali su utjecaj ugradnje kobalta u strukturu hematita na povećanje remanentne magnetizacije i koercitivnosti.⁷⁷

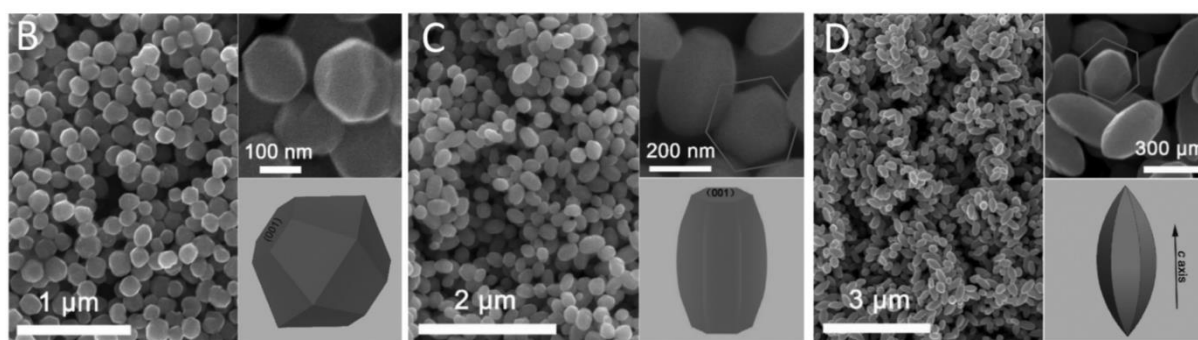
Dok kod kobalta može doći do oksidacije te ugradnje u oba oksidacijska stanja, bakar ugrađen u hematit nalazi se isključivo u $+II$ stanju. Ugradnjom dvovalentnih kationa poput Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} i drugih u postojeću strukturu može doći do različitih promjena kao što su redukcija Fe^{3+} u Fe^{2+} te stvaranje dodatnih praznina u kristalnoj rešetci i popunjavanje postojećih praznina kationima. Ovi mehanizmi, pojedinačno i u kombinaciji, mogu modificirati magnetska, električna i optička svojstva hematita. Liu i suradnici tako su iskoristili konverzije hematita iz n-tipa poluvodiča u p-tip poluvodiča za poboljšanje detekcije plinovitog metana.²⁰ Apsorpciju većeg područja vidljive svjetlosti i smanjenje energijskog procijepa zabilježili su Ahmadi-Arpanah⁵, Krehula⁵⁰, Lassoued⁸⁸ i de Melo⁹⁰.

Utvrđen je pozitivan utjecaj ugradnje iona Cu^{2+} u hematit na fotokatalitički raspad boja (rodamina B i indigo karmina) i antibiotika.^{50,90,89} Iako se radi o kationu s većim efektivnim ionskim radijusom zabilježeno je smanjenje volumena i parametara jedinične ćelije.^{5,50,89,90} Smanjenje volumena pripisuje se nastajanju praznina u kristalnoj rešetci zbog kompenzacije naboja. Količina nastalih praznina ovisi o sintetskom putu gdje različiti doprinos daje žarenje prekursora, hidrotermalna sinteza i mehanokemijska sinteza.^{5,50,89,90}

Mangan također posjeduje širok spektar oksidacijskih stanja (od $+II$ do $+VI$). Li i suradnici uočili su da se kod sinteze Mn-hematita pri nižim koncentracijama iona Mn^{2+} u sintetiziranim uzorcima može naći mangan u oksidacijskim stanjima $+II$, $+III$ i $+IV$, dok pri višim koncentracijama Mn^{2+} dolazi do oksidacije mangana u $+III$ i $+IV$.⁷³ Najveći dio mangana je u $+III$ oksidacijskom stanju koje ako se radi o visokospinskom stanju ima gotovo identičan efektivni ionski radijus visokospinskom Fe^{3+} .⁶⁸ Ristić i suradnici također su pretpostavili potencijalnu oksidaciju manganovih iona ugrađenih u hematit.⁷² Smanjenje hiperfinog magnetskog polja i proširenje Mössbauerovih spektralnih linija te jednofazni difraktogram praha ukazuju na ugradnju mangana i deformaciju kristalne i magnetske rešetke hematita. Slično kao kod dopiranja ionima Co^{2+} i Cu^{2+} , povećanje koercitivnosti uočeno je i kod dopiranja nanočestica hematita ionima Mn^{2+} , no za razliku od ugradnje kobalta i bakra, ugradnjom mangana, magnetizacija zasićenja se drastično smanjila.⁴⁶ Yuan i suradnici sintetizirali su

nanočestice hematita različitog oblika s 3,0, 7,0 i 11,0 % mangana ugrađenog u strukturu.⁷⁴ S povećanjem udjela Mn, morfologija nanočestica se postupno mijenja, iz heksagonskih bipiramida u heksagonske pločice, što je također utjecalo i na promjene intenziteta difrakcijskih pikova. Također, uočena je i različita zastupljenost među različitim oksidacijskim stanjima mangana. Mangan, kao i krom, utječe na smanjenje hiperfinog magnetskog polja.^{103,104}

Pod pojmom 'elementi rijetkih zemalja' objedinjeni su lantanoidi, lantan, skandij i itrij. Prema Greenwoodu dijele su u dvije skupine: lakši elementi rijetkih zemalja ili cerij grupa, gdje spadaju elementi od lantana do europija, te teži elementi rijetkih zemalja gdje uz elemente od gadolinija do lutecija spada i itrij. Iako puno lakši od ostalih elemenata, itrij pripada "težoj" skupini zbog sličnog ionskog radijusa te pronalaska u prirodi zajedno s drugim članovima ove skupine.⁶⁸ Iako nose takav naziv, spomenuti elementi nisu uopće rijetki (osim Pm), ali čine najveću grupu prirodnih elemenata u periodnom sustavu te je trebalo mnogo vremena (200-tinjak godina) da se pravilno razvrstaju i zauzmu svoje pravo mjesto i ime. Dopiranje ovim elementima izazovno je zbog njihove razlike u veličini ionskog radijusa, u odnosu na Fe^{3+} . S druge strane, elementi rijetkih zemalja popunjava f -orbitale što rezultira zanimljivim magnetskim (magnetski moment raste eksponencijalno) i optičkim svojstvima (luminiscencija). Interes za proučavanje sustava dopiranih elementima rijetkih zemalja postao je zanimljiv zadnjih dvadesetak godina. Te je tek 2007. godine po prvi put sintetiziran je dopirani sustav hematita s lantanom.⁸³ Uočena je promjena boje praškastog uzorka te porast parametara ćelije, što je potvrdilo ugradnju većeg kationa La^{3+} u kristalnu rešetku. Freyria i suradnici hidrotermalnom sintezom priredili su uzorke hematita dopiranog europijem.⁸⁵



Slika 6. FE-SEM slike promjene morfologije ugradnjom elementa rijetkih zemalja (Gd^{3+}).

Osim morfoloških promjena i povećanja parametara jedinične ćelije, zabilježen je rast temperature Morinova prijelaza za sve uzorke koji sadrže ione Eu^{3+} te ujedno i smanjenje u ukupnoj magnetizaciji. Ioni Eu^{3+} posjeduju veću anizotropiju i manji magnetski moment u

odnosu na Fe^{3+} . Su i suradnici tehnikom elektroispredanja sintetizirali su šuplja vlakna hematita manometarskih dimenzija dopiranog samarijem.⁸⁴ Dopirani sustav pokazao je bolje karakteristike kod detekcije plinovitog acetona, niže detekcijske granice (0,5 ppm) i brzi odziv (2,3 sekunde). Eksperimenti ponovljeni u ciklusu od 3 mjeseca pokazali su iste rezultate što ukazuje na stabilnost sustava. Wan i suradnici pokazali su da ugradnja gadolinija drastično mijenja morfologiju čestica hematita (Slika 6) iz dobro definiranih heksagonskih bipiramida u izdužene čestice (oko 500 nm) rižinog oblika. Svrha ovog rada je primjena ovakvog sustava za dobivanje slika magnetskom rezonancijom.²²

Uzorak s najviše ugrađenih iona Gd^{3+} pokazao je atipične krivulje temperaturne ovisnosti magnetizacije (krivulje FC i FZC) za ovako velike čestice što je pripisano utjecaju ugradnje Gd^{3+} . Tehnikom sprej pirolize Käämbre i suradnici priredili su niz uzoraka tankih filmova hematita s ugrađenim itrijem.⁸² Bhat⁸⁶ i Mathevula⁸⁷ različitim tehnikama proučavali su ugradnju erbija. Za razliku od sol gel sinteze, gdje ugradnjom erbija dolazi do povećanje jedinične ćelije hematita, korištenjem mikrovalne sinteze dobiven je suprotni rezultat.^{86,87} To je objašnjeno pretpostavkom da ioni Er^{3+} zauzimaju intersticijalna mjesta i popunjavaju prazna mjesta, a zbog velike razlike među ionskim radijusima dolazi do lokalnog naprezanja unutar kristalita, što rezultira smanjenjem jedinične ćelije.

Još 70-ih i 80-ih godina prošlog stoljeća nekolicina znanstvenika uočila je da, za razliku od drugih isprobanih kationa, ugradnja rutenija, iridija i rodija u hematit ima suprotan efekt na Morinov prijelaz.^{79,81} Osim navedenih kationa, svi drugi uzrokuju smanjenje temperature Morinovog prijelaza. Krehula i suradnici pokazali su da se sustavnim povećanjem koncentracije iridijevih iona u početnoj otopini mijenja udio antiferomagnetskog i slabo feromagnetskog uređenja u nastalim nanoštapićima hematita. Pri koncentraciji od 0,01 % Ir^{3+} hematit se pri sobnoj temperaturi u potpunosti nalazi u slabo feromagnetskom uređenju dok kod povećanja koncentracije iridija na samo 0,10 % hematit prelazi u antiferomagnetsko uređenje.⁶¹ Praćenjem fazne transformacije rutenijem dopiranog maghemita u hematit Helgason i suradnici Mössbauerovom spektroskopijom su odredili da se zakretanje magnetskih spinova odvija u temperaturnom rasponu od 400 do 480 K.⁸⁰ Tanki filmovi hematita dopiranog ionima rutenija pokazali su važan pomak u primjeni ovih sustava kod fotokatalitičkog cijepanja vode.⁴⁷

Uz spomenuti rutenij, rodij, i iridij u platinsku skupinu elemenata spadaju i paladij, osmij i platina. Jedna od mogućih uporaba hematita kao funkcionalnog materijala jest detekcija plinova s niskim tlakom isparavanja. Nedostaci na kojima se radi jesu poboljšanje detekcijskih granica,

selektivnost i smanjenje radne temperature. Dopiranje platinskim metalima jedna je od perspektivnijih metoda za dodatnu funkcionalizaciju takvih materijala.^{91,92,105} Cheng i suradnici su tehnikom elektroispredanja sintetizirali porozne nanocijevi hematita s 3 % paladija s niskom detekcijskom granicom (0,1 ppb), kratkim vremenom odaziva (8 sekundi) i kratkim vremenom oporavka (30 sekundi) za detekciju etanola.⁹² Nažalost nisu postignuti uvjeti rada na temperaturi nižoj od 240 °C, jer na tim temperaturama nema dovoljno toplinske energije za aktivaciju molekula etanola za reakciju s kemijski adsorbiranim kisikom na površini materijala.

2.5. Primjena

Najstarija primjena željezovih oksida jest u obliku pigmenata. Poznato je da je negdje oko 2000. godine pr. n. e. žarenjem rude žute oker boje bilo moguće dobiti niz smeđih i crvenih tonova pa sve do crne boje. Ruda žute oker boje može imati između 10 i 50 % getita, crveni tonovi pripadaju hematitu, a kod crnih tonova se, osim hematita, mogu pronaći i tragovi magnetita.¹ Prvi sintetski pigment nastao je krajem 19. stoljeća žarenjem željezovog(II) sulfata heptahidrata i kalcijeva oksida te nakon toga proizvodnja pigmenata željezovih oksida eksponencijalno raste. Godišnje se proizvodi do 600.000 tona različitih pigmenata (podatak iz 2000. godine).¹ Boje mnogih pigmenata postižu se miješanjem, a pet glavnih boja koje daju željezovi oksidi su: žuta – getit, narančasta – lepidokrokrit, crvena – hematit, smeđa – maghemit i crna – magnetit. Industrijski su razvijene primjene željezovih oksida u proizvodnji magnetskih traka, čelika, željeza, ferita s velikom koercitivnosti te primjena kao katalizatora u različitim organskim sintezama.

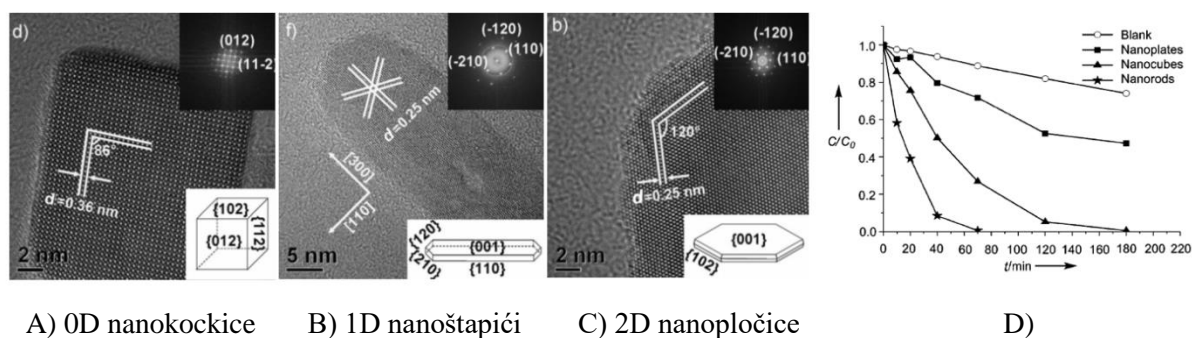
Novi načini korištenja željezovih i drugih metalnih oksida jesu fotoelektrokemijska proizvodnja vodika iz vode i fotokemijska obrada otpadnih industrijskih voda, koji bi potencijalno mogli pozitivno utjecati na globalnu ekološku situaciju.^{48,95} Fotoelektrokemijsko razlaganje vode koristi dva široko dostupna resursa, a to su voda i Sunčeva svjetlost, kako bi se smanjila ili u potpunosti izbjegla upotreba fosilnih goriva. Shematski jednostavna izvedba fotokemijskog razlaganja vode temelji se na stvaranju prijenosnika naboja (elektrona i šupljina) pobudom Sunčevom svjetlosti te prijenosa nastalih naboja do elektroda gdje se raspadom molekule vode generira kisik i vodik. Hematit je dobar izbor poluvodiča zbog idealne pozicije energijskog procijepa (2,2 eV), stabilnosti u vrlo lužnatom mediju, netoksičnosti, termičke stabilnosti i niske cijene. U teoriji takav energijski procijep može generirati fotostruju od preko 12 mA cm⁻² pri standardnim uvjetima (intenzitet zračenja od 1000 W m⁻² pri temperaturi od

25 °C uz Sunčev spektar zračenja koji odgovara tzv. AM 1,5 raspodjeli). Teorijska vrijednost pretvorbe Sunčeve svjetlosti pomoću hematita iznosi 15,5 %. Vodljiva vrpca (+2,3 V u usporedbi sa standardnom vodikovom elektrodom) može se koristiti za oksidaciju vode, dok valentna vrpca (+0,28 V) zahtijeva veliki vanjski napon kako bi redukcija, odnosno solarno fotorazdvajanje vode bilo učinkovito. Najveći pad u naponu odvija se na površinskom sloju hematita koji je u dodiru s vodom.^{15,86} Jedan od načina kako poboljšati svojstva fotoanode je kontrola morfologije. Smanjivanjem dimenzije čestica povećava se aktivna površina što bi trebalo produljiti put difuzije nastalih šupljina, no s druge strane čestice manje od 20 nm apsorbiraju značajno manje svjetlosti u usporedbi s velikim česticama hematita. Ultrazvučna sprej piroliza i kemijsko taloženje parom (eng. *chemical vapor deposition*, CVD) pokazale su se kao tehnike s optimalnom kontrolom debljine nanesenog sloja i defekata na površini za poboljšanje proizvodnje fotostruje.² Dopiranje je drugi često korišten način poboljšanja fotokatalitičkih svojstava poluvodiča.^{14,53,77} Ugradnjom metalnih kationa s oksidacijskim brojem većim od tri radi se o n-tipu dopiranja, dok dopiranjem s kationima manjeg oksidacijskog stanja (+I i +II) dobiva se p-tip poluvodiča. Dopiranjem se direktno mijenjaju elektronska svojstva materijala što može poboljšati slabu mobilnost elektrona te povećati gustoće naboja i električnu vodljivost.

Elektronska svojstva hematita omogućila su njegovo korištenje kao i korištenje drugih željezovih oksida kao prikladnih materijala za rješavanja globalnog problema zagađenosti otpadnih voda organskim polutantima. Najčešći su polutanti toksični klorirani i neklorirani organski spojevi, poput aromatskih spojeva, azo boja, surfaktanata, deterdženata, pesticida, dezinficijensa i hlapljivih organskih spojeva. Napredni oksidacijski procesi uključuju interakciju svjetlosti i poluvodiča kako bi nastale vrlo reaktivne specije, konkretno radikali kisika i peroksida, koje razgrađuju organske polutante na sve manje i manje fragmente molekula.³ Cilj je da pobudom razdvojeni elektroni i šupljine generiraju radikale koji osim što dalje idu u niz kaskadnih reakcija, svojom prisutnošću na površini sprečavaju rekombinaciju elektrona i šupljina. Fotokatalitička aktivnost materijala ovisi o nekoliko parametara: kristalnoj strukturi, izloženosti kristalnih ploha na površini katalizatora, veličini specifične površine, poroznosti, defektima na površini, koncentraciji polutanata, pH okruženju, intenzitetu svjetlosti i količini prisutnih oksidacijskih specija. Hematit je stabilan pri pH većem od 3, a pokazuje bolju fotokatalitičku učinkovitost pri višim pH vrijednostima.³ U lužnatom okruženju favoriziran je nastanak radikala OH[•] te se povećava privlačenje između pozitivno nabijenih

organskih molekula boje (npr. malahit zelene⁹³) i negativno nabijene površine hematita.¹⁰⁶ Intenzitet svjetla linearno utječe na fotokatalitičku aktivnost. Količina katalizatora i bojila (ovisno od sustava do sustava) iznad određene koncentracije ima negativan učinak. Bez obzira na to što je omjer katalizator-polutant ostao isti, s povećanjem koncentracije oba reaktanta smanjuje se prozirnost cijelog sustava.

Također, poroznost je jedan od bitnih čimbenika kod funkcionalizacije materijala. Posebnom tehnikom elektroispredanja postiže se sinteza izduženih nanoniti hematita s velikim vrijednostima specifične površine. Tako dobivena vlakna pokazala su se učinkovitija kod fotokatalitičke razgradnje modelne boje (rodamina B) do 50 %, u usporedbi s komercijalno dostupnim hematitom.¹⁰⁷ Prema Zhou i suradnicima veličina i morfologija imaju veliki utjecaj na fotokatalitičku aktivnost hematita.^{17,18} Iako čestice manjih nanoštapića imaju veću specifičnu površinu u usporedbi s mikroštapićima, ključ bolje fotokatalitičke aktivnosti leži u agregaciji. Agregacijom nanočestica nastaju manji i veći klasteri. Mjerenje raspršenja laserske svjetlosti u otopini prikladna je metoda za proučavanje heterogene foto-Fentonove reakcije (poglavlje 2.6.3). Ova kaskadna reakcija odvija se na površini materijala, na granici krute i tekuće faze. Oslanjajući se isključivo na podatke dobivene mjerenjem vrijednostima specifične površine ne dobiva se uvid u materijal kad se on nađe u tekućem mediju. S druge strane ne može se zanemariti doprinos različitih kristalografskih ploha kod različitih morfologija.¹⁴ Usporedbom nanokockica (0D), nanoštapića (1D) i nanopločica (2D) uočeno je da izdužena 1D morfologija daje najveće vrijednosti u postotku razgrađene boje (rodamin B) heterogenom foto-Fentonovom reakcijom. Navedene čestice imaju najveću specifičnu površinu te oblik štapića opisuje set kristalografskih ploha (110) i (001), (Slika 7). Dok su izložene plohe s najvećom gustoćom željezovih atoma (110) i (012) s 10,1 i 7,3 atoma po jedinici površine (nm^{-2}), dok se na plohi (001) nalazi se samo 2,3 atoma. Željezovi atomi ključni su za početne reakcije u nizu kaskadnih reakcija tijekom Fentonova procesa te tome u prilog ide prisutnosti kristalografskih ploha s najvećim brojem atoma po jedinici površine. Osim fine kontrole morfologije čestica, dopiranje različitim metalnim kationima (poglavlje 2.4) također pokazuje pozitivan utjecaj na fotokatalitičku aktivnost.^{46,49,62,67} Ugradnjom kationa metala u kristalnu rešetku i/ili supstitucijom iona Fe^{3+} direktno se utječe na elektronska svojstva hematita. Može doći do stvaranja defekata na površini i unutar materijala, što može produljiti vrijeme potrebno za rekombinaciju elektrona i šupljina te produljiti put šupljina.^{27,48}



Slika 7. Različiti morfološki oblici nanočestica hematita i njihova fotokatalitička aktivnost.¹⁴

Detekcija opasnih, toksičnih, zapaljivih i lako hlapljivih plinova jedna je od primjena gdje dominira upotreba raznih metalnih oksida, pa tako i hematita. Detektori mogu sadržavati čisti hematit ili kombinaciju s drugim metalima, metalnim oksidima, polimerima ili ugljikovim nanomaterijalima. Svrha im je detekcija niskih koncentracija plinova, poput CO i H₂, koji mogu biti jako opasni, a ljudskom olfaktornom sustavu su nemogući za detekciju. Princip rada hematita i drugih metalnih oksida kao čvrstog plinskog senzora temelji se na promjeni električnog otpora. Najvažnije svojstvo senzora jest odziv (eng. *response*), S , koji se može definirati na nekoliko načina:

$$S = R_a/R_g \quad (7)$$

$$S = R_g/R_a \quad (8)$$

$$S = \Delta R/R_g \quad (9)$$

$$S = \Delta R/R_a \quad (10)$$

gdje R_a predstavlja električni otpor senzora pri 25 °C, a R_g električni otpor senzora u željenom plinskom okruženju. Sukladno tome, $\Delta R = |R_a - R_g|$ predstavlja apsolutnu vrijednost njihove razlike. Kvaliteta i efikasnost senzora definira se prema selektivnosti na određeni plin, vremenu odziva na isti i vremenu oporavka nakon izlaganja senzora određenom plinu. Selektivnost i vrijeme odziva bitniji su faktori od vremena oporavka senzora, no kraće vrijeme oporavka je poželjno. Najveći nedostatak ovog tipa senzora je što im je za brz i točan odziv potrebna visoka temperatura. Radna temperatura čvrstih senzora koji sadrže hematit najčešće je između 250 i 400 °C, zbog adsorpcije vode. Pri tako visokim temperaturama adsorpcija vode svedena je na minimalne količine, što uvelike poboljšava osjetljivost senzora. Tada je maksimalni broj mjesta za adsorpciju slobodan za plinove, a ne nepoželjne molekule vode.¹⁰⁸ Prisutnost defekata na površini pozitivno utječe na električnu vodljivost. Princip rada ovih senzora temelji se na promjeni električne vodljivosti prilikom adsorpcije oksidacijskog ili reduksijskog plina na

površini. Kisikove praznine i drugi defekti, poput intersticijskih dvovalentnih i trovalentnih atoma željeza, potrebni su kako bi se negativan kisik iz zraka lakše adsorbirao na pozitivnu površinu senzora.²⁰ Kad se na takvu negativno nabijenu površinu adsorbira plin poput H₂, CO, NH₃, H₂S ili neke druge lako hlapive molekule, dolazi do smanjenja prostora koji se nalazi između površine senzora i adsorbiranog sloja kisika što povećava eklektičnu vodljivost hematita. Obrnuto, ako dođe do adsorpcije plina s oksidativnim djelovanjem, NO₂ ili O₃, na površini će se naći dodatni elektroni koji povećavaju spomenuti prostor te dolazi do smanjenja vodljivosti. Hematit žaren u struji zraka je n-tip poluvodiča, a žarenjem u struji kisika postaje p-tip vodiča zbog nastajanja kationskih praznina.¹⁰⁸ Takvi pozitivni nabijeni defekti dobra su mjesta za prenošenje nosioca naboja. Isti efekt može se postići dopiranjem kationima oksidacijskog broja manjeg od 3.^{20,88,94}

2.6. Metode karakterizacije

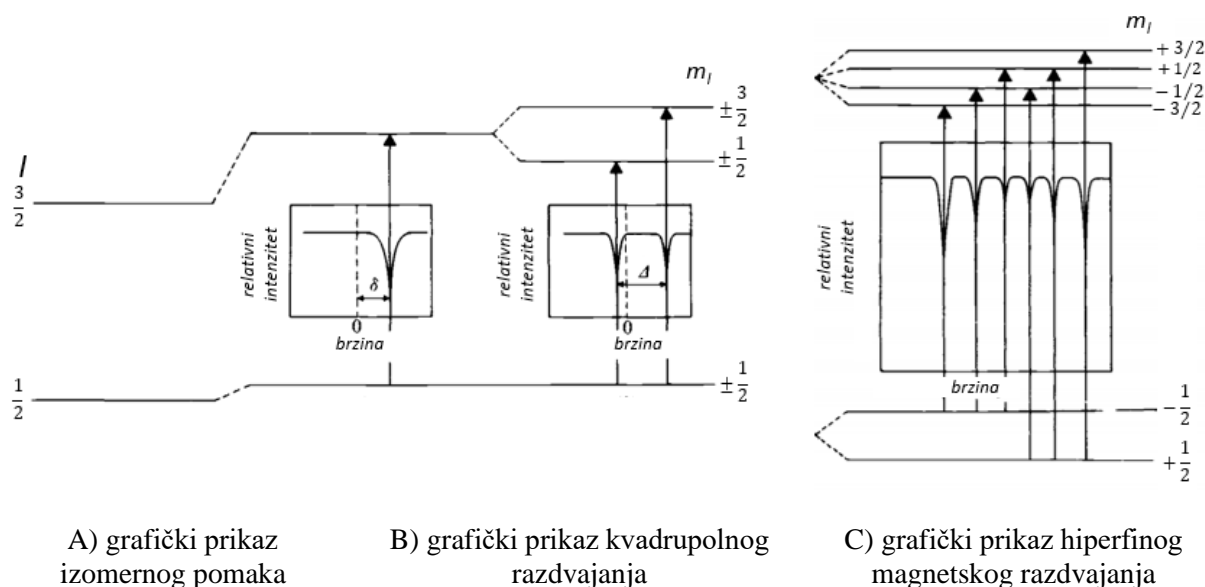
Zbog različite primjerne i karakteristika željezovih oksida uzorke je potrebno detaljno i kvalitetno analizirati. Rendgenska difrakcija na praškastim uzorcima (PXR) jedna je od tehnika kojom se može odrediti fazni sastav, prisutnost nečistoća i amorfnih faza, veličina kristalita i parametri jedinične ćelije kristalnih faza. Veličina i morfološki oblik sintetiziranih uzoraka može se opisati pomoću slika dobivenih visokorezolucijskim pretražnim elektronskim mikroskopom (FE-SEM), dok se za kemijski sastav koristi isti uređaj uz pomoć ugrađenog detektora za energijski razlučujuću rendgensku spektrometriju (EDS). Specifična površina uzoraka određuje se korištenjem Brunauer-Emmett-Teller (BET) metode uz plinoviti dušik kao adsorbens. Analizom vrpce dobivenih pomoću infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FT-IR) potvrđuje se prisutnost Fe–O i Fe–OH kemijskih veza. Analizom parametara dobivenih iz Mössbauerovih spektara moguće je kvalitativno i kvantitativno odrediti sastav i udjele amorfnih i kristalnih faza. Uz fazni sastav, ⁵⁷Fe Mössbauerova spektroskopija omogućuje uvid u magnetsku strukturu hematita. Usporedbom parametara dobivenih snimanjem pri 20 °C i pri sniženoj temperaturi (tekući dušik ili helij) moguće je razlučiti doprinos različitih magnetskih komponenti. Moguće promjene orijentacije magnetskih spinova, magnetska saturacija, remanentna magnetizacija, temperatura blokiranja za nanočestice i temperatura Morinova prijelaza vidljive su iz pripadnih M-T krivulja i M-H histereza dobivenih snimanjem na supravodljivom kvantnom interferometru (SQUID). Elektronski prijelazi, energijski procijep i ostala optička svojstva mogu se odrediti korištenjem

uređaja za difuznu refleksijsku spektroskopiju u ultraljubičastom, vidljivom i bliskom infracrvenom dijelu spektra (UV-Vis-NIR) u čvrstom stanju. Fotokatalitička svojstva uzoraka mogu se odrediti korištenjem foto-Fentonove reakcije uz pomoć praćenja raspada modelne boje na istom UV-Vis-NIR spektrofotometru korištenjem kiveta za tekuće uzorke.

2.6.1. ^{57}Fe Mössbauerova spektroskopija

Rijetko korištena, ali vrlo korisna tehnika nosi naziv prema njemačkom fizičaru Rudolfu L. Mössbaueru koji je 1961. godine dobio Nobelovu nagradu za otkriće do tada nepoznatog efekta rezonantne apsorpcije γ -zračenja bez uzmaka atomske jezgre, a taj je efekt po njemu dobio ime Mössbauerov efekt.¹⁰⁹ Mössbauerova spektroskopija temelji se na kombinaciji rezonantne apsorpcije γ -zračenja pomoću Mössbauerovog efekta i podešavanja energije γ -zračenja pomoću Dopplerovog efekta.^{1,91} Atomske jezgre koje nastaju radioaktivnim raspadom, neovisno nastaju li izotopi istog ili različitog elementa, primarno se neko određeno vrijeme nalaze u pobuđenom stanju. Tijekom spontane emisije (unutar μs) dolazi do otpuštanja energije u obliku γ -zračenja i vraćanja u osnovno stanje. Takav nestabilan radioaktivni izotop $^{57}\text{Fe}^*$ nastaje radioaktivnim raspadom izotopa ^{57}Co koji se koristi kao izvor γ -zračenja u ^{57}Fe Mössbauerovoj spektroskopiji. Izvor ^{57}Co se raspada s vremenom poluživota od 270 dana. Kad pobuđena atomska jezgra prelazi u osnovno stanje, emitira γ -zračenja velike energije (u slučaju $^{57}\text{Fe}^*$ radi se o vrijednosti od 14,4 keV), a jezgra doživljava uzmak kako bi ukupna količina gibanja bila očuvana. Vezanjem izvora zračenja $^{57}\text{Fe}^*$ u kristal (čvrsto stanje) eliminira se uzmak radioaktivne jezgre ako je uzorak od istog materijala kao i izvor, onda dolazi do spontane rezonantne apsorpcije γ -zračenja. Kad bi fiksirali i izvor i uzorak (apsorber), do apsorpcije bi došlo samo ako se željezove jezgre u izvoru i uzorku nalaze u istom okruženju. Dopplerov efekt je iskorišten kako bi se osigurale sve dodatne energijske vrijednosti u koje mogu imati željezove jezgre zbog utjecaja drugih elemenata. Tako jedan od ta dva elementa, izvor (S) ili apsorber (A), titra oko svog centra, ovisno o izvedici instrumenta, čime se mijenja energija emitiranog ili apsorbiranog γ -zračenja. Na prikazu Mössbauerovog spektra na x -osi nalazi se brzina u mm s^{-1} koja (prema Dopplerovom efektu) odgovara energiji γ -zračenja. Snimljeni ^{57}Fe Mössbauerovi spektri kalibriraju se prema spektru standarda α -Fe i parametri spektara određuju se relativno prema tom standardu.¹¹⁰ Obrada Mössbauerovih spektara temelji se na prilagodbi matematičkih funkcija koje najbolje opisuju izmjerene podatke/točke. Usklađivanje spektara provodi se minimiziranjem razlike između pretpostavljene funkcije i eksperimentalnih podataka.

Tri osnovna parametra definiraju svaki Mössbauerov spektar: *izomerni pomak* (δ), *kvadrupolno razdvajanje* (ΔE_Q ili Δ) i *hiperfino magnetsko polje* (B_{hf}). Broj, položaj, oblik i relativni intenzitet linija karakteristični su za svaki uzorak. Ova metoda daje informacije o kvalitativnom i kvantitativnom sastavu, uzimajući u obzir kristalne i amorfne faze željezovih spojeva.



Slika 8. Prikaz hiperfinskih interakcija u jezgri ^{57}Fe

I - nuklearni spinski kvantni broj, a m_I - nuklearni magnetski spinski kvantni broj.

Izomerni (ili kemijski) pomak (δ) rezultat je različitog djelovanja elektrostatskih (Coulombovih) interakcija između pozitivne jezgre i negativne elektronske gustoće. Zbog različitog okruženja atomskih jezgara ^{57}Fe u apsorberu (uzorku) u odnosu na one u izvoru, njihove energijske razine su različite. U sustavu gdje je jedina hiperfina interakcija električni monopol i nema dodatne podjele u energijskim razinama osnovnog i pobuđenog stanja, izomerni pomak je jedini parametar koji je prisutan te se Mössbauerov spektar sastoji od samo jedne linije. (Slika 8 A) Ovaj parametar u spektru nekog uzorka ima relativnu vrijednost u odnosu na nulti izomerni pomak ($\delta = 0$) koji se dobije kalibracijom pomoću standardnog apsorbera ($\alpha\text{-Fe}$). Elektronska gustoća u jezgri atoma najveća je za s elektrone te izomerni pomak najviše ovisi o njihovoj prisutnosti u atomu. Osnovne informacije koje se mogu dobiti iz izomernog pomaka su oksidacijsko i spinsko stanje te koordinacija željeza u promatranom uzorku.

Kvadrupolno razdvajanje (ΔE_Q ili Δ) nastaje djelovanjem gradijenta električnog polja na jezgre atoma koje nisu sferične i manifestira se kao dublet u ^{57}Fe Mössbauerovom spektru. Kad

jezgra atoma nema sferični oblik ($I > 1/2$), što je slučaj kod jezgre ^{57}Fe u pobuđenom stanju ($I = 3/2$), i nalazi se u gradijentu vanjskog električnog polja, dolazi do razdvajanja spinskog stanja, (Slika 8 B). Gradijent električnog polja javlja se zbog neravnomjerne raspodjele naboja elektrona i različitih liganada u okruženju jezgre. Kvadrupolno razdvajanje daje direktne informacije o koordinacijskoj sferi atoma željeza.

Hiperfino magnetsko razdvajanje javlja se kao posljedica djelovanja hiperfinog magnetskog polja (B_{hf}) elektrona na magnetski dipolni moment jezgre. Ako je nuklearni spinski broj veći od 0, dolazi do razdvajanja energijskog stanja jezgre na $2I+1$ podstanja s nuklearnim magnetskim spinskim kvantnim brojem $m_I = -I, -I+1, \dots, I+1, I$. Za jezgru izotopa ^{57}Fe , kod osnovnog stanja s $I = 1/2$ dolazi do razdvajanja na dva podstanja s $m_I = -1/2$ i $1/2$, dok se prvo pobuđeno stanje s $I = 3/2$ razdvaja na četiri podstanja s $m_I = -3/2, -1/2, 1/2$ i $3/2$. Seleksijska pravila za magnetske dipolne prijelaze dozvoljavaju prijelaze kod kojih je $\Delta I = 1$, odnosno $\Delta m_I = -1, 0, +1$. U slučaju ^{57}Fe , to je ukupno šest dozvoljenih prijelaza, i zato se u Mössbauerovim spektrima magnetski uređenih materijala vidi šest karakterističnih linija, (Slika 8 C). Intenziteti ovih šest linija (tj. vjerojatnosti pripadnih prijelaza) ovise o međusobnom odnosu smjera magnetskog polja u materijalu i smjera γ -zračenja. Ako su ti smjerovi u nasumičnom odnosu, kao što je to slučaj kod snimanja Mössbauerovih spektara praškastih uzoraka, omjer intenziteta iznosi $3 : 2 : 1 : 1 : 2 : 3$. Odstupanja od ovog idealnog omjera vidljiva su kod uzoraka koji se sastoje od čestica s preferiranom orijentacijom (štapići, pločice) te kad se uzorak koji se mjeri nalazi u vanjskom magnetskom polju. Postoje izvedbe Mössbauerove spektroskopije s dodatnim vanjskim magnetskim poljem i u tom slučaju je ukupno hiperfino magnetsko polje vektorski zbroj obaju doprinosa. Mjerna mu je jedinica tesla (T). Također, specifično za ovaj parametar, u odnosu na druga dva već opisana, jest da B_{hf} ovisi isključivo o nesparenim elektronima, dok δ i 2ϵ uključuju doprinose svih elektrona. Identifikacija faza i njihovog magnetskog uređenja najbitnije su informacije koje se dobivaju na temelju određivanja hiperfinog magnetskog polja pomoću Mössbauerove spektroskopije.

Mössbauerov spektar moguće je snimiti pri nižim temperaturama (korištenjem kriostata s tekućim dušikom ili helijem) ili višim temperaturama (korištenjem posebno dizajniranih peći). Za željezove okside posebno su zanimljivi niskotemperaturni spektri. Snimanjem konkretno uzoraka hematita ispod i iznad T_M dolazi do promjene iznosa kvadrupolnog razdvajanja jer dolazi do zakretanja magnetskih spinova što rezultira i promjenom magnetskog uređenja iz

slabog feromagnetnog u antiferomagnetsko. Za takva mjerenja potrebni su dodatni dijelovi poput kriostatske komore, sustava za ukapljavanje i regeneraciju plina pa je izvedba instrumenta osjetljivija i kompliciranija te su troškovi snimanja mnogo veći.

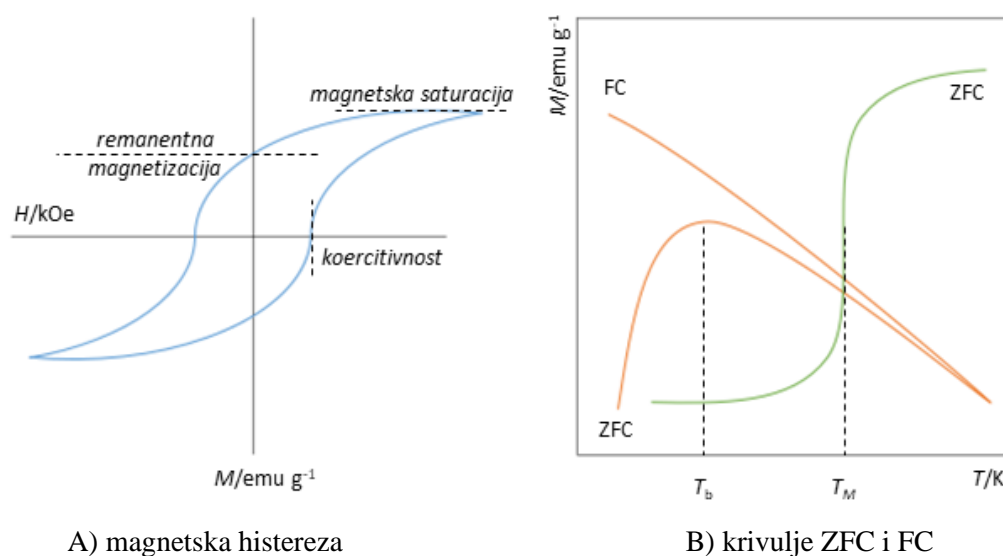
2.6.2. Magnetska mjerenja

Supravodljivi kvantni interferometar (eng. *Superconducting Quantum Interference Device*, *SQUID*) ili SQUID magnetometar vrlo je osjetljiv uređaj koji se koristi za mjerenje magnetskog polja i to je najčešće korištena metoda za proučavanje magnetskih svojstava različitih uzoraka. Rad SQUID magnetometra temelji se na Josephsonovu efektu – kvantomehničkom efektu koji nastaje kad se dva supravodiča postave u neposrednu blizinu s barijerom između njih. Pomoću ovog efekta mogu se vrlo precizno mjeriti različite fizikalne veličine, pa tako i vrlo mala magnetska polja koja se mjere SQUID magnetometrom. SQUID zavojnica ima maksimalnu rezoluciju mjerenja magnetskog polja do čak 10^{-14} T.⁴⁰ Radno područje od 1,5 K do 400 K postiže se hlađenjem tekućim helijem. SQUID detektor sastoji se od supravodljive zavojnice koja je prekinuta jednom ili dvjema slabo vodljivim karikama, tzv. Josephsonovim spojnica. Josephsonova spojnica sastoji se od tankog sloja izolatora smještenog između dva supravodiča. Supravodljivost određenih metala javlja se ispod kritične temperature gdje nema električnog otpora i nema gubitaka. Supravodljivost je posljedica stvaranja Cooperovih parova koji nastaju zbog prolaska elektrona kroz rešetku pozitivnih iona (vodič). Kontinuiranim protokom elektrona nastaje područje povećane gustoće pozitivnog naboja koje tada može privući druge elektrone. Slobodni elektroni više nisu nezavisni i formiraju se vezani parovi – Cooperovi parovi. Također, specifično svojstvo supravodiča da odbija magnetsko polje opisano je Meissnerovim efektom. Hlađenjem materijala koji se nalazi u nekom magnetskom polju ispod kritične temperature dovodi se do stanja gdje je magnetski tok izbačen iz unutrašnjosti materijala. Nema klasičnog magnetskog toka kroz materijal već dolazi do stvaranja inducirane struje unutar supravodljive zavojnice kako bi se očuvao magnetski tok pri uklanjanju vanjskog magnetskog polja. Jednom kad se postigne supravodljivost u zavojnici, magnetski tok je kvantiziran i može se mijenjati samo malim pomacima definiranim preko slabo vodljive karike (Josephsonove spojnice). Zbog takve postavke omogućeno je mjerenje malih razlika u magnetskom polju.¹¹¹

Pomicanjem uzorka kroz zasebnu detekcijsku zavojnicu stvara se inducirana struja koja transformatorom odlazi u SQUID zavojnicu. Zavojnica gdje se nalazi uzorak i SQUID detektor

moraju biti odvojene kako bi proučavanje utjecaja vanjskog magnetskog polja na uzorak bilo moguće.

Mjerenjem magnetizacije prilikom promjene vanjskog polja, mogu se dobiti podaci poput magnetske saturacije (M_s), remanentne magnetizacije (M_r) i magnetske koercitivnosti (H_s) prikazanih na grafičkom prikazu na Slika 9 A gdje oblik krivulje pokazuje prisutnost tvrdog ili mekog magneta. Meke magnete lako magnetiziramo i demagnetiziramo, a obilježava ih niža vrijednost koercitivnosti i visoka permeabilnost. Tvrdе magnete teže je magnetizirati i demagnetizirati te su im vrijednosti koercitivnosti i remanentne magnetizacije iz tog razloga više. Magnetizacija se također može mjeriti pri različitim temperaturama u velikom rasponu, što je prikazano na Slika 9 B. Krivulja ZFC (eng. *zero field cooled*) predstavlja promjenu magnetizacije uzorka tijekom zagrijavanja nakon što je uzorak ohlađen bez prisutnosti vanjskog polja. Krivulja FC (eng. *field cooled*) dobivena je mjerenjem magnetizacije uzorka tijekom hlađenja u vanjskom polju (FCC – eng. *field cooled cooling*) ili tijekom zagrijavanja nakon što je uzorak ohlađen u vanjskom polju (FCW – eng. *field cooled warming*). Magnetska koercitivnost i druga magnetska svojstva jako ovise o veličini i obliku čestita hematita.^{10,94}



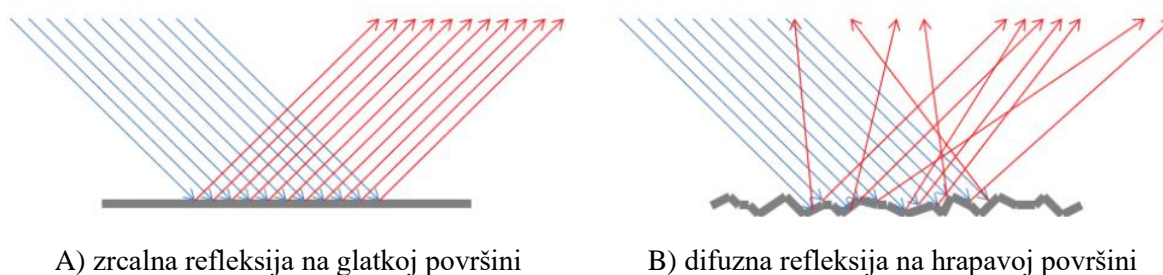
Slika 9. Grafički prikaz različitih magnetskih mjerenja.

Nanočestice magnetskih materijala imaju specifičan magnetski prijelaz pri određenoj temperaturi koja se naziva temperaturom blokiranja (T_B) i koja je ovisna o veličini nanočestica. Tako male čestice posjeduju jednodomenske magnetske prostore koji mogu biti uzrok superparamagnetizma te dolazi do djelomičnog prostornog zamrzavanja magnetskih momenata ispod T_B . Iako se ovakvo ponašanje veže za nanočestice, ono je uočeno i kod većih čestica

dopiranog gadolinijem.²² Temperatura Morinova prijelaza (poglavlje 2.2.2) također je vidljiva iz analize krivulja ZFC i FC. Njena vrijednost ovisi o ugradnji stranih kationa u kristalnu strukturu hematita, veličini čestica i kristalnosti uzorka. Postupno snižavanje temperature Morinovog prijelaza i njegov izostanak uočen je kod ugradnje brojnih metala kationa (kroma, aluminija, kositra, bakra, itd.) u hematit, dok je porast temperature Morinova prijelaza uočen isključivo kod uzoraka hematita dopiranog iridijem, rutenijem, rodijem i europijem.^{1,60,71,79,81,85}

2.6.3. Spektroskopija u ultraljubičastom, vidljivom i bliskom infracrvenom dijelu spektra

Spektroskopija u ultraljubičastom, vidljivom i bliskom infracrvenom dijelu spektra (UV-Vis-NIR) temelji se na interakciji elektromagnetskog zračenja koje pripada navedenom području i uzorka (u čvrstom ili tekućem stanju). Atom ili skupina atoma apsorbira zračenje te dolazi do pobude elektrona iz osnovnog (stanje niže energije) u pobuđeno stanje (stanje više energije). Čvrste materijale nije moguće analizirati metodom klasične *transmisijske* spektroskopije zbog netransparentnosti uzorka. Za proučavanje uzoraka u čvrstom stanju koristi se posebna komora u kojoj dolazi do *refleksije* elektromagnetskog zračenja. Interakcijom zračenja i površine materijala može doći do zrcalne ili difuzne refleksije, (Slika 10). Zrcalna refleksija temelji se na totalnoj refleksiji upadnog zračenja s glatke površine, dok kod difuzne refleksije s neravne površine dolazi do djelomične apsorpcije spektra i refleksije preostalog dijela zračenja u raznim smjerovima. Zbog ovog fenomena moguće je analizirati uzorke u čvrstom agregatnom stanju (što uključuje prahove i tanke filmove) spektroskopijom u UV-Vis-NIR dijelu spektra uz minimalnu pripremu uzoraka.



Slika 10. Moguće interakcije elektromagnetskog zračenja i krutih uzoraka.

Prepoznatljiva boja hematita (grč. *haima* krv) posljedica je jake apsorpcije u UV području (200–400 nm) i dijelu vidljivog područja (400–600 nm) te jake refleksije (slabe apsorpcije) u preostalom vidljivom (600–780 nm) i bliskom IR (>780 nm) dijelu spektra. Elektronski prijelazi kod željezovih oksida uključuju nekoliko različitih vrsta prijelaza: prijelazi između

d-orbitala metalnog kationa (*d-d* prijelazi), prijenos naboja između orbitala vezanog liganda i metalnog centra (eng. *charge transfer*) i prijelazi parova magnetski spregnutih kationa željeza. Iako su spomenuti *d-d* prijelazi spinski zabranjeni te bi trebali biti slabog intenziteta, oni su kod željezovih oksida jakog intenziteta baš zbog magnetskog sprezanja susjednih iona Fe³⁺ te su odgovorni za boju svih željezovih oksida. Položaj UV-Vis-NIR vrpce za hematit i pripadni elektronski prijelazi prikazani su tablično, Tablica 2.

