

# Utjecaj iona kroma(III) na sintezu i svojstva nanostrukturiranih željezovih oksida

---

**Robić, Marko**

**Doctoral thesis / Doktorski rad**

**2023**

*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:217:589542>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-03-14**



*Repository / Repozitorij:*

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





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Marko Robić

**UTJECAJ IONA KROMA(III) NA SINTEZU I  
SVOJSTVA NANOSTRUKTURIRANIH ŽELJEZOVIH  
OKSIDA**

DOKTORSKI RAD

Mentori:  
akademik Svetozar Musić  
dr.sc. Stjepko Krehula

Zagreb, 2023.





University of Zagreb  
FACULTY OF SCIENCE

Marko Robić

**THE INFLUENCE OF CHROMIUM(III) IONS ON THE  
SYNTHESIS AND PROPERTIES OF  
NANOSTRUCTURED IRON OXIDES**

DOCTORAL DISSERTATION

Supervisors:  
Academician Svetozar Musić  
Dr. Stjepko Krehula

Zagreb, 2023.



*Mnogi pojedinci su doprinijeli stvaranju rezultata koje prikazujem u ovom doktorskom radu.*

*Svoju posebnu zahvalu upućujem pok. dr. sc. Miri Ristić koja me primila kao svog doktoranda. Zahvaljujem joj na vodstvu tijekom početka dokorskog studija, te na postavljanju temelja problematike elektroispredanja.*

*Posebnu zahvalnost dugujem akademiku Svetozaru Musiću koji me preuzeo na drugoj godini dokorskog studija kao svog doktoranda nakon što je moja mentorica, dr.sc. Mira Ristić naglo preminula. Akademik Svetozar Musić mi je svojim znanjem i stručnošću pomagao u planiranju eksperimentalnog dijela doktorske disertacije. Također, imao je i veliku ulogu u pisanju i objavljivanju znanstvenih radova koji su rezultat zajedničkih napora.*

*Zahvaljujem se i dr.sc. Stjepku Krehuli koji mi je bio velika pomoć tijekom zadnje godine dokorskog studija, a nakon povlačenja mentora akademika Svetozara Musića s Instituta zbog narušenog zdravlja. Zahvaljujem mu se na trudu, vremenu te brojnim stručnim savjetima, posebno u Mössbauerovoj spektroskopiji.*

*Zahvaljujem se kolegi Marijanu Marciušu, stručnom suradniku. koji me naučio koristiti elektronski mikroskop, instrument koji je nezaobilazan u području istraživanja željezovih oksida.*

*Zahvaljujem svim suradnicima iz inozemstva koji su zaslužni za dodatna mjerenja koja nisu mogla biti obavljena unutar Laboratorija za sintezu novih materijala: LT-Mössbauer (Ernő Kuzmann, Zoltán Homonnay, Institute of Chemistry, Eötvös Loránd University, Budapest, Hungary) te TEM mjerenja (Andrei Kuncser, National Institute of Materials Physics, Ilfov, Romania).*

*Zahvaljujem se dr.sc. Ivanu Halaszu, dr.sc. Krunoslavu Užareviću i dr.sc. Mandi Ćurić što su me primili kao svog volontera u tadašnjem Laboratoriju za zelenu sintezu koji je bio dio Zavoda za fizičku kemiju. Ondje sam svojim radom stekao nužno iskustvo u pristupu i načinu rada u znanosti, a koje mi je pomoglo da dobijem mjesto asistenta na Institutu Ruđer Bošković. Zahvaljujem im se i na iskazanom povjerenju te davanju pristupa uređaju za rendgensku difrakciju na prahu (Panalytical Aeris), instrumentu koji se pokazao ključnim da pravovremeno završim eksperimentalni dio ove disertacije.*

*Hvala dr.sc. Lidiji Androš Dubraji, što mi je omogućila posjet Karlsruhe Institute of Technology (KIT), institutu u Njemačkoj. Ondje sam imao priliku upoznati izvrsne znanstvenike iz drugih zemalja te vidjeti instrumentaciju koje u Hrvatskoj nema.*



*Zahvaljujem se doktorandima iz Laboratorija za sintezu novih materijala - Gloriji Medak, Ivani Landripet, Marku Dunatovu, Miji Mesić, Nikol Bebić te Nikoli Jakupecu na društvu, moralnoj podršci, savjetima i dobroj radnoj atmosferi unutar Laboratorija za sintezu novih materijala. Zahvaljujem se i Sari Marijan, Mateju Bubašu, Jovanu Odaviću, Juraju Nikoliću, Zlatanu Spahiću i Karlu Soviću na bezbrojnim druženjima, ručkovima, kavama i poslovnim diskusijama, koji su mi pomogli da se tijekom studija na Institutu Ruđer Bošković i na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu osjećam kao kod kuće.*

*Posebno se zahvaljujem dr.sc. Nini Popov, odličnoj kolegici iz ureda, koja mi je mnogobrojnim savjetima puno pomogla u obradi podataka te eksperimentima, naročito u fotokatalizi.*

*Zahvaljujem se Striboru Jurčiću, višem stručnom savjetniku u administraciji, na osnivanju 'Ruđerovskog' benda 'Impact factor' koji mi je pružio mogućnost da kroz glazbu djelujem u popularizaciji znanosti, te upoznam mnoge divne ljude koji su svojim djelovanjem i radom u bendu dali svoj doprinos imidžu Instituta.*

*Zahvaljujem se Luki Saviću na razmjeni iskustava oko tematike elektroispredanja te na mnogim druženjima u opuštenoj atmosferi koja su bila popraćena velikim entuzijazmom.*

*Zahvaljujem se Udruzi Penkala koja mi je pružila veće mogućnosti povezivanja s drugim doktorandima, a osobito se zahvaljujem na dobro organiziranim radionicama o rukovodstvu koja su imala snažan utjecaj na moj osobni razvoj.*

*Veliko hvala mojoj obitelji na moralnoj podršci i strpljivosti tijekom doktorskog studija.*

*Ova doktorska disertacija izrađena je u Laboratoriju za sintezu novih materijala, u Zavodu za kemiju materijala na Institutu Ruđer Bošković.*

*Istraživanje je provedeno u sklopu istraživačkog projekta Hrvatske zaklade za znanost 'Nastajanje i svojstva 1D  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanostruktura dopiranih odabranim metalnim ionima' (HRZZ-IP-2016-06-8254).*





## Sadržaj

<b>SAŽETAK</b> .....	<b>xiii</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>xv</b>
<b>§ 1. UVOD</b> .....	<b>1</b>
<b>§ 2. LITERATURNI PREGLED</b> .....	<b>3</b>
<b>2.1. Željezovi oksidi, oksihidroksidi i hidroksidi</b> .....	<b>3</b>
2.1.1. <i>Kristalna struktura važnijih željezovih oksida</i> .....	6
2.1.2. <i>Električna svojstva važnijih željezovih oksida</i> .....	9
<b>2.2. Kromovi oksidi</b> .....	<b>11</b>
<b>2.3. Hidrotermalna sinteza</b> .....	<b>13</b>
2.3.1. <i>Sinteza željezovih oksida hidrotermalnim putem</i> .....	15
2.3.2. <i>Nukleacija i rast kristala</i> .....	17
2.3.3. <i>Morfologija željezovih oksida</i> .....	19
2.3.4. <i>Sinteza hematita morfologije dendritnih struktura</i> .....	20
2.3.5. <i>Utjecaj aditiva na morfologiju željezovih oksida</i> .....	22
2.3.6. <i>Urotropin kao aditiv u hidrotermalnoj sintezi</i> .....	23
<b>2.4. Transformacije željezovih oksida</b> .....	<b>24</b>
2.4.1. <i>Termičke transformacije</i> .....	27
2.4.2. <i>Transformacije putem otopine</i> .....	30
<b>2.5. Utjecaj stranih tvari na transformacije željezovih oksida</b> .....	<b>31</b>
2.5.1. <i>Utjecaj aniona</i> .....	31
2.5.2. <i>Utjecaj kationa</i> .....	32
<b>2.6. Dopiranje i nastanak čvrstih otopina</b> .....	<b>33</b>
2.6.1. <i>Dopiranje getita</i> .....	35
2.6.2. <i>Dopiranje hematita</i> .....	36
2.6.3. <i>Dopiranje akaganeita</i> .....	36
2.6.4. <i>Dobivanje čvrstih otopina metalnih oksida</i> .....	37
<b>2.7. Elektroispredanje</b> .....	<b>38</b>
2.7.1. <i>Aparatura za elektroispredanje</i> .....	39
2.7.2. <i>Taylorov konus i tijek elektroispredanja</i> .....	40
2.7.3. <i>Parametri elektroispredanja</i> .....	41
2.7.4. <i>Sinteza metalnih oksida metodom elektroispredanja</i> .....	42
2.7.5. <i>Primjene elektroispredanja</i> .....	42



<b>2.8. Primjene željezovih oksida .....</b>	<b>43</b>
2.8.1. <i>Primjene u industriji .....</i>	43
2.8.2. <i>Primjena željezovih oksida u fotokatalizama.....</i>	44
2.8.3. <i>Ostale primjene željezovih oksida.....</i>	48
2.8.4. <i>Primjene hematita dopiranog kromom .....</i>	48
<b>2.9. Instrumentalne metode u istraživanju svojstava željezovih oksida.....</b>	<b>49</b>
2.9.1. <i>Spektrofotometrija u UV-Vis-NIR području.....</i>	49
2.9.2. <i>Infracrvena spektroskopija.....</i>	50
2.9.3. <i>Rendgenska difrakcija na prahu .....</i>	53
2.9.4. <i>Mössbauerova spektroskopija.....</i>	55
2.9.5. <i>Pretražna elektronska mikroskopija i energijski razlučujuća rendgenska spektrofotometrija ....</i>	58
<b>§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>	<b>60</b>
<b>3.1. Korištene kemikalije .....</b>	<b>60</b>
<b>3.2. Instrumentacija .....</b>	<b>61</b>
<b>3.3. Priprava uzoraka .....</b>	<b>63</b>
3.3.1. <i>Nanovlakana hematita dopiranih kromom.....</i>	63
3.3.2. <i>Ubrzana hidroliza otopine FeCl<sub>3</sub> u prisutnosti Cr<sup>3+</sup> i urotropina .....</i>	67
3.3.3. <i>Priprava kompozita željezovih oksida dendritnih struktura .....</i>	70
3.3.4. <i>Sinteza nanočestica eskolaita termičkom obradom grimaldita.....</i>	70
3.3.5. <i>Ubrzana hidroliza otopine FeCl<sub>3</sub> u prisutnosti iona Cr<sup>3+</sup> u kiselom mediju.....</i>	71
<b>3.4. Mjerni postupci .....</b>	<b>73</b>
3.4.1. <i>Snimanje UV-Vis-NIR spektara praškastih uzoraka .....</i>	73
3.4.2. <i>Određivanje energijskog procijepa Taucovom metodom.....</i>	74
3.4.3. <i>Fotokatalitička ispitivanja .....</i>	76
3.4.4. <i>Priprava uzoraka za analize .....</i>	77
<b>§ 4. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>	<b>80</b>
<b>4.1. Nanovlakna hematita dopiranog kromom(III) .....</b>	<b>80</b>
<b>4.2. Ubrzana hidroliza otopine FeCl<sub>3</sub> u prisutnosti Cr<sup>3+</sup> i urotropina.....</b>	<b>96</b>
<b>4.3. Priprava kompozita željezovih oksida dendritnih struktura .....</b>	<b>118</b>
<b>4.4. Sinteza nanočestica eskolaita termičkom obradom grimaldita .....</b>	<b>134</b>
<b>4.5. Ubrzana hidroliza otopine FeCl<sub>3</sub> u kiselom mediju u prisutnosti iona Cr<sup>3+</sup> .....</b>	<b>141</b>
<b>§ 5. ZAKLJUČAK .....</b>	<b>164</b>
<b>§ 6. POPIS OZNAKÂ, KRATICÂ I SIMBOLÂ.....</b>	<b>166</b>
<b>§ 7. LITERATURNI IZVORI.....</b>	<b>170</b>
<b>§ 8. ŽIVOTOPIS .....</b>	<b>xvii</b>





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

Doktorska disertacija

## SAŽETAK

### UTJECAJ IONA KROMA(III) NA SINTEZU I SVOJSTVA NANOSTRUKTURIRANIH ŽELJEZOVIH OKSIDA

Marko Robić

Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, Zagreb, Hrvatska

U ovom doktorskom radu istraženo je dopiranje hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) kromom(III) pomoću metode elektroispredanja. Dopiranje uzoraka hematita ionima  $\text{Cr}^{3+}$  značajno se odrazilo na strukturna, magnetska i druga svojstva. Osim toga, pokazano je kako se urotropin može koristiti kao aditiv u hidrotermalnoj sintezi za taloženje oksida iz otopina  $\text{FeCl}_3$  i  $\text{CrCl}_3$  jer se pri uvjetima sinteze raspada na amonijak, čime se podiže pH reakcijske smjese. Sintetizirani su uzorci hematita dopirani s 10 % kroma(III) te su zapažene čestice hibridne morfologije koje se sastoje od elipsoidnog i štapićastog dijela. Urotropin je također iskorišten za taloženje oksihidroksida iz  $\text{CrCl}_3$  otopine, pri čemu je dobiven grimaldit ( $\alpha\text{-CrOOH}$ ). Žarenjem grimaldita koji je istaložio uz dodatak urotropina nastaje eskolait ( $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ) koji se sastoji od vrlo sitnih nanočestica. Autoklaviranjem reakcijskih smjesa koje su sadržavale množinski udio kroma(III) od 50 % dobivene su dendritne morfologije kompozitnog sastava koje sadrže  $\text{Cr}^{3+}$  u svojoj strukturi. U ovom doktorskom radu ispitan je i utjecaj iona kroma(III) na precipitaciju željezovih oksida iz otopina priređenih otapanjem  $\text{FeCl}_3$ . Zapaženo je da nastale čestice hematita zbog prisutnosti iona kroma(III) poprimaju elipsoidni oblik.

(181 stranica, 69 slika, 27 tablica, 287 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

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

Ključne riječi: elektroispredanje / fotokataliza / hematit / Mössbauerova spektroskopija / nanostrukture / ubrzana hidroliza / željezovi oksidi

Mentori: akademik Svetožar Musić  
dr. sc. Stjepko Krehula, zn. savj.

Rad prihvaćen: 4. listopada 2023.

Ocjenitelji:

1. prof. dr. sc. Sanda Rončević
2. prof. dr. sc. Mirta Rubčić
3. dr. sc. Andreja Gajović, zn. savj. u tr. zv.





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

Doctoral Thesis

## ABSTRACT

### THE INFLUENCE OF CHROMIUM(III) IONS ON THE SYNTHESIS AND PROPERTIES OF NANOSTRUCTURED IRON OXIDES

Marko Robić

Ruder Bošković Institute, Bijenička street 54, Zagreb, Croatia

In this dissertation, the doping of hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) with chromium(III) was investigated using the electrospinning method. The doping of hematite samples with Cr<sup>3+</sup> ions significantly influenced the structural, magnetic and other properties. It was also shown that urotropin can be used as an additive in hydrothermal synthesis for the precipitation of oxides from FeCl<sub>3</sub> and CrCl<sub>3</sub> solutions, as it decomposes into ammonia under the synthesis conditions, which raises the pH of the reaction mixture. Samples of hematite doped with 10% chromium(III) were synthesised and particles with a hybrid morphology consisting of an ellipsoidal and a rod-like part were observed. Urotropin was also used to precipitate the oxyhydroxide from a CrCl<sub>3</sub> solution, obtaining grimaldite ( $\alpha$ -CrOOH). Escolaite ( $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), which consists of very small nanoparticles, is formed by annealing the precipitated grimaldite. By autoclaving reaction mixtures containing a molar fraction of chromium(III) of 50%, dendritic morphologies of composite compositions containing Cr<sup>3+</sup> in their structure were obtained. In this dissertation, the influence of chromium(III) on the precipitation of iron oxides from solutions prepared by dissolving FeCl<sub>3</sub> was investigated. It was observed that the resulting hematite particles take an ellipsoidal shape due to the presence of chromium(III) ions.

(181 pages, 69 figures, 27 tables, 287 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: electrospinning / forced hydrolysis / hematite / iron oxides / Mössbauer spectroscopy / nanostructures / photocatalysis

Supervisors: Academician Svetozar Musić  
Dr. Stjepko Krehula, Senior Scientist

Thesis accepted: October 4th, 2023

Reviewers:  
Dr. Sanda Rončević, Full Professor  
Dr. Mirta Rubčić, Full Professor  
Dr. Andreja Gajović, Senior Scientist





## § 1. UVOD

Hidroksidi, oksihidroksidi i oksidi željeza često se zajedničkim imenom nazivaju *željezovim oksidima*. Riječ je o grupi od 16 spojeva u kojima se željezo može nalaziti u obliku  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$ . Neki spojevi iz ove grupe, poput hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) i getita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), vrlo su rasprostranjeni u prirodi, za razliku od zelenih hrđa ( $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ), akaganeita ( $\beta\text{-FeOOH}$ ) i bernalita ( $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ) koji su mnogo rjeđi. Osim njih postoje i drugi rijetki oksidi, ali su sintetizirani u laboratoriju. To su  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  te visokotlačni  $\text{FeOOH}$ .<sup>1</sup> *Željezovi oksidi* imaju razne primjene, a od pamtivijeka se koriste kao pigmenti. To se naročito odnosi na hematit, getit i magnetit. Magnetit i hematit često se koriste kao katalizatori u kemijskoj industriji (Haber-Boschov postupak, Fischer-Tropschova sinteza, parno reformiranje ugljikovog(II) oksida (eng. *water-gas shift reaction, WGS*)). Danas se hematit često ispituje kao fotokatalizator u heterogenoj foto-Fentonovoj reakciji koja se koristi za pročišćavanje voda, odnosno za uklanjanje nepoželjnih i štetnih organskih tvari kao što su bojila i farmaceutici.<sup>2</sup> Od svih željezovih oksida hematit ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) je najstabilniji, a također je i najdulje poznat i korišten. Osim toga, hematit nije rijedak te je stoga i vrlo jeftin, a jedno od njegovih najbitnijih svojstava je da nije otrovan.<sup>3,4</sup> S obzirom na spomenute karakteristike, hematit je ključan željezov oksid čija se svojstva danas modificiraju ne bi li se poboljšala u kontekstu spomenutih primjena. Postoje dva glavna načina modifikacije svojstava hematita. Prvi način odnosi se na dopiranje hematita različitim kationima. Drugi način odnosi se na promjenu morfologije i veličine čestica hematita, a to najčešće ovisi o korištenim sintetskim metodama.

Dopiranje ima značajan utjecaj na promjenu strukturnih (parametri jedinične ćelije, prosječna veličina kristalita, veličina čestica), optičkih (boja), električnih (provodnost), poluvodičkih (energijski procijep), magnetskih (pomak temperature magnetskih faznih prijelaza) te (foto)katalitičkih svojstava keramike koja se dopira. Čvrste otopine hematita s kationom kroma(III) jednostavno se priređuju jer su ionski radijusi  $\text{Fe}^{3+}$  i  $\text{Cr}^{3+}$  bliskih vrijednosti te iz razloga što su  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  i  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  izostrukturalni.

Budući da svojstva hematita ovise o metodi sinteze, u ovom doktorskom radu korištena je metoda elektroispredanja u kombinaciji s termičkom obradom. Cilj ovog dijela istraživanja bio je naći optimalne uvjete pri kojima se elektroispredanjem mogu prirediti tanka uniformna

nanovlakna čistog hematita, čistog eskolaíta te hematita dopiranog kromom(III). Hipoteza je da bi trebalo doći do ugradnje kroma(III) u hematit te da će doći do komprimiranja jedinične ćelije hematita, što bi se trebalo potvrditi spektroskopskim metodama.

Hematit ima puno različitih morfologija te se može prirediti u obliku iglica, štapića, vretena, pločica, križića, zvjezdica, kockica, pseudokockica, kikirikija, sfera, dvostrukih sfera i nanoprstenova, pri čemu treba naglasiti da svaka od navedenih morfologija ima drugačija fizička i kemijska svojstva.<sup>1,5-10</sup> Većina spomenutih morfologija može se dobiti ubrzanom hidrolizom ili u kombinaciji ubrzane hidrolize sa žarenjem. U hidrotermalnim se sintezama koriste razni aditivi za dobivanje raznih morfologija hematita.

Jedan dio ove doktorske disertacije nadograđuje se na istraživanja Šarić i suradnika u kojima se koristio urotropin (heksametilentetramin,  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ ) kao aditiv u hidrotermalnoj sintezi (ubrzanom hidrolizi).<sup>11-15</sup> Primarni cilj ovog rada bio je ispitati utjecaj dodatka iona  $\text{Cr}^{3+}$  na ubranu hidrolizu otopine  $\text{FeCl}_3$  u kojoj je prisutan urotropin. Urotropin ima vrlo bitnu ulogu u tim sustavima jer omogućava hidrolizu iona  $\text{Cr}^{3+}$ , što u konačnici rezultira taloženjem kromovih(III) oksihidroksida i/ili oksida. Hipoteza istraživanja je da će zbog utjecaja urotropina doći do dopiranja željezovih oksida kromom(III), odnosno da će doći do nastanka odgovarajućih oksida u kojima je jedan dio iona  $\text{Fe}^{3+}$  zamijenjen ionima  $\text{Cr}^{3+}$ . Kako bi se istražio utjecaj iona kroma(III) napravljeno je opsežno sistematsko istraživanje čiji je cilj odrediti fazni sastav pripremljenih uzorka te ispitati kinetiku nastanka tih produkata. Kao referentni sustav istražena je kinetika ubrzanih hidroliza kationa  $\text{Fe}^{3+}$  u otopinama koje sadrže samo  $\text{FeCl}_3$  i urotropin. Potom je istražen utjecaj iona kroma(III) na nastanak dopiranih oksida željeza iz otopina koje sadrže  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CrCl}_3$  i urotropin. Hipoteza je da će u tim sintezama nastati hematit dopiran kromom(III) te se očekuje da će se dobivene čestice morfologijom značajno razlikovati od onih nedopiranih. Naposljetku je istražena hidroliza kationa  $\text{Cr}^{3+}$  u otopinama koje sadrže  $\text{CrCl}_3$  i urotropin. Kako bi se ispitaio utjecaj iona kroma(III) na čestice željezovih oksida nastale u kiselim uvjetima priređene su sinteze koje su vrlo slične prethodnima, ali bez urotropina. Hipoteza tog dijela istraživanja je da se krom(III) neće ugraditi u strukturu hematita zbog niskog pH, ali se očekuje utjecaj na morfologiju i druga svojstva. Kako bi se ispitali utjecaji iona kroma(III) na svojstva pripremljenih željezovih oksida u ovom doktorskom radu korištena je pretražna elektronska mikroskopija, rendgenska difrakcija na prahu, Mössbauerova spektroskopija, infracrvena spektroskopija i spektrofotometrija. Kako bi se istražile potencijalne primjene sintetiziranih uzoraka provedeno je i fotokatalitičko ispitivanje.

## § 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Željezovi oksidi, oksihidroksidi i hidroksidi

Željezo je četvrti element po zastupljenosti u Zemljinoj kori te ga ima 4,32 %.<sup>16</sup> Željezovi su oksidi u prirodi prilično rašireni i uobičajeni te nastaju kao rezultat djelovanja prirode ili čovjeka.<sup>1</sup> U prirodi se većina željeza nalazi u obliku getita i hematita koji su najstabilniji, dok su ostali željezovi oksidi ipak rjeđi. Mnoge faze željezovih oksida je pripremio čovjek pri uvjetima visokog tlaka i temperature, odnosno pri uvjetima koji su vrlo različiti od ambijentalnih. Vrste i osnovne karakteristike željezovih oksida navedene su u tablici 1.

Hematit je najstariji poznati željezov oksid koji je vrlo čest u tlu i stijenama. Ime mu dolazi od grčke riječi *haima* što znači krv. Najstabilniji je od svih željezovih oksida i oksihidroksida te obično nastaje kao konačni produkt transformacija drugih željezovih oksida. Važan je kao pigment i kao ruda željeza.

Željezovi oksidi mogu nastati na razne načine. Neke metode pripreme željezovih oksida navedene su u tablici 2. Željezovi oksidi mogu biti željeni produkt, no ponekad se pojavljuju u neželjenim procesima kao što su korozija čelika, željeza i raznih legura koje sadrže željezo. Korozija željeza događa se na raznim objektima i predmetima kao što su brodovi, automobili, ograde, bicikli, dijelovi hladnjaka, cijevi, bojleri, reaktori, propeleri, čavli i razni alati. Željezo se također nalazi u crvenom mulju koji nastaje kao nusproizvod pri proizvodnji aluminija. Od različitih metoda pripreme željezovih oksida nabrojanih u tablici 2, u ovom doktorskom radu primijenjene su dvije metode, a to su ubrzana hidroliza i elektroispredanje uz naknadno žarenje. Ove će metode sinteze biti detaljnije opisane u narednim poglavljima ove disertacije.

Tablica 1. Željezovi oksidi, oksihidroksidi i hidroksidi<sup>1</sup>

Naziv	Formula	Neke karakteristike
<b>OKSIDI</b>		
hematit	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Najpoznatiji željezov oksid, još od prapovijesti.
$\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Rijedak, pripremljen samo u laboratoriju.
maghemit	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Magnetski Fe oksid, nastaje oksidacijom magnetita.
$\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Rijedak, pripremljen samo u laboratoriju.
magnetit	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	Magnetski Fe oksid i važna ruda za dobivanje željeza.
vistit	$\text{FeO}$	Sadrži dvovalentno željezo, često je nestehiometrijski, strukture slične kao NaCl.
<b>OKSIHIDROKSIDI I HIDROKSIDI</b>		
getit	$\alpha\text{-FeOOH}$	Najstabilniji Fe oksihidroksid, ime dobio po njemačkom književniku Johanu Wolfgangu Goetheu.
akaganeit	$\beta\text{-FeOOH}$	Jedini željezov oksihidroksid koji sadrži malu količinu klora ili fluora u strukturi.
lepidokrokit	$\gamma\text{-FeOOH}$	Dobio ime po narančastoj boji (grč. <i>krokos</i> = boja <i>šafra</i> ), često nastaje zbog oksidacije $\text{Fe}^{2+}$ .
feroksihit	$\delta\text{-FeOOH}$	Prvi put opisan tek 1976. g., izostrukturan s $\text{Fe}(\text{OH})_2$ .
ferihidrit	$5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Uvijek slabo kristalan (u obliku nanokristala).
bernalit	$\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Jedan od rjeđih minerala željeza, zelene boje.
visokotlačni FeOOH	$\text{FeOOH}$	Dobiven u laboratoriju pri tlakovima od 8 GPa.
zelene hrđe	$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	Korozijski produkti zelene boje, sadrže slojeve oktaedarskih jedinica u čijem je središtu $\text{Fe}^{2+}$ .
jarozit	$\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Obično se ne svrstava u željezove okside, nastaje oksidacijom željezovih sulfida.
švertmanit	$\text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_y(\text{SO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Ima strukturu akaganeita, no sadrži sulfatni ion umjesto kloridnog.
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	Ne postoji kao mineral, lako oksidira u zelene hrđe i magnetit.

Tablica 2. Popis sintetskih metoda za dobivanje raznih željezovih oksida

Naziv	Kratki opis metode
A) Laboratorijsko dobivanje	Ovim metodama dobiva se manja količina uzoraka.
<u>Klasične metode</u>	
1) Spora hidroliza ( $\text{Fe}^{2+}$ i $\text{Fe}^{3+}$ ) <sup>1</sup>	Sinteza pri standardnim uvjetima.
2) Ubrzana hidroliza ( $\text{Fe}^{2+}$ i $\text{Fe}^{3+}$ ) <sup>1</sup>	Sinteza pri povišenom tlaku i temperaturi.
3) Emulzijska hidroliza <sup>17</sup>	Zasniva se na pripravi emulzije, pri čemu se obično koriste i tenzidi.
4) Elektroispredanje uz termičku obradu <sup>18</sup>	Elektroispredanje guste otopine koja sadrži $\text{Fe}^{2+}$ i/ili $\text{Fe}^{3+}$ katione. Za dobivanje oksida vlakna se naknadno žare.
5) Sol-gel metoda <sup>19</sup>	Obično se zasniva na metalnim alkoksidima kao prekursorima. Dobra metoda za pripravu nanočestica.
6) Aerosolna piroliza <sup>20</sup>	Ultrazvukom se dobiva aerosol iz otopina koje sadrže $\text{Fe}^{2+}$ i/ili $\text{Fe}^{3+}$ . Aerosol se žari se u kvarcnoj peći pri temperaturama oko 1000 °C.
7) Termička razgradnja <sup>1</sup>	Žarenje anorganskih soli, kompleksa i organskih spojeva.
<u>Tanki filmovi</u>	
1) Dobivanje rotacijskim oblaganjem (eng. <i>spin coating</i> ) i naknadnim žarenjem <sup>21</sup>	Viskozna otopina koja sadrži $\text{Fe}^{2+}$ i/ili $\text{Fe}^{3+}$ pomoću vrtnje se tanko rasporedi na površini supstrata. Koristi se u kombinaciji sa sol-gel metodom.
2) Dobivanje namakanjem (eng. <i>dip-coating</i> ) te naknadnim žarenjem <sup>22</sup>	U prvoj fazi je namakanje supstrata u otopini koja ima prekursore željezovih oksida ( $\text{Fe}^{2+}$ i/ili $\text{Fe}^{3+}$ ioni). U drugoj fazi se žarenjem dobiva hematit.
3) Depozicija iz parne faze (CVD) <sup>23</sup>	Kemijsko taloženje iz pare.
4) Magnetronsko rasprašivanje <sup>24</sup>	Atomi argona udaraju u čvrstu metu iz koje izbijaju atome željeza koji potom reagiraju s kisikom. Pod utjecajem magnetskog polja magnetrona na supstratu se stvara tanki film željezovog oksida.
5) Elektrosprej <sup>25</sup>	Koristi se ista aparatura kao i za elektroispredanje, koriste se visoki naponi, šprice i pumpe. Otopina mora biti dovoljno rijetka.
6) Elektrodepozicija na elektrodu <sup>26</sup>	Može biti katodna i anodna, može se koristiti željezna elektroda ili elektroda kao vodljivo FTO staklo (eng. fluorine-doped tin oxide).
B) Industrijsko dobivanje	Koriste se za dobivanje veće količine željezovih oksida.
Termička obrada oksihidroksida i željezovih soli (1), nusprodukt u proizvodnji anilina (2), precipitacija iz $\text{Fe}^{2+}$ soli (3). <sup>1</sup>	Za proizvodnju boja, magnetskih pigmenata i oksida kao kemikalija. Prekursori su obično $\text{Fe}^{2+}$ soli jer su jeftinije. Čistoća je obično 97,00-99,99 %.
C) Dobivanje pomoću mikroorganizama (biosinteza) <sup>1,27</sup>	Riječ je o transformacijama koje se događaju unutar živih stanica. Biogeni magnetit pronađen je u bakterijama, u organelima koji se zovu magnetosomi.

### 2.1.1. Kristalna struktura važnijih željezovih oksida

Kristalna struktura željezovih oksida može se opisati oktaedarskim i tetraedarskim jedinicama u čijim središtima se nalaze kationi željeza, a u vrhovima kisikovi ili hidroksilni anioni. Ovakvi poliedri se mogu povezivati na 3 načina: preko vrhova, bridova i ploha. Ako su dvije  $\text{FeO}_6$  oktaedarske jedinice povezane preko vrhova, udaljenost željezovih kationa bit će najveća (0,337 nm kod hematita). Ako su  $\text{FeO}_6$  oktaedarske jedinice povezane preko brida, udaljenost je manja (0,297 nm), no ako oktaedarske jedinice dijele plohu, udaljenost Fe-Fe je najmanja (0,289 nm). U tablici 3 navedeni su tipovi kristalne rešetke i parametri jedinične ćelije za željezove okside koji se javljaju u sklopu ove doktorske disertacije.

Tablica 3. Tipovi kristalne rešetke i parametri jedinične ćelije odabranih željezovih oksida<sup>1</sup>

Željezov oksid	Kristalna rešetka	Parametri jedinične ćelije / nm
hematit	heksagonska	$a = 0,5034$ $c = 1,3752$
	romboedarska	$a = 0,5427$ $\alpha = 55,3^\circ$
magnetit	kubična	$a = 0,8396$
getit	rompska	$a = 0,9956$ $b = 0,30215$ $c = 0,4608$
akaganeit	tetragonska	$a = 1,000$ $c = 0,3023$
	monoklinska	$a = 1,060$ $b = 0,3039$ $c = 1,0513$ $\beta = 90,24^\circ$
ferihidrit	heksagonska	$a = 0,2955$ $c = 0,9370$

Kristalna struktura **hematita** izostrukturna je kristalnoj strukturi korunda ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). Željezo se u kristalnoj strukturi hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) nalazi isključivo u oktaedarskim šupljinama. Za ovaj mineral je karakteristično da 1/3 oktaedarskih šupljina ostaje prazna. Hematit je jedinstven po tome što je kod njega prisutno povezivanje oktaedarskih jedinica na sva tri spomenuta načina, što nije slučaj kod ostalih željezovih oksida. Kad se struktura hematita promatra uzduž osi  $c$ , izgleda kao da sadrži šesteročlane prstenove koje se sastoje od oktaedarskih jedinica

povezanih preko brida (slika 1A). Na slici su prikazana samo tri sloja oktaedarskih jedinica koja se nalaze jedan ispod drugog (rozi prsten je prvi sloj). Sve roze oktaedarske jedinice koje čine šesteročlani prsten međusobno su povezane isključivo dijeljenjem bridova. Plava oktaedarska jedinica nalazi se u sloju ispod 'rozog prstena' i povezana je s oktaedarskim jedinicama 'rozog prstena' isključivo preko vrhova. Postoji strukturno slaganje kristalnih [003] ravnina hematita i [100] ravnina getita, što je važno za sinteze, nukleaciju te transformaciju ovih željezovih oksida.

Kako kod metalnih oksida mogu postojati devijacije od stehiometrijskih omjera elemenata, tako mogu postojati i kod hematita. Ponekad jedan dio  $O^{2-}$  aniona može biti zamjenjen  $OH^-$  hidroksilnim skupinama, što može biti popraćeno i prazninama u strukturi. Takav hematit može u svojoj strukturi sadržavati i vodu.<sup>1</sup>

**Getit** ( $\alpha$ -FeOOH) je mineral koji je vrlo raširen u stijenama i tlu, a naziv je dobio po njemačkom književniku i znanstveniku Johanu Wolfgangu von Goetheu. Izostrukturnan je s aluminijevim oksihidroksidom dijasporom ( $\alpha$ -AlOOH). Jedan je od termodinamički najstabilnijih željezovih oksida pri standardnim uvjetima. U masivnim kristalnim agregatima ima crnu ili tamnosmeđu boju, dok je prah getita obično žute i žuto-smeđe boje i koristi se kao vrlo važan pigment.<sup>1</sup> Slika 1B prikazuje strukturu getita. Oktaedarske jedinice unutar dvostrukog lanca dijele bridove, a između lanaca dijele vrhove. Prema tome, roza oktaedarska jedinica (slika 1B) dijeli bridove s dvije plave susjedne oktaedarske jedinice unutar istog lanca, ali dijeli i vrhove s dvije zelene oktaedarske jedinice iz susjednih lanaca.