Tablica 2. Položaji apsorpcijskih vrpce u UV-Vis-NIR spektrima hematita i pripadajući elektronski prijelazi.¹

	Položaj vrpce / nm	Prijelaz
Hematit	884	${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$
	649	${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$
	529	$2({}^6A_1) \rightarrow 2({}^4T_1)$
	444	${}^6A_1 \rightarrow {}^4E, {}^4A_1$
	404	${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$
	380	${}^6A_1 \rightarrow {}^4E$
	319	${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$
	270	prijenos naboja

Kubelka-Munkova teorija jedna je od interpretacija spektara snimljenih UV-Vis-NIR spektrofotometrom s komorom za difuznu refleksiju. Ostale interpretacije uključuju opis prema CIE sustavu boja, određivanja nagiba pravca preko prve derivacije ili dekonvolucija spektra na pojedinačne vrpce.¹ Kubelka-Munkova teorija modelira prolazak svjetlosti kroz tanki sloj boje, ne uzimajući u obzir debljinu sloja, uz pretpostavku da su preostale druge dvije dimenzije beskonačne i uz homogenost uzorka. Najčešća je primjena ove teorije u industriji papira. Treba uzeti u obzir da se širenje svjetlosti kroz nehomogeni materijal razlikuje od širenja svjetla u homogenom materijalu te da se u ovom slučaju radi o aproksimaciji. Za korištenje Kubelka-Munkove aproksimacije difuzna refleksija mora biti dominantna vrsta refleksije u proučavanom materijalu, a površina mora biti hrapava (iako ne makroskopski neravna). Na makroskopski neravnoj površini dolazi do dodatnih raspršenja, dok je na glatkim površinama dominantna refleksija. Sloj mora biti određen debljine kako ne bi bio transparentan. Prema jednadžbi 11 definira se difuzna reflektancija R_∞ gdje su k i s Kubelka-Munkov apsorpcijski koeficijent i koeficijent raspršenja. Važno je napomenuti da je apsorpcijski koeficijent k različit od linearnog apsorpcijskog koeficijenta α koji se može naći u Taucovoj ili Lambert-Beerovoj

jednadžbi.¹¹³ Omjer tih dvaju koeficijenta (k/s) predstavlja Kubelka-Munkovu funkciju prema jednadžbi 11. Apsolutnu vrijednosti refleksije uzorka nije moguće odrediti te se ona određuje kao relativna vrijednost u odnosu na standard za što se najčešće koristi barijev sulfat, BaSO₄, kao tvar čija je reflektancija (omjer reflektiranog i upadnog zračenja) približno jednaka 1.

$$R_{\infty} = 1 + \frac{k}{s} - \sqrt{\frac{k}{s} \left(2 + \frac{k}{s} \right)} \quad (11)$$

$$F(R_{\infty}) = \frac{k}{s} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad (12)$$

Energijski procijep (E_g) može se izraziti Taucovom jednadžbom.

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = C(h\nu - E_g) \quad (13)$$

Vrijednost n određuje vrstu prijelaza (za direktni dozvoljeni prijelaz iznosi $\frac{1}{2}$, a za indirektni dozvoljeni prijelaz iznosi 2), α je linearni apsorpcijski koeficijent, $h\nu$ je energija fotona, a C konstanta proporcionalnosti. Uz pretpostavku da materijal raspršuje svjetlost savršeno difuzno, Kubelka-Munkov koeficijent raspršenja k postaje jednak 2α ($k = 2\alpha$). Tada se koristi Kubelka-Munkova aproksimacija u Taucovoj jednadžbi koja poprima sljedeći oblik

$$[F(R_{\infty})h\nu]^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (14)$$

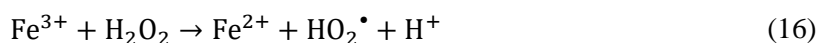
gdje je A nova konstanta proporcionalnosti. Ako materijal pokazuje snažnu apsorpciju, raspršenje se može povećati miješanjem uzorka s bijelim standardom (BaSO₄) prije nanošenja na podlogu za snimanje.

2.6.4. Fotokatalitička aktivnost

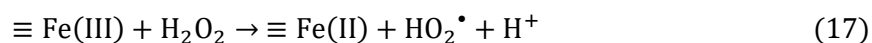
Fentonova reakcija jedan je od češće korištenih i financijski isplativijih procesa u raznim industrijama. Smatra se najperspektivnijom tehnologijom katalitičke oksidacije za uklanjanje organskih polutanata iz otpadnih voda.⁴⁹ Temelji se na generiranju aktivnih oksidacijskih specija i njihovoj reakciji s organskim molekulama u tzv. naprednim oksidacijskim procesima (eng. *Advanced oxidation process* – AOP). Otkriće se pripisuje Henryju J. Fentonu, koji je za oksidaciju vinske kiseline (2,3-dihidroksi butandionska kiselina) iskoristio prisutnost hidroksilnih radikala (HO[•]) nastalih reakcijom Fe²⁺ i vodikova peroksida (H₂O₂).



Nastali ioni Fe³⁺ također reagiraju s H₂O₂ čime ponovo nastaju ioni Fe²⁺ uz stvaranje radikala HO₂[•].



Ova reakcija važna je za primjenu u razgradnji drugih organskih molekula. Nedostaci homogene Fentonove reakcije upotreba su velikih količina H_2O_2 , usko područje rada ($\text{pH} < 3$) i stvaranje otpada taloženjem nepotrebnih željezovih oksida i oksihidroksida (otpadni mulj). Vezanjem željezovih iona u kruto stanje omogućuje se višekratno korištenje istog katalizatora (heterogena kataliza). Također, širi se usko radno pH područje i eliminira taloženje mulja. Iako se radi o čvrstom katalizatoru, mali dio željezovih iona otapa se i istovremeno se odvijaju neizbježne reakcije opisane jednadžbama 15 i 16. Na ostatku vezanih iona na površini zbivaju se kemijske reakcije prema jednadžbama 17 i 18. Heterogena Fentonova reakcija započinje nastankom reaktivnih kisikovih i hidroksidnih specija (jednadžbe 17 i 18) koje predstavljaju prvi korak u nizu lančanih reakcija.



Glavni nedostatak heterogene Fentonove reakcije manja je konstanta brzine reakcije redukcije željeza(III) u čvrstom stanju u usporedbi s istom reakcijom u ionskom obliku. Povrh toga, nastali radikali HO_2^\bullet manje su reaktivni od radikala HO^\bullet .¹¹⁴ Zbog svega navedenog, izloženost željezovih atoma na površini katalizatora (morfologija čestica) i efikasnost cirkulacije elektrona kroz kristalnu strukturu (dopiranje različitim metalima) neki su od ključnih faktora za poboljšanje već postojećih katalizatora (poglavlje 2.5).

Heterogena foto Fentonova reakcija kombinacija je pobude i dodatne aktivacije katalizatora (generiranje fotoelektrona i šupljina) uz pomoć UV-Vis dijela elektromagnetskog zračenja. Dodatne izvedbe Fentonove reakcije uključuju korištenje mikrovalnog zračenja, ultrazvuka ili elektrokemijskih procesa za pobudu katalizatora.

Energijski procijep hematita (2,2 eV) omogućuje apsorpciju do 40 % Sunčeve svjetlosti. Apsorpcijom fotona dolazi do stvaranja parova fotoelektrona i šupljina (e^- i h^+) te njihove daljnje reakcije s različitim specijama (jednadžbe 19 i 20) gdje je RH organski spoj, a R^\bullet njegov radikal.



Do stvarnih uzoraka otpadnih voda bilo kojeg industrijskog procesa vrlo je komplicirano doći, a može biti i opasno po ljudsko zdravlje i sigurnost. Aktivnost različitih katalizatora tako se u laboratorijskim uvjetima prati modelnim sustavom. Organski pigmenti (od kojih su najvažnije azo boje) idealna su skupina spojeva jer ih se može naći u stvarnim otpadnim vodama

(tekstilna industrija). Osim toga, to su sve strukturno velike organske aromatske molekule s velikim brojem C–C i C–N veza. Kod praćenja raspada odabrane boje, poput rodamina B, metilnog crvenog, tartrazina ili nekog sličnog pigmenta, UV-Vis spektroskopijom u transmisivskoj izvedbi (tekući uzorak) snima se apsorpcijski spektar uzorka. Pad intenziteta apsorpcije proporcionalan je padu koncentracije boje u uzorku, prema Lambert-Beerovoj jednažbi. Udio raspadnute boje tada predstavlja efikasnost odabranog katalizatora i pripadnu fotokatalitičku aktivnost.⁸

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

Popis korištenih kemikalija:

- aluminijev klorid heksahidrat, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (*AlfaAesar*, Njemačka)
- bakrov(II) klorid dihidrat, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (*AlfaAesar*, Njemačka)
- barijev sulfat, BaSO_4 (*NacalaiTesque*, Japan)
- erbijev(III) nitrat pentahidrat, $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (*AlfaAesar*, Njemačka)
- etanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, apsolutni i tehnički (*GramMol*, Hrvatska)
- kobaltov(II) klorid heksahidrat, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (*AlfaAesar*, Njemačka)
- kositrov(IV) klorid pentahidrat, $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (*AlfaAesar*, Njemačka)
- kromov(III) nitrat nonahidrat, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (*AlfaAesar*, Njemačka)
- ledena octena kiselina 99 %, CH_3COOH (*Alkaloid Skoplje*, Makedonija)
- manganov(II) klorid tetrahidrat, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (*AlfaAesar*, Njemačka)
- MiliQ[®] voda (Milestone, *Zavod za istraživanje mora i okoliša, IRB*)
- natrijev hidroksid, NaOH , p.a. (*Kemika*, Hrvatska)
- propan-1,2-diamin 99 %, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{NH}_2$ (*AlfaAesar*, Njemačka)
- rutenijev(III) nitrozilacetat, $\text{Ru}(\text{NO})(\text{OOCCH}_3)_3$ (*AlfaAesar*, Njemačka)
- tetraetilamonijev hidroksid 35 %, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NOH}$ (*AlfaAesar*, Njemačka)
- tetrametilamonijev hidroksid 25 %, $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ (*AlfaAesar*, Njemačka)
- vodikov peroksid 30 %, H_2O_2 (*Kemika*, Hrvatska)
- željezov(III) kolin citrat, $\text{C}_{33}\text{H}_{57}\text{Fe}_2\text{N}_3\text{O}_{24}$ (*ChemCruz*, Sjedinjene Američke Države)
- željezov(III) klorid heksahidrat, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (*AlfaAesar*, Njemačka)
- željezov(III) nitrat nonahidrat, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (*AlfaAesar*, Njemačka).

Za sintezu su korištene polipropilenske boce (PP) od 250 mL i teflonski reaktori od 125 i 45 mL uz pripadni čelični plašt autoklava *Parr*, modeli 4748 i 4744. Za žarenje na visokim temperaturama korišteni su lončići za žarenje različitih dimenzija. Peć *Yamato DX300s* mogućnosti maksimalnog zagrijavanja do 300 °C korištena je za hidrotermalnu sintezu. Za

termičku sintezu (žarenje) uzoraka korištena je peć *Estherm (Demiterm)* s mogućnosti maksimalnog zagrijavanja do 1150 °C.

3.2. Instrumenti

Kristalna struktura, veličina kristalnih zrna i promjene veličine jedinične ćelije određene su rendgenskom difrakcijom na prahu (PXRD) korištenjem rendgenskih difraktometara *Ital Structures APD 2000* (Laboratorij za sintezu novim materijala - LSNM) i *Malvern Panalytical Empyrean* (LSNM) te programa *MAUD* i *HighScore* za analizu snimljenih difraktograma.

Veličina i oblik čestica u sintetiziranim uzorcima određene su visokorezolucijskom pretražnom elektronskom mikroskopijom (FE-SEM) korištenjem uređaja *JEOL JSM 7000F* (LSNM), a kemijski (elementni) sastav određen je korištenjem istog uređaja s pomoću ugrađenog *Oxford Instruments EDS/INCA 350* detektora za energijski razlučujuću rendgensku spektrometriju (EDS).

Specifična površina odabranih uzoraka određena je Brunauer–Emmett–Teller (BET) metodom korištenjem analizatora površine *Micromeritics Gemini 2380* (Laboratorij za procese taloženja) korištenjem plinovitog dušika kao adsorbata.

Fazni sastav, magnetsko uređenje i hiperfino magnetsko polje u sintetiziranim uzorcima hematita određeni su snimanjem ^{57}Fe Mössbauerovih spektara pri sobnoj temperaturi korištenjem ^{57}Fe Mössbauerovog spektrometra *Wissenschaftliche Elektronik GmbH* (WissEl, Germany) u standardnoj transmisijskoj konfiguraciji s $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ izvorom gama zračenja (LSNM) te snimanjem ^{57}Fe Mössbauerovih spektara pri temperaturi tekućeg dušika korištenjem ^{57}Fe Mössbauerovih spektrometara s kriostatom *WissEl* (Kemijski Institut, Sveučilište Eötvös Loránd, Budimpešta, Mađarska i Institut za katalizu Bugarske akademije znanosti, Sofija, Bugarska) i *SEE Co* (Institut Vinča, Beograd, Srbija). Za analizu snimljenih ^{57}Fe Mössbauerovih spektara korišten je program *MossWin*.

Magnetska svojstva sintetiziranih uzoraka određena su korištenjem supravodljivih kvantnih interferentnih uređaja (SQUID) *Quantum Design MPMS 3* (PMF, Fizički odsjek i Nacionalni institut za fiziku, Magurele, Rumunjska), *Quantum Design MPMS XL-5* (Institut Vinča, Beograd, Srbija) i *Cryogenic S700X SQUID* (Tehničko sveučilište Beč, Austrija).

Optička svojstva sintetiziranih uzoraka određena su difuzno refleksijskom spektroskopijom u ultraljubičastom, vidljivom i bliskom infracrvenom dijelu spektra (UV-Vis-NIR) korištenjem spektrofotometra *Shimadzu UV-3600* s ugrađenom integrirajućom sferom. Vrijednosti optičkog

energijskog procijepa (eng. *optical band gap*) procijenit će se iz snimljenih UV-Vis-NIR spektara korištenjem Taucove i Kubelka-Munkove metode.

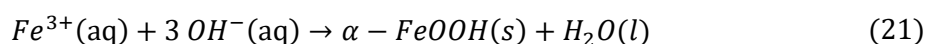
Fotokatalitička aktivnost sintetiziranih uzoraka hematita u heterogenom foto-Fentonovom procesu određena je u LSNM-u korištenjem izvora svjetlosti *Asahi Spectra MAX-303 Xenon Light Source* (300 W), UV-Vis-NIR spektrofotometra *Shimadzu UV-3600* te standardnog bojila u fotokatalitičkim testovima rodamina B (RhB, C₂₈H₃₁ClN₂O₃) i vodikovog peroksida (H₂O₂).

Elektrokatalitička aktivnost odabranih uzoraka određena je elektrokemijskim mjerenjima u suradnji s kolegama s Instituta za kemijsku fiziku (DICP) u Dalianu, Kina.

Spektri rendgenske emisije (eng. *X-ray Emission Spectroscopy*, XES) i spektri fine strukturne rendgenske apsorpcije blizu ruba (eng. *Near-edge X-ray Absorption Fine Structure*, NEXAFS) dobiveni su suradnjom s kolegama iz istraživačkog centra za fiziku Wigner u Budimpešti, Mađarska. Za snimanje spektara korišten je laboratorijski von Hámosov rendgenski spektrometar (Cu anoda, von Hámosov kristal za analizu zračenja Si(531), detektori *Mythen* i *Andor Newton DY920*).

3.3. Indirektna sinteza nanočestica dopiranog hematita

Indirektna sinteza hematita (α -Fe₂O₃) podrazumijeva prethodnu pripremu stabilnog krutog prekursora, a u ovom radu taj spoj je najstabilniji željezov oksihidroksid getita (α -FeOOH). Postupak hidrotermalne precipitacije u lužnatom mediju jednostavan je, brz i efikasan način dobivanja nanočestica getita željenog oblika. Izvori iona OH⁻ za hidrotermalne sinteze getita u lužnatom mediju u ovom radu bile su vodene otopine NaOH, TMAH i TEAOH. Kemijska reakcija nastajanja čestica getita odvija se prema sljedećoj jednadžbi.



Organski kationi prisutni u otopini kod sinteza s vodenim otopinama spojeva TMAH i TEAOH adsorbiraju se na negativno nabijenu površinu nastalih čestica getita i služe kao usmjerivači rasta te sprečavaju aglomeraciju čestica i nastajanje većih nakupina.

3.3.1. Priprema uzoraka getita dopiranog ionima Cr³⁺

Za pripremu uzoraka prekursora getita i kromom dopiranog getita (α -(Fe,Cr)OOH) korištena je svježije pripremljena otopina željezovog(III) kolin citrata (ICC) (Tablica 3) i unaprijed pripravljena vodena otopina Cr(NO₃)₃ (0,04 mol L⁻¹ u Milli-Q vodi). Sintetski postupak opisan je u radu Ristić i suradnika.¹¹⁵ Homogenizirana vodena otopina metalnih soli (ukupnog

volumena 80 mL) prebačena je u adekvatne PP boce s čepom, otporne na visoki pH i visoke temperature (maksimalna temperatura zagrijavanja 120 °C). Uz snažno miješanje dodano je 20,00 mL 3 mol L⁻¹ vodene otopine NaOH, čime je dobiven konačni volumen reakcijske smjese od 100,00 mL. Plastične boce (ukupnog volumena od 250,00 mL) s reakcijskom smjesom ostavljene su u peći 24 sata pri 90 °C. Dobiveni talog ispran je nekoliko puta s redestiliranom vodom i ostavljen da se suši u evakuiranom sušioniku pri 60 °C.

Tablica 3. Eksperimentalni uvjeti sinteze uzoraka getita dopiranog ionima Cr³⁺ (prekursore uzoraka hematita dopiranog ionima Cr³⁺). ICC označava kruti željezov kolin citrat, korištene su vodene otopine Cr(NO₃)₃ koncentracije 0,04 mol L⁻¹ i NaOH koncentracije 3 mol L⁻¹, izraz $x_{Cr} = 100 \cdot n_{Cr} / (n_{Cr} + n_{Fe})$ predstavlja molarni udio dopiranog kationa.

Uzorak	<i>m</i> (ICC) / g	V(H ₂ O) / mL	V(Cr(NO ₃) ₃) / mL	<i>x</i> _{Cr} / %
Cr0	2,0010	80,00	0	0
Cr3	2,0000	76,880	3,120	3
Cr5	2,0003	74,690	5,310	5
Cr10	2,0001	68,795	11,205	10
Cr20	2,0010	55,125	24,785	20
Cr30	2,0012	36,775	43,225	30

3.3.2. Priprema uzoraka getita dopiranog ionima Co²⁺, Sn⁴⁺ i Ru³⁺

Za pripremu uzoraka prekursora getita te kobaltom (α -(Fe,Co)OOH), kositrom (α -(Fe,Sn)OOH) i rutenijem (α -(Fe,Ru)OOH) dopiranog getita korištene su unaprijed pripremljene otopine odgovarajućih metalnih soli (Tablica 4). Vodena otopina Fe(NO₃)₃ koncentracije 2,0 mol L⁻¹ korištena je u sve tri skupine uzoraka. Korištene vodene otopine soli SnCl₄ i CoCl₂ imale su koncentraciju 0,2 mol L⁻¹, te vodena otopina [Ru(NO)(OOCCH₃)₃] koncentracije 0,05 mol L⁻¹ pripravljena je uz malu količinu dodane ledene octene kiseline kako bi se sav kompleks [(Ru(NO)(OOCCH₃)₃] potpuno otopio. Sinteza izduženih čestica getita, uz dodatak jake organske lužine TMAH, načinjena je prema radu kojeg su objavili Krehula i suradnici.¹¹⁶ Nakon što je dobivena homogena otopina s ukupno 10,0 mmol odgovarajućih soli željeza i željenog kationa u PP boci, smjesa je razrijeđena Milli-Q vodom do volumena od 180,00 mL za seriju uzoraka dopiranu ionima kobalta i rutenija te do 80,00 mL za seriju uzoraka dopiranih ionima kositra. Otopina TMAH dodavana je naglo u reakcijsku smjesu koja je nakon toga snažno ručno miješana. Fotografije pripremljenih PP boca s reakcijskim smjesama, prije i nakon dodavanja otopine TMAH prikazane su na Slici D1 u Dodatku. Boce s reakcijskim

smjesama stavljene su u prethodno zagrijanu peć gdje su grijane 24, 48 ili 72 sata (ovisno o uzorku) pri temperaturi od 80 °C. Dobiveni produkti isprani su redestiliranom vodom i sušeni u vakuum sušioniku pri 60 °C.

Tablica 4. Eksperimentalni uvjeti sinteze uzoraka getita dopiranog ionima Co^{2+} . Korištene su vodena otopina $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ koncentracije $2,0 \text{ mol L}^{-1}$, vodena otopina CoCl_2 koncentracije $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ i 25 % vodena otopina TMAH. $x_{\text{Co}} = 100 \cdot n_{\text{Co}} / (n_{\text{Co}} + n_{\text{Fe}})$ predstavlja molarni udio dopiranog kationa.

Uzorak	$V(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3) / \text{mL}$	$V(\text{CoCl}_2) / \text{mL}$	$V(\text{H}_2\text{O}) / \text{mL}$	$V(\text{TMAH}) / \text{mL}$	$x_{\text{Co}} / \%$	t / h
Co0	5,00	0,00	175,00	20,00	0	24
Co5	4,75	5,00	170,25	20,00	5	24
Co10	4,00	10,00	166,00	20,00	10	48
Co12	3,90	12,00	164,10	20,00	12	48

Tablica 5. Eksperimentalni uvjeti sinteze uzoraka getita dopiranog ionima Sn^{4+} . Korištene su vodena otopina $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ koncentracije $2,0 \text{ mol L}^{-1}$, vodena otopina SnCl_4 koncentracije $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ i 25 % vodena otopina TMAH. $x_{\text{Sn}} = 100 \cdot n_{\text{Sn}} / (n_{\text{Sn}} + n_{\text{Fe}})$ predstavlja molarni udio dopiranog kationa.

Uzorak	$V(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3) / \text{mL}$	$V(\text{SnCl}_4) / \text{mL}$	$V(\text{H}_2\text{O}) / \text{mL}$	$V(\text{TMAH}) / \text{mL}$	$x_{\text{Sn}} / \%$	t / h
Sn0	5,00	0,00	75,00	20,00	0	24
Sn5	4,75	5,00	70,25	20,00	5	24
Sn10	4,00	10,00	66,00	20,00	10	24
Sn15	3,75	15,00	61,25	20,00	15	72

Tablica 6. Eksperimentalni uvjeti sinteze uzoraka getita dopiranog ionima Ru^{3+} . Korištene su vodena otopina $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ koncentracije $2,0 \text{ mol L}^{-1}$, vodena otopina $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{OOCCH}_3)_3]$ koncentracije $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ i 25 % vodena otopina TMAH. $x_{\text{Ru}} = 100 \cdot n_{\text{Ru}} / (n_{\text{Ru}} + n_{\text{Fe}})$ predstavlja molarni udio dopiranog kationa.

Uzorak	$V(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3) / \text{mL}$	$V(\text{Ru}(\text{NO})(\text{AcO})_3) / \text{mL}$	$V(\text{H}_2\text{O}) / \text{mL}$	$V(\text{TMAH}) / \text{mL}$	$x_{\text{Ru}} / \%$	t / h
Ru0	5,00	0,00	175,00	20,00	0	24
Ru0.1	4,995	0,20	174,805	20,00	0,1	24
Ru0.2	4,990	0,40	174,610	20,00	0,2	24
Ru0.3	4,985	0,60	174,415	20,00	0,3	24
Ru0.5	4,975	1,00	174,025	20,00	0,5	24
Ru1	4,95	2,00	173,05	20,00	1	24
Ru2	4,90	4,00	171,10	20,00	2	24
Ru3	4,85	6,00	169,15	20,00	3	24
Ru4	4,80	8,00	167,30	20,00	4	24
Ru5	4,75	10,00	165,25	20,00	5	24

3.3.3. Priprema uzoraka getita dopiranog ionima Er^{3+}

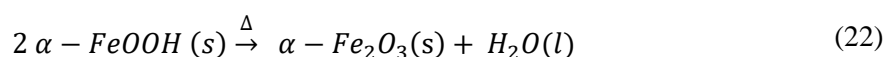
Za pripremu prekursora getita i erbijem dopiranog getita (α -(Fe,Er)OOH) korištene su unaprijed pripremljene vodene otopine $Fe(NO_3)_3$ koncentracije $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ i $Er(NO_3)_3$ koncentracije $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ koje su pomiješane u odgovarajućem omjeru (Tablica 7). Tako pripremljena otopina metalnih soli (ukupno 10 mmol) polako je dokapavana tijekom 5 minuta uz miješanje na magnetskoj miješalici u određeni volumen razrijeđene otopine tetraetilamonijeva hidroksida (TEAOH) u teflonskom (PTFE) ulošku (125 ml). Dobivena tamnosmeđa suspenzija ukupnog volumena 100,00 ml hidrotermalno je tretirana u autoklavu *Parr 4748* 24 sata pri temperaturi od $160 \text{ }^\circ\text{C}$. Nastali talog ispran je redestiliranom vodom i osušen u sušioniku pri $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Sintetski postupak preuzet je iz rada Zhonga i suradnika.¹¹⁷

Tablica 7. Eksperimentalni uvjeti hidrotermalne (pri $160 \text{ }^\circ\text{C}$) sinteze uzoraka getita dopiranog ionima Er^{3+} . Korištene su vodena otopina $Fe(NO_3)_3$ koncentracije $2,0 \text{ mol L}^{-1}$, vodena otopina $Er(NO_3)_3$ koncentracije $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ i 35 % vodena otopina TEOH. $x_{Er} = 100 \cdot n_{Er} / (n_{Er} + n_{Fe})$ predstavlja molarni udio dopiranog kationa.

Uzorak	$V(Fe(NO_3)_3) / \text{mL}$	$V(Er(NO_3)_3) / \text{mL}$	$V(H_2O) / \text{mL}$	$V(TEAOH) / \text{mL}$	$x_{Er} / \%$
Er0	5,00	0	80,00	15,00	0
Er1	4,95	0,1	79,95	15,00	1
Er2	4,90	0,2	79,90	15,00	2
Er3	4,85	0,3	79,85	15,00	3
Er5	4,75	0,5	79,75	15,00	5
Er7	4,65	0,7	79,65	15,00	7
Er10	4,50	1,0	79,50	15,00	10

3.3.4. Dobivanje uzoraka dopiranog hematita

Kako bi se sačuvala željena morfologija i postiglo nastajanje nanočestica hematita, svi prekursori podvrgnuti su termičkoj transformaciji. Žarenjem pri 400 ili $500 \text{ }^\circ\text{C}$, ovisno o sustavu, dolazi do oslobađanja adsorbirane i kristalne vode te transformacije getita u hematit prema navedenoj jednadžbi.



Postupak žarenja uzoraka getita dopiranog ionima kroma, kobalta, kositra i rutenija odvijao se od sobne temperature pa do željene postupnim zagrijavanjem $10 \text{ }^\circ\text{C}$ po minuti, a uzorci dopirani ionima erbija stavljeni su u prethodno zagrijanu peć. Svi uzorci su žareni na željenoj temperaturi ukupno dva sata na zraku te ostavljeni da se peć postepeno ohladi na sobne uvjete temperature.

Konačni naziv svakog produkta izražen je na način $M x_M$ - $t_{\text{žarenja}}$ gdje M predstavlja dopirani metalni kation, x_M nominalni udio željenog kationa i $t_{\text{žarenja}}$ temperaturu žarenja prema postupku opisanom u prethodnim paragrafima.

3.4. Direktna hidrotermalna sinteza dopiranog hematita

3.4.1. Priprema uzoraka hematita dopiranog ionima Al^{3+}

Uzorci dopirani aluminijem pripremljeni su hidrotermalnom metodom u jednom sintetskom koraku. U teflonski uložak (volumena 40 mL) dodan je određeni volumen vodene otopine $FeCl_3$ koncentracije $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ i vodene otopine $AlCl_3$ koncentracije $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, tako da je ukupna količina metalnih iona iznosila 10 m mol. Reakcijska smjesa razrijeđena je na volumen od 10,00 mL uz miješanje te je potom naglo dodan volumen od 10,00 mL propan-1,2-diamina. Smjesa je homogenizirana miješanjem od 30 minuta na magnetskoj mješalici te je potom teflonski uložak stavljen u autoklav *Parr 4744*. Autoklav s reakcijskom smjesom stavljen je u prethodno zagrijanu peć i grijan određeno vrijeme (Tablica 8) pri $180 \text{ }^\circ\text{C}$. Dobiveni produkti isprani su redestiliranom vodom i sušeni u vakuum sušioniku pri $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tablica 8. Eksperimentalni uvjeti hidrotermalne (pri $180 \text{ }^\circ\text{C}$) sinteze uzoraka hematita dopiranog ionima Al^{3+} . Korištene su vodena otopina $FeCl_3$ koncentracije $2,0 \text{ mol L}^{-1}$, vodena otopina $AlCl_3$ koncentracije $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ i propan-1,2-diamin (PDA, 99%). $x_{Al} = 100 \cdot n_{Al} / (n_{Al} + n_{Fe})$ predstavlja molarni udio dopiranog kationa.

Uzorak	$V(FeCl_3) / \text{mL}$	$V(AlCl_3) / \text{mL}$	$V(H_2O) / \text{mL}$	$V(PDA) / \text{mL}$	$x_{Al} / \%$	t / h
Al0-1	5,00	0,0	5,00	10,00	0	1
Al0-2	5,00	0,0	5,00	10,00	0	2
Al0-4	5,00	0,0	5,00	10,00	0	4
Al0-6	5,00	0,0	5,00	10,00	0	6
Al0	5,00	0,0	5,00	10,00	5	24
Al5	4,75	0,5	4,75	10,00	10	24
Al10-1	4,50	1,0	4,50	10,00	10	1
Al10-2	4,50	1,0	4,50	10,00	10	2
Al10-4	4,50	1,0	4,50	10,00	10	4
Al10-6	4,50	1,0	4,50	10,00	10	6
Al10	4,50	1,0	4,50	10,00	10	24
Al15	4,25	1,5	4,25	10,00	15	24
Al20	4,00	2,0	4,00	10,00	20	24

3.5. Mjerni postupci

Za prikupljanje difrakcijskih podataka uzorci su usitnjeni i nanoseni na prikladni nosač. Prilikom snimanja na uređaju *Ital Structures APD 2000* (grafitni monokromator i NaI-Tl detektor) korišten je nosač od silicija i programski paket *WinAcq32*, dok za snimanje na uređaju *Malver Panalytical Empyrean* (poluvodički 3D detektor) korišten je nosač od bakelita uz mogućnost rotacije nosača prilikom snimanja. Oba instrumenta posjeduju bakrenu anodu ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) i Bragg-Brentano geometriju. Područje snimanja obuhvaćalo je kutove 2θ od 10 do 80 stupnjeva.

Uzorci za elektronsku mikroskopiju prethodno su usitnjeni te su na nosač nanoseni uz pomoć dvostruko ljepljive karbonske trake. Za generiranje slika postavljeni su uvjeti napona i jakost električne struje od 10 kV i 6 A, dok je za elementnu analizu napon postavljen na 10 kV i jakost struje na 9 A.

Za potrebe snimanja Mössbauerovih spektara uzorci su usitnjeni te nanoseni na ljepljivu traku. Masa uzorka od otprilike 0,5 g nanosena je ravnomjerno na površinu kruga promjera 1 cm, te je nanoseni uzorak fiksiran dodatnom ljepljivom trakom. Spektri su snimani u standardnoj transmisivskoj konfiguraciji uz izvor gama zračenja koji se sastoji od ^{57}Co u rodijevoj matrici (25 mCi) pri temperaturi od 20 °C. Kao standard za kalibraciju korištena je α -Fe folija.

Priprema uzoraka za magnetska mjerenja sastojala se od preciznog vaganja mase uzorka na tri decimale miligramske skale i popunjavanja volumena unaprijed izvaganih standardnih jednokratnih ampula.

Za snimanje spektara u ultraljubičastom, vidljivom i bliskom infracrvenom dijelu čvrstih uzoraka odvagano je oko 0,7 g svakog uzorka. Uzorak je potom ravnomjerno nanosen na središnji dio nosača i utisnut u podlogu od BaSO_4 , bez miješanja. Za tekuće uzorke, koji su bili otopine spoja Rodamin B, korištene su jednokratne plastične kivete, širine 1 cm.

Prilikom foto-Fentonove heterogene reakcije korištena je ksesonova lampa kao izvor svjetlosti za područje valnih duljina od 300 do 600 nm, dok je za blokiranje dijela ultraljubičastog i vidljivog zračenja ispod 422 nm korišten zrcalni modul. Udaljenost između lampe i površine reakcijske smjese iznosila je 10 cm. Odvagana masa pojedinog katalizatora (10 mg) raspršena je pomoću vibrirajuće vodene kupelji (15 min) u 50 mL vodene otopine rodamina B koncentracije 0,02 mmol L⁻¹. Kako bi reakcijska smjesa postigla ravnotežu (adsorpcija i desorpcija) ostavljena je u mraku (60 minuta) uz miješanje na magnetskoj

miješalici. Potom je u reakcijsku smjesu dodano 0,255 mL vodene otopine vodikovog peroksida (H_2O_2 , 30 %) i ostavljeno dodatnih 30 minuta u mraku uz miješanje. Nakon isteka 30 min uzet je alikvot od 3 mL uz pomoć plastične injekcije i celuloznog filtera (s porama od $0,45 \mu\text{m}$) te je ta točka nazvana I_0 . Serija uzoraka dopiranih ionima Cr^{3+} osvjetljavana je ukupno 180 min, dok je serija uzoraka dopirana ionima Sn^{4+} osvjetljavana 150 min, u 30 minutnim intervalima. Nakon svakog intervala uzet je alikvot od 3 mL i snimljen mu je spektar te je alikvot vraćan nazad u reakcijsku smjesu. Promjena u koncentraciji boje praćena je omjernom intenziteta apsorpcije I_0/I_t pri valnoj duljini maksimalne apsorpcije, $\lambda = 550 \text{ nm}$.

§ 4. REZULTATI

U narednim poglavljima bit će pregledno prikazani rezultati karakterizacije niza uzoraka nanočestica hematita dopiranog kationima Cr^{3+} , Co^{2+} , Ru^{3+} , Sn^{4+} i Er^{3+} koji su dobiveni žarenjem prekursora – nanočestica getita dopiranog navedenim kationima. Kroz rezultate i raspravu utvrdit će se utjecaj ovih kationa na nastajanje, strukturu i svojstva nanočestica hematita.

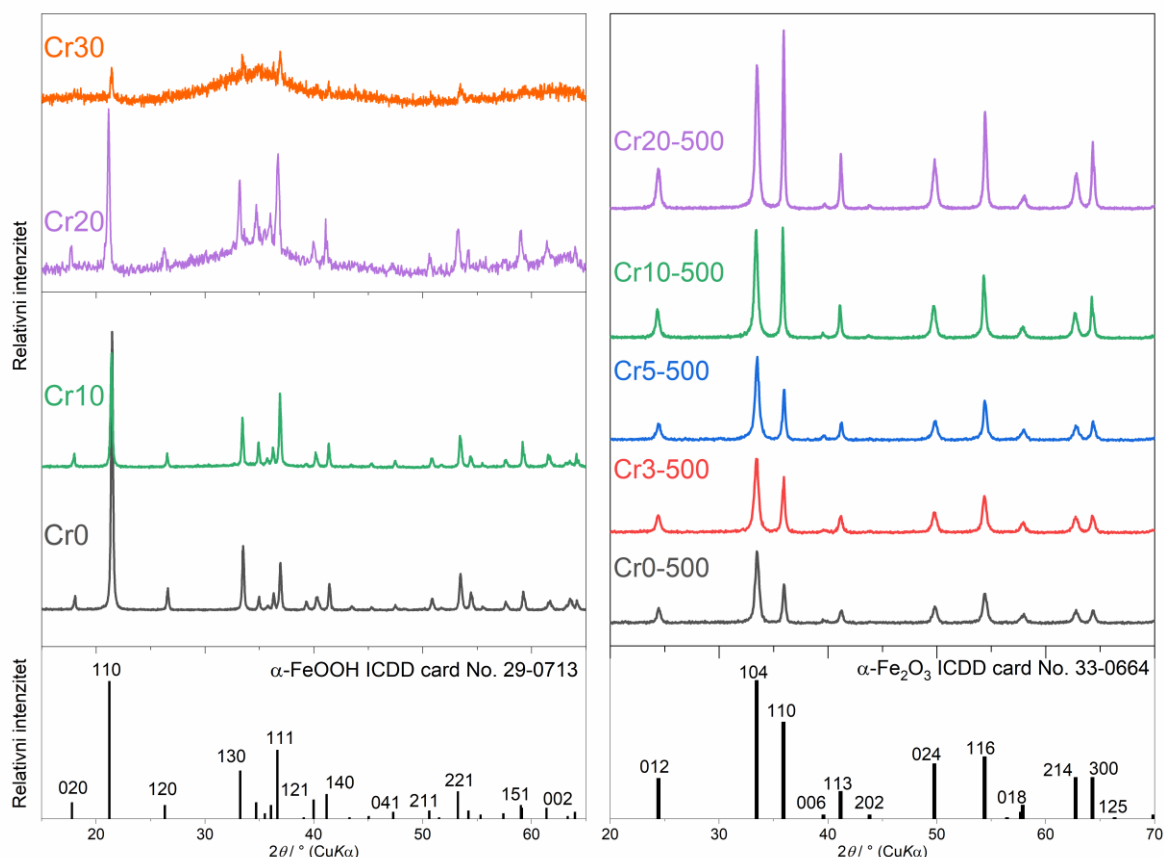
U posljednjem poglavlju raspravljani su rezultati istraživanja utjecaja dopiranja ionima Al^{3+} na nastajanje, strukturu i svojstva nanočestica hematita sintetiziranih hidrotermalnom metodom u samo jednom koraku. Osim toga, priređeni su i uzorci istog sastava, ali s različitim trajanjem hidrotermalne sinteze kako bi se istražili mehanizmi nastajanja nedopiranih i dopiranih nanočestica hematita.

U istraživanjima utjecaja dopiranja na svojstva nanočestica željezovih oksida udio stranog kationa izražava se u molarnim udjelima prema izrazu $x_M = n_M / (n_M + n_{\text{Fe}})$ ili češće u postotnim molarnim udjelima prema izrazu $x_M = 100 \cdot n_M / (n_M + n_{\text{Fe}})$ [%].

4.1. Utjecaj iona kroma (Cr^{3+})

Serijski uzorci hematita dopiranog ionima kroma sintetizirani su prema opisanom postupku uz korištenje željezovog kolin citrata i natrijevog hidroksida. NaOH u ovim sintezama ima dvostruku ulogu. Izvor je potrebnih OH^- gradivnih iona za nastajanje čestica prekursora $\alpha\text{-FeOOH}$ i za održavanje lužnatih uvjeta tijekom sinteze kako bi nastale čestice bile izdužene 1D nanomorfologije. Utjecaj iona kroma praćen je kroz seriju uzoraka uz postupno povećavanje molarnog udjela iona Cr^{3+} . Sustav u kojem je jedina kristalna faza getit uspješno je sintetiziran sve do 10 %, dok je jednofazni sustav hematita uspješno sintetiziran iz smjese s 20 % (uzorak Cr20-500). Rendgenskom difrakcijom utvrđeno je da se sustavi Cr20 i Cr30 sastoje od više faza, kristalnih i amorfnih.

Na difraktogramima praha (Slika 11) vidljivo je da hidrotermalnom sintezom u nedopiranom uzorku (Cr0) nastaje getit bez drugih prisutnih kristalnih i amorfnih faza. Njegovom termičkom obradom/žarenjem uz očuvanje morfologije čestica nastaje hematit, uzorak Cr0-500. Fazni sastav pojedinih uzoraka potvrđen je usporedbom PDF kartica (eng. *Powder diffraction file*) ICDD baze podataka (eng. *International Centre for Diffraction Data*).



Slika 11. Difraktogrami nedopiranih i ionima Cr^{3+} dopiranih uzoraka prije (lijevo) i nakon termičke obrade (desno).

Za asignaciju karakterističnih PXR D linija getita korištena je kartica pod brojem 29–0713, a za hematit kartica 33–0664. Difraktogram uzorka Cr30, osim karakterističnih difrakcijskih linija getita koje su vrlo slabog intenziteta, sadrži i široke linije slabo kristaličnog dvolinijskog ferihidrita. Zbog nehomogenosti faznog sastava i morfologije uzorak Cr30 (Slika D2 u Dodatku) nije išao u daljnju karakterizaciju. Žarenje ostalih uzoraka getita dopiranog kromom, $\alpha\text{-(Fe,Cr)OOH}$, rezultiralo je nastajanjem pripadnih uzoraka hematita dopiranog kromom, $\alpha\text{-(Cr,Fe)}_2\text{O}_3$ (Slika 11). Iz pomaka difrakcijskih linija na PXR D slikama dopiranih uzoraka određeni su parametri jedinične ćelije hematita (Tablica 9). Zamjena iona Fe^{3+} ionima Cr^{3+} u strukturi hematita kao posljedicu ima smanjenje parametara jedinične ćelije jer dolazi do ugradnje kationa manjeg ionskog radijusa u odnosu na željezov kation. Efektivni ionski radijus iona Cr^{3+} iznosi 61,5 pm, dok za ion Fe^{3+} iznosi 64,5 pm. Smanjenjem jedinične ćelije hematita uslijed ugradnje kroma dolazi do pomaka difrakcijskih linija u difraktogramima praha prema većim difrakcijskim (2θ) kutovima.

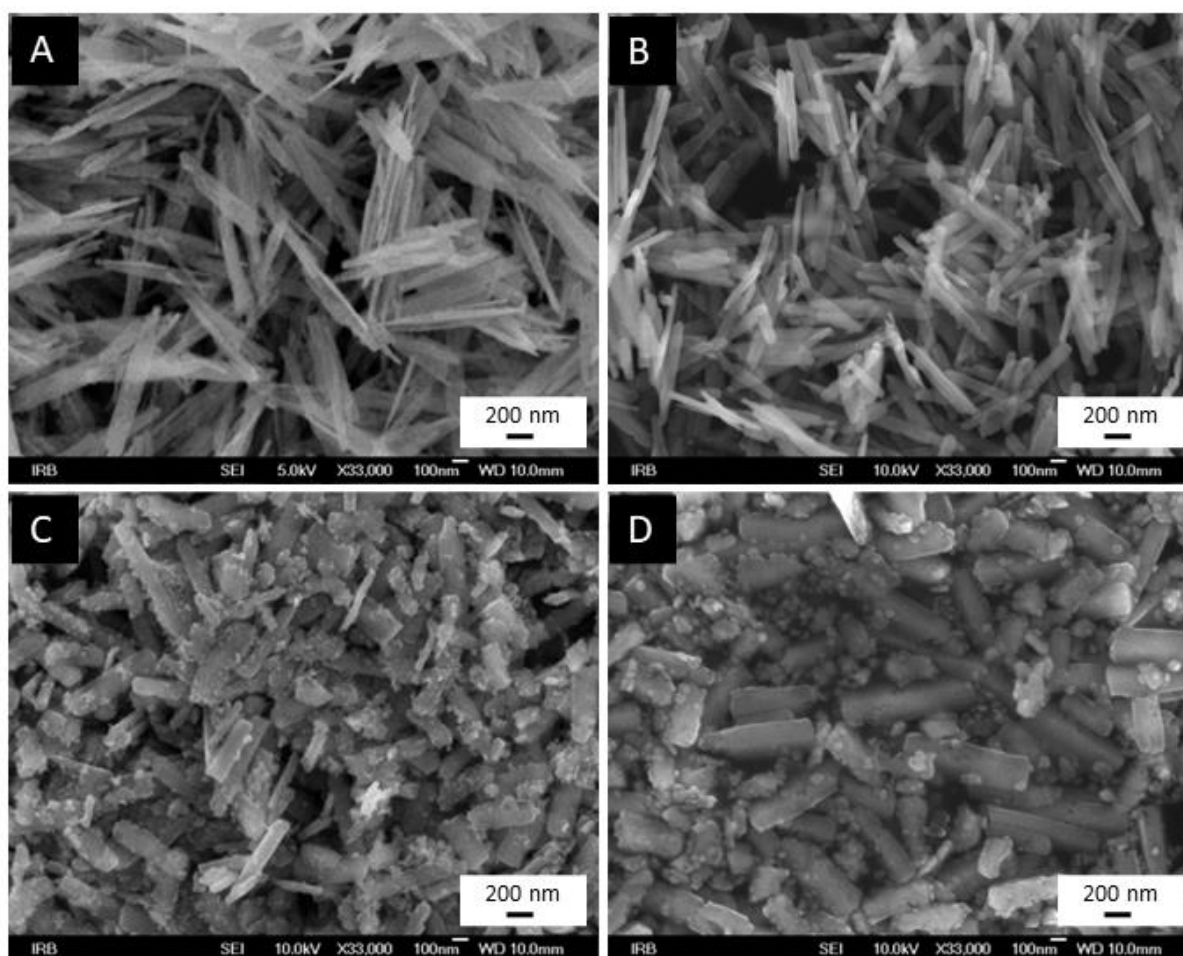
Tablica 9. Parametri jedinične ćelije nedopiranog i Cr³⁺-dopiranih uzoraka α -Fe₂O₃, usporedba dodanog i metodom EDS određenog molarnog udjela kroma i energijski procijepi (direktni n = 1/2 i indirektni n = 2) određeni iz UV-Vis-NIR spektara korištenjem Taucovih jednadžbi uz Kubelka-Munkovu aproksimaciju.

Uzorak	Parametri jedinične ćelije / Å		V / Å	x _{Cr} / %		Energijski procijep / eV	
	a	c		dodani	EDS	direktni	indirektni
Cr0-500	5,0363(2)	13,7545(8)	302,13(4)	0,0	0,0	2,26	1,93
Cr3-500	5,0355(1)	13,7492(5)	301,95(2)	3,0	2,6	2,22	1,86
Cr5-500	5,0350(1)	13,7480(6)	301,83(3)	5,0	3,9	2,17	1,71
Cr10-500	5,0315(2)	13,7280(8)	300,98(4)	10,0	8,5	2,12	1,54
Cr20-500	5,0297(1)	13,7143(6)	300,46(3)	20,0	13,5	2,08	1,31

Ioni Cr³⁺ također utječu na morfološki izgled nastalih čestica, (Slika 12). Od tankih izduženih letvica (koje se ovisno o orijentaciji i kutu gledanja mogu opisati i kao iglice) nedopiranog hematita, čestice postupno postaju sve deblje i kraće. Na površini uzoraka Cr10-500 i Cr20-500 jasno se mogu uočiti pore nanopromjera nastale uslijed oslobađanja vode tijekom termičke obrade (Slika D3 u dodatku). Također, u ova dva uzorka, uz izdužene štapičaste čestice, vidljive su male nakupine nepravilnog oblika, a koje su po faznom sastavu također dopirani hematit. Njihovo nastajanje pripisuje se transformaciji dopiranog ferihidrita koji se nalazi u pripadnim uzrocima prekursora, što se također može uočiti na difraktogramima. Doprinos slabo kristaličnog dopiranog ferihidrita raste s povećanjem molarne koncentracije iona Cr³⁺, te se može zaključiti da prisutnost iona Cr³⁺ u reakcijskoj smjesi stabilizira slabo kristalični ferihidrit. Promjena omjera intenziteta najintenzivnijih difrakcijskih linija hematita, (104) i (110), prati morfološke promjene kroz cijelu seriju uzoraka. Kako čestice dopiranih uzoraka postaju deblje i kraće, mijenja se i njihov omjer intenziteta navedenih difrakcijskih linija. U uzorku Cr0-500 omjer intenziteta linije (104) prema (110) značajno se razlikuje u usporedbi s omjerom intenziteta u pripadnoj PDF kartici. Zbog izduženog oblika dolazi do preferirane orijentacije čestica tijekom snimanja difraktograma. Isti efekt može se vidjeti i kod čestica prekursora getita, koji također posjeduju anizotropnu morfologiju, (Slika D3), promjenom omjera intenziteta difrakcijskih linija (020) i (120) te linija (130) i (111).

Udio iona Cr³⁺ u sintetiziranim uzorcima dopiranog hematita određen elementom analizom pomoću metode EDS nešto je manji u usporedbi s udjelom iona Cr³⁺ u početnoj reakcijskoj smjesi. Manja koncentracija iona Cr³⁺ u sintetiziranim praškastim uzorcima posljedica je

otapanja malog dijela kromom dopiranog ferihidrita tijekom nastajanja prekursora zbog vrlo lužnatih uvjeta sinteze.



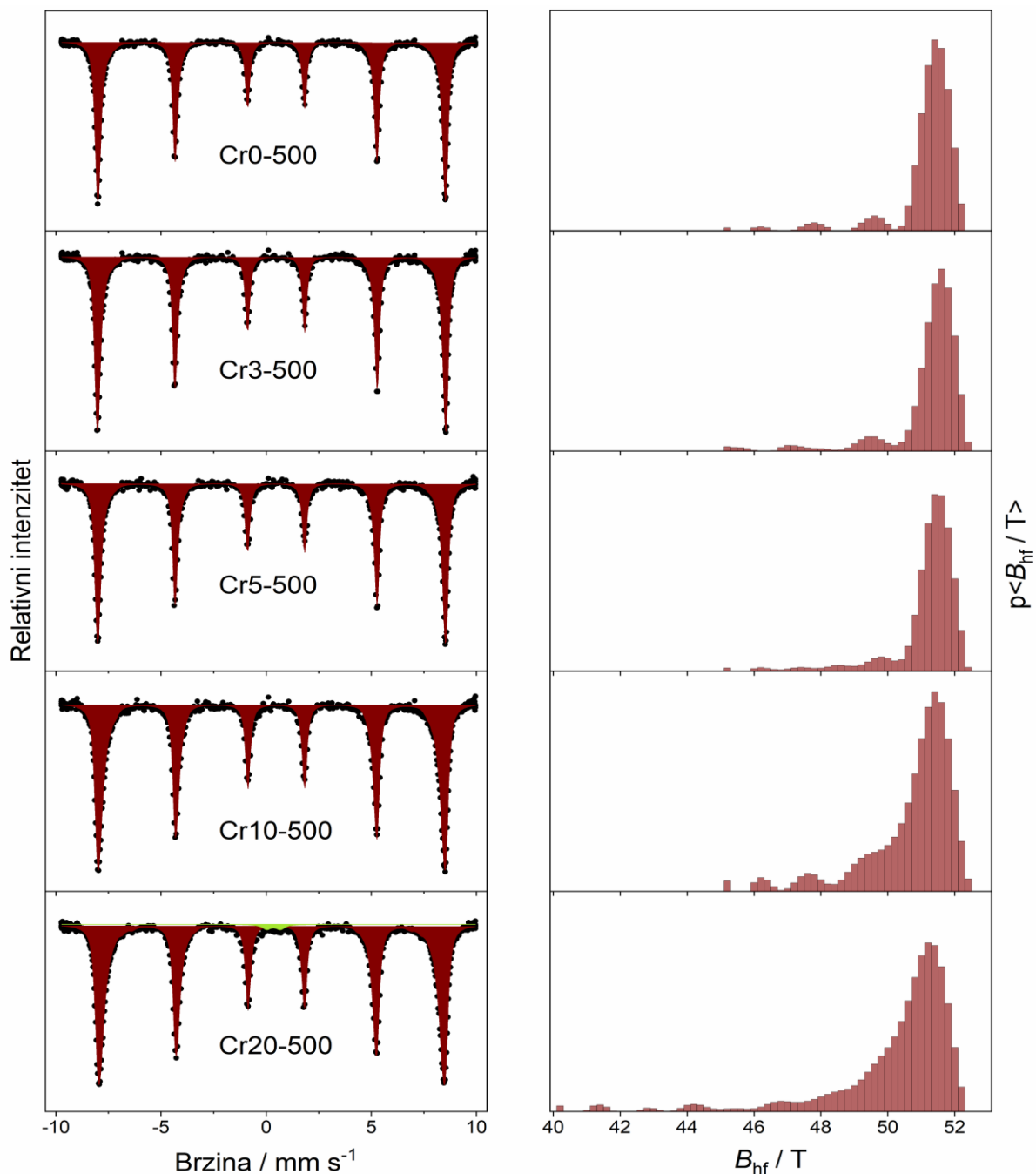
Slika 12. FE-SEM slike sintetiziranih nanočestica nedopiranog i ionima Cr^{3+} dopiranog hematita.