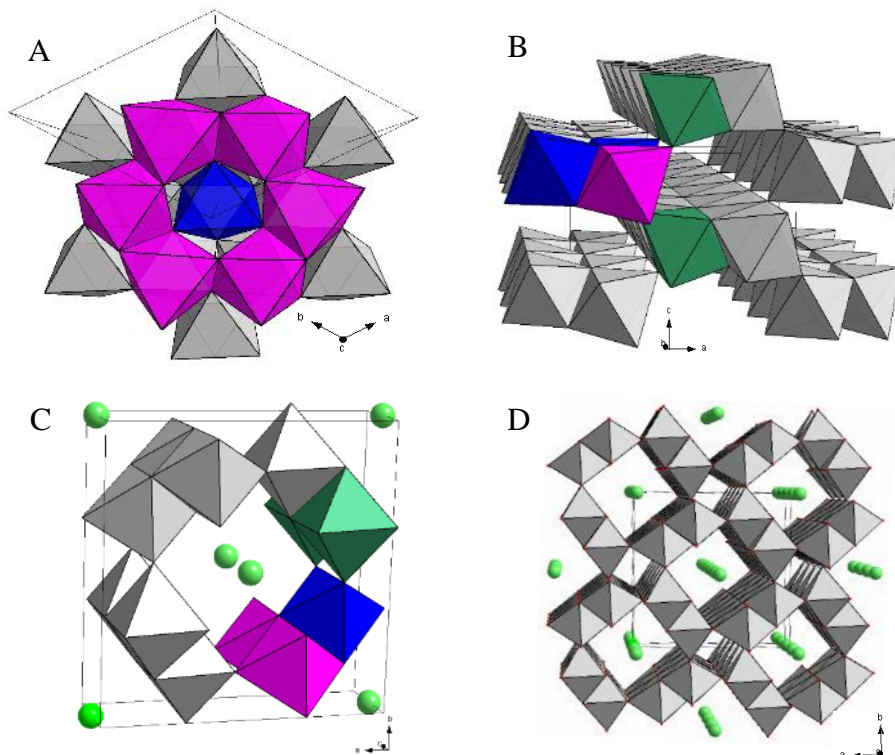
Kristalna struktura getita ima rompsku jediničnu ćeliju (prostorna grupa  $Pnma$ ), a temelji se na heksagonskoj gustoj slagalini  $O^{2-}$  aniona s  $Fe^{3+}$  kationima smještenim u  $\frac{1}{2}$  prisutnih oktaedarskih mjesta. Svaki  $Fe^{3+}$  kation okružen je s tri  $O^{2-}$  i tri  $OH^-$  iona, formirajući oktaedarsku jedinicu  $FeO_3(OH)_3$ . Ove oktaedarske jedinice povezane su zajedničkim vrhovima i bridovima (slika 1B). Oktaedarske jedinice međusobno se povezuju u dvostruke lance unutar kojih su oktaedarske jedinice povezane bridovima, dok su dvostruki lanci međusobno povezani vrhovima oktaedarskih jedinica. Za stabilizaciju ove strukture bitne su vodikove veze koje se dijagonalno protežu kroz dvostruke lance praznih oktaedarskih jedinica.

**Akaganeit** ( $\beta$ -FeOOH) je dobio ime po japanskom rudniku Akagane<sup>28</sup> u kojem je otkriven 1962. g. U prirodi je jedan od rjeđih željezovih oksida, zbog čega je otkriven puno kasnije u odnosu na hematit, getit i magnetit. Iz strukture akaganeita prikazane na slici 1C vidljivo je da jedinična ćelija ima tunel koji prolazi središtem jedinične ćelije u smjeru osi  $c$ . Plava oktaedarska jedinica na slici 1C omeđena je s 4 druge oktaedarske jedinice: sa zelenim



oktaedarskim jedinicama iz susjednog dvostrukog lanca dijeli vrhove, dok s rozim oktaedarskim jedinicama iz istog lanca dijeli bridove. Na slici 1D prikazana je kristalna struktura akaganeita s više strukturnih podjedinica i više tunela. Svaki dvostruki lanac omeđen je s dva tunela. Crvene sfere u vrhovima oktaedarskih jedinica su ioni kisika, a zelene sfere su ioni klor. Akaganeit ima monoklinsku jediničnu ćeliju, ali zbog male razlike kuta monoklinske jedinične ćelije u odnosu na kut od  $90^\circ$ , kristalna rešetka se može dobro aproksimirati i tetragonskom jediničnom ćelijom (slika 1C). Struktura akaganeita se, kao i kod getita, sastoji od dvostrukih lanaca. Kod akaganeita su dvostruki lanci poslagani u obliku stranica kvadrata, četverostruko, te se protežu duž osi  $b$  (slika 1D).

**Ferihidrit** je željezov oksihidroksid crvenkastosmeđe boje koji je prvi put opisan tek 1973. g. Slabo je kristalan jer postoji samo u obliku nanokristala. Pomoću metode XRD obično razlikujemo dvo-linijski te šest-linijski ferihidrit, ovisno o tome koliko linija je prisutno u difraktogramu. U svojoj strukturi obično sadrži vodu. Poznato je da s vremenom transformira u stabilnije okside. U ferihidritu se  $\text{Fe}^{3+}$  nalazi samo u oktaedarskim šupljinama, ali oko polovine oktaedarskih jedinica u njegovoj strukturi je prazno.<sup>1</sup>



Slika 1. A - Kristalna struktura hematita gledana uzduž osi  $c$ . B - Kristalna struktura getita gledana iz smjera osi  $b$ . C i D - prikazi strukture akaganeita (prikazi su dobiveni programom 'Diamond')<sup>29</sup>

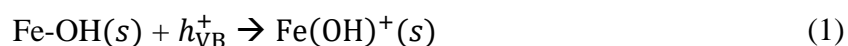
### 2.1.2. Električna svojstva važnijih željezovih oksida

Materijali provode struju ako u njima postoje slobodni nosioci naboja poput elektrona i/ili šupljina koji se kreću kroz materijal. Materijali se prema teoriji valentnih vrpce dijele na vodiče, poluvodiče i izolatore. Svrstavanje materijala u jednu od ove tri grupe ovisi o vrijednosti energijskog procijepa (eng. *band gap*,  $E_g$ ) koji se nalazi između valentne i vodljive vrpce. Željezovi oksidi su poluvodiči jer im se energijski procijep manji od 5 eV. Postoje dva tipa poluvodiča: n-tip, u kojem su nosioci naboja elektroni te p-tip u kojem su nosioci naboja šupljine.

Osim podjele prema prevladavajućem nosiocu naboja na n-tip i p-tip, poluvodiči se još dijele i na intrinzične i ekstrinzične. Poluvodiči kod kojih se pobuda elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu ostvaruje povišenjem temperature ili svjetlošću, nazivaju se intrinzičnim poluvodičima. S druge strane, kod ekstrinzičnih se poluvodiča energijski procijep smanjuje dopiranjem, čime se olakšava prelazak elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu. U znanosti o materijalima dopiranje se često koristi kako bi se poboljšala ciljana svojstva nekog materijala.

Kada je riječ o dopiranju nekog materijala bitna je vrsta dopanda te udio dopanda jer oboje utječu na svojstva materijala koji se dopira.<sup>1</sup>

Kada poluvodič koji se nalazi u otopini elektrolita apsorbira svjetlost dolazi do stvaranja parova elektron-šupljina. Tako nastali elektroni putuju u dubinu materijala, dok nastale šupljine putuju u suprotnom smjeru, prema površini<sup>1</sup>, gdje dolazi do reakcije s površinskim OH skupinama:



' $h_{\text{VB}}^+$ ' je oznaka za šupljinu. Tako u poluvodiču pod utjecajem svjetlosti dolazi do tzv. separacije naboja (eng. *charge separation*).

Poluvodiči se koriste za razne tehnološke primjene, primjerice kao elektroničke komponente, solarne ćelije, svjetleće diode (LED), fotokatalizatori i dr. Svim poluvodičima zajedničko je da u svojoj strukturi imaju defekte, no mnogi defekti u materijalu su zapravo centri rekombinacije elektrona i šupljina. Defekti, koji se obično ponašaju kao rekombinacijski centri, nepoželjni su ako je riječ o poluvodičima kod kojih se želi postići fotokatalitička efikasnost<sup>1</sup>. Rekombinacija je jedan od glavnih problema u fotokatalizi te znanstvenici traže načine kojima je žele što više smanjiti.

**Hematit** je poluvodič n-tipa, što znači da su mu elektroni glavni nosioci naboja. U literaturi se obično navodi energijski procijep hematita od oko 2,2 eV. Hematit ima vrlo malu

pokretljivost šupljina koja iznosi oko  $10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  pri sobnoj temperaturi<sup>1</sup>. Budući da je energijski procijep samo 2,2 eV, čak oko 29 % vidljive svjetlosti ima energiju dovoljnu za pobudu elektrona u vodljivu vrpcu. Iz tog razloga proizlazi primjena hematita u fotokatalitičkom cijepanju vode (eng. *photocatalytic water splitting*) na vodik i kisik, odnosno u fotoasistiranoj elektrolizi vode (eng. *photoasisted electrolysis of water*), čiji je glavni cilj proizvodnja vodika koji je čist i obnovljiv izvor energije. Unatoč nekim dobrim svojstvima hematita, kvantno iskorištenje je slabo zbog loše vodljivosti elektrona i male duljine difuzije šupljina.<sup>30</sup> Iz tog razloga, fotoelektronska svojstva hematita poboljšavala su se dopiranjem, primjerice niobijem ili germanijem. Prema literaturi hematit se navodi još i kao Mottov izolator.<sup>31</sup> Mottovi izolatori su skupina materijala koji bi, trebali prema teoriji valentnih vrpca, biti vodljivi, no zapravo se ponašaju kao izolatori.

**Magnetit** je poluvodič i p- i n-tipa. Od svih željezovih oksida magnetit ima najmanji energijski procijep (0,1 eV) i najmanju električnu otpornost. Vodljivost mu je slična kao i kod metala,  $100\text{-}1000 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Dobra vodljivost magnetita proizlazi iz njegove kristalne strukture. Dvije oktaedarske jedinice u čijim se središtima nalaze  $\text{Fe}^{3+}$  i  $\text{Fe}^{2+}$  dijele stranicu, odnosno nalaze se toliko blizu jedan drugoga da elektroni mogu lako migrirati sa  $\text{Fe}^{2+}$  na  $\text{Fe}^{3+}$ .<sup>1</sup>

**Maghemit** je poluvodič n-tipa ( $E_g = 2,03 \text{ eV}$ ), a vinit je poluvodič p-tipa ( $E_g = 2,3 \text{ eV}$ ). Najučestaliji oksihidroksidi željeza **akaganeit** ( $E_g = 2,12 \text{ eV}$ ) i **getit** ( $E_g = 2,10 \text{ eV}$ ) također su poluvodiči. Električna vodljivost ovih oksihidroksida jako je mala pri sobnoj temperaturi, a iznosi oko  $10^{-9} \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .<sup>1</sup>

## 2.2. Kromovi oksidi

Osim željeza(III), krom(III) također pravi razne oksihidrokside i hidrokside koji mogu poslužiti kao prekursori za dobivanje eskolaita ( $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Postoje 3 polimorfa CrO(OH), to su: brejsvelit (eng. *bracewellite*), gvajanait (eng. *guyanaite*) te grimaldit (eng. *grimaldiite*).<sup>32</sup> Osim nabrojanih vrsta postoji i kromov(III) hidroksid hidrat, formule Cr(OH)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O.

Brejsvelit je dobio ime prema Smithu Bracewellu, bivšem direktoru Geološkog Instituta u Gvajani.<sup>32,33</sup> Smith Bracewell je poznat po tome što je prvi opisao mineral merumit 1946.g., a riječ je o rudači kroma koja u svom sastavu ima 7 raznih oksihidroksida i oksida kroma(III), no eskolait kao komponenta prevladava u tom sastavu. U sastavu merumita također se nalazi i grimaldit. Gvajanait ( $\beta$ -CrOOH) je dobio ime prema zemlji u kojoj je prvi put pronađen, a to je Gvajana.<sup>32,33</sup> Gvajanait je izostrukturan s  $\epsilon$ -FeOOH<sup>34</sup>, dok je brejsvelit izostrukturan s getitom.<sup>33</sup> Gvajanait i brejsvelit kristaliziraju u ortorompskom sustavu, dok kromov(III) hidroksid hidrat ima heksagonsku jediničnu ćeliju.

Grimaldit ( $\alpha$ -CrOOH) je dobio ime u čast dr. F. S. Grimaldiju, koji je bio nekadašnji glavni kemičar na Geološkom zavodu Sjedinjenih Američkih Država (eng. *United States Geological Survey*).<sup>32,33</sup> Geološka ispitivanja pokazuju da grimaldit postoji u prirodi te je nađen u sklopu minerala i ruda u Gvajani<sup>33</sup>, Boliviji<sup>35</sup> te Uralu<sup>36</sup>. Struktura grimaldita pripada trigonskom kristalnom sustavu te istoj prostornoj grupi kao CuFeO<sub>2</sub>. Grimaldit je relativno slabo istražen s obzirom da se spominje u malom broju radova.<sup>32,33,35-42</sup> Matern i suradnici<sup>37</sup> su ispitali uzorke iz odlagališta ostataka nastalih preradom kromitnih ruda te su u njima našli slabo kristalni grimaldit 1D morfologije u malom udjelu. Burlet i suradnici<sup>38</sup> su Ramanovom spektroskopijom istražili CoO(OH). U sklopu svog rada koristili su grimaldit kao referentni uzorak jer ima istu strukturu kao CoO(OH). Snejana i suradnici<sup>39</sup> su dobili grimaldit homogenom precipitacijom iz vodene otopine koja sadrži ureu i metalne sulfate. Romanchuk i suradnici<sup>40</sup> su detektirali grimaldit u sastavu precipitata kojeg su dobili u sklopu istraživanja simuliranog tekućeg radioaktivnog otpada. Čestice grimaldita bile su manje od 10 nm. Zaključili su da acetat vjerojatno inhibira nastanak grimaldita jer radi stabilne komplekse s ionima Cr<sup>3+</sup>. Cheng i suradnici<sup>41</sup> su pokazali kako se organski oblici Cr(III) mogu hidrotermalnom sintezom prevesti u grimaldit i gvajanait, što može biti korisno u bioremedijaciji teških metala. Prange i suradnici<sup>42</sup> su DFT metodom (teorija funkcionala gustoće, eng. *density functional theory*) istražili oksihidrokside koji sadrže ione Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup> i Al<sup>3+</sup> te su opisali stabilnost grimaldita, gvajanaita te oksihidroksida Fe<sup>3+</sup> i Al<sup>3+</sup>. Zaključili su kako od navedenih kationa Cr<sup>3+</sup> pravi

najsnažnije vodikove veze, da uzrokuje niže frekvencije O-H istežanja te da je zaslužan za lako kretanje  $H^+$  iona unutar strukture u odnosu na spojeve koji sadrže  $Al^{3+}$  te  $Fe^{3+}$ .

Sintetski eskolait ( $\alpha-Cr_2O_3$ ) ima istu strukturu kao hematit i korund. Zbog toga je pogodan za istraživanja u kojima stvara čvrste otopine s aluminijem(III) i željezom(III). Eskolait se istražuje zbog mnogih primjena. Upotrebljava se u heterogenoj katalizi<sup>43</sup>, kao senzor<sup>44</sup> i u baterijama<sup>45</sup>, a najvažnija primjena mu je kao zeleni pigment.<sup>46,47</sup> Eskolait je važna komponenta u mnogim kompozitima. Specifična kiselo-bazna svojstva čine ga zanimljivim za ispitivanja adsorpcije.<sup>48</sup> Visoka temperatura tališta ( $\sim 2435$  °C) čini ga vatrostalnim materijalom. Osim toga ima visoku otpornost na trošenje.<sup>46</sup> U literaturi postoje razne fizičke i kemijske metode pripreme eskolaita. Jedan od jednostavnijih i najčešćih načina obuhvaća hidrotermalnu sintezu iz suspenzija nastalih dodatkom lužine vodenoj otopini Cr(III) soli.<sup>49-53</sup> Termička razgradnja kromovih oksihidroksida također se koristi u sintezi eskolaita.<sup>54-56</sup> Tsuzuki i McCormick<sup>57</sup> pripravili su eskolait žarenjem produkta, koji je dobiven mehanokemijskim putem, na 520 °C. Bai i suradnici<sup>58</sup> pripravili su čestice eskolaita veličine  $\sim 0.3$   $\mu m$  redukcijom  $K_2CrO_4$  pomoću  $H_2$  pri 500 °C. Eskolait je moguće pripremiti i redukcijom  $CrO_3$  pomoću HCHO ili  $C_2H_5OH$ .<sup>59,60</sup> Eskolait se može pripremiti i redukcijom Cr(VI) pomoću aktivnog ugljena.<sup>61,62</sup> Vlaknast oblik eskolaita može se pripremiti pomoću elektroispredanja.<sup>44</sup> Eskolait dobiven elektroispredanjem koristio se kao senzor za etanol. Eskolait se može pripremiti i u obliku tankih filmova.<sup>63</sup> Ovaj kratki popis literature pokazuje kako se eskolait može pripremiti različitim metodama te se iz priloženog vidi da svojstva materijala ovise o metodi sinteze. Eskolait ima energijski procijep od 3,4 eV.<sup>46,64</sup>

### 2.3. Hidrotermalna sinteza

Voda je dobro otapalo za soli željeza i drugih metala zbog toga što je jako polarna (1,87 *Debye*) te ima veliku vrijednost dielektrične konstante (78,5 pri 25 °C). Osim toga, valja naglasiti da je voda amfoternog karaktera te da je protonsko otapalo, što je jako važno za kiselo-bazne reakcije.<sup>65</sup> Kao otapalo može se koristiti i etanol, no on ima manju polarnost i manju dielektričnu konstantu. Iz tog je razloga etanol slabo otapalo koje potiče stvaranje ionskih parova.

Svojstva vode jako ovise o tlaku i temperaturi. U hidrotermalnoj sintezi reakcije se odvijaju u autoklavima. Maksimalni dopušteni tlak u autoklavima korištenima za sinteze u sklopu ove doktorske disertacije je 125 bara. Osim što su tlakovi visoki, u ubrzanim hidrolizama temperature mogu doseći i nekoliko stotina stupnjeva. No, u sklopu ove doktorske disertacije temperatura nije prelazila 200 °C. S porastom temperature dolazi do smanjenja viskoznosti i dielektrične konstante vode, a raste i ionski produkt vode, što jako utječe na kiselo-bazna svojstva vode. Također je poznato da s porastom tlaka raste i dielektrična konstanta vode.<sup>65</sup>

Pri hidrotermalnim uvjetima prisutna je veća pokretljivost otopljenih tvari u vodi jer je viskoznost manja, ali zbog smanjene dielektrične konstante dolazi do stvaranja ionskih parova i kompleksa koji inače ne bi nastali pri atmosferskim uvjetima. Stoga uvjeti visokog tlaka i temperature ubrzavaju sinteze koje vode nastanku metalnih oksida. Iz tog razloga se hidrotermalna metoda još naziva i ubrzanom hidrolizom. Valja naznačiti kako u literaturi obično stoji kako trenutne spoznaje o reakcijama koje se događaju tijekom ubrzane hidrolize treba jako oprezno interpretirati jer je to vrlo kompleksna problematika.<sup>65</sup>

Otopine kationa prijelaznih metala dobivaju se otapanjem odgovarajućih soli dotičnih metala u vodi. To su obično soli nitrata, sulfata i klorida. U tako priređenoj otopini kationi prave akvakomplekse, a oni su podložni hidrolizi. Hidrolizom nastaju hidroksokva kompleksi koji su ključan prekursor za daljnje reakcije putem kojih naposljetku nastaju oksihidroksidi i oksidi. Da bi se spomenuta reakcija hidrolize akvakompleksa dogodila, slobodna Gibbsova energija ( $\Delta G^\circ$ ) trebala bi biti manja od nule, što znači da je reakcija spontana, no to zapravo ovisi o naboju kationa. Kod kationa koji imaju naboj 4 ili više, reakcije hidrolize su spontane pri sobnoj temperaturi jer je slobodna Gibbsova energija manja od nule. Stoga kationi većeg naboja ne postoje kao čisti akvakompleksi, čak i u jako kiselim uvjetima. S druge strane, trovalentni kationi poput  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  ne hidroliziraju spontano pri sobnoj temperaturi. Kod njih Gibbsova energija postaje manja od nule samo ako se otopina ovih kationa zagrije na

temperaturu višu od sobne temperature. Bez zagrijavanja hidroliza takvih otopina može biti jako spora te trajati više mjeseci ili pak godinama. Ovom metodom može se postići uska raspodjela veličine čestica zato što je tu riječ o homogenoj hidrolizi. No, hidrolize mogu biti i heterogene.

Heterogena hidroliza kiselih otopina metalnih kationa postiže se dodatkom lužine, no pritom dolazi do lokalnih gradijenata pH, što dovodi do nehomogenog stvaranja hidrolitičkih produkata. Treba naglasiti kako su miješanje i homogenizacija dodane lužine relativno spori procesi u usporedbi s brzinom izmjene protona u reakcijama. Prije postizanja ravnotežnih uvjeta nastaju brojni kompleksi različitog stupnja hidroliziranja, od kojih svaki ima drugačiju reaktivnost. Kondenzacijom spomenutih kompleksa u takvim sintezama obično nastaju amorfni produkti. Osim toga, u takvim sintezama često dolazi do preklapanja faze nukleacije i faze rasta pa kao produkt nastaju čestice široke raspodjele veličine. Za razliku od heterogene, u homogenoj hidrolizi nema naglih promjena uvjeta u reakcijskoj smjesi uzrokovanih dodatkom lužine. U homogenoj se hidrolizi kiselih otopina metalnih kationa zagrijava, čime se potiče jednoliko stvaranje lužine unutar volumena reakcijske smjese. U tom slučaju dovoljno je takve otopine zagrijavati pri temperaturi između 50 i 100 °C. U takvim sintezama ulogu reaktanta može imati voda ili termički nestabilne organske molekule poput uree, čijim raspadom nastaju amonijev kation te karbonatni anion. Riječ je o sintezama čiji su uvjeti bliski termodinamički ravnotežnim uvjetima. U tom slučaju hidrolizirani prekursori nastaju dovoljno sporo da se faza nukleacije i faza rasta kristala razdvoje i to je ključan razlog zašto homogenom hidrolizom nastaju uniformnije čestice nego kod heterogene hidrolize.<sup>65</sup>

Da bi iz otopine metalnih kationa nastala čvrsta faza potrebno je da prvo nastanu prekursori, a to su zapravo neutralni kompleksi. Obično se prikazuju formulom  $[M(OH)_z(OH_2)_{N-z}]$ . Čvrsta faza nastaje kondenzacijom ovih prekursora. Proces u kojem metalni kationi, koji se nalaze u otopini, prelaze u čvrstu fazu u literaturi se često naziva anorganska polimerizacija. Ove reakcije kondenzacije zapravo su analogne polimerizaciji organskih molekula. Stoga se, sukladno tomu, polimerizacija u anorganskoj kemiji također sastoji od 3 osnovne faze: inicijacije, propagacije i terminacije.

### 2.3.1. Sinteza željezovih oksida hidrotermalnim putem

Istraživanja željezovih oksida važna su za bolje razumijevanje mnogih prirodnih procesa, a osim toga imaju i značajnu ulogu u tehnologiji i katalizi. Osim toga, željezovi oksidi važni su i kao modelni sustav u površinskoj i koloidnoj kemiji. Najjednostavniji način pripreme željezovih oksida su spora i ubrzana hidroliza (hidrotermalna sinteza). Spora hidroliza odvija se na sobnoj temperaturi i nije potrebno u reakcijsku smjesu dodavati bilo kakve aditive. Hidroliza se događa spontano kada otopine Fe(III) soli stoje dovoljno dugo. Takve hidrolize traju mjesecima i godinama, a proces je brži ako su koncentracije soli manje. Za razliku od spore hidrolize, ubrzane hidrolize odvijaju se pri povišenim temperaturama i tlakovima, a to najčešće ubrzava procese koji traju mjesecima na trajanje od nekoliko minuta do nekoliko sati. Budući da je selektivna samo na željezo,  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauerova spektroskopija bitna je tehnika u istraživanju taloženja željezovih oksida.<sup>66</sup> Musić i suradnici<sup>67</sup> su korištenjem  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauerove spektroskopije istražili hidrolize 0,1 mol dm<sup>-3</sup> otopina Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> te NH<sub>4</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> pri 90 °C te su predložili mehanizam nastanka željezovih oksida i oksihidroksida u prisutnosti različitih aniona. U otopinama klorida i nitrata hidroliza se u početku odvija preko stvaranja dimera iona Fe<sup>3+</sup>, nakon čega slijedi njihova polimerizacija u anorganske lance. Pretpostavlja se da Fe(III)-hidroksilni polimeri nastali u prisutnosti nitrata ne sadrže nitratne anione u polimernom lancu, dok polimeri nastali u prisutnosti klorida ipak sadržavaju dio kloridnih iona umjesto hidroksilnih. Reakcijama oksolacije nastaju okso mostovi koji povezuju katione željeza da bi na kraju nastali oksihidroksidi poput getita i akaganeita. S druge strane, otopine koje sadrže sulfate su drugačije jer u njima nastaje FeSO<sub>4</sub><sup>+</sup> kompleks koji usporava polimerizaciju. Nadalje, ubrzanom hidrolizom NH<sub>4</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> nastaju superparamagnetske čestice getita ili amonijevog jarozita (NH<sub>4</sub>Fe<sub>3</sub>(OH)<sub>6</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>).<sup>68</sup> Osim amonijevog jarozita postoji i hidronijev jarozit, a on nastaje uz getit prilikom ubrzane hidrolize otopine Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> pri 90 °C. Ako se ista reakcija provodi pri 120 °C, umjesto spomenutih produkata nastaju H<sub>3</sub>OFe<sub>3</sub>(OH)<sub>6</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> te Fe<sub>4</sub>(OH)<sub>10</sub>SO<sub>4</sub>.<sup>69</sup> Ubrzana hidroliza otopine FeCl<sub>3</sub> u prisutnosti HCl i kininovog hidrogen sulfata utječe na fazni sastav, veličinu te oblik nastalih čestica željezovih oksida.<sup>70</sup> Dodatak amonijevog amidosulfonata u djelomično neutraliziranu koncentriranu otopinu FeCl<sub>3</sub> također je pokazalo snažan utjecaj na proces taloženja.<sup>71</sup> Akaganeit je tipični produkt spore hidrolize otopina FeCl<sub>3</sub>. Ubrzanom hidrolizama otopina FeCl<sub>3</sub> obično prvo nastaje akaganeit nakon čega slijedi njegova reprecipitacija u hematit, no može se pojaviti i getit. Voigt i Göbler<sup>72</sup> su istražili produkte hidrotermalnih sinteza 0,1 mol dm<sup>-3</sup> otopina FeCl<sub>3</sub> pri temperaturama između 100 i 300 °C te su XRD mjerenjima pratili transformaciju akaganeita u hematit. Yuan i Su<sup>73</sup> pripremili su klastere



udruženih nanočestica mezoporoznog akaganeita korištenjem neionskog surfaktanta 'Brij 56'. Utjecaj aminokiselina na nastajanje hematita u ubrzanim hidrolizama otopina  $\text{FeCl}_3$  također je istražen.<sup>74</sup> Iz otopina  $\text{FeCl}_3$  također je moguće dobiti nanoprstene hematita, a za to je zaslužna kombinacija utjecaja pH,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  i  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ .<sup>75</sup> Peretyazhko i suradnici<sup>76</sup> napravili su uvjete sinteze koji bi potencijalno simulirali one na planetu Marsu, a koji bi rezultirali nastankom akaganeita. Kako bi to postigli, autori su mijenjali parametre sinteze kao što su koncentracija klorida i pH. U drugom radu<sup>77</sup> istražili su otpuštanje klorida prisutnog u strukturnim tunelima tako da se akaganeit drži u otopinama koje sadrže anione  $\text{F}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ . Zaključeno je kako se između 17 i 71 % kloridnih iona može osloboditi iz akaganeita tijekom 96 h starenja u spomenutim otopinama aniona. Objavljeno je i više publikacija na temu utjecaja metalnih kationa na ubranu hidrolizu otopina  $\text{FeCl}_3$ .<sup>78-84</sup> Unatoč tomu i dalje postoje nejasnoće oko uloge i utjecaja kationa tijekom precipitacije željezovih oksida. To se posebice odnosi na katione koji ne podliježu hidrolizi pri  $\text{pH} < 2$ . Inouye i suradnici<sup>78</sup> pratili su ubranu hidrolizu otopina  $\text{FeCl}_3$  uz prisutnost  $\text{Cu}^{2+}$  s i bez dodatka uree. Zaključili su da ioni  $\text{Cu}^{2+}$  imaju manje ili više destruktivnu ulogu u stvaranju oksihidroksida i oksida. Kandori i suradnici<sup>79</sup> istražili su utjecaj iona  $\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{Cr}^{3+}$  na morfologiju i mikrostrukturu čestica hematita nastalih ubranom hidrolizom otopina  $\text{FeCl}_3$  i  $\text{HCl}$  pri različitim koncentracijama ovih kationa. Primijećena je promjena u kristalnom rastu čestica akaganeita, a snažan utjecaj na transformaciju akaganeita u hematit pripisan je utjecajima metalnih iona ugrađenih u strukturu akaganeita. Ishikawa i suradnici<sup>80,81</sup> istraživali su stvaranje akaganeita u prisutnosti iona  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  i  $\text{Cu}^{2+}$  te u prisutnosti iona  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  i  $\text{Al}^{3+}$ . Otkriveno je kako samo  $\text{Ti}^{4+}$  ioni prave razliku u svojstvima dobivenih željezovih oksida. Različiti utjecaji navedenih metalnih kationa objašnjeni su njihovim karakteristikama hidrolize. Također je zabilježeno da utjecaj iona  $\text{Cr}^{3+}$  ovisi o tome da li je prisutan u obliku  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  ili  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ .<sup>82</sup> Zaključeno je kako utjecaj postoji u slučaju  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ , no on izostaje u slučaju  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ . Barrero i suradnici<sup>83</sup> su primijenili Mössbauerovu spektroskopiju prilikom proučavanja uzoraka akaganeita nastalih u prisutnosti  $\text{Al}(\text{III})$  te  $\text{Ti}(\text{IV})$  iona. Garcia i suradnici<sup>84</sup> karakterizirali su akaganeit pripremljen ubranom hidrolizom otopine  $\text{FeCl}_3$  u prisutnosti iona  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  i  $\text{Cu}^{2+}$  te uree. Navedeni autori su zaključili kako je moguće da su ioni  $\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{Cr}^{3+}$  u malim količinama ugrađeni u strukturu akaganeita. Razumijevanje uloge metalnih kationa u reakcijama hidrolize iona  $\text{Fe}^{3+}$  važno je ne samo s akademskog stajališta. Na primjer, mala količina bakra i kroma u čeliku može povećati otpornost na atmosfersku koroziju.<sup>85</sup> Ovaj kratki pregled odabranih radova pokazuje veliku kompleksnost spore i ubrane hidrolize iona  $\text{Fe}^{3+}$  usprkos činjenici što ti sustavi izgledaju vrlo jednostavno.

### 2.3.2. Nukleacija i rast kristala

Kristalizacija je taloženje iz otopina i talina pri čemu nastaje čvrsta faza s kristalnom strukturom. Proces taloženja je proces nastanka krute faze, najčešće iz vodenih otopina elektrolita. Taložnje može biti željeni i neželjeni proces. Taložnje kao željeni proces prisutno je u kemiji, oceanologiji, geologiji, biologiji i metalurgiji, a važno je u proizvodnji pigmenta, punila, katalizatora, keramika i polimera. Taložnje je neželjen proces u patogenoj mineralizaciji tkiva kod ljudi i životinja. Osim toga, također je prisutno kod stvaranja naslaga kamenca u kotlovima. Do taloženja najčešće dolazi miješanjem reaktanata (primjerice  $\text{Ag}^+$  i  $\text{Cl}^-$  iona), promjenom pH te promjenom temperature.

Kroz povijest je bilo više teorija o procesu taloženja, a jedna od onih koje taj proces detaljnije objašnjavaju je Nielsenova teorija.<sup>86</sup> Cijeli proces počinje stvaranjem nukleusa heterogenom ili homogenom nukleacijom u prezasićenoj otopini. Nukleusi rastu te nastaju kristalići koji raznim procesima starenja (eng. *ageing*) na kraju, u teoriji, formiraju monokristal u ravnoteži s otopinom koja tada postaje zasićena. Ti razni procesi starenja uključuju Ostwaldovo zrenje, procese koagulacije i sedimentacije ili pak sedimentacije i sinteriranja. U cijelom tom procesu nukleusi se mogu stvarati i naknadno, sekundarnom nukleacijom. Otopina elektrolita je stabilna ako je nezasićena (podzasićena) ili zasićena te nestabilna ako je prezasićena. Taložnje nastaje isključivo ako je otopina prezasićena, odnosno samo ako je umnožak aktiviteta kationa  $\text{A}^+$  i aniona  $\text{B}^-$  veći od konstante produkta topljivosti  $\text{A}^+\text{B}^-$ . Ako je taj uvjet zadovoljen, otopina može biti metastabilna ili, ako se sustavu doda energija, može doći do nukleacije.

Nukleacija je energijski najproblematičniji dio cijelog procesa taloženja te može biti homogena ili heterogena. Homogenom nukleacijom nova faza nastaje međusobnim sudaranjem iona ili molekula, čime se stvaraju nukleusi. Nukleusi se ponekad se nazivaju i embrijima. Da bi homogena nukleacija uspjela, nastali nukleusi moraju imati radijus veći od radijusa kritičnog nukleusa, jer će se u suprotnom nastali nukleusi otopiti. Homogenom nukleacijom nastaje velika promjena broja kristala s promjenom prezasićenosti te se maksimalan broj nastalih čestica kreće u području od  $10^7$  do  $10^{12} \text{ cm}^{-3}$ . Heterogena nukleacija je nešto drugačija jer do nje dolazi pri nižim vrijednostima prezasićenja zato što čestice nečistoća (heteronukleusi) u reakcijskoj smjesi smanjuju energiju aktivacije procesa nukleacije, a maksimalan broj čestica stvorenih heterogenom nukleacijom je manji, odnosno  $10^7$ - $10^8 \text{ cm}^{-3}$ . Nečistoće u reakcijskoj smjesi zapravo su čestice supstrata te je energija aktivacije manja ako je stupanj slaganja kristalne rešetke taložne faze i supstrata bolji. Stupanj slaganja je bolji ako je isti tip kristalne

rešetke supstrata i taložne faze te ako su parametri jediničnih ćelija ovih struktura sličnih dimenzija.<sup>86</sup>

Budući da prisutnost nečistoća utječe na nukleaciju te ponovljivost taloženja, bitno je da u reakcijskoj posudi, odnosno autoklavu, ima što manje nečistoća. Bez obzira na to, heterogena nukleacija uvijek može biti prisutna uz homogenu nukleaciju, samo što je razlika u broju čestica toliko velika da je heterogena nukleacija praktički zanemariva.<sup>86</sup>

Nakon nukleacije slijedi rast kristala. Tijekom nukleacije dolazi do nezamjetne promjene u koncentraciji otopine, no tijekom rasta kristala dolazi do značajne promjene koncentracije otopine. Rast kristala može biti kontroliran transportom materijala i u tom slučaju je riječ obično o difuziji ili konvekciji. Lako je ispitati je li proces rasta kontroliran transportom materijala; samo je potrebno mijenjati brzinu miješanja i pratiti ima li razlike u rastu kristala. Ako je rast kristala neovisan o brzini miješanja, proces nije kontroliran difuzijom. U drugom slučaju, proces rasta kristala može biti kontroliran procesima na površini kristala. Postoje razni procesi na površini kristala. To mogu biti adsorpcija molekula ili iona na površinu kristala, migracija iona ili molekula po površini kristala, dehidratacija, stvaranje površinskih nukleusa, ugradnja u kristalnu strukturu i dr.

Iduća faza nakon rasta kristala je starenje taloga. Talog također podliježe promjenama koje dovode do smanjenja slobodne energije sustava, a to su Ostwaldovo zrenje, rekristalizacija primarno stvorenih čestica, sinteriranje primarnih struktura te transformacija metastabilnih faza u stabilne. Od nabrojanih promjena, u sustavima taloženja željezovih oksida Ostwaldovo zrenje ima posebnu važnost. Sustav ovim fenomenom nastoji smanjiti međufaznu površinu te slobodnu Gibbsovu energiju. Ostwaldovim zrenjem veće čestice rastu na račun manjih koje se otapaju. U polidisperznom slučaju postoje veće čestice koje su u ravnoteži s otopinom, no postoje i čestice manjih dimenzija. Pošto je otopina podzasićena s obzirom na manje čestice, one će se otapati.

Jedan od važnijih procesa starenja je i transformacija metastabilne faze u stabilnu. Vrijedi pravilo Stranskog (eng. *Stranski rule*<sup>65</sup>) da iz prezasićenih otopina prvo nastaje najnestabilnija faza koja tek onda transformira u stabilniju fazu. Tako u sklopu ove doktorske disertacije često nastaju primarni produkti hidrolize, obično ferihidrit te oksihidroksidi (akaganeit te getit) koji potom transformiraju u hematit, koji je stabilnija faza. No, zašto je to tako i što određuje koja će faza prva nastati? Za odgovor na to pitanje bitno je poznavati brzine nukleacije pojedinih faza te brzine rasta kristala. Očigledno je da prvo taloži ona faza koja i prva nukleira, a takav je

nukleus obično manji i termodinamički stabilniji jer ima manju međupovršinsku energiju. Drugi način da se to izrazi je da pri određenoj prezasićenosti topljivija i manje stabilna faza formira manji i termodinamički stabilniji kritični nukleus jer je tako energijski povoljnije s obzirom da ima manju međupovršinsku energiju.<sup>87</sup> Također je moguće da, pri niskim prezasićenostima, faze s nukleusom manjim od jedinične ćelije kristala rastu agregacijom umjesto kristalnim rastom te stoga takva faza sadrži puno koordinirane i adsorbirane vode. Tu je riječ o amorfnim fazama koje imaju puno vode u strukturi.

Jedna faza može prijeći u drugu fazu na dva načina, transformacijom u čvrstoj fazi te transformacijom putem otopine. Ako je riječ o transformaciji u čvrstoj fazi, radi se o internom premještanju atoma, iona ili molekula. No, kod transformacije putem otopine dolazi do otapanja nestabilne faze te nukleacije i rasta stabilne faze. U početku je unutar otopine prisutna metastabilna faza koja je u ravnoteži s otopinom, ali su u otopini prisutni i nukleusi stabilne faze. Ti nukleusi stabilne faze rastu i koncentracija otopljene tvari se sukladno tome smanjuje. Stoga otopina postaje podzasićena u odnosu na metastabilnu fazu koja se zato otapa.

Preostaje odgovoriti na pitanje dokle zapravo raste stabilna faza? Stabilna faza raste dok ne nestane metastabilne faze, odnosno dok se ne uspostavi ravnoteža između stabilne faze i otopine. Dakle, cijeli se proces sastoji od nekoliko faza; rasta metastabilne faze, otapanja metastabilne faze te rasta stabilne faze. Ukupnu brzinu transformacije jedne faze u drugu definira najsporiji proces.<sup>88,89</sup>

### 2.3.3. Morfologija željezovih oksida

Prema *Peter Dierovom* pravilu, čestica je veća od zrna, a zrno je veće od kristalita (kristalića). Kada je riječ o karakterizaciji materijala, odnosno čestica metalnih oksida, metodom difrakcije rendgenskih zraka dobiva se uvid o prosječnoj veličini kristalita, dok se transmisijskom elektronskom mikroskopijom vide čestice i kristaliti. Pretražnom elektronskom mikroskopijom mogu se vidjeti i zrna i čestice, no kristaliti su obično premalih dimenzija da bi se vidjeli.<sup>1,65</sup>

Morfologija čestica jako ovisi o uvjetima sinteze. U reakcijskoj otopini nerijetko dolazi do rekristalizacije, pri čemu dolazi do promjena oblika čestica te nastaju termodinamički stabilnije čestice. Mnoga istraživanja se rade u ovom području upravo zato što je teško predvidjeti koji će oblik čestice nastati pri kojim reakcijskim uvjetima. To je zato što ista kristalna struktura može praviti više različitih morfologija. Sferni oblik čestice je u principu najočekivaniji sa stajališta termodinamike zato što ima najmanji omjer površine i volumena. Ta minimalna površinska energija ide u prilog samom procesu nukleacije. Unatoč tomu, zbog strukturnih i

kemijskih razloga tijekom rasta kristala javlja se anizotropija, što rezultira nesferičnim (anizotropnim) česticama. Ponekad se, tijekom rasta kristala, prekursori vežu za određene kristalne plohe ili je prisutan rast duž određene osi. To se javlja zbog različite kemijske reaktivnosti površinskih grupa koja nije ista u svim smjerovima ili na svim plohama kristala. To pak ovisi o površinskim nabojima, lokalnoj strukturi, defektima. Jako je bitna agregacija primarnih čestica. Agregacija jako ovisi o prisutnim kationima i anionima (fosfati, sulfati, kloridi, nitrati) u otopini, prisutnosti surfaktanata ili kompleksirajućim tvarima, o pH otopine, temperaturi sinteze i dr. Poznato je da se rekristalizacijom akaganeita mogu dobiti razne morfologije čestica hematita ovisno o uvjetima sinteze. Zadatak kemičara je da ustanovi ponovljive sinteze kojima se mogu pripremiti uniformne čestice, odnosno čestice istih ili bliskih morfologija koje će imati što užu raspodjelu veličine čestica. Hidrotermalna metoda je odlična za pripremu čestica metalnih oksida raznih morfologija. Najbitniji parametri u sintezi su temperatura, početna koncentracija reaktanata i pH početne reakcijske smjese.

Koncentracija metalnih kationa kao prekursora trebala bi biti što manja jer se tako razdvajaju faze nukleacije i rasta čestice, što dovodi do nastanka uniformnih čestica. Ako se koristi niska početna koncentracija metalnih kationa obično se dobije i manja masa produkata na kraju sinteze, što je negativna strana ovog pristupa.

#### 2.3.4. *Sinteza hematita morfologije dendritnih struktura*

Većina tipičnih morfologija hematita kao što su kockice, pločice, štapići, iglice dobro je istražena, no s obzirom da su razgranate dendritne strukture zanimljive zbog veće specifične površine, znanstvenici su se potrudili sintetizirati takve materijale.<sup>1,5-10</sup> U literaturi<sup>90,91</sup> stoji da su dendriti razgranate strukture nalik fraktalima koje nastaju hijerarhijskim samoslaganjem u uvjetima koji su daleko od termodinamičke ravnoteže. Znanstvenici su do sada uspješno priredili dendritne strukture raznih metala poput Zn,<sup>92</sup> Ag,<sup>93</sup> Au,<sup>94</sup> Co,<sup>95</sup> Cu,<sup>96</sup> Pd<sup>97</sup> i legura.<sup>98-101</sup> Dendritne strukture mogu se naći i kod poluvodiča poput PbS<sup>102,103</sup> te CdS<sup>104</sup>. Osim toga, mogu se naći i kod kalcijevih<sup>105</sup> i magnezijevih<sup>106</sup> karbonata. Nije jednostavno naći sintetske uvjete u kojima oni nastaju. Dendriti se mogu prirediti elektrokemijskom depozicijom,<sup>97,107</sup> a mogu se dobiti i iz metalnih talina<sup>98</sup> te otopina soli<sup>86</sup> ako se zadovolje početni uvjeti sinteze. Dendriti se mogu dobiti i kombinacijom elektroispredanja i galvanizacije.<sup>108</sup> Morfologije željezovih oksida istraživane su desetljećima te su se u nekim istraživanjima pojavili dendriti hematita. U radu<sup>91</sup> iz 2022. g. hidrotermalnom sintezom (180 °C, 20 h) priređene su dendritne strukture hematita nalik listu i zvjezdici koje se sastoje od glavnog 'debla' te bočnih grana i

grančica. Ključnu ulogu u sintezi imaju prekursor željeza te izbor otapala. Kao prekursor željeza odabrani su  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  ioni jer imaju vrlo veliku stabilnost ( $K_{\text{eq}} = 1.0 \times 10^{42}$ ) koja osigurava da tijekom sinteze u otopini uvijek bude prisutan jako mali broj slobodnih iona  $\text{Fe}^{3+}$  u otopini. Tako su ostvareni uvjeti koji su daleko od ravnotežnih, što je glavni preduvjet za formiranje dendrita. U sintezi se nije koristilo jedno otapalo, već su se koristile mješavine otapala (voda/etanol, voda/1-propanol, voda/ N,N-dimetilformamid (DMF)). Dendritne strukture su uglavnom veličine 1-5  $\mu\text{m}$ , a sastoje se od kristalita veličine 60-75 nm. Prema literaturi dendriti nastaju agregacijom koja je limitirana difuzijom (eng. *diffusion-limited aggregation*).<sup>90,91</sup> Dendriti nastaju samoudruživanjem, koje je zapravo usmjereno agregiranje sitnih klastera. Kinetička ispitivanja su pokazala da dendriti otpočetak nastaju kao hematit, bez ferihidrita i drugih intermedijera.<sup>91</sup> Najveću fotokatalitičku aktivnost od svih dendritnih struktura hematita pokazale su najmanje razgranate trodimenzionalne strukture morfologije lista. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FT-IR) pokazala je da kod sintetiziranih dendrita koji su isprani nisu prisutne vibracije N-H savijanja ( $1580\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ ). Zaključeno je da manji udio vode u dvokomponentnom otapalu uzrokuje favorizirano kristaliziranje 2D dendrita, dok sustavi s više vode pogoduju kristalizaciji 3D dendrita.<sup>91</sup>

Uvjeti sinteze jako utječu na morfologiju dendrita. Osim vrste prekursora i izbora otapala također je bitna i koncentracija prekursora, temperatura i vrijeme autoklaviranja. U jednom starijem istraživanju<sup>90</sup> objavljenom 2005. g. prikazano je dobivanje dendrita hematita iz istog prekursora ( $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ) kao i u radu Lai i suradnika<sup>91</sup>, ali je kao otapalo korištena samo voda. Spomenutom sintezom dobiveni su dendriti hematita strukture lista i pahuljice. Glavno deblo ovih dendrita dugo je od 3 do 5  $\mu\text{m}$ , a bočne grane koje rastu iz debla duge su od 50 nm do 1,5  $\mu\text{m}$ . Transmisijskom elektronskom mikroskopijom (TEM) je pokazano kako su pojedini dendriti unutar velike dendritne strukture monokristalni. Istražen je utjecaj temperature i koncentracije prekursora na morfologiju dendrita. Porast temperature uzrokuje smanjenje razgranatosti dendrita. Sintezom pri 140 °C nastaju jako gusti dendriti čije grane imaju sitne pahuljaste grančice, dok pri 200 °C nastaju dendriti koji imaju grane, ali na njima nema sitnijih grančica. Navedeni autori su zaključili da je bitno da temperatura sustava bude iznad 140 °C jer je u suprotnom reakcija prespora. Koncentracije koje pogoduju nastanku dendrita kreću se u području  $10^{-3}\text{-}10^{-1}\text{ mol dm}^{-3}$ , no ako su koncentracije veće onda su dendriti deblji, a razgranatost je slabija. Takvi dendriti nemaju pahuljaste grančice na svojim granama. Ako se pri identičnim uvjetima sinteze umjesto prekursora  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  koristi kloridni ( $\text{FeCl}_3$ ), sulfatni

( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ) ili nitratni ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ) prekursor, dendriti neće nastati. Za nastanak dendrita bitno je imati prekursor koji jako sporo disocira, odnosno bitno je poslužiti se jako stabilnim prekursorom. Nakon disociranja prekursora dolazi do oslobađanja iona  $\text{Fe}^{3+}$  koji izgrađuju dendrite. Dendriti nastaju zato što brzina rasta hematita nije ista u svim kristalografskim smjerovima. Karakterizacija je pokazala kako su grane dendrita orijentirane duž smjerova  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$  i  $\langle 0\bar{1}0 \rangle$ . Pokazano je kako su magnetska svojstva dendrita drugačija jer je temperatura Morinovog prijelaza niža (216 K) od uobičajene vrijednosti (260 K). Morinov prijelaz je temperaturna vrijednost pri kojoj dolazi do promjene magnetskog uređenja materijala. U slučaju hematita Morinov prijelaz odgovara temperaturi pri kojoj dolazi do prijelaza iz slabo feromagnetskog u antiferomagnetsko stanje. Zbog ove pojave hematit je pri sobnoj temperaturi slabi feromagnet, no ako mu se temperatura spusti za oko 30 °C, on postaje antiferomagnetik. Smanjenje temperature Morinovog prijelaza pripisano je defektima i naprezanjima u kristalnoj rešetci. U Mössbauerovom spektru su intenziteti druge i pete linije jednake, što znači da uzorak sačinjen od dendritnih struktura nije pokazao preferiranu orijentaciju. Osim toga, u Mössbauerovom spektru nije bilo naznaka prisutnosti drugih faza osim hematita niti superparamagnetske faze.

U raznim su istraživanjima pripremljeni dendritni kompoziti koji u svom sastavu imaju hematit<sup>109</sup> ili magnetit<sup>110</sup> i srebro.

### 2.3.5. Utjecaj aditiva na morfologiju željezovih oksida

Aditivi imaju velik utjecaj na kinetiku nastajanja željezovih oksida, nastale produkte te morfologiju dobivenih čestica (tablica 4). Aditivi se vežu na određene plohe i blokiraju njihov rast. Stoga za kristal često nema drugog izbora osim da raste u dužinu ili širinu, a ne u visinu. Tako nastaju 1D čestice izdužene morfologije, što je slučaj kod nanoštapića i elipsoida. Na sličan način mogu nastati i 2D morfologije kao što su pločice i diskovi. U svrhu dobivanja izduženih čestica najčešće se koriste fosfati i sulfati, ali se mogu koristiti i površinski aktivne tvari kao što su SDS ili SPAS koji su navedeni u tablici 4.<sup>6,13,15,71,111–118</sup> U tablici 4 se nalaze mnogi aditivi sa sulfatnom grupom: ASA, AAS, SPAS, SDS. S druge strane, neki aditivi korišteni su da bi se podigao pH otopine, a pH je važan čimbenik koji utječe na kinetiku hidrolize i na dobivene produkte. Podizanje pH vrijednosti otopine može biti naglo ili postupno.

Tablica 4. Aditivi korišteni u ubrzanim hidrolizama kao usmjerivači rasta čestica željezovih oksida

Korišteni aditiv	Kratica	Korišteni aditiv	Kratica
Natrijev hidrogenfosfat <sup>6</sup>	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	Natrijev hidroksid <sup>111</sup>	NaOH
Amidosulfonska kiselina <sup>112</sup>	ASA	Tetrametilamonijev hidroksid <sup>113</sup>	TMAH
Amonijev amidosulfonat <sup>71</sup>	AAS	Kininov sulfat <sup>114</sup>	QHS
Natrijev polianetol sulfonat <sup>115</sup>	SPAS	Urotropin i željezov amonij sulfat <sup>15</sup>	HMTA, FAS
Natrijev dodecil sulfat <sup>116,117</sup>	SDS	Heksametilentetramin (urotropin) <sup>13</sup>	HMTA
		Željezov kolin citrat <sup>118</sup>	ICC

Dodatkom NaOH, pH otopine naglo raste, ali to uzrokuje heterogenu nukleaciju te preklapanje faze nukleacije i rasta. Zbog tog se razloga često dobiva široka raspodjela veličine čestica. U tablici 4 su navedeni aditivi koji postupno dižu pH što omogućava homogenu hidrolizu i nastanak sitnih uniformnih čestica. U tu su svrhu korišteni aditivi poput spoja TMAH, koji je nažalost bojni otrov, ali i lijekovi kao što su kinin i urotropin. Kinin se koristi kao lijek protiv malarije, dok se urotropin koristi kod upala mokraćnog mjehura, kao diuretik za životinje te za smanjenje znojenja. Od spomenutih aditiva, kolin citrat se koristi kao stočna hrana, a u hidrolizama može koristiti kao usmjerivač rasta. Kakav će utjecaj imati citrat na transformaciju željezovih oksida ovisi o njegovoj koncentraciji u reakcijskoj smjesi. Pri nekim reakcijskim uvjetima akaganeitu treba 8 dana da se transformira u hematit, no ako je u reakcijskoj smjesi prisutan citrat u koncentraciji 0,050 mol %, onda transformacija traje samo 4 dana. Zanimljivo je da dolazi do inhibicije transformacije akaganeita u hematit ako je koncentracija citrata veća od 0,050 mol %.<sup>119</sup>

### 2.3.6. Urotropin kao aditiv u hidrotermalnoj sintezi

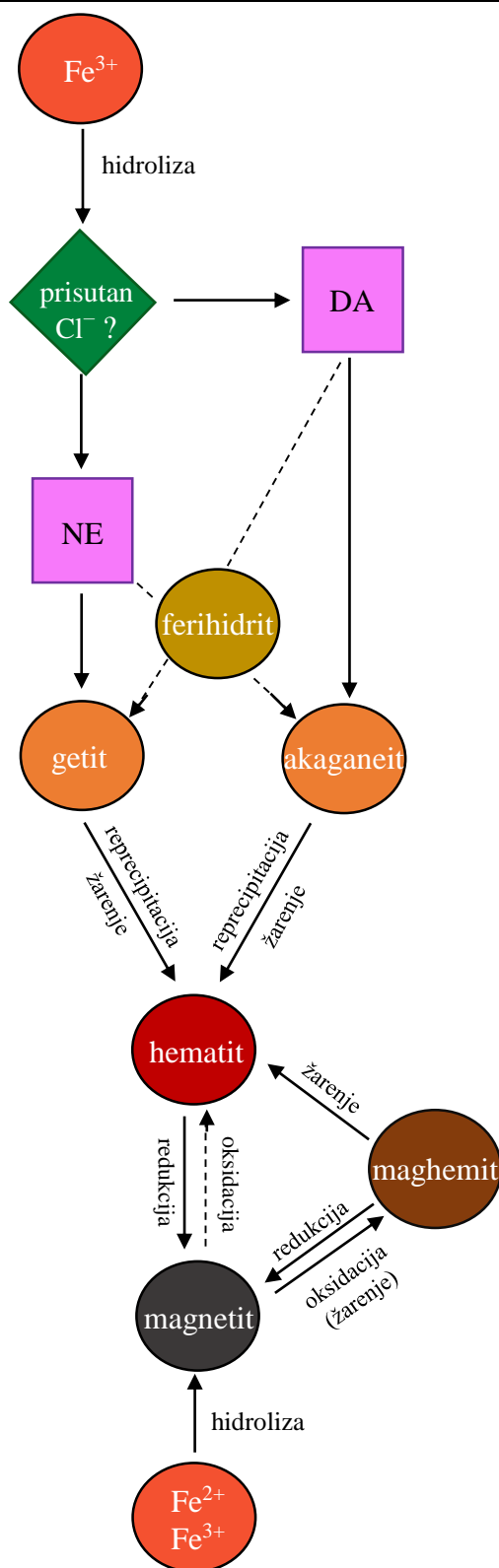
Bez obzira što je urotropin lijek koji se koristi kao diuretik,<sup>120</sup> antiseptik<sup>120</sup> te za smanjenje znojenja, on je također i kemikalija koja se može iskoristiti kao dodatak u precipitacijskim sustavima.<sup>11,12,13,14,15</sup> Ubrzane hidrolize vodenih otopina željezovih soli s dodatkom urotropina pri višim temperaturama su također dobro istražene. Musić<sup>11</sup> i Šarić<sup>12,121</sup> su istražili fazni sastav i mikrostrukturalna svojstva željezovih oksida u prisutnosti urotropina koji se tijekom sinteze na povišenim temperaturama razgrađuje oslobađajući amonijak. Osim za željezov kation, istražena je precipitacija i drugih kationa u prisutnosti urotropina. Dolgopolova i suradnici<sup>122</sup> koristili su



urotropin kao dodatak u sintezi  $\text{CeO}_2$  dopiranog gadolinijem, a Wang i suradnici<sup>123</sup> te Anas i suradnici<sup>124</sup> istražili su promjene raznih svojstava čestica  $\text{ZnO}$  sintetiziranih u prisutnosti urotropina. Nanočestice  $\text{MgO}$  priređene iz magnezijeva acetata pomoću urotropina pokazale su se dobrima prilikom uklanjanja arsenata i fosfata iz otpadnih voda.<sup>125</sup> Osim toga, urotropin se koristio i za pripremu mikrosfera  $\text{UO}_2$ .<sup>126</sup>

#### 2.4. Transformacije željezovih oksida

Na slici 2 prikazane su najučestalije transformacije željezovih oksida. Ako postoji  $\text{Fe}^{2+}$  u otopini ili u čvrstom stanju, imaće tendenciju da pri atmosferskim uvjetima oksidira u  $\text{Fe}^{3+}$  koji je stabilniji. Getit i akaganeit su najčešći oksihidroksidi te se s vremenom transformiraju u stabilniju formu, tj. hematit. Ako se hematit reducira nužno je nastajanje magnetita koji može biti stehiometrijski ili nestehiometrijski. Pri tome dolazi do promjene kristalne rešetke iz romboedarske (hematit) u kubičnu (magnetit) te nastaje struktura koja ima i  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$ . Ako s vremenom magnetit oksidira on će najčešće zadržati kubičnu strukturu, ali više neće imati  $\text{Fe}^{2+}$  u strukturi te time nastaje maghemit. Zaključno, hematit je najstabilniji i sve transformacije vode prema njemu. Ferihidrit je čest produkt hidrolize otopina  $\text{Fe}^{3+}$ , no on se brzo transformira u druge oksihidrokside i okside. Ferihidrit će sigurno brzo nastati ako se u otopinu iona  $\text{Fe}^{3+}$  doda lužina, čime nastaje gusta suspenzija. Nastanak određenih željezovih oksida i kristalnost ovise o rastu nukleusa koji se nalaze u otopini. Nukleus raste tako što se opskrbljuje monomerima i dimerima željezovih kompleksa. Ako se monomeri i dimeri u otopini sporije dovode do nukleusa, nastaje bolje uređenje kristalne rešetke te nastaju dobro kristalni željezovi oksidi getita i hematita. Ako nukleus brzo raste, odnosno ako je velik dotok monomera i dimera do nukleusa, nastaje slabo kristalna faza odnosno ferihidrit. S gledišta strukture, postoje transformacije u kojima između polaznog i konačnog oksida postoji strukturalna sličnost. Topotaktična transformacija je transformacija u čvrstom stanju, uključuje premještanje atoma unutar samog materijala prekursora, pri čemu nastaje nova faza koja se u tri dimenzije slaže s prekursorom. Osim topotaktične, postoji još i rekonstruktivni tip transformacije. U tom slučaju se faza prekursora potpuno otapa te iz otopine nastaje nova faza potpuno drugačije strukture. Kemijske promjene koje se događaju transformacijom obuhvaćaju reakcije dehidratacije, dehidroksilacije te reakcije oksidacije i redukcije.



Slika 2. Pojednostavljena shema najčešćih transformacija željezovih oksida<sup>1</sup>

Nadalje, hidrolizom  $\text{Fe}^{3+}$  soli mogu izravno nastati getit, lepidokrokit, akaganeit i hematit ili njihove smjese. To se događa pri jako niskom pH kada je omjer  $\text{OH}/\text{Fe} < 1$  ili pri većim omjerima

ako je doprema monomera i dimera do nukleusa vrlo spora, što omogućava i dobru kristalnost. Visoke koncentracija citrata i fosfata usporavaju hidrolizu Fe(III) soli zbog stvaranja kompleksa. Kristalni željezovi oksidi mogu nastati transformacijom ferihidrita u širokom pH području. Vrijeme potrebno za kristalizaciju jako ovisi o uvjetima sinteze, naročito o anionima prisutnim u otopini, temperaturi te prisutnosti kristalizacijskih klica. Kristalizacija može trajati nekoliko minuta ili pak više godina.

**Hematit** nastaje u kiselom mediju pri temperaturama višim od 70 °C. Ako je u reakcijskoj otopini prisutan klorid, hematit će nastati transformacijom iz akaganeita. Dodavanje hematita u početnu reakcijsku smjesu dodatno ubrzava nastanak hematita.

**Getit** nastaje kao jedini produkt iz vodene otopine Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ako se sustavu ne dodaje lužina. Getit obično nastaje u obliku iglica i štapića.

**Akaganeit** nastaje samo ako je u reakcijskoj smjesi prisutan kloridni ili fluoridni anion. Za dobivanje akaganeita obično se koristi hidroliza vodene otopine FeCl<sub>3</sub>, no može poslužiti i FeCl<sub>2</sub> ako u sintezi postoji nešto što će oksidirati Fe<sup>2+</sup> u Fe<sup>3+</sup>.<sup>1</sup> Sinteza akaganeita se može provesti i pomoću Fe(III) perklorata, no u tom slučaju se mora dodati neki izvor klorida, kao što je NaCl.<sup>76</sup> Perklorat vrlo vjerojatno ne ulazi u strukturu akaganeita, no može se naći adsorbiran na njegovoj površini.<sup>76</sup> Ako se početnoj smjesi doda getit, preferirano će nastajati getit.<sup>127</sup> Akaganeit nastaje tako da se prvo formira dimer kojeg čine dvije jedinice oktaedarske građe sa željezom u centru koje su povezane preko brida. Potom se u otopini počinju formirati trimeri tako što se oktaedarske jedinice povežu s dimerima preko vrhova. Nastali trimer zapravo se ponaša kao *embrio* koji potom izraste u kristal. Ako se radi ubrzana hidroliza iz mješavina voda-etanol te voda-etilen glikol potiče se nastanak akaganeita kao produkta jer u takvim otopinama dolazi do lakšeg stvaranja kompleksa željeza s kloridom. Ako je u reakcijskoj otopini prisutan silicij, on obično potiskuje nastanak akaganeita. Urotropin ometa nastanak akaganeita pri 90 °C.<sup>1</sup>

Hematit nastaje kompetitivno s akaganeitom ako se hidroliza provodi pri temperaturama višim od 90 °C. Ipak, ako se hidroliza provodi pri 60 °C uz dodatak hematita početnoj reakcijskoj smjesi, nastanak hematita imat će prednost pred akaganeitom.

U prisutnosti sulfata u kiselom pH području nastaju jaroziti, a pri višem pH nastaje švertmanit. U oba slučaja riječ je o željezovim hidroksisulfatima.

### 2.4.1. Termičke transformacije

Transformacije akaganeita, getita ili ferihidrita u hematit mogu se odvijati i u otopini i u čvrstom stanju. Ako se uzorci žare pri višim temperaturama dolazi do dehidroksilacije.

Zbog gubitka vode prilikom dehidroksilacije dolazi do stvaranja mikropora. Mikropore mogu koalescirati te stvoriti mezopore. Zbog stvaranja pora dolazi do povećanja specifične površine materijala. No, pri temperaturama višim od 600 °C dolazi do sinteriranja, što uzrokuje značajno smanjenje specifične površine.

Tijekom dehidroksilacije, hidroksio-veze zamjenjuju se okso-vezama te dolazi do komprimiranja strukture materijala. Počinje formiranje oktaedarskih jedinica koji dijele plohe te se postepeno formira struktura hematita koja ima popunjene dvije trećine oktaedarskih mjesta u heksagonskoj gustoj slagalini kisikovih aniona. Završni produkt dehidroksilacije svih čistih faza na kraju daje hematit, dok se neki oksidi poput lepidokrokita i maghemita mogu pojaviti kao intermedijeri. Difraktogrami materijala žarenih pri temperaturama ispod 600 °C pokazuju nejednako proširenje linija kao rezultat defekata i distorzija koje se mogu pojaviti preferirano uzduž neke osi kristalne rešetke. Također je moguće da se kristalna rešetka hematita u početku ne formira jednako u svim smjerovima već se formira preferirano uzduž jedne osi. No, difraktogrami materijala žarenih iznad 600 °C pokazuju uske linije jednakih širina, što je dobra naznaka stvaranja pravilne kristalne rešetke.

Transformacije željezovih oksida u krutom stanju prisutne su i u prirodi zbog požara, bilo da su požari izazvani ljudskim faktorom ili prirodnim putem. U tlu mogu biti prisutni FeOOH polimorfi žute boje. U tropskom tlu, koje ima puno organske tvari, pronađen je maghemit na mjestima požara. Pretpostavlja se da su se zbog požara FeOOH polimorfi prvo transformirali u magnetit te je potom njegovom oksidacijom nastao maghemit, koji bi zemlji dao smeđu boju. Ipak, u slučaju reduktivnih uvjeta te nedostatka kisika, nastaje magnetit. U slučaju da nema organske tvari koja može djelovati kao reducens, nastao bi hematit.

Opisane transformacije vrijede i za sinteze u laboratoriju. Isto se događa i kod žarenja kompozitnih vlakana dobivenih elektroispredanjem, koja sadrže metalne katione i polimer kao što je polivinilpirolidon (PVP). Vlakna dobivena elektroispredanjem imaju visok udio polimera i ugljika koji mogu tijekom žarenja dati reduktivne uvjete.<sup>1</sup>

### Transformacija getita u hematit

Transformacija getita u hematit je direktna, bez intermedijera. Tri jedinične ćelije getita nakon transformacije tvore jednu jediničnu ćeliju hematita. Temperatura prijelaza može ovisiti o kristalnosti te o dopandu i njegovom udjelu. Ako je riječ o dobro kristalnom getitu temperaturni prijelaz u hematit može se pomaknuti s 260 na 320 °C.<sup>1</sup> Temperatura prijelaza također raste s udjelom dopanda kao što je aluminij. Getit je obično igličaste morfologije. Nakon žarenja pri temperaturama nižim od 600 °C ne dolazi do promjene morfologije te je nastali hematit igličast. Međutim, pri višim temperaturama dolazi do sinteriranja, odnosno do promjene morfologije hematita. Prilikom žarenja, nukleacija hematita ograničena je na male volumene unutar strukture getita. Nukleacija je inducirana strukturnim naprezanjem koje se javlja zbog dehidroksilacije. Stoga dolazi do premještanja atoma, a samim time i do promjene strukture. Nukleacija počinje na kristalnim plohama paralelnim ravnini indeksa [001]. Kristali hematita rastu površinskom difuzijom te koalesciranjem, pri čemu mikropore postaju mezopore. Zato pri temperaturama nižim od 600 °C nastaju izduljene mezoporozne čestice hematita, strukture koja još nije potpuno uređena. Tek pri žarenjima iznad 600 °C nastaje dobro definirana struktura hematita. Osim termičkim putem, getit se transformira u hematit i mehanokemijskim putem u kugličnom mlinu.

### Transformacija akaganeita u hematit

Kad se akaganeit žari, pri 100 °C počinje gubiti adsorbiranu vodu, pri 250 °C događa se dehidroksilacija, a iznad 400 °C klor počinje izlaziti iz strukture akaganeita. Konačan prelazak akaganeita u hematit nastupa pri oko 500 °C. Ova transformacija nije topotaktična jer uključuje veliku promjenu u strukturi, odnosno *bcc* pakiranje aniona u strukturi akaganeita prelazi u *hcp* pakiranje hematita. Na početku reakcije štapići akaganeita postaju porozni, da bi nakon 600 °C došlo do sinteriranja, čime nastaje dobro kristalni hematit. Klorid u strukturi akaganeita pomiče prijelaz transformacije na nešto više temperature, iako ne usporava sam proces dehidroksilacije. Na transformaciju utječu i dopandi. Na primjer, Cu(II) stabilizira akaganeit jer uzrokuje pomak termičke razgradnje prema višim temperaturama.<sup>78</sup> Postoje studije prema kojima transformacija akaganeita u hematit nije direktna kao što bi se očekivalo. Prema nekim istraživanjima hematit je jedini produkt transformacije,<sup>128</sup> no neki autori tvrde da su detektirali intermedijernu fazu, a izgleda da to ovisi o uvjetima žarenja. Prilikom žarenja u struji dušika nastaje izravno hematit, koji je slabo kristalan.<sup>129</sup> Drugi autori su zabilježili još maghemit<sup>130</sup> te slabo kristalni akaganeit<sup>131</sup> kao intermedijere u transformaciji prilikom žarenja.