A Cr0-500, B Cr5-500, C Cr10-500 i D Cr20-500.

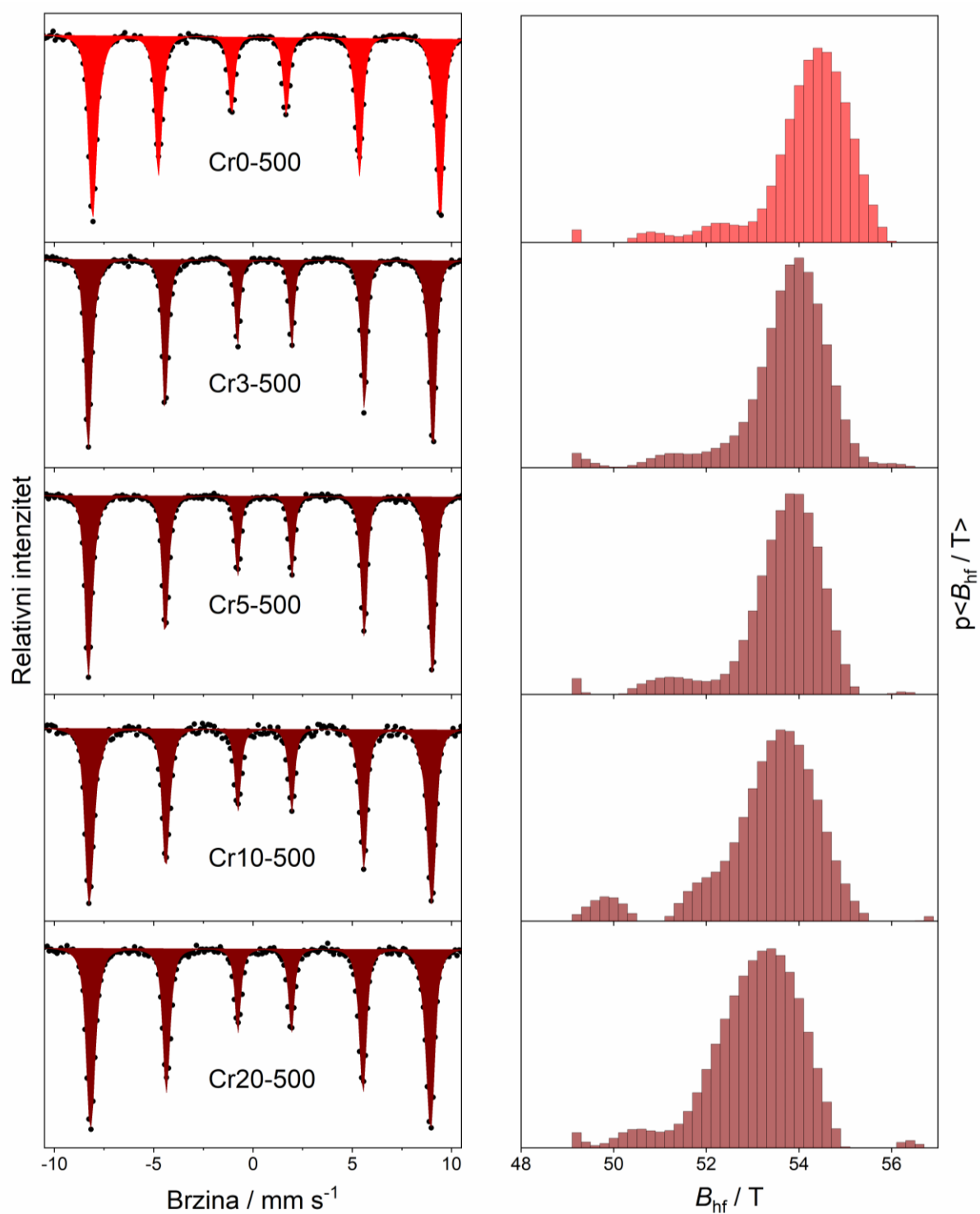
Parametri dobiveni usklađivanjem pripadnih Mössbauerovih spektara (Slika 13 i Slika 14) dodatna su potvrda o faznom sastavu svakog pojedinog uzorka. Spektri uzoraka Cr0-500, Cr3-500, Cr5-500 i Cr10-500 sadrže sekstet (set od 6 linija) karakterističnih parametara za $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ($\delta = 0,37 \text{ mm s}^{-1}$, $2\epsilon = -0,21 \text{ mm s}^{-1}$ i $B_{\text{hf}} = 51,2 \text{ T}$).¹ U spektru uzorka Cr20-500 snimljenom pri uvjetima sobne temperature (293 K) može se uz sekstet dodatno uočiti i dublet s malim doprinosom, od svega 1,7 %. Isti uzorak snimljen je pri temperaturi od 80 K (temperatura tekućeg dušika) te spektar sadrži samo sekstet. Dobiveni rezultati mogu ukazivati na prisutnost male količine superparamagnetskih čestica hematita ili čestica Cr-hematita s velikim stupnjem nereda u strukturi. Kako bi se razjasnila ova situacija potrebno je napraviti

dotatna mjerenja Mössbauerovom spektroskopijom pri postupnom zagrijavanju i/ili uz prisutnog vanjskog magnetskog polja.¹¹⁸

Postupno smanjenje *hiperfinog magnetskog polja* (B_{hf}) s povećanjem udjela kroma u sintetiziranim uzorcima (Tablica 10) upućuje na ugradnju iona Cr^{3+} . Parametar B_{hf} ovisi o nesparenim elektronima iona Fe^{3+} i ugrađenim ionima.



Slika 13. Mössbauerovi spektri uzoraka nedopiranog i ionima Cr^{3+} dopiranog hematita snimljeni pri sobnoj temperaturi (293 K) i pripadne raspodjele hiperfinog magnetskog polja.

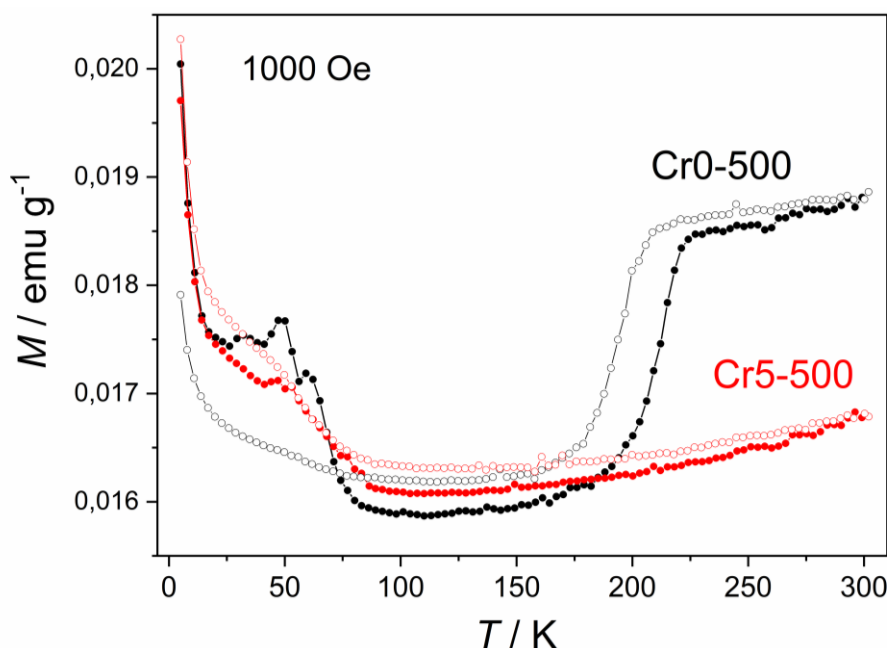


Slika 14. Mössbauerovi spektri uzoraka nedopiranog i ionima Cr³⁺ dopiranog hematita snimljeni pri temperaturi 80 K i pripadne raspodjele hiperfinog magnetskog polja.

Zamjena iona Fe^{3+} , koji ima pet nesparenih elektrona, s metalnim kationom koji posjeduje manje nesparenih elektrona, utječe na smanjenje vrijednosti B_{hf} . U ovom konkretnom slučaju to su ioni Cr^{3+} s tri nesparena elektrona. Osim promjene u bliskom okruženju željezovih atoma, Mössbauerovom spektroskopijom mogu se pratiti promjene u cjelokupnoj magnetskoj strukturi. Spektri uzorka nedopiranog hematita Cr0-500 snimljeni pri 293 i 80 K razlikuju se po parametru kvadrupolnog razdvajanja 2ε što ukazuje na promjenu magnetskog uređenja. Parametar 2ε koji pri sobnoj temperaturi iznosi $-0,21 \text{ mm s}^{-1}$ pri nižoj temperaturi snimanja poprima pozitivnu vrijednost od oko $0,40 \text{ mm s}^{-1}$. Čestice kristaličnog hematita pri temperaturi od 293 K imaju tzv. slabo feromagnetsko (eng. *weakly ferromagnetic*, WF) uređenje, dok pri 80 K imaju antiferomagnetsko (eng. *antiferromagnetic*, AF) uređenje. Ovaj prelazak iz antiferomagnetskog u slabo feromagnetsko uređenje, naziva se Morinov prijelaz, a vrijedi i obrnuto.

Tablica 10. ^{57}Fe Mössbauerovi parametri izračunati usklađivanjem Mössbauerovih spektara uzoraka hematita i ionima Cr^{3+} dopiranog hematita pri 293 i 80 K. δ označava kemijski (izomerni) pomak izražen u mm s^{-1} , 2ε kvadrupolno razdvajanje izraženo u mm s^{-1} , $\langle B_{\text{hf}} \rangle$ označava srednju vrijednost hiperfinog magnetskog polja u T, Γ predstavlja širinu spektralnih linija izraženu u mm s^{-1} i A površinu ispod pikova. Oznaka H jest za $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, dok WF označava slabo feromagnetsko uređenje, a AF antiferomagnetsko uređenje. Greške mjerenja: $\delta = \pm 0,01 \text{ mm s}^{-1}$, $2\varepsilon = \pm 0,01 \text{ mm s}^{-1}$, $\Delta = \pm 0,01 \text{ mm s}^{-1}$, $B_{\text{hf}} = \pm 0,2 \text{ T}$. Izomerni pomak određen je relativno u odnosu na $\alpha\text{-Fe}$.

Uzorak	T_{mjerenja} / K	Spektralna linija	δ / mm s^{-1}	2ε ili Δ / mm s^{-1}	$\langle B_{\text{hf}} \rangle$ / T	Γ / mm s^{-1}	A / %	Fazni sastav
Cr0-500	293	M	0,37	-0,21	51,2	0,24	100,0	H WF
Cr3-500	293	M	0,37	-0,21	51,2	0,24	100,0	H WF
Cr5-500	293	M	0,37	-0,21	51,1	0,24	100,0	H WF
Cr10-500	293	M	0,37	-0,22	50,7	0,25	100,0	H WF
Cr20-500	293	M	0,37	-0,21	50,2	0,26	98,3	H WF
		D	0,37	0,65	-	0,50	1,7	
Cr0-500	80	M	0,49	0,37	54,2	0,35	100,0	H AF
Cr3-500	80	M	0,49	-0,21	53,7	0,27	100,0	H WF
Cr5-500	80	M	0,49	-0,21	53,6	0,29	100,0	H WF
Cr10-500	80	M	0,49	-0,21	53,3	0,33	100,0	H WF
Cr20-500	80	M	0,49	-0,21	53,0	0,33	100,0	H WF

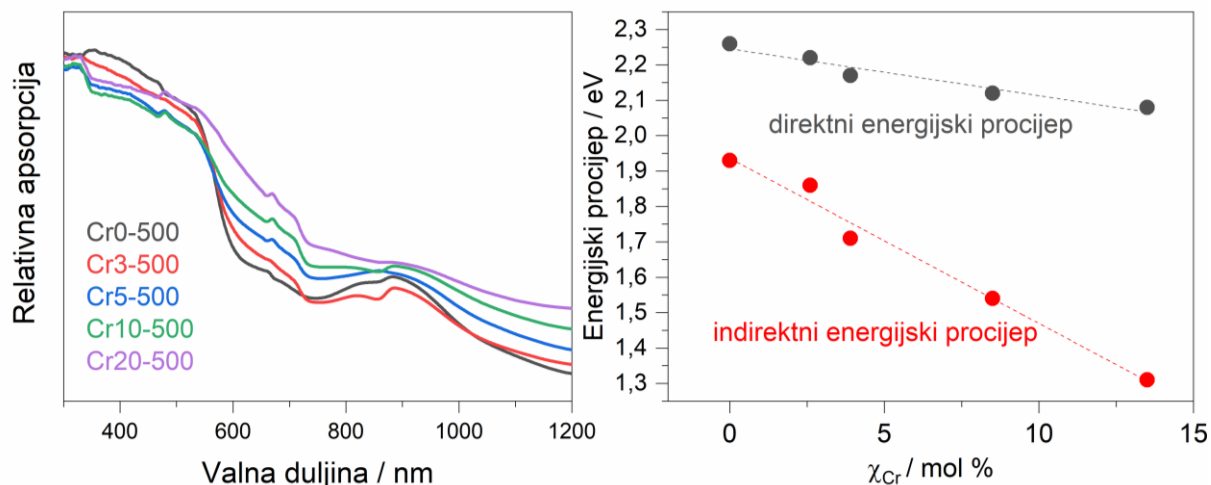


Slika 15. Krivulje ZFC i FC uzoraka Cr0-500 i Cr5-500 snimljene u temperaturnom rasponu od 5 do 300 K uz vanjsko magnetsko polje jakosti 1000 Oe. Krivulja ZFC označena je simbolima ●, a krivulja FC simbolima ○.

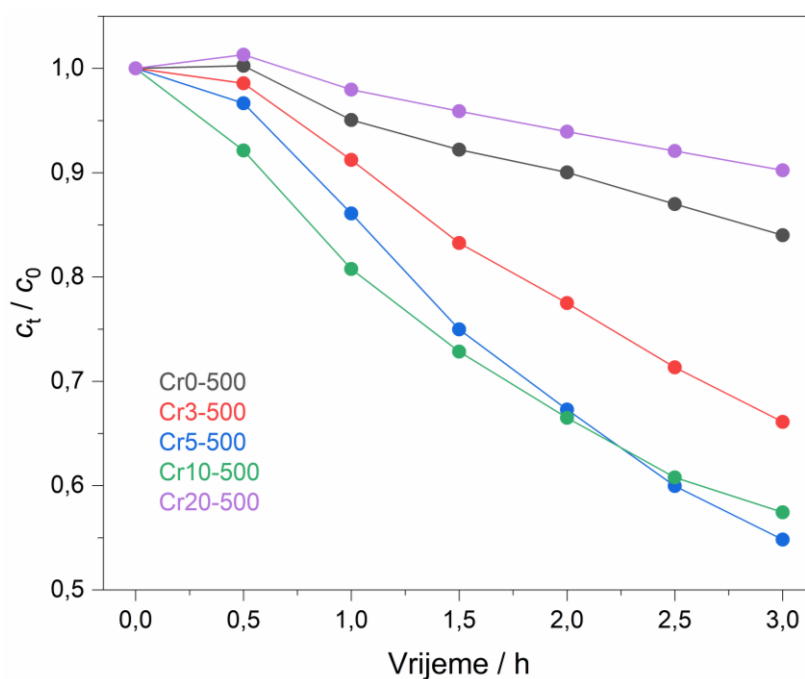
Odsustvo Morinova prijelaza kod dopiranih uzoraka ukazuje na još jedan utjecaj iona Cr^{3+} . Prelazak iz slabog feromagnetskog u antiferomagnetsko uređenje odvija se na određenoj temperaturi, te se ona može odrediti mjerenjima temperaturne ovisnosti magnetizacije korištenjem SQUID magnetometra. Iz krivulja ZFC i FC uzoraka Cr0-500 i Cr5-500 vidljive su spomenute razlike u magnetskim prijelazima (Slika 15). Nagla promjena u magnetizaciji uzorka Cr0-500 u temperaturnom području između 195 i 215 K (određenih iz prve derivacije krivulja ZFC i FC) odgovara Morinovu prijelazu. Niža vrijednost temperature Morinova prijelaza u odnosu na literaturnu vrijednost koja iznosi $T_M = 260$ K posljedica je načina sinteze (žarenje nanoštapića prekursora $\alpha\text{-FeOOH}$) i nanodimenzija dobivenih čestica. Nagli rast magnetizacije za oba uzorka pri vrlo niskim temperaturama može biti zbog nesparenih magnetskih spinova Fe^{3+} na površini čestica ili zbog prisutnosti amorfne i/ili slabo kristalične faze.

Iz UV-Vis-NIR spektara dopiranih uzoraka (Slika 16) jasno se vidi pomak apsorpcijskog ruba (pri oko 600 nm) prema većim valnim duljinama, tj. nižim energijama, s porastom koncentracije iona Cr^{3+} . Smanjenje energije apsorpcijskog ruba ukazuje na smanjenje energijskog procijepa, E_g . Korištenjem Kubelka-Munkove aproksimacije i Taucovih jednadžbi određeni su indirektni i direktni energijski procijepi za sve uzorke (Tablica 9).

Fotokatalitička svojstva svih uzoraka praćena je raspadom modelnog onečišćenja heterogenom foto-Fentonovom reakcijom. Kao modelno onečišćenje korišten je bionerazgradivi pigment roza boje rodamin B. Njegov je raspad praćen u vremenskom razdoblju od 3 sata u intervalima od po 30 minuta. U svakom intervalu uzorak je osvjetljavao uz pomoć ksenonove lampe vidljivim zračenjem valnih duljina u rasponu od 422 do 620 nm.



Slika 16. Lijevo: apsorpcijski UV-Vis-NIR spektri uzoraka nedopiranog i ionima Cr³⁺ dopiranog hematita. Desno: ovisnost energijskih procijepa o molarnom udjelu iona Cr³⁺ određenom korištenjem metode EDS.



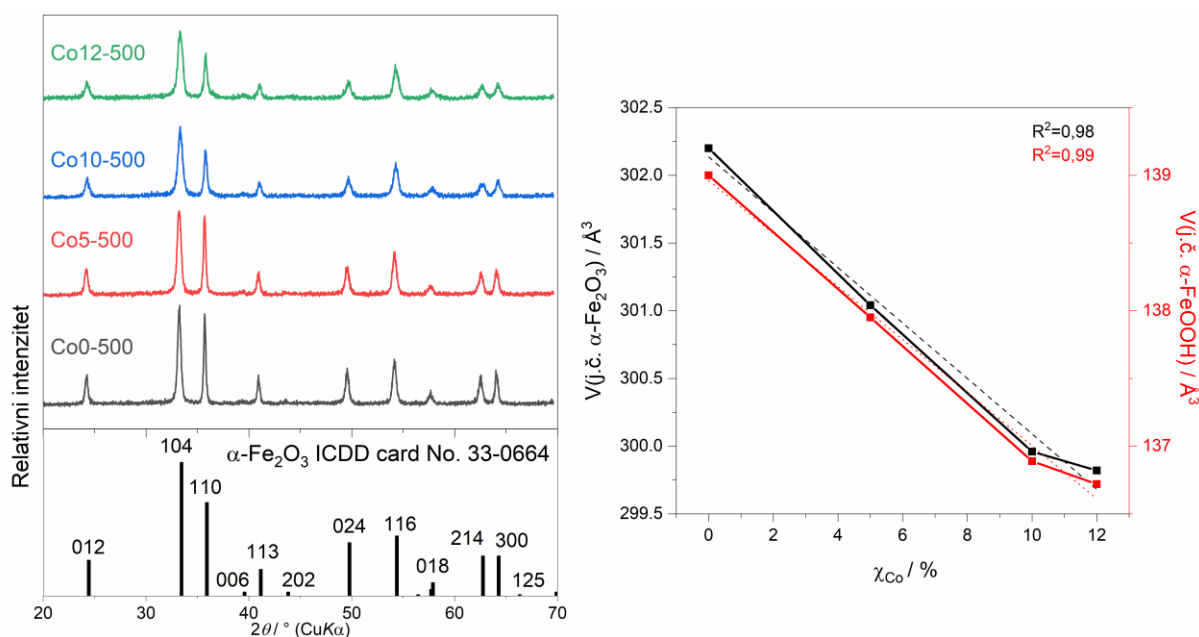
Slika 17. Promjena koncentracije boje rodamina B vremenom osvjetljavanja u heterogenoj foto-Fentonovoj reakciji uz korištenje nanočestica nedopiranog i ionima Cr³⁺ dopiranog hematita kao fotokatalizatora.

Nakon svakog intervala osvjetljavanja sniman je UV-Vis apsorpcijski spektar neraspadnute boje i zabilježena je vrijednost maksimuma apsorpcije. Tako je za svaki uzorak dobiven set od više točaka koje su pratile pad intenziteta apsorbirane svjetlost, tj. smanjenje početne koncentracije otopine rodamina B. Rezultati su prikazani kao promjena relativne koncentracije otopine rodamina B u vremenu (Slika 17). Apсорpcijski spektri raspada rodamina B za uzorke Cr0-500 i Cr5-500 prikazani su u dodatku (Slika D4 u Dodatku). Uzorci Cr5-500 i Cr10-500 pokazali su značajno poboljšanje fotokatalitičke aktivnosti u odnosu na nedopirani Cr0-500. Udio razgrađene boje korištenjem nedopiranog referentnog uzorka Cr0-500 iznosi 16 %, a za uzorke Cr5-500 i Cr10-500 nešto je manji od 50 %, točnije 45 i 43 % u istom vremenskom razdoblju.

4.2. Utjecaj iona kobalta (Co^{2+})

Za sintezu serije uzoraka hematita dopiranog ionima kobalta kao izvor iona OH^- korištena je jaka organska lužina tetrametilamonijev hidroksid (TMAH). Osim toga, dodatna funkcija ove lužine TMAH jest spriječavanje agregacije čestica getita i usmjeravanje njihovog rasta u željene izdužene 1D nanočestice (nanoštapiće).^{19,29}

Prema elementnoj kemijskoj analizi pomoću metode EDS utvrđeno je da je udio dodanog kobalta na početku reakcije sinteze uzoraka i njegov udio u konačno dobivenim produktima približno jednak.



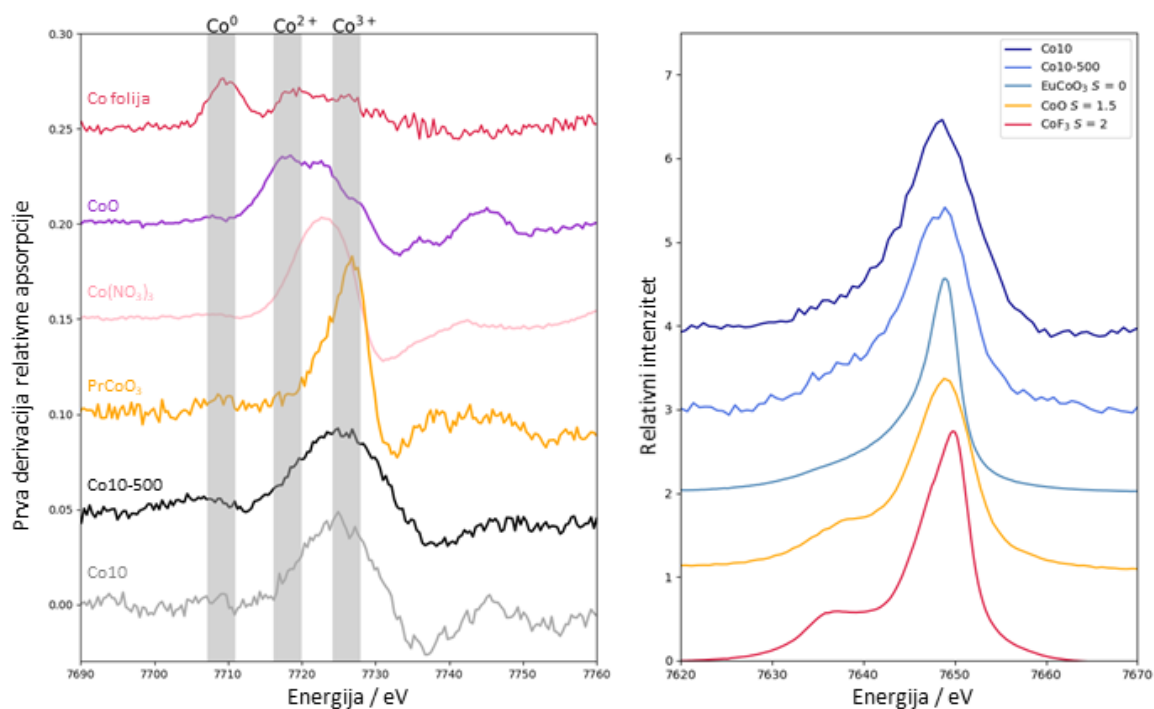
Slika 18. Lijevo: difraktogrami praha uzoraka nedopiranog i Co-dopiranih hematita. Desno: grafički prikaz promjene volumena jedinične ćelije s udjelom Co u uzorcima prekursora getita (crveno) i hematita (crno).

Dobro slaganje položaja i intenziteta linija na difraktogramima nastalih praškastih uzoraka (Slika 16) s linijama navedenim u PDF kratici broj 33-0664 ukazuju na hematit kao jedinu kristalnu fazu u sintetiziranim uzorcima. Iz difraktograma praha se može zaključiti da se ovdje radi o potpunoj ugradnji kobaltovih iona u α -Fe₂O₃, za razliku od prethodno opisanih uzoraka hematita dopiranog ionima Cr³⁺. Ugradnja kobalta utječe na pomak difrakcijskih linija prema višim 2θ kutovima, što ukazuje na smanjenje jedinične ćelije sintetiziranih uzoraka (Slika 18, desno).

U reakcijsku smjesu dodana je vodena otopina Co²⁺, no u prisutnosti kisika u vodenoj otopini i lužnatim uvjetima vrlo lako dolazi do oksidacije u stabilniji Co³⁺. Ugradnja iona Co²⁺ u strukturu hematita u sintetiziranim uzorcima malo je vjerojatna zbog činjenice da su kationi Co²⁺ visokospinskog i niskospinskog stanja preveliki da bi zamjenom za ione Fe³⁺ (radijusa 64,5 pm) uzrokovali smanjenje jedinične ćelije. Efektivni ionski radijus za visokospinsko stanje Co²⁺ iznosi 74,5 pm, a 65,0 pm za niskospinsko stanje.⁶⁷ Efektivni ionski radijus za Co³⁺ u visokospinskom stanju iznosi 61 pm, dok ion u niskospinskom stanju ima još manji radijus od samo 54,5 pm. Iako su oba navedena kationa u oksidacijskom stanju +III manja radijusom od iona Fe³⁺, niskospinsko stanje Co³⁺ u koordinacijskoj sferi oktaedra prema teoriji ligandnog polja bolje je stabilizirano zbog kompletno popunjene t_{2g}⁶ razine, pa je ugradnja iona Co³⁺ u ovom stanju vjerojatnija. Oksidacija kobalta iz +II u +III stanje dogodila se je tijekom sinteze prekursora jer je utjecaj Co³⁺ na smanjenje jedinične ćelije vidljiv i kod prekursora dopiranog getita, (Slika 18, lijevo). Jedinične ćelije getita i hematita smanjuju se linearno s povećanjem molarnog udjela kobaltovih iona.

Prisutnost kobalta u oksidacijskom stanju +III dodatno je potvrđena snimanjem fine strukture rendgenske apsorpcije blizu ruba (NEXAFS). Spektri uzoraka Co10-500 i Co10 uspoređeni su s referentnim uzorcima: folijom čistog Co, kobaltovim(II) oksidom (CoO), kobaltovim(III) nitratom (Co(NO₃)₃) i perovskitom PrCoO₃. Iz prve derivacije NEXAFS spektra vidljivo je poklapanje spektara sintetiziranih uzoraka s referentnom uzorkom perovskita (PrCoO₃), gdje se kobalt nalazi u +III stanju. Za dodatnu provjeru i potvrdu spinskog stanja snimljeni su rendgenski emisijski spektri (XES) Co K_β, (Slika 19). Rezolucija na spektrima sintetiziranih uzoraka hematita i getita dopiranih kobaltom je niska zbog niske koncentracije kobalta u uzorcima. Postavke snimanja morale su biti prilagođene niskoj koncentraciji kobalta zbog čega je površina snimanja morala biti veća nego tijekom snimanja referentnih uzoraka. Referentni uzorak CoO, u kojem je Co²⁺ u visokospinskom stanju, snimljen je na istom uređaju

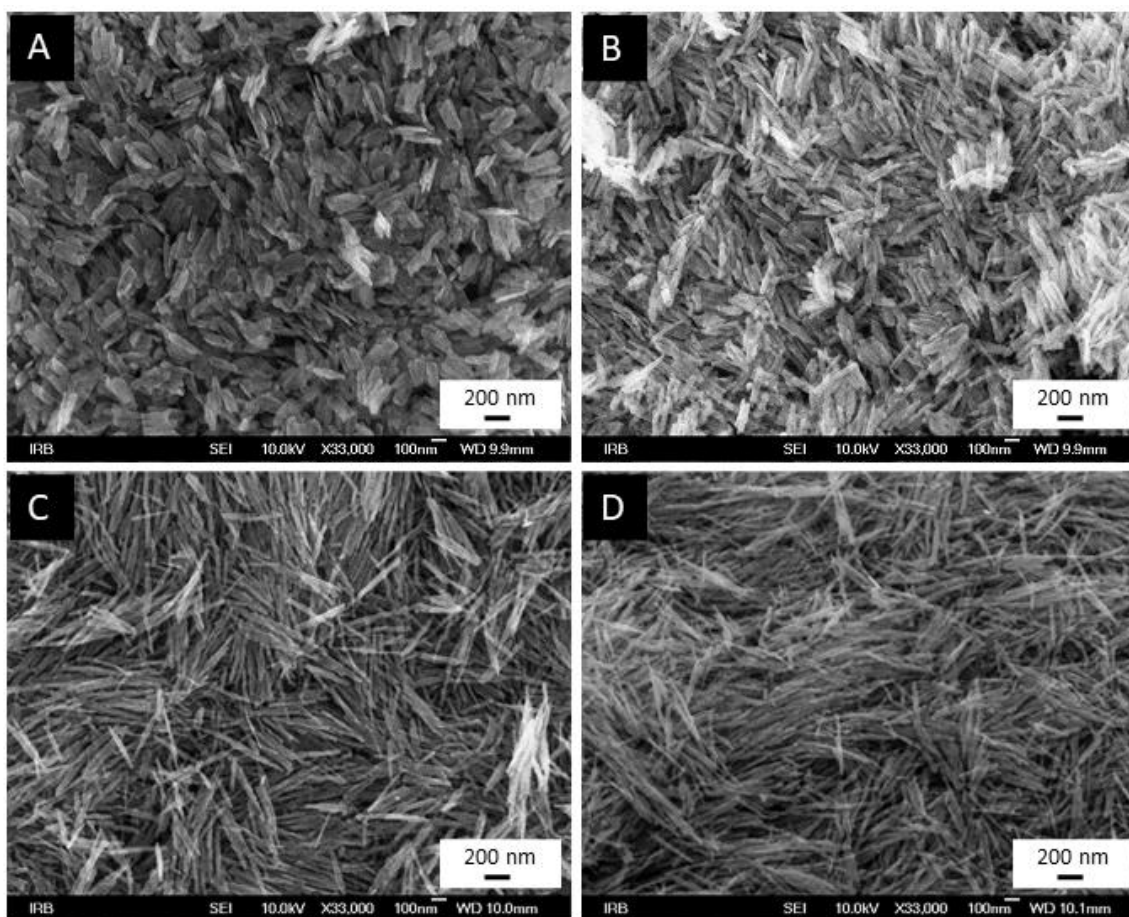
s boljom rezolucijom jer je bilo moguće ozračiti manje područje. Spektri druga dva referentna uzorka, EuCoO_3 , gdje je Co^{3+} u niskospinskom stanju, i CoF_3 , gdje je Co^{3+} u visokospinskom stanju, preuzeti su iz znanstvenog rada, uz dopuštenje.¹¹⁹ Nedostatak pika na 7635 nm (Slika 19), uz sve ostale prije spomenute rezultate dobivene analizom difraktograma praha, ukazuje da je u sintetiziranim uzorcima došlo do supstitucije iona Fe^{3+} u visokospinskom stanju ionima Co^{3+} u niskospinskom stanju.



Slika 19. Lijevo: prva derivacija spektara fine strukture rendgenske apsorpcije blizu ruba (NEXAFS) četiri referentna uzorka gdje se ioni kobalta nalaze u različitim oksidacijskim stanjima uspoređeni sa sintetiziranim uzorcima Co-getita (Co10) i Co-hematita (Co10-500). Desno: Co $K\beta$ rendgenski emisijski spektri (XES) sintetiziranih uzoraka Co-getita (Co10) i Co-hematita (Co10-500) te referentnih uzoraka koji sadrže ione kobalta u različitim oksidacijskim i spinskim stanjima.

Morfologija dobivenih uzoraka značajno se promijenila s povećanjem udjela iona Co^{3+} . Kratke i široke nanoletvice koje čine uzorak Co0-500 postupno prelaze u izdužene i tanke nanoiglice koje su vidljive kod uzorka Co12-500 (Slika 20). S obzirom na to da je morfologija čestica očuvana tijekom transformacije iz prekursora Co-dopiranog getita u Co-dopiran hematit, može se zaključiti da su se konačno vidljive morfološke promjene dogodile u prvom koraku sinteze tijekom nastajanja prekursora getita, a ne u drugom koraku sinteze.

Zamjena iona Fe^{3+} ionima Co^{3+} potiče rast čestica getita u samo jednom kristalografskom smjeru ([010], prostorna grupa $Pnma$), dok je rast u ostalim smjerovima usporen. S povećanjem udjela kobalta čestice getita, a time i od njih nastale čestice hematita, postaju sve dulje i tanje. Omjer duljine prema širini kod nedopiranog uzorka hematita Co0-500 približno je jednak 3, dok za uzorak s najvećim udjelom kobalta taj omjer iznosi čak oko 10. Ove morfološke promjene uočljive su i u proširenjima difrakcijskih linija, posebno kod linija (012), (104), (024), (018) i (214) (Slika 18).

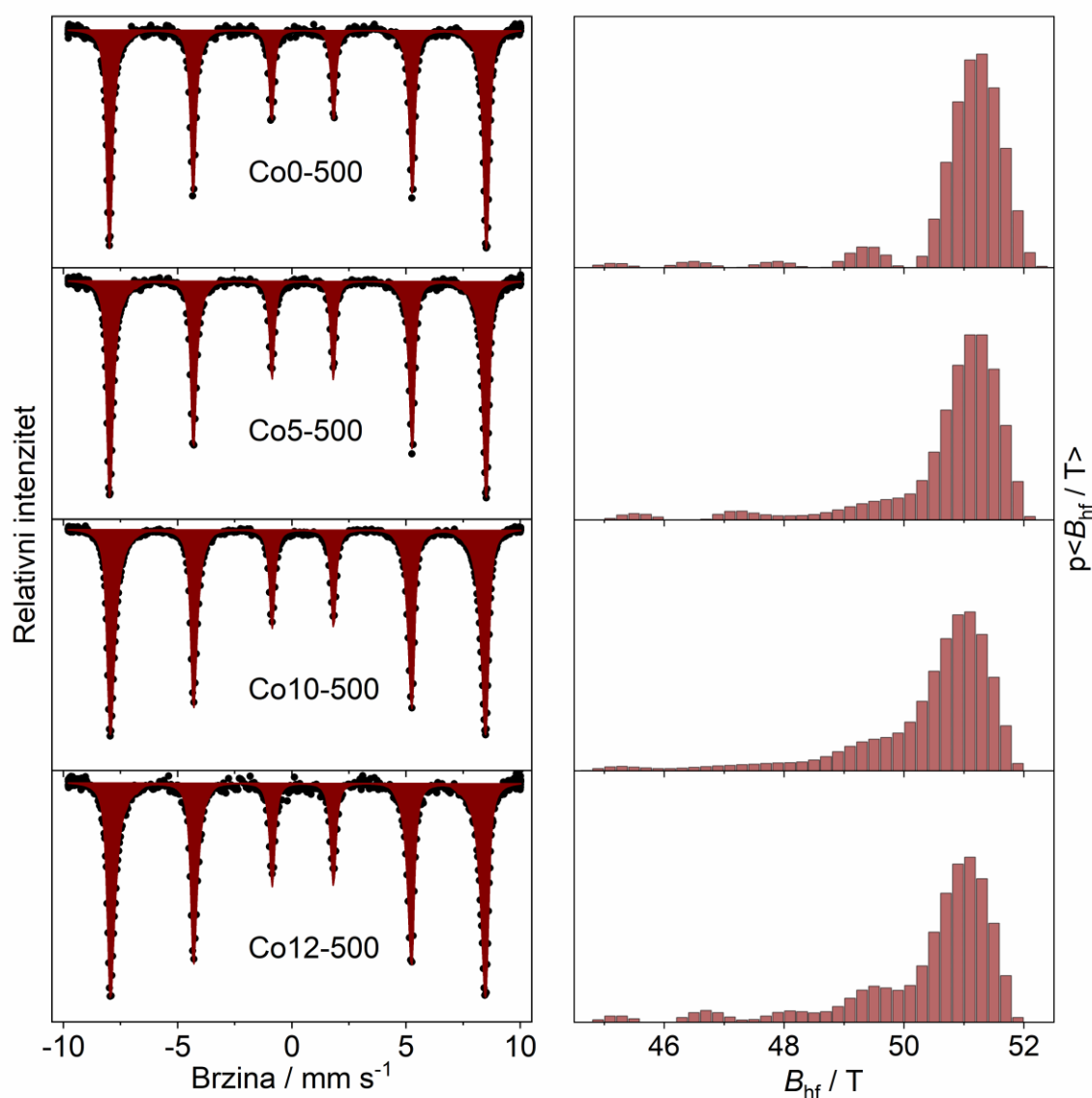


Slika 20. FE-SEM slike sintetiziranih nanočestica hematita i Co-dopiranog hematita.

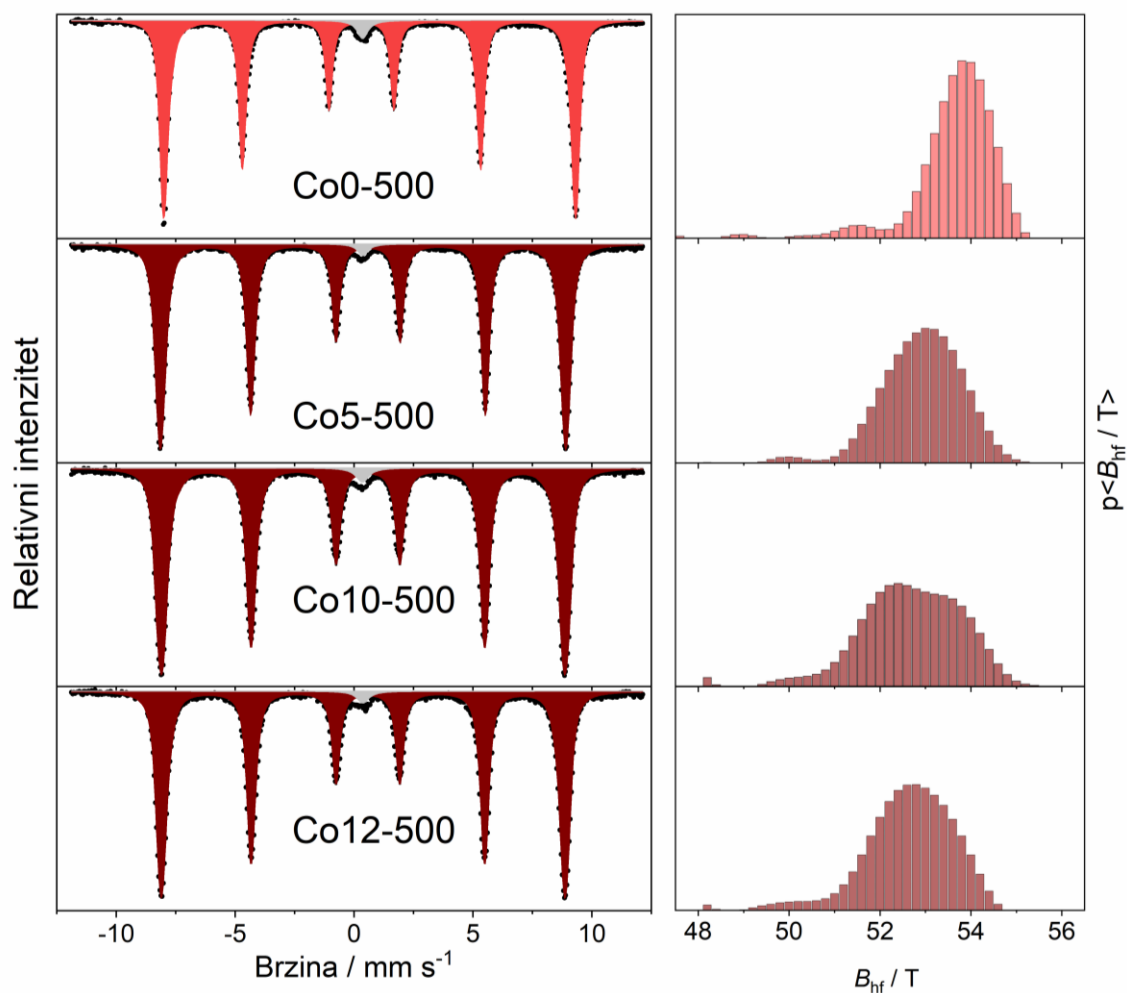
A Co0-500, B Co5-500, C Co10-500 i D Co12-500

Fazni sastav sintetiziranih uzoraka i utjecaj ugradnje iona Co^{3+} vidljivi su i u parametrima dobivenim usklađivanjem Mössbauerovih spektara snimljenih pri 293 i 80 K (Slika 21 i Slika 22, Tablica 11). Spektri svih četiriju uzoraka sastoje se samo od magnetski uređenog šesteta s parametrima karakterističnim za hematit (Slika 21 i 22, Tablica 11). Postupno smanjivanje B_{hf} ukazuje na ugradnju niskospinskih iona Co^{3+} (kod kojih su svi elektroni sparni) u kristalnu rešetku hematita. Mössbauerovi spektri snimljeni pri 80 K

(Slika 22) i utočnjavanjem dobiveni parametri (Tablica 11) pokazuju AF uređenje uzorka nedopiranog hematita (Co0-500) i WF uređenje sva tri uzorka hematita dopiranog kobaltom (Co5-500, Co10-500 i Co12-500). Na temelju toga može se zaključiti da ugradnja kobalta u strukturu hematita utječe na snižavanje temperature Morinovog prijelaza ispod 80 K ili njegov kompletni izostanak. Signlet koji se može uočiti na svim Mössbauerovim spektrima snimljenim pri niskoj temperaturi posljedica je prisutnosti aluminijske folije koje sadrži željezo. Aluminijska folija imala je funkciju nosača tijekom snimanja.



Slika 21. Mössbauerovi spektri uzoraka nedopiranog i Co-dopiranog hematita snimljeni pri sobnoj temperaturi (293 K) i pripadne raspodjele hiperfinog magnetskog polja.



Slika 22. Mössbauerovi spektri uzoraka nedopiranog i Co-dopiranog hematita snimljeni pri temperaturi 80 K i pripadne raspodjele hiperfinog magnetskog polja.

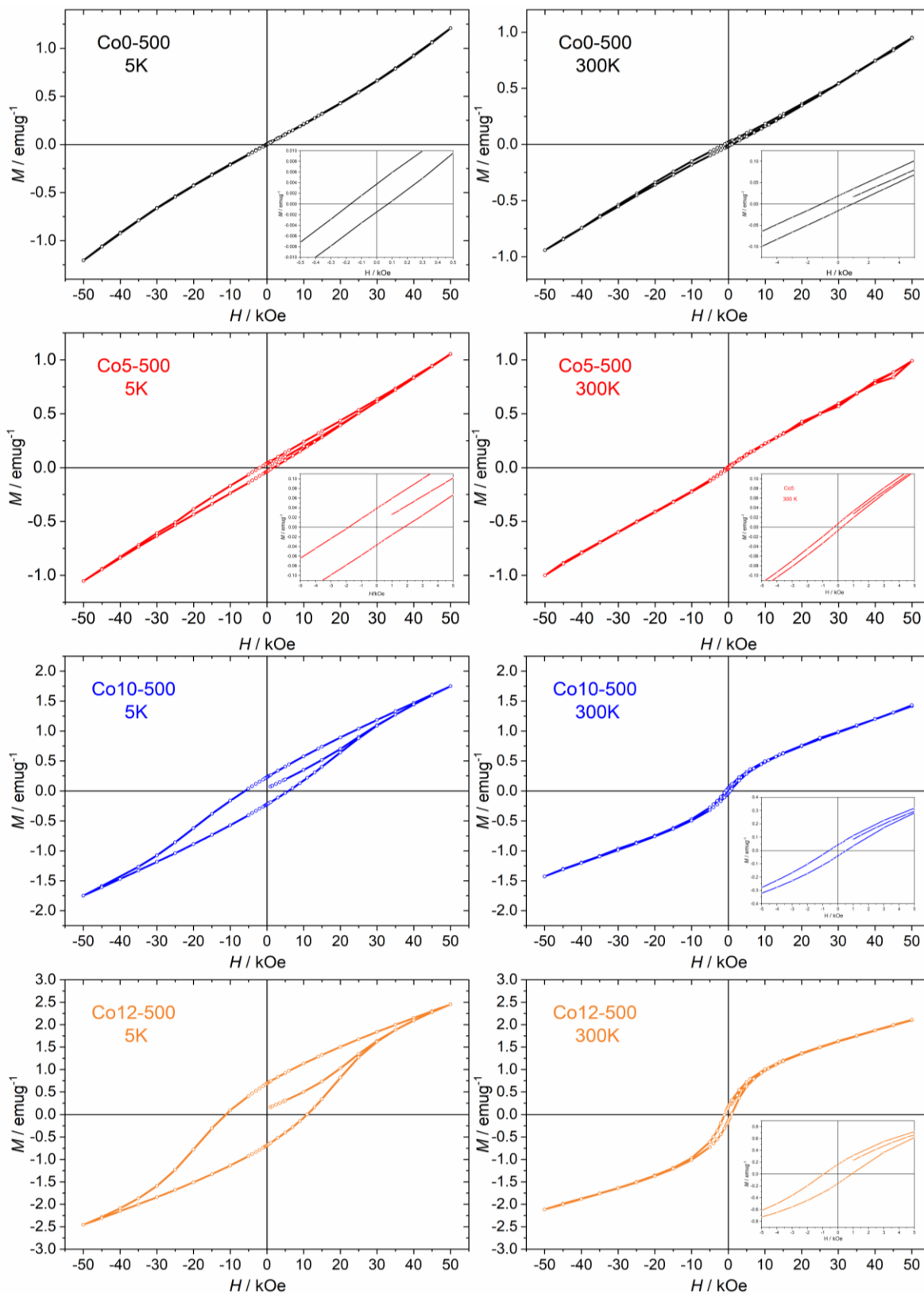
Tablica 11. ^{57}Fe Mössbauerovi parametri izračunati usklađivanjem Mössbauerovih spektara uzoraka nedopiranog i Co-dopiranog hematita snimljenih pri 293 i 80 K. δ označava izomerni pomak izražen u mm s^{-1} , 2ε kvadrupolno razdvajanje izraženo u mm s^{-1} , $\langle B_{hf} \rangle$ označava srednju vrijednost hiperfinog magnetskog polja u T, Γ predstavlja širinu spektralnih linija izraženu u mm s^{-1} i A površinu ispod pikova. Greške mjerenja: $\delta = \pm 0,01 \text{ mm s}^{-1}$, $2\varepsilon = \pm 0,01 \text{ mm s}^{-1}$, $B_{hf} = \pm 0,2 \text{ T}$. Izomerni pomak dan je relativno u odnosu na $\alpha\text{-Fe}$.

Uzorak	$T_{\text{snimanja}} / \text{K}$	Spektralna linija	$\delta / \text{mm s}^{-1}$	$2\varepsilon / \text{mm s}^{-1}$	$\langle B_{hf} \rangle / \text{T}$	$\Gamma / \text{mm s}^{-1}$	$A / \%$
Co0-500	293	M	0,37	-0,21	50,9	0,24	100,0
Co5-500	293	M	0,37	-0,21	50,6	0,23	100,0
Co10-500	293	M	0,37	-0,21	50,3	0,25	100,0
Co12-500	293	M	0,37	-0,22	50,2	0,25	100,0
Co0-500	80	M	0,48	0,35	53,6	0,29	100,0
Co5-500	80	M	0,48	-0,21	52,9	0,35	100,0
Co10-500	80	M	0,48	-0,20	52,7	0,35	100,0
Co12-500	80	M	0,48	-0,20	52,6	0,35	100,0

Utjecaj kobalta vidljiv je i u magnetskih mjerenjima sintetiziranih uzoraka. Magnetske histereze za sva četiri uzorka snimljene su pri dvije različite temperature, 5 i 300 K. Magnetizacija je mjerena u rasponu od -50 kOe do 50 kOe, (Slika 23 i Tablica 12). Histereza snimljena pri 5 K za nedopirani uzorak Co0-500 prikazuje antiferomagnetsko uređenje tipično za $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pri niskoj temperaturi, tj. temperaturi ispod Morinova prijelaza. Vrlo mala petlja koja je vidljiva na ovoj histerezi može se objasniti s pojavom nekompensiranih magnetskih spinova Fe^{3+} na površini čestica. Magnetska histereza s većom petljom i većim vrijednostima remanentne magnetizacije (M_r) i koercitivnosti (H_c) snimljena je pri temperaturi 300 K za isti nedopirani uzorak. Ovakvo ponašanje može se pripisati slabom feromagnetskom uređenju uzorka, što se slaže s informacijama dobivenim iz Mössbauerovih spektara snimljenih pri 293 i 80 K, (Slika 21 i Slika 22, Tablica 11).

Tablica 12. Osnovni magnetski parametri za uzorke nedopiranog i Co-dopiranog hematita.

Uzorak	5 K		300 K	
	$M_r / \text{emu g}^{-1}$	H_c / Oe	$M_r / \text{emu g}^{-1}$	H_c / Oe
Co0-500	0,0038	172	0,0192	1120
Co5-500	0,0387	1830	0,0075	276
Co10-500	0,2270	5950	0,0441	595
Co12-500	0,6895	11140	0,1625	930



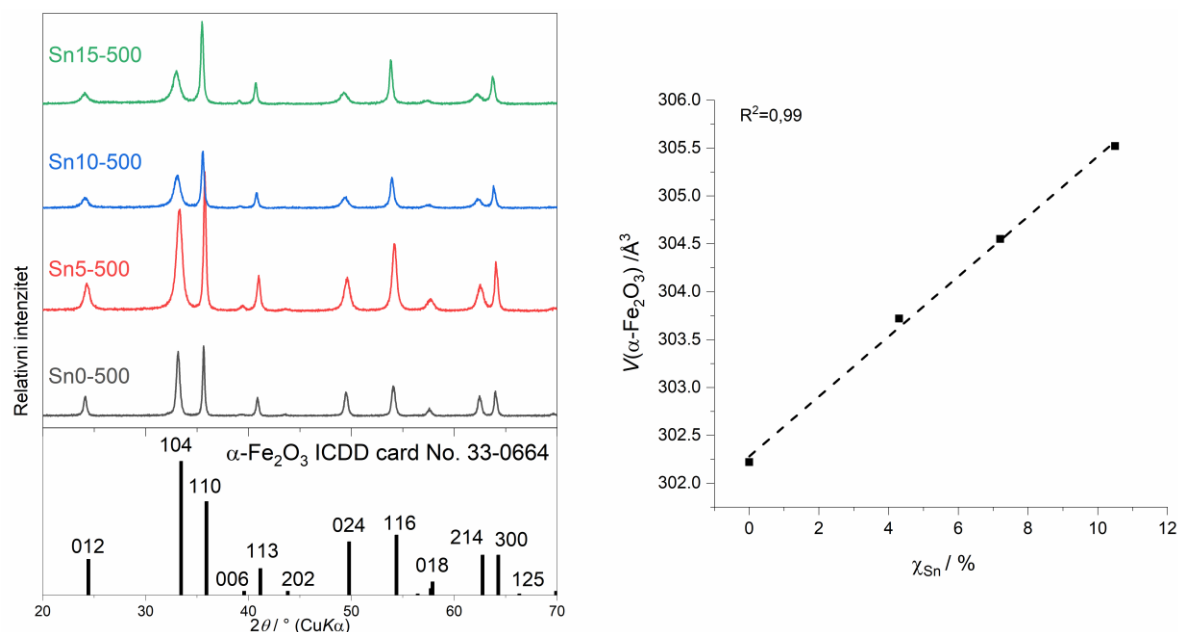
Slika 23. Magnetske histereze nedopiranog (Co0-500) i Co-dopiranih uzoraka (Co5-500, Co10-500 i Co12-500) uzoraka hematita snimljenih pri 5 i 300K.

Na magnetskim krivuljama dopiranih uzoraka snimljenih pri 5 K postupno se povećava vrijednost remanentne magnetizacije i koercitivnosti. Rast vrijednosti M_r direktno je povezana s udjelom ugrađenih iona Co^{3+} . Supstitucijom Fe^{3+} ionima Co^{3+} nastaju dodatna mjesta nekompensiranih magnetskih spinova koji se mogu naći na površini uzorka i/ili u neposrednoj blizini nemagnetskih iona kobalta. Porast vrijednosti H_c pripisuje se morfološkoj promjeni kod dopiranih uzoraka jer s porastom udjela Co^{3+} raste i anizotropija 1D nanoiglica.

4.3. Utjecaj iona kositra (Sn^{4+})

Serijski uzorci hematita dopiranog ionima Sn^{4+} sintetizirani su na skoro identičan način kao i prethodno opisani uzorci. Spoj TMAH je korišten za postizanje dovoljno visokih pH (≈ 14) vrijednosti sinteze i dobivanje gradivnih iona OH^- . Navedena serija sastoji se od četiriju uzoraka hematita s 0, 5, 10 i 15 % iona Sn^{4+} dobivenih žarenjem uzoraka Sn-dopiranog getita pri 500 °C. Pripadni produkti dobiveni prvim korakom ovog sintetskog postupka također su detaljno okarakterizirani.¹²⁰

Usporedbom difraktograma sintetiziranih uzoraka s bazom podataka utvrđeno je da je jedina kristalna faza kroz cijelu seriju ovih spojeva hematit, tj. dopirani hematit. Položaji i intenzitet karakteristične linije dobro se poklapaju s PDF karticom 33–0664, (Slika 24). Pomak difrakcijskih linija prema nižim kutovima 2θ događa se zbog supstitucije iona Fe^{3+} ionima Sn^{4+} koji posjeduju veći efektivni ionski radijus (69,0 pm) u odnosu na ione Fe^{3+} u visokospinskom stanju (64,5 pm). Značajno povećanje jedinične ćelije Sn-dopiranog $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ posljedica je veličine i količine dopiranog kationa, Sn^{4+} (Tablica 13). Linearan rast volumena jedinične ćelije daje naslutiti pravilnu i postupnu zamjenu iona Fe^{3+} ionima Sn^{4+} (Slika 24). Pravilan i linearan rast volumena jedinične ćelije uočen je i kod uzoraka prekursora, Sn-dopiranog getita.¹²⁰ Osim pomaka difrakcijskih linija, kod ovog seta uzoraka vidi se i jak utjecaj Sn^{4+} na intenzitet i širinu pojedinih difrakcijskih linija. Linije (012), (104), (024), (018) i (214) posljedica su raspršenja rendgenskog zračenja na podrešetci željezovih kationa u hematitu, dok strukturni faktor difrakcijskih linija (113), (116) i (300) ovisi samo o položaju kisikovih aniona. Zamjenom dijela iona Fe^{3+} ionima Sn^{4+} unosi se nered u kristalnu rešetku hematita. Proširenje samo određenih difrakcijskih linija ukazuju na stvaranje nereda prilikom slaganja kationa u novu supstituiranu podrešetku kationa.



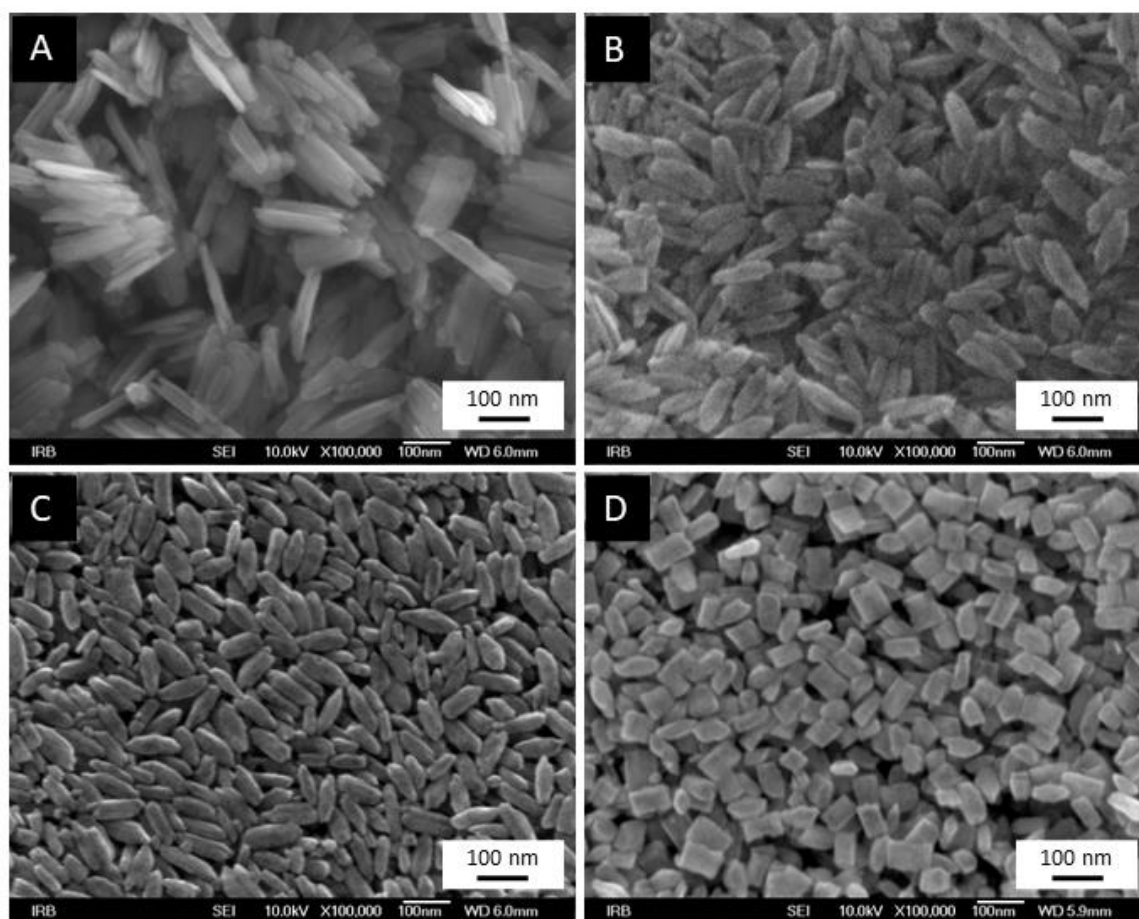
Slika 24. Lijevo: difraktogrami uzorka nedopiranog hematita (Sn0-500) i uzoraka hematita dopiranih ionima Sn^{4+} (Sn5-500, Sn10-500 i Sn15-500). Desno: promjena volumena jedinične ćelije hematita s povećanjem molarnog udjela iona Sn^{4+} određenog metodom EDS.

Tablica 13. Molarni udio iona Sn^{4+} (dodan i određen tehnikom EDS), volumen jedinične ćelije određen iz difraktograma, širine linija na polovici visine (FWHM eng. *full width at half maximum*) za dvije najintenzivnije difrakcijske linije hematita i specifične površine (SP) uzorka određene BET metodom.

Uzorak	$x_{\text{Sn}} / \%$		$V / \text{\AA}^3$	FWHM / $^\circ 2\theta$		SP / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
	dodani	EDS		(104)	(110)	
Sn0-500	0,0	0,0	302,22(4)	0,43	0,20	20,2(4)
Sn5-500	5,0	4,3(5)	303,72(8)	0,72	0,25	37,8(3)
Sn10-500	10,0	7,2(7)	304,55(5)	0,84	0,26	34,8(2)
Sn15-500	15,0	10,5(9)	305,52(4)	0,94	0,27	22,5(2)

Utjecaj iona Sn^{4+} na morfologiju čestica potpuno je suprotan od utjecaja iona Co^{2+} ili Cu^{2+} .⁵⁰ Od nanoštapića, od kojih se sastoji nedopirani uzorak, čestice s povećanjem udjela iona Sn^{4+} mijenjaju oblik preko nanoelipsoida pa sve do nanokvadara (Slika 25). Nakon žarenja pri 500 °C u nedopiranom uzorku došlo je do sinteriranja čestica (Slika D6), dok na istom uzorku žarenom pri nižoj temperaturi od 300 °C nije došlo do sinteriranja. Specifična površina uzorka Sn0-300 ostala je očuvana i iznosi $94,4 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$, dok za sinterirani uzorak Sn0-500 iznosi $20,4 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$. Na ostalim dopiranim uzorcima žarenim pri 500 °C nema znakova sinteriranja i njihova specifična površina opada s porastom molarnog udjela Sn^{4+} (Tablica 13) zbog morfoloških promjena. Ovakva pojava sinteracija kod nedopiranog uzorka pri žarenju na

500 °C nije prije uočena (uzorci Co0-500 i Cu0).⁵⁰ Razlog sinteriranja može biti prisutnost tanjih čestica hematita osjetljivijih na sinteraciju koje su dobivene termičkom transformacijom tankih čestica getita nastalih u uvjetima nižeg tlaka tijekom sinteze prekursora. Za ovu seriju uzoraka dopiranih kositrom korištena je PP boca volumena 250 mL, a ukupni volumen reakcijske smjese iznosio je 100 mL dok je volumen reakcijske smjese kod serije uzoraka s Co^{2+} bio duplo veći (200 mL) što je rezultiralo i većim tlakom u reakcijskom sustavu, isto kao i u ranijem istraživanju gdje je sintetizirana serija uzoraka hematita dopiranih ionima Cu^{2+} .⁵⁰ Zbog toga je raspodjela veličine prilično uniformnih čestica u sintetiziranim uzorcima napravljena pomoću FE-SEM slike nedopiranog uzorka Sn0-300 i dopiranih uzoraka Sn5-500, Sn10-500 i Sn15-500, (Slika 25).



Slika 25. FE-SEM slike nastalih nanočestica nedopiranog i ionima Sn^{4+} dopiranog hematita, A Sn0-300, B Sn5-500, C Sn10-500 i D Sn15-500.

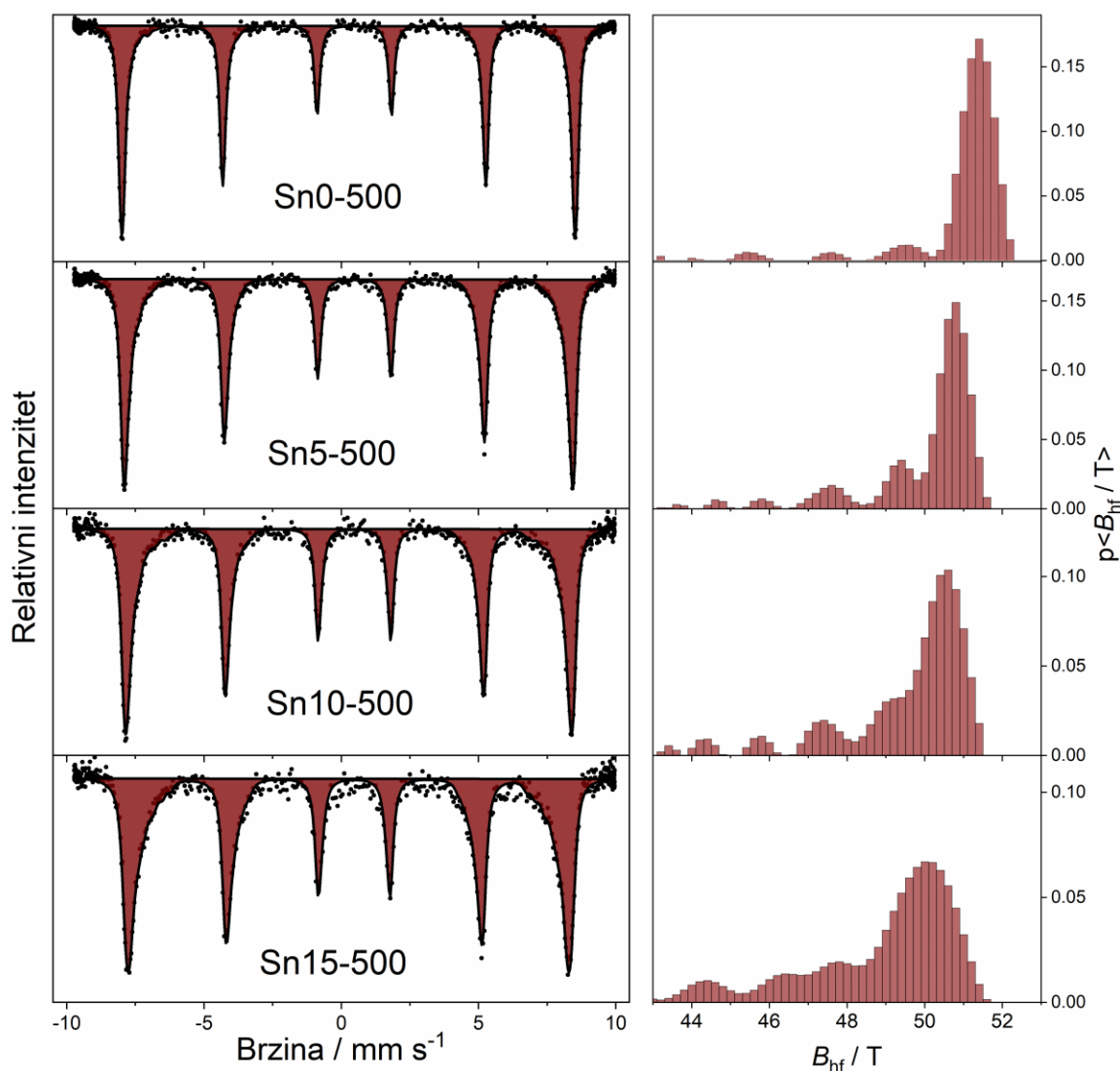
Nedopirani uzorak Sn0-300 sastoji se od relativno uniformnih nanoštapića 180 ± 30 nm dugih i 60 ± 10 nm širokih. Dopiranje ionima Sn^{4+} postupno utječe na smanjenje širine i duljine čestica, ali i na povećanje debljine. Uzorci Sn5-500 i Sn10-500 imaju sve zaobljenije vrhove

čestica i sastoje se od uniformnih čestica dužine 143 ± 16 nm i širine 50 ± 10 nm za Sn5-500, te 107 ± 14 nm, 38 ± 7 nm za uzorak Sn10-500. Uzorak s najvećim udjelom dopiranih iona (Sn15-500) također se sastoji od uniformnih čestica morfologije nanokvadara dimenzija 87 ± 14 nm duljine i 51 ± 11 nm širine.

Mössbauerovi spektri svih uzoraka iz serije snimljeni su pri 20 °C (293 K) (Slika 26). Svi spektri sastoje se samo od jednog seksteta s parametrima karakterističnim za α -Fe₂O₃ (Tablica 14). Dopiranje ionima Sn⁴⁺ utječe na asimetrično širenje spektralnih linija prema središtu seksteta (Slika 26). Za usklađivanje ovakvih spektara treba se koristiti više od jednog seksteta za dobro podudaranje pretpostavljenog modela s eksperimentalno dobivenim podacima. Kod usklađivanja Mössbauerovih spektara širokih linija, koji se dobivaju kod uzoraka hematita koji nisu jako kristalični ili im je unutarnja struktura narušena/deformirana zbog dopiranja metalnim kationima, koriste se seksteti s raspodjelom hiperfinog magnetskog polja. Bez navedene raspodjele B_{hf} , čak i uz korištenje nekoliko seksteta, ne bi se dobilo dobro poklapanje s ekperimentalno dobivenim rezultatima. Raspodjela B_{hf} prikazana je pored svakog spektra kao vjerojatnost prisutnosti pojedinog B_{hf} u jezgrama željeza u uzorku (Slika 26). Pomak raspodjele prema slabijim poljima i smanjenje srednje vrijednosti B_{hf} ukazuje na zamjenu magnetskih iona Fe³⁺ nemagnetičnim ionima Sn⁴⁺ koji ima kompletno popunjenu d -orbitalu. Drastično smanjenje B_{hf} ukazuje na narušenu lokalnu stukturu hematita zbog značajnog udjela ugrađenog stranog kationa, što je također bilo jasno vidljivo i na difraktogramima praha (Slika 24).

Tablica 14. ⁵⁷Fe Mössbauerovi parametri izračunati usklađivanjem snimljenih Mössbauerovih spektara uzoraka nedopiranog hematita i ionima Sn⁴⁺ dopiranog hematita snimljenih pri 293 K. δ je izomerni pomak izražen u mm s⁻¹, 2ϵ kvadrupolno razdvajanje izraženo u mm s⁻¹, $\langle B_{hf} \rangle$ označava srednju vrijednost hiperfinog magnetskog polja u T, Γ predstavlja širinu spektralnih linija izraženu u mm s⁻¹ i A površinu ispod pikova. Greške mjerenja: $\delta = \pm 0,01$ mm s⁻¹, $2\epsilon = \pm 0,01$ mm s⁻¹, $B_{hf} = \pm 0,2$ T. Izomerni pomak dan je relativno u odnosu na α -Fe.

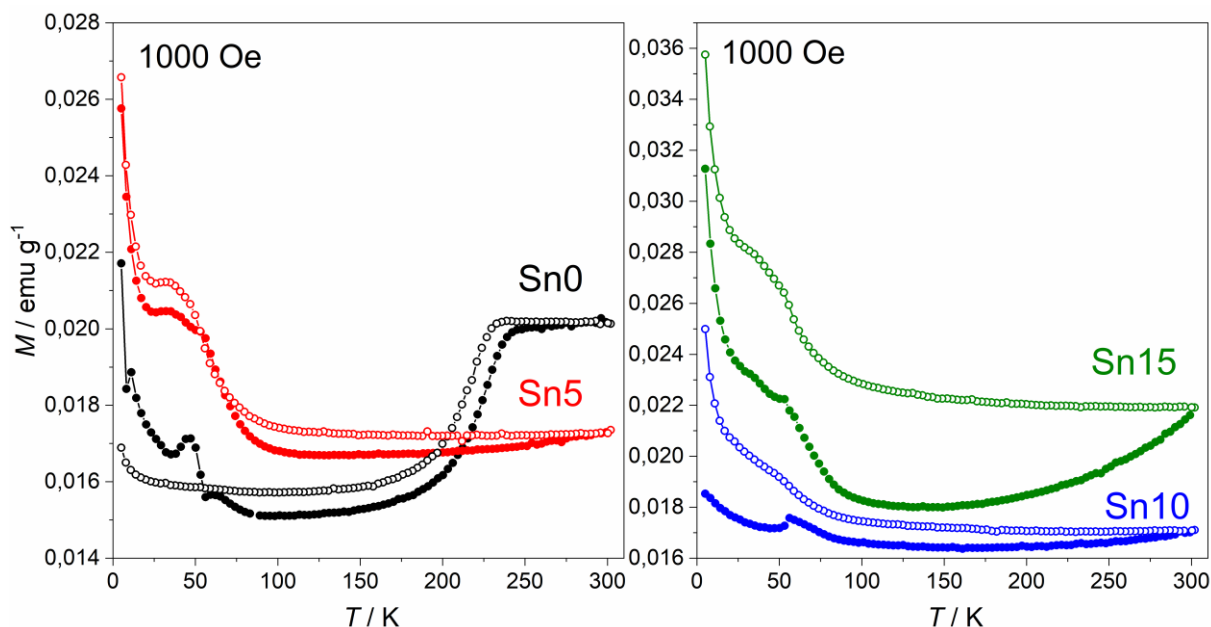
Uzorak	$T_{\text{snimanja}} /$ K	Spektralna linija	$\delta /$ mm s ⁻¹	$2\epsilon /$ mm s ⁻¹	$\langle B_{hf} \rangle /$ T	$\Gamma /$ mm s ⁻¹	$A / \%$
Sn0-500	293	M	0,37	-0,21	51,0	0,22	100,0
Sn5-500	293	M	0,37	-0,21	50,1	0,25	100,0
Sn10-500	293	M	0,37	-0,21	49,4	0,25	100,0
Sn15-500	293	M	0,37	-0,20	48,5	0,26	100,0



Slika 26. Mössbauerovi spektri sintetiziranih uzoraka nedopiranog i uzoraka ionima Sn^{4+} dopiranog hematita snimljeni pri sobnoj temperaturi (293 K) i pripadne raspodjele hiperfinog magnetskog polja.

Mössbauerovi spektri pri niskoj temperaturi nisu snimani za ovu seriju uzoraka, no temperatura Morinovog prijelaza (T_M) može se odrediti iz prve derivacije krivulja ZFC i FC. Uzorci su snimani u temperaturnom rasponu od 5 do 300 K. Uzorci su hlađeni bez prisutnosti polja na temperaturu od 5 K i potom je mjerena magnetizacija prilikom zagrijavanja do 300 K u polju od 1000 Oe (ZFC) i zatim prilikom hlađenja u istom polju (FC). Na krivuljama ZFC i FC uzorka Sn0-500 vidljiva je nagla promjena u magnetizaciji u području od 220 do 227 K što se može pripisati Morinovom prijelazu. Na krivuljama ZFC i FC ostalih uzoraka nije zabilježen sličan prijelaz u cijelom temperaturom području. Povećanje magnetizacije pri temperaturama nižim od 80 K, koje raste kroz seriju može se objasniti prisutnošću sve većeg broja

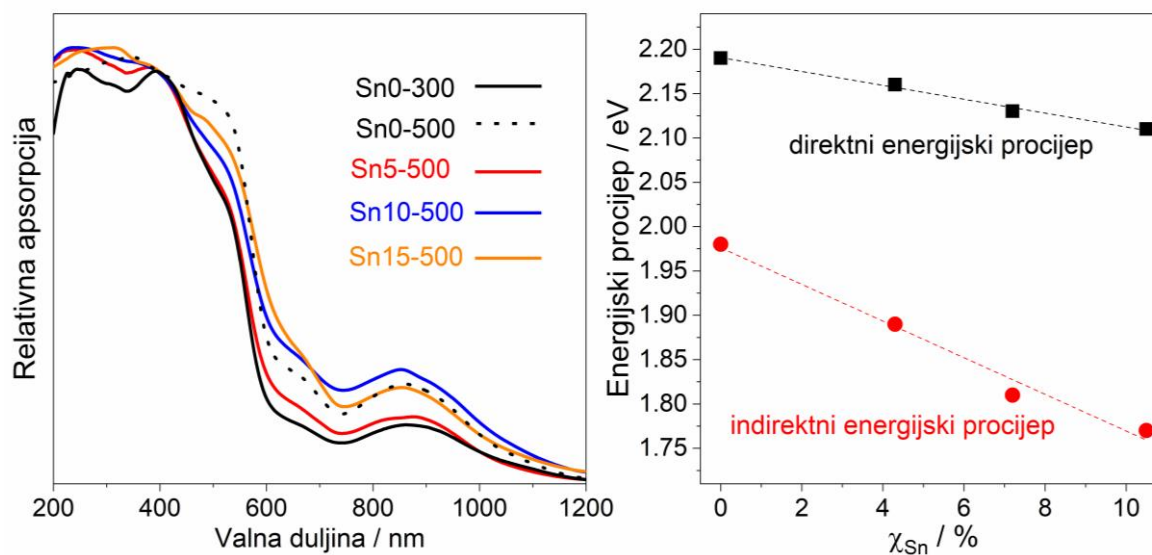
nekompenziranih magnetskim spinova iona Fe^{3+} koji nastaju zbog supstitucije iona Fe^{3+} ionima Sn^{4+} . Pik na oko 50 K koji je vidljiv kroz cijelu seriju uzoraka, ali najviše dolazi do izražaja u krivulji ZFC nedopiranog uzorka hematita, vjerojatno je posljedica kontaminacije kisikom u komori tijekom snimanja, kako je sugerirano sa strane proizvođača SQUID uređaja.¹²¹



Slika 27. Krivulje ZFC i FC uzoraka nedopiranog i ionima Sn^{4+} dopiranog hematita u temperaturnom rasponu od 5 do 300 K uz vanjsko magnetsko polje jakosti 1000 Oe. Krivulje ZFC označene su simbolima \bullet , a krivulje FC simbolima \circ .

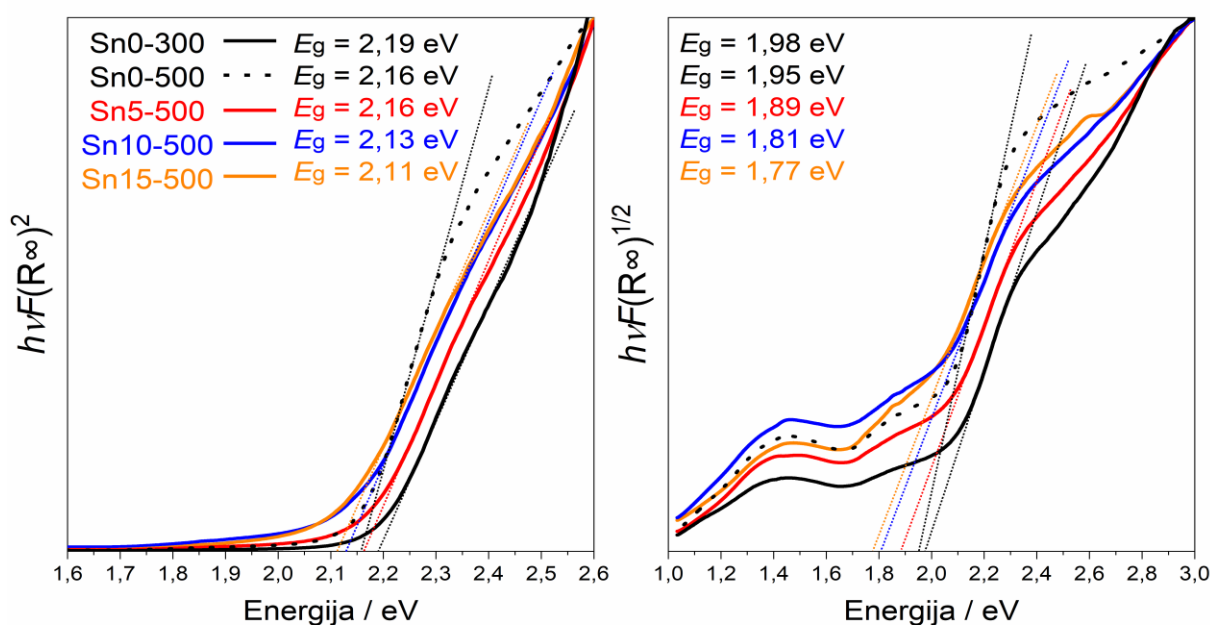
Iz UV-Vis-NIR spektara nedopiranih i dopiranih uzoraka (Slika 28) mogu se odrediti tri vrste elektronskih prijelaza. Vrpce slabijeg intenziteta i šire vrpce s maksimumima pri 880 i 680 nm pripadaju $d-d$ prijelazima polupopunjenih orbitala visokospinskog Fe^{3+} iona. Vrpca srednjeg intenziteta pri oko 530 nm pripisuje se prijelazu parova elektrona susjednih magnetski spregnutih iona Fe^{3+} . Intenziteti vrpce ovise o veličini i kristalnosti nanočestica hematita. Veći intenzitet ramena pri 530 nm kod uzorka žarenog na 500 °C moguća je posljedica sinteriranja čestica, te prilikom snižavanja temperature žarenja na 300 °C eliminira se sinteracija pa se apsorpcijski rub ove vrpce nalazi pri nižoj vrijednosti. Vrpce s najvećom apsorpcijom nalaze se pri valnim duljinama nižim od apsorpcijskog ruba i njima pripisujemo elektronske prijenose naboja između orbitala vezanog liganda (O: 2p) i metalnog centra (Fe: 3d i Sn: 4p). S porastom udjela iona Sn^{4+} dolazi do pomaka apsorpcijskog ruba (pri oko 600 nm) prema većim valnim duljinama, tj. nižim energijama. Smanjenje energije apsorpcijskog ruba ukazuje na smanjenje energijskog procijepa, E_g . Korištenjem

Kubelka-Munkove aproksimacije i Taucovih jednadžbi određeni su indirektni i direktni energijski procijepi za sve uzorke (Slika 29).



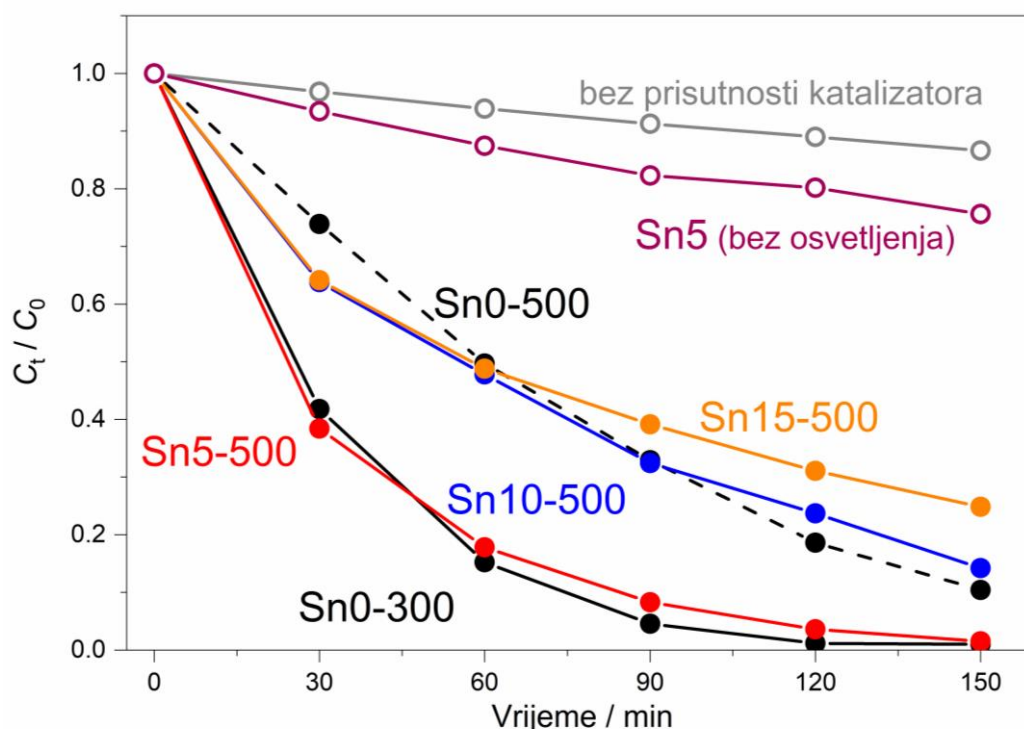
Slika 28. Desno: apsorpcijski UV-Vis-NIR spektri sintetiziranih uzoraka nedopiranog i ionima Sn⁴⁺ dopiranog hematita. Lijevo: ovisnost energijskih procijepa o molarnom udjelu iona Sn⁴⁺ određenom korištenjem metode

EDS.



Slika 29. Grafički prikaz Taucove jednadžbe uz korištenje Kubelka-Munkove aproksimacije za uzorske nedopiranog i ionima Sn⁴⁺ dopiranog hematita. Lijevo: direktni prijelaz gdje je $n = 1/2$; desno: indirektni prijelaz gdje je $n = 2$.

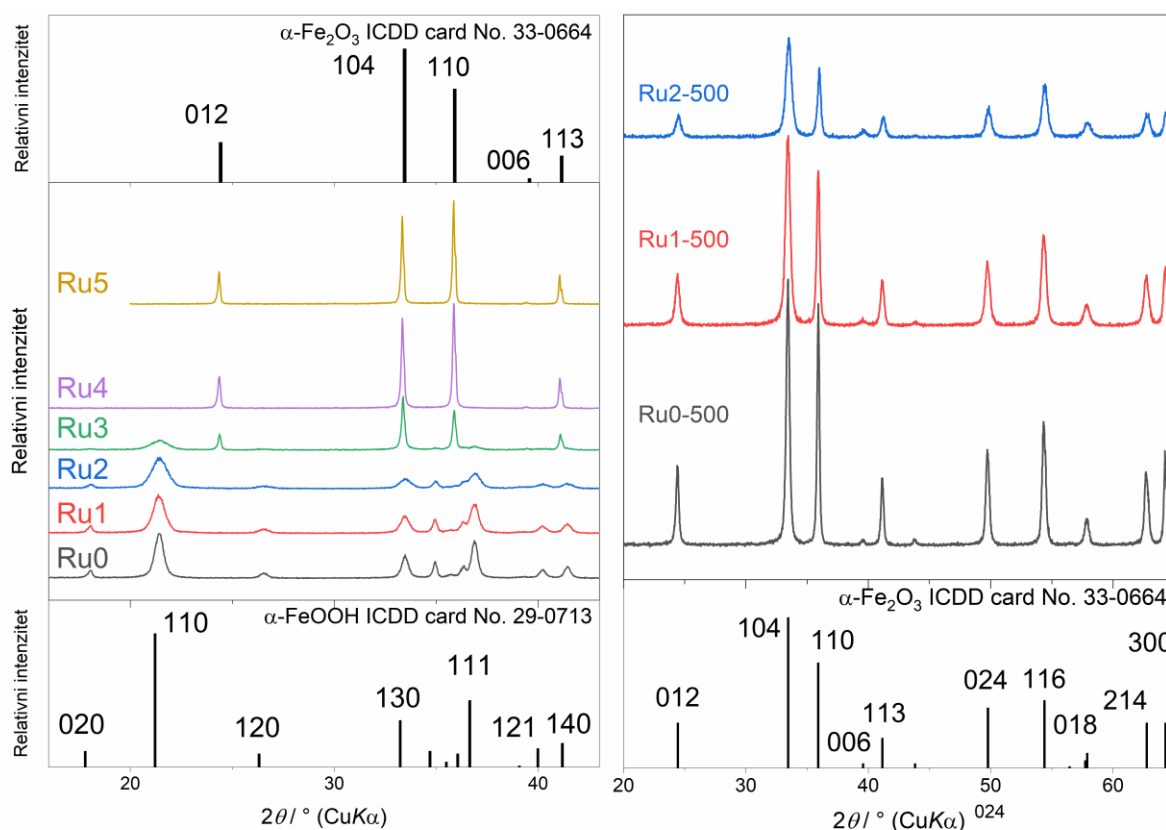
Uzorci su testirani kao primjenjivi fotokatalizatori (Slika 30). Nesinterirani nedopirani uzorak Sn0-300 pokazao je vrlo dobra svojstva, s razgradnjom preko 95 % boje unutar 90 minuta, dok je sinterirani uzorak Sn0-500 u istom vremenskom razdoblju razgradio tek nešto više 60 % RhB. Ovakvi rezultati nisu neočekivani uzevši u obzir da je specifična površina uzoraka porastom temperature žarenja s 300 na 500 °C smanjena skoro četiri puta, s 94,4 m² g⁻¹ na 20,2 m² g⁻¹. Uzorak s 5 % Sn⁴⁺ pokazao je jednako dobru efikasnost kao i Sn0-300. Treba uzeti u obzir da je specifična površina dopiranog Sn5-500 uzorka zbog morfoloških promjena značajno manja (37,8 m² g⁻¹). Uzorci hematita s većim udjelom iona Sn⁴⁺ (10 i 15 %) pokazali su značajno manju fotokatalitičku efikasnost od uzorka s 5 %. Uzorak Sn10-500 u vremenskom intervalu od 2 sata i 30 minuta uspješno je katalizirao tek 80 %, dok uzorak Sn15-500 nešto više od 60 % bojila. Razlog lošije fotokatalitičke aktivnosti uzorka s većim udjelom od 5 % Sn⁴⁺ iona može se povezati sa smanjenjem specifične površine, povećanjem debljine čestica i lokalnim neredom koji unose ioni Sn⁴⁺ stvarajući veći broj defektnih mjesta u strukturi na kojima dolazi do dodatne rekombinacije elektrona i šupljina nastalih pod utjecajem svjetlosti.



Slika 30. Promjena koncentracije boje rodamina B vremenom osvetljavanja u heterogenoj foto-Fentonovoj reakciji uz korištenje nanočestica nedopiranog i ionima Sn⁴⁺ dopiranog hematita kao fotokatalizatora.

4.4. Utjecaj iona rutenija (Ru^{3+})

Uzorci željezovih oksida priređeni su hidrotermalnom sintezom u prisutnosti različitih molarnih udjela iona Ru^{3+} (od 0 do 5 %) prema podacima navedenim u Tablici 6. Prema difraktogramima praha ustanovljeno je da pri nižem udjelu iona Ru^{3+} (1 i 2 %, uzorci Ru1 i Ru2) dolazi do nastajanja jednofaznog sustava koji se sastoji samo od getita, isto kao i u nedopiranom uzorku Ru0 (Slika 31). Za razliku od toga, pri udjelu iona Ru^{3+} većem od 3 % (4 i 5 % Ru, uzorci Ru4 i Ru5) nastaje jednofazni sustav dopiranog hematita, dok se difraktogram praha uzorka Ru3 (3 % Ru^{3+}) sastoji se od karakterističnih linija getita i hematita (Slika 31). Iz pomaka linija određeni su parametri jediničnih ćelija getita, za uzorke Ru0, Ru1 i Ru2, te hematita, za uzorke Ru0-500, Ru1-500, Ru2-500, Ru4 i Ru5 (Tablica 15). Uz opisanu seriju sintetizirani su i uzorci s molarnim udjelom manjim od 1 % iona Ru^{3+} (Ru0.1-500, Ru0.2-500, Ru0.3-500 i Ru0.5-500) u svrhu istraživanja utjecaja malog udjela iona Ru^{3+} na magnetsko uređenje hematita.



Slika 31. Lijevo: difraktogrami uzoraka željezovih oksida sintetiziranih hidrotermalnom metodom u prisutnosti različitih molarnih udjela iona Ru^{3+} . Desno: difraktogrami uzoraka nedopiranog i dopiranog ionima Ru^{3+} hematita dobivenih žarenjem hidrotermalno sintetiziranih uzoraka nedopiranog i Ru-dopiranog getita.

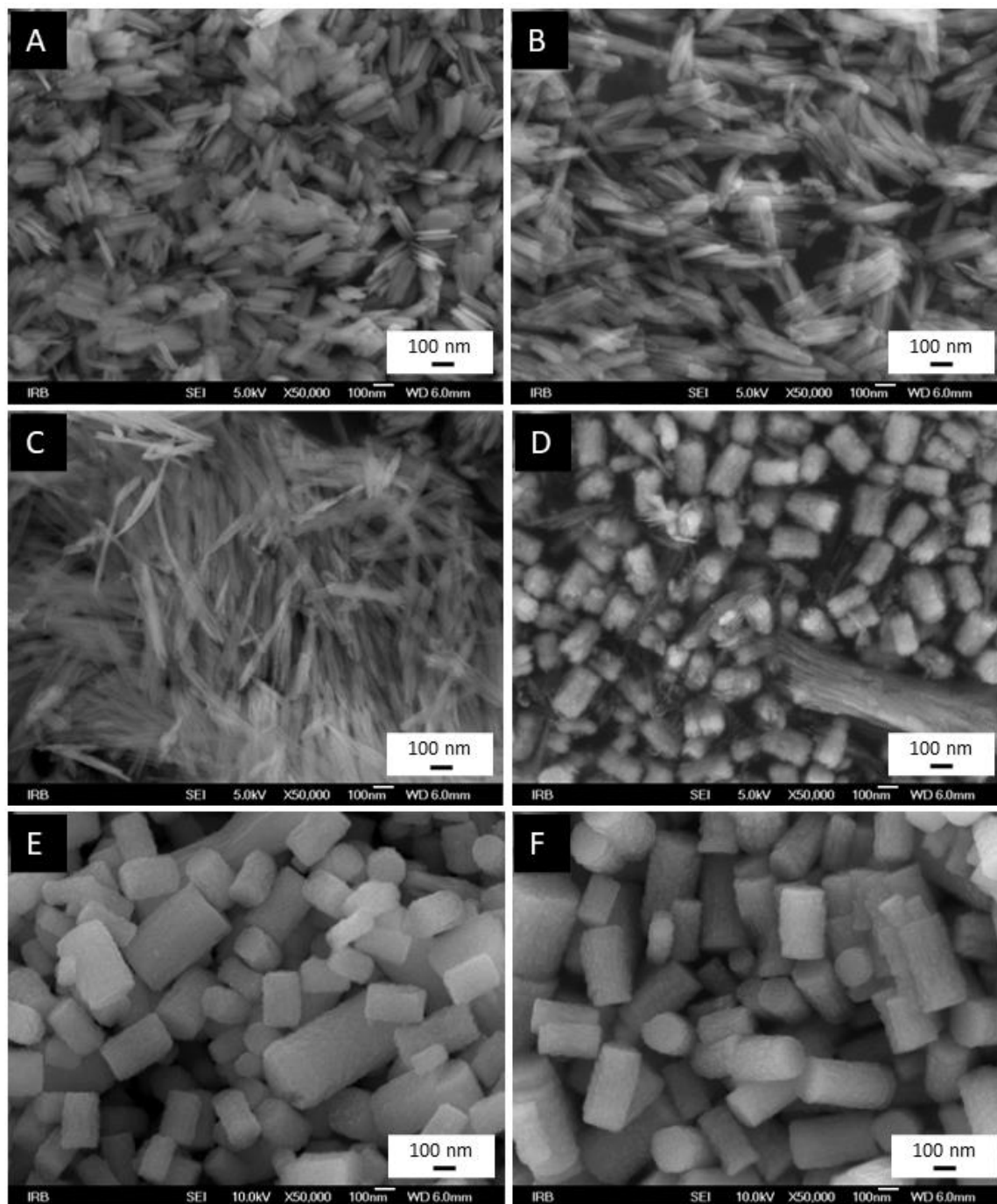
Povećanje jedinične ćelije hematita s povećanjem udjela iona Ru^{3+} vidljivo je kroz cijelu seriju uzoraka, no ono je samo djelomično uzorkovano ugradnjom dopiranih iona. Do povećanja jedinične ćelije dijelom dolazi zbog ugradnje iona Ru^{3+} koji imaju veći efektivni radijus (68,0 pm) u odnosu na ione Fe^{3+} (64,5 pm). Kemijskom analizom uz pomoću metode EDS uzoraka Ru1 i Ru2 potvrđena je prisutnost gotovo kompletne količine dodanih iona Ru^{3+} , dok je do djelomične ugradnje ($\sim 1\%$) došlo u uzorcima Ru4 i Ru5. Prema tome, za dodatno proširenje jedinične ćelije kod uzoraka Ru4 i Ru5 nije odgovorna veća koncentracija Ru^{3+} već sam postupak sinteze. Uzorci hematita dobiveni hidrotermalnom sintezom imaju veću jediničnu ćeliju od uzoraka hematita dobivenih žarenjem hidrotermalnih uzoraka getita bez obzira na udio dopiranih iona Ru^{3+} .

Tablica 15. Molarni udio iona Ru^{3+} (dodan i određen tehnikom EDS), volumen jedinične ćelije određen iz difraktograma, širine linija na polovici visine (FWHM eng. *full width at half maximum*) za najintenzivnije difrakcijske linije uzoraka čistih i Ru-dopiranih željezovih oksida getita i hematita.

Uzorak	$\chi_{\text{Ru}} / \%$		$V / \text{Å}^3$	FWHM / $^{\circ}2\theta$	
	dodani	EDS		(110)	(104)
Ru0	0,0	0,0	138,92(2)	0,50	-
Ru1	1,0	1,1(2)	139,63(3)	0,70	-
Ru2	2,0	2,1(2)	139,26(5)	0,93	-
Ru0-500	0,0	0,0	302,22(2)	-	0,32
Ru1-500	1,0	1,0(2)	302,78(2)	-	0,44
Ru2-500	2,0	2,0(2)	303,12(2)	-	0,53
Ru4	4,0	0,9(2)	303,31(2)	-	0,20
Ru5	5,0	1,1(2)	303,45(2)	-	0,19

S druge strane, neovisno o stupnju ugradnje dodanih kationa, njihova prisutnost utječe na formiranje nukleusa i mehanizam kristalizacije, što je vidljivo kod faznog sastava i morfologije dobivenih čestica. Getit i hematit kristaliziraju iz željezovog oksihidroksida ferihidrita dvama različitim međusobno kompetitivnim mehanizmima. Ferihidrit ($\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) kinetički je najpovoljniji produkt, a kristaličnost mu je slabog dosega jer mu je konstanta nastajanja vrlo mala. Getit iz ferihidrita nastaje mehanizmom otapanja i ponovne kristalizacije, dok hematit nastaje mehanizmom agregacije, dehidroksilacije i reorganizacije. Za nastajanje hematita nema potrebe za otapanjem ferihidrita. Prisustvo i količina stranog kationa utječu na njegovu topljivost. Dodatkom iona Ru^{3+} u molarnom udjelu većem od 3 utječe se na smanjenje topljivosti dopiranog ferihidrita, te zato nastaju čestice hematita.