### Transformacija ferihidrita u hematit

Transformacija ferihidrita u hematit ostvaruje se preko reakcija dehidracije i dehidroksilacije. Prije preuređenja strukture ferihidrita, u strukturi se javljaju sve jača naprezanja, nastaju brojni defekti te je prisutna neravnoteža naboja. Neke studije pokazale su kako su u 6-linijskom ferihidritu prisutne oktaedarske jedinice koje dijele plohe, što je zapravo karakteristika specifična za hematit. Za ferihidrit je karakteristično da se iz njega može ukloniti veći udio vode, a da pri tome struktura ferihidrita ostaje nepromijenjena. Zanimljivo je kako je udio vode u ferihidritu bitan za njegovu stabilnost. Weidler i suradnici napravili su istraživanje prelaska dvolinijskog ferihidrita u hematit pri tlaku od 7 Pa.<sup>132</sup> Ferihidrit iz kojeg je uklonjena voda bio je stabilan i pri 170 °C, dok se ferihidrit koji je adsorbirao vlagu iz zraka transformirao u hematit već pri 130 °C.<sup>132</sup> Hematit nastaje kombinacijom agregacije i dehidracije, nakon čega slijedi preuređenje za koje je potrebna voda. Stoga se vlažniji ferihidrit lakše transformira u hematit. Ferihidrit se pri atmosferskom tlaku sporo transformira u hematit pri temperaturama od 230 do 330 °C te je proces mnogo brži pri višim temperaturama. Tako šestlinijski ferihidrit prelazi u hematit nakon 1 h žarenja na 400 °C. Pieczara i suradnici<sup>133</sup> su proveli DTA i TG analizu dvolinijskog ferihidrita koristeći sintetski zrak. Endotermni maksimum na 137 °C pripisali su uklanjanju površinske vode, a na 460 °C su opazili egzotermni pik jer dolazi do dehidracije i dehidroksilacije te nastaje hematit. No, ako ferihidrit sadrži strane katione do transformacije u hematit dolazi pri višim temperaturama. Razni elementi imaju izražen utjecaj na transformaciju ferihidrita u hematit, a to se može objasniti na primjeru silicija. Analiza rendgenskom fotoelektronskom spektroskopijom pokazala je kako se silicij veže na površini ferihidrita te zato ometa proces preuređenja Fe<sup>3+</sup> oktaedarskih jedinica u hematit.<sup>134</sup>

### 2.4.2. Transformacije putem otopine

#### Transformacija akaganeita u getit i hematit

Akaganeit je lako dobiti hidrolizom otopine  $\text{FeCl}_3$  pri  $70\text{ }^\circ\text{C}$  te je stabilan u kiseloj matičnici dugo vremena. Ako se u sustav doda hematit ili getit, akaganeit će se ponašati kao prekursor koji će dalje transformirati ovisno o tome što je dodano u reakcijsku smjesu. Pri višim temperaturama ubrzana hidroliza napreduje mnogo brže te je obično prisutna transformacija akaganeita u hematit. Pretpostavlja se da istovremeno s nastankom akaganeita ubrzanom hidrolizom nastaje i mali udio hematita. U tom se slučaju odvija otapanje akaganeita te precipitacija hematita pri duljim vremenima autoklaviranja. Ako u reakcijskoj smjesi nema nukleusa hematita, akaganeit se neće transformirati u hematit. Moguće je da će se u lužnatom području akaganeit otopiti te može doći do stvaranja getita. Na transformacije utječe prisutnost stranih vrsta u otopini. Silikati prisutni u reakcijskoj smjesi usporavaju transformaciju akaganeita zato što se on teže otapa, ali silikati također ometaju nukleaciju drugih vrsta oksida, primjerice getita.<sup>135</sup> Različiti kationi imaju različit utjecaj na kristalizaciju akaganeita. Ako se reakcijskoj smjesi doda  $\text{Mn}^{2+}$ , on se adsorbira na površinu akaganeita i ometa njegovo otapanje te time usporava transformaciju akaganeita u druge faze.<sup>136</sup> Ion  $\text{Ti}^{4+}$  jako utječe na kristalizaciju akaganeita i lako se ugrađuje u njegovu strukturu.<sup>137,80</sup> S druge strane, dvovalentni  $\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$  te trovalentni  $\text{Cr}^{3+}$  slabo se ugrađuju u strukturu akaganeita te stoga imaju vrlo slab utjecaj na kinetiku nastanka akaganeita te na njegova svojstva. Zapaženo je da ioni  $\text{Cr}^{3+}$  u manjoj mjeri uzrokuju rast čestica akaganeita, dok ioni  $\text{Cu}^{2+}$  imaju suprotan učinak.<sup>137,80</sup> U istraživanju Ishikawe i suradnika<sup>80</sup> je pretpostavljeno da se ioni  $\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{Cr}^{3+}$  adsorbiraju na površini akaganeita. Tu je riječ o kationskoj zamjeni navedenih kationa za protone koji se nalaze na površini čestica akaganeita.

#### Transformacija ferihidrita u druge željezove okside

Ferihidrit je sasvim uobičajeni prekursor za dobivanje hematita i getita, a oni nastaju jer su termodinamički mnogo stabilniji od ferihidrita. U reakcijskim smjesama često nastaju i getit i hematit, a to kojeg će nastati više ovisi o reakcijskim uvjetima te kinetici. Vrijedi pravilo da su uvjeti koji pogoduju nastanku getita ujedno nepogodni za nastanak hematita i obratno. Temperatura i pH odlučujući su faktori hoće li se taložiti hematit ili getit. Treba uzeti u obzir i pravilo da što je viša temperatura to je potreban viši pH kako bi se izbjegao nastanak hematita. Hematit nastaje pretežito pri pH 7-8, dok getit nastaje pri pH 12-14. Transformacija maghemita i getita u hematit nastaje po sličnom principu kako je opisano ranije u tekstu. U prvoj fazi dolazi do otapanja prekursora čime se kationi željeza otpuštaju u otopinu, a potom dolazi do rekristalizacije u hematit.

## 2.5. Utjecaj stranih tvari na transformacije željezovih oksida

### Utjecaj stranih tvari na transformacije ferihidrita u otopini

Strane tvari u reakcijskoj smjesi mogu biti neutralne molekule, organske molekule koje svojim raspadom stvaraju  $\text{NH}_3$  i  $\text{CO}_2$ , kiseline, baze, kationi, anioni, surfaktanti i dr. Mnoge tvari imaju afinitet da se vežu na površinske grupe ferihidrita, a to pak utječe na moguće transformacije. Postoje dva osnovna tipa međudjelovanja stranih tvari s ferihidritom u otopini koje utječu na njegovu transformaciju:

- 1) Strane tvari mogu se ugraditi u strukturu ili se adsorbirati na površini zbog čega može doći do ubrzavanja ili usporavanja otapanja ili transformacije ferihidrita.
- 2) Strane tvari djeluju u otopini te ometaju nukleaciju i rast kristala.

Zbog navedenih međudjelovanja najčešće dolazi do usporavanja transformacije te je moguća promjena sastava produkta. Njihovi utjecaji su izraženiji kod transformacija pri sobnoj temperaturi, ali su slabije izraženi s povišenjem temperature.

#### 2.5.1. Utjecaj aniona

Ligandi koji se adsorbiraju na ferihidrit imaju puno veći utjecaj od liganada koji na transformaciju djeluju samo putem otopine. Ligandi se adsorbiraju upravo zato što su jako kompleksirajući, dok slabo kompleksirajući ligandi djeluju na transformaciju samo putem otopine.

Slabo kompleksirajući ligandi koji djeluju u otopini, kao što su jednostavne aminokiseline, saharoza i mliječna kiselina, imaju slabi utjecaj na transformaciju ferihidrita te dodatak manjih količina kristala getita može čak i nadjačati taj utjecaj. Zbog toga što djeluju u otopini, slabo kompleksirajući ligandi nemaju direktan utjecaj na nastanak hematita. Hematit nastaje samo zato što ti ligandi zapravo ometaju stvaranje getita.

Ako je riječ o ligandima koji jače kompleksiraju, to nije slučaj. Tartarat je primjer liganda koji jako kompleksira te se adsorbira na površinu ferihidrita.<sup>138</sup> Ligandi koji jako kompleksiraju adsorbirajući se na ferihidrit jako usporavaju sveukupnu transformaciju ferihidrita zato što tako ometaju njegovo otapanje. Cistein djeluje upravo suprotno, on je organski ligand koji se ponaša kao reducens te ubrzava transformaciju ferihidrita u getit i lepidokrokrit.<sup>139</sup> Cistein se veže na površinu i reducira Fe(III), a pri tome se oksidira tvoreći cistin. Pri tome nastaje specifični spoj cistina i ferihidrita koji se puno brže otapa od čistog ferihidrita. To se događa ako je omjer cistein/Fe > 0,1. Pri manjim omjerima preferiran je nastanak hematita. Željezo(III) u početnu reakcijsku smjesu dolazi prvenstveno otapanjem soli poput klorida, sulfata ili nitrata. Ovi anioni također imaju utjecaj na transformaciju ferihidrita i to slijedom  $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ .



Ranije je spomenuto kako je za nastanak hematita bitna agregacija ferihidrita. Stoga će tvari koje blokiraju agregiranje zapravo samim time inhibirati nastanak hematita. Isto tako, tvari koje potiču agregaciju ferihidrita samim time potiču i stvaranje hematita. Sukladno tomu, organski ligandi poput tartarata<sup>140</sup> i oksalata<sup>141</sup> adsorbiraju se na ferihidrit i pospješuju uređenje strukture ferihidrita jer dolazi do približavanja kationa željeza, pri čemu se potiče nastanak hematita.<sup>1</sup>

Osim organskog, jako kompleksirajuće tvari mogu biti i anorganskog podrijetla. To su silikatni, fosfatni te arsenatni anioni. Oni se adsorbiraju na površinu te također potiču stvaranje hematita<sup>135</sup>. Silikat također djeluje i u otopini te ometa nukleaciju getita<sup>1</sup>. Ferihidrit u prirodi često sadrži i do nekoliko postotaka silicija, a on je ujedno i uzrok zašto je ferihidrit stabiliziran te se ne transformira. Silikati su važni jer su česti u glinama. Mali postotak fosfata u otopini također potiče nastanak hematita u odnosu na getit.<sup>1</sup>

### 2.5.2. Utjecaj kationa

Utjecaj kationa znatno je drukčiji od utjecaja liganada. Kationi utječu na transformaciju ferihidrita u puno širem pH području te ih treba biti puno više u reakcijskoj smjesi (primjerice 5-10 %) nego anionskih liganada. Kationi se razlikuju i po tome što se često ugrađuju u strukturu željezovih oksida koji nastaju kao produkti. Kationi često mogu promovirati nastanak getita ili hematita ovisno o svom udjelu u otopini te o pH. Svi elementi četvrte periode periodnog sustava elemenata (PSE), osim  $Mn^{2+}$  i  $Fe^{2+}$ , uspoređuju transformaciju ferihidrita.<sup>1</sup> Giovanoll i Cornell<sup>142</sup> su istražili utjecaj divalentnih kationa  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  na kristalizaciju ferihidrita. Ustanovili su da  $Mn^{2+}$  promovira nastanak getita, dok većina drugih kationa poput  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  potiču nastanak hematita. Navedeni autori smatraju kako je za različito ponašanje  $Mn^{2+}$  od ostalih kationa zaslužan kovalentni karakter koji raste duž prvog reda prijelaznih metala. Prijelazni elementi stabiliziraju ferihidrit prema slijedu  $Zn > Cu > Co > Ni > Mn$ .<sup>143</sup> Zbog toga kationi  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  i  $Zn^{2+}$  potiču nastanak hematita, ali oni to čine posredno zbog toga što inhibiraju otapanje ferihidrita te getit zbog toga ne može nastati. Kationi  $Mn^{2+}$  i  $Co^{2+}$  su se prije ugradnje u strukturu getita i hematita ipak oksidirali, dok su ostali divalentni kationi ostali divalentni. Od navedenih kationa jedino  $Cu^{2+}$  potiče nastanak hematita, ali on to čini direktno zbog toga što je njegova koordinacijska sfera izobličena uslijed *Jahn-Tellerove* deformacije. Titanij uspoređuje transformiranje ferihidrita u pH području 6-11, ali promovira nastanak getita.<sup>144</sup> Krom(III)<sup>145</sup> i vanadij(III)<sup>146</sup> u većim koncentracijama uspoređuju transformacije te promoviraju nastanak hematita.<sup>1</sup>

## 2.6. Dopiranje željezovih oksida i nastanak čvrstih otopina

Dopiranje željezovih oksida važno je iz više razloga. Željezovi oksidi imaju bitno svojstvo, a to je sposobnost da mogu ugraditi ione teških metala i tako ih fiksirati u okolišu. Za drugi primjer može poslužiti elektronska industrija, gdje se hematit dopira germanijem i niobijem kako bi mu se poboljšala poluvodička svojstva. Dopiranje omogućava da se promjene željena svojstva materijala, ovisno o njegovoj primjeni. Dopiranjem se može promijeniti boja materijala, kristalnost, poluvodička svojstva, magnetska svojstva i dr.<sup>147,148,149,150,151,152</sup>

Mnogi minerali imaju istu strukturu, ali se razlikuju samo po kationu. Getit ( $\alpha$ -FeOOH) je izostrukturnan s dijasporom ( $\alpha$ -AlOOH), groutitom ( $\alpha$ -MnOOH), brejsvelitom (CrOOH), montrouseitom (VOOH), ScOOH te GaOOH. Hematit ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) je izostrukturnan s korundom ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), eskolaitom ( $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) i karnelijanitom ( $\alpha$ -V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Zbog toga što su izostrukturni, navedeni se spojevi mogu međusobno miješati praveći čvrste otopine. Iz toga slijedi kako se getit i hematit mogu dopirati raznim elementima. Drugi važni čimbenik pored strukture, koji definira vjerojatnost izomorfne zamjene kationa željeza s nekim drugim kationom, su ionski radijus kationa te njegovo valentno stanje. Za formiranje čvrstih otopina željezovih oksida te dopiranje najpogodniji su kationi istog naboja koji imaju što sličniji ( $\pm 18\%$ ) radijus Fe<sup>3+</sup> (64,5 pm). Kada se Fe<sup>3+</sup> zamjenjuje drugim M<sup>3+</sup> kationima kao što su Al<sup>3+</sup>, Ga<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup> dolazi do promjene parametara jedinične ćelije u linearnom odnosu koje se može opisati Vegardovim pravilom.<sup>153</sup> To pravilo vrijedi ako je riječ o kationima čiji oksidi imaju isti tip jedinične ćelije te ako su im kationi sličnih radijusa. Vegardovo pravilo može se predočiti jednadžbom:

$$a_{AB} = xa_A + (1 - x)a_B \quad (2)$$

A, B = komponente (kationi) čiji oksidi imaju istu kristalnu strukturu

$a_{AB}$  = parametar jedinične ćelije čvrste otopine AB

$a_A, a_B$  = parametri jedinične ćelije komponenata A i B

$x$  = množinski udio tvari A u čvrstoj otopini AB

Unatoč Vegardovom pravilu u praksi se pokazalo da promjena parametara jedinične ćelije nije posve linearna onda kad je to očekivano te postoje odstupanja.<sup>154</sup> To se može dogoditi iz više razloga, a najčešće se pripisuje defektima. Osim kationa istog naboja, u strukturi može doći i do supstitucije dvovalentnim ili četverovalentnim kationom, ali je onda udio tih kationa u strukturi ipak relativno manji, najčešće ispod 10%. U tom slučaju u strukturi postoji problem oko izjednačavanja naboja, a taj problem se rješava na razne načine. U strukturi mogu nastati dodatne šupljine (prazne oktaedarske jedinice, odnosno oktaedarske intersticije), može doći do

adsorpcije iona te primanja ili otpuštanja protona. Ako dolazi do supstitucije, strani kation najčešće popunjava oktaedarske šupljine. Izuzetak su mali kationi visokog naboja poput  $\text{Si}^{4+}$ <sup>155</sup> i  $\text{P}^{5+}$ <sup>156</sup> koji mogu ući u tetraedarske šupljine u strukturi hematita. Zanimljivo je da mnogi dvovalentni kationi ulaze u strukturu željezovih oksida nepromijenjenog oksidacijskog stanja, no kod  $\text{Mn}^{2+}$  i  $\text{Co}^{2+}$  je zabilježeno da se oksidiraju u trovalentno stanje.<sup>142</sup> To se može dokazati npr. pomoću tehnike XANES (eng. *X-ray Absorption Near Edge Structure*).

Ako u strukturi zaista dođe do supstitucije iona  $\text{Fe}^{3+}$  stranim kationom, to se može detektirati na razne načine (pomaci linija u difraktogramu, pomaci spektralnih vrpca u FT-IR spektru, promjena  $B_{\text{hf}}$  u Mössbauerovom spektru), ali najčešće se očituje kroz promjene parametara jedinične ćelije.

Interesantan detalj kod dopiranja pokazuje se ako se materijal otapa. Ponekad se događa kongruentno otapanje, odnosno otopi se sukladna količina dopanda s obzirom na otopljeni dio željeza. To se događa ako je dopand ravnomjerno raspoređen u materijalu. Međutim, ako dopand nije ravnomjerno raspoređen događa se nekongruentno otapanje. U tom slučaju je u nastaloj otopini veća ili manja količina dopanda u odnosu na očekivanu vrijednost. To se događa ako je dopand prekoncentriran na površini ili u središtu kristala.

Veći udio dopanda u sustavu može uzrokovati i nastanak nove faze. U tom je slučaju riječ o kompozitnom materijalu, a ne o čvrstoj otopini ili dopiranom materijalu.

Još je važno napomenuti da je topljivost stranih kationa drugačija od željeza te je moguće da će se prilikom reprecipitacije, primjerice ferihidrita, neki kationi oslobađati brže, a neki sporije. Stoga nastaje ferihidrit koji je obogaćen nekim kationom. Budući da nukleacija getita nastaje u ranoj fazi dok se ferihidrit još otapa, središnji dio getita može biti bez stranih kationa, dok periferni dio kristala getita može imati veći udio ugrađenih stranih kationa. Iz tog razloga su kationi  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{Zn}^{2+}$  nađeni uglavnom na periferiji getita, dok je raspodjela  $\text{Mn}^{2+}$  uniformna duž cijelog kristala getita. Iz opisanih razloga ugradnja ne mora uvijek biti homogena.

Udio dopanda može se pratiti i Mössbauerovom spektroskopijom promjenom  $B_{\text{hf}}$  vrijednosti. Međutim, treba naglasiti kako promjena ove vrijednosti nije rezultat samo dopiranja, već ta promjena nastaje kao zbroj dva efekta, a to su promjena kristalnosti te udio dopanda. Ako se materijal dopira te dolazi do supstitucije, u kristalnoj rešetci obično nastanu naprezanja i defekti koji mijenjaju kristalnost materijala.<sup>1</sup>

Iako je dopiranje samo jednim kationom češći slučaj u znanstvenim člancima, također je moguće neki odabrani željezov oksid istovremeno dopirati s više kationa.<sup>157</sup>

### 2.6.1. Dopiranje getita

Utjecaj dopiranja na svojstva materijala najlakše je objasniti na konkretnom primjeru. Dopiranje getita i hematita aluminijem školski je primjer zbog sličnih radijusa kationa željeza i aluminija. Supstituirani kationi se nalaze u oktaedarskim pozicijama u strukturi getita te su svi u visokospinskom stanju, osim u slučaju  $\text{Co}^{3+}$ . Budući da je kation  $\text{Al}^{3+}$  samo 17 % manji od kationa  $\text{Fe}^{3+}$  čak se do 33 % željezovih kationa u strukturi getita može zamijeniti aluminijem, što je prisutno kod getita iz prirode. Zbog dopiranja aluminijem nastaju brojne promjene svojstava getita. S većim udjelom aluminija igličasti kristali getita postaju kraći i mijenja im se morfologija, temperatura potrebna za dehidroksilaciju raste, dolazi i do pada  $B_{\text{hf}}$  stoga što je aluminij dijamagnetičan pa ne daje svoj doprinos ukupnom magnetskom polju.<sup>154</sup> Zbog većeg sadržaja aluminija također dolazi do usporavanja otapanja getita u jakim kiselinama i reducensima.<sup>158</sup> Za ugradnju aluminija bitan faktor imaju valentno stanje željeza i pH. Oksidativna hidroliza kationa  $\text{Fe}^{2+}$  puno će lakše postići ugradnju 33 % aluminija u strukturi getita.<sup>1</sup> Vrijednost pH je bitna stoga što diktira u kojem će se obliku kation aluminija nalaziti u otopini. Pri niskom pH u otopini je prisutan nehidrolizirani  $\text{Al}^{3+}$  te je ugradnja blokirana zbog velikog naboja aluminija. Umjesto toga, bolja je ugradnja aluminija pri višem pH, kada se aluminij nalazi u obliku  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ .

Promjene parametara  $a$  i  $b$  jedinične ćelije prate Vegardovo pravilo kada je riječ o dopiranju getita aluminijem, no parametar  $c$  odstupa od tog pravila.<sup>154</sup> Zanimljivo je kako se tek nakon žarenja parametar  $c$  ponaša prema Vegardovom pravilu.<sup>159</sup> To je stoga što su uslijed dopiranja nastali defekti, u ovom slučaju u obliku dodatnih strukturnih OH grupa. Navodno do toga dolazi kako bi se tako u strukturi kompenzirala mjesta s nedostatkom kationa. Nije neobično što se odstupanje od Vegardovog pravila javlja kod parametra  $c$  stoga što su vodikove veze u getitu najjače upravo uzduž osi  $c$ , a aluminij utječe upravo na njih. Iz ovog primjera može se izvesti zaključak da je odstupanje od Vegardovog pravila zapravo mjera količine defekata prisutnih u strukturi.<sup>1</sup>

### 2.6.2. Dopiranje hematita

Korund ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) je strukturni analog hematitu. Jedan od jednostavnijih načina dobivanja hematita u kojem su prisutne zamjene s kationima aluminijske je žarenje prekursora koji u svojoj strukturi sadrže aluminij, a to su obično ferihidrit i getit. Maksimalni udio aluminijske koji se može ugraditi u strukturu hematita ovisi o metodi i uvjetima sinteze. Žarenjem getita na 500 do 600 °C može se postići udio aluminijske od 28 %, no ako je temperatura žarenja 900 do 1000 °C dio aluminijske izlazi iz strukture hematita te formira fazu korunda, dok u hematitu ostaje 15 % aluminijske.<sup>160,161</sup> Slično kao kod getita, ugradnja aluminijske u hematit može uzrokovati defekte duž osi *c*. Ugradnja aluminijske ima velik utjecaj na magnetska svojstva hematita. Vrijednost  $B_{\text{hf}}$  te temperature Morinovog i Néelovog prijelaza bit će snižene.<sup>1</sup> Ugradnja aluminijske utječe i na morfologiju čestica hematita. S većim udjelom Al pločasti kristali hematita postaju tanji.<sup>162</sup> Dopiranje manganom također ima snažan utjecaj na vodljivost te magnetska svojstva hematita.<sup>163</sup> Osim aluminijske i mangana, u strukturu hematita mogu se ugraditi i drugi kationi. U radu Von Steinwehra<sup>160</sup> pripravljene su čvrste otopine hematita s kromom. Zaključeno je kako parametri jedinične ćelije pokazuju pozitivnu (parametar *a*) te negativnu (parametar *c*) devijaciju od Vegardovog pravila. Zaključeno je kako te devijacije nastaju kombinacijom dva razloga – geometrijskog i kemijskog. Geometrijski razlog je doprinos zbog razlike radijusa željeza i kroma, dok je za kemijski razlog zaslužna razlika u elektronegativnosti. Ubrzanom hidrolizama  $\text{Fe}^{3+}$  soli u prisutnosti kationa  $\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{Cr}^{3+}$  pri temperaturi od 100 °C nastali su uzorci hematita sa zanimljivom karakteristikom – imali su OH skupne u svojoj strukturi.<sup>164</sup> U prirodi su pronađeni uzorci hematita s ugrađenim  $\text{Ge}^{4+}$  ionima.<sup>165</sup> Zanimljivo je kako je u tim hematitima kompenzacija naboja ostvarena kroz očuvanje naboja ionskih parova. U hematitu se 2  $\text{Fe}^{3+}$  zamjenjuju za  $\text{Ge}^{4+}$  i  $\text{Fe}^{2+}$ , čime je očuvan naboj para koji iznosi 6+. Slična se zamjena događa i kod ugradnje iona  $\text{Ti}^{4+}$  te kod ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ), gdje se 2  $\text{Fe}^{3+}$  zamjenjuju za  $\text{Ti}^{4+}$  i  $\text{Fe}^{2+}$ . U ekstremnijim slučajevima, kao što je ugradnja fosfora, predloženo je da dolazi do popunjavanja tetraedarskih mjesta u strukturi hematita.<sup>156,1</sup>

### 2.6.3. Dopiranje akaganeita

Akaganeit je posebno važan u sklopu ove doktorske disertacije stoga što u hidrotermalnim sintezama njegovim otapanjem i reprecipitacijom nastaje hematit. Akaganeit se također može dopirati raznim kationima poput  $\text{Cu}^{2+}$ ,<sup>78,80,84</sup>  $\text{Cr}^{3+}$ ,<sup>80,84</sup>  $\text{Mn}^{2+}$ ,<sup>157</sup>  $\text{Co}^{2+}$ ,<sup>157</sup>  $\text{Ni}^{2+}$ ,<sup>157</sup>  $\text{Zn}^{2+}$ ,<sup>157</sup>  $\text{Al}^{3+}$ ,<sup>84</sup>  $\text{Ti}^{4+}$ .<sup>80</sup> Cornell<sup>166</sup> je istraživao sintezu akaganeita u prisutnosti silicija te je zaključio kako se u strukturu akaganeita može ugraditi do 4 % silicija te da se najvjerojatnije nalazi u tunelima unutar strukture akaganeita. Iz toga se može zaključiti kako se i drugi manji kationi mogu naći u tunelima ovog minerala.

#### 2.6.4. Dobivanje čvrstih otopina metalnih oksida

Jedna od starijih uobičajenih metoda za pripremu čvrstih otopina je miješanje prahova odabranih vrsta metalnih oksida u željenom omjeru. Nakon toga se priredi pastila koja se žari. Pastila se može ponovno usitniti te se proces miješanja i žarenja može ponoviti više puta. Temperatura žarenja je obično vrlo visoka, zbog čega dolazi do sinteriranja. U radu McCartija i Boehmea<sup>167</sup> čvrste otopine  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  su pripremili upravo na takav način, pri čemu su mješavine eskolaita i hematita žarili prvo na 800 °C, a potom na 1200 °C.

Sol-gel metoda odlična je za pripremu metalnih oksida i njihovih čvrstih otopina. Soli odabranih metalnih kationa pomiješaju se u određenom omjeru te se nakon dodatka lužine formira gel koji se suši i žari da bi se u konačnici dobili oksidi. U radu Bhattacharije i suradnika<sup>168</sup> čvrste su otopine  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  priređene iz nitrata te je prvo pripravljena otopina kationa koncentracije 2 mol dm<sup>-3</sup> kojoj je dodana baza. Nakon sušenja na 105 °C, kako bi dobili uzorke bolje kristalnosti, uzorke su žarili na 600 °C.

Čvrste otopine željezovih oksihidroksida s kromom(III) mogu se dobiti i ubrzanom hidrolizama. Mora se dodati lužina ili aditiv koji uzrokuje porast pH kako bi se potaknulo taloženje oksihidroksida i/ili oksida Cr<sup>3+</sup>. U svrhu dobivanja getita dopiranog kromom(III) može se dodati TMAH (tetrametilamonijev hidroksid)<sup>169</sup> te željezov(III) kolin citrat<sup>148</sup>. U radu Popov i suradnika<sup>148</sup> uzorci su žareni na 500 °C kako bi getit prešao u hematit. Tako su priređene čvrste otopine  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ . Osim s kromom, getit se može dopirati i skandijem i to jednostavnim sintezom uz dodatak KOH.<sup>170</sup> Čvrste otopine metalnih oksida koji imaju krom(III) i željezo(III) u svom sastavu mogu nastati i neželjenim putem. Prvi primjer je korozija čelika.<sup>171</sup> U slučaju korozije nastaju često oksihidroksidi poput akaganeita i getita, no krom(III) se ugrađuje u njihovu strukturu.

Drugi primjer nastanka čvrstih otopina je prilikom dekontaminacije otopine kroma(VI). U tom slučaju se otopini Cr(VI) dodaje otopina Fe(II).<sup>172</sup>

Elektroispredanje je korišteno kako bi se dobila čvrsta otopina GaN:ZnO.<sup>173</sup> Riječ je o fotokatalizatoru koji se može iskoristiti za fotokatalitičko razdvajanje vode. Na sličan način može se elektroispredanjem pripremiti čvrsta otopina  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ . Pošto u literaturi nema podataka o istraživanjima čvrstih otopina  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  dobivenih metodom elektroispredanja, svrha istraživanja ove disertacije je pripremiti i okarakterizirati tako dobivene čvrste otopine. Ovaj kratki pregled pokazuje da bez obzira što postoji više načina da se prirede čvrste otopine samo neke metode mogu dati nanostrukturirane morfologije. U tu svrhu su se dvije metode pokazale jako dobrima, a riječ je o hidrotermalnoj sintezi (ubrzanom hidrolizi) te elektroispredanju u kombinaciji sa žarenjem.

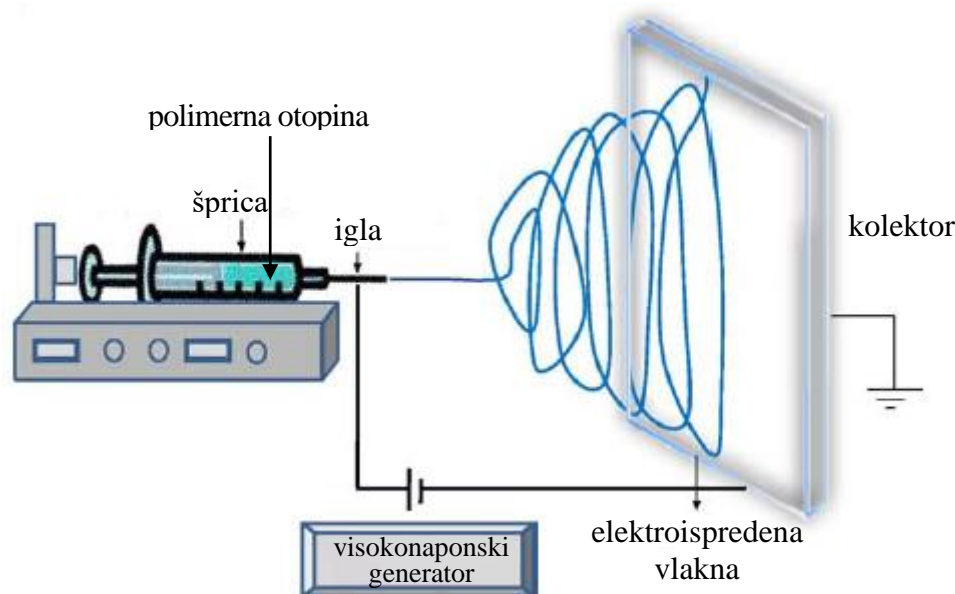
## 2.7. Elektroispredanje

Elektroispredanje ili elektrostatsko ispredanje (eng. *electrospinning*) jednostavna je metoda sinteze nanovlakana različitih materijala, a zasniva se na izvlačenju vlakana u jakom elektrostatskom polju. Sam izraz 'elektroispredanje' popularizirala je istraživačka grupa D. H. Renekera<sup>174,175</sup> koja je dala veliki doprinos razumijevanju samog procesa te razvoju tehnologije za elektroispredanje. Elektroispredanje nudi mogućnost izvlačenja vlakana vrlo malih promjera, reda veličine mikrometara i nanometara. Takva vlakna imaju razna dobra svojstva, primjerice velik omjer površine i volumena te veliku vlačnu čvrstoću. Elektroispredanjem se mogu sintetizirati nanovlakna raznih polimera, kompozita, metalnih oksida, keramika, metala i dr. Elektroispredena vlakna pokazala su se korisnim u mnogim područjima – u biomedicini, filtraciji i separaciji, izradi zaštitne odjeće, u sensorima, baterijama, za dostavu lijekova, u fotokatalizi i dr.

Da bi se elektroispredanjem dobila kvalitetna vlakna potrebno je riješiti neke probleme vezane za samu sintezu. Jedan od osnovnih problema u elektroispredanju je podesiti viskoznost polimerne otopine koja se ispreda te pronaći najpogodnije uvjete za elektroispredanje kako bi se dobila tanka kontinuirana vlakna. Drugi izazov predstavlja elektroispredanje vlakana specifične morfologije te velike površine koja bi bila pogodna za neku specifičnu primjenu kao što je na primjer: filtriranje, otpuštanje lijekova i fotokataliza. Elektroispredena vlakna također je moguće i funkcionalizirati, čime im se značajno poboljšavaju svojstva za ciljanu primjenu. Metoda elektroispredanja primjenjiva je u laboratoriju i na industrijskoj razini. U tu su svrhu razvijeni uređaji za elektroispredanje s različitim prilagodbama za specifične namjene.<sup>18,176</sup>

### 2.7.1. Aparatura za elektroispredanje

Tipična aparatura za elektroispredanje, kakva je korištena i u sklopu ove doktorske disertacije, prikazana je na slici 3.



Slika 3. Aparatura za elektroispredanje u horizontalnom načinu rada<sup>177</sup>

Na slici 3 prikazani su osnovni dijelovi aparature za elektroispredanje:

- 1) Sustav napajanja istosmjernim naponom
- 2) Kolektor (uzemljena ploča za prikupljanje vlakana)
- 3) Spremnik u kojem se nalazi otopina za ispredanje (obična šprica)
- 4) Pumpa koja tjera otopinu za ispredanje iz spremnika (šprice) preko igle
- 5) Injektor (igla)

Aparatura za elektroispredanje u principu podsjeća na električni kondenzator. Električni kondenzator sastoji se od dvije vodljive plohe (elektrode) koje se nalaze na određenoj udaljenosti i između kojih postoji razlika potencijala. Aparatura za elektroispredanje također ima dvije elektrode, samo što je jedna elektroda igla priključena na visokonaponski uređaj, dok je druga elektroda ploča priključena na uzemljenje. Te dvije elektrode nalaze se na određenoj udaljenosti, a između njih je zrak.

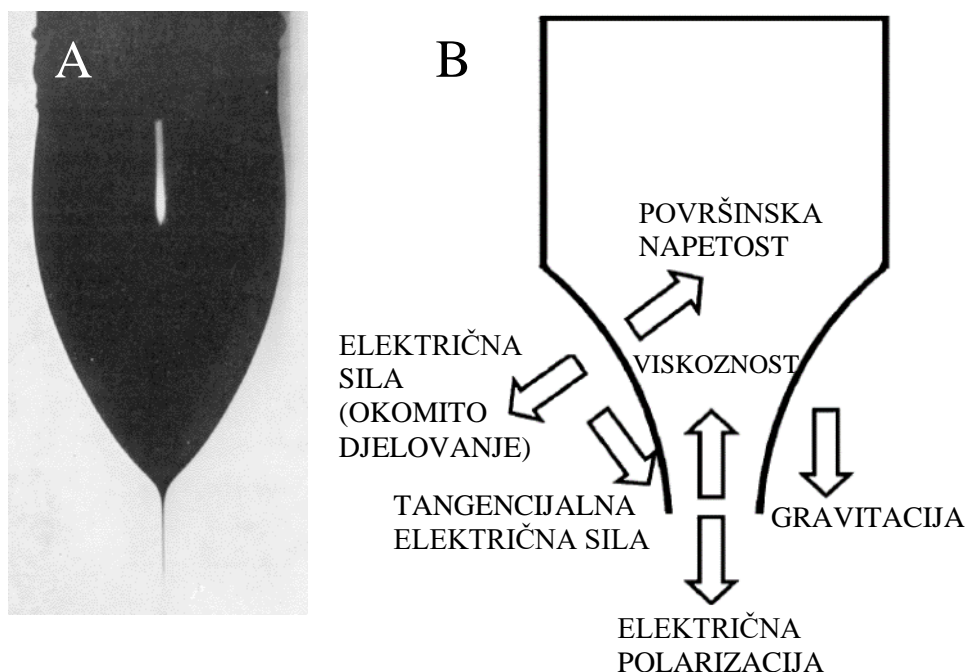


### 2.7.2. Taylorov konus i tijek elektroispredanja

Elektroispredanje počinje u trenutku nastanka Taylorovog konusa, a riječ je o trenutku u kojem električno polje nadvlada površinsku napetost te viskoznost otopine. Nakon toga nastali mlaz vlakana putuje prema kolektoru pri čemu se vlakna suše i postaju sve tanja i tanja.