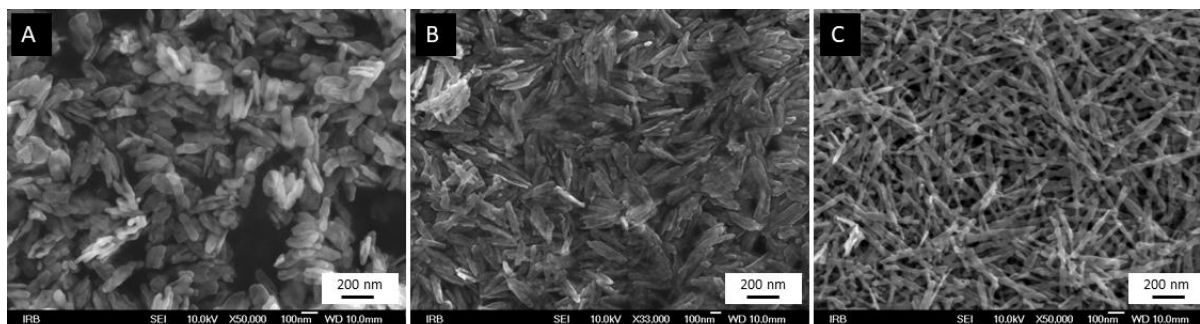
Drastična promjena morfologije sintetiziranih čestica također je posljedica količine iona Ru^{3+} prisutnih u sintezi i udjelu iona Ru^{3+} uspješno supstituiranih za ione Fe^{3+} . Na FE-SEM slikama uzoraka priređenih hidrotermalnim postupkom s različitim udjelom iona Ru^{3+} (od 1 do 5 %) jasno su vidljive promjene (Slika 32).



Slika 32. FE-SEM slike sintetiziranih čestica getita i hematita sintetiziranih u prisutnosti različitih molarnih udjela iona Ru^{3+} A Ru0, B Ru1, C Ru2, D Ru3, E Ru4 i F Ru5.

Nedopirani uzorak Ru0 sastoji se od tankih uniformnih nanoletvica duljine od 150 do 200 nm, širine oko 50 nm i debljine tek oko 20 nm. Postupnom zamjenom iona Fe^{3+} s ionima Ru^{3+} čestice dopiranog hematita postaju sve dulje i tanje. Uzorak Ru2 sastoji se od tankih isprepletenih iglica Ru-dopiranog getita koje se žarenjem stapaju u mrežu Ru-dopiranog hematita (uzorak Ru2-500 Slika 33).

Sličan efekt vidljiv je kod uzoraka hematita dopiranog ionima Co^{3+} (poglavlje 4.3). Uzorak Ru3 sastoji se od dvije faze, što je vidljivo na Slici 31. Čestice getita možemo uočiti kao individualne tanke i duge iglice i kao nakupine tih iglica. Čestice hematita kristalizirale su u obliku nanocilindara dugih oko 200 nm i promjera oko 100 nm. Ovi nanocilindri sastoje se od puno malih sfernih čestica promjera od oko 10 do 30 nm. Uzorci s većim molarnim udjelom iona Ru^{3+} u samoj sintezi, Ru4 i Ru5, sastoje se samo od nanocilindara različitih veličina. Ovakva morfologija nije prije zabilježena u literaturi te se može smatrati specifičnim utjecajem iona Ru^{3+} na mehanizam nastajanja čestica hematita. Morfologija žarenih uzoraka Ru0-500, Ru1-500 i Ru2-500 očuvana je s obzirom na nežarene uzorke (Slika 33). Iako su na uzorcima nakon žarenja vidljivi tragovi sintercije, jasno se vidi promjena morfologije iz nanoletvica nedopiranog uzorka (Ru0-500) u duge i tanke nanoiglice uzorka hematita dopiranog s 2 % Ru (Ru2-500).



Slika 33. FE-SEM slike sintetiziranih uzoraka hematita, nedopiranog i dopiranog ionima Ru^{3+}

A Ru0-500, B Ru1-500 i C Ru2-500.

Mössbauerovi spektri snimljeni su za sve sintetizirane uzorke iz serije, njih 12, pri sobnoj temperaturi od 293 K (Slika 34). Iz Mössbauerovih parametara dobivenih usklađivanjem snimljenih spektara hidrotermalno pripremljenih uzoraka Ru0, Ru1 i Ru2 vidljivo je da se radi o getitu, zbog prisutnosti jednog seksteta s karakterističnim parametrima za getit ($B_{\text{hf}} = 38,0 \text{ T}$, $\delta = 0,37 \text{ mm s}^{-1}$ i $2\epsilon = -0,26 \text{ mm s}^{-1}$) (Tablica 15).¹ Zbog asimetričnosti linija Mössbauerovi spektri ovih uzoraka usklađeni su korištenjem raspodjele B_{hf} . U spektrima uzoraka Ru1 i Ru2 može se primijetiti postupno asimetrično širenje vanjskih linija prema manjim vrijednostima

brzina i smanjenje prosječne vrijednosti B_{hf} (Tablica 16). U prethodnim poglavljima smanjenje B_{hf} kroz seriju pripisivalo se utjecaju dopanda (Cr^{3+} , Co^{3+} , Cu^{2+} i Sn^{4+}) s obzirom na manji broj nesparenih elektrona u elektronskoj konfiguraciji ovih iona u uporedbi s ionima Fe^{3+} koji posjeduju njih pet. Ion Ru^{3+} ima elektronsku konfiguraciju $[Kr]4d^5$ u niskospinskom stanju s jednim nesprenim elektronom.⁶⁹ Širenje raspodjele B_{hf} i smanjenje njegove srednje vrijednosti može se pripisati utjecaju iona Ru^{3+} zbog njihove ugradnje u strukturu getita (do 2 %), ali i zbog utjecaja na smanjenje kristaličnosti dobivenih produkata. Smanjenje kristaličnosti vidljivo je iz difraktograma uzoraka Ru0, Ru1, Ru2 i Ru3, gdje dolazi do vidljivog širenja i pada u intezitetu karakterističnih linija getita. Povećanjem molarnog udjela iona Ru^{3+} direktno se utječe na mehanizam sinteze getita jer dolazi do smanjenja konstante topljivosti dopiranog ferihidrita, što utječe na stupanj kristalnosti i fazni sastav dobivenih čestica. Prethodno detaljno opisanom mehanizmu nastajanja dvofaznog sustava getit-hematit prilikom sinteze uzorka Ru3 idu u prilog i parametri Mössbauerovog spektra ovog uzorka. Eksperimentalni podaci ovog uzorka usklađeni su pomoću dva seksteta različitih parametara. Unutarnji sekstet vrlo širokihlinija može se pripisati iglicama rutenijem dopiranog getita, koje prema PXR D analizi sadrže još manje kristalite od prethodnika (uzorci Ru1 i Ru2). Vanjski sekstet kojemu su linije uže, ali puno više međusobno razmaknute (veće hiperfino magnetsko polje), može se pripisati dobro kristaličnim nanocilindrima hematita. Kako se uzorci Ru4 i Ru5 u potpunosti sastoje od takvih cilindričnih čestica, na Mössbauerovim spektrima vidljiv je samo po jedan sekstet koji pripada hematitu. Vrijednost B_{hf} ista je za uzorke Ru4, Ru5 i Ru0-500, iako se prema elementnoj analizi uzorci Ru4 i Ru5 razlikuju po količini Ru^{3+} kojeg u nedopiranom uzorku Ru0-500 nema. Uz to uzorci Ru4 i Ru5 su vrlo dobro kristalični (Slika 31) te se može pretpostaviti da prisutni ioni Ru^{3+} ne zamjenjuju ione Fe^{3+} , kao kod uzoraka s manjih udjelom Ru^{3+} , manje od 3 %. S obzirom na to da je njihova prisutnost (~ 1 %) i efekt na morfologiju neupitan, može se pretpostaviti da se kod uzoraka Ru4 i Ru5 ugrađeni ioni Ru^{3+} nalaze ugrađeni među domenama kristalita.

Uzorci s manjim udjelom iona Ru^{3+} manjim od 1 % sintetizirani su u svrhu detaljnije analize utjecaja ugradnje iona Ru^{3+} na magnetsko uređenje hematita. Prema Mössbauerovoj spektroskopiji, uzorak hematita bez ugrađenih iona Ru^{3+} (Ru0-500) se pri sobnoj temperaturi (293 K) nalazi u slabo feromagnetskom (WF) stanju, dok se uzorak Ru1-500 nalazi u antiferomagnetskom (AF) stanju, što je vidljivo iz parametra kvadrupolnog razdvajanja.

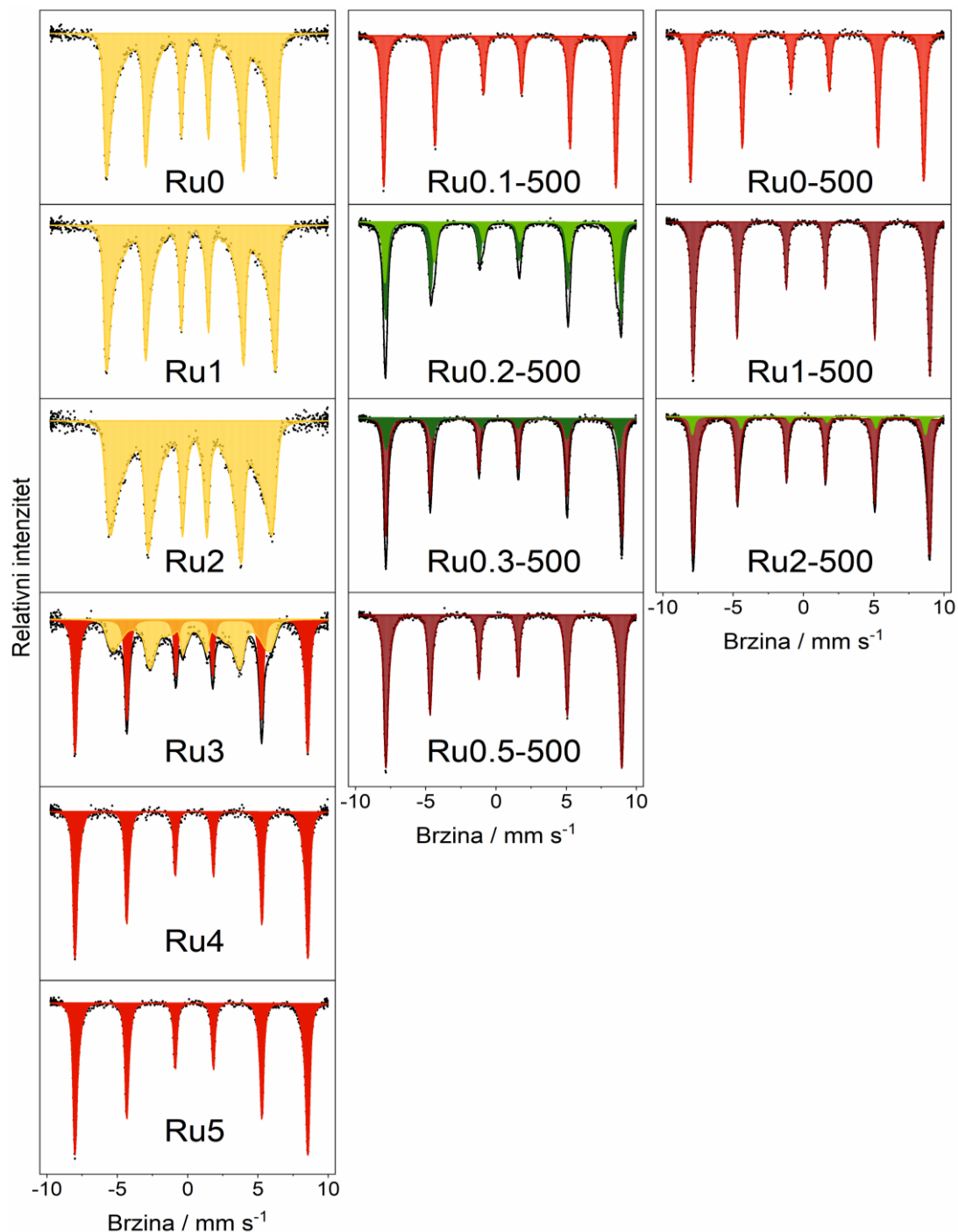
Prema jednadžbi 23,

$$\Delta E_q = 2\varepsilon = \frac{\Delta(3\cos^2\theta - 1)}{2} \quad (23)$$

kvadrupolni pomak ($\Delta E_q = 2\varepsilon$) u Mössbauerovu spektru magnetski uređenog hematita ovisi o kutu (θ) između smjera gradijenta električnog polja (smjer osi c) i smjera hiperfinog magnetskog polja nastalog zbog magnetski uređenih spinova elektrona u ionima Fe^{3+} , gdje je Δ kvadrupolno razdvajanje za hematit u paramagnetskom stanju koje iznosi $0,40 \text{ mm s}^{-1}$.¹⁶ Za hematit u slabo feromagnetskom stanju spomenuti kut iznosi 90° (magnetski spinovi željeza orijentirani su okomito na kristalografsku os c). Prema jednadžbi 23 dolazi se do negativne polovine vrijednosti Δ što kvadrupolnom pomaku daje vrijednost $-0,20 \text{ mm s}^{-1}$.

Prelaskom iz slabog feromagnetskog u antiferomagnetsko uređenje dolazi do zakretanja magnetskih spinova paralelno s osi c . Kut koji zatvaraju magnetski uređeni spinovi i gradijent električnog polja tada iznosi 0° . Prema tome vrijednost izraza $(3\cos^2\theta - 1)$ postaje jednaka 2, što vrijednost kvadrupolnog pomaka čini jednaku $0,40 \text{ mm s}^{-1}$.¹⁶ Za kompletnu promjenu orijentacije magnetskih spinova iona Fe^{3+} u hematitu iz okomitog položaja u odnosu na os c (WF uređenje) u paralelan položaj u odnosu na istu os (AF uređenje) potrebna je ugradnja samo 1 % iona Ru^{3+} . Vrlo male, ali ne i zanemarive promjene magnetskog uređenja, vidljive su i kod uzorka hematita sa samo 0,1 % iona Ru^{3+} (Ru0.1-500). Ekperimentalno dobiveni podaci mogu se opisati jednim sekstetom koji vrijedi za hematit WF uređenja, no parametar kvadrupolnog pomaka nešto je manje negativan i širina linija je veća. To pokazuje da i vrlo mala količina ugrađenog rutenija ima utjecaj na magnetsko uređenje. Kod uzorka hematita s ugrađenih 0,2 % iona Ru^{3+} (Ru0.2-500) ovaj utjecaj još je i veći. Eksperimentalne podatke u Mössbauerovom spektru više nije bilo moguće opisati samo jednim sekstetom, već su za usklađivanje korištena dva različita seksteta koja opisuju prijelazna stanja između WF i AF uređenja. Jedno prijelazno stanje bliže je parametrima WF uređenja s malim, ali negativnim iznosom kvadrupolnog pomaka (svijetlozelena boja na spektrima), dok drugo prijelazno stanje naginje k AF uređenju s kvadrupolnim pomakom pozitivnog predznaka (na spektrima označeno tamnozelenom bojom). Spektar uzorka Ru-hematita s još dodatnih 0,1 % Ru^{3+} iona (Ru0.3-500) također je opisan s dva seksteta, od kojih jedan pripada AF uređenju dok drugi opisuje prijelazno stanje s pozitivnim kvadrupolnim pomakom, zbog određene devijacije smjera magnetskih spinova od njihovog smjera u AF uređenju.

U uzorcima s 0,5 i 1,0 % iona Ru^{3+} (Ru0.5-500 i Ru1-500) došlo je do potpunog poravnavanja magnetskih spinova paralelno s kristalografskom osi c te se za oba uzorka Mössbauerovi spektri sastoje od jednog šesteta s opisanog karakterističnim parametrima za hematit u AF uređenju (Slika 34.)



Slika 34. Mössbauerovi spektri uzoraka getita i hematita dopiranih ionima Ru^{3+} snimljeni pri sobnoj temperaturi (293 K). Mössbauerovi parametri određeni usklađivanjem navedeni su u Tablici 14.

Spektar uzorska Ru2-500, osim karakterističnog sekteta za hematit u AF uređenju ima dodatan sektet malog udjela od svega 10,6 % koji također opisuje magnetsko uređenje nedefinirane orijentacije između slabo feromagnetskog i antiferomagnetskog uređenja. Razlog pojave takvog prijelaznog stanja može biti slabija kristaličnost ovog uzorka sa lošijom uređenošću na površini ili u neposrednoj blizini površine vrlo tankih i dugih nanoiglica uzorka Ru2-500 (Slika 33).

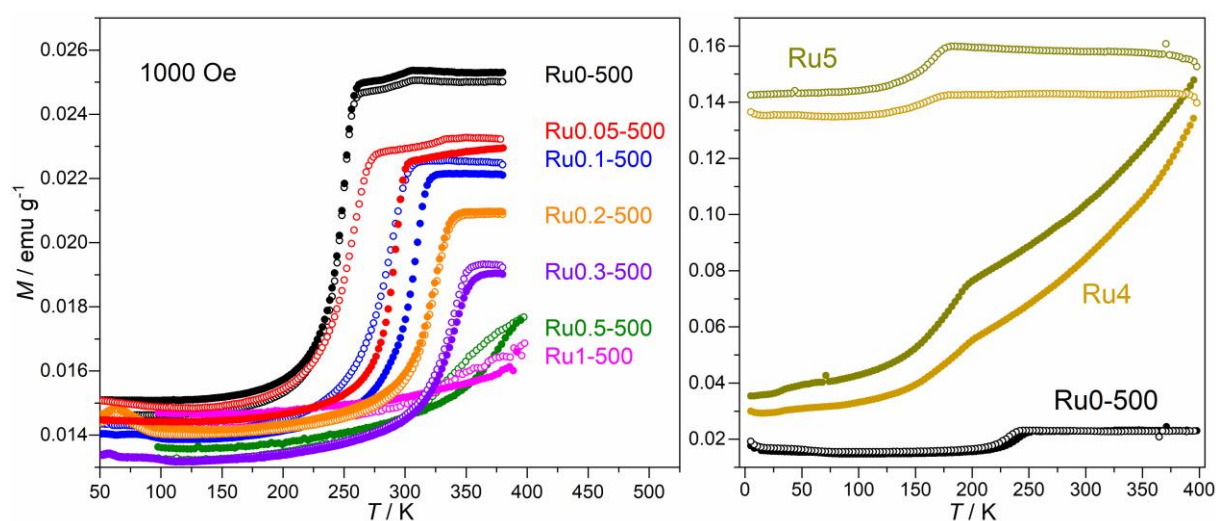
Tablica 16. ^{57}Fe Mössbauerovi parametri izračunati usklađivanjem Mössbauerovih spektara nedopiranih i Ru-dopiranih uzoraka getita i hematita snimljenih pri 293 K. δ je izomerni pomak izražen u mm s^{-1} , 2ε je kvadrupolni pomak izražen u mm s^{-1} , $\langle B_{hf} \rangle$ označava srednju vrijednost hiperfinog magnetskog polja u T, Γ predstavlja širinu spektralnih linija izraženu u mm s^{-1} i A površinu ispod pikova. Oznaka G odnosi se na $\alpha\text{-FeOOH}$, Ru-G na $\alpha\text{-(Fe,Ru)OOH}$, H na $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Ru-H na $\alpha\text{-(Fe,Ru)}_2\text{O}_3$, dok se oznake WF (*weakly ferromagnetic*), AF (*antiferromagnetic*) i PS odnose na redom slabo feromagnetsko uređenje, antiferomagnetsko uređenje i na prijelazno stanje između ta dva uređenja. Greške mjerenja: $\delta = \pm 0,01 \text{ mm s}^{-1}$, $2\varepsilon = \pm 0,01 \text{ mm s}^{-1}$, $B_{hf} = \pm 0,2 \text{ T}$. Izomerni pomak dan je relativno u odnosu na $\alpha\text{-Fe}$.

Uzorak	Spektralna linija	$\delta / \text{mm s}^{-1}$	$2\varepsilon / \text{mm s}^{-1}$	$\langle B_{hf} \rangle / \text{T}$	$\Gamma / \text{mm s}^{-1}$	$A / \%$	Faza i oznaka u spektrima
Ru0	M	0,37	-0,26	34,0	0,26	100,0	G
Ru1	M	0,37	-0,26	32,8	0,29	100,0	Ru-G
Ru2	M	0,37	-0,27	30,8	0,30	100,0	Ru-G
Ru3	M	0,37	-0,26	28,5	0,30	50,2	Ru-G
	M	0,37	-0,20	51,2	0,27	49,8	H WF
Ru4	M	0,37	-0,21	51,2	0,25	100,0	H WF
Ru5	M	0,37	-0,21	51,2	0,25	100,0	H WF
Ru0-500	M	0,37	-0,21	51,4	0,26	100,0	H WF
Ru0.1-500	M	0,37	-0,18	51,4	0,33	100,0	Ru-H WF
Ru0.2-500	M	0,37	-0,04	51,3	0,38	41,0	Ru-H PS
	M	0,37	0,30	52,1	0,33	59,0	Ru-H PS
Ru0.3-500	M	0,37	0,22	51,5	0,46	29,1	Ru-H PS
	M	0,37	0,38	52,0	0,24	70,9	Ru-H AF
Ru0.5-500	M	0,37	0,38	51,9	0,27	100,0	Ru-H AF
Ru1-500	M	0,37	0,40	52,0	0,25	100,0	Ru-H AF
Ru2-500	M	0,37	0,39	51,8	0,25	89,4	Ru-H AF
	M	0,37	0,02	51,5	0,32	10,6	Ru-H PS

Kako su rezultati Mössbauerovih mjerenja dali naslutiti pomicanje Morinova prijelaza prema višim temperaturama s povećanjem molarnog udjela iona Ru^{3+} u sustavu, napravljen je niz magnetskih mjerenja temperaturene ovisnosti magnetizacije uzoraka Ru-hematita pomoću

SQUID magnetometra. Promjena magnetizacije pratila se u magnetskom polju jakosti 1000 Oe u temperaturom području od 2 K do 380 ili 400 K. Uzorci su prethodno ohlađeni na 2 K bez prisutnosti polja (ZFC). Na krivulji nedopiranog uzorka Ru0-500 najveći skok u magnetizaciji vidljiv je u području od 232 do 242 K. Kako se moglo i pretpostaviti na temelju Mössbauerovih spektara, postupni pomak skoka u magnetizaciji prema višim temperaturama vidljiv je već kod uzoraka s malim udjelom iona Ru^{3+} (Slika 35, desno).

Nanocilindri hematita (uzorci Ru4 i Ru5) u odnosu na nanoletvice (uzorak Ru0-500) pokazuju veću magnetizaciju u cijelom mjerenom temperaturom rasponu zbog jake magnetske interakcije samoudruženih malih sfernih čestica koje tvore nanocilindre. Kod nanocilindara Morinov prijelaz javlja se pri nešto nižoj temperaturi (za Ru4 pri 163 K u FC i 191 K u ZFC, a za Ru5 pri 166 K u FC i 188 K u ZFC krivulji) nego kod nanoletvica Ru0-500, a razlog tome je prisutnost malih čestica dimenzija od svega 10 do 30 nm. Niža T_M za hidrotermalno sintetizirane uzorke u usporedbi s uzorcima dobivenim termičkom obradom (žarenje) može biti i posljedica prisutnosti strukturnih OH skupina.¹²²

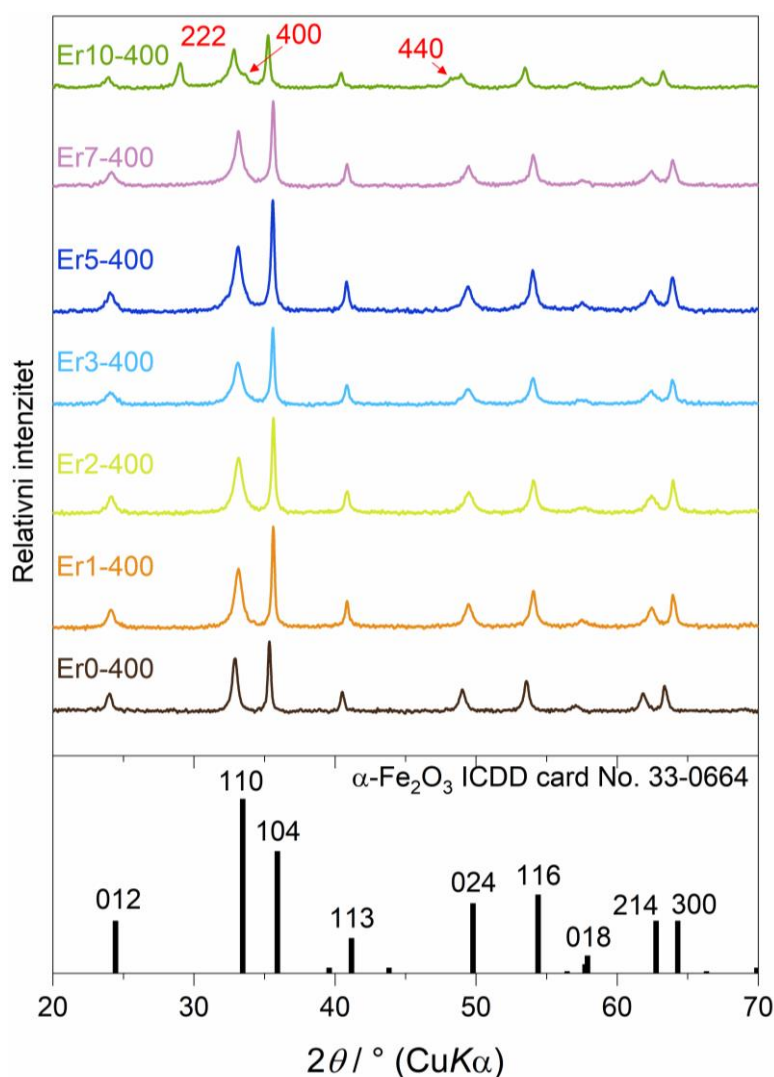


Slika 35. Krivulje ZFC i FC uzoraka nedopiranog hematita i dopiranog ionima Ru^{3+} u temperaturom rasponu od 5 do 380 ili 400 K uz vanjsko magnetsko polje jakosti 1000 Oe. Krivulje ZFC označene su simbolima ●, a krivulja FC simbolima ○.

4.5. Utjecaj iona erbijia (Er^{3+})

Za sintezu serije uzoraka hematita dopiranog erbijem korištena je organska lužina tetraetilamonijev hidroksid (TEAOH). Hidroksidni ioni gradivne su jedinice potrebne za nastajanje željezovih oksida i oksihidroksida, dok tetraetilamonijev kation ima funkciju sprječavanja agregacije nastalih čestica i usmjeravanja njihovog rasta prema željenoj 1D

anizotropnoj morfologiji. Pozitivni kationi $(C_2H_5)_4N^+$ (TEA^+) adsorbiraju se na površinu nastalih negativno nabijenih čestica ferihidrita i getita te tako sprečavaju sljepljivanje čestica. Polaganim dodavanjem smjese metalnih iona u lužnatu vodenu otopinu TEAOH omogućuje se kontroliranija kristalizacija nukleusa, a hidrotermalna sinteza pri višim temperaturama ($160\text{ }^\circ\text{C}$) rezultira kristalima bolje definirane morfologije. Žarenjem pri $400\text{ }^\circ\text{C}$, u usporedbi s onim pri $500\text{ }^\circ\text{C}$, eliminira se mogućnost sinteriranja nedopiranog uzorka, ali temperatura žarenja utječe na kristalnu uređenost sustava što direktno utječe na magnetsko uređenje hematita te je moguće zadržavanje dijela hidroksidnih skupina prekursora getita u kristalnoj strukturi žarenjem nastalog hematita.



Slika 36. Difraktogrami praha uzorka nedopiranog hematita (Er0-400) i uzorka hematita dopiranog ionima Er^{3+} (Er1-400, Er2-400, Er3-400, Er5-400, Er7-400 i Er10-400). Millerovi indeksi difrakcijskih linija Er_2O_3 prikazani su crvenom bojom.

Prema PXRD analizi i Mössbauerovim spektrima nežarenih uzoraka getita u prisustvu 5 % ili više iona Er^{3+} jasno se vidi nastajanje sekundarne faze hematita uz primarnu fazu getita. Postupnim povećanjem udjela iona Er^{3+} raste i udio nastalog $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Utjecaj iona Er^{3+} može se usporediti s utjecajem iona Ru^{3+} , iako za razliku utjecaja iona Ru^{3+} , gdje u potpunosti dolazi do mijenjanja mehanizma i nastajanja hematita kao jedine faze, ioni Er^{3+} potiču samo djelomičnu faznu transformaciju getita u hematit, a primarna faza ostaje getit. Na difraktogramima praha uzorka sintetiziranog s udjelom iona Er^{3+} od 10 % (Er10) osim difrakcijskih linija getita i hematita prisutne su i difrakcijske linije erbijevog hidroksida $\text{Er}(\text{OH})_3$ i erbijevog oksihidroksida ErOOH (Slika D7).

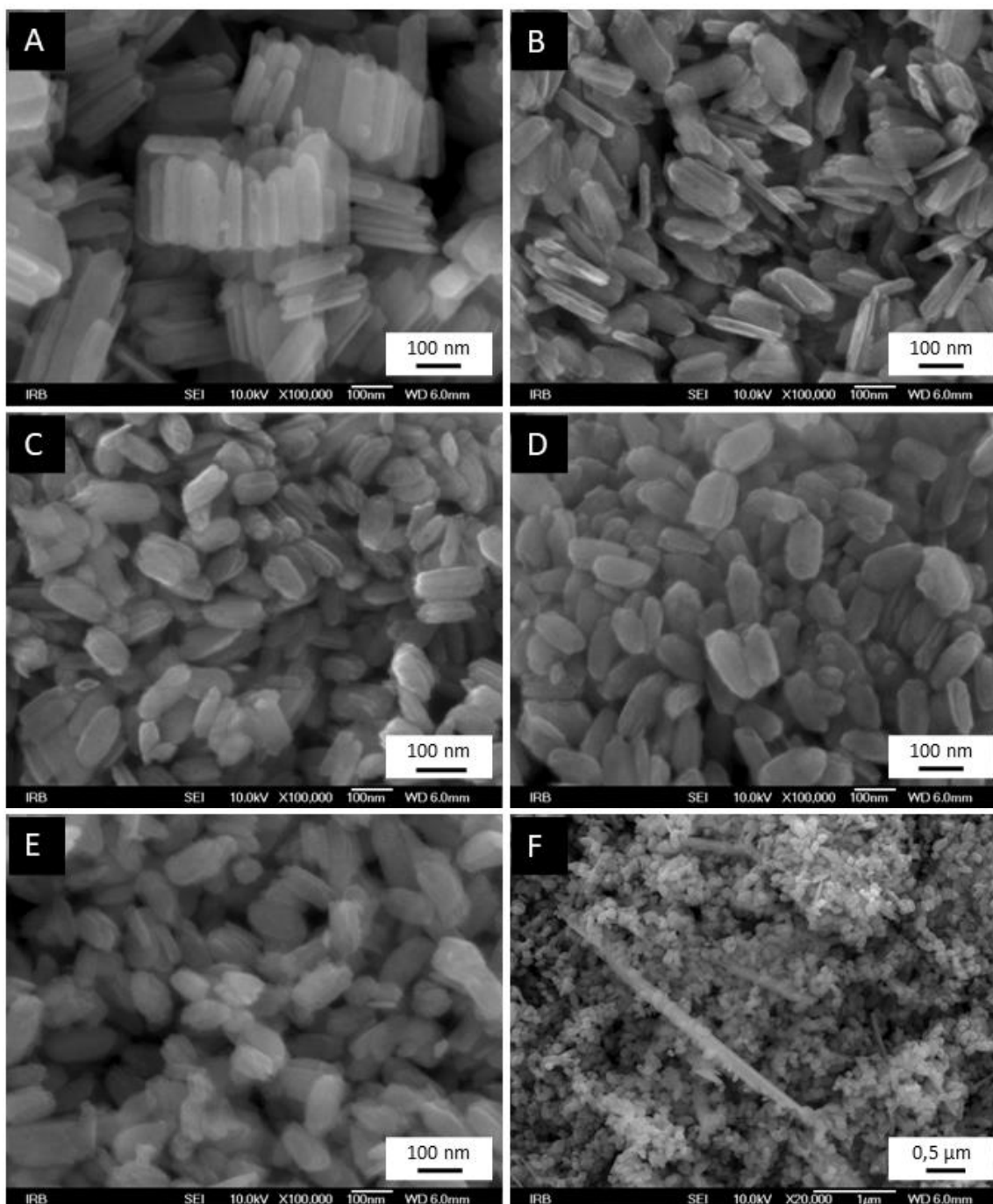
Prema difrakcijskim linijama uzorci Er0-400, Er1-40, Er3-400, Er5-400 i Er7-400 fazno su čisti i sastoje se samo od $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, u skladu s PDF karticom 33-0664. Na PXRD slici uzorka Er10-400 uz linije hematita, kao dominantne faze, vidljive su i difrakcijske linije erbijevog oksida Er_2O_3 (PDF kartica 08-0050), što je označeno na slici (Slika 36). S povećanjem molarnog udjela iona Er^{3+} , difrakcijske linije (012), (104), (024) i (214) sustavno se šire. Ova pojava ukazuje na zamjenu iona Fe^{3+} ionima Er^{3+} što potiče stvaranja nereda prilikom slaganja kationa u novu supstituiranu podrešetku kationa. Difrakcijske linije (113), (116), (118) i (300) kroz seriju ostaju nepromijenjene jer njihov faktor raspršenja ne ovisi o položaju kationa već aniona u strukturi.

Tablica 17. Molarni udio iona Er^{3+} (dodan i određen tehnikom EDS), volumen jedinične ćelije određen iz difraktograma, širine linija na polovici visine (eng. *full width at half maximum*, FWHM) za dvije najintezivnije difrakcijske linije hematita.

Uzorak	$\chi_{\text{Er}} / \%$		$V / \text{Å}^3$	FWHM / $^\circ 2\theta$	
	dodani	EDS		(104)	(110)
Er0-400	0,0	0,0	302,2(1)	0,50	0,27
Er1-400	1,0	1,5(4)	302,7(1)	0,72	0,26
Er2-400	2,0	2,0(6)	302,9(1)	0,81	0,30
Er3-400	3,0	3,6(3)	303,1(2)	0,90	0,31
Er5-400	5,0	5,6(5)	303,4(2)	0,89	0,32
Er7-400	7,0	6,1(7)	303,6(2)	0,89	0,33

Pomak difrakcijskih linija hematita prema manjim kutovima 2θ s povećanjem udjela erbijja potvrđuje da je došlo do povećanja volumena jedinične ćelije zbog zamjene iona Fe^{3+} (radijusa 64,5 pm) puno većim ionima Er^{3+} (radijusa 89,0 pm).⁶⁷ Parametri jedinične ćelije i udio iona

Er^{3+} određen EDS elementom analizom dani su u Tablica 17. Parametri za uzorak Er10-400 nisu određeni zbog preklapanja difrakcijskih linija Er_2O_3 i $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Elementna analiza pokazuje malo odstupanje izmjerenih od dodanih molarnih udjela erbija kod svih sintetiziranih uzoraka što može biti naznaka nehomogene ugradnje Er^{3+} , a to je posljedica velike razlike u efektivnim ionskim radijusima iona Er^{3+} i Fe^{3+} .

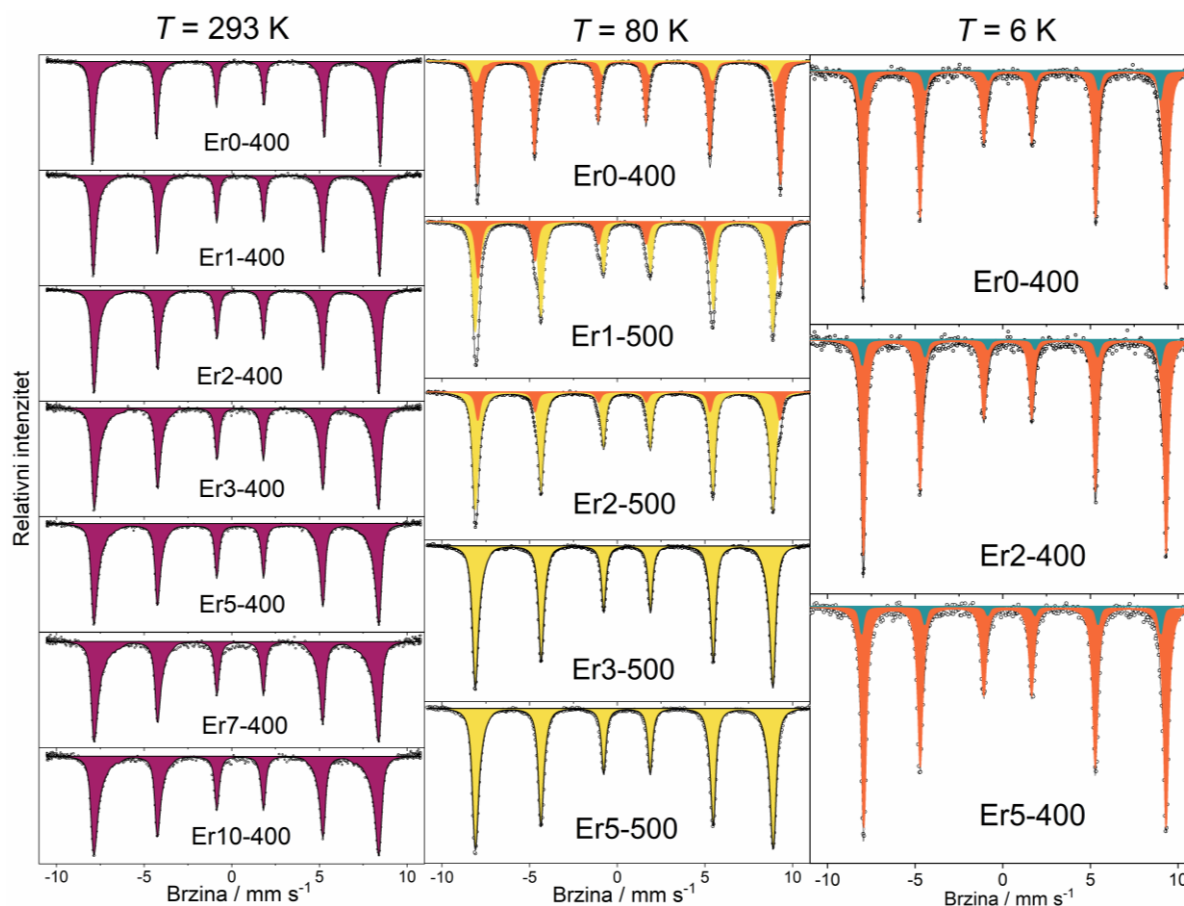


Slika 37. FE-SEM slike sintetiziranih uzoraka nedopiranog hematita **A** Er0-400 i dopiranog hematita s različitim molarnim udjelom Er^{3+} **B** Er2-400, **C** Er3-400, **D** Er5-400, **E** Er7-400 i **F** Er10-400.

Promjena oblika i veličine sintetiziranih čestica praćena je korištenjem FE-SEM uređaja i prikazana je na Slika 37. Na uzorcima koji sadrže do 5 % Er napravljena je iz snimljenih FE-SEM slika i raspodjela veličine za dvije dimenzije – duljinu i širinu čestica. Nanoletvice dužine 200 ± 18 nm i širine 60 ± 16 nm nalaze se u uzorku Er0-400. Čestice u uzorcima Er1-400, Er2-400 i Er3-400, također su oblika nanoletvica, no s više zaobljenim rubovima. Povećanje koncentracije iona Er^{3+} utječe na postupno smanjenje dužine čestica. Za Er2-400 dužina iznosi 170 ± 21 nm, a za Er3-400 155 ± 17 nm. Uzorci Er5-400 i Er7-400 sadrže čestice oblika nanoelipsoida. Duljina čestica u uzorku Er5-400 iznosi 148 ± 18 nm. Kod uzorka Er10-400, uz uniformne čestice dopiranog hematita, vidljivi su dugi i tanki štapići Er_2O_3 . Kubični Er_2O_3 , biksbitne ($\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$) strukture i morfologije mikronski dugih tankih štapića, nastaje žarenjem $\text{Er}(\text{OH})_3$ (PDF kartica 19–0446) i ErOOH (PDF kartica 19–0453) iste morfologije. Pojava takvih štapićastih formi $\text{Er}(\text{OH})_3$ i ErOOH česta je prilikom hidrotermalne sinteze iz vodene otopine Er^{3+} pri visokom pH.¹²³

Mössbauerovi spektri odabranih uzoraka hematita dopiranog ionima Er^{3+} snimljeni su pri tri različite temperature (293 K, 80 K i 6 K) (Slika 31). Razlog snimanja pri temperaturi tekućeg helija jest bolji uvid u magnetsko uređenje sintetiziranih uzoraka hematita dopiranog ionima Er^{3+} . Mössbauerovi spektri snimljeni su pri 293 K za kompletnu seriju uzoraka hematita dopiranog ionima Er^{3+} . Dobro poklapanje usklađenih spektara i eksperimentalno dobivenih podataka postignuto je korištenjem raspodjele B_{hf} , što je uobičajena praksa za uzorke hematita dobivene žarenjem prekursora getita na srednje visokim temperaturama, a to je u ovom konkretnom slučaju 400 °C. Asimetrično širenje linija posljedica je položaja iona Fe^{3+} koji se ili nalaze vrlo blizu površine čestica, pa su zbog toga slabije uređeni, ili se nalaze neposredno pored defekata, što oboje smanjuje vrijednost hiperfinog magnetskog polja. Spektri dobiveni snimanjem pri sobnoj temperaturi mogu se opisati jednim sekstetom koji parametrima odgovara hematitu u slabom feromagnetskom uređenju, što je u skladu s rezultatima dobivenim rendgenskom analizom. Povećanjem udjela iona Er^{3+} može se primijetiti povećanje asimetrije vanjskih linija spektra i smanjenje vrijednosti B_{hf} , što se može pripisati dodatnom neredu koji nastaje zbog zamjene iona Fe^{3+} puno većim ionima Er^{3+} . Ovaj trend primijećen je kod uzoraka s manjim molarnim udjelom Er^{3+} , Er1-400, Er2-400 i Er3-400, dok među uzorcima Er5-400, Er7-400 i Er10-400 nema znatnih promjena u parametrima (Tablica 18). Vrlo sličan efekt može se uočiti kod rasta volumena jedinične ćelije, kod nižih koncentracija ($\chi_{\text{Er}^{3+}} \leq 3$ %) dolazi do linearnog rasta volumena, a iznad 3 % dolazi do promjene nagiba pravca. Skupa s

Mössbauerovim podacima može se zaključiti da pri nižim udjelima Er ($\leq 3\%$) dolazi do zamjene iona Fe^{3+} ionima Er^{3+} , dok pri višim koncentracijama ($\geq 5\%$) erbij koji se dodatno ugradi vjerojatno ulazi u prazna oktaedarska mjesta i/ili se nasumično ugrađuje među kristalnim domenama hematita.



Slika 38. Mössbauerovi spektri sintetiziranih uzoraka hematita nedopiranog i dopiranog ionima Er^{3+} snimljeni pri različitim temperaturama (293 K, 80 K i 6 K). Parametri dobiveni usklađivanjem izmjerenih podataka navedeni su u Tablica 17.

Prema tome, Mössbauerovom spektroskopijom pri niskim temperaturama analizirani su samo odabrani uzorci. U spektrima snimljenim pri 80 K, nedopirani uzorak Er0-400 opisan je s dva sekteta koji se razlikuju po parametru kvadrupolnog pomaka, 2ϵ . Prevladava (relativnom površinom) spektar karakterističan za antiferomagnetsko uređenje (oznaka AF – narančaste boje) što je očekivano za $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sniman ispod temperature Morinova prijelaza. No, mali dio usklađenog spektra (19,0 %) ima vrijednost 2ϵ od $-0,04\text{ mm s}^{-1}$, što se razlikuje i od kvadrupolnog pomaka WF uređenja ($-0,20\text{ mm s}^{-1}$) i AF uređenja ($0,40\text{ mm s}^{-1}$). Prema tome dio uzorka posjeduje drugačije magnetski orijentirane spinove (oznaka WF* žute boja) pod

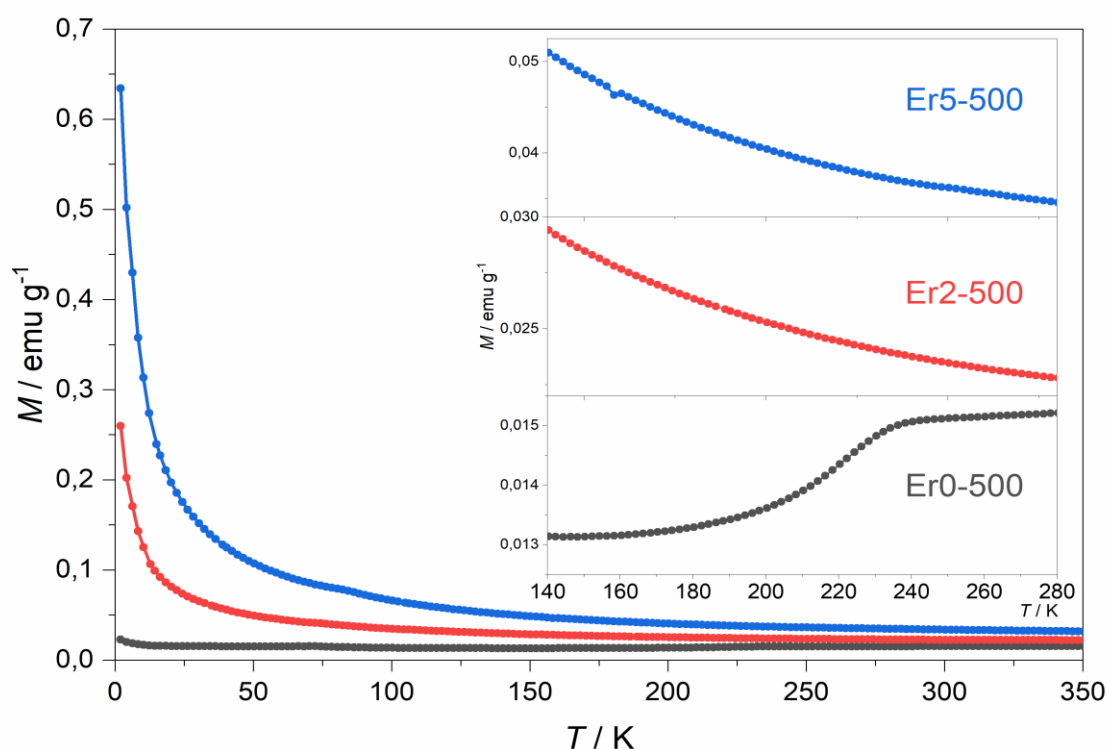
kutom manjim od 90° u odnosu na kristalografski smjer osi c . Također, s povećanjem molarnog udjela iona Er^{3+} raste i udio defektne faze (oznaka WF* žute boja) nedefiniranog smjera spinova.

Tablica 18. ^{57}Fe Mössbauerovi parametri izračunati usklađivanjem Mössbauerovih spektara nedopiranog i ionima Er^{3+} dopiranog hematita pri 293, 80 i 6 K. δ je izomerni pomak izražen u mm s^{-1} , 2ε kvadrupolni pomak izražen u mm s^{-1} , $\langle B_{hf} \rangle$ označava srednju vrijednost hiperfinog magnetskog polja u T, Γ predstavlja širinu spektralnih linija izraženu u mm s^{-1} i A površinu ispod pikova. Oznaka H odnosi se na $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Er-H na $\alpha\text{-(Fe,Er)}_2\text{O}_3$, dok se oznake WF (*weakly ferromagnetic*) i AF (*antiferromagnetic*), odnose na slabo feromagnetsko i antiferomagnetsko uređenje hematita. WF* i WF** odnose se na dvije defektne strukture hematita sa WF uređenjem opisane u tekstu. Greške mjerenja: $\delta = \pm 0,01 \text{ mm s}^{-1}$, $2\varepsilon = \pm 0,01 \text{ mm s}^{-1}$, $B_{hf} = \pm 0,2 \text{ T}$. Izomerni pomak dan je relativno u odnosu na $\alpha\text{-Fe}$.

Uzorak	$T_{\text{snimanja}} / \text{K}$	Spektral na linija	$\delta / \text{mm s}^{-1}$	$2\varepsilon / \text{mm s}^{-1}$	$\langle B_{hf} \rangle / \text{T}$	$\Gamma / \text{mm s}^{-1}$	$A / \%$	Faza i oznaka u spektrima
Er0-400	293	M	0,37	-0,23	50,6	0,23	100,0	H WF
Er1-400	293	M	0,37	-0,22	50,2	0,24	100,0	Er-H WF
Er2-400	293	M	0,37	-0,22	49,7	0,26	100,0	Er-H WF
Er3-400	293	M	0,37	-0,22	49,4	0,26	100,0	Er-H WF
Er5-400	293	M	0,37	-0,21	49,4	0,26	100,0	Er-H WF
Er7-400	293	M	0,37	-0,21	49,2	0,27	100,0	Er-H WF
Er10-400	293	M	0,37	-0,22	49,4	0,27	100,0	Er-H WF
Er0-400	80	M	0,47	0,40	53,5	0,26	81,0	H AF
	80	M	0,47	-0,04	52,9	0,26	19,0	Er-H WF*
Er1-400	80	M	0,47	0,37	53,5	0,33	31,0	Er-H AF
	80	M	0,47	-0,17	52,5	0,30	69,0	Er-H WF*
Er2-400	80	M	0,47	0,36	53,6	0,32	16,0	Er-H AF
	80	M	0,47	-0,17	52,2	0,30	84,0	Er-H WF*
Er3-400	80	M	0,47	-0,18	52,4	0,30	100,0	Er-H WF*
Er5-400	80	M	0,47	-0,16	52,2	0,30	100,0	Er-H WF*
Er0-400	6	M	0,48	0,40	53,8	0,31	88,9	H AF
	6	M	0,48	-0,08	53,1	0,29	11,1	Er-H WF**
Er2-400	6	M	0,48	0,40	53,7	0,33	89,5	Er-H AF
	6	M	0,48	-0,01	52,9	0,32	10,5	Er-H WF**
Er5-400	6	M	0,48	0,41	53,6	0,34	91,5	Er-H AF
	6	M	0,48	-0,01	53,1	0,27	8,4	Er-H WF**

Mössbauerovi spektri snimljeni pri temperaturi tekućeg helija (6 K) prikazani su na Slika 38, a parametri dobiveni njihovim usklađivanjem dani su u Tablica 18. Spektar nedopiranog uzorka Er0-400 sadrži dominantan sekstet AF hematita s parametrom 2ε u iznosu

0,40 mm s⁻¹. Drugi prisutni sekstet (označen WF** plave boje) može se opisati kao struktura s puno defekata. Prisutnost ove faze ostaje konstantna (~ 10 %), neovisno o molarnom udjelu iona Er³⁺. Prema tome može se zaključiti da ova vrlo slabo magnetski uređena faza ne ovisi o doprinosu iona Er³⁺ već isključivo o ionima Fe³⁺ koji se nalaze na površini čestica i/ili blizu defekata u strukturi.



Slika 39. Krivulje ZFC temperaturne ovisnosti magnetizacije za uzorak nedopiranog hematita (Er0-400) i odabrane uzorke hematita dopiranog ionima Er³⁺ (Er2-500 i Er5-500) u temperaturnom rasponu od 2 do 350 K uz vanjsko magnetsko polje jakosti 1000 Oe.

Krivulje ZFC odabranih uzoraka (Er0-400, Er2-400 i Er5-400) prikazane su na Slika 39. Promjena magnetizacije mjerena je u temperaturnom području od 2 do 380 K postupnim zagrijavanjem uz vanjsko polje jakosti 1000 Oe. Prilikom snižavanja temperature na početnih 2 K, uzorci se nisu nalazili u vanjskom postavljenom polju. FC krivulje snimljene su na isti način, ali nakon hlađenja uzoraka na 2 K u polju od 1000 Oe, (Slika D8). Dobro poklapanje krivulja ZFC i FC ukazuje na to da magnetizacija ovisi samo o temperaturi snimanja te da na nju ne utječe prisutnost vanjskog polja prilikom hlađenja na početnih 2 K.

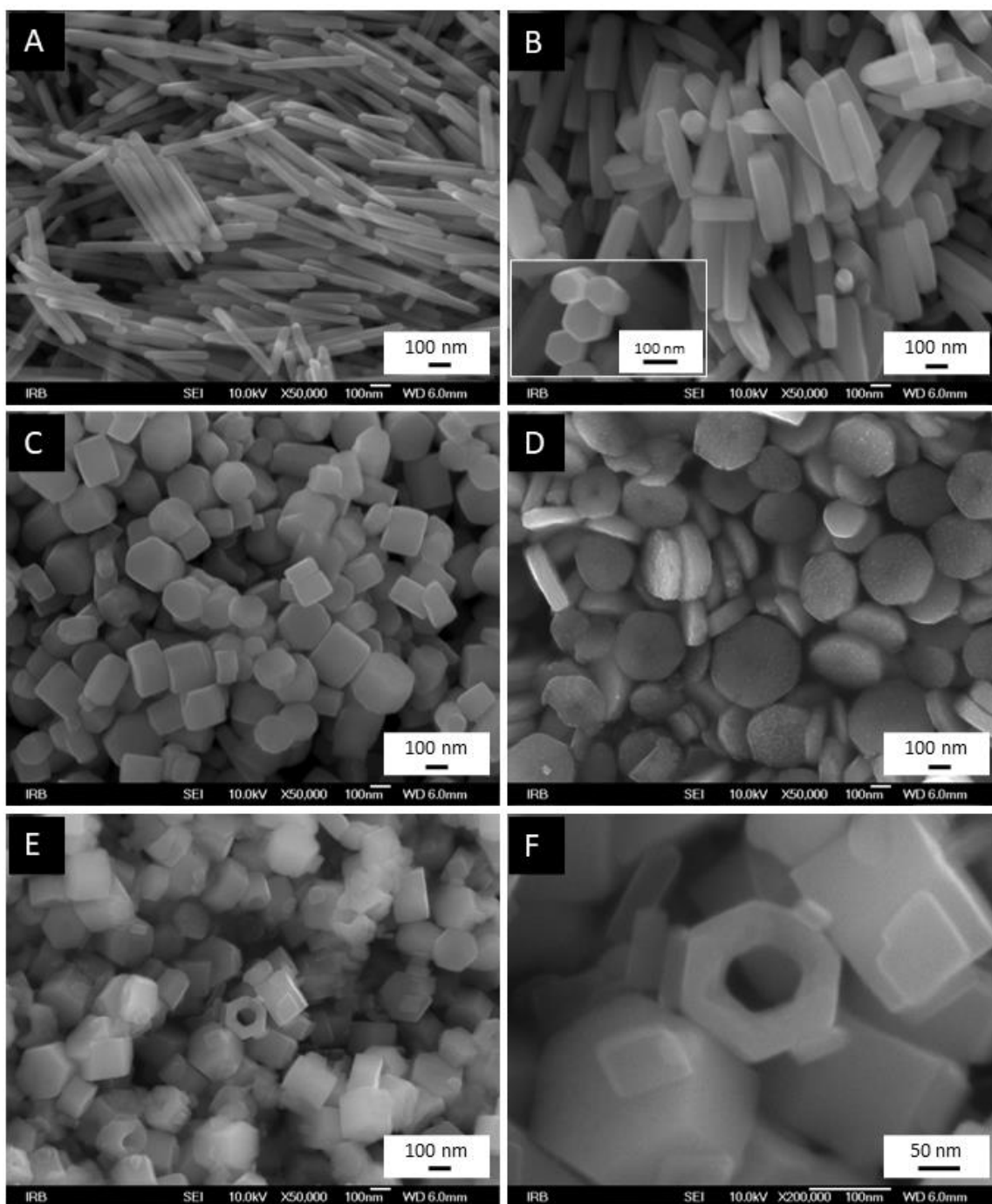
Krivulja ZFC uzorka Er0-400 opisuje tipično ponašanje za α -Fe₂O₃ s vrlo malom vrijednosti magnetizacije u cijelom temperaturnom području. Za vrlo mali porast magnetizacije pri niskoj temperaturi odgovorno je prisustvo nekompensiranih magnetskih spinova Fe³⁺ prethodno

opisanih kao slabije i loše kristalnih dijelova uzorka. Nagli skok između 200 i 240 K pripisuje se Morinovu prijelazu, a prvom derivacijom određena je $T_M = 224$ K. Dopirani uzorci Er2-400 i Er5-400 pokazali su nešto više vrijednosti magnetizacije u cijelom temperaturom području. Nagli porast na krivuljama ZFC dopiranih uzoraka ispod 150 K pa sve do 2 K puno je više izražen zbog ugradnje Er^{3+} s većim magnetskim momentom ($9,58 \mu_B$) u odnosu na Fe^{3+} ($5,92 \mu_B$).⁶⁸ Pojava nekompensiranih magnetskih spinova može biti posljedica defekata koji nastaju zbog ugradnje erbij, ali i zbog defekata nastalih zbog niske temperature žarenja.

4.6. Utjecaj iona aluminija (Al^{3+})

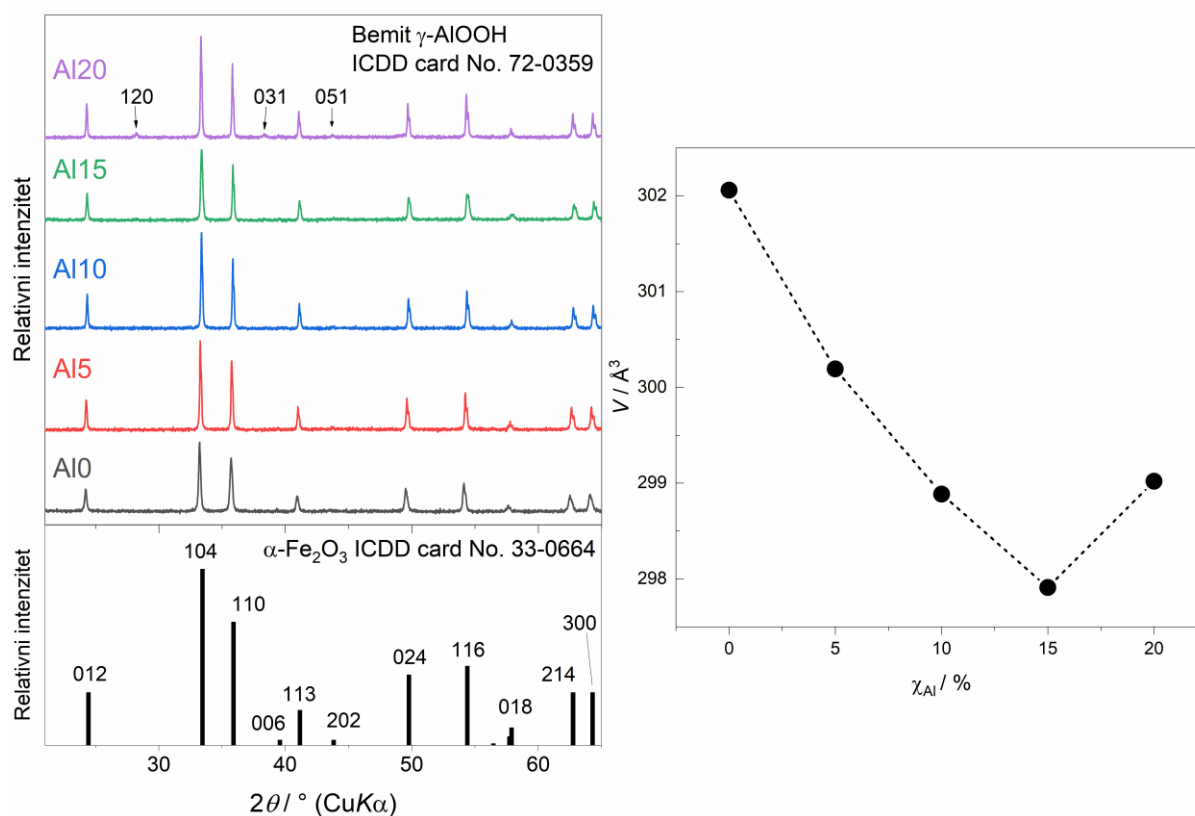
U ovom istraživanju korištena je metoda hidrotermalne sinteze uniformnih štapićastih čestica hematita u prisutnosti propan-1,2-diamina (PDA) da bi se ispitaio utjecaj iona Al^{3+} na fazni sastav i svojstva uzoraka sintetiziranih direktnom hidrotermalnom metodom.⁶ Navedenom metodom sintetiziran je uzorak štapićastih čestica hematita Al0, a pri istim uvjetima, ali u prisutnosti 5, 10, 15 i 20 % Al^{3+} iona, sintetizirani su uzorci dopiranog hematita Al5, Al10, Al15 i Al20 (Tablica 8). Zbog značajnog utjecaja Al^{3+} iona na morfologiju čestica hematita sintetizirani su i dodatni uzorci pomoću kojih se pratila kinetika nastajanja čistog i dopiranog hematita. Izabrana su dva sustava, bez dodatka iona Al^{3+} i s 10 % iona Al^{3+} , u kojima su uzorci sintetizirani na isti način kao i prethodno opisani uzorci Al0 i Al10, ali uz kraća vremena sinteze (1, 2, 4 i 6 sati, umjesto 24 sata). Dodatni uzorci imenovani su redom Al0-1, Al0-2, Al0-4 i Al0-6 u sustavu bez dodatka iona Al^{3+} , te Al10-0, Al10-2, Al10-4 i Al10-6 u sustavu s 10 % iona Al^{3+} .

Prema FE-SEM slikama sintetiziranih uzoraka (Slika 40), s povećanjem molarnog udjela iona Al^{3+} štapićaste čestice hematita postupno postaju kraće i deblje te se transformiraju u čestice ionima Al^{3+} dopiranog hematita oblika heksagonskih diskova. Već u uzorku Al5 sintetiziranom u prisutnosti 5 % Al^{3+} (Slika 40 B) može se uočiti heksagonski oblik kraćih i debljih štapića dopiranog hematita. Čestice dopiranog hematita u uzorku Al10 (Slika 40 C) formiraju se u obliku još kraćih i širih heksagonskih prizmi. Dopirane čestice u uzorku Al15 (Slika 40 D) nalaze se u formi tanjih i širih heksagonskih diskova različitog dijametra. Tamne sjene koje su vidljive u središtu diskova uzorka Al15 ukazuju na nastajanje šupljina, koje su na česticama dopiranog hematita u uzorku s 20 % Al^{3+} (Al20) jasno vidljive. Na FE-SEM slikama uzorka Al20 (Slika 40 E i F) mogu se uočiti čestice oblika matice širine ~ 300 nm sa šupljinom u središtu promjera 100 nm.



Slika 40. FE-SEM slike nedopiranog i s različitim udjelom iona Al^{3+} dopiranog hematita s istim vremenom sinteze od 24 sata; **A** Al0, **B** Al5 (umetnuta manja slika istog uzorka pri većem povećanju), **C** Al10, **D** Al15 i **E/F** Al20 pri različitim povećanjima.

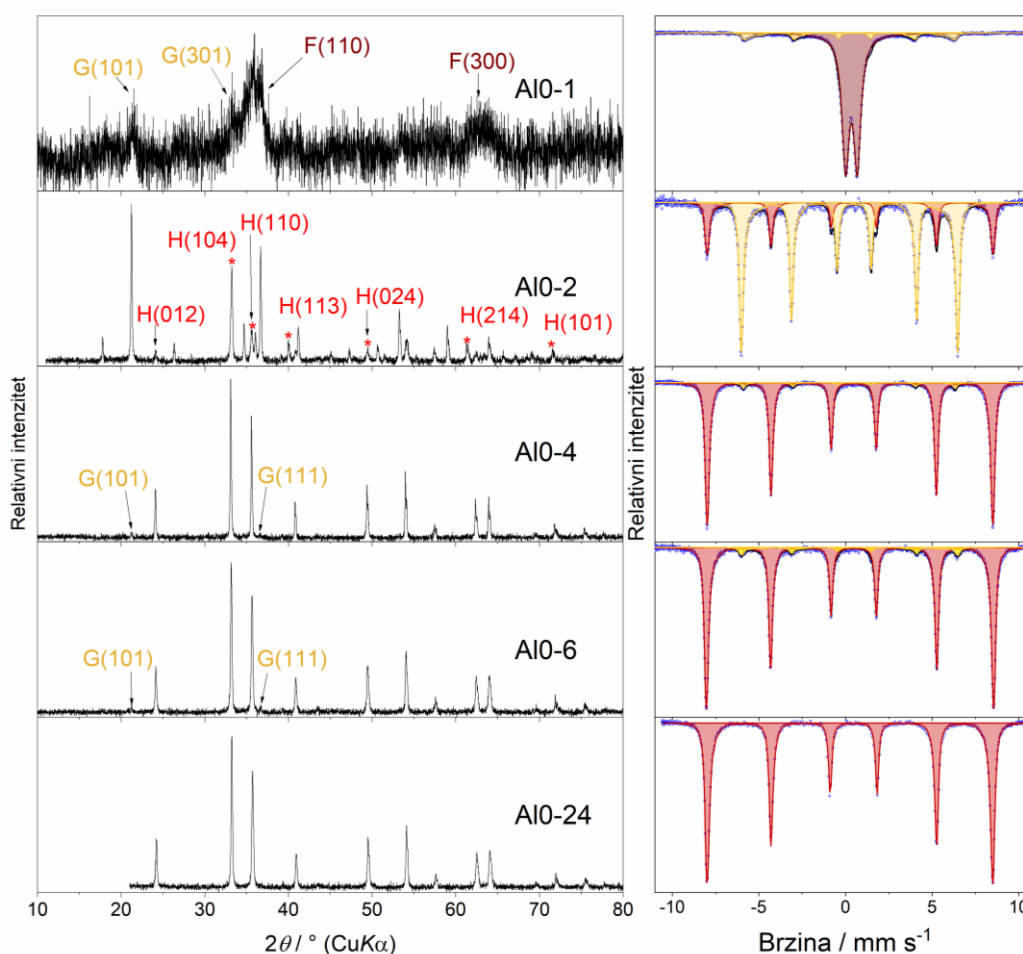
Rendgenskom difrakcijom na polikristalnim uzorcima (Slika 41) utvrđeno je da do molarnog udjela od 15 % Al (uzorak Al15) nastaje jednofazni sustav s karakterističnim linijama hematita (PDF kartica broj 33-0664), dok su na difraktogramu uzorka Al20 vidljiva tri karakteristična pika bemita, γ -AlO(OH), PDF kartica 72-0359. Pomak karakterističnih difrakcijskih linija hematita prema većim kutovima 2θ ukazuju na ugradnju kationa manjeg radijusa. Efektivni ionski radijus iona Al^{3+} značajno je manji (53,5 pm) od iona Fe^{3+} (64,5 pm). Volumen jedinične ćelije linearno opada s povećanjem udjela ugradnje iona Al^{3+} ugrađenih u kristalnu rešetku hematita od uzorka Al0 bez ugrađenih iona Al^{3+} do uzorka Al15 s 15 % ugrađenih iona Al^{3+} . Nastajanje dodatne faze γ -AlO(OH) u uzorku Al20 objašnjava značajno povećanje jedinične ćelije Al-dopiranog hematita prisutnog u ovom uzorku.



Slika 41. Lijevo: difraktogrami uzorka nedopiranog i ionima Al^{3+} dopiranog hematita. Desno: promjena volumena jedinične s promjenom molarnog udjela iona Al^{3+} u pojedinom uzorku.

Da bi se odredio utjecaj prisutnosti iona Al^{3+} na mehanizam nastajanja čestica hematita praćene su kinetike nastajanja produkata u sustavima bez dodanih iona Al^{3+} i s 10 % iona Al^{3+} . Kinetika nastajanja hematita u ova dva sustava praćena je sintezom uzorka s različitim vremenima hidrotermalne obrade (1, 2, 4, 6 i 24 sata). Fazni sastav određen je kombinacijom

difraktograma praha i pripadnih Mössbauerovih spektara, a morfologija je određena snimanjem FE-SEM slika. Analizom difraktograma uzorka nedopiranog sustava dobivenog nakon jednog sata hidrotermalne obrade (Slika 42, lijevo gore) jasno se vidi da unutar prvog sata sinteze nastaje slabo kristalični ferihidrit kao dominantna faza i slabo kristalični getit kao sekundarna faza. Ovakav slabo kristalični dvolinijski ferihidrit često nastaje kao prva faza tijekom taloženja željezovih oksida u lužnatom mediju.¹ S obzirom na široke difrakcijske linije i mnogobrojna preklapanja, točan fazni sastav ovakvih slabo kristaličnih sustava nije lako odrediti.

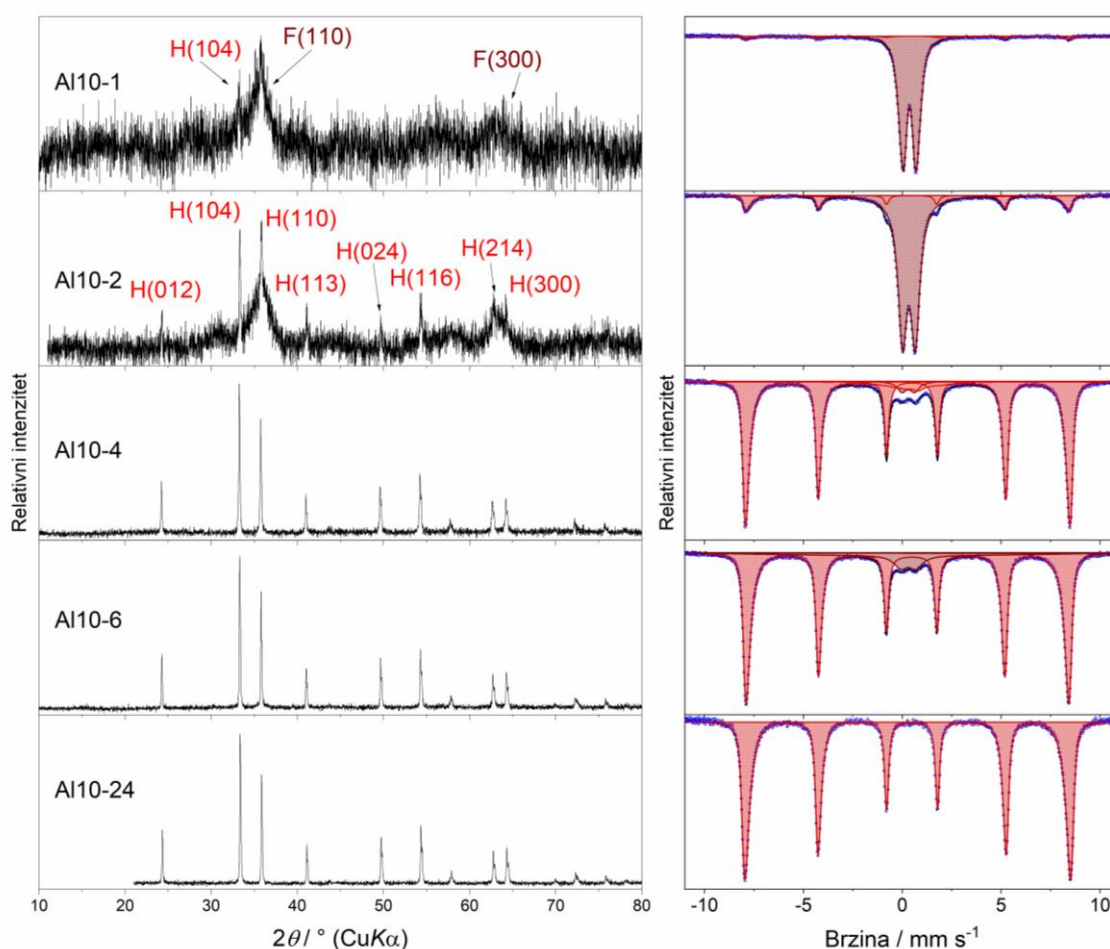


Slika 42. Lijevo: difraktogrami praha sintetiziranih uzoraka serije AlO priređenih hidrotermalnim postupkom različitog trajanja. Desno: Mössbauerovi spektri ovih uzoraka snimljeni pri 20 °C (293 K).

Široke difrakcijske linije slabog intenziteta na difraktogramu i magnetski sekstet s nešto nižom vrijednost B_{hf} u Mössbauerovom spektru ukazuju na vrlo slabu kristalnost getita dobivenog nakon jednog sata hidrotermalne obrade. Nakon dva sata hidrotermalne obrade više nema prisutnosti metastabilne faze ferihidrita već se uzorak sastoji od $\alpha\text{-FeOOH}$ i $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. S vremenom, zbog otapanja i fazne transformacije getita u hematit, udio getita sve je manji što

se vidi iz smanjenja intenziteta difrakcijskih linija i seksteta u Mössbauerovom spektru. Konačno, nakon 24 sata hidrotermalne obrade transformacija getita u hematit je potpuna i vidljive su samo difrakcijske linije i sekstet hematita (Slika 42, na dnu).

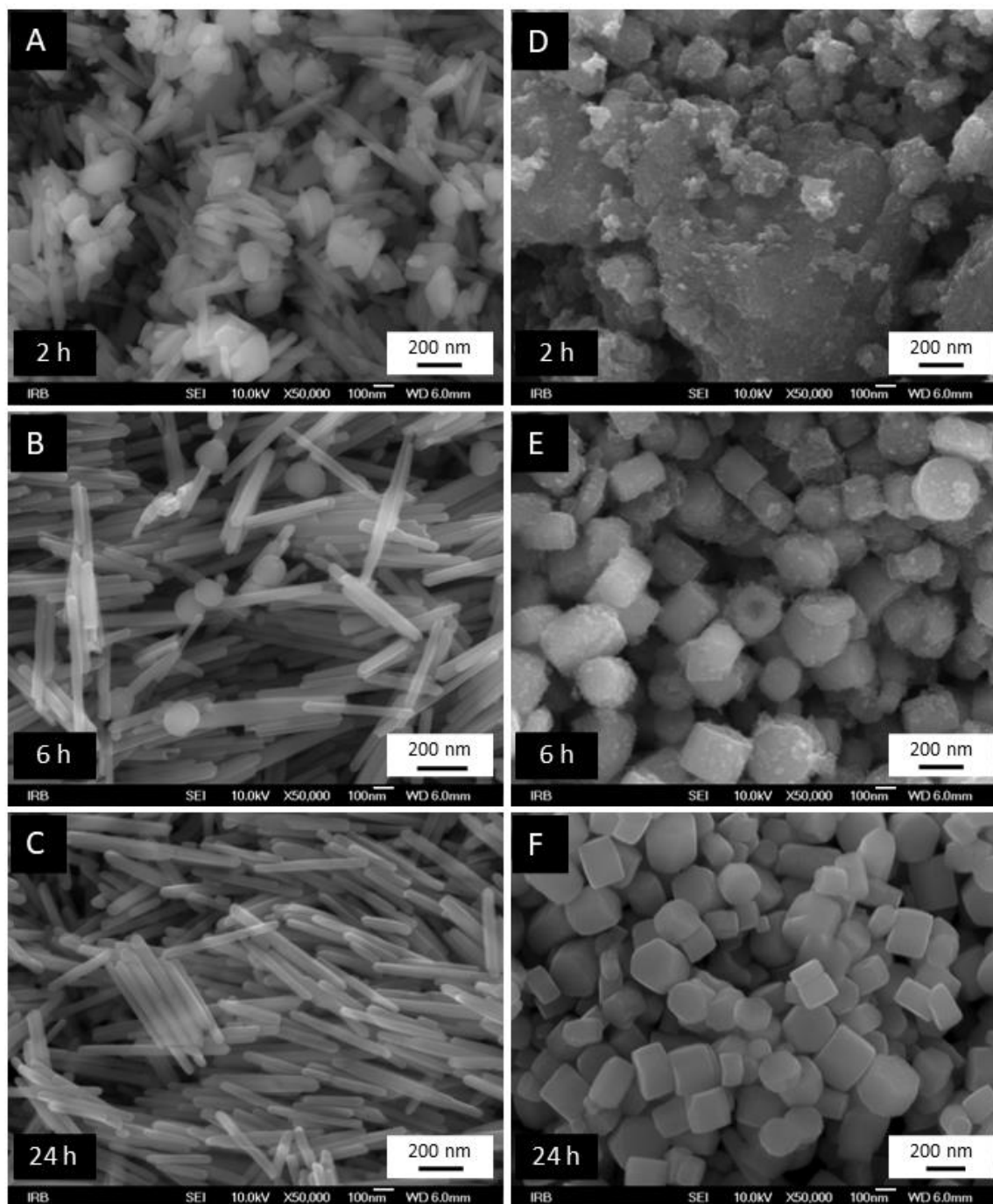
Praćenjem kinetike nastajanja hematita u prisutnosti 10 % iona Al^{3+} ustanovljene su promjene u mehanizmu nastajanja konačnog produkta (Slika 42). Ioni aluminija utječu na smanjenje topljivosti kinetički povoljnog dopiranog ferihidrita te je nastajanje dopiranog getita u ovom sustavu u potpunosti izostalo.



Slika 43. Lijevo: difraktogrami praha sintetiziranih uzoraka serije Al10 priređenih hidrotermalnim postupkom različitog trajanja. Desno: Mössbauerovi spektri ovih uzoraka snimljeni pri 20 °C (293 K).

Utjecaj aluminija na morfologiju čestica u sintetiziranim uzorcima može se vidjeti na FE-SEM slikama (Slika 44). U uzorku nastalom nakon 2 sat hidrotermalne obrade bez prisutnosti iona Al^{3+} (Slika 44 A) vidljive su čestice raznih oblika dominantne faze getita i štapići manje zastupljene faze hematita. Čestice getita nalaze se homogeno dispergirane u uzorku u obliku 0D poliedara slabije i bolje definiranih stranica/rubova. Produljenjem vremena

sinteze 0D čestice getita postupno postaju sve manje i slabije definiranih stranica, sve do potpunog otapanja/nestajanja. Istovremeno, čestice hematita postaju sve dulji štapići, no zadržavajući dimenziju debljine do 50 nm.



Slika 44. FE-SEM slike sintetiziranih uzoraka u sustavima A10 i A110 priređenih hidrotermalnim postupkom različitog trajanja; A A10-2, B A10-6, C A10-24, D A110-2, E A110-6 i F A110-24.

U uzorcima nastalim u prisutnosti iona Al^{3+} (Slika 44 D, E i F) prvo nastaju amorfne čestice ferihidrita koje se postupno transformiraju u heksagonske prizme hematita, bez nastajanja čestica getita kao međuprodukta. Kako su rezultati PXR D i Mössbauerove spektroskopije pokazali potpuno različit fazni sastav uzoraka nastalih u prisutnosti iona Al^{3+} u odnosu na uzorke nastale u sustavu bez ovih iona, tako se i na FE-SEM slikama morfologija dopiranih čestica hematita potpuno razlikuje od nanoštapića nedopiranog hematita.

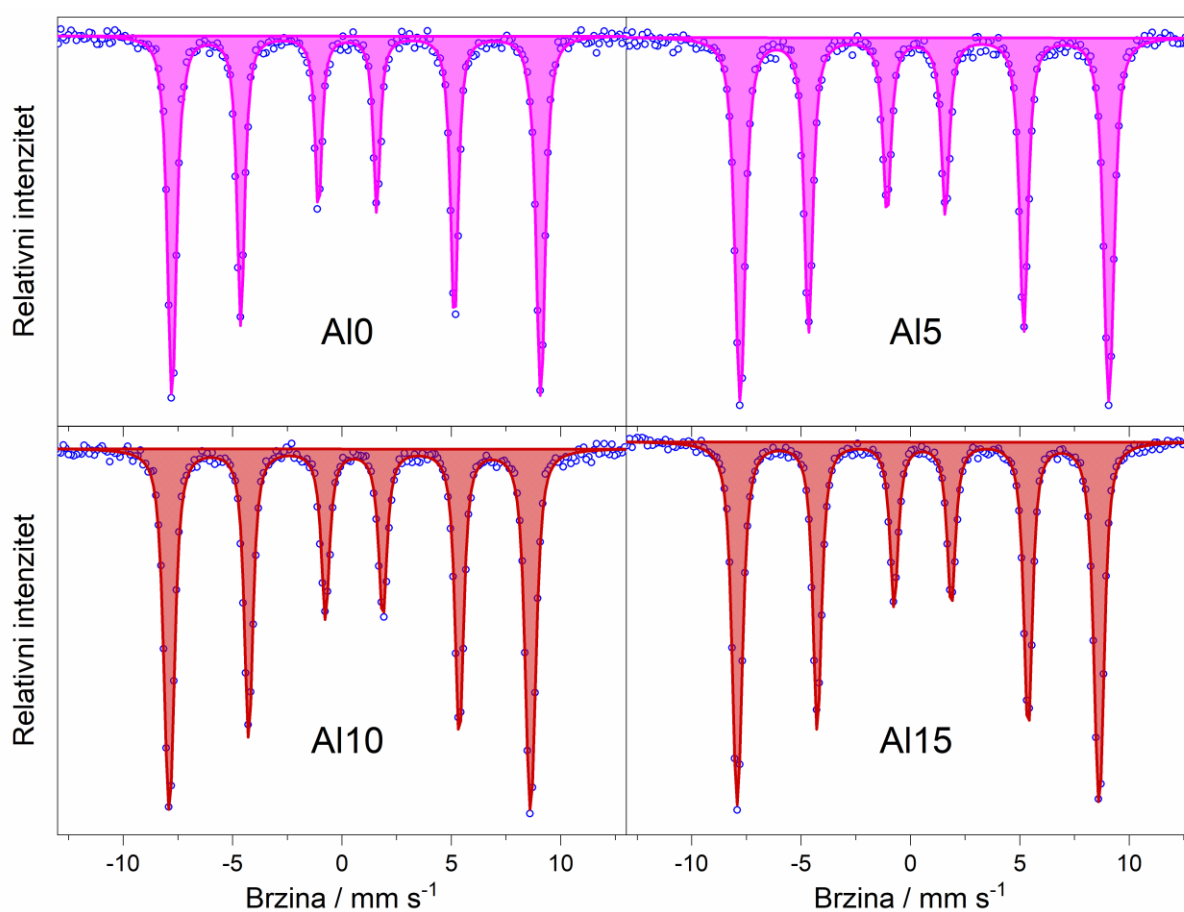
Na FE-SEM slici uzorka A110-2 dobivenog nakon 2 sata hidrotermalnog postupka nije moguće razlučiti morfologije dviju prisutnih faza. Dominantna faza pripada slabo kristalnim i vrlo malim česticama dopiranog ferihidrita. Nakon 6 sati hidrotermalne sinteze čestice dopiranog hematita kristalizirale su u obliku heksagonskih cilindara (prizmi) maksimalnog promjera ~ 500 nm. Homogeno rasprostranjene po svim vidljivim površinama cilindara nalaze se sitne sferične nakupine veličine nekoliko nm koje se prema Mössbauerovim parametrima mogu pripisati dopiranom ferihidritu. Na FE-SEM slici uzorka dobivenog nakon 24 sata hidrotermalne obrade više nema vidljivih tragova ferihidrita, što je u skladu s prethodno dobivenim podacima pomoću PXR D i Mössbauerove spektroskopije.

Za uzorke sintetizirane s različitim udjelima iona Al^{3+} i vremenom sinteze od 24 sata Mössbauerovi spektri snimani su pri dvije različite temperature, 293 i 85 K. Spektri snimljeni pri sobnoj temperaturi svih pet uzoraka usklađeni su korištenjem karakterističnog šesteta hematita slabo feromagnetskog spinskog uređenja. Zamjena magnetičnog iona Fe^{3+} (s 5 nesparenih elektrona) nemagnetičnim ionom Al^{3+} (sa svim sparenim elektronima – elektronska konfiguracija $1s^2 2s^2 2p^6$) utječe na smanjenje B_{hf} u hematitu. Trend smanjenja polja s porastom udjela iona Al^{3+} prati trend smanjenja volumena jedinične ćelije (Tablica 19). Mössbauerovi spektri snimani pri nižoj temperaturi (80 K) također su usklađeni korištenjem jednog šesteta (Slika 45). Spektri uzoraka A10 i A15 opisani su parametrima karakterističnim za antiferomagnetsko uređenje, dok su spektri uzoraka A110 i A115 opisani parametrima karakterističnim za slabo feromagnetsko uređenje hematita (Tablica 19). Supstitucija iona Fe^{3+} ionima Al^{3+} dovodi do smanjenja B_{hf} i snižavanja temperature Morinova prijelaza. Širenje spektralnih linija ukazuje na nastale defekte i nered u strukturi koji nastaje u neposrednoj blizini $\text{Fe}^{3+}/\text{Al}^{3+}$ centara.

Tablica 19. ^{57}Fe Mössbauerovi parametri izračunati usklađivanjem Mössbauerovih spektara sintetiziranih uzoraka nedopiranog i Al-dopiranog hematita snimljenih pri 293 i 80 K, gdje δ označava izomerni pomak izražen u mm s^{-1} , 2ε kvadrupolni pomak izražen u mm s^{-1} , Δ kvadrupolno razdvajanje izraženo u mm s^{-1} , B_{hf} označava hiperfino magnetsko polje u T, Γ predstavlja širinu spektralnih linija izraženu u mm s^{-1} i A površinu ispod pikova. Oznaka H odnosi se na $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Al-H na $\alpha\text{-(Fe,Al)}_2\text{O}_3$, G na $\alpha\text{-FeOOH}$, F na ferihidrit ($\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$), Al-F na dopirani ferihidrit dok se oznake WF (*weakly ferromagnetic*) i AF (*antiferromagnetic*), odnose na slabo feromagnetsko i antiferomagnetsko uređenje. Greške mjerenja: $\delta = \pm 0,01 \text{ mm s}^{-1}$, $2\varepsilon = \pm 0,01 \text{ mm s}^{-1}$, $\Delta = \pm 0,01 \text{ mm s}^{-1}$, $B_{\text{hf}} = \pm 0,2 \text{ T}$, Izomerni pomak dan je relativno u odnosu na $\alpha\text{-Fe}$.

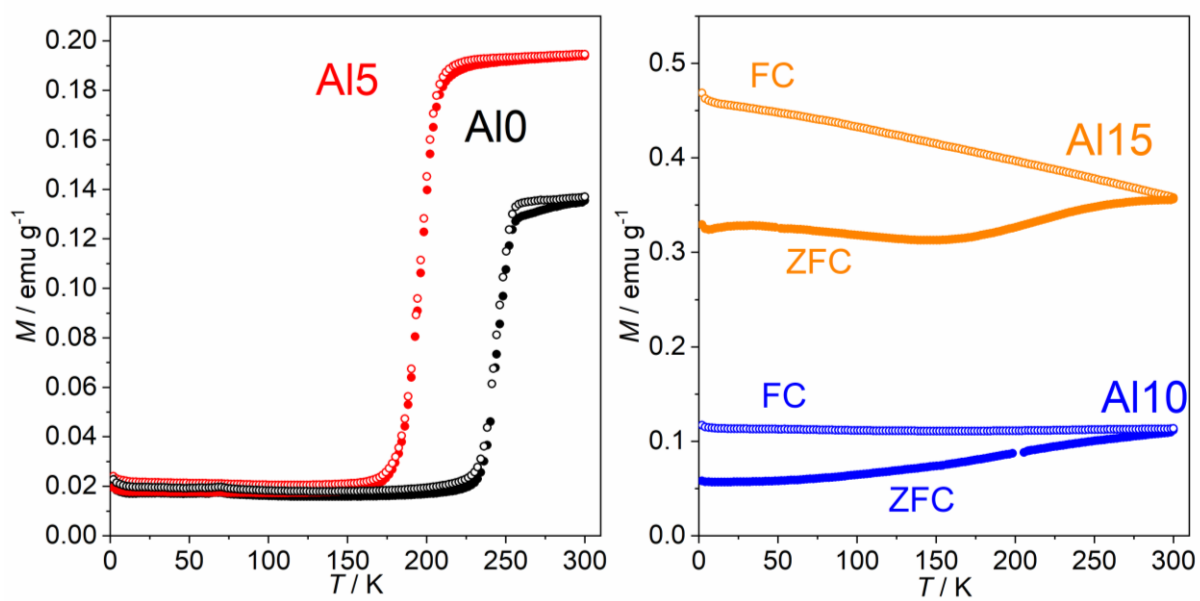
Uzorak	T_{snimanja} / K	Spektralna linija	δ / mm s^{-1}	2ε ili Δ /mm s^{-1}	$\langle B_{\text{hf}} \rangle$ / T	Γ / mm s^{-1}	A / %	Faza i oznaka u spektrima
Al0-1	293	D	0,35	0,75	-	0,49	88,4	F
	293	M	0,38	-0,28	35,9	0,21	11,6	G
Al0-2	293	M	0,37	-0,21	50,8	0,20	26	H
	293	M	0,38	-0,27	38,2	0,20	74	G
Al0-4	293	M	0,37	-0,21	51,2	0,23	96,5	H
	293	M	0,37	-0,28	37,9	0,26	3,5	G
Al0-6	293	M	0,37	-0,21	51,2	0,22	93,9	H
	293	M	0,37	-0,26	37,3	0,26	6,7	G
Al0-24	293	M	0,37	-0,22	51,0	0,21	100,0	H
Al10-1	293	D	0,37	0,29	-	0,29	94,6	Al-F
	293	M	0,37	-0,21	50,9	0,45	5,4	Al-H
Al10-2	293	D	0,33	0,65	-	0,54	83,7	Al-F
	293	M	0,36	-0,20	49,9	0,25	16,3	Al-H
Al10-4	293	M	0,38	-0,22	49,6	0,24	88,2	Al-H
	293	D	0,29	0,64	-	0,55	4,2	Al-F
	2963	M	0,38	-0,21	11,1	0,30	7,6	H
Al10-6	293	D	0,30	0,77	-	0,80	7,3	Al-F
	293	M	0,37	-0,21	50,1	0,24	92,7	Al-H
Al10-24	293	M	0,38	-0,21	50,5	0,22	100,0	Al-H
Al0	293	M	0,37	-0,22	51,0	0,22	100,0	H
Al5	293	M	0,37	-0,22	50,9	0,24	100,0	Al-H WF
Al10	293	M	0,38	-0,22	50,5	0,23	100,0	Al-H WF
Al15	293	M	0,37	-0,22	50,0	0,26	100,0	Al-H WF
Al20	293	M	0,37	-0,22	50,4	0,23	100,0	Al-H WF
Al0	80	M	0,46	0,40	52,4	0,34	100,0	H AF
Al5	80	M	0,45	0,38	52,4	0,39	100,0	Al-H AF
Al10	80	M	0,45	-0,19	51,4	0,39	100,0	Al-H WF
Al15	80	M	0,45	-0,21	51,5	0,41	100,0	Al-H WF

Snizavanje temperature Morinova prijelaza u uzorku Al-dopiranog hematita Al15 u odnosu na uzorak nedopiranog hematita Al0 jasno se vidi na krivuljama ZFC i FC (Slika 46, lijevo). Svi uzorci snimani su u temperaturnom području od 2 do 300 K u prisutnosti vanjskog magnetskog polja od 1000 Oe. Skok u magnetizaciji s porastom temperature u ZFC i FC krivuljama uzoraka Al0 i Al15 ukazuje na Morinov prijelaz – za uzorak Al0 ovaj prijelaz nalazi se na 243 K, a za uzorak Al15 na 198 K.



Slika 45. Mössbauerovi spektri sintetiziranih uzoraka nedopiranog i ionima Al^{3+} dopiranog hematita snimljeni pri niskoj temperaturi (temperatura tekućeg dušika).

Izostanak ovakvog skoka magnetizacije na ZFC i FC krivuljama uzoraka Al10 i Al15 slaže se sa snimljenim Mössbauerovim spektrima ovih uzoraka te dodatno pokazuje izostanak Morinova prijelaza i u području od 2 do 85 K. Veće vrijednosti magnetizacije za uzorke Al10 i Al15 u cijelom temperaturnom području uzrokovane su nekompenziranim magnetskim spinovima iona Fe^{3+} koji nastaju zbog supstitucije dijela iona Fe^{3+} ionima Al^{3+} .



Slika 46. Krivulje ZFC i FC uzoraka nedopiranog i dopiranog ionima Al^{3+} hematita snimljenih u temperaturnom rasponu od 2 do 300 K uz vanjsko magnetsko polje od 1000 Oe. Krivulje ZFC označene su simbolima ●, a krivulje FC simbolima ○.

§ 5. RASPRAVA

Sintetizirane su izdužene (1D) nanočestice (nanoštapići) nedopiranog hematita i hematita dopiranog različitim kationima metala korištenjem dviju metoda: indirektna hidrotermalna sinteza – žarenje hidrotermalno sintetiziranih 1D nanočestica getita (α -FeOOH) i direktna hidrotermalna sinteza korištenjem željezovog(III) klorida i propan-1,2-diamina koji ima ulogu slabe lužine i didentantnog liganda.⁶ Čestice prekursora getita pripremljene su na tri različita načina hidrotermalnom sintezom pri visokom pH korištenjem:

- (a) željezovog(III) nitrata i tetrametilamonijeva hidroksida (TMAH),¹¹⁶
- (b) željezovog(III) nitrata i tetraetilamonijeva hidroksida (TEAOH),¹¹⁷
- (c) željezovog(III) kolin citrata i natrijeva hidroksida (NaOH).¹¹⁵

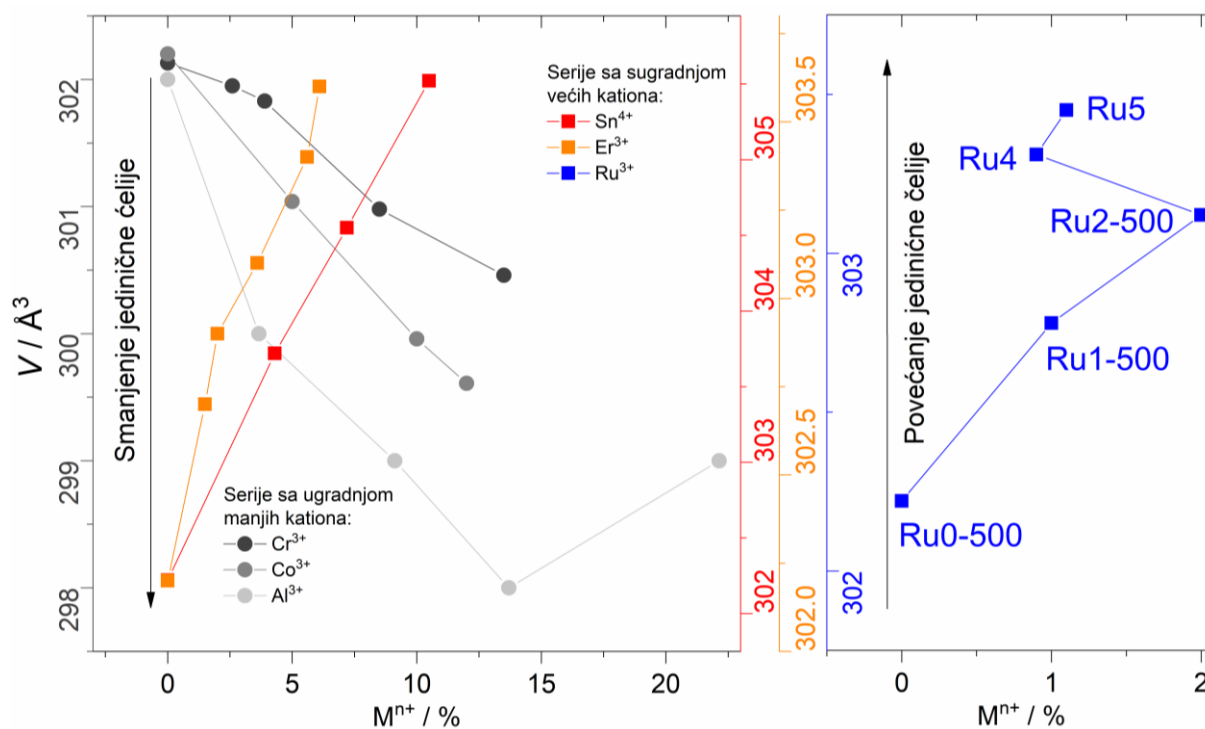
Svaki metalni kation ostavio je svoj specifičan trag ugradnjom u kristalnu strukturu hematita te ovisno o količini i vrsti metalnog dopanda vidljive su promjene u kemijsko-fizikalnim svojstvima.

Konačni produkt termičkog zagrijavanja (žarenja) bilo kojeg željezovog oksida u zraku uvijek je hematit.¹ Kod fazne transformacije getita u hematit dolazi do zamjene hidroksiokso mostova mostovima koji sadrže samo kisik te također dolazi do stvaranja oktaedara FeO₆ koji dijele stranicu, što cjelokupnu strukturu hematita čini gušćom. Anionski kostur ostaje isti, dok su željezovi atomi podvrgnuti promjeni kako bi zauzeli 2/3 nastalih oktaedarskih šupljina u odnosu na 1/2 šupljina koje su popunjene kod getita. Žarenjem kristalinih čestica getita morfologija ostaje očuvana, uz nastanak mikropora (primarno na površini čestica) zbog otpuštanja vode. Ovisno o temperaturi i brzini zagrijavanja, veličina pora može varirati. Broj i veličina nastalih pora na površini uzorka utječu na veličinu njegove specifične površine. Kompetitivni proces, koji se javlja pri višim temperaturama je sintetiranje, koji kao posljedicu ima suprotan efekt – smanjenje specifične površine. Ako uzorak nije homogen s obzirom na veličinu čestica ta se dva procesa mogu odvijati istovremeno, što utječe na promjenu specifične površine uzorka prilikom žarenja.

5.1. Utjecaj različitih kationa na strukturu i morfologiju

Za seriju spojeva nastalih utjecajem iona kroma vrijedi da maksimalna ugradnja od 8,5 % dovodi do kristalizacije jednofaznog sustava prekursora α -(Cr,Fe)OOH s neuniformnom morfologijom čestica. Uniformne izdužene nanočestice α -(Cr,Fe)OOH nastaju do 3,9 %. Žarenjem prekursora svih uzoraka nastaje jednofazni dopirani sustav Cr-hematit, α -(Cr,Fe)₂O₃, kod kojeg je potvrđen nešto veći maksimalni udio Cr³⁺ u iznosu od 13,5 %. Pokušaj sinteze s više od 20 % Cr³⁺ iona (uzorak Cr30-500) dovodi do potpunog narušavanja izdužene 1D morfologije. Ugradnjom iona Cr³⁺ dolazi do neproporcionalnog smanjenja parametara jedinične ćelije *a* i *c*. Za uzorak Cr20-500 s 13,5 % Cr³⁺ izmjereno je smanjenje parametra *a* od 0,13 %, dok se parametar *c* smanjio za 0,29 %, u usporedbi s parametrima nedopiranog uzorka Cr0-500. Ovakvo asimetrično smanjenje ove dvije vrijednosti ukazuje na dodatni nered u kristalnoj strukturi hematita koji se unosi zamjenom iona Fe³⁺ s ionima Cr³⁺.^{124,125} Neposredna udaljenost ova dva iona utječe na magnetske interakcije između njih te onemogućuju rotaciju magnetskih spinova iona Fe³⁺. Najveća ugradnja iona Co³⁺ zabilježena je u iznosu od 12 %, ioni Sn⁴⁺ ugrađeni su do najviše 10,5 %, ioni Ru³⁺ ugradili su se do najviše 2 % dok je prisutnost iona Er³⁺ rezultirala nastajanjem hematita kao jedine kristalne faze do udjela od 6,1 %. Pri većim molarnim udjelima ovih kationa nastaje neka vrsta nečistoće, najčešće u obliku oksida i/ili hidroksida dopiranog metala (Slika 36).