U elektroispredanju pumpa gura otopinu do vrha igle te se ondje formira kapljica u kojoj se otopina kratko zadržava da bi se naposljetku pretvorila u vlakna koja putuju prema kolektoru. Taylorov konus je zapravo izdužena kapljica viskozne otopine, a izduljivanje se događa zbog utjecaja električnog polja. Na vrhu samog konusa nalazi se mlaznica iz koje izlaze vlakna (slika 4-A). U realnosti se često javljaju i složenije pojave, kao što je npr. da iz kapljice na vrhu igle može izlaziti i nekoliko mlaznica (Taylorovih konusa) iz kojih se istovremeno vrši elektroispredanje. Zbog toga se takvo ispredanje zove višemlazno ispredanje.

Osim električnog polja, na Taylorov konus djeluje više različitih sila istovremeno, kako je shematski prikazano na slici 4-B. Za proces elektroispredanja najvažnije je da sile koje djeluju na konus budu praktički što više ujednačene, tako da proces izgleda zapravo statički tijekom elektroispredanja vlakana. Međutim, iako Taylorov konus idealno izgleda statički, on je zapravo vrlo dinamičan jer otopina cijelo vrijeme prolazi kroz konus i u svakom trenu postoji protok neprekidno ispredanje.



Slika 4. (A) Snimka Taylorovog konusa. (B) Shematski prikaz raznih sila koje utječu na oblik i nastanak samog konusa

Vlakna putuju prema kolektoru zbog razlike potencijala između igle i kolektora. Uzorak se stoga nalazi na kolektoru u obliku vlaknastog soga (membrane) te ga je potrebno odvojiti od samog kolektora. Iz praktičnih se razloga na kolektor stavlja deblja aluminijska folija na kojoj se skupljaju vlakna, a poslije se, prije faze žarenja, dobivena vlakna moraju odvojiti od aluminijske folije.

### 2.7.3. Parametri elektroispredanja

Na elektroispredanje utječu brojni parametri koji se u literaturi dijele u 3 grupe: parametri otopine, procesni parametri te ambijentalni uvjeti.<sup>18,177</sup> Spomenuti parametri te njihov utjecaj na morfologiju vlakana prikazan je u tablici 5.

Tablica 5. Utjecaj različitih parametara na morfologiju elektroispredanih nanovlakana

<b>Parametri</b>	<b>Utjecaj na morfologiju</b>
<u>Parametri otopine</u>	
Viskoznost	Premala viskoznost uzrokuje nastanak grudica ( <i>eng. beads</i> ). Veći promjer vlakana i bolja uniformnost pri optimalnoj (većoj) viskoznosti.
Koncentracija polimera	Veća koncentracija polimera daje deblja vlakna.
Molekulska masa polimera	Što je molekulska masa polimera veća to je manje grudica.
Vodljivost	Povećanjem vodljivosti promjer vlakana se smanjuje.
Površinska napetost	Velika površinska napetost rezultira nestabilnim mlazom.
<u>Procesni parametri</u>	
Napon	Povećanjem napona smanjuje se promjer vlakana.
Udaljenost igle od kolektora	Postoji minimalna udaljenost pri kojoj su vlakna uniformna. Stvaranje grudica pri prevelikoj i premaloj udaljenosti.
Protok otopine	Što je protok manji to su vlakna tanja. Nastanak grudica pri prevelikom protoku.
<u>Ambijentalni uvjeti</u>	
Vlažnost zraka	Veća vlažnost uzrokuje pore na vlaknima.
Temperatura	Viša temperatura smanjuje promjer vlakana.

Parametri otopine imaju najveći utjecaj na ispredanje. Kako bi se priredila otopina za elektroispredanje ona mora biti dovoljno gusta, što se najčešće postiže otapanjem polimera visoke molekulske mase poput polivinilpirolidona (PVP) ili polivinil alkohola (PVA) u

otapalima kao što su etanol i voda. Parametri otopine zajedno s procesnim parametrima imaju velik utjecaj na morfologiju elektroispredenih vlakana te se pažljivim izborom ovih uvjeta mogu dobiti vlakna ciljane debljine, duljine i morfologije. Kod elektroispredanja također treba paziti i na ambijentalne parametre bez obzira što se u nekoj literaturi navodi da imaju najmanji utjecaj na svojstva elektroispredenih vlakana.

#### 2.7.4. *Sinteza metalnih oksida metodom elektroispredanja*

U sklopu sinteze keramičkih vlakana u literaturi je obično navedeno kako se ova sinteza sastoji od tri ključna koraka: pripreme viskozne otopine za elektroispredanje, procesa elektroispredanja kompozitnih vlakana te faze žarenja.<sup>18</sup> U nekim radovima navedeno je da postoji i faza sušenja vlakana u vakuumu ili običnom sušioniku. Keramička vlakna, odnosno vlakna metalnih oksida, nastaju tek nakon faze žarenja, gdje se eliminiraju sve organske komponente. Tako zaostaju metalni kationi, koji u procesu oksidacije stvaraju metalne okside. Ako je temperatura žarenja niža od 900 °C, morfologija vlakana ostaje očuvana te nastaju duga kontinuirana vlakna metalnih oksida. Iako su nastala vlakna djelomično savitljiva, ipak su poprilično krhka. Na ovaj praktičan način mogu se lako pripremiti 1D metalni oksidi. Ako se konačni produkt žarenja usitni u ahatnom tarioniku, vlakna se skraćuju te se tako najčešće kao završni produkt dobivaju nano iglice ili nano tubule duljine 2-3 μm.<sup>18,178</sup>

#### 2.7.5. *Primjene elektroispredanja*

Elektroispredanje ima široke primjene koje su opisane u znanstvenim radovima (tablica 6). Elektroispredanjem se mogu napraviti maske za lice<sup>179</sup> korištenjem polimera poput polikaprolaktona uz dodatak CuO i MgO te zavoji za previjanje rana<sup>180</sup> pomoću celuloze acetata i gelatina. U otopine za elektroispredanje se mogu dodavati razne tvari koje imaju antimikrobnu aktivnost, zbog čega će konačni produkt elektroispredanja imati antibakterijsko djelovanje i potpomagati zacjeljivanje rana i infekcija. Nadalje, elektroispredanje se može iskoristiti i kod Li-ion baterija.<sup>181</sup> U tu svrhu mogu se koristiti razni materijali, primjerice GeO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>. Elektroispredanjem se mogu pripremiti i nanovlakna titanijevog(IV) oksida koja se mogu koristiti u fotokatalizi.<sup>182</sup> Žarenjem kompozitnih elektroispredenih vlakana mogu se prirediti i senzori na vlagu temeljeni na La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>.<sup>183</sup>

Tablica 6. Neki primjeri primjene elektorispređenih vlakana različitog sastava

Primjena	Materijal
maske za lice <sup>179</sup>	PCL (polikaprolakton), CuO, MgO
zavoji za previjanje rana <sup>180</sup>	celulozni acetat/želatina
Li-ion baterije <sup>181</sup>	GeO <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub>
fotokatalizator <sup>182</sup>	ZnO-SnO <sub>2</sub>
senzor za vlagu <sup>183</sup>	La <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub>

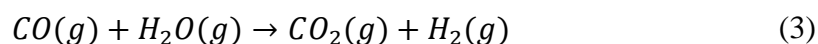
## 2.8. Primjene željezovih oksida

### 2.8.1. Primjene u industriji

U ovom poglavlju bit će spomenute samo neke najvažnije industrijske primjene željezovih oksida.

#### Parno reformiranje ugljikovog(II) oksida (eng. *water-gas shift reaction, WGS*)

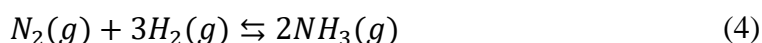
Kemijska jednadžba ove reakcije glasi:



Za ovaj proces koristi se magnetit kao katalizator, ali se zbog sprečavanja sinteriranja dodaje Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pa se dobiva bolja učinkovitost katalizatora. Vodik dobiven ovim procesom najčešće se koristi u proizvodnji amonijaka Haber-Boschovim postupkom.

#### Haber-Boschov postupak

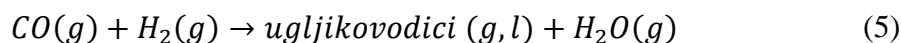
Reakcija za dobivanje amonijaka ovim postupkom glasi:



Ova reakcija je egzotermna te se najbolje iskorištenje postiže uz nižu temperaturu te viši tlak. U ovom procesu katalizator je magnetit, ali su uz njega prisutni i još neki aditivi/promotori kako bi proces bio učinkovitiji. Fritz Haber dobio je Nobelovu nagradu za izum ovog procesa 1918. g. Amonijak je vrlo važan za proizvodnju gnojiva i dušične kiseline (Ostwaldov postupak), ali i eksploziva.

#### Fischer-Tropschova sinteza

Radi se o reakciji za sintezu brojnih spojeva, kiselina, alkohola, aldehida i raznih drugih ugljikovodika:



Ovaj tip sinteze kao katalizator koristi smjesu magnetita i hematita uz dodatak željezovog karbida. Početna smjesa reaktanata, CO i H<sub>2</sub>, naziva se sintetski plin ili vodeni plin (eng. *syngas*). Sintetski plin proizvodi se prevođenjem vodene pare preko užarenog koksa.<sup>1</sup>

U knjizi o željezovim oksidima Cornella i Schwertmanna nalazi se detaljan pregled mnogih primjena željezovih oksida, a poseban je naglasak na pigmentima.<sup>1</sup> Poznato je da ljudi koriste željezove okside kao pigmente zadnjih 30 tisuća godina. Lascaux u Francuskoj jedna je od najpoznatijih špilja u kojoj su nađene mnoge slike koje su naslikali praljudi koristeći prirodne pigmente željezovih oksida. Procjenjuje se da su slike iz te pećine stare oko 17 000 godina. Danas se uglavnom pigmenti željezovih oksida proizvode sintetski.

Dva su ključna svojstva koja omogućuju željezovim oksidima da budu pigmenti, a to su moć bojenja odnosno nijansirljivost (eng. *tinging strength*) te moć pokrivanja, odnosno neprozirnost (eng. *hiding power*). Svi željezovi oksidi imaju veliku moć bojenja. Moć bojenja ovisi i o veličini čestica te o raspodjeli veličine čestica. Moć bojenja je veća što su čestice manjih dimenzija te što je šira raspodjela veličine čestica. Čak i tanke prevlake koje se teško detektiraju difrakcijom rendgenskih zraka, zapravo mogu jako obojiti tlo i sedimente. Moć bojenja hematita veća je od getitove, što znači da samo par postotaka hematita može posve maskirati žutu boju getita. Hematit (30-60 m<sup>2</sup>/kg) također ima i veću moć pokrivanja od getita (15-20 m<sup>2</sup>/kg).

Postoji više svojstava koji su bitni za opisivanje pigmenata, no važno je spomenuti svojstvo apsorpcije ulja u boji. Za hematit apsorpcija ulja iznosi 13-76. To znači da na 100 g hematita može biti dodano 13-76 g ulja kako bi se dobila boja koja bi se koristila za bojenje.

### 2.8.2. Primjena željezovih oksida u fotokatalizama

Fotokataliza ima vrlo bitnu ulogu po pitanju smanjenja onečišćenja okoliša. Nepoželjne tvari koje se fotokatalizom nastoje razgraditi mogu biti otpadna bojila iz industrije, lijekovi, antibiotici i dr. Nakon industrijske revolucije uslijedilo je značajno onečišćenje okoliša, posebice kada je riječ o kemijskoj i tekstilnoj industriji te industriji ulja i plina koje često zagađuju vodu, zemlju i zrak. Zbog toga su se počeli razvijati i razni kemijski, termički te fizički procesi za pročišćavanje i uklanjanje štetnih organskih i anorganskih tvari iz vode. U pogledu uklanjanja organskih tvari značajnu je pažnju pridobila biorazgradnja, no pokazalo se da to nije učinkovita metoda ako je riječ o otrovnim i stabilnim spojevima.

Tridesetih godina 20. st. znanstvenici Renz<sup>184</sup> i Keidel<sup>185</sup> zabilježili su parcijalnu redukciju titanijevog dioksida te ubranu razgradnju boje koja dolazi s njim u kontakt te su ga zato nazvali

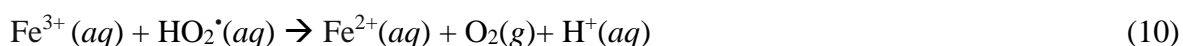
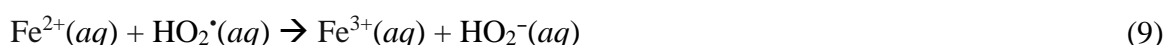
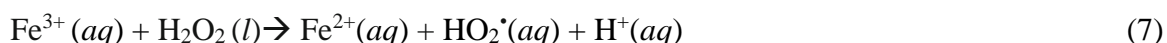
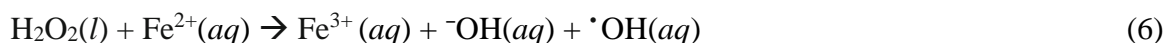
fotosenzibilizatorom, ali u to vrijeme se još nije nazivao fotokatalizatorom.<sup>2</sup> To su zapravo prvi zabilježeni počeci fotokatalize, a upravo je TiO<sub>2</sub> jedan od poznatijih materijala u tom području zbog izraženog djelovanja na fotorazgradnju organskih tvari. Nakon otkrića fotokatalitičkog cijepanja vode<sup>186</sup>, znanstvenici su se okrenuli prema fotokatalizi kao rješenju za razgradnju organskih tvari, naročito onih koje nisu bili biorazgradive.

Fotokatalizom se mogu razgraditi u CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O čak i teško razgradivi i stabilni spojevi. Fotokataliza se provodi pri standardnim uvjetima tlaka i temperature, čime se eliminira dodatno ulaganje energije. Na kraju fotokatalize nema problema s odlaganjem suvišnog otpada jer se organske tvari, kroz oksidaciju, potpuno razgrađuju te pretvaraju u CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O. Idealni fotokatalizatori imaju sljedeća obilježja: aktivnost pri sunčevu te vidljivom svjetlu, stabilni su, otporni su na promjene i koroziju, nisu otrovni, jeftini su i lako dostupni. Do danas su istraženi brojni poluvodički fotokatalizatori, neki od njih su ZnO, TiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CdSe i SrTiO<sub>3</sub>.<sup>2</sup>

Poluvodiči imaju valentnu i vodljivu vrpcu između kojih se nalazi energijska barijera, odnosno energijski procijep. Prilikom fotokatalize elektroni u poluvodiču prelaze iz valentne u vodljivu vrpcu, pri čemu dolazi do stvaranja praznine (šupljine) na mjestu tog elektrona u valentnoj vrpici. Taj prelazak elektrona je moguć samo ako je poluvodiču dana energija, a u slučaju fotokatalize riječ je o svjetlosti koja mora imati energiju jednaku ili veću od energijskog procijepa jer se u suprotnom prelazak elektrona neće dogoditi. Dakle, u fotokatalizi pod utjecajem svjetlosti nastaju nosioci naboja, elektroni i šupljine, odnosno dolazi do separacije naboja. Fotokataliza se odvija brojnim redoks reakcijama.

Elektroni i šupljine ipak teže rekombinaciji pri čemu se razvija toplina. Spomenuta rekombinacija je nepoželjan efekt te uzrokuje slabu učinkovitost fotokatalizatora. Rekombinacija se može dogoditi na površini fotokatalizatora, ali najčešće se događa unutar samog materijala. Stoga se inženjeringom materijala nastoje iskrojiti materijali, odnosno poluvodički fotokatalizatori, u kojima će se efekt rekombinacije svesti na minimum. Adsorbiranjem raznih tvari na površinu fotokatalizatora, dopiranjem te drugim načinima nastoji se produljiti vrijeme potrebno za rekombinaciju elektrona i šupljina. Zbog toga oni preferirano dolaze na površinu katalizatora te sudjeluju u redoks reakcijama s onečišćujućim tvarima. Događa se ona reakcija koja je brža. Za fotogenerirane elektrone i šupljine postoji kompeticija između rekombinacije i redoks reakcije s okolnim tvarima, pri čemu se razgrađuju nepoželjne organske tvari u otopini. Iako tijekom fotokatalize primarnu ulogu imaju šupljine, znamo da se u materijalu također nalaze i fotogenerirani elektroni. Elektroni se ne smiju nakupljati u poluvodiču te se njihovim

uklanjanjem iz materijala postiže bolja fotokatalitička učinkovitost. Budući da elektroni reagiraju s kisikom, u fotokatalitički sustav se obično uvodi kisik kao odstranjivač elektrona. Na taj način daljnjim reakcijama nastaju brojne reaktivne vrste, od kojih je naročito aktivan hidroksil radikal. Na fotokatalizu utječu brojni parametri kao što su različita svojstva koja se tiču samog fotokatalizatora. To su kemijski sastav fotokatalizatora, njegova masa i specifična površina, defekti u strukturi fotokatalizatora, dopandi, zatim pH otopine, koncentracija onečišćivača, valna duljina svjetlosti, intenzitet svjetlosti i dr.<sup>2</sup> Napredni procesi oksidacije su ekonomičniji od klasičnih jer je potrebno manje ulaganje energije za oksidaciju te su stoga prevladali u obradi voda. Jedan od najpoznatijih i najkorištenijih naprednih procesa oksidacije je Fentonova reakcija i obično se koristi za razgradnju nepoželjnih organskih tvari u vodenom mediju. Reakcija je dobila ime po Henry J. Fentonu<sup>187</sup> koji je 1894. g. prvi zabilježio da ova reakcija može poslužiti za oksidaciju vinske kiseline. Ondje je riječ o homogenoj redoks reakciji gdje je Fe<sup>2+</sup> u otopljenom obliku. Suština glavne reakcije (6) je da vodikov peroksid reagira sa Fe<sup>2+</sup>, stvarajući pritom hidroksil radikale (<sup>•</sup>OH) koji su zaslužni za oksidiranje organskih komponenti:



Pored glavne reakcije (6) događaju se i mnoge druge reakcije. Reakcije (7) i (10) pokazuju kako se Fe<sup>2+</sup> regenerira u sustavu, što je bitno kako bi se novonastalim, odnosno regeneriranim ionima Fe<sup>2+</sup> ponovno odvijale reakcije bitne za nastanak hidroksil radikala. Zbog regeneracije sustavu je dovoljna i samo mala količina Fe<sup>2+</sup>. Nastali radikali <sup>•</sup>OH i HO<sub>2</sub><sup>•</sup> reagiraju s Fe<sup>2+</sup> reakcijama (8) i (9), pri čemu nastaje Fe<sup>3+</sup>. Ustanovljeno je kako u reakcijskom sustavu kontinuirano nastaju novi hidroksil radikali koji neprekidno razgrađuju organske tvari u vodenom mediju. Valja naglasiti kako se Fe<sup>2+</sup> u reakcijskoj smjesi troši (oksidira) reakcijom (6) jako brzo (40-80 M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) što uzrokuje usporavanje samog procesa. S druge strane, regeneracija Fe<sup>2+</sup> (7) mnogo je sporija (0,02 M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>). Stoga se, nakon što se Fe<sup>2+</sup> u reakcijskom sustavu potroši, Fentonova reakcija nastavlja i dalje, ali sporije. Za razgradnju organskih molekula optimalan pH je između 2 i 3, dok je optimalan omjer mase željeza naspram H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oko 1,5.

Iako je Fentonova reakcija poprilično djelotvorna, postoje i neke mane ovog procesa. Za ovaj process nužan je vodikov peroksid, iako bi bilo idealno pronaći proces koji je djelotvoran bez vodikovog peroksida. Da bi Fentonova reakcija bila učinkovitija potrebno je osigurati kisele uvjete te ostvariti uzak pH raspon, gdje je pH niži od 3. Nadalje, stvara se velik gubitak željeza koji se ne regenerira jer nastaje mulj s  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , zbog čega se reakcija polako gasi. Na žalost, u homogenoj Fentonovoj reakciji većina željeza se na kraju ne reciklira već nastaje velika količina mulja kojeg je potrebno zbrinuti. Kasnije se ustanovilo da homogena Fentonova reakcija nije idealna zbog brojnih mana kao što su velika količina željeza, kiselu uvjeti reakcije, zakiseljavanje početne smjese, velika količina mulja na kraju reakcije, zbrinjavanje mulja i neutralizacija prije zbrinjavanja. Stoga se počela proučavati heterogena Fentonova reakcija u kojoj se katalizator može bolje reciklirati te nema mulja kao u homogenoj fotokatalizi. Zato se današnja istraživanja najčešće provode heterogenom foto-Fentonovom reakcijom.<sup>2</sup> Zbog tog razloga ona je ujedno i glavna primjena na koju se odnose uzorci sintetizirani u sklopu ove doktorske disertacije.

Fotokataliza ovisi o četiri glavna parametra, to su otapalo, tvar onečišćivača, fotokatalizator te svjetlost. Obično se u takav sustav još dodaje i aditiv koji potpomaže i ubrzava proces, kao što je to vodikov peroksid. Raspadom vodikovog peroksida nastaje velik broj radikala koji su ključni za fotokatalizu. Jedan od najpoznatijih fotokatalizatora u fotokatalizi jest titanijev dioksid. Riječ je o materijalu bijele boje koji jako dobro apsorbira UV područje spektra. Poznato je kako sunčeva svjetlost obuhvaća širok spektar valnih duljina, pa tako sadrži i oko 2 % UV zračenja, a veći dio je vidljivo i infracrveno zračenje. Zadnjih dvadesetak godina intenzivno se pokušava dopirati titanijev dioksid kako bi se njegova apsorpcija pomaknula u vidljivo područje spektra. Na taj način je cilj povećati fotokatalitičku aktivnost ovog materijala.

Drugi pristup je okrenuti se prema željezovim oksidima, prema materijalu kao što je hematit zato što jako dobro apsorbira vidljivi dio sunčevog spektra. Iako hematit ima brojna svojstva pogodna za ovu primjenu kao što su niska cijena, dostupnost, netoksičnost i otpornost na koroziju, on ima i brojne negativne strane koje se dopiranjem i promjenom morfologije pokušavaju kompenzirati. U usporedbi s drugim poluvodičima n-tipa kao što su  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$  te  $\text{BiVO}_4$ , hematit ima slabu električnu provodnost, malu koncentraciju nosioca naboja, slabu pokretljivost elektrona, kratki difuzijski put šupljina, a nosioci naboja imaju vrlo kratki životni vijek.<sup>30</sup> Iz ovih razloga, fotogenerirani elektroni i šupljine se brzo rekombiniraju u materijalu, što nije pogodno za fotokatalizu. Dopiranjem se nastoji iskrojiti materijal puno bolje fotokatalitičke učinkovitosti, a to znanstvenicima zadnjih 20ak godina predstavlja izazov.<sup>188,189</sup>



Osim dopiranja, čestice željezovih oksida mogu biti modificirane kako bi fotokataliza bila bolja. Xu i suradnici<sup>190</sup> su u revijalnom radu naveli kako se željezovi oksidi mogu presvući slojem metala, primjerice zlata, kako bi se fotokatalitička učinkovitost poboljšala. Drugi način je kombinirati hematit s titanijevim oksidom, pri čemu se također postiže bolja fotokemijska razgradnja. Treći način je funkcionalizacija površine željezovih oksida s oksalatom, pri čemu se u foto-Fentonovoj reakciji formira kompleks koji je mnogo bolji u fotokatalizi.<sup>190</sup>

### 2.8.3. Ostale primjene željezovih oksida

Osim u industriji, željezovi se oksidi koriste i za razne druge namjene. Hematit i magnetit se u literaturi<sup>1</sup> navode kao abrazivi te služe za poliranje. Hematit se koristi kao komponenta termitne smjese, zajedno s prahom aluminija. Nanočestice željezovih oksida prisutne su u ferofluidima. Hematit se koristi kao senzor za vlagu,<sup>191</sup> senzor za H<sub>2</sub> i CH<sub>4</sub><sup>192</sup> te CO<sup>193</sup>. Hematit se kao katalizator koristi u zračnim jastucima za brzo stvaranje dušika. Hematit i magnetit se koriste i kao nakit.<sup>1</sup> Getit se koristi za vatrostalnost i prigušivanje dima. Željezovi se oksidi dodaju portland cementu kako bi cement bio otporan na sulfate. Nadalje, koriste se u obradi voda te za dekontaminaciju radioaktivnog otpada.<sup>1</sup> Željezovi se oksidi koriste i u obradi otpadnih voda te za uklanjanje *E.coli*.<sup>194</sup>

### 2.8.4. Primjene hematita dopiranog kromom

Tijekom posljednjeg desetljeća dopiranje hematita različitim kationima se intenzivno istražuje. Ta su istraživanja bila motivirana uglavnom zbog potencijala za različite primjene. Općenito je poznato da dopiranje metalnim kationima može poboljšati specifična svojstva hematita, čime se omogućuje odgovarajuća primjena tog materijala. U odnosu na razne katione prijelaznih metala kation kroma (Cr<sup>3+</sup>) je posebno pogodan dopand zbog toga što mu je ionski radijus (61,5 pm) vrlo sličan Fe<sup>3+</sup> (64,5 pm).<sup>195</sup> Važno je naglasiti da su hematit i eskolait ( $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) izostrukturalni s korundom ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).<sup>1</sup> U mnogim su radovima istraživani uzorci hematita dopiranog kromom zbog njihove poboljšane fotoelektrokemijske (PEC) učinkovitosti.<sup>196-198</sup> U tim je radovima hematit korišten kao fotoanoda kod dobivanja vodika razdvajanjem vode. Liu i suradnici<sup>199</sup> priredili su hematit dopiran kromom kugličnim mljevenjem te termičkom obradom dobivene smjese. Navedeni autori su pokazali da 4 % atomskog udjela kroma (elektroda) značajno poboljšava svojstva hematita u odnosu na nedopirani hematit u Li-ionskim baterijama. Također se pokazalo da nanočestice hematita dopiranog kromom mogu biti korištene kao visoko selektivan i osjetljiv senzor za H<sub>2</sub>S pri niskim temperaturama.<sup>200</sup> Ocwieja i suradnici<sup>201</sup> testirali su nanočestice hematita dopiranog kromom kao katalizator u HT-WGS reakciji.

## 2.9. Instrumentalne metode u istraživanju svojstava željezovih oksida

Spektrometrijske metode obuhvaćaju veliku grupu analitičkih metoda koje se temelje na atomskoj i molekularnoj spektroskopiji. Spektroskopija je znanstvena disciplina koja se bavi istraživanjem interakcija elektromagnetskog zračenja s materijom. Spektar elektromagnetskog zračenja sastoji se, ovisno o valnoj duljini zračenja, od nekoliko područja. To su  $\gamma$  područje, područje rendgenskog zračenja, ultraljubičasto područje, vidljivo područje, infracrveno područje, mikrovalno područje te područje radiovalova. Stoga postoji i velik broj instrumenata koji pokrivaju nabrojena područja spektra. U sklopu ove doktorske disertacije korišteno je područje  $\gamma$ -zračenja (Mössbauerova spektroskopija), UV-Vis-NIR područje (UV-Vis-NIR spektroskopija) te srednje IR područje (FT-IR spektroskopija). U ovom poglavlju naglasak će biti na UV-Vis-NIR području jer je ono važno za boju željezovih i drugih oksida.

### 2.9.1. Spektrofotometrija u UV-Vis-NIR području

U sklopu ove doktorske disertacije UV-Vis-NIR spektroskopija bitna je iz dva razloga. Prvi razlog odnosi se na snimanje apsorpcijskih spektara praškastih uzoraka željezovih oksida pomoću kojih se može odrediti okvirna vrijednost energijskog procijepa Taucovom metodom. Za to je potreban poseban dodatak za UV-Vis-NIR spektrofotometar koji se zove integrirajuća sfera. Drugi razlog za korištenje UV-Vis-NIR spektroskopije odnosi se na praćenje kinetike fotokatalitičkih ispitivanja, gdje se prati smanjenje koncentracije bojila RhB u ovisnosti o vremenu osvjetljavanja. Za oba ispitivanja potreban je spektrofotometar, odnosno uređaj za mjerenje apsorpcije, reflektancije te transmitancije. Željezovi oksidi i hidroksidi su raznih boja. Magnetit je crne boje, maghemit je smeđe boje, a tu su i zelene hrđe. Ipak, većina željezovih oksida u prirodi uglavnom je živopisne žute i crvene boje. To je zato što dobro apsorbiraju UV područje i dio vidljivog područja kraćih valnih duljina. Boja željezovih oksida ovisi o brojnim svojstvima, kao što su morfologija, veličina čestica, elektronska svojstva, strukturna svojstva i dr. UV-Vis-NIR spektri željezovih oksida proizlaze iz elektronskih svojstava, odnosno nastaju kao posljedica tri različite vrste elektronskih prijelaza:

- 1) prijelazi  $d-d$  (prijelazi između  $d$  orbitala metalnog kationa)
- 2) istovremeno pobuđivanje dvaju magnetski spregnutih iona  $\text{Fe}^{3+}$
- 3) prijenos naboja s liganda na metalni centar (eng. *ligand-to-metal charge transfer*, LMCT)

Prijelazi  $d-d$  ili prijelazi ligandnog polja  $\text{Fe}^{3+}$  obuhvaćaju prijelaze iz osnovnog stanja u pobuđena stanja ligandnog polja. Spomenuti prijelazi ligandnog polja zapravo su zabranjeni

izbornim pravilima, ali u spektrima željezovih oksida oni imaju veće intenzitete zbog magnetskih spreznja bliskih  $\text{Fe}^{3+}$  kationa koji se nalaze u strukturi.<sup>1</sup> Ova spreznja mogu uzrokovati simultane pobude 2 kationa jednim fotonom. Prijelazi *d-d* zapravo daju veći doprinos boji željezovih oksida nego što je očekivano.

Prijenosi naboja glavni su uzrok apsorpcije UV i vidljive svjetlosti željezovih oksida. Postoje dvije vrste ovih prijelaza, to su ligand-metal ( $\text{O}^{2-}$  -  $\text{Fe}^{3+}$ ) te metal-metal ( $\text{Fe}^{2+}$ -  $\text{Fe}^{3+}$ ) prijelazi. Ovi prijelazi uzrokuju apsorpciju u UV području, no te apsorpcijske vrpce protežu se i u vidljivo područje. U području od 550 do 900 nm dolazi do preklapanja vrpce ovih prijelaza s vrpca uzrokovanim prijelazima *d-d*.<sup>1</sup>

### 2.9.2. Infracrvena spektroskopija

Infracrvena (IR) spektroskopija se kao i druge spektroskopske metode temelji na interakciji elektromagnetskog zračenja s materijom. Za infracrvenu spektroskopiju je karakteristično područje valnih duljina elektromagnetskog zračenja između 2.5 i 50  $\mu\text{m}$  (infracrveno zračenje). Ako infracrveno zračenje koje pada na neku molekulu, odnosno uzorak, ima frekvenciju koja točno odgovara frekvenciji vibracije neke veze u toj molekuli, molekula će tu energiju apsorbirati te će energija elektromagnetskog zračenja biti pretvorena u energiju vibracije kemijskih veza. Nadalje, ako molekula apsorbira zračenje koje pada na nju, sukladno tomu će manje infracrvenog zračenja doći do detektora. To će se u dobivenom spektru manifestirati kao apsorpcijska vrpca, odnosno kao pad transmisije.

U sklopu nekog istraživačkog rada infracrvena spektroskopija se koristi kako bi se dobile informacije o uzorku, bilo da je riječ o identifikaciji faza, analizi adsorbiranih tvari, praćenju pomaka pojedinih vrpce i sl. Kao rezultat analize dobivaju se apsorpcijske vrpce, a one su karakteristične za svaku pojedinu tvar. Osim toga, ova metoda često se koristi kako bi se vidjele karakteristične funkcionalne grupe kao što su karbonilna, hidroksilna, tiolna, karboksilna, amino skupna i dr.<sup>202</sup>

Osim transmisijske IR spektroskopije, IR spektri mogu se snimiti i tehnikom prigušene totalne refleksije (eng. *Attenuated Total Reflection*, ATR). Apsorpcijska svojstva uzorka mogu se dobiti tehnikom ATR pomoću infracrvenog zračenja koje se reflektira od površine uzorka. Mjerenje tehnikom ATR pripada metodi unutarnje refleksije jer koristi ATR kristal kroz koji prolazi IR zraka. Taj kristal je u kontaktu s uzorkom te se zraka odbija unutar ATR kristala dok na kraju ne izađe van i dođe do detektora. To je moguće samo ako je zadovoljen uvjet za totalnu refleksiju. Kako se zraka IR zračenja odbija unutar ATR kristala, ona će doći u dodir s uzorkom koji se

nalazi na ATR kristalu preko refleksijskih točaka. Pri svakoj pojedinoj refleksiji IR zračenja dio zračenja će apsorbirati uzorak. Budući da IR zračenje prodire u uzorak samo 2 do 15  $\mu\text{m}$ , uzorak i ATR kristal moraju biti što više priljubljeni jedan uz drugog da bi se dobio kvalitetan spektar. Zato se uzorak mora dobro stisnuti i pričvrstiti na ATR kristal uz pomoć stezaljke.

Spektroskopija FT-IR pomoću ATR tehnike vrlo je korisna i moćna tehnika za analizu željezovih oksida i oksihidroksida. Pokazano je kako zbog drugačijeg oblika čestica dolazi do promjena njihovih svojstava, a FT-IR je vrlo osjetljiva tehnika koja daje drugačiji spektar s obzirom na morfologiju čestica, kao npr. u slučaju letvičastih i sfernih čestica hematita. Nadalje, na temelju FT-IR spektara moguće je odrediti fazni sastav sintetiziranih uzoraka ili uzoraka iz prirode. Tehnika ATR ima veliku prednost u odnosu na transmisivnu IR spektrometriju jer ne zahtijeva praktički nikakvu pripremu uzorka te omogućuje snimanje cijele serije uzoraka u relativno kratkom vremenu, a da pri tome ne treba paziti na masu uzorka koji se snima. Dodatna je prednost što je za takvu analizu potrebno vrlo malo uzorka.

U FT-IR apsorpcijskim vrpčama vidljive su karakteristične vibracije u vezama poput Fe-O te Fe-OH. Osim toga, moguće je razlikovati vibracije strukturnih od vibracija površinskih hidroksilnih skupina. Metoda FT-IR vrlo je korisna i poželjna kada se radi o istraživanjima željezovih oksida jer omogućuje faznu identifikaciju, pruža uvid u morfologiju čestica, stupanj kristalnosti, daje informacije o dopiranju, posebno ako je riječ o zamjeni iona  $\text{Fe}^{3+}$  za ione  $\text{Al}^{3+}$ .<sup>1</sup> Osim toga, FT-IR spektroskopija daje i važnu informaciju o molekulama adsorbiranim na površini čestica uzorka. Korisna je i kod određivanja nečistoća prisutnih u uzorku kao što su nitrati, karbonati, oksalati.<sup>203</sup>

**Hematit** ima 6 aktivnih načina vibracija u IR području (tablica 7). U 2 slučaja su dipolni momenti paralelni (longitudinalne vibracije  $A_{2u}$ ), dok su preostala četiri načina vibracije okomiti na os  $c$  (transverzalne vibracije  $E_u$ ).<sup>204</sup> Za svaki način vibracije postoje po dvije frekvencije koje odgovaraju longitudinalnim i transverzalnim fononima,  $\omega_l$  i  $\omega_t$ . Ove dvije frekvencije  $\omega_l$  i  $\omega_t$  su karakteristične za spojeve ionskog karaktera te se stoga moraju uzeti u obzir za svaki način vibracije.<sup>205</sup> Drugi minerali poput anatasa<sup>205</sup>, korunda te eskolaita<sup>206</sup> također imaju  $\omega_l$  i  $\omega_t$  frekvencije. Nadalje, pozicije apsorpcijskih vrpce osjetljive su na oblik i veličinu čestica.<sup>207</sup> Površina kristalita hematita prekrivena je hidroksilnim grupama čije se vibracijske vrpce vide u IR spektru te je uočeno je 11 vrpce koje nastaju kao rezultat istezanja ovih OH skupina.<sup>208</sup> Od tih vrpce neke najznačajnije su na 3720 (rame), 3700, 3635, 3490

(rame), 3435 (rame) te 3380  $\text{cm}^{-1}$ . Hematit u idealnom slučaju u svojoj strukturi ne bi trebao imati OH grupe, ali su u realnim uzorcima često ipak prisutne.<sup>1</sup>

Tablica 7. Apsorpcijske vrpce hematita u infracrvenom području

Tip vibracije	Simetrija	Izračunato	Valni broj vrpce ( $\text{cm}^{-1}$ )	
			Zapaženo kod uzoraka	
			Letvičaste čestice	Sferne čestice
$A_{2u}$	$\omega_l$	662	645	-
	$\omega_t$	526		
$E_u$	$\omega_l$	662	525	548
	$\omega_t$	524	525	548
$E_u$	$\omega_l$	494		471
	$\omega_t$	437	440	
$A_{2u}$	$\omega_l$	414	400	397
	$\omega_t$	299		
$E_u$	$\omega_l$	368		337
	$\omega_t$	286	300	
$E_u$	$\omega_l$	230	230	
	$\omega_t$	227		

Apsorpcijske vrpce **getita** javljaju se, kao i kod drugih FeOOH polimorfa, zbog Fe-OH te Fe-O vibracija. Postoji 36 mogućih vibracija Fe-O i 12 vibracija hidroksilne skupine. Od navedenih vibracija aktivno je samo 12 Fe-O te 5 hidroksilnih vibracija (sve odgovaraju tipu simetrije B), no nisu sve eksperimentalno zapažene.<sup>1,209</sup> Intenzivno istezanje strukturnih hidroksilnih grupa prisutnih u unutrašnjosti materijala odražava se u obliku FT-IR vrpce na 3140  $\text{cm}^{-1}$ . Postoje još dvije vrpce manjeg intenziteta na 3660 te 3484  $\text{cm}^{-1}$  koje se mogu pripisati vibracijama hidroksilnih grupa na površini. Smanjenje kristalnosti uzorka dovodi do širenja apsorpcijskih vrpce te dolazi do smanjenja frekvencije deformacija OH grupa, dok frekvencija istezanja OH grupa raste. Ovi pomaci apsorpcijskih vrpce nastaju zbog slabljenja vodikove veze u jediničnoj ćeliji. Neke vrpce, poput one na 397  $\text{cm}^{-1}$  nisu osjetljive na oblik čestice i kristalnost, no neke vrpce, poput one na 360  $\text{cm}^{-1}$  (simetrično istezanje Fe-O), pokazuju promjenu frekvencije ako getit ima drugačiju morfologiju i kristalnost. Vrpce na oko 900 ( $\delta_{\text{OH}}$ ) te 800  $\text{cm}^{-1}$  ( $\gamma_{\text{OH}}$ ) kemičarima su jako važne jer su karakteristične za getit. One se vide jako dobro jer su vrlo intenzivne, čak i ako je getita vrlo malo u uzorku. Vrpce getita navedene su u tablici 8.

Tablica 8. Apsorpcijske vrpce getita u infracrvenom području

Vibracija	Karakteristična simetrija	Valni broj vrpce / $\text{cm}^{-1}$
Istezanje površinske OH skupine		3660, 3484
Istezanje strukturne OH skupine	$B_{2u}$	3140
$\delta_{\text{OH}}$ svijanje u ravnini	$B_{2u}$	892
$\gamma_{\text{OH}}$ svijanje izvan ravnine	$B_{1u}$	795
$\tau_{\text{O}}$	$B_{3u}$	630*
	$B_{2u}$	$\sim 495^{\text{sh}}$
	$B_{1u}$	449
$\tau_{\text{OH}}$	$B_{2u}$	397**
	$B_{3u}$	263

\*= Fe-O simetrično istežanje paralelno osi  $a$

\*\*=Fe-O antisimetrično istežanje paralelno osi  $c$

sh=shoulder

### 2.9.3. Rendgenska difrakcija na prahu

Metodu difrakcije razvili su William Henry Bragg i njegov sin William Lawrence Bragg, koji su shvatili kako interakcija rendgenskih zraka s kristalom neke tvari daje difrakcijsku sliku. Henry je zaslužan za konstruiranje difraktometra, a njegov sin Lawrence je shvatio kako difrakcijski obrazac povezati sa strukturom kristala na kojem dolazi do raspršenja. Lawrence je definirao uvjet konstruktivne interferencije, odnosno da će ona nastati samo ako je razlika u putu dviju zraka jednaka cijelom broju valnih duljina (Braggova jednažba):

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (12)$$

$n$  = cijeli broj ( $n = 1, 2, 3, \dots$ )

$\lambda$  = valna duljina rendgenske zrake

$d$  = međuplošni razmak ekvidistantnih ravnina

$\theta$  = upadni kut rendgenske zrake

Rendgenska difrakcija ima veliku ulogu u analizi željezovih oksida.<sup>1</sup> Primarna svrha ove analize jest identifikacija pojedinih faza u uzorku, no također omogućuje izračunavanje parametara jedinične ćelije te prosječne veličine kristalita. Određenim računskim metodama mogu se dobiti i dodatne informacije o uzorku, primjerice o naprežanju. Rendgenskom difrakcijom moguće je uočiti nečistoće u pojedinim fazama koje možda nisu vidljive drugim tehnikama karakterizacije.

Osim navedenog, rendgenska difrakcija je osjetljiva na oblik kristala, što se može uočiti ako su u difraktogramu jedne faze prisutne i uske i široke difrakcijske linije. Primjerice, pločasti kristali hematita veličine 100 nm pokazuju proširene  $\{hkl\}$  difrakcijske linije te uske  $\{hk0\}$  difrakcijske linije.

Osim o obliku kristala, difraktogram se razlikuje ovisno o obliku čestica. Ako su čestice u obliku štapića ili pločica, kristaliti neće biti nasumično orijentirani tijekom difrakcije rendgenskih zraka te će se promijeniti odnosi intenziteta pojedinih difrakcijskih linija. Uzrok tomu je preferirana orijentacija čestica koja se događa prilikom pripreme uzorka za snimanje. To je bitno naglasiti upravo zato što se akaganeit i getit često javljaju u obliku štapića i iglica.

Rendgenska je difrakcija jako je korisna kod analize dopiranih oksida i čvrstih otopina jer se njome može dokazati ugradnja stranih kationa. Prilikom ugradnje, odnosno dopiranja, dolazi do promjena parametara jedinične ćelije. Budući da je rendgenska difrakcija osjetljiva na kristalnost uzorka, iz dobivenih difraktograma lako je ustanoviti da li je uzorak dobro kristalan, slabo kristalan ili amorfan. U sklopu ove doktorske disertacije većina uzoraka sadrži kristalite prosječne veličine nekoliko desetaka ili stotina nanometara, zbog čega u difrakciji pokazuju slabu ili osrednju kristalnost.

Nadalje, važno je istaknuti kako je širina difrakcijskih linija obrnuto proporcionalna veličini kristalita. Valja naglasiti kako veličina kristalita nije isto što i veličina čestica budući da je čestica obično nakupina manjih kristalita. Stoga se veličina čestica promatra na druge načine, primjerice pretražnim elektronskim mikroskopom.

Ali, zašto je širina difrakcijskih linija obrnuto proporcionalna veličini kristalita? Teorijski bi se difraktogram, dobiven pomoću idealnog difraktometra pri mjerenju difrakcije na idealno velikom kristalu od nekoliko mikrometara, sastojao od uskih okomitih linija. Međutim, u stvarnosti je to nemoguće. Intenziteti nisu toliko veliki, a linije imaju svoju širinu. Širina linije primarno nastaje zbog doprinosa instrumenta te proizlazi iz nesavršenosti kristalita, odnosno uzorka. Struktura kristalita nije savršena već sadrži mikrodeformacije, a zbog njih u kristalu nastaju mikronaprezanja. Proširenje linije javlja se također zbog nehomogenosti čvrstih otopina, temperaturnog čimbenika te dopiranja. Kod kristalita veličine oko 100 nm dolazi do proširenja difrakcijskih linija te proširenje postaje značajno ako su kristaliti dvostruko manji. Amorfni materijali imaju kristale vrlo malih dimenzija, a to se u difraktogramu očituje kao veliko proširenje linija. U slučaju amorfni uzoraka dobro je imati rezultate Mössbauerove spektroskopije jer se iz Mössbauerovih spektara može dobiti više informacija o samom uzorku.

Svaki kristalit predstavlja određeno područje u materijalu unutar kojeg postoji vrlo jasno definirana struktura. Ako se kristal promatra TEM metodom, na povećanoj slici će se vidjeti niz paralelnih uskih linija, što je znak dobro definirane kristalne strukture. No, takvo uređenje, odnosno kristal, ima svoje granice. Sasvim je uobičajeno da se pri velikim povećanjima na TEM slici vidi više kristalita koji se nalaze jedan pored drugoga. Defekti se ponašaju upravo kao granice kristalita, odnosno riječ je o mjestu gdje dolazi do prekida uređene domene. Proširenje difrakcijskih linija stoga je uvjetovano ne samo veličinom kristalita, nego i defektima. U kristalnoj se strukturi mogu javiti razni defekti poput bridne ili vijčane dislokacije, pukotina, šupljina i dr. Defekti se dijele prema doseg, odnosno prema dimenzijama (0D, 1D, 2D i 3D defekti).<sup>153</sup>

#### 2.9.4. Mössbauerova spektroskopija

Mössbauerova spektroskopija je spektroskopska tehnika koja koristi  $\gamma$ -zračenje dobiveno radioaktivnim raspadom ili visokoenergijsko elektromagnetsko zračenje dobiveno u sinkrotronima. Temelji se na efektu rezonantne apsorpcije  $\gamma$ -zračenja bez uzmaka jezgre ili Mössbauerovom efektu koji je ime dobio u čast nobelovcu Rudolfu Mössbaueru, pioniru i začetniku Mössbauerove spektroskopije. Svoje otkriće Mössbauer je objavio 1958. g. te je dobio Nobelovu nagradu za fiziku 1961. g. Mössbauerova spektroskopija zasniva se na rezonantnoj apsorpciji  $\gamma$ -zraka, odnosno fotona velike energije. Da bi rezonantna apsorpcija bila moguća bilo je potrebno naći tehnička rješenja koja bi omogućila da uzorak može apsorbirati fotone visoke energije koje emitira izvor. Mössbauerov efekt pokazuje samo mali broj izotopa samo nekih elemenata. U sklopu ove doktorske disertacije, izvor  $\gamma$ -zračenja u Mössbauerovom spektrometru je  $^{57}\text{Co}$  (a ne  $^{57}\text{Fe}$ ) koji se nalazi u matrici rodija. Rodijeva matrica je jedan od ključnih čimbenika jer bi zbog uzmaka nastali gubici energije te se  $\gamma$ -zrake ne bi mogle rezonantno apsorbirati u uzorku. Rodijeva matrica se koristi jer poništava uzmak pojedinih jezgara, odnosno uzmak se prenosi na cjelokupni materijal. Nadalje,  $^{57}\text{Fe}$  u izvoru, koje nastaje raspadom  $^{57}\text{Co}$ , nema isto okruženje kao i  $^{57}\text{Fe}$  u uzorku te to onemogućava rezonantnu apsorpciju  $\gamma$ -zraka. Iz tog se razloga izvor nalazi u elektromehaničkom uređaju koji vibracijama postiže Dopplerov efekt. Dopplerov efekt zaslužan je za male promjene u energiji  $\gamma$ -fotona reda nanoelektronvolti, a upravo je ta energija dovoljna da se postigne rezonantna apsorpcija fotona. To se postiže samo pri određenim brzinama gibanja izvora prema uzorku, a koja se izražava u mm/s. Dakle, bez tih tehničkih rješenja ne bi došlo do rezonantne apsorpcije te se ne bi mogao snimiti Mössbauerov spektar nekog uzorka. Mössbauerova spektroskopija je važna za karakterizaciju materijala stoga što daje informacije o faznom sastavu uzorka, magnetskom uređenju materijala, valentnom stanju



(primjerice dvovalentno te trovalentno željezo), kristalnosti te vrsti okruženja kationa (primjerice tetraedarsko i oktaedarsko okruženje). Mössbauerova spektroskopija je važna za istraživanje amorfnih materijala jer rendgenska difrakcija na prahu ne može dati puno informacija o amorfnom materijalu. Najvažnija prednost ove spektroskopske metode je što je selektivna samo na jedan izotop, što naravno ovisi o korištenom izotopu izvora.

Mössbauerova spektroskopija vrlo je moćna i važna tehnika za izučavanje željezovih oksida. U tablici 9 navedeni su parametri koji opisuju Mössbauerove spektre odabranih željezovih oksida.

Iznad *Curijeve* temperature ( $T_C$ ) **hematit** je paramagnetičan te mu se spektar na sobnoj temperaturi sastoji samo od kvadrupolnog dubleta iznosa kvadrupolnog razdvajanja oko 0,43 mm/s. Hematit je slabo feromagnetičan pri temperaturama ispod  $T_C$ , te će seštet u Mössbauerovom spektru imati vrijednosti kvadrupolnog razdvajanja oko  $-0,20$  mm/s, no ako je riječ o antiferomagnetskom hematitu (pri temperaturama ispod  $T_M$ ), ova vrijednost će iznositi oko 0,41 mm/s. Nadalje, kvadrupolno razdvajanje raste sa smanjenjem čestica hematita. Vrijednost za superparamagnetski hematit može rasti od 0,44 mm/s do 1 mm/s ako je riječ o česticama manjim od 10 nm.

Tablica 9. Magnetska svojstva i Mössbauerovi parametri odabranih željezovih oksida pri sobnoj temperaturi

Vrsta željezovog oksida	Temperatura magnetskog prijelaza ( $T_N$ , $T_C$ ) / K	Magnetsko uređenje (295 K)	$\delta$ / mm s <sup>-1</sup>	$\Delta$ / mm s <sup>-1</sup>	$\langle B_{hf} \rangle$ / T
hematit	955	slabo feromagnetsko	0,37	$-0,20$	51,8
magnetit	850	ferimagnetsko	0,26	$\leq 0,02$	49,2
			0,67	$\leq 0,02$	46,1
maghemit	950	ferimagnetsko	0,23	$\leq 0,02$	50,0
			0,35	$\leq 0,02$	50,0
getit	400	antiferomagnetsko	0,37	$-0,26$	38,0
akaganeit	299	antiferomagnetsko	0,38	0,55	-
			0,37	0,95	-
6-linijski ferihidrit	115	speromagnetsko	0,35	0,62	-
2-linijski ferihidrit	25	speromagnetsko	0,35	0,78	-

$\delta$  označava izomerni pomak (relativno u odnosu na  $\alpha$ -Fe),  $\Delta$  je kvadrupolno razdvajanje,  $\langle B_{hf} \rangle$  označava srednju vrijednost hiperfinog magnetskog polja

Dobro kristalni hematit pri sobnoj temperaturi ima hiperfino magnetsko polje iznosa 51,8 T koje može malo varirati s temperaturom. Ako je ova vrijednost manja od 51 T, to ukazuje da hematit može imati manju kristalnost, manje čestice ili ta manja vrijednost  $B_{hf}$  može biti posljedica dopiranja. Vrijednost zasićenja hiperfinog magnetskog polja također se razlikuje za antiferomagnetski hematit (54,2 T) i za slabo feromagnetski hematit (53,5 T).

Ako je riječ o uzorku hematita sa širokim rasponom raspodjele veličina čestica, postoji mogućnost da je samo jedan dio čestica manji od kritične. To znači da će pri niskim temperaturama koegzistirati više vrsta magnetskih uređenja. Sitnije čestice pokazat će slabo feromagnetsko uređenje, dok će veće čestice pokazati antiferomagnetsko uređenje.

Ugradnja kationa u strukturu hematita ima značajan utjecaj na njegova magnetska svojstva. Budući da je hematit izostrukturan s korundom, aluminij može zamijeniti željezo u strukturi hematita zbog istog ionskog naboja i sličnog radijusa. Međutim, s obzirom da je  $Al^{3+}$  dijamagnetičan, on značajno utječe na magnetska svojstva hematita, snižavajući temperaturu magnetskog uređenja te vrijednost zasićenja hiperfinog polja.

Ukupno smanjenje vrijednosti hiperfinog polja može nastati kao rezultat dva čimbenika – kristalnosti i dopiranja.<sup>210</sup> Valja istaknuti kako hematit može biti i superparamagnetičan pri sobnoj temperaturi ako su mu čestice manje od 8 nm. U slučaju da su čestice manje od 3 nm superparamagnetizam će biti prisutan i pri temperaturi tekućeg dušika.

Mössbauerov spektar **getita** obično je sekstet sa širokim asimetričnim linijama te se stoga utočnjava korištenjem raspodjele hiperfinog magnetskog polja. Čestice getita veličine 15–20 nm pokazuju superparamagnetizam pri sobnoj temperaturi, dok je superparamagnetizam čestica manjih od 8 nm zadržan i pri 77 K.

**Ferihidrit** se obično sastoji od sfernih čestica veličine 2 do 7 nm te je stoga tipični model za superparamagnetsku relaksaciju. Spektar superparamagnetskog ferihidrita čini široki kvadrupolni dublet, a kvadrupolno razdvajanje tim je veće što je manja kristalnost. Za čestice dvolinijskog ferihidrita od 6 nm temperatura blokiranja iznosi 54 K, za čestice od 5 nm iznosi 45 K, a za čestice od 3 nm iznosi oko 10 K. Šestlinijski ferihidrit pokazuje magnetsko uređenje pri 78K (hiperfino polje od 45 T).

### 2.9.5. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) i energijski razlučujuća rendgenska spektrofotometrija (EDS)

Željezovi oksidi imaju različite morfologije što znatno utječe na njihova fizikalno-kemijska svojstva (optička, magnetska). Elektronska mikroskopija ima važnu ulogu u istraživanju metalnih oksida i raznih drugih materijala (polimera i metala) jer daje mnogo informacija o morfologiji. Osnovna podjela elektronskih mikroskopa, temeljena na načinu njihovog rada, je na pretražne i transmisijske.

Pretražni elektronski mikroskop (eng. *Scanning electron microscope*, SEM) je koristan za proučavanje morfologije čestica veličine od oko 10 nm pa do mikronskih veličina. Prikladan je za pretraživanje većeg broja čestica, čime se može steći dobar uvid o samom uzorku. Iako se različitost morfologija očituje kroz mnoge spektroskopske metode, jedino elektronska mikroskopija daje pravi vizualni prikaz toga kako je neki materijal nanostrukturiran te daje 'opipljiv' rezultat.

Pretražni elektronski mikroskop korišten za istraživanje u sklopu ove disertacije (*JEOL JSM-7000F*) dobiva zraku elektrona po principu Schottkyeve emisije pomoću jakog električnog polja (eng. *field emission*, FE) te kao izvor koristi volframov monokristal presvučen slojem  $ZrO_2$  koji se zagrijava na oko 1500 °C kako bi se olakšala emisija elektrona. Zbog toga se ovaj uređaj naziva visokorezolucijskim pretražnim elektronskim mikroskopom (eng. *Field Emission Scanning Electron Microscope*, FE-SEM). Instrument FE-SEM stvara vrlo usku zraku elektrona velikog intenziteta čiji je presjek samo 5-10 nm, zbog čega ima jako dobru rezoluciju. Uređaj FE-SEM korišten u ovoj disertaciji ima maksimalnu rezoluciju 1,2 nm. Stvorena zraka elektrona putuje duž kolone elektronskog mikroskopa te pada na uzorak na nosaču. Slika se na pretražnom elektronskom mikroskopu najčešće dobiva detekcijom sekundarnih elektrona. Sekundarni elektroni nastaju neelastičnim sudarom primarne zrake elektrona s uzorkom, pri čemu dolazi do izbijanja elektrona iz uzorka. Sekundarni elektroni imaju energiju oko 50 eV ili manje. Dubina do koje prodire zraka elektrona u uzorak ovisi o nekoliko čimbenika, a to su energija elektrona, atomski broj elemenata u uzorku, gustoća materijala te vrsta elemenata u samom uzorku. Ovisno o navedenim parametrima, dubina prodiranja može iznositi 100 nm do 5  $\mu$ m. Taj tzv. interakcijski volumen obično se prikazuje oblikom kapljice. Sekundarni elektroni nastaju pri manjim dubinama 5-50 nm, odnosno 5 nm za vodiče, a 50 nm za izolatore. Rendgenske zrake nastale neelastičnim sudarom elektrona mogu dolaziti iz još veće, mikronske dubine uzorka.<sup>211</sup>

Instrument FE-SEM može imati razne dodatke i razne detektore i mogućnosti. Jedan od češćih dodataka je energijski razlučujući rendgenski spektrometar (eng. *Energy-dispersive X-ray spectrometer*, EDS). Tehnikom EDS može se saznati koji se elementi nalaze u uzorku te u kojem su međusobnom omjeru, stoga je korisna tehnika za analizu raznih čestica, kristala, keramika i minerala, a posebice materijala nehomogenog sastava, čvrstih otopina te dopiranih materijala.

Prilikom interakcije elektronske zrake i uzorka dolazi do izbijanja unutarnjih elektrona te na tim mjestima ostaju praznine. Karakteristične rendgenske zrake nastaju kad elektroni iz viših orbitala popunjavaju te praznine. Svaki element ima karakteristične elektronske prijelaze pa stoga svaki element daje jedinstven spektar, poput otiska prsta. Zato se nastale rendgenske zrake koriste za elementnu analizu. Karakteristično rendgensko zračenje se u elektronskom mikroskopu može detektirati ako instrument kao dodatak ima energijski razlučujući rendgenski spektrometar. Dok se u rendgenskoj difrakciji na prahu kao rezultat mjerenja dobiva difraktogram, gdje je na apscisi prikazano kutno područje, u EDS analizi se kao rezultat dobiva pravi spektar rendgenskog zračenja.

Za EDS je najbitnije da korišteni ubrzavajući napon elektrona u mikroskopu bude veći nego što je potrebno za pobudu karakterističnog rendgenskog zračenja elemenata od interesa. Osim toga, mora se namjestiti radna udaljenost koja je optimalna za provođenje analize, poželjno je da struja bude veća, površina uzorka tijekom analize mora biti ravna, a snop elektrona mora padati okomito na uzorak. U suprotnom može doći do pogreške i značajnih odstupanja, pa i do krive interpretacije dobivenih podataka iz spektra.<sup>211,212</sup>

## § 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Korištene kemikalije

U sklopu doktorske disertacije provedena su dva tipa sinteza, a to su ubrzane hidrolize te elektroispredanje. Kemikalije korištene u istraživanju navedene su u tablici 10. Za elektroispredanje korištene su nitratne soli jer se nitrat žarenjem potpuno razgradi. Za ubrzane hidrolize korištene su kloridne soli jer se klorid može lako isprati na kraju sinteze te ne zaostaje u uzorcima.

Tablica 10. Popis kemikalija korištenih za sinteze u sklopu doktorske disertacije

Ime kemikalije	Kemijska formula	Proizvođač
barijev sulfat	BaSO <sub>4</sub>	<i>NacalaiTesque, WAKO Chemicals</i>
etanol, apsolutni i tehnički	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	<i>Gram-Mol</i>
ledena octena kiselina 99 %, miliQ voda	CH <sub>3</sub> COOH	<i>Alkaloid Skoplje</i>
	H <sub>2</sub> O	<i>Merck</i> (instrument: <i>Elix® Essential 5 UV Water Purification System</i> )
željezov(III) klorid heksahidrat	FeCl <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O	<i>AlfaAesar</i>
kromov(III) klorid heksahidrat	CrCl <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O	<i>AlfaAesar</i>
željezov(III) nitrat nonahidrat	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O	<i>AlfaAesar</i>
kromov(III) nitrat nonahidrat	Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O	<i>AlfaAesar</i>
polivinilpirolidon	PVP <i>M<sub>w</sub> = 1 300 000 g/mol</i>	<i>AlfaAesar</i>
vodikov peroksid, 30 %	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<i>Kemika</i>
rodamin B	RhB	<i>Merck</i>
komercijalni hematit	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<i>Ventron Chemicals, Ltd.</i>
urotropin	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub>	<i>Kemika</i>

Za kemijske sinteze korišteni su čelični autoklavi *Parr* (modeli 4748 i 4744) s teflonskim reaktorima od 125 i 45 mL. Sinteze ubrzanih hidroliza obavljane su u peći *Yamato DX300* koja ima maksimalno zagrijavanje do 300 °C.

Za žarenje na visokim temperaturama korišteni su lončići za od aluminijevog oksida. Žarenje je izvršeno u peći *Estherm (Demiterm)*, koja može postići temperaturu zagrijavanja do 1150 °C.

Za elektroispredanje korištena je aparatura kućne izrade koja se sastoji od nekih komercijalnih dijelova. Korištena je pumpa *Harvard Apparatus (Pump11 Elite)*, uređaj za stvaranje visokog napona *CZE1000R* kojeg je proizveo *Spellman*. Uzorci dobiveni elektroispredanjem skupljani su na aluminijskoj foliji debljine 0,030 mm zalijepljenoj na kolektoru.

### 3.2. Instrumentacija

U sklopu istraživanja korišteni su brojni instrumenti kako bi se pripremljeni uzorci potpuno okarakterizirali. U tablici 11 navedeni su instrumenti korišteni za sintezu uzoraka, a u tablici 12 su navedeni instrumenti za karakterizaciju uzoraka.

Tablica 11. Uređaji korišteni za pripravu uzoraka

Uređaj	Model	Proizvođač
pH metar	<i>Corning-Pinnacle 555</i>	<i>Radiometer d.o.o.</i>
ultracentrifuga za ispiranje uzoraka	<i>Scanspeed 2236R High-Speed centrifuge</i> (maksimalan broj okretaja: 22 000 rpm)	<i>Labogene</i>
peć s gravitacijskom konvekcijom	<i>DX300</i>	<i>Yamato Scientific Co., Ltd.</i>
peć za žarenje	<i>Demiterm</i>	<i>Estherm d.o.o.</i>
autoklavi za pripremu uzoraka	<i>Parr 4748 i Parr 4744</i>	<i>Parr instruments Co.</i>
aparatura za elektroispredanje kućne izrade	pumpa ' <i>Pump11 Elite</i> ' visokonaponski generator <i>CZE1000R</i>	<i>Harvard Apparatus Spellman</i>

Tablica 12. Popis uređaja korištenih za karakterizaciju sintetiziranih uzoraka

	<b>Uređaj</b>	<b>Proizvođač</b>
Rendgenski difraktometri	<i>Panalytical Aeris</i>	<i>Malvern Panalytical Ltd.</i>
	<i>Empyrean</i>	<i>Malvern Panalytical Ltd.</i>
	<i>APD2000</i>	<i>Ital Structures</i>
Uređaj za RT Mössbauerovu spektroskopiju	Mössbauerov spektrometar u transmisijskoj konfiguraciji, izvor: $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ od 25 mCi, temperatura snimanja je 293 K	<i>WissEl (Wissenschaftliche Elektronik GmbH)</i>
Uređaj za LT- Mössbauerovu spektroskopiju	Mössbauerov spektrometar u transmisijskoj konfiguraciji, izvor: $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ , temperatura snimanja je 80 K (Sveučilište Eötvös Loránd, Budimpešta, Mađarska)	<i>WissEl (Wissenschaftliche Elektronik GmbH)</i>
FT-IR-ATR	<i>Frontier spectrometer</i>	<i>Perkin Elmer, Inc.</i>
Spektrofotometar	<i>UV-3600</i> s integrirajućom sferom	<i>Shimadzu Corporation</i>
Pretražni elektronski mikroskop	<i>JSM-7000F</i>	<i>JEOL Ltd.</i>
Detektor za energijski razlučujuću rendgensku spektrometriju	<i>EDS INCA Energy 350</i>	<i>Oxford Instruments plc</i>
Lampa korištena za fotokatalizu	<i>MAX-303 Compact Xenon</i> Light source (300 W)	<i>Asahi Spectra Co. Ltd.</i>
Transmisijski elektronski mikroskop (TEM)	<i>JEOL JEM-ARM-200F</i> (Nacionalni institut za fiziku materijala, Bukurešt, Rumunjska)	<i>JEOL Ltd.</i>

### 3.3. Priprava uzoraka

#### 3.3.1. Nanovlakana hematita dopiranih kromom

Prvi korak u sintezi je priprema viskozne otopine koja se dobiva otapanjem 3 g spoja topljivog polimera polivinilpirolidona (PVP) u 50 mL apsolutnog etanola. Otopina nastaje miješanjem spomenutih komponenti na magnetskoj miješalici (350 rpm) uz zagrijavanje (70 °C) tijekom 3 h. Potom se u 20 mL dobivene viskozne otopine dodaje 2 mL miliQ vode te 20 kapi ledene octene kiseline kako bi se osigurala kiselost koja je nužna prije dodavanja kationa. Tako je pripremljena osnovna otopina 'A' te ju je potrebno homogenizirati na magnetskoj miješalici 1 h na 350 rpm pri sobnoj temperaturi. Nadalje, kako bi se pripremila konačna otopina za elektroispredanje u otopinu 'A' potrebno je dodati još 2 mL 1 mol dm<sup>-3</sup> otopine nitratnih soli Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup> ili njihove smjese. U tablici 13 je navedeno koji se kationi te u kojoj koncentraciji dodaju u otopinu 'A' kako bi se dobila otopina spremna za elektroispredanje uzoraka sa željenim atomskim udjelom kroma u konačnom produktu. Na slici 5 je shematski prikazan sastav otopine za elektroispredanje. Ovu viskoznu otopinu je potrebno još 3 h homogenizirati na magnetskoj miješalici (300-350 rpm) pri sobnoj temperaturi kako bi bila spremna za elektroispredanje. Uzorci Cr0 i Cr100 su referentni uzorci. Temeljne otopine kromovog i željezovog nitrata su unaprijed pomiješane i homogenizirane, ovisno o udjelu kroma u uzorcima Cr5 i Cr10.