Promjena morfologije pod utjecajem iona Cr³⁺ utječe na intenzitete difrakcijskih linija (104) i (110). Kod uzorka Cr0-500 intenzivnija je linija (104), dok je kod uzorka Cr20-500 najintenzivnija linija (110) (Slika 11). Nedopirani uzorak hematita sastoji se od vrlo tankih i izduženih nanoletvica (Slika 12), što je ostavilo traga na difraktogramu gdje je vidljiva preferirana orijentacija čestica. Dopiranje ionima Cr³⁺ utječe na morfologiju hematita, čestice postaju kraće i deblje, pa je efekt preferirane orijentacije manji. Jači intenzitet difrakcijske linije (110) može se povezati i s neredom nastalim u strukturi zbog ugradnje iona Cr³⁺, što se vidi iz većeg smanjenja duljine brida *c* jedinične ćelije u odnosu na duljinu bridova *a* i *b*. Nastanak većih čestica pod utjecajem iona Cr³⁺ popraćen je i promjenom specifične površine uzorka koja se s 24,1 m² g⁻¹ za nedopirani uzorak smanjuje na 8,6 m² g⁻¹ za uzorak s najvećom koncentracijom iona Cr³⁺.



Slika 47. Promjena volumena jedinične ćelije $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ uslijed dopiranja različitim metalnim kationima.

Kationi koji imaju veći efektivni ionski radijus od visokospinskog iona Fe^{3+} (64,5 pm), a to su Sn^{4+} (69,0 pm), Ru^{3+} (68,0 pm) i Er^{3+} (89,0 pm), utječu na povećanje jedinične ćelije $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, dok kationi koji imaju manji efektivni ionski radijus, Cr^{3+} (61,5 pm), Co^{3+} (54,5 pm) i Al^{3+} (53,5 pm), smanjuju volumen jedinične ćelije (Slika 47).⁶⁷

Smanjenje jedinične ćelije kod uzoraka hematita dopiranog ionima Co^{3+} prati skoro pa savršeni linearni trend te je vrlo mala vjerojatnost da u strukturu ulazi Co^{3+} visokospinskog stanja s efektivnim ionskim radijusom od 61,0 pm. U prilog tome idu mnoga istraživanja koja su pokazala kako sličan utjecaj na volumen ima ugradnja Al^{3+} , čiji efektivni ionski radijus iznosi 53,5 pm, što je svakako bliže Co^{3+} u niskospinskom (54,5 pm) nego u visokospinskom stanju (61,0 pm). U ovom radu također je vidljiv linearan pad volumena ćelije prilikom dopiranja ionima Al^{3+} , sve do nastajanja druge kristalne faze.^{37,68}

Osim promjene intenziteta difrakcijskih linija dopiranje hematita metalnim kationima utječe i na proširenje određenih linija. Različita širina difrakcijskih linija posljedica je istovremenog dopiranja, fazne transformacije $\alpha\text{-FeOOH}$ u $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ i promjene morfologije kao što je to u ovom radu bio slučaj dopiranjem ionima Sn^{4+} , Ru^{3+} , Co^{3+} i Er^{3+} . Konkretno, dopiranje ionima Sn^{4+} nije imalo velik utjecaj na širinu oštih difrakcijskih linija hematita (110), (113) i (300) (Slika 24) jer ovim linijama pridonosi raspršenje na anionskom kosturu kristalne rešetke, dok

su linije (012), (104), (024), (018) i (214) posljedica raspršenja na kationima. Sustavnom zamjenom i povećanjem udjela ugrađenih iona Sn^{4+} unosi se nered u mrežu kationa, što uzrokuje proširenje difrakcijskih linija koje nastaju raspršenjem rendgenskog zračenja na kationima.^{1,126} Kod ugradnje iona Ru^{3+} i Co^{3+} širenje gotovo svih difrakcijskih linija pripisujemo, osim strukturnom neredu nastalom dopiranjem metalnim kationima, i promjeni morfologije iz debljih nanoštapića u nanoigličastu morfologiju.¹²⁷ Kod ugradnje iona Er^{3+} posljedica širenja difrakcijskih određenih linija izraženija je do uzorka Er3-400, isto kao i povećanje volumena jedinične ćelije i smanjenje B_{hf} koji su direktna posljedica supstitucije iona Fe^{3+} s ionima Er^{3+} .

Specifična promjena morfologije uočljiva je na seriji uzoraka dopiranim ionima Ru^{3+} . Pri udjelu Ru^{3+} manjem od 3 nastaje getit kao jedina kristalna faza, dok pri većim udjelima od 4 i 5 % Ru^{3+} iona nastaju nanocilindri koji su se sastoje od samoudruženih vrlo malih sferičnih čestica hematita. S obzirom da je kod ove serije zabilježen nelinearan rast volumena jedinične ćelije hematita, a prema elementnoj kemijskoj analizi udio Ru^{3+} ne prelazi ~ 2 %, čak ni kod uzoraka s 4 i 5 % dodanih Ru^{3+} , širenje jedinične ćelije pripisuje se uvjetima sinteze. Veća jedinična ćelija zabilježena je kod uzoraka hematita koji su priređeni hidrotermalnom sintezom (Ru4 i Ru5) u usporedbi s uzorcima hematita koji su dobiveni žarenjem pri visokoj temperaturi (Ru0-500, Ru1-500 i Ru2-500). Prema literaturi, ova pojava može se također objasniti strukturnim neredom, no ne kationa nego hidroksidnih grupa koje zaostaju tijekom hidrotermalne sinteze.^{37,38} Prema tome, veća jedinična ćelija hidrotermalno dobivenih uzoraka Ru4 i Ru5 u odnosu na uzorke dobivene žarenjem Ru0-500, Ru1-500 i Ru2-500 nije nužno veća zbog ugradnje iona Ru^{3+} , iako je trend rasta vidljiv među žarenim i hidrotermalno dobivenim uzorcima. Posebna morfologija čestica hematita uzoraka Ru4 i Ru5 može se poistovjetiti s oblikom valjka/cilindra. Dimenzija im varira od 200 nm do 0,5 μm , ali se svi sastoje od samoudruženih malih sferičnih čestica promjera 10 do 30 nm. Ovakva morfologija nije uobičajena za $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, niti je nastajanje valjkastih čestica zabilježeno utjecajem nekog drugog kationa i/ili aditiva te se može smatrati jedinstvenim doprinosom ovoga rada. Igličasta morfologija u ovom radu uočena je utjecajem iona Co^{3+} i Ru^{3+} . Utjecaj Sn^{4+} može se usporediti s utjecajem Cd^{2+} i Cu^{2+} gdje nastaju kockice i romboedri. Heksagonske piramide zabilježene su pod utjecajem Pd^{2+} , Rh^{3+} i Ir^{3+} .^{50,61,128-131} Utjecaj aluminija literaturno je poznat da usmjerava rast čestica hematita prema plosnatim diskovima, dok je u ovom radu pod utjecajem Al^{3+} u

iznosu od 20 % utjecao na stvaranje šupljina u nastalim diskovima te konačna morfologija uzorka Al₂O₃ može se opisati oblikom matice.⁶⁰

Kombinacijom metoda karakterizacije (PXRD i Mössbauerovom spektroskopijom) ispitan je utjecaj iona Ru³⁺ i Al³⁺ na mehanizam nastajanja α -FeOOH i α -Fe₂O₃ (getita i hematita) iz ferihidrita. Mehanizam nastajanja α -FeOOH iz ferihidrita uključuje otapanje i kristalizaciju, dok se mehanizam nastajanja α -Fe₂O₃ sastoji od agregacije, dehidroksilacije i reorganizacije. Prema tome, prisutnost dopirajućih metalnih kationa na početku sintetskog puta utječe na kemijsko-fizikalna svojstva ferihidrita smanjujući mu konstantu topljivosti. Smanjenje topljivosti dopiranog ferihidrita utječe na povoljno nastajanje dopiranog α -Fe₂O₃ u odnosu na dopirani α -FeOOH. Ovakav utjecaj na ova dva kompetitivna mehanizma nastajanja zabilježen je i kod drugih kationa poput Cu²⁺, Cd²⁺, Pd²⁺, Rh³⁺ i Ir³⁺.^{50,60,61,122,130,132}

5.2. Utjecaj različitih kationa na magnetska svojstva

Zamjena iona Fe³⁺ u strukturi hematita drugim metalnim kationima različitih elektronskih konfiguracija u odnosu na Fe³⁺ neizbježno utječe na svojstva α -Fe₂O₃. Smanjenje hiperfinog magnetskog polja, povećanje širina spektralnih linija, promjene vrijednosti kvadrupolnog pomaka i temperatura Morinova prijelaza ovise o vrsti i molarnom udjelu dopirajućih različitih kationa. Kod serija uzoraka hematita dopiranog ionima Cr³⁺, Co³⁺, Sn⁴⁺ i Al³⁺ možemo uočiti slične efekte. Do smanjenja hiperfinog magnetskog polja dolazi kod navedenih kationa jer ne posjeduju nesparene elektrone (nemagnetični ioni Al³⁺ i Sn⁴⁺ s u potpunosti popunjenom *d* ljuskom, ioni Co³⁺ u niskospinskom stanju sa svim sparenim elektronima) ili posjeduju manji broj nesparenih elektrona (3 nesparena elektrona u slučaju visokospinskog iona Cr³⁺) u odnosu na 5 nesparenih koje ima Fe³⁺ u visokospinskom stanju. Širina spektralnih linija u Mössbauerovim spektrima sustavno raste s povećanjem udjela dopiranog kationa. Ugradnjom stranih kationa u kristalnu strukturu hematita dolazi do kristalizacije stabilne, ali defektne strukture dopiranog hematita. Morinov prijelaz, prelazak iz antiferomagnetskog u slabo feromagnetsko uređenje hematita, određen je pri ~ 260 K za dobro kristalni (eng. *bulk*) hematit. Temperatura Morinovog prijelaza (T_M) povezana je sa stupnjem kristalnosti, veličinom i oblikom čestica i dopiranjem.^{63,133,134} Smanjenje T_M u ovom radu zabilježeno je kod uzoraka hematita dopiranih ionima Al³⁺, Cr³⁺, Co³⁺, Er³⁺ i Sn⁴⁺, dok je povećanje T_M zabilježeno kod hematita dopiranog ionima Ru³⁺. Ugradnja stranih metalnih kationa lokalni je utjecaj na centre nukleacije druge magnetske faze. Promjena magnetskog uređenja praćena je promjenom

kvadrupolnog pomaka i hiperfinog magnetskog polja.^{16,135} S obzirom da tijekom Morinova prijelaza dolazi do zakretanja magnetskih spinova iz okomitog u paralelni položaj u odnosu na kristalografsku os c , najosjetljiviji parametar jest kvadrupolni pomak. Prema jednadžbi 22, promijenom kuta koji zatvara os c (smjer polja električnog gradijenta) i hiperfinog magnetskog polja iona Fe^{3+} mijenja se vrijednost 2ε od $-0,21 \text{ mm s}^{-1}$ kad se magnetski spinovi nalaze okomito (slabo feromagnetsko uređenje), do $+0,42 \text{ mm s}^{-1}$ kad se nalaze paralelno osi c , u dvije međusobno antiparalelne magnetske rešetke (antiferomagnetsko uređenje).

Utjecaj rutenija na magnetsko uređenje hematita može se opisati kao sekundarni utjecaj. Primarni utjecaj je na kristalnost pojedinog uzorka, koja onda utječe na magnetska svojstva. Uzorak Ru-getita s istim udjelom iona Ru^{3+} , Ru1 žaren je na dvije različite temperature, 300 i 500 °C. Uzorak žaren na nižoj temperaturi Ru1-300 sadrži hematit koji se nalazi u slabo feromagnetskom uređenju pri sobnoj temperaturi (293 K), dok žarenjem na višoj temperaturi (500 °C) dolazi do zakretanja magnetskih spinova paralelno s osi c te uzorak hematita s istim udjelom iona Ru^{3+} tada postaje antiferomagnetičan (Slika D9). Iz toga se može zaključiti da na zakretanje magnetskih spinova ne utječe samo udio ugrađenih iona Ru^{3+} već i kristalna uređenost sustava.

Serijski hidrotermalno sintetizirani uzorci Er-dopiranog getita (Tablica 7) žarena je pri 400 °C, što je ostavilo trag na magnetsko uređenje dobivenih uzoraka Er-dopiranog hematita. Usporedbom podataka dobivenih usklađivanjem Mössbauerovih spektara snimljenih pri tri različite temperature može se zaključiti da se povećanjem udjela iona Er^{3+} postupno unosi sve veći nered u strukturu, što uzrokuje nastajanje većeg udjela defektne strukture i usmjeravanja magnetskih spinova u položaj između smjera kod antiferomagnetskog uređenja (smjer osi c) i smjera kod slabo feromagnetskog uređenja (okomito na os c). Magnetski spinovi malog dijela svakog pojedinog uzorka ostaju zakočeni negdje između slabog feromagnetskog i antiferomagnetskog uređenja i pri temperaturi od 6 K. Za svaki sintetizirani uzorak može se pretpostaviti da se sastoji od više različitih dijelova tj. različitog stupnja kristalnosti, odnosno dobro kristalnog hematita (DKH) kojemu je temperatura Morinova prijelaza oko 260 K te slabije kristalnog hematita (SKH) gdje se ioni Fe^{3+} nalaze u neposrednoj blizini iona Er^{3+} te mu je temperatura Morinova prijelaza negdje između 260 i 80 K. Slabo (loše) kristalni hematit (LKH) s temperaturom Morinova prijelaza ispod 6 K posljedica je iona Fe^{3+} koji se nalaze blizu površine uzorka i/ili defekata u strukturi nastaloj zbog niske temperature žarenja od 400 °C. Zbog jakog doprinosa iona Er^{3+} ukupnom magnetskom momentu ($9,58 \mu_B$ u odnosu na

5,92 μ_B Fe³⁺) ovu teoriju nije bilo moguće potvrditi praćenjem promjene magnetizacije u temperaturnom rasponu. Nekompenzirani ioni pri niskim temperaturama povećavaju magnetizaciju puno više nego što na promjene magnetizacije utječe promjena magnetskog uređenja dijela uzorka.

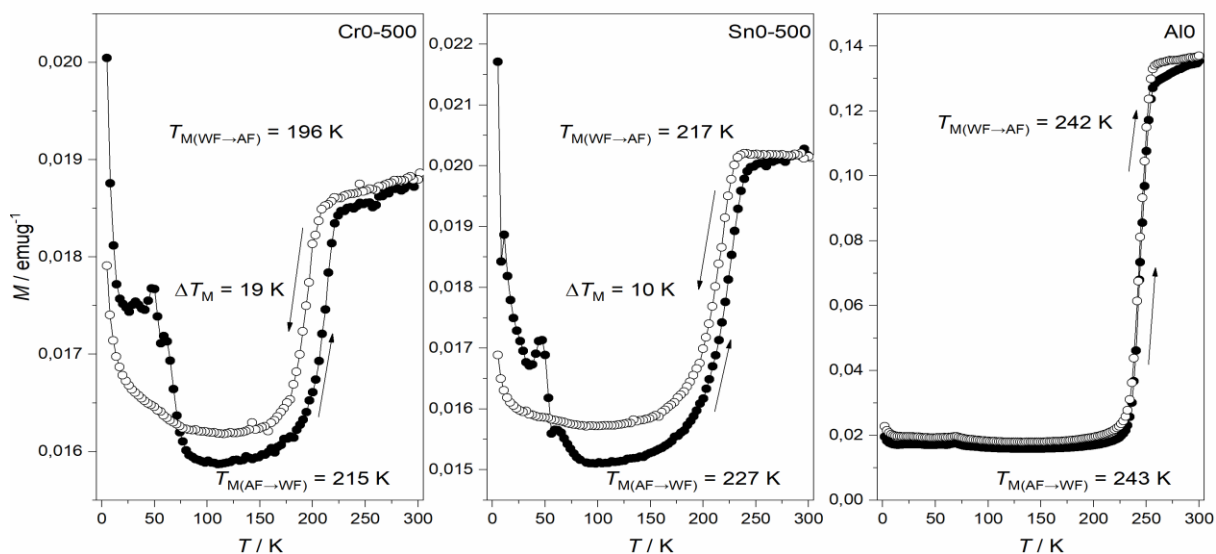
Tablica 20. Izračunate vrijednosti udjela različitih kristalnosti uzoraka hematita dopiranog ionima Er³⁺. LKH označava loše kristalan hematit koji odgovara površini seksteta označenih s WF** u Mössbauerovim spektrima snimljenim pri 6 K, SKH označava slabije kristalni hematit koji se dobije razlikom vrijednosti WF*-WF** iz Mössbauerovih spektra snimljenih pri 80 i 6 K te DKH označava dobro kristalni hematit, Tablica 18.

Uzorak	LKH / %	SKH / %	DKH / %
Er0-400	10	9	81
Er1-400	10	59	31
Er2-400	10	74	16
Er3-400	10	90	0
Er7-400	10	90	0

Mössbauerovi spektri snimljeni pri 6 K sadrže oko 10 % doprinosa seksteta slabo kristalnog hematita za sve uzorke neovisno o molarnom udjelu Er³⁺, tako da se ovaj udio WF** može se prozvati slabo kristalnom fazom (LKH) prisutnom u svim sintetiziranim uzorcima. Prema spektrima snimljenim pri 80 K možemo izračunati udio slabije kristalne faze (SKH) oduzimanjem relativne površine WF*-WF**. Ostatak do 100 % može se pripisati dobro kristalnom hematitu. Ovakva interpretacija ide u prilog i promjeni parametara jedinične ćelije, gdje se može uočiti promjena u trendu rasta do i nakon 3 % i promjeni širine difrakcijskih linija.

Nadalje, magnetsko uređenje hematita pri određenim temperaturama možemo odrediti Mössbauerovom spektroskopijom prema karakterističnim parametrima, no za određivanje točne temperature magnetskih prijelaza potrebna je tehnika koja omogućava precizno određivanje malih promjena magnetizacije s promjenom temperature. Točan iznos temperature Morinova prijelaza u uzorcima hematita može se odrediti pomoću SQUID magnetometra snimanjem krivulja ZFC i FC temperature ovisnosti magnetizacije. Valja naglasiti da se krivulja ZFC isključivo mjeri tijekom zagrijavanja, dok se krivulja FC može mjeriti i tijekom zagrijavanja i tijekom hlađenja, što je važno navesti u opisima mjerenja. Temperatura Morinova prijelaza vrlo je osjetljiva na razne faktore, od fizikalnih svojstava sintetiziranog uzorka kao što su oblik, veličina, kristalnost čestica preko kemijskog sastava dopiranih čestica hematita do vanjskog magnetskog polja. T_M linearno opada s porastom H .¹³⁶ Kod dobro kristalnog sustava,

gdje je omjer volumena čestica i površine mali, krivulje ZFC i FC se preklapaju i vrijedi da je temperatura Morinova prijelaza ~ 260 K (Slika 3). Kod uzoraka slabije kristalnosti i nanočestica dolazi do pojave temperaturne histereze i snižavanja T_M . Prema Luni i suradnicima, mehanizam prelaska iz AF u WF stanje tijekom zagrijavanja ne započinje na istom mjestu kao i suprotni proces koji se odvija tijekom hlađenja, prelazak iz WF u AF stanje.¹³⁶ Kad je uzorak ohlađen na početnu temperaturu te prolazi kroz proces zagrijavanja, zakretanje spinova započinje iz vanjskih slojeva čestica gdje nekompensirani spinovi pružaju otpor, ali su ujedno i centri nukleacije magnetskog prijelaza (heterogena nukleacija) i novonastala faza WF stanja se širi prema središtu. Suprotno tome, nastajanje AF tijekom hlađenja započinje u središtu čestica gdje nema nekompensiranih spinova (homogena nukleacija) i širi se prema vanjskim slojevima. Nestajanje temperaturne histereze za dobro kristalne veće čestice posljedica je manjeg omjera aktivne površine i volumena čestica. Usporedbom krivulja ZFC i FC tri različita referentna sustava u ovom radu, CrO-500, SnO-500 i AlO, zabilježen je trend opadanja T_M proporcionalno sa smanjivanjem veličine čestica.



Slika 48. Usporedba različitih referentnih sustava i njihovih krivulja ZFC i FC.

Također, što su čestice manje, uočena je pojava šire temperaturne histereze, dok na krivuljama uzorka AlO izgleda da nema temperaturne histereze, no obje krivulje (ZFC i FC) za ovaj uzorak snimljene su tijekom zagrijavanja pa rezultati nisu usporedivi s druga dva referentna sustava.

Za dopirane sustave temperatura Morinova prijelaza određena je iz krivulje ZFC snimljenih tijekom zagrijavanja, ako nije naglašeno drugačije. Utjecaj Al^{3+} od 5 % snižava Morinov

prijelaz za 45 K sa 243 K na 198 K, dok na krivuljama uzorka Al10 nema vidljivog skoka što je u skladu s Mössbauerovim spektrima snimljenim pri niskoj temperaturi. Za dopiranje hematita ionima Cr^{3+} i Sn^{4+} ustanovljeno je da već pri 5 % dopiranog metala dolazi do kompletne supresije te magnetski spinovi Fe^{3+} ostaju zakočeni u slabo feromagnetskom položaju u cijelom temperaturnom području.

Serijski uzorci hematita dopiranog ionima Co^{3+} također pokazuju promjenu u magnetskom uređenju prilikom sustavnog povećanja dopiranja. Magnetska histereza snimljena je za sve uzorke pri 5 i 300 K u magnetskom polju raspona od -50 do 50 kOe. Histereza za Co0-500 snimljena pri 5 K tipična je krivulja za antiferomagnetsko uređenje. Prisutna vrlo mala petlja (niske vrijednosti M_r i H_C) posljedica je prisutnosti male količine nekompensiranih magnetskih spinova, što za čestite nano veličine dobivene žarenjem nije neuobičajeno i provlači se kroz cijeli ovaj rad. Isti uzorak snimljen pri 300 K pokazuje veće vrijednosti remanentne magnetizacije (M_r) i koercitivnosti (H_C) što je tipično za slabo feromagnetsko uređenje. Ovaj rezultat potvrdili su i Mössbauerovi spektri snimani pri dvije različite temperature, ispod i iznad T_M . Oba parametra snimljenih $M(H)$ histereza (M_r i H_C) rastu s povećanjem količine dopiranog Co^{3+} , što se može objasniti zamjenom sve veće količine iona Fe^{3+} dopandom. Remanentna magnetizacija raste zbog dopiranja jer dolazi do smanjenja kristalčnosti sustava te je broj nekompensiranih iona Fe^{3+} , koji se mogu naći na površini čestica i/ili u neposrednoj blizini nemagnetičnih iona Co^{3+} , sve veći. Vrijednosti H_C također rastu pod utjecajem dopiranja zbog sve veće anizotropije oblika čestica. Izdužena morfologija pokazala se kao jedan od glavnih uzročnika magnetske anizotropije čestica maghemita koje imaju primjenu u industriji magnetskih traka.¹³⁷ Dopiranje Co^{3+} čestica maghemita imalo je isti utjecaj na povećanje vrijednosti H_C .^{138,139} Pojava manje petlje na histerezama snimljenim pri 300 K u odnosu na one snimljene pri 5 K ukazuje na relativno male kristalite što je u skladu s literaturom.⁷⁷ Ma i suradnici su na svojim uzorcima hematita dopiranog ionima kobalta također uočili smanjenje M_r s povišenjem temperature snimanja, no uočeno je i povećanje H_C što je opravdano nastajanjem magnetičnog CoFe_2O_4 kao neželjenog nusprodukta.

Utjecaj iona Ru^{3+} na sintezu i svojstva dopiranih čestica hematita svakako je specifičan. Literaturno je poznato da određena skupina ($\text{Ir}^{3+,4+}$, Rh^{3+} i Eu^{3+}) podiže vrijednosti T_M , no sustavno praćenje promjene T_M s povećavanjem malih udjela iona Ru^{3+} u hematitu po prvi je put odrađeno u ovom radu. Iz krivulja ZFC i FC uzoraka Ru-hematita (Slika 35) određene su obje vrijednosti T_M (prilikom hlađenja i grijanja) i njihove razlike (Tablica 21).

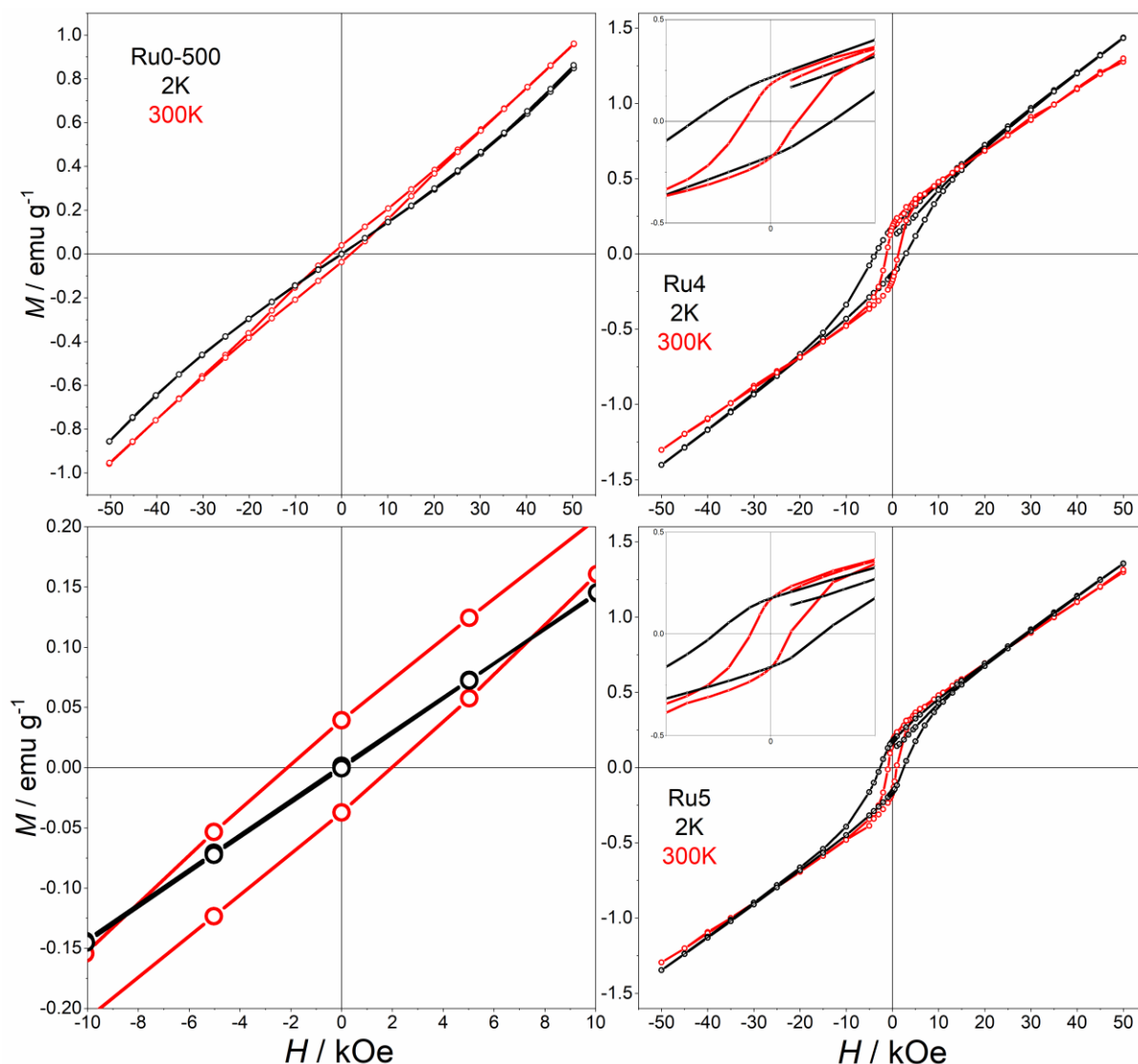
Tablica 21. Temperature Morinova prijelaza dobivene prvom derivacijom krivulja ZFC i FC uzoraka Ru0-500 do Ru0.3-500. $\Delta T_M = T_{M(AF \rightarrow WF)} - T_{M(WF \rightarrow AF)}$.

Uzorak	T_M (AF→WF)/K	T_M (WF→AF)/K	ΔT_M /K
Ru0-500	250	250	0
Ru0.05-500	294	258	36
Ru0.1-500	310	288	20
Ru0.2-500	328	236	2
Ru0.3-500	340	340	0

Najveća temperaturna histereza vidljiva je među krivuljama ZFC i FC uzorka Ru0.05-500 koji ima najmanji udio dopiranih iona. S obzirom na nisku koncentraciju dopanda možemo pretpostaviti da se ugrađuje u vanjske slojeve čestica. Isto vrijedi i za uzorak Ru0.10-500. Tako mala koncentracija dopanda nije dovoljna za blokiranje većeg dijela magnetskih spinova željeza pa na Mössbauerovom spektru dolazi do pojave samo jednog seksteta s odstupanjem u parametrima kvadrupolnog pomaka i širine linije. Kvadrupolni pomak nešto je manje negativan ($-0,18 \text{ mm s}^{-1}$ u odnosu na literaturnu vrijednost od $-0,20 \text{ mm s}^{-1}$) što daje naslutiti da dolazi do malog zakretanja magnetskih spinova iona Fe^{3+} , a povećanje Γ sa $0,26 \text{ mm s}^{-1}$ na $0,33 \text{ mm s}^{-1}$ ukazuje na ugradnju Ru^{3+} i stvaranje nereda u kristalnoj strukturi $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Međutim, $0,20 \%$ Ru^{3+} ugrađuje se homogenije kroz čestice smanjujući temperaturnu histerezu, no zbog prisutnosti veće količine dopiranih kationa i jačeg utjecaja na katione Fe^{3+} , Mössbauerov spektar opisan je s dva seksteta prijelaznog stanja. Veći udio površine opisan je sekstetom prijelaznog stanja čiji su parametri bliži parametrima AF uređenja, dok drugi sekstet s nešto manjom površinom predstavlja dio uzorka čiji se magnetski spinovi pri 293 K nalaze bliže okomitom položaju u odnosu na kristalografsku os c (WF uređenje). Osim pomaka prema višim temperaturama Morinova prijelaza, iz krivulja ZFC i FC vidljivo je sustavno smanjenje ukupne magnetizacije kroz ovu seriju s povećanjem udjela iona Ru^{3+} . Sličan utjecaj zabilježen je prilikom dopiranja nanoštapića hematita s ionima Ir^{3+} .⁶¹ Utjecaj iona Ru^{3+} i Ir^{3+} prilikom ugradnje u kristalnu strukturu hematita smanjuje kut koji stvaraju dvije nesavršeno antiparalelne podrešetke kationa Fe^{3+} pa je magnetizacija cijelog sustava sve manja.

Potpuno suprotni rezultati dobiveni su na uzorcima hidrotermalno sintetiziranih nanocilindara hematita. Kao što je već prije objašnjeno, pretpostavlja se da su ioni Ru^{3+} u ovako pripremljenim uzorcima ugrađeni između agregiranih nanočestica hematita te da ne dolazi do znatnije ugradnje u kristalnu rešetku hematita (prema rezultatima dobivenim metodom EDS i

Mössbauerove spektroskopije). Utjecaj iona Ru^{3+} kod ova dva uzorka primaran je za jedinstveni morfološki izgled.



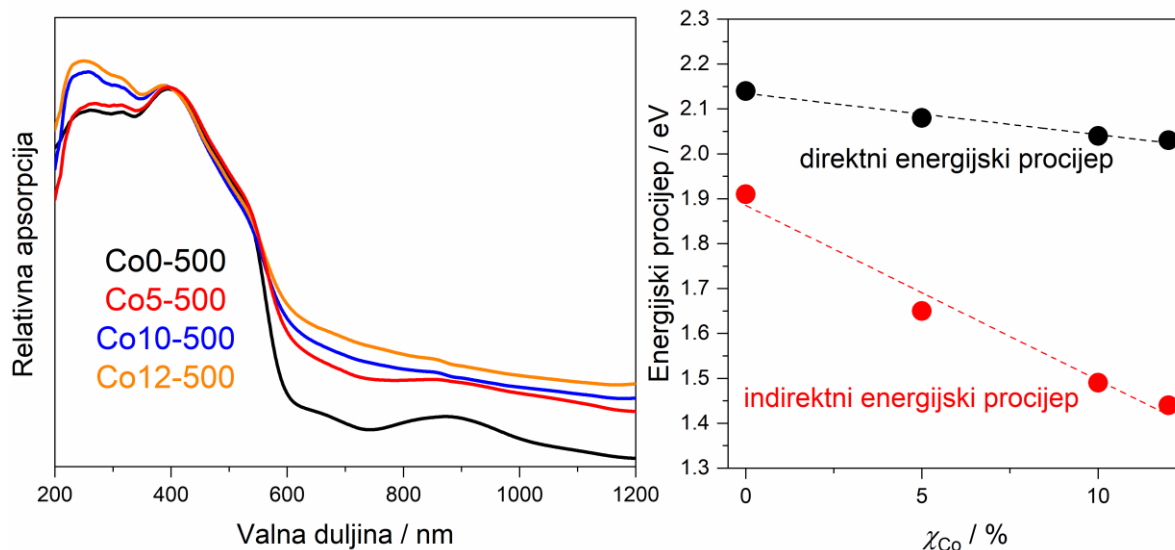
Slika 49. Magnetske histereze nedopiranog i ionima Ru^{3+} dopiranog hematita pri različitim temperaturama.

Nanocilindri koji se sastoje od mnoštva samoudruženih vrlo malih sfernih čestica hematita (promjera 10 do 30 nm) uzrok su a) niže temperature Morinova prijelaza i b) veće vrijednosti magnetizacije ovih uzoraka u cijelom temperaturnom području zbog velikog broja nekompenziranih magnetskih spinova Fe^{3+} koji su prisutni na površini malih sfernih čestica. U prilog ovome idu i magnetske histereze snimljene na uzorcima Ru4 i Ru5 (Slika 49, desno). Prisutnost petlje i veće vrijednosti M_r i H_c karakteristične su za $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ koji nastaje udruživanjem manjih čestica.¹⁰⁵ Magnetske histereze nedopiranog uzorka Ru0-500 (Slika 49, lijevo) karakterističnog su oblika za AF stanje pri 2 K i WF stanje pri 300 K.

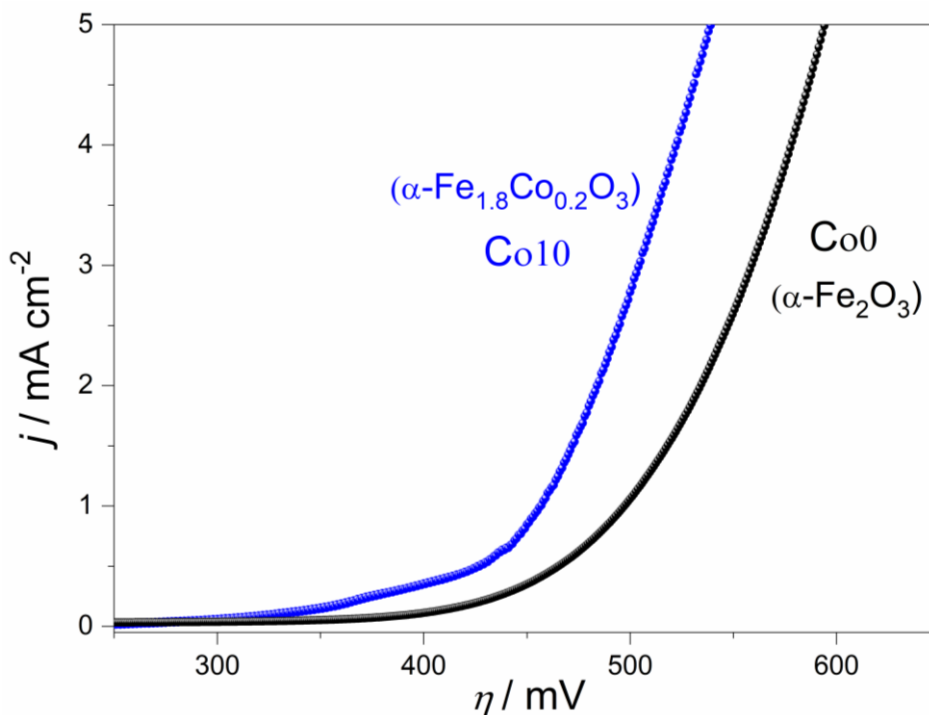
5.3. Utjecaj različitih kationa na katalitička i optička svojstva

Utjecaj iona Cr^{3+} na poboljšanje fotokatalitičkih svojstava dopiranih uzoraka ne pripisuje se povećanju specifične površine, kako se koncentracija raspadnute boje obrnuto proporcionalno mijenja s povećanjem molarnog udjela Cr^{3+} u pojedinom uzorku. Specifična površina za nedopirani uzorak Cr0-500 iznosi $24,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ te pada kroz seriju spojeva te za dopirani uzorak Cr20-500 iznosi $8,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Prema tome, na značajan doprinos ovog svojstva utječe velika apsorpcija dopiranih uzoraka u području vidljivog dijela elektromagnetskog zračenja (Slika 16). Razlog neproporcionalnog povećavanja udjela raspadnute boje sa smanjenjem E_g posljedica je optimalne rekombinacije fotogeneriranih elektrona i šupljina kod uzoraka hematita s 5 i 10 % Cr^{3+} . Smanjenje energijskog procijepa hematita dopiranjem kromom posljedica je pomaka popunjenih elektronskih orbitala Cr t_{2g} ili Cr t_{2g} i O $2p$ iznad pune valentne vrpce Fe t_{2g} .^{27,140} Te je tako energetski procijep između dopiranjem novonastalih energijskih razina prazne vodljive vrpce Fe t_{2g}^* manji nego kod nedopiranih čestica hematita. Uz to, smanjenju procijepa doprinose lokalni strukturni defekti, naprezanje kompletne kristalne strukture te blokiranje magnetskih spinova Fe^{3+} prilikom ugradnje iona Cr^{3+} , čiji oksid (Cr_2O_3), iako je izostrukturan s hematitom, posjeduje potpuno drugačije magnetsko uređenje.

Uzorci dopirani ionima Co^{2+} pokazali su loša fotokatalitička svojstva, iako je došlo do smanjenja energijskog procijepa i veće apsorpcije svjetlosti u vidljivom dijelu spektra (Slika 43). Uz to, uzorci hematita dopiranog ionima Cu^{2+} sintetizirani na gotovo identičan način pokazali su se puno boljim fotokatalizatorom u usporedbi s nedopiranim hematitom. Izdužene nanoiglice hematita s 4 % Cu unutar sat vremena u potpunosti su razgradili Rodamin B.⁵⁰ Satheesh¹⁴¹ i De Melo⁹⁰ dobili su slične rezultate istražujući utjecaj dopiranja ionima kobalta i bakra na fotokatalitičku aktivnosti hematita – poboljšanje fotokatalitičkih svojstava dopiranjem ionima bakra te njeno smanjenje dopiranjem ionima kobalta. Manja količina razgrađene boje hematita dopiranih ionima kobalta može se pripisati smanjenju brzine transporta fotogeneriranih parova elektrona/šupljina kroz dopirani sustav hematita. Suresh i suradnici dobili su suprotan efekt poboljšanja fotokatalitičke aktivnost kod uzoraka dopiranih kobaltom, no u spomenutim uzorcima ioni kobalta se nalaze u oba oksidacijska stanja, +II i +III. Prijenos fotogeneriranih elektrona time može biti poboljšan.⁷⁵



Slika 50. Lijevo; apsorpcijski UV-Vis-NIR spektri sintetiziranih uzoraka nedopiranog i Co-dopiranih hematita. Desno; ovisnost energijskog procijepa uzoraka Co-Hematita, određenog iz UV-Vis-NIR spektara korištenjem Taucovih jednadžbi uz Kubelka-Munkovu aproksimaciju, o udjelu kobalta.



Slika 51. Krivulje ovisnosti gustoće struje o prenaponu za sintetizirane uzorke nedopiranog (Co0-500) i 10 % Co-dopiranog (Co10-500) hematita.

S druge strane, reakcija razvijanja kisika (eng. *oxygen evolution reaction*, OER) jedna je polovica procesa koji se treba dogoditi kako bi se vodik mogao generirati fotokemijskim cijepanjem vode. Sustavi poput Ni-Fe i Co-Fe oksihidroksida predmet su intenzivnog

istraživanja u svrhu proizvodnje efikasnih, stabilnih i jeftinih elektroda za OER reakcije. Paralelno tome, hematit se istražuje kao potencijalno dobar materijal za izradu fotoanoda za fotoelektrokemijsko cijepanje vode. Dopiranje i taloženje Co i/ili Co-Fe oksida na površinu materijala pokazao se kao učinkovit način poboljšanja kinetike oksidacije vode na fotoanodi. Uzorak hematita s 10 % Co^{3+} iona ugrađenih u strukturi (Co10-500) sintetiziran u sklopu ovog doktorskog rada (poglavlje 4.3) pokazao je značajno manji prenapon za OER reakciju od prenapona uzorka nedopiranog hematita (Co0-500) (Slika 51). Gdje je η prenapon izražen u mV, a j predstavlja gustoću električne struje izraženu u mA cm^{-1} . U literaturi se ovakav utjecaj ugradnje kobalta u hematit pripisuje olakšanoj lokalizaciji elektronskih šupljina na aktivnim kisikovim atomima na površini čestica Co-hematita zbog lakog prijelaza kobalta iz oksidacijskog stanja +III u oksidacijsko stanje +II primanjem elektrona od kisika ili utjecajem ugrađenih iona Co^{3+} na susjedne ione Fe^{3+} čime se stvaraju uvjeti za lakše nastajanje O_2 molekula na površini čestica Co-hematita.^{142,143} Različite morfologije čestica u uzorcima nedopiranog i Co-dopiranog hematita (Slika 20) također mogu doprinijeti različitoj elektrokatalitičkoj aktivnosti ovih uzoraka prilikom reakcije stvaranje kisika.^{144,145}

§ 6. ZAKLJUČAK

- U ovom radu uspješno su priređene izdužene 1D čestice hematita oblika nanoletvica i nanoštapića. Hidrotermalna sinteza napravljena je uz primjenu tri lužine različite jakosti. Za nastanak tankih i izduženih nanoletvica korišteni su željezovi ioni vezani na organsku molekulu kolin citrat, dok je pH otopine podešen otopinom natrijevog hidroksida. Nešto deblje i kraće nanoletvice sintetizirane su hidrotermalnom metodom smjese vodene otopine željezove(III) soli i jake organske lužine (TMAH ili TEOH). Disocijacijom lužine nastaju potrebni konstitucijski OH^- ioni, a pozitivno nabijeni kationi adsorpcijom na negativno nabijene čestice željezovih(III) oksida sprječavaju agregaciju nastalih čestica i služe kao svojevrsni usmjerivači rasta. Korištenjem slabe organske lužine (propan-1,2-diamin, PDA) i otopine željezovog(III) klorida u jednom koraku hidrotermalne sinteze nastaju nešto duži i deblji nanoštapići hematita.
- Sintetizirano je sveukupno šest serija dopiranog hematita s različitim metalnim kationima: Cr^{3+} , Co^{2+} , Sn^{4+} , Ru^{3+} , Er^{3+} i Al^{3+} . Svaka serija sastoji se od minimalno 3 do maksimalno 13 uzoraka s različitim udjelom dopanda. Kinetika nastajanja čestica i promjena faznog sastava i morfologije praćena je na uzorcima nedopiranog i Al-dopiranog hematita dobivenim direktnom hidrotermalnom sintezom u prisutnosti PDA.
- Na kompetitivne mehanizme nastajanja hematita i getita u reakcijskim sustavima direktno utječe topljivost međuproducta ferihidrita. Ugradnja kationa Al^{3+} , Cr^{3+} i Ru^{3+} smanjuje topljivost ferihidrita i dolazi do nastajanja hematita, a ne getita.
- Rendgenskom difrakcijom na polikristalnim uzorcima utvrđen je fazni sastav i čistoća dobivenih uzoraka. Pomak karakterističnih linija $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ prema manjim ili većim difrakcijskim kutovima ukazuju na povećanje ili smanjenje parametara jedinične ćelije. Kod uspješne ugradnje kationa s manjim efektivnim ionskim radijusom (Al^{3+} , Cr^{3+} i Co^{3+}) dolazi do smanjenja volumena jedinične ćelije dok ugradnjom većih kationa (Sn^{4+} , Ru^{3+} i Er^{3+}) dolazi do njegovog povećanja.

- Strukturne promjene hematita uslijed ugradnje pojedinih kationa vidljive su na difraktogramima. Ioni Cr^{3+} utječu na smanjenje parametra c jedinične ćelije heksagonskog kristalnog sustava $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ više nego na smanjenje parametra a , a na taj način se u kristalnu strukturu unosi dodatan nered u smjeru osi c , mijenjajući tako omjer najintenzivnijih difrakcijskih linija (104) i (110) kroz seriju uzoraka hematita dopiranog kromom.
- Širenje određenih difrakcijskih linija kroz seriju uzoraka hematita dopiranog ionima Sn^{4+} može se pripisati stvaranju nereda u podrešetci kationa, dok širenje gotovo svih difrakcijskih linija kroz seriju uzoraka dopiranih ionima Co^{3+} i Ru^{3+} sugerira na kumulativni utjecaj dopiranih iona na strukturu i morfologiju.
- Ugradnja različitih kationa ima specifičan utjecaj na morfologiju. Ugradnja iona Al^{3+} izdužene čestice hematita transformira preko nanodiskova u morfologiju matica, ugradnja iona Cr^{3+} tanke i duge nanoletvice transformira u sve deblje i kraće nanoštapiće. Utjecaj iona Co^{3+} i Sn^{4+} u potpunosti je suprotan na morfološki izgled čestica hematita, uz kobalt čestice postaju sve dulje i tanje (omjer duljine i širine čestica dopiranjem Co^{3+} mijenja se iz 3 na 10) dok se uz prisutnost iona Sn^{4+} oblik čestica mijenja iz nanoletvica u nanokvadre. Jedinstvena morfologija nanocilindara nastaje uz Ru^{3+} ione.
- Potpuna supresija Morinova prijelaza i blokiranje magnetskih spinova Fe^{3+} u slabo feromagnetskom uređenju postignuti su ugradnjom 5 % iona Cr^{3+} , Co^{3+} ili Sn^{4+} u strukturu hematita, dok je kod dopiranja ionima Al^{3+} u jednom sintetskom koraku potrebna ugradnja 10 % Al. Ioni Ru^{3+} imaju suprotan efekt na pomicanje temperature Morinova prijelaza. Suptilne promjene detektirane su pri niskoj koncentracije od 0,1 % dok se već pri koncentraciji od 1 % postiže stabilizacija antiferomagnetskog uređenja pri sobnoj temperaturi.
- Ioni Cr^{3+} i Sn^{4+} imali su pozitivan utjecaj na poboljšanje fotokatalitičke aktivnosti hematita, dok je dopiranje ionima Co^{3+} pokazalo pozitivan utjecaj na elektrokatalitičku aktivnost, prilikom reakcije razvijanja kisika.