Tablica 13. Priprava uzoraka za elektroispredanje. Udio kroma izražen je kao množinski udio, a računa se prema formuli  $x(\text{Cr}) = (n(\text{Cr})/n(\text{Cr})+n(\text{Fe})) \cdot 100$

Ime uzorka	$x(\text{Cr}) / \text{mol } \%$	Volumen i koncentracija otpipetiranih temeljnih otopina kationa u otopinu A
Cr0	0	2 mL 1 mol dm <sup>-3</sup> Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
Cr5	5	1,9 mL 1 mol dm <sup>-3</sup> Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> + 0,1 mL 1 mol dm <sup>-3</sup> Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
Cr10	10	1,8 mL 1 mol dm <sup>-3</sup> Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> + 0,2 mL 1 mol dm <sup>-3</sup> Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
Cr100	100	2 mL 1 mol dm <sup>-3</sup> Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>





---

### Otopina za elektroispredanje

---

#### 1) Osnovna otopina A

PVP ( $1\,300\,000\text{ g mol}^{-1}$ )

EtoH (abs)

H<sub>2</sub>O (miliQ)

ledena octena kiselina

#### 2) Kationi metala

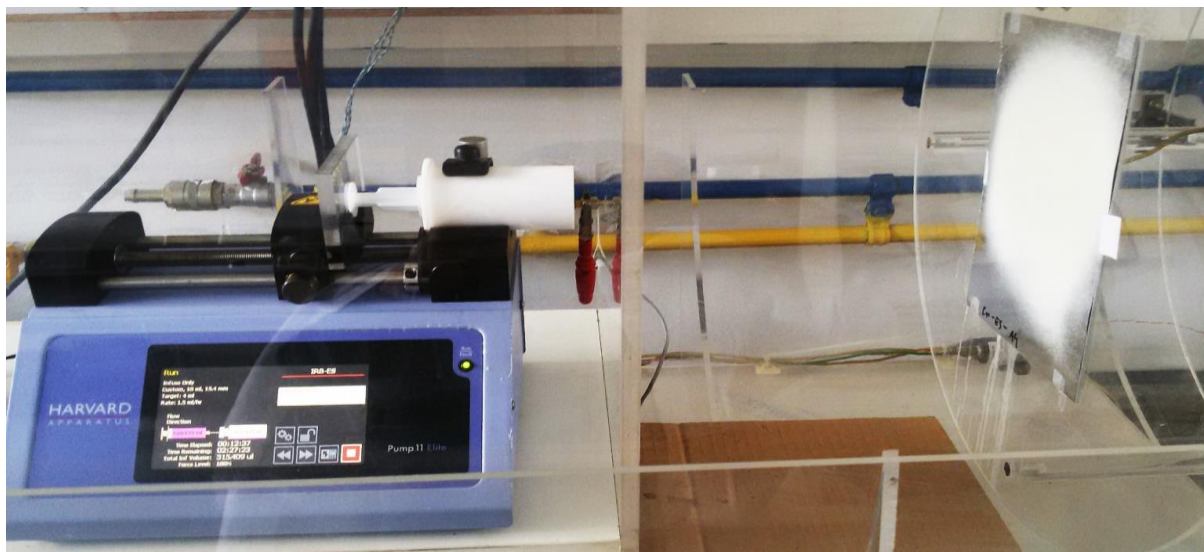
Fe<sup>3+</sup>

Cr<sup>3+</sup>

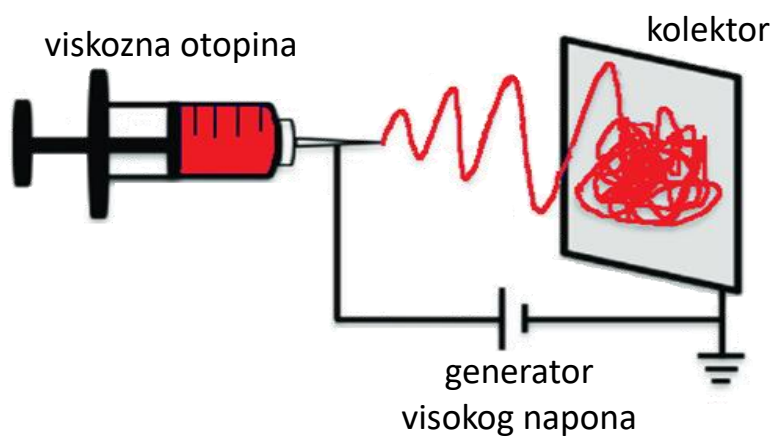
---

Slika 5. Otopina za elektroispredanje i njene sastavnice

Pripremljena otopina je prenesena u špricu, a na njezin je vrh stavljena igla. Igla (21 G) je spojena na pozitivan pol visokonaponskog uređaja unutar aparature za elektroispredanje (slike 6 i 7). Oznaka 21 G znači da je unutarnji promjer igle 0,5 mm, dok je vanjski promjer 0,8 mm. Pumpa, koja gura sadržaj šprice prema van, namještena je na protok od 1,5 mL/h koji se pokazao najboljim prilikom optimizacije cjelokupnog elektroispredanja, a isto vrijedi i za napon na visokonaponskom uređaju (20 kV) te udaljenost igle od kolektora (20 cm). Kolektor je uzemljena aluminijska ploča površine 15 cm × 20 cm, a na njega se stavlja deblja aluminijska folija (0,030 mm) prikladne veličine na kojoj se prikupljaju kompozitna elektroispredana vlakna. Spomenuta kompozitna vlakna većinom se sastoje od polimera PVP te su veće debljine nego žarena vlakna. Igla se nalazi na udaljenosti 20 cm od kolektora, što znači da se između igle i kolektora nalazi električno polje 1 kV/cm. Tijekom elektroispredanja je na vrhu igle obično nastalo više mlaznica iz kojih se ispredalo istodobno (slika 8), a to se u literaturi naziva višemlazno elektroispredanje.<sup>213</sup>



Slika 6. Prikaz aparature za elektroispredanje kućne izrade koja je korištena u eksperimentu



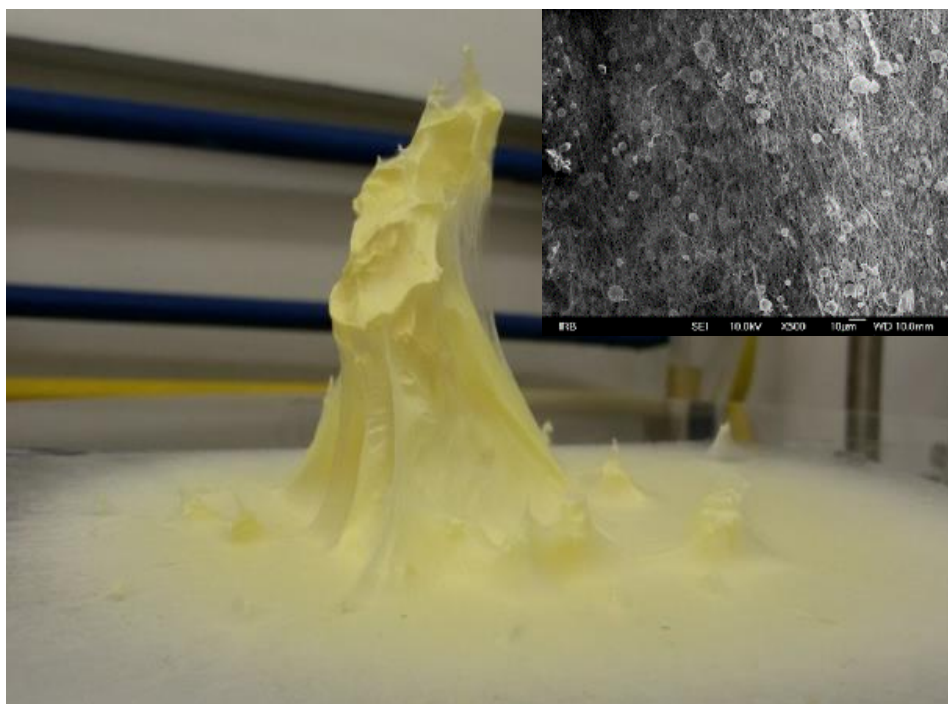
Slika 7. Shematski prikaz aparature za elektroispredanje



Slika 8. Stvrdnute 'grančice' polimerne otopine s vrha igle nakon elektroispredanja razgranate su zbog pojavljivanja više Taylorovih konusa, odnosno zbog višezlaznog elektroispredanja

Preliminarni su rezultati dobiveni pomoću otopine koja u svom sastavu nema vodu te je rezultat elektroispredanja bilo stvaranje samostojećih struktura prikazanih na slici 9. Zbog stvaranja samostojećih struktura udaljenost igle i kolektora zapravo postaje udaljenost grančica polimerne otopine na vrhu igle od vrha samostojeće strukture koja stoji na kolektoru, a riječ je o udaljenosti koja je za 5-10 cm manja od udaljenosti koja je podešena na samom početku elektroispredanja (20 cm). Zbog toga vlakna do kolektora putuju kraće pa sadržaj otapala ne stigne ishlapiti dovoljno brzo, što rezultira debljim vlaknima. Osim toga, što elektroispredanje dulje traje to je samostojeća struktura bliža igli, odnosno električno polje između vrha samostojeće strukture (slika 9) i igle postaje sve jače. Iz nekontinuiranih uvjeta elektroispredanja dobiva se široka raspodjela debljine vlakana, odnosno dobivaju se neuniformna vlakna.

Slika dobivena uređajem FE-SEM (desni gornji kut slike 9) prikazuje uzorak koji se sastoji od jako puno grudica, što je nepoželjno u elektroispredenom materijalu. Iz tog razloga je u otopinu za elektroispredanje dodavana voda čime se riješio problem stvaranja grudica u elektroispredenim vlaknima.



Slika 9. Samostojeća struktura sastavljena od kompozitnih elektroispredenih vlakana visine 6 cm

Vlakna su elektroispredana u šaržama po 5 mL čije ispredanje traje 3 h i 20 min. Svaki je uzorak ispredan u 4 šarže. Uzorci prikupljeni na Al foliji sušeni su u vakuumu (1-10 Pa) pri sobnoj temperaturi tijekom 15 h. Nakon toga su elektroispredena kompozitna vlakna odvojena od aluminijske folije te su stavljena u  $\text{Al}_2\text{O}_3$  lončice za žarenje.

Uzorci su zagrijavani od sobne temperature brzinom od  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  dok se nije dosegla temperatura od  $500\text{ }^\circ\text{C}$  te su uzorci pri toj temperaturi ostavljeni 3 sata. Žarilo se 3 sata kako bi se osigurala potpuna transformacija kompozitnih vlakana, odnosno kako bi se izbjeglo stvaranje maghemita, magnetita i ugljika u uzorku. Drugi razlog je postizanje bolje kristalnosti uzorka te izbjegavanje nastanka defekata u strukturi. Nakon žarenja uzorci su se polako, tijekom više sati, postepeno hladili u peći za žarenje do sobne temperature. Svaki je uzorak žaren i u obliku minijature tanke trakice izrezane iz veće Al folije. Ti su uzorci pripremljeni elektroispredanjem  $250\text{ }\mu\text{L}$  otopine tijekom samo 10 minuta, zbog čega je uzorak nanesen na aluminijsku foliju u tankom sloju. Tako pripremljena vlakna mnogo su prikladnija za snimanje na pretražnom elektronskom mikroskopu.

### 3.3.2. Ubrzana hidroliza otopine $\text{FeCl}_3$ u prisutnosti iona $\text{Cr}^{3+}$ i urotropina

Cilj istraživanja bio je pratiti utjecaj koncentracije kationa željeza(III) i kroma(III) te vremena sinteze na fazni sastav nastalih produkata (tablica 14). Sve su sinteze rađene pri istoj temperaturi ( $160\text{ }^\circ\text{C}$ ) i pri istoj koncentraciji heksametilentetramina (urotropina, HMTA), a riječ je o ubrzanim hidrolizama provedenima u autoklavu (slika 10).



Slika 10. Čelični plaševi (autoklavi) korišteni u disertaciji za sintezu uzoraka

Urotropin je lako topljiv u vodi te je priređena osnovna otopina urotropina koncentracije  $1 \text{ mol dm}^{-3}$ . Potom su određeni volumeni  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  otopine urotropina otpipetirani u početne reakcijske smjese za svaki uzorak tako da konačna koncentracija urotropina bude  $0,25 \text{ mol dm}^{-3}$ . Odabrana je temperatura sinteze od  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  jer se tako ona ubrzava te se kinetika transformacija željezovih oksida ne treba pratiti kroz nekoliko tjedana sinteze, već se prati kroz samo nekoliko sati ili nekoliko dana. Prije sinteze reakcijskim je otopinama izmjeren početni pH ( $\text{pH}_p$ ). Sinteze su provedene u peći *Yamato DX300*. Autoklavi su nakon određenog vremena stajanja u peći izvađeni i ostavljeni u digestoru da se postupno hlade do sobne temperature. Nakon hlađenja čelični plaštevci su otvoreni, a iz teflonskih tuljaca su uzorci zajedno s matičnicom preneseni u kivete za centrifugiranje, pa se centrifugiranjem odvojio talog od matičnice. Potom je provedeno ispiranje uzoraka redestiliranom vodom pomoću ultracentrifuge najmanje četiri puta. Matičnicama je potom izmjeren pH, odnosno konačni  $\text{pH}_k$ . Nakon ispiranja slijedi faza sušenja ( $90\text{-}110 \text{ }^\circ\text{C}$ , 24 h) u laboratorijskom sušioniku. Osušeni su uzorci ručno usitnjeni u ahatnom tarioniku kako bi bili pogodni za analize.

U ovom istraživanju ispitan je utjecaj koncentracije  $\text{Fe}^{3+}$  na nastanak produkata jer ona ima snažan utjecaj na pH reakcijske smjese. Iz tog razloga očekivano je da će koncentracija  $\text{Fe}^{3+}$  imati utjecaj na fazni sastav produkta i morfologiju nastalih čestica. Stoga su napravljene dvije serije uzoraka; kod prve je ukupna koncentracija kationa bila  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ , a kod druge  $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ .

Drugi parametar koji je sustavno ispitan je utjecaj vremena autoklaviranja, odnosno praćena je promjena faznog sastava uzoraka u ovisnosti o vremenu sinteze.

Kako bi se ispitaio utjecaj iona kroma(III), dio uzoraka je pripravljen bez iona kroma(III) (referentni uzorci), a drugi dio uz prisutnost iona kroma(III). Izabran je množinski udio iona  $\text{Cr}^{3+}$  od 10 % jer se ta količina lako može pratiti tehnikom EDS ako dođe do ugradnje u strukturu željezovih oksida.

Tablica 14. Eksperimentalni uvjeti za pripremu uzoraka. Sve su sinteze provedene pri 160 °C. U svim reakcijskim smjesama prisutan je urotropin koncentracije 0,25 mol dm<sup>-3</sup>. Množinski udio  $x(\text{Cr})$  računa se prema formuli:  $x(\text{Cr}) = (n(\text{Cr}) / (n(\text{Cr}) + n(\text{Fe})) \cdot 100$

Uzorak	$x(\text{Cr}) / \text{mol } \%$	$[\text{FeCl}_3] / \text{mol dm}^{-3}$	$[\text{CrCl}_3] / \text{mol dm}^{-3}$	$t / \text{h}$	pH <sub>p</sub>	pH <sub>k</sub>
M1	0	0,1	0	2	3,65	7,19
M2	0	0,1	0	4	3,65	8,54
M3	0	0,1	0	6	3,65	8,95
M4	0	0,1	0	24	3,65	8,95
M5	0	0,2	0	2	2,10	5,23
M6	0	0,2	0	4	2,10	7,48
M7	0	0,2	0	6	2,10	8,08
M8	0	0,2	0	24	2,10	7,82
M9	10	0,09	0,01	2	2,95	6,67
M10	10	0,09	0,01	4	2,95	8,94
M11	10	0,09	0,01	6	2,95	8,91
M12	10	0,09	0,01	24	2,95	9,20
M13	10	0,18	0,02	2	1,99	5,33
M14	10	0,18	0,02	4	1,99	7,30
M15	10	0,18	0,02	6	1,99	7,20
M16	10	0,18	0,02	24	1,99	8,03

Opaska: pH je izmjeren u otopinama pri sobnoj temperaturi.

pH<sub>p</sub> = početni pH, pH<sub>k</sub> = pH na kraju sinteze

### 3.3.3. Priprava kompozita željezovih oksida dendritnih struktura

Kako bi se istražio nastanak dendritnih struktura provedeno je kinetičko istraživanje u kojem je praćen sastav dobivenih uzoraka u ovisnosti o vremenu sinteze, dok su ostali parametri sinteze konstantni (tablica 15). Postupak sinteze je isti kao i u poglavlju 3.3.2.

Tablica 15. Reakcijski uvjeti za hidrotermalnu sintezu uzoraka U2-U168. Temperatura tijekom svih sinteza bila je 160 °C. Udio kroma(III) dodan u početnu reakcijsku smjesu izražen je u tablici pomoću množinskog udjela koji se računa prema formuli  $x(\text{Cr}) = \frac{n(\text{Cr})}{n(\text{Cr}) + n(\text{Fe})} \cdot 100$

Uzorak	$x(\text{Cr}) / \%$	$\text{FeCl}_3 / \text{mol dm}^{-3}$	$\text{CrCl}_3 / \text{mol dm}^{-3}$	$\text{HMTA} / \text{mol dm}^{-3}$	$t / \text{h}$	$\text{pH}_p$	$\text{pH}_k$
U2	50	0,01	0,01	0,25	2	5,44	6,52
U6	50	0,01	0,01	0,25	6	5,44	9,61
U24	50	0,01	0,01	0,25	24	5,44	9,77
U72	50	0,01	0,01	0,25	72	5,20	9,63
U168	50	0,01	0,01	0,25	168	5,20	9,78

Opaska: pH je izmjeren u otopinama pri sobnoj temperaturi.

$\text{pH}_p$  = početni pH,  $\text{pH}_k$  = pH na kraju sinteze

### 3.3.4. Sinteza nanočestica eskolaita termičkom obradom grimaldita

Grimaldit se može pripremiti uz pomoć urotropina hidrotermalnim putem, a pripremljen je prema istom postupku opisanom u poglavlju 3.3.2. U tablici 16 prikazani su sintetski uvjeti za pripremu grimaldita. U originalnom istraživanju je ispitan utjecaj koncentracije te su priređena dva uzorka. U prvom je koncentracija otopine  $\text{CrCl}_3$  bila 0,1 mol  $\text{dm}^{-3}$ , a u drugom 0,2 mol  $\text{dm}^{-3}$ . Budući da su svi rezultati praktički identični za ova dva uzorka, u ovom će poglavlju biti prikazani rezultati sinteze samo pomoću 0,2 mol  $\text{dm}^{-3}$  otopine  $\text{CrCl}_3$  pošto je praktičnije raditi sinteze koje daju veću masu produkta. No, u slučaju sinteze iz 0,1 mol  $\text{dm}^{-3}$  otopine  $\text{CrCl}_3$  početni pH bio je 5,11, dok je konačni pH bio 9,23. Budući da je u tom slučaju prisutan manji broj metalnih kationa, urotropin ipak prevladava i pomiče pH obje vrijednosti u više pH područje.

Nakon sinteze uzorci su isprani redestiliranom vodom uz pomoć ultracentrifuge. Nakon faze ispiranja uzorci su osušeni u laboratorijskom sušioniku (90-110 °C). Uzorci su još naknadno žareni (2h) na 500 te 700 °C kako bi se transformirali u eskolait, prah zelene boje. Uzorak B nije stavljen u peć koja je bila unaprijed ugrijana na zadanu temperaturu žarenja. Suprotno tomu, uzorci su stavljeni u hladnu peć, a temperatura je rasla brzinom 10 °C/min od sobne temperature do temperature žarenja te je od tog trena žarenje trajalo puna 2 h.

Tablica 16. Reakcijski uvjeti u hidrotermalnoj sintezi nanočestica grimaldita

Uzorak	CrCl <sub>3</sub> / mol dm <sup>-3</sup>	HMTA / mol dm <sup>-3</sup>	T / °C	t / h	pH <sub>p</sub>	pH <sub>k</sub>
B	0,2	0,25	160	24	4,83	7,82

Opaska: pH je izmjeren u otopinama pri sobnoj temperaturi.

pH<sub>p</sub> = početni pH, pH<sub>k</sub> = pH na kraju sinteze

### 3.3.5. Ubrzana hidroliza otopine FeCl<sub>3</sub> u prisutnosti iona Cr<sup>3+</sup> u kiselom mediju

U tablici 17 navedeni su reakcijski uvjeti za sintezu uzoraka. Uzorci su dobiveni ubrzanom hidrolizom iz kloridnih soli u teflonskim ulošcima koji se nalaze unutar čeličnih autoklava. Nakon ubrzane hidrolize uzorci su isprani redestiliranom vodom uz pomoć ultracentrifuge te su se sušili u vakuum sušioniku pri sobnoj temperaturi tijekom tri dana ili dulje. Nakon sušenja uzorci su karakterizirani. Kako bi se ispitaio utjecaj iona kroma(III) na nastale produkte, priređene su tri serije uzoraka: uzorci bez iona kroma(III), uzorci nastali uz prisutnost iona kroma(III) s množinskim omjerom Fe:Cr=20:1 te treća serija uzoraka s množinskim omjerom Fe:Cr=10:1. Kako bi se ispitaio utjecaj temperature na fazni sastav produkata te morfologiju čestica prisutnih u produktu napravljene su dvije serije uzoraka pri različitim temperaturama, jedna pripravljena pri 160 °C, a druga pri 200 °C. Istraživane su kinetike nastajanja produkata, odnosno provedeno je *ex situ* praćenje nastajanja produkata nakon 2 h, 6 h, 24 h te 72 h hidrotermalne obrade.



Tablica 17. Eksperimentalni uvjeti sinteze uzoraka S1-S24

Uzorak	$t / h$	$n(\text{Cr}^{3+}):$ $n(\text{Fe}^{3+})$	$[\text{FeCl}_3] /$ $\text{mol dm}^{-3}$	$[\text{CrCl}_3] /$ $\text{mol dm}^{-3}$	$T / ^\circ\text{C}$	$\text{pH}_p$	$\text{pH}_k$	Sastav
S1	2		0,1		160	1,81	0,91	$\beta\text{-FeOOH}$
S2	6		0,1		160	1,81	0,77	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
S3	24		0,1		160	1,81	0,82	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
S4	72		0,1		160	1,81	0,71	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
S5	2	1:20	0,1	0,005	160	1,96	1,14	$\beta\text{-FeOOH}$
S6	6	1:20	0,1	0,005	160	1,96	0,82	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
S7	24	1:20	0,1	0,005	160	1,96	0,78	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
S8	72	1:20	0,1	0,005	160	1,96	0,71	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
S9	2	1:10	0,1	0,01	160	1,84	1,14	$\beta\text{-FeOOH}$
S10	6	1:10	0,1	0,01	160	1,84	0,83	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
S11	24	1:10	0,1	0,01	160	1,84	0,83	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
S12	72	1:10	0,1	0,01	160	1,84	0,70	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
S13	2		0,1		200	1,81	0,70	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
S14	6		0,1		200	1,81	0,76	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
S15	24		0,1		200	1,81	0,78	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
S16	72		0,1		200	1,81	0,81	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
S17	2	1:20	0,1	0,005	200	1,96	0,82	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
S18	6	1:20	0,1	0,005	200	1,96	0,70	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
S19	24	1:20	0,1	0,005	200	1,96	0,67	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
S20	72	1:20	0,1	0,005	200	1,96	0,69	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
S21	2	1:10	0,1	0,01	200	1,84	0,82	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 +$ $\beta\text{-FeOOH}$
S22	6	1:10	0,1	0,01	200	1,84	0,72	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
S23	24	1:10	0,1	0,01	200	1,84	0,66	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
S24	72	1:10	0,1	0,01	200	1,84	0,70	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Opaska: pH je izmjeren pri uvjetima sobne temperature.

$\text{pH}_p$  = početni pH,  $\text{pH}_k$  = pH na kraju sinteze

### 3.4. Mjerni postupci

#### 3.4.1. Snimanje UV-Vis-NIR spektara praškastih uzoraka

Difuzno refleksijski UV-Vis-NIR spektri sintetiziranih praškastih uzoraka snimljeni su pomoću UV-Vis-NIR spektrofotometra *Shimadzu UV-3600* kako bi se procijenila vrijednost energijskog procijepa Taucovom metodom.<sup>214,215</sup> Za to svrhu korištena je integrirajuća sfera *LISR-3100* ugrađena u spektrofotometar. Osim za snimanje krutih neprozirnih uzoraka, integrirajuća sfera služi za snimanje zamućenih uzoraka u otopini. Integrirajuća sfera je dodatak koji se može nadovezati na glavno tijelo spektrofotometra.

Integrirajuća sfera je šuplja te je iznutra bijela zbog premaza od barijevog sulfata. Bijela površina unutrašnjosti sfere omogućava da se sva svjetlost s uzorka difuzno rasprši, nakon čega dolazi na detektor. Navedeni model integrirajuće sfere korišten u samom mjerenju služi za snimanje reflektancijskih spektara krutih uzoraka u području valnih duljina od 240 do 2400 nm. Uzorak se priprema tako da se u specifični nosač stavi dovoljna količina BaSO<sub>4</sub> koja se pritiskom ravne površine poravna. Potom se na tako postavljeni BaSO<sub>4</sub> stavlja uzorak koji se pritisne ravnom površinom (petrijevka je praktična). Masa uzorka koja se stavlja na BaSO<sub>4</sub> obično iznosi više desetaka miligrama. Nosač s uzorkom stavlja se na predviđeno mjesto u integrirajuću sferu. Unutar sfere prolaze dvije zrake iz instrumenta, jedna koja pada na sam uzorak, te druga koja pada na referentni BaSO<sub>4</sub> koji se nalazi fiksiran s unutarnje strane integrirajuće sfere. Na taj način snima se spektar uzorka koji se može snimati praćenjem promjene reflektancije ili apsorbancije. U sklopu ove doktorske disertacije snimljeni su spektri apsorbancije neprozirnih praškastih uzoraka. Dobiveni podaci preračunati su korištenjem Kubelka-Munkove funkcije te su iskorišteni za prikaz Taucovog grafa.

U reflektancijskoj spektroskopiji Bouguer-Lambert-Beerov zakon se zamjenjuje Kubelka-Munkovom funkcijom, ali ona se odnosi samo na difuznu refleksiju. Kubelka-Munkova funkcija glasi:

$$F(R_{\infty}) = \frac{K_A}{S} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad (13)$$

$K_A$  = koeficijent apsorbancije

$S$  = koeficijent raspršenja

$R_{\infty} = R_{\text{uzorka}}/R_{\text{standarda}}$ , reflektancija beskonačno debelog uzorka

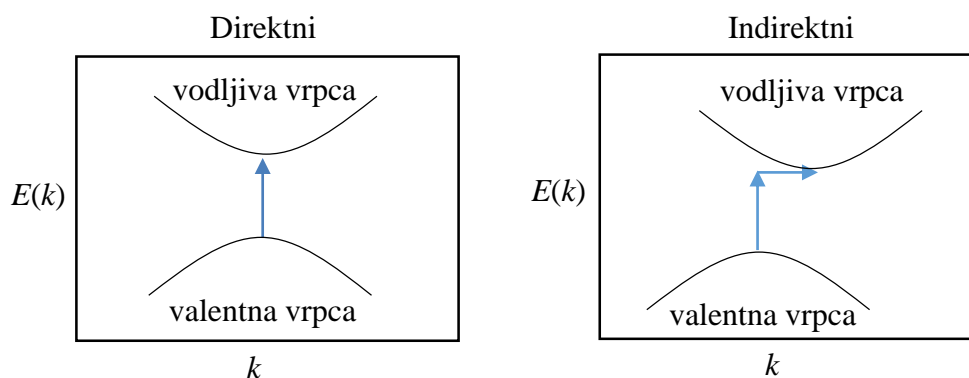
Da bi uvjet za Kubelka-Munkovu funkciju bio ispunjen, debljina uzorka mora biti barem 1 mm kako bi se osigurala neprozirnost. Površina uzorka morala bi biti glatka i makroskopski ravna, što je uvjet za difuznu refleksiju. Nepoželjno je da uzorak bude mikroskopski ravan jer će postojati zrcalna refleksija koja nije poželjna.

### 3.4.2. Određivanje energijskog procijepa Taucovom metodom

Čehoslovački fizičar Tauc objavio je rad 1966.g. u kojem je objasnio kako se može procijeniti vrijednost energijskog procijepa kod poluvodiča.<sup>214</sup> Iako je svim poluvodičima zajedničko da imaju energijski procijep između valentne i vodljive vrpce, pobuđivanje elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu ima više mehanizama, od kojih neki zahtijevaju više, a neki manje energije. Kod direktnog prijelaza elektron prelazi iz najvišeg energijskog stanja valentne vrpce u najniže stanje vodljive vrpce bez promjene impulsa, što nije slučaj kod indirektnog prijelaza. Kod indirektnog prijelaza važno je istaknuti tri činjenice:

- 1) dolazi do promjene impulsa elektrona
- 2) energija za prijelaz elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu veća je od energije energijskog procijepa
- 3) apsorpcija fotona praćena je i emisijom ili apsorpcijom fonona

To sve proizlazi iz toga što elektron u indirektnom prijelazu prevaljuje veći put (slika 11) nego što je to slučaj kod direktnog prijelaza.<sup>215</sup> Kod direktnog prijelaza radi se o jednostavnoj apsorpciji fotona.  $k$  je valni ili  $k$ -vektor koji opisuje smjer napredovanja elektrona kao vala kroz poluvodič, dok  $E(k)$  označava energijsku strukturu vrpce u kristalu poluvodiča.



Slika 11. Shematski prikaz ovisnosti  $E(k)$  o  $k$  za direktni i indirektni poluvodič s odgovarajućim tipovima prijelaza

Sljedeći izrazi vrijede za direktni prijelaz:

$$\alpha h\nu = C_1(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (14)$$

$$[F(R_\infty)h\nu]^2 = C_2(h\nu - E_g) \quad (15)$$

Za poluvodiče s indirektnim prijelazom vrijede izrazi:

$$\alpha h\nu = C_1(h\nu - E_g)^2 \quad (16)$$

$$[F(R_\infty)h\nu]^{\frac{1}{2}} = C_2(h\nu - E_g) \quad (17)$$

$\alpha$  = apsorpcijski koeficijent

$h$  = Planckova konstanta

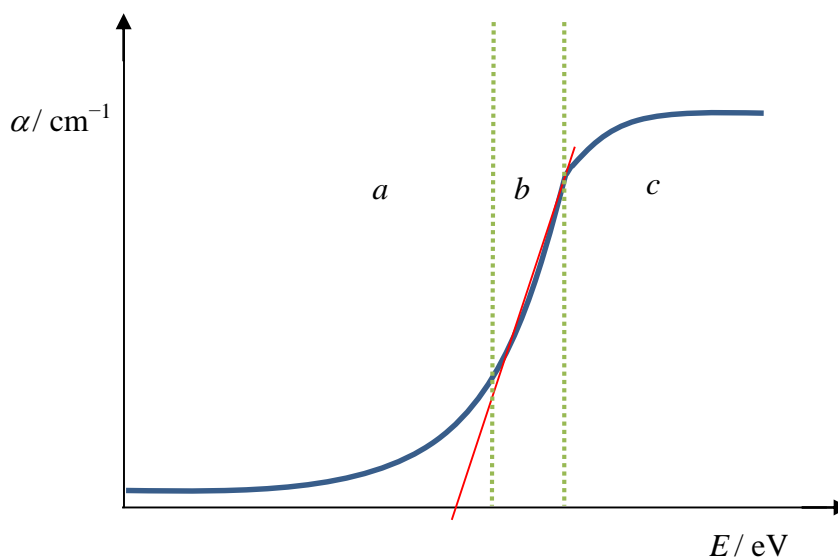
$C_1, C_2$  = konstanta proporcionalnosti

$\nu$  = frekvencija svjetlosti

$E_g$  = energijski procijep

$R_\infty = R_{\text{uzorka}}/R_{\text{standarda}}$ , reflektancija beskonačno debelog uzorka

$F(R_\infty)$  = Kubelka-Munkova reemisijnska funkcija



Slika 12. Graf ovisnosti apsorpcijskog koeficijenta  $\alpha$  o energiji fotona s prikazanim ekstrapoliranim linearnim dijelom kojim se procjenjuje energijski procijep nekog materijala<sup>215</sup>

Na slici 12 prikazano je kako graf ovisnosti apsorpcijskog koeficijenta  $\alpha$  o energiji fotona ima tri različite zone. Prva zona *a* je područje u kojem foton ima nižu energiju od  $E_g$ . Taj dio krivulje obično se u literaturi naziva Urbahov rep (eng. *Urbach tail*). Drugi dio *b* označava područje u kojem foton ima energiju koja točno odgovara  $E_g$ , dok treći dio *c* označava dio u

kojem fotoni imaju energiju veću od iznosa  $E_g$ . Taucovom metodom se iznos energijskog procijepa procjenjuje ekstrapolacijom linearnog dijela krivulje ( $b$ ) na sjecištu s apscisom. U tom sjecištu je iznos energije  $E_g$ , energije potrebne za prijelaz elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu. Ako se sjecište pravca radi u zoni  $a$  ili  $c$  rezultat će, naravno, biti pogrešan. Ova metoda određivanja  $E_g$  ima svoje prednosti i mane. Metoda je pogodna jer je račun jednostavan te je zato metoda brza i praktična. Metoda je pogodna za istraživanja gdje se prati promjena širine zabranjene zone, što se često radi dopiranjem poluvodiča. U takvim je radovima cilj obično smanjiti energiju procijepa kako bi materijal apsorbirao veći dio sunčevog spektra, a time se povećava učinkovitost fotokatalizatora. Pravac koji se ekstrapolira ipak je napravljen s određenom dozom subjektivnosti jer osoba koja to radi bira prvu i završnu točku kroz koju pravac prolazi. Iz tog razloga metoda nije jako precizna. Također, ova metoda nije praktična u pogledu razlikovanja indirektnih i direktnih poluvodiča.<sup>215</sup>

#### 3.4.3. Fotokatalitička ispitivanja

Spektrofotometrijske metode su jako dobre za istraživanje kinetike kemijskih reakcija. U istraživanjima kinetike prati se promjena koncentracije, odnosno apsorbancije u ovisnosti o vremenu. U fotokatalitičkim ispitivanjima koja su provedena u sklopu ove doktorske disertacije praćena je razgradnja bojila rodamina B (RhB) u ovisnosti o vremenu. Budući da se RhB razgrađuje u fotokatalitičkoj reakciji, dolazi do postupnog obezbojenja otopine koje se prati spektrofotometrijski. U literaturi se spektrofotometrija navodi kao jedna od idealnih metoda za istraživanje kinetike kemijskih reakcija.<sup>216,202</sup>

Eksperiment fotokatalitičke razgradnje RhB opisan u ovom poglavlju primijenjen je na isti način za sve uzorke iz doktorske disertacije. Volumen od 5 mL otopine RhB koncentracije 0,2 mmol dm<sup>-3</sup> dodano je u odmjernu tikvicu volumena 50 mL te je tikvica dopunjena do vrha miliQ vodom. Tako je pripravljena otopina RhB koncentracije 0,02 mmol dm<sup>-3</sup>, koja ima pH = 4,53. U tu otopinu dodano je 10 mg fotokatalizatora koji je dispergirao u otopini pomoću ultrazvučne kupelji tijekom 5 do 10 minuta. Dobivena otopina se miješala u mraku 1 h pri sobnoj temperaturi korištenjem magnetske miješalice (300 rpm), nakon čega je dodano 255 µL otopine vodikovog peroksida masenog udjela 30 %. Otopina RhB s fotokatalizatorom i vodikovim peroksidom miješa se 30 minuta u mraku, nakon čega se snima UV-Vis spektar otopine i određuje prva, polazna točka fotokatalitičke razgradnje RhB (0,0 h). Da bi se mjerenje provelo dio reakcijske smjese odliven je u plastičnu kivetu za centrifugiranje, dok se ostatak otopine u kojoj se provodi fotokatalitička reakcija i dalje miješa u mraku. Reakcijska smjesa se

centrifugira tijekom 5 minuta na 5 000 okretaja po minuti, nakon čega se bistri dio dekantira te profiltrira pomoću filtera koji ima nastavak za šprice (chromofil® Xtra RC-45/25 0,45 µm syringe filter, RC = regenerirana celuloza, 0,45 µm, 25 mm dijametar). Profiltrirana otopina (RhB) stavlja se u kivetu te snima na spektrofotometru. Ostatak sadržaja iz kivete je izliven u reakcijsku posudu za ispitivanje fotokatalize koja se miješa u mraku. Nakon snimanja spektra sadržaj iz kivete izlije se u reakcijsku posudu te se pali Xe lampa. Ksenonova lampa ima filter i propušta zračenje valne duljine 420 do 700 nm. Volumen reakcijske smjese je otprilike isti tijekom cijele analize jer se sva otopina nakon mjerenja vraća nazad u reakcijsku posudu. Nakon 30 minuta osvjetljenja se uzima uzorak za drugu točku (0,5 h osvjetljavanja) te se ponovi postupak opisan za prvu točku. Ostatak postupka je isti za sve točke koje se dalje snimaju. Ukupno osvjetljavanje reakcijske posude traje točno 3 h. Izvor svjetlosti je MAX-303-Compact Xenon Light source (AC 100-240 V, 50/60 Hz, snaga 530 VA, 300 W, *Asahi spectra Co. Ltd*, Japan). Udaljenost izvora svjetlosti iznad površine reakcijske smjese bila je 10 cm pri mjerenju svih uzoraka.

#### 3.4.4. Priprava uzoraka za analize

##### Rendgenska difrakcija na prahu

Kako bi se snimio difraktogram uzorka, oko 3 mg uzorka stavljeno je na nosač od silicija te je valjkom ili stakalcem pritisnut kako bi površina bila glatka i ravna te jednake debljine na nosaču. Neki uzorci bi nakon sinteze bili u obliku finog praha pa ih nije bilo potrebno usitnjavati u ahatnom tarioniku, no neke uzorke je bilo potrebno usitnjavati. Neki uzorci bi se lako lijepili na valjak ili staklo pa ih je bilo teško staviti na nosač, stoga je na uzorak stavljen glatki masni papir za vaganje, što bi obično pomoglo u stavljanju uzorka na nosač. Korišteni su difraktometri s bakrenom anodom i valnom duljinom K- $\alpha$  rendgenske zrake od 1,5405980 Å. Difraktogrami su snimani s korakom od 0,01 °2 $\theta$  u kutnom području 10 do 80 °2 $\theta$ . Difraktometar proizvođača ItalStrucruces radio je pri 40 kV, dok je struja bila 30 mA. Difraktometar Panalytical Aeris je radio pri 40 kV, dok mu je struja bila 7,5 mA. Difraktometar Empyrean je radio pri 45 kV, a struja je iznosila 40 mA. Kako bi se izbjegla fluorescencija u difraktogramima snimljenim na difraktometru Empyrean korištena je diskriminacija detektorom (donji limit je bio postavljen na 52,0 %).

### Infracrvena spektroskopija

Svi snimljeni spektri snimani su tehnikom ATR u rasponu od 4000 do 370  $\text{cm}^{-1}$ . Rezolucija instrumenta je bila 4  $\text{cm}^{-1}$ . Oko 2 mg uzorka stavljeno je na dijamantni ATR kristal te pritisnuto dovoljnom silom pomoću vijka. Snimano je 12 spektara po uzorku te je konačan spektar prikazan kao srednja izmjerena vrijednost.