§ 7. POPIS OZNAKÂ, KRATICÂ I SIMBOLÂ

A	površina
AcO	acetatni ion, $C_3H_2O_2^-$
AF	antiferomagnetsko
AM	optička masa zraka eng. <i>air mass coefficient</i>
AOPs	napredni oksidacijski procesi eng. <i>advance oxidation processes</i> – AOP-s
B_{hf}	hiperfino magnetsko polje
CVD	kemijsko taloženje parom eng. <i>chemical vapor deposit</i>
d	udaljenost između kristalnih ploha
DTA	diferencijalna termička analiza
EDS	energijski razlučujuća rendgenska spektrometrija
e_g	dvije d -orbitale višoj energijskoj razini
FC	hlađenje u magnetskom polju eng. <i>field cooled</i>
H_c	koercitivnost
ICC	željezov(III) kolin citrat, $C_{33}H_{57}Fe_2N_3O_{24}$, eng. <i>iron choline citrate</i>
i	jakost struje
M	magnetizacija
m_{mom}	magnetski moment
M_r	remanentna magnetizacija
M_S	magnetska saturacija
n	cijeli broj
NEXAFS	fina struktura rendgenske apsorpcije blizu ruba, eng. <i>near edge X-ray absorption fine structure</i>
NIR	blisko infracrveno, eng. <i>near infrared</i>
OER	reakcija razvijanja kisika iz vode eng. <i>oxygen evolution reaction</i>
PP	polipropilen
PTFE	politetrafluoretilen
PXRD	rendgenska difrakcija na prahu (polikristalu), eng. <i>powder X-ray diffraction</i>
R_a	električni otpor senzora pri temperaturi 25 °C

R_g	električni otpor senzora u željenom plinskom okruženju
S	odziv
SQUID	supravodljivi kvantni interferometar eng. <i>superconducting quantum interference device</i>
t_{2g}	tri d -orbitale na nižoj energijskoj razini
T_C	Curieova temperatura
T_B	temperatura blokiranja
TEAOH	tetraetilamonijev hidroksid
TGA	termogravimetrijska analiza
T_M	temperatura Morinova prijelaza
TMAH	tetrametilamonijev hidroksid
UV	ultraljubičasto
Vis	vidljivo
WF	slaboferomagnetsko
XES	rendgenska emisijska spektroskopija eng. <i>X-ray Emission Spectroscopy</i>
ZFC	hlađenje bez prisutnosti magnetskog polja eng. <i>zero field cooling</i>
α -Fe ₂ O ₃	hematit
α -FeOOH	getit
δ	izomerni kemijski pomak
ΔE_q	kvadrupolno razdvajanje
ΔR	razlika otpora, $\Delta R = R_a - R_g $
λ	valna duljina
χ	molarni udio

§ 8. LITERATURNI IZVORI

1. R.M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*, Weinheim, Germany, 2003.
2. K. Sivula, F. Le Formal, M. Grätzel, *ChemSusChem* **4** (2011) 432–449.
3. M. Mishra, D.M. Chun, *Appl. Catal. A Gen.* **498** (2015) 126–141.
4. L. Zhang, H. Bin Wu, X.W. Lou, *Adv. Energy Mater.* **4** (2014) 1–11.
5. A. Ahmadi-Arpanah, H. Meleki-Ghaleh, Z. Dargahi, P. Khademi-Azandehi, G. Mirzaei, Y. Beygi-Khosrowshahi, M.H. Siadati, *Appl. Nanosci.* **11** (2021) 817–832.
6. Z. Li, X. Lai, H. Wang, D. Mao, C. Xing, D. Wang, *Nanotechnology* **20** (2009) 245603–245632.
7. C.J. Allender, J.L. Bowen, V. Celorrio, J.A. Davies-Jones, P.R. Davies, S. Guan, P. O'Reilly, M. Sankar, *Nanoscale Res. Lett.* **15** (2020) 1–12.
8. X. Zhou, H. Yang, C. Wang, X. Mao, Y. Wang, Y. Yang, G. Liu, *J. Phys. Chem. C* **114** (2010) 17051–17061.
9. C. Wu, P. Yin, X. Zhu, C. OuYang, Y. Xie, *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 17806–17812.
10. X. Wen, S. Wang, Y. Ding, Z. Lin Wang, S. Yang, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 215–220.
11. C.T. Cherian, J. Sundaramurthy, M. Kalaivani, P. Ragupathy, P.S. Kumar, V. Thavasi, M. V. Reddy, C.H. Sow, S.G. Mhaisalkar, S. Ramakrishna, B.V.R. Chowdari, *J. Mater. Chem.* **22** (2012) 12198–12204.
12. D. Li, B. Zhang, J. Xu, Y. Han, H. Jin, D. Jin, X. Peng, H. Ge, X. Wang, *Nanotechnology* **27** (2016).
13. X. Liu, J. Liu, Z. Chang, X. Sun, Y. Li, *Catal. Commun.* **12** (2011) 530–534.
14. X. Zhou, J. Lan, G. Liu, K. Deng, Y. Yang, G. Nie, J. Yu, L. Zhi, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **51** (2012) 178–182.
15. Y.M. Lin, P.R. Abel, A. Heller, C.B. Mullins, *J. Phys. Chem. Lett.* **2** (2011) 2885–2891.
16. E. Murad, J. Cashion, *Mössbauer Spectroscopy of Environmental Materials and Their*

- Industrial Utilization*, Kluwer Academic Publishers, New York, 2004.
17. M. de S. Ramos, M. de S. Santos, L.P. Gomes, A. Albornoz, M. do C. Rangel, *Appl. Catal. A Gen.* **341** (2008) 12–17.
 18. Z. Cao, M. Qin, Y. Gu, B. Jia, P. Chen, X. Qu, *Mater. Res. Bull.* **77** (2016) 41–47.
 19. N.T. Hahn, C.B. Mullins, *Chem. Mater.* **22** (2010) 6474–6482.
 20. H. Liu, T. Peng, H. Sun, R. Xie, G. Ma, *RSC Adv.* **7** (2017) 11414–11419.
 21. Y. Zhai, X. Ma, H. Mao, W. Shao, L. Xu, Y. He, Y. Qian, *Adv. Electron. Mater.* **1** (2015) 1–8.
 22. H. Wan, P. Rong, X. Liu, L. Yang, Y. Jiang, N. Zhang, R. Ma, S. Liang, H. Wang, G. Qiu, *Adv. Funct. Mater.* **27** (2017) 1–11.
 23. V. Baron, J. Gutzmer, H. Rundlöf, R. Tellgren, *Solid State Sci.* **7** (2005) 753–759.
 24. C. Stanhaus, L.L.S. Alves, J.L. Ferrari, J.C. Padilha, M.S. Góes, *Mater. Chem. Phys.* **254** (2020) 123385–123396.
 25. F.J. Berry, C. Greaves, J.G. McManus, M. Mortimer, G. Oates, *J. Solid State Chem.* **130** (1997) 272–276.
 26. M. Robić, M. Ristić, M. Marciuš, S. Krehula, S. Musić, *J. Nanoparticle Res.* **22** (2020) 1–13.
 27. Y. Wang, K. Lopata, S.A. Chambers, N. Govind, P. V. Sushko, *J. Od Phys. Chem.* **117** (2013) 25504–25512.
 28. M. Ristić, S. Krehula, M. Reissner, S. Musić, *Croat. Chem. Acta* **90** (2017) 499–507.
 29. D. Ling, T. Hyeon, *Small* **9** (2013) 1450–1466.
 30. Q.H. Wu, R.R. Jin, T. Feng, L. Liu, L. Yang, Y.H. Tao, J.M. Anderson, H. Ai, H. Li, *Int. J. Nanomedicine* **12** (2017) 3993–4005.
 31. C. Zhang, Y. Li, T.J. Wang, Y. Jiang, J. Fok, *Appl. Surf. Sci.* **425** (2017) 272–281.
 32. B. Liu, S. Zhang, D. Pan, C. Chang, *Procedia Environ. Sci.* **31** (2016) 653–661.
 33. H. Wang, C. Hu, B. Shi, *J. Environ. Sci. (China)* **110** (2021) 92–98.
 34. H. Wan, B. Wu, C. Zhang, H. Xiang, Y. Li, *J. Mol. Catal. A Chem.* **283** (2008) 33–42.
 35. M. Pernet, J. Chenavas, J.L. Joubert, *Solid State Commun.* **13** (1973) 1147–1154.
 36. J.Y. Yu, M. Park, J. Kim, *Geochem. J.* **36** (2002) 119–132.
 37. H. Stanjek, U.D.O. Schwertmann, *Clays Clay Miner.* **40** (1992) 347–354.
 38. M.Z. Dang, D.G. Rancourt, J.E. Dutrizac, G. Lamarche, R. Provencher, *Hyperfine Interact.* **117** (1998) 271–319.

39. E. Wolska, U. Schwertmann, *Zeitschrift Für Krist.* **189** (1989) 223–237.
40. D. Jiles, *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*, Springer-Science Business Media, B.V., 1991.
41. F.J. Morin, *Phys. Rev.* **78** (1950) 819–820.
42. I. Dzyaloshinsky, *J. Phys. Chem. Solids* **4** (1958) 241–255.
43. T. Moriya, *Phys. Rev.* **120** (1960) 91–98.
44. M. Tadic, M. Panjan, B.V. Tadic, J. Lazovic, V. Damnjanovic, M. Kopani, L. Kopanja, *J. Electr. Eng.* **70** (2019) 71–76.
45. J. Qu, Y. Yu, C.Y. Cao, W.G. Song, *Chem. A Eur. J.* **19** (2013) 11172–11177.
46. S.I. Srikrishna Ramya, C.K. Mahadevan, *J. Solid State Chem.* **211** (2014) 37–50.
47. X. Guo, L. Wang, Y. Tan, *Nano Energy* **16** (2015) 320–328.
48. P. Sharma, J.W. Jang, J.S. Lee, *ChemCatChem* **11** (2019) 157–179.
49. R.S. Jack, G.A. Ayoko, M.O. Adebajo, R.L. Frost, *Environ. Sci. Pollut. Res.* **22** (2015) 7439–7449.
50. S. Krehula, M. Ristić, Ž. Petrović, L. Kratožil Krehula, I. Mitar, S. Musić, *J. Alloys Compd.* **802** (2019) 290–300.
51. M.A. Blesa, E. Matijevic, *Adv. Colloid Interlace Sci.* **29** (1989) 173–221.
52. J. Ding, Q. Zhong, S. Zhang, *J. Mol. Catal. A Chem.* **393** (2014) 222–231.
53. I. Ayub, F.J. Berry, Ö. Helgason, *Hyperfine Interact.* **139–140** (2002) 579–587.
54. P. Sipos, D. Zeller, E. Kuzmann, A. Vértes, Z. Homonnay, M. Walczak, S.E. Canton, *Dalt. Trans.* **41** (2008) 5603–5611.
55. J.P. Jolivet, C. Chanéac, E. Tronc, *Chem. Commun.* **4** (2004) 477–483.
56. H. Liu, L. Yang, M. Ma, P. Li, Y. Wei, *J. Solid State Chem.* **183** (2010) 542–546.
57. M. Ristić, E. De Grave, S. Musić, S. Popović, Z. Orehovec, *J. Mol. Struct.* **834–836** (2007) 454–460.
58. V.P. Ponomar, *Miner. Eng.* **127** (2018) 143–152.
59. X.Q. Qiu, L. Lv, G.S. Li, W. Han, X.J. Wang, L.P. Li, *J. Therm. Anal. Calorim.* **91** (2008) 873–878.
60. S. Krehula, S. Musić, *Mater. Chem. Phys.* **123** (2010) 67–76.
61. S. Krehula, G. Štefanić, K. Zadro, L. Kratožil, M. Marciuš, K. Zadro, L. Kratožil, M. Marciuš, S. Musić, *J. Alloys Compd.* **545** (2012) 200–209.
62. H. Gavrilica, V. Ionita, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **5** (2003) 919–932.

63. J. Liu, Z. Wu, Q. Tian, W. Wu, X. Xiao, *CrystEngComm* **18** (2016) 6303–6326.
64. J. Zhu, K.Y.S. Ng, D. Deng, *Cryst. Growth Des.* **14** (2014) 2811–2817.
65. J. Liu, S. Yang, W. Wu, Q. Tian, S. Cui, Z. Dai, F. Ren, X. Xiao, C. Jiang, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **3** (2015) 2975–2984.
66. C.J. Jia, L.D. Sun, F. Luo, X.D. Han, L.J. Heyderman, Z.G. Yan, C.H. Yan, K. Zheng, Z. Zhang, M. Takano, N. Hayashi, M. Eltschka, M. Kläui, U. Rüdiger, T. Kasama, L. Cervera-Gontard, R.E. Dunin-Borkowski, G. Tzvetkov, J. Raabe, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 16968–16977.
67. R.D. Shannon, *Acta Cryst.* **32** (1976) 751–767.
68. N.N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Second Edition, Butterworth-Heinemann, 1997.
69. W. Li, X. Liang, P. An, X. Feng, W. Tan, G. Qiu, H. Yin, F. Liu, *Sci. Rep.* **6** (2016) 1–10.
70. G. Busca, G. Ramis, M. del Carmen Prieto, V.S. Escribano, *J. Mater. Chem.* **3** (1993) 665–673.
71. R. Rajesh Kumar, R. Raj, A. Venimadhav, *J. Magn. Magn. Mater.* **473** (2019) 119–124.
72. M. Ristić, E. Kuzmann, Z. Homonnay, S. Musić, *J. Alloys Compd.* **767** (2018) 504–511.
73. W. Li, Q. Wang, X. Feng, W. Tan, L. Zheng, H. Yin, F. Liu, *Mater. Chem. Phys.* **217** (2018) 40–47.
74. Q. Yuan, P. Li, J. Liu, Y. Lin, Y. Cai, Y. Ye, C. Liang, *Chem. Mater.* **29** (2017) 10198–10205.
75. R. Suresh, K. Giribabu, R. Manigandan, R. V. Mangalaraja, J.Y. Solorza, A. Stephen, V. Narayanan, *Solid State Sci.* **68** (2017) 39–46.
76. H. Yousaf, S.M. Muzaffar, S. Riaz, N. Ahmad, S. Shahzadi, S. Naseem, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **30** (2019) 4203–4218.
77. J. Ma, C. Liu, K. Chen, *J. Magn. Magn. Mater.* **478** (2019) 91–99.
78. A.H. Asif, N. Rafique, R.A.K. Hirani, H. Wu, L. Shi, H. Sun, *J. Colloid Interface Sci.* **604** (2021) 390–401.
79. Y. Zhuang, J. Liu, F. Zhao, G.J. Stevens, *Phys. Lett. A* **156** (1991) 3–6.

80. Ö. Helgason, I. Ayub, F.J. Berry, E. Crabb, *Hyperfine Interact.* **141–142** (2002) 291–295.
81. J.Z. Liu, *J. Magn. Magn. Mater.* **54–57** (1986) 901–902.
82. T. Käämbre, M. Vanags, R. Pärna, V. Kisand, R. Ignatans, J. Kleperis, A. Šutka, *Ceram. Int.* **44** (2018) 13218–13225.
83. T.I. Bhuiyan, M. Nakanishi, Y. Kusano, T. Fujii, J. Takada, Y. Ikeda, *Mater. Lett.* **61** (2007) 3774–3777.
84. C. Su, C. Liu, L. Liu, M. Ni, H. Li, X. Bo, L. Liu, X. Chi, *Appl. Surf. Sci.* **314** (2014) 931–935.
85. F.S. Freyria, G. Barrera, P. Tiberto, E. Belluso, D. Levy, G. Saracco, P. Allia, E. Garrone, B. Bonelli, *J. Solid State Chem.* **201** (2013) 302–311.
86. R. Bhat, M. Qayoom, G.N. Dar, B. Want, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **30** (2019) 20914–20934.
87. L.E. Mathevula, B.M. Mothudi, M.S. Dhlamini, *Phys. B Condens. Matter* **578** (2020) 411698–411713.
88. A. Lassoued, M.S. Lassoued, B. Dkhil, A. Gadri, S. Ammar, *J. Mol. Struct.* **1148** (2017) 276–281.
89. T. Guo, L. Jiang, H. Huang, Y. Li, X. Wu, G. Zhang, *J. Hazard. Mater.* **416** (2021) 125838–125850.
90. E.J. de Melo, J.P. de Mesquita, M.C. Pereira, L.C. Duarte Cavalcante, E. dos Santos Filho, J. Domingos Fabris, J.D. Ardisson, L.C. Alves de Oliveira, *Hyperfine Interact.* **238** (2017).
91. G. Picasso, M.R. Sun Kou, O. Vargasmachuca, J. Rojas, C. Zavala, A. Lopez, S. Irusta, *Microporous Mesoporous Mater.* **185** (2014) 79–85.
92. Y. Cheng, H. Guo, Y. Wang, Y. Zhao, Y. Li, L. Liu, H. Li, H. Duan, *Mater. Res. Bull.* **105** (2018) 21–27.
93. P. Sangaiya, R. Jayaprakash, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **85** (2018) 40–51.
94. M. Sorescu, L. Diamandescu, A. Tomescu, D. Tarabasanu-Mihaila, V. Teodorescu, *Mater. Chem. Phys.* **107** (2008) 127–131.
95. J. Wang, Z. Bai, *Chem. Eng. J.* **312** (2017) 79–98.
96. E. Sváb, E. Krén, *J. Magn. Magn. Mater.* **14** (1979) 184–186.
97. M. Orlandi, A. Mazzi, G. Arban, N. Bazzanella, P. Rudatis, S. Caramori, N. Patel, R.

- Fernandes, C.A. Bignozzi, A. Miotello, *Electrochim. Acta* **214** (2016) 345–353.
98. A. Annamalai, P.S. Shinde, T.H. Jeon, H.H. Lee, H.G. Kim, W. Choi, J.S. Jang, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **144** (2016) 247–255.
99. A. Liu, C. Zhang, Y. Zhu, K. Li, J. Huang, Y. Du, P. Yang, *J. Colloid Interface Sci.* **535** (2019) 408–414.
100. Z. Zhou, S. Wu, L. Qin, L. Li, L. Li, X. Li, *J. Mater. Chem. A* **6** (2018) 15593–15602.
101. M. Li, Y. Yang, Y. Ling, W. Qiu, F. Wang, T. Liu, Y. Song, X. Liu, P. Fang, Y. Tong, Y. Li, *Nano Lett.* **17** (2017) 2490–2495.
102. H. Ma, M.A. Mahadik, J.W. Park, M. Kumar, H.S. Chung, W.S. Chae, G.W. Kong, H.H. Lee, S.H. Choi, J.S. Jang, *Nanoscale* **10** (2018) 22560–22571.
103. R.E. Vandenberghe, A.E. Verbeeck, E. De Grave, *J. Magn. Magn. Mater.* **54–57** (1986) 898–900.
104. D. Varshney, A. Yogi, *J. Mol. Struct.* **995** (2011) 157–162.
105. C. Liu, H. Gao, L. Wang, T. Wang, X. Yang, P. Sun, Y. Gao, X. Liang, F. Liu, H. Song, G. Lu, *Sensors Actuators, B Chem.* **252** (2017) 1153–1162.
106. M.J. Pawar, A.D. Khajone, G.M. D, C.P. S, *Int. J. Adv. Sci. Res. Technol.* **2** (2012) 1880–1884.
107. M. Robić, M. Ristić, M. Marciuš, S. Krehula, S. Musić, *Chem. Pap.* **74** (2020) 4345–4353.
108. A. Mirzaei, B. Hashemi, K. Janghorban, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **27** (2016) 3109–3144.
109. R.L. Mössbauer, *Science.* **137** (1962) 731–738.
110. C.N. Banwell, *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*, 3rd ed., McGraw-Hill International, 1972.
111. E. Wolf, G. Arnold, M. Gurvitch, J. Zasadzinski, *Josephson Junctions: History, Devices, and Applications*, 2017.
112. M. Tadic, L. Kopanja, M. Panjan, J. Lazovic, B.V. Tadic, B. Stanojevic, L. Motte, *Mater. Res. Bull.* **133** (2021) 111055.
113. I.K. Munda, K. Mužina, M. Tkalčević, V. Mandić, S. Kurajica, *Kem. u Ind.* **68** (2019) 415–426.
114. Y. Zhu, R. Zhu, Y. Xi, J. Zhu, G. Zhu, H. He, *Appl. Catal. B Environ.* **255** (2019) 245–316.

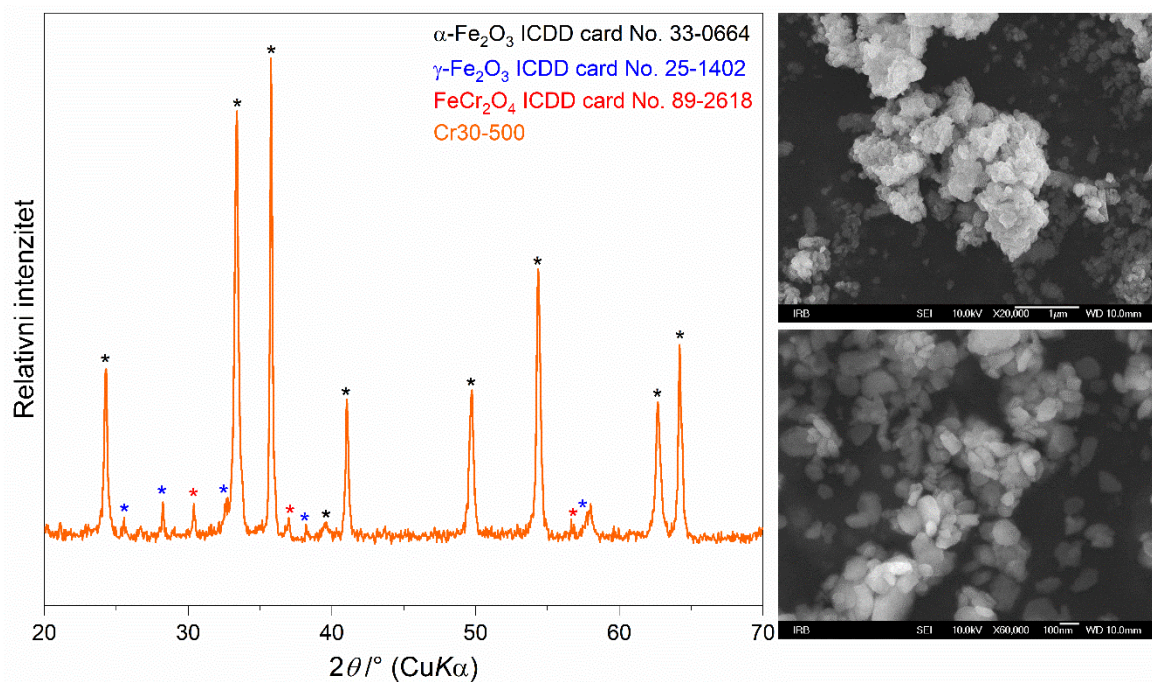
115. M. Ristić, I. Opačak, S. Musić, *J. Alloys Compd.* **559** (2013) 49–56.
116. S. Krehula, S. Popovi, S. Musić, *Mater. Lett.* **54** (2002) 108–113.
117. Z. Zhong, J. Ho, J. Teo, S. Shen, A. Gedanken, *Chem. Mater.* **19** (2007) 4776–4782.
118. F. Bødker, M.F. Hansen, C.B. Koch, K. Lefmann, *Phys. Rev. B* **61** (2000) 6826–6838.
119. G. Vankó, J.P. Rueff, A. Mattila, Z. Németh, A. Shukla, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **73** (2006) 1–9.
120. N. Popov, M. Ristić, M. Robić, V. Gilja, L. Kratožil Krehula, S. Musić, S. Krehula, *Chem. Pap.* **75** (2021) 6355–6366.
121. <https://Qdusa.Com/SiteDocs/AppNotes/1014-210.Pdf> (preuzeto 25. studenog 2022. god.).
122. S. Krehula, S. Musić, *Croat. Chem. Acta* **80** (2007) 517–527.
123. H.J. Yoon, J. Lee, Y. Il Kim, D.W. Cho, Y. Sohn, *Ceram. Int.* **43** (2017) 2069–2075.
124. T. Grygar, P. Bezdička, J. Dědeček, E. Petrovský, O. Schneeweiss, *Ceramics-Silikáty* **47** (2003) 32–39.
125. T.C. Kaspar, S.E. Chamberlin, M.E. Bowden, R. Colby, V. Shutthanandan, S. Manandhar, Y. Wang, P. V. Sushko, S.A. Chambers, *J. Phys. Condens. Matter* **26** (2014).
126. L. Löffler, W. Mader, *J. Eur. Ceram. Soc.* **26** (2006) 131–139.
127. S. Krehula, M. Ristić, I. Mitar, C. Wu, X. Li, L. Jiang, J. Wang, G. Sun, T. Zhang, M. Perović, M. Bošković, B. Antić, S. Musić, *Croat. Chem. Acta* **91** (2018) 389–401.
128. N. Shen, X. Xiang, X. She, Y. Yang, Y. Li, *Appl. Surf. Sci.* **259** (2012) 306–310.
129. S. Krehula, S. Musić, *J. Alloys Compd.* **431** (2007) 56–64.
130. S. Krehula, S. Musić, *J. Mol. Struct.* **924–926** (2009) 201–207.
131. S. Krehula, S. Musić, *J. Mol. Struct.* **976** (2010) 61–68.
132. N. Shen, X. Xiang, X. She, Y. Yang, Y. Li, *Appl. Surf. Sci.* **259** (2012) 306–310.
133. Ö. Özdemir, D.J. Dunlop, T.S. Berquó, *Geochemistry, Geophys. Geosystems* **9** (2008).
134. A.H. Morrish, *Canted Antiferromagnetism : Hematite*, World Scientific, Singapore, 1994.
135. G.F. Goya, M. Veith, R. Rapalaviciute, H. Shen, S. Mathur, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **80** (2005) 1523–1526.
136. C. Luna, V. Vega, V.M. Prida, R. Mendoza-Reséndez, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **12** (2012) 7571–7576.

137. D.F. Eagle, J.C. Mallinson, *J. Appl. Phys.* **38** (1967) 995–997.
138. G. Bate, *J. Magn. Magn. Mater.* **100** (1991) 413–424.
139. M.P. Sharrock, *IEEE Trans. Magn.* **25** (1989) 4374–4389.
140. H. Mashiko, T. Oshima, A. Ohtomo, *Appl. Phys. Lett.* **99** (2011) 97–100.
141. R. Satheesh, K. Vignesh, A. Suganthi, M. Rajarajan, *J. Environ. Chem. Eng.* **2** (2014) 1956–1968.
142. Y. Yin, X. Zhang, C. Sun, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* **28** (2018) 430–436.
143. B.M. Szyja, A. Podsiadły-Paszkowska, *J. Phys. Chem. Lett.* **11** (2020) 4402–4407.
144. H. Wu, T. Yang, Y. Du, L. Shen, G.W. Ho, *Adv. Mater.* **30** (2018) 1–9.
145. T. Takashima, S. Hemmi, Q. Liu, H. Irie, *Catal. Sci. Technol.* **10** (2020) 3748–3754.

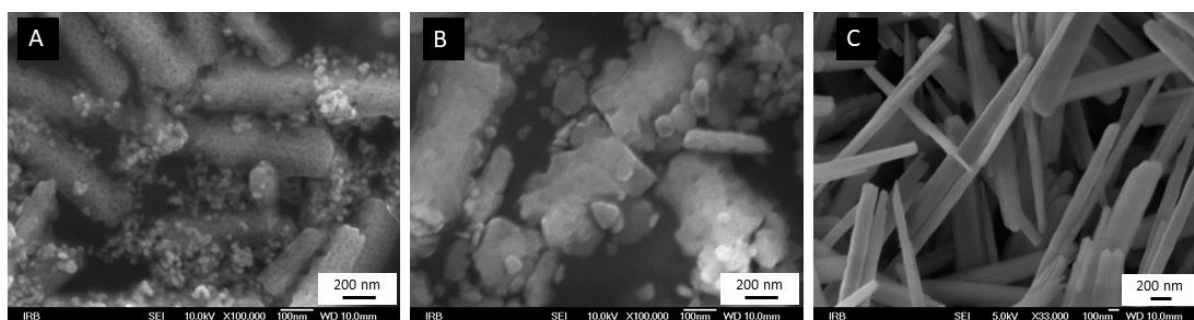
§ 9. DODATAK



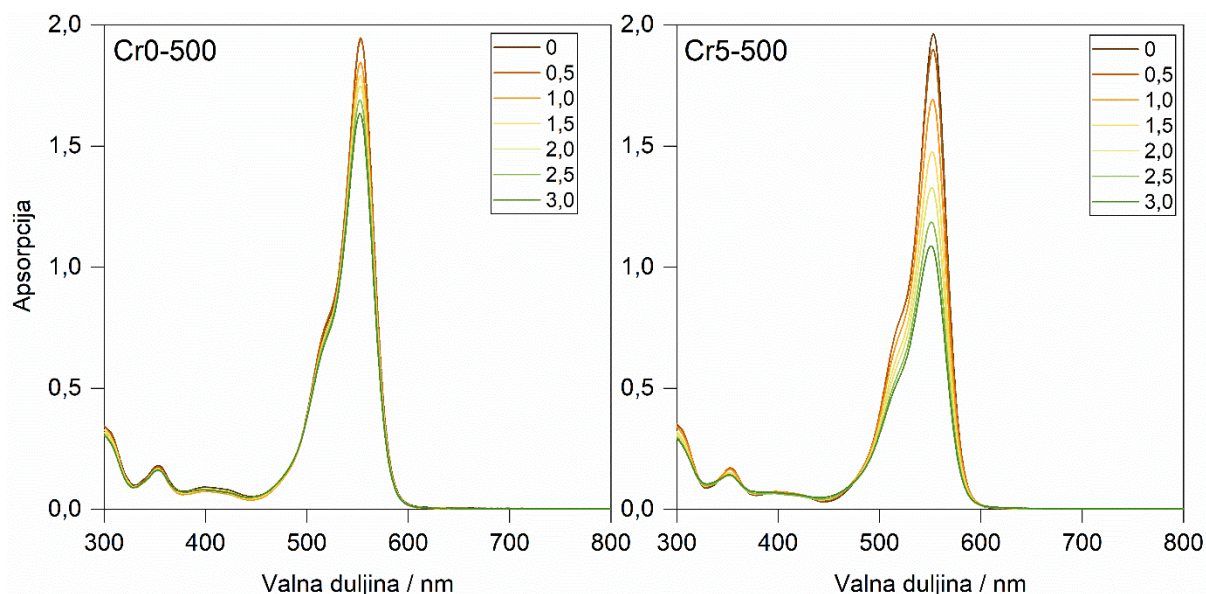
Slika D1. Fotografije reakcijskih smjesa prilikom sinteze uzoraka hematita dopiranih ionima Ru^{3+} prije (iznad) i nakon (ispod) dodavanja otopine TMAH.



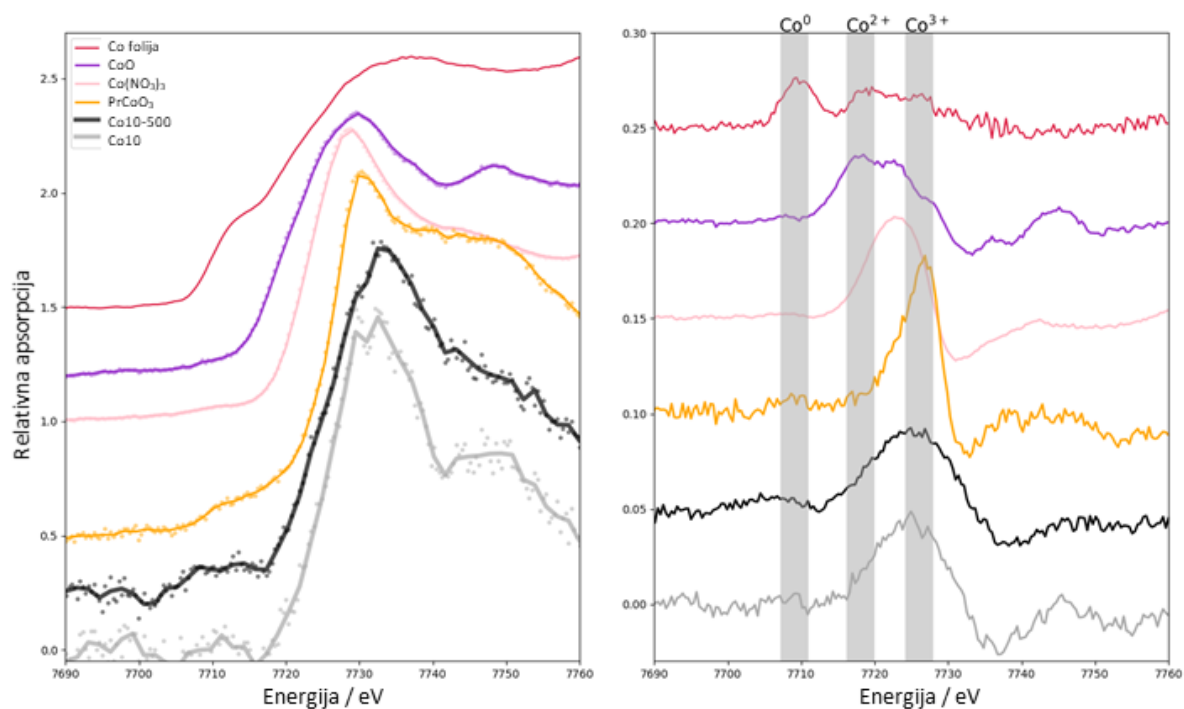
Slika D2. Desno: difraktogram uzorka Cr30-500. Lijevo: pripadne FE-SEM slike istog uzorka snimljene pri različitim povećanjima.



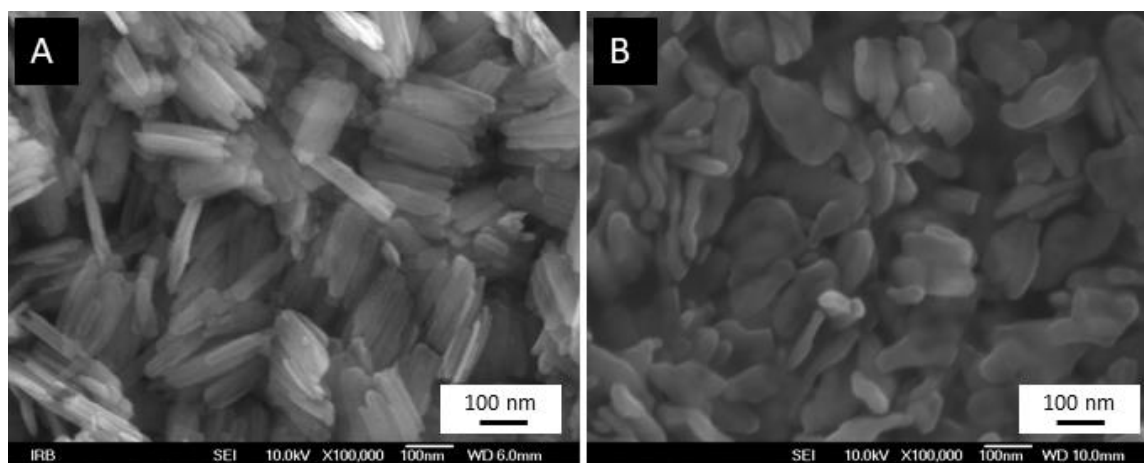
Slika D3. FE-SEM slike sintetiziranih uzoraka A Cr10-500, B Cr20-500 i slike C prekursora Cr0 snimljene pri velikim povećanjima.



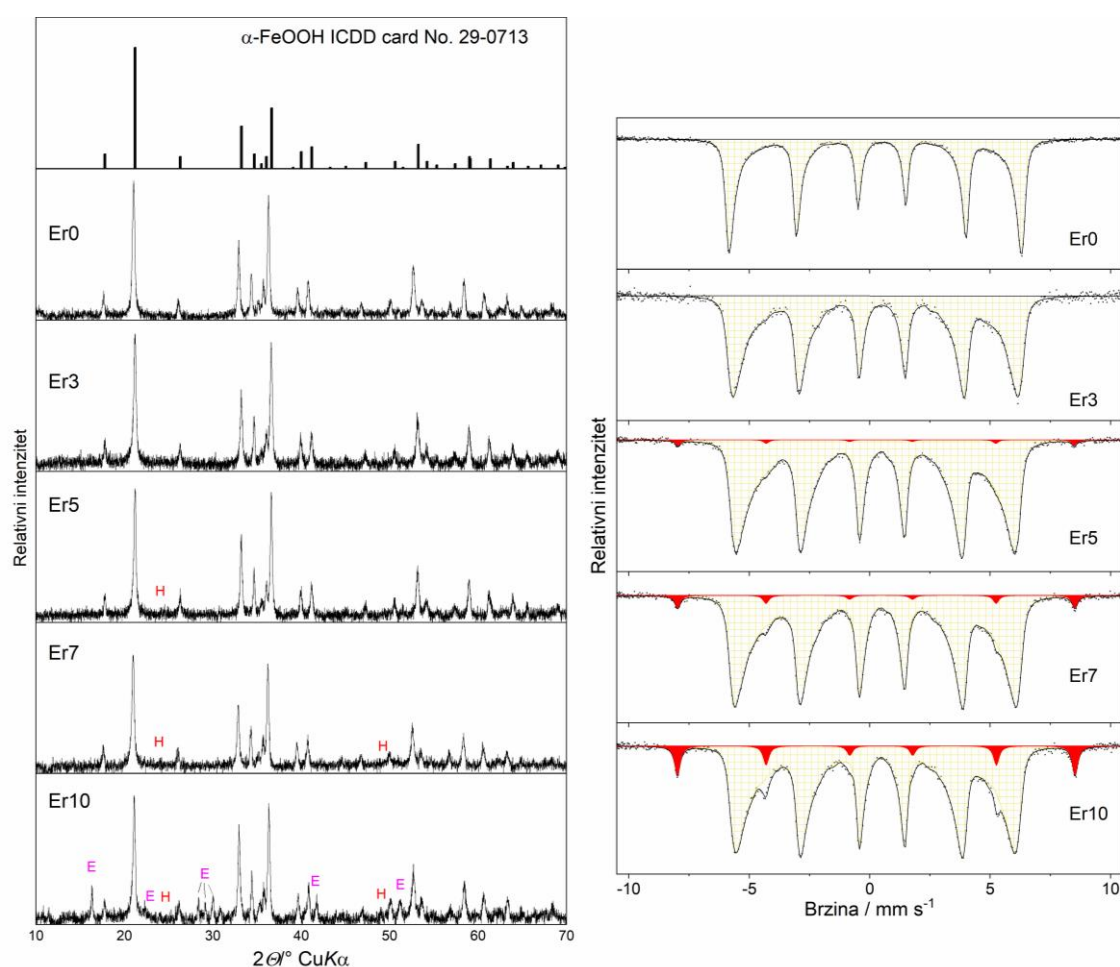
Slika D4. Mjerenje fotokatalitičke aktivnosti sintetiziranih uzoraka nedopiranog (Cr0-500) i ionima Cr^{3+} dopiranog hematita (Cr5-500) praćenjem raspada modelne boje (rodamina B) detaljno opisanog u poglavlju 3.5. Mjerni postupci.



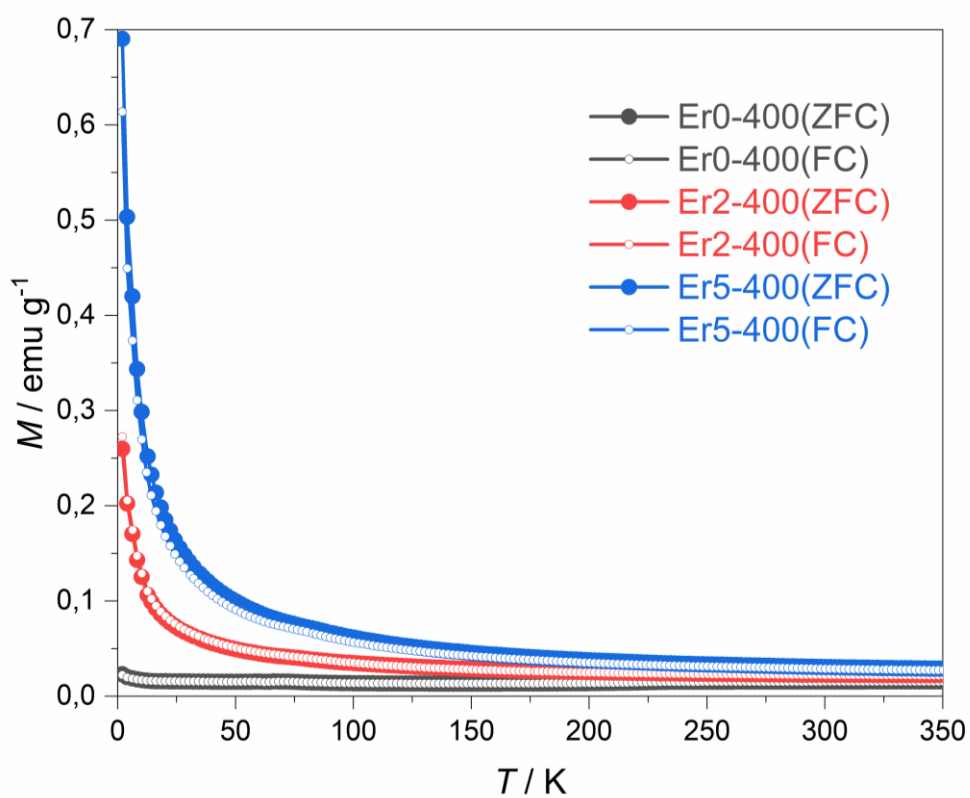
Slika D5. Lijevo: spektri fine strukture rendgenske apsorpcije blizu Co K ruba (XANES) sintetiziranih uzoraka Co-getita (Co10) i Co-hematita (Co10-500) te referentnih uzoraka u kojima se Co nalazi u različitim oksidacijskim stanjima. Desno: prva derivacija ovih spektara.



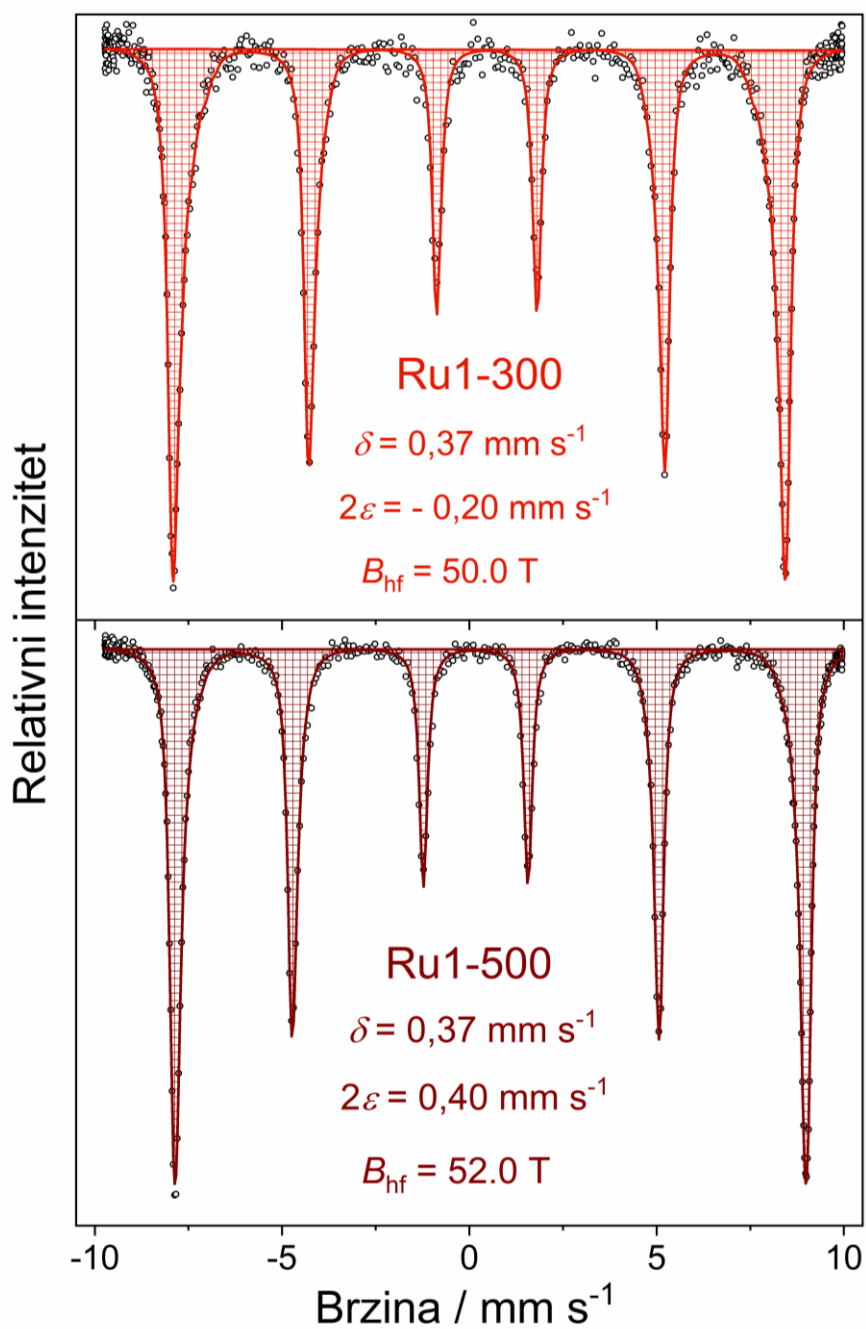
Slika D6. FE-SEM slike sintetiziranih uzoraka A Sn0-300 i B Sn0-500.



Slika D7. Lijevo difraktogrami praha uzorka nedopiranog getita (Er0) i uzoraka dopiranog getita ionima Er^{3+} (Er1, Er3, Er5, Er7 i Er10). Glavna faza pripada getitu (PDF kartica 29-0713), dok su sekundarne faze hematit (najjače difrakcijske linije označene crvenim slovom H), erbijev hidroksid $\text{Er}(\text{OH})_3$ i erbijev oksihidroksid (ErOOH) kojima su vidljive difrakcijske linije označene rozim slovom E. Desno: Mössbauerovi spektri ovih uzoraka snimljeni pri 20 °C.



Slika D8. Krivulje ZFC i FC uzoraka nedopiranog (Er0-400) i uzoraka hematita dopiranih različitim molarnim udjelima iona Er^{3+} (Er2-400 i Er5-400).



Slika D9. Mössbauerovi spektri uzoraka hematita s 1 % iona Ru^{3+} dobivenih žarenjem uzorka prekursora dopiranog getita na dvije različite temperature (300 i 500 °C), snimljeni pri 20 °C.

§ 10. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci:

Ime i prezime: Nina Popov

Datum rođenja: 17.03.1993.

Mjesto rođenja: Rijeka

Obrazovanje:

1999–2007 Osnovna škola Maria Martinolića, Mali Lošinj

2007–2011 Srednja škola Ambroza Haračića, Mali Lošinj

2011–2015 Preddiplomski studij Kemije, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

2015–2018 Diplomski studij kemije – smjer istraživački, grane anorganska i organska kemija, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

2018– Doktorski studij kemije – smjer anorganska i strukturna kemija, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

Sudjelovanja na znanstvenim skupovima:

Istraživanja N. Popov prikazana su na 6 na domaćih i međunarodnih znanstvenih skupova.

1. N. Popov, M. Ristić, S. Musić i S. Krehula, *Influence of various metal cations on the formation and properties of α -Fe₂O₃ (hematite) nanorods*, 27. HSKIKI, Veli Lošinj, 2021.
2. N. Popov, M. Bošković, M. Perović, K. Zadro, V. Gilja, Lj. Kratožil Krehula, M. Robić, M. Marciuš, M. Ristić, S. Musić, D. M. Stanković i S. Krehula, *Effect of ruthenium ions on the formation and properties of hematite nanorods*, poster, ICAME 2021, Brasov, Rumunjska, 2021.
3. N. Popov, *Influence of selected metal cations on the structural, magnetic, optical and photocatalytic properties of α -Fe₂O₃ nanorods*, predavanje, A Symposium in Honor of Dr. Jean-Marc Greneche, ACS Fall 2021, Atlanta, SAD, 2021.

4. N. Popov, S. Krehula, M. Marciuš, M. Ristić i S. Musić, *Structural and optical properties of tin-doped hematite (α -Fe₂O₃) nanorods*, poster, ICAME 2019, Dalian, Kina, 2019.
5. N. Popov, E. Kuzmann, Z. Hommonay, J-M. Greneche, S. Musić i M. Ristić, *Microstructural and photocatalytic properties of Cr-doped 1D hematite (α -Fe₂O₃) nanorods*, poster, 5. MECAME, Montpellier, Francuska, 2019.
6. Ž. Soldin, N. Popov, M. Borovina i M. Đaković, *Synthesis and structural characterization of Cd(II) coordination polymers: Supramolecular architectures stabilized by noncovalent interactions*, poster, 25. HSKIKI, Poreč, 2017.

Znanstveni radovi:

N. Popov objavila je osam znanstvenih radova, od toga je šest radova proizašlo iz istraživanja u okviru ove doktorske disertacije (označeni *). Svi radovi su objavljeni u časopisima koje citiraju baze *Current Contents* i *Web of Science*.

1. N. Popov, M. Ristić, V. Kuncser, K. Zadro, N. Velinov, P. Badica, A. Alexandru-Dinu, N. Iacob, L. Kratožil Krehula, S. Musić, S. Krehula, *J. Phys. Chem. Solids* **169** (2022) 110857–110870.*
2. N. Popov, M. Ristić, M. Bošković, M. Perović, S. Musić, D. Stanković, S. Krehula, *J. Phys. Chem. Solids* **161** (2022).*
3. N. Popov, M. Ristić, M. Robić, V. Gilja, L. Kratožil Krehula, S. Musić, S. Krehula, *Chem. Pap.* **75** (2021) 6355–6366.*
4. N. Popov, M. Bošković, M. Perović, K. Zadro, V. Gilja, L. Kratožil Krehula, M. Robić, M. Marciuš, M. Ristić, S. Musić, D. Stanković, S. Krehula, *J. Magn. Magn. Mater.* **538** (2021) 168316–168330.*
5. N. Popov, M. Bošković, M. Perović, Z. Németh, J. Wang, Z. Kuang, M. Reissner, E. Kuzmann, Z. Homonnay, S. Kubuki, M. Marciuš, M. Ristić, S. Musić, D. Stanković, S. Krehula, *J. Phys. Chem. Solids* **152** (2021) 109929–109945.*
6. N. Popov, S. Krehula, M. Ristić, E. Kuzmann, Z. Homonnay, M. Bošković, D. Stanković, S. Kubuki, S. Musić, *J. Phys. Chem. Solids* **148** (2021) 109699–109711.*
7. M. PISAČIĆ, I. Biljan, I. Kodrin, N. Popov, Ž. Soldin, M. Đaković, *Chem. Mater.* **33** (2021) 3660–3668.

8. I. Khan, K. Akiyama, A. Inahaki, A.A. Salah, E. Kuzmann, Z. Homonnay, K. Sinko, N. Popov, S. Pati Shudhansku, S. Kubuki, *New J. Chem.* **40** (2021) 19019–19031.

N. Popov u studenom 2022 godine održala je pozvano institucijsko predavanje pod naslovom "*Effects of Cr³⁺, Co²⁺, Sn⁴⁺ and Ru³⁺ Ions on the Formation, Structure and Properties of Hematite Nanoparticles*" na Institutu Jožef Šfetan, gdje je Laboratoriju za sintezu materija predstavila dio svojih rezultata iz ove doktorske disertacije.