### Mössbauerova spektroskopija

Kako bi se uzorci pripremili za snimanje Mössbauerovih spektara 30-40 mg uzorka stavljeno je na ljepljivu traku gdje je raspoređen u obliku kruga površine 1-2  $\text{cm}^2$ . Veličina kruga mora odgovarati prorezu na nosaču koji je istog oblika i veličine. Uzorak se spatulom rasporedi na ljepljivoj traci tako da bude jednolike debljine po cijeloj površini te se preko uzorka pažljivo stavi nova ljepljiva traka kako bi se uzorak fiksirao. Iz te ljepljive trake se izreže kvadrat u kojem se nalazi uzorak koji ispunjava krug. Takav se uzorak stavi na olovni nosač na predviđeno mjesto te se poklopi s olovnim poklopcem koji se vijcima učvrsti za glavni olovni nosač. Olovni poklopac ima kružnu rupu kroz koju se mora vidjeti uzorak. Taj se nosač s uzorkom stavlja u olovnu kutiju između izvora i detektora te se učvrsti za podlogu koja je namijenjena za taj nosač. Ovisno o masi uzorka u nosaču te starosti izvora  $^{57}\text{Co}$ , uzorak se snima otprilike 1-3 dana. Snimanje Mössbauerovih spektara pri 80 K različite je izvedbe. U tom slučaju uzorak se stavlja na nosač koji se učvrsti na vrh šipke. Potom se nosač na vrhu šipke i šipka zajedno guraju kroz kolonu do dna, gdje se nalazi kriostat s tekućim dušikom.

### Pretražna elektronska mikroskopija

Uzorci se za analizu uređajem FE-SEM pripremaju na nosaču od mesinga koji se zatim stavlja u vakuumsku komoru gdje elektronska zraka međudjeluje s uzorkom. U prvoj fazi pripreme uzorka karbonska traka reže se na kvadratiće površine oko 2  $\text{mm}^2$  te se lijepi za nosač. Na karbonsku se traku stavlja vrlo mala količina uzorka, onoliko koliko stane na vrh spatule. Nakon što se uzorak stavi na karbonsku traku obavezno je otpuhati višak uzorak pomoću prazne boce štrcaljke kako bi na karbonskoj traci ostao tanki sloj uzorka. To je poželjno za dobivanje kvalitetnije FE-SEM slike. Priprema nanovlakana za analizu uređajem FE-SEM može biti malo drugačija. Ako se vlakna žare na aluminijskoj foliji, ona često ostaju na njoj te se stoga vlakna mogu snimati direktno na aluminijskoj foliji koja se zalijepi za karbonsku traku. Krpice vlakana odlijepljene s Al folije također se pažljivo nanose na karbonsku traku.

Emisijska struja nastaje na samom izvoru elektrona koji se nalazi na samom vrhu kolone mikroskopa. Emisijska struja je iznosila 80-120  $\mu\text{A}$  prilikom snimanja uzoraka jer njena vrijednost varira i nije ista svaki dan. Iznos struje pada kako zraka elektrona prolazi kroz kolonu mikroskopa odozgora prema dolje te na samom uzorku iznosi reda veličine nanoampera (nA). Prilikom snimanja uzoraka korišten je napon za ubrzanje elektrona od 5 kV ili 10 kV prilikom snimanja uzoraka, ovisno o tome koliko su uzorci vodljivi. Radna udaljenost (eng. *working distance*) nosača prilikom snimanja iznosila je 6 mm ili 10 mm kako bi se dobile kvalitetnije slike pri većem povećanju, kao što su slike snimljene pri povećanju od  $\times 50\,000$  te  $\times 100\,000$ . U elektronskom mikroskopu uzorak se nalazi u vakuumskoj komori koja je specifično namijenjena za snimanje uzoraka. Tlak u toj komori iznosio je  $9,63 \cdot 10^{-5}$  Pa, a postiže se pomoću rotacijske pumpe i dvije difuzijske pumpe. Na koloni se nalaze i dvije ionske pumpe koje održavaju vakuum u samoj koloni mikroskopa. Tlak u koloni mikroskopa iznosio je reda veličine  $10^{-7}$  Pa, dok je tlak kod samog izvora elektrona iznosio reda veličine  $10^{-8}$  Pa. Sve slike uzoraka dobivene FE-SEM uređajem dobivene su pomoću detektora sekundarnih elektrona. Slike FE-SEM koje su vezane uz EDS također su dobivene na isti način. Rendgenski spektri dobiveni su pomoću EDS detektora. Željezovi oksidi su poluvodiči te ih iz tog razloga nije potrebno naparavati plemenitim metalima prije FE-SEM snimanja.



## § 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Nanovlakna hematita dopiranog kromom(III)

U Literaturnom pregledu spomenuto je da je dopiranje odličan način za modificiranje svojstava hematita. Pritom je vrlo bitan odabir dopanda jer je njegovo kemijsko ponašanje ključno za konačna svojstva hematita. U ovom doktorskom radu odabran je kation  $\text{Cr}^{3+}$  zbog sličnosti radijusa (61,5 pm) s  $\text{Fe}^{3+}$  (64,5 pm).<sup>1,195</sup> Osim vrste kationa, važnu ulogu ima i količina dopanda ugrađena u strukturu hematita. Radi jednostavnosti, odabrano je da se sintetiziraju samo dva uzorka Cr(III)-dopiranog hematita s nominalnim množinskim udjelima od 5 % i 10 %  $\text{Cr}^{3+}$ . Odabran je množinski udio od 5 %  $\text{Cr}^{3+}$  jer se ta količina kroma lako dokazuje tehnikom EDS koja nije dovoljno osjetljiva za kvantificiranje kada je riječ o udjelu dopanda oko 1 %. Odlučeno je da se pripravi uzorak s množinskim udjelom od 10 %  $\text{Cr}^{3+}$  kako bi se uočile promjene u odnosu na uzorak sa 5 %  $\text{Cr}^{3+}$ . Osim o dopiranju, svojstva hematita ovise i o metodi sinteze. Raznim sintetskim postupcima pripremljeni hematit može poprimiti različite forme, tj. može se prirediti u obliku praha, vlakana ili filma. U sklopu ovog istraživanja primarni cilj je bio pripremiti hematit dopiran kromom(III) u obliku nanovlakana. Elektroispredanje je odlična metoda za pripremu različitih nanovlakana koja su primjenjiva u raznim područjima poput inženjerstva, biomedicine i keramike.<sup>176</sup>

Prvo istraživanje svojstava nanovlakana hematita pripremljenog metodom elektroispredanja objavljeno je 2006. godine.<sup>217</sup> Zhu i suradnici<sup>217</sup> priredili su nanovlakna hematita žarenjem kompozitnih vlakana dobivenih elektroispredanjem otopine koja sadržava polivinil alkohol (PVA), vodu i željezov(II) acetat. Difraktogrami uzoraka žarenih iznad 400 °C pokazali su prisutnost hematita kao jedine faze u tim uzorcima. Saveh-Shemshaki i suradnici<sup>218</sup> također su sintetizirali nanovlakna hematita metodom elektroispredanja. Njihova otopina za elektroispredanje imala je PVA, vodu i željezov(III) nitrat. Santangelo i suradnici<sup>219</sup> priredili su nanovlakna čistog hematita te hematita dopiranog silicijem i titanijem metodom elektroispredanja. Elektroispredali su otopinu koja sadrži poliakrilonitril (PAN), dimetilformamid (DMF) te željezov(II) acetat. Elektroispredene niti deponirali su na aluminijsku foliju te na FTO staklo. Dobiven je čisti hematit bez primjesa drugih željezovih

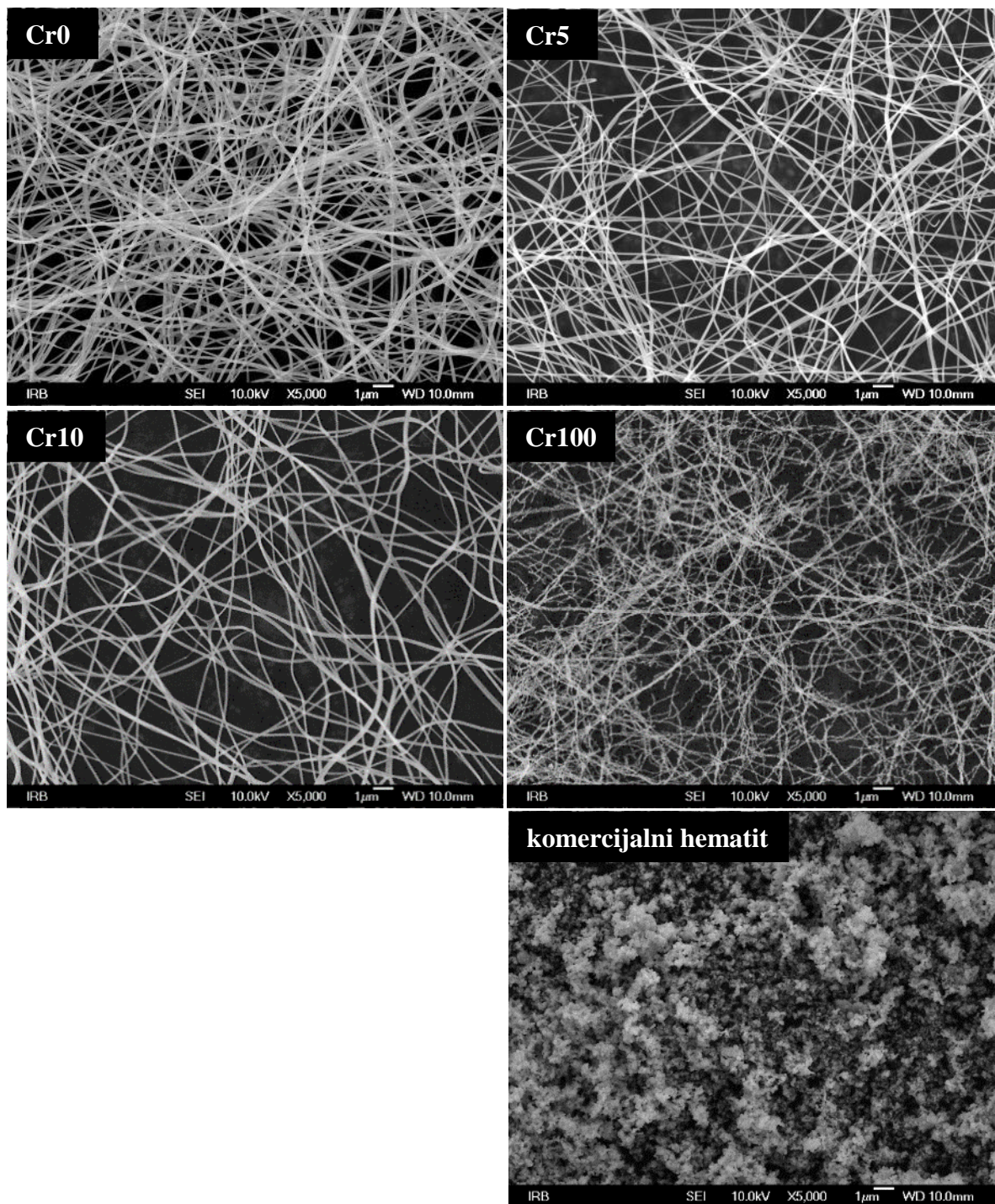
oksida te je na temelju odnosa intenziteta difrakcijskih linija u difraktogramu ustanovljeno da nema preferirane orijentacije kristalita hematita u vlaknima.

Osim radova u kojima je cilj bio žarenjem dobiti hematit, objavljeni su i drugačiji radovi u kojima je korišteno elektroispredanje, a uključuju hematit. Tako su Chen i suradnici<sup>220</sup> metodom elektroispredanja sintetizirali PAN vlakna koja su zatim karbonizirana, kako bi se kasnije funkcionalizirala hematitom. Karbonizirana su vlakna stavljena u otopinu  $K_3[Fe(CN)_6]$  te je ubrzanom hidrolizom nastao hematit koji se primio na površinu karboniziranih vlakana. Luoh i suradnici<sup>221</sup> pripravili su PAN/hematit vlakna pomoću elektroispredanja tako što su u otopinu za elektroispredanje stavili nanočestice hematita. Ova kompozitna vlakna pokazala su se dobrima u detekciji  $CO_2$ .

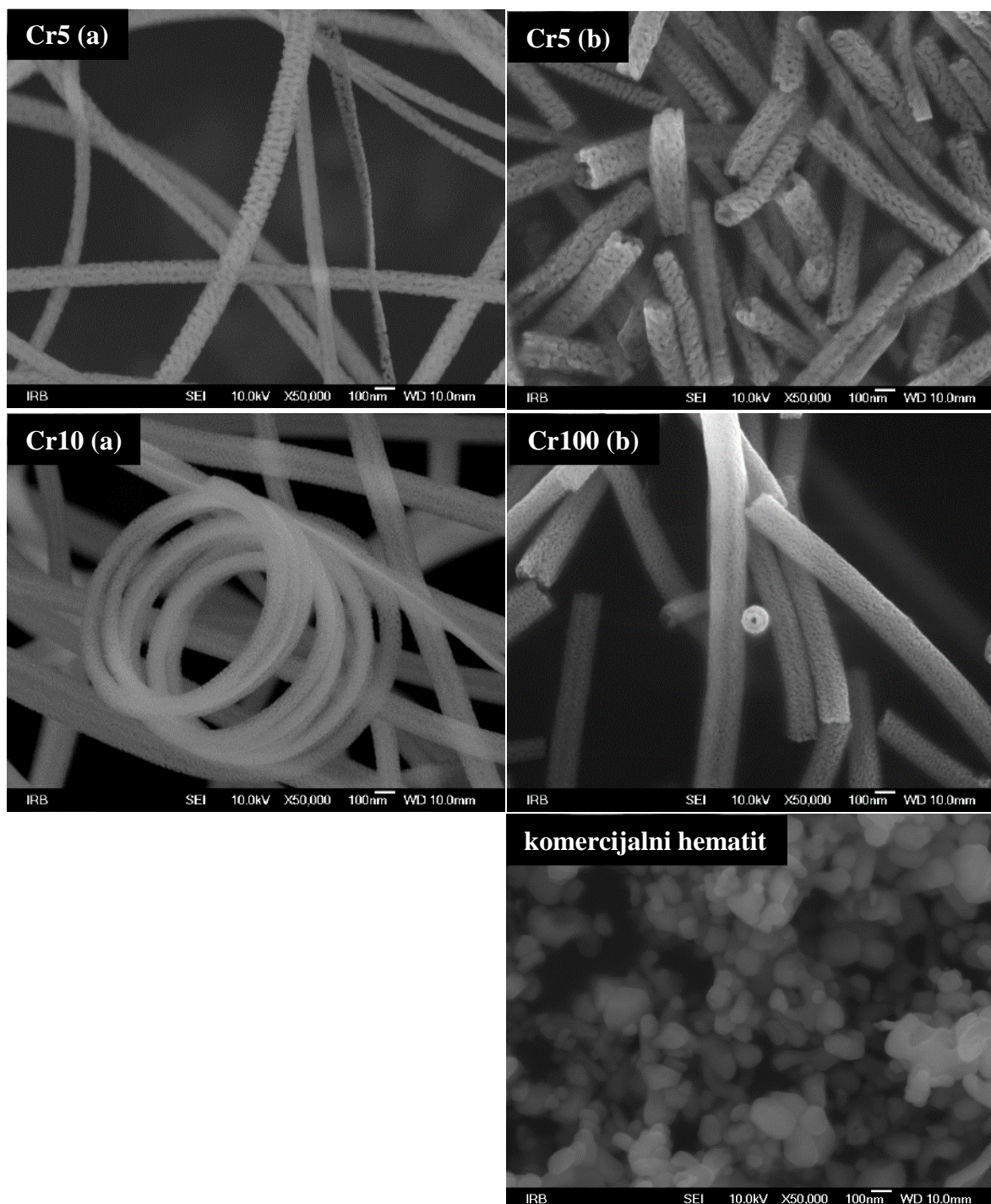
U ovom doktorskom radu elektroispredanjem su dobivena kompozitna vlakna koja se sastoje od organske komponente (polimer PVP) te metalnih kationa  $Fe^{3+}$  i  $Cr^{3+}$ . Kako bi se dobila vlakna ciljanih metalnih oksida kompozitna vlakna dobivena elektroispredanjem žarena su na  $500\text{ }^\circ C$ , prilikom čega je sva organska komponenta iz vlakana transformirala u  $CO_2$ . Zato zaostaje anorganska komponenta vlaknaste strukture koja sadrži mnogo pora na svojoj površini koje su nastale uslijed termičke razgradnje polimera PVP. Na opisan način kombinacijom elektroispredanja i termičke obrade pripravljena su četiri uzorka. Pored dva dopirana uzorka s množinskim udjelom kroma(III) od 5 i 10 % pripravljena su i dva referentna uzorka hematita i eskolaita s množinskim udjelom kroma(III) od 0 i 100 %. Referentni uzorci pripravljeni su zbog usporedbe s dopiranim uzorcima hematita kako bi se jasno uočile promjene nastale zbog dopiranja ionima kroma(III). U istraživanju su praćene morfološke promjene, promjene u dimenzijama jedinične ćelije, promjene magnetskih svojstava ( $B_{hf}$ ), promjene boje uzoraka, promjene širine energijskog procijepa te fotokatalitičke aktivnosti.

Slika 13 prikazuje FE-SEM slike elektroispredanih vlakana nakon žarenja na  $500\text{ }^\circ C$ , čime je dobiven čisti hematit (uzorak Cr0), hematit dopiran kromom (uzorci Cr5, Cr10) i čisti eskolait (uzorak Cr100). Osim uzoraka, prikazane su i čestice komercijalnog hematita (slika 13). Ove slike potvrđuju da su u procesu elektroispredanja osigurani odgovarajući kemijski i fizikalni uvjeti za formiranje vlakana. Slike snimljene uređajem FE-SEM pri povećanju od  $\times 5\ 000$  (slika 13) pokazuju da su vlakna duga i kontinuirana te da nemaju grudice koje se u elektroispredanju znaju često javljati. Na FE-SEM slikama snimljenim pri povećanju od  $\times 50\ 000$  (slika 14) uočava se da su vlakna sastavljena od međusobno povezanih nanočestica. Prilikom pripreme uzoraka za snimanje na elektronskom mikroskopu FE-SEM, vlakna su ciljano zagrebana

spatulom kako bi se vidio izgled njihovog presjeka. Na FE-SEM slikama 14, Cr5 (b) i 14 Cr10 (b) vidljiva je šuplja podstruktura vlakana u uzorcima Cr5 i Cr10. Na slici 14 prikazane su i nanočestice komercijalnog hematita. Čestice su u prosjeku veličine 60-200 nm.



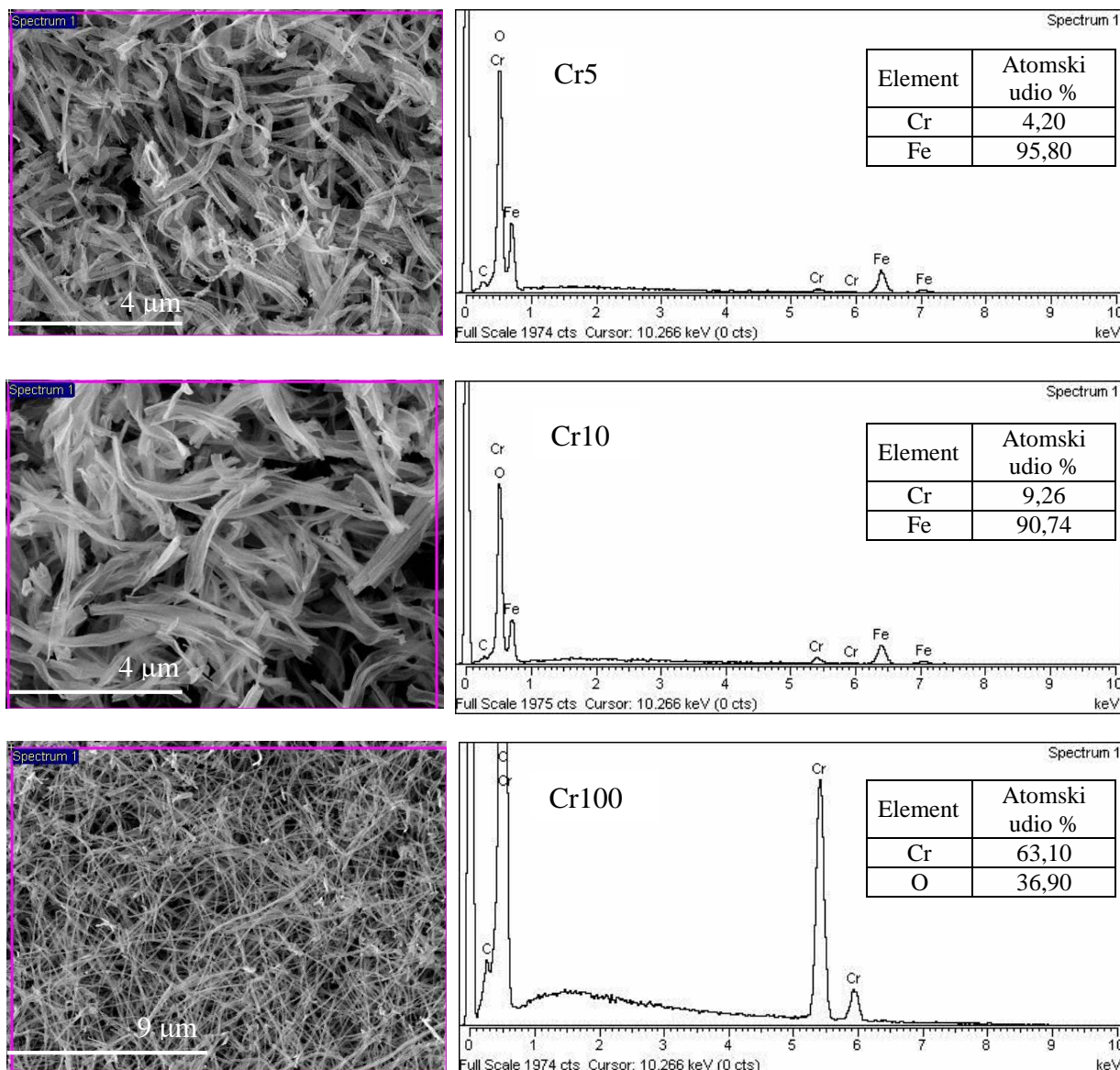
Slika 13. Slike žarenih vlakana uzoraka Cr0, Cr5, Cr10 i Cr100 dobivene uređajem FE-SEM



Slika 14. Slike žarenih vlakana uzoraka Cr5 i Cr10 dobivenih uređajem FE-SEM. Na slikama Cr5 (a) i Cr10 (a) prikazana su neoštećena vlakna, dok su vlakna na slikama Cr5 (b) i Cr10 (b) ciljano pokidana spatulom kako bi se vidio njihov presjek

Na slici 14-Cr10(a) vidljivo je kako se vlakna mogu formirati u obliku nanozavojnice. Iz priloženih FE-SEM slika se vidi kako površina vlakana nije glatka već se uočavaju nanopore čije dimenzije variraju između 36 i 46 nm. Prisutne pore upućuju i na potencijalno veću specifičnu površinu vlakana. Zbog toga se može očekivati da bi vlakna trebala imati i dobru fotokatalitičku aktivnost. Iz FE-SEM slika određeni su prosječni promjeri elektroispredenih vlakana: 85 nm za Cr0, 102 nm za Cr5, 142 nm za Cr10 i 101 nm za Cr100. Dakle, zapaženo je da promjer vlakana raste redom  $\text{Cr0} < \text{Cr5} < \text{Cr10}$ . Ipak, vlakna uzorka čistog kromovog oksida Cr100 različitog su sastava pa se ponašaju drugačije nego vlakna čistog hematita (Cr0) i vlakna hematita dopirana kromom (Cr5, Cr10).

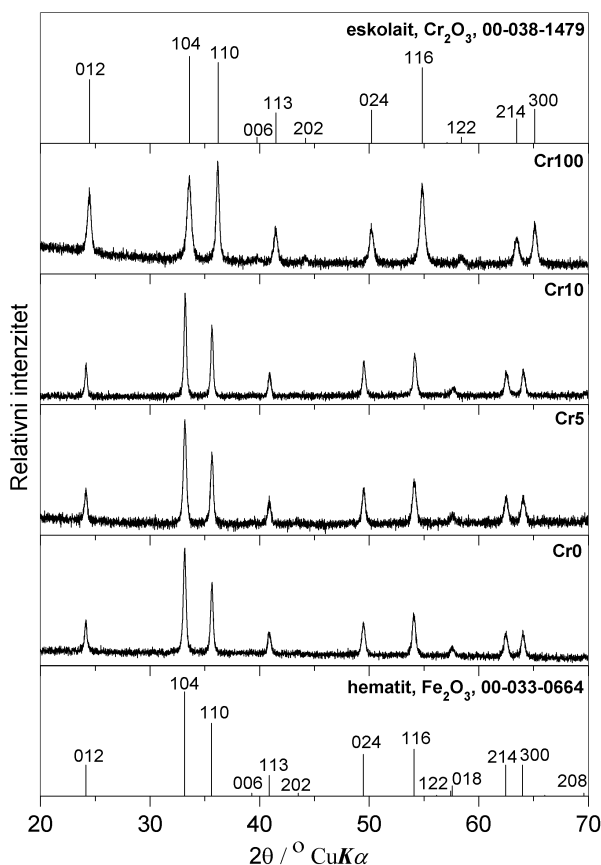
Kako bi se dokazala prisutnost kroma u sintetiziranim uzorcima napravljena je EDS analiza (slika 15). Tehnikom EDS je praćena promjena udjela kroma u odnosu na željezo u pripremljenim uzorcima. Na temelju dobivenih rezultata ustanovljeno je kako je u uzorcima prisutna očekivana količina kroma u odnosu na željezo, približna onoj koja je i dodana u početni sustav.



Slika 15. Rendgenski spektri priređenih uzoraka koji sadrže krom(III) dobiveni tehnikom EDS

Slika 16 prikazuje difraktograme priređenih uzoraka, a izračunati kristalografski parametri dani su u tablici 18. Prije mjerenja vlaknasti su uzorci usitnjeni u ahatnom tarioniku kako bi se mogli ispravno snimiti na XRD uređaju. Time su se izbjegle moguće razlike u debljini uzoraka pripremljenih za analizu koje mogu uzrokovati pomake difrakcijskih linija.

Rendgenski difraktogrami ukazuju da se svaki uzorak sastoji od samo jedne faze te da nisu nastali kompoziti. Difraktogrami uzoraka Cr0 i Cr100 odgovaraju hematitu ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) i eskolaitu ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Eskolait i hematit su izostrukturni pa imaju gotovo iste pozicije difrakcijskih linija istih refleksija, ali su difrakcijske linije eskolaita pomaknute prema većim kutevima  $2\theta^\circ$  jer eskolait ima nešto manji volumen jedinične ćelije. Položaji i intenziteti difrakcijskih linija u difraktogramu uzorka Cr0 dobro se poklapaju s položajima i intenzitetima difrakcijskih linija hematita iz ICDD PDF baze podataka. Međutim, to nije slučaj kod difraktograma uzorka Cr100 gdje linija indeksa [110] ima veći intenzitet od linije indeksa [104], što nije u skladu s difraktogramom eskolaita iz ICDD PDF baze podataka. Ovaj fenomen može se pripisati preferiranoj orijentaciji. Popov i suradnici<sup>151</sup> su također dobili izraženiju preferiranu orijentaciju kod uzorka Cr-dopiranog hematita koji su sadržavali veći udio kroma(III).



Slika 16. Difraktogrami sintetiziranih uzoraka uz odgovarajuće difraktograme iz ICDD PDF baze podataka (*The International Centre for Diffraction Data Powder Diffraction File*) za hematit i eskolait za usporedbu položaja i intenziteta difrakcijskih linija

Podaci u tablici 18 ukazuju na smanjenje volumena jedinične ćelije s povećanjem udjela Cr od Cr0 do Cr100, što je ujedno i dokaz ugradnje iona  $\text{Cr}^{3+}$  u kristalnu strukturu  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Jedinična ćelija hematita se smanjuje prema nizu Cr0 (302,02 Å<sup>3</sup>) > Cr5 (301,85 Å<sup>3</sup>) > Cr10 (301,09 Å<sup>3</sup>) > Cr100 (289,00 Å<sup>3</sup>) jer je radijus iona Cr<sup>3+</sup> (61,5 pm) manji od radijusa iona Fe<sup>3+</sup> (64,5 pm).<sup>195</sup> Dopiranje hematita kromom(III) objavljeno u radu Popov i suradnika također je rezultiralo smanjenjem jedinične ćelije.<sup>151</sup>

Osim toga, ugradnja iona Cr<sup>3+</sup> u kristalnu strukturu α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> izazvala je povećanje prosječne veličine kristalita (tablica 18). Najmanje kristalite imao je uzorak Cr100 (eskolait), dok je najveću kristalnost pokazao uzorak Cr10. Prema tome, prosječna veličina kristalita smanjuje se prema nizu Cr10 (613 Å) > Cr5 (503 Å) > Cr0 (453 Å) > Cr100 (327 Å). U difraktogramima uzoraka hematita dopiranog kromom(III) u radu Popov i suradnika<sup>151</sup> također se uočava da se difrakcijske linije sužavaju s povećanjem udjela kroma(III) ugrađenog u hematit. U ovom istraživanju prosječna veličina kristalita te parametri jedinične ćelije izračunati su iz difrakcijskih slika pomoću programa 'Match!'.<sup>222</sup> Kako bi se izračunali parametri jedinične ćelije u uzorke je prije snimanja umiješan KBr kao unutarnji standard.

Tablica 18. Parametri jedinične ćelije i prosječna veličina kristalita pripremljenih uzoraka

Uzorak	$a / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$V / \text{Å}^3$	Prosječna veličina kristalita / Å
Cr0	5,0355(8)	13,753(2)	302,02	453
Cr5	5,0355(9)	13,745(3)	301,85	503
Cr10	5,0321(6)	13,729(2)	301,09	613
Cr100	4,9560(6)	13,586(3)	289,00	327

Slika 17a prikazuje <sup>57</sup>Fe Mössbauerove spektre pripremljenih uzoraka snimljene pri 20 °C, a u tablici 19 navedene su pripadajuće vrijednosti parametara hiperfinih interakcija te širine linija. Iz priloženih rezultata vidljivo je postupno smanjenje hiperfinog magnetskog polja  $B_{\text{hf}}$  kao posljedica ugradnje kroma(III) u strukturu hematita. Parametar  $B_{\text{hf}}$  pada prema nizu Cr0 (51,0 T) > Cr5 (50,9) > Cr10 (50,6 T). Najveća promjena u smanjenju parametra  $B_{\text{hf}}$  zabilježena je za uzorak Cr10.

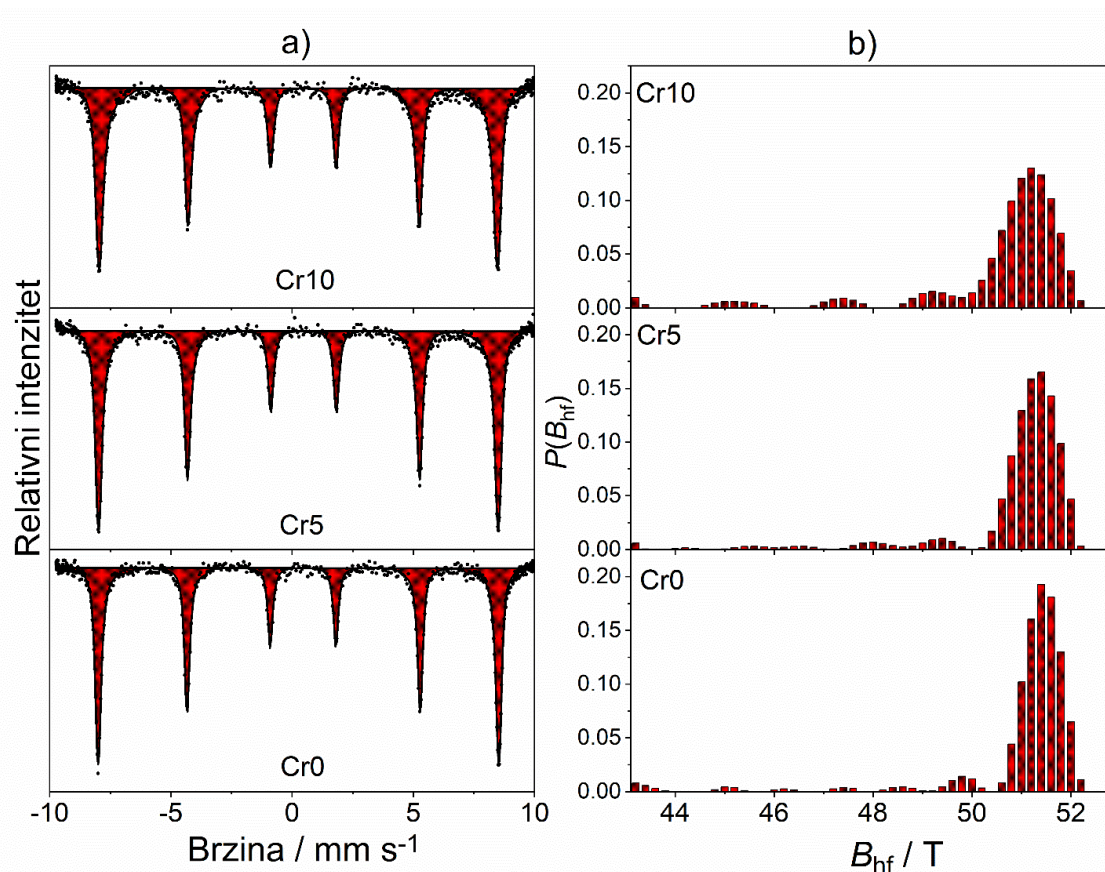
Zbog ugradnje kroma(III) u strukturu hematita uočava se širenje linija u spektrima prema nizu Cr0 (0,23 mm s<sup>-1</sup>) < Cr5 (0,26 mm s<sup>-1</sup>) < Cr10 (0,27 mm s<sup>-1</sup>). Uzorak Cr5 pokazuje najveće



širenje linija u odnosu na nedopirani CrO, dok je kod uzorka Cr10 prisutan samo mali porast širenja linija u odnosu na Cr5.

Na slici 17b se vidi kako s povećanjem udjela kroma(III) u strukturi hematita dolazi do širenja raspodjele  $B_{hf}$  te smanjivanja prosječnog i najvjerojatnijeg  $B_{hf}$ . Stvaranje čvrstih otopina u sustavu  $(Fe_{1-x}Cr_x)_2O_3$  i njihova svojstva ovise o postupku pripreme.<sup>223–226</sup> Berry i suradnici<sup>227</sup> sintetizirali su  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopiran s 10 % Sn<sup>4+</sup>, Ti<sup>4+</sup> ili Mg<sup>2+</sup> hidrotermalnim postupkom. Neutronska difrakcija praha pokazala je da kationi dopanada zauzimaju i intersticijska i supstitucijska mjesta u  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a RT Mössbauerovi spektri prilagođeni su pomoću superpozicije dvaju seksteta. Pokazalo se da su Néelove temperature  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopiranog kositrom i magnezijem niže u odnosu na čisti  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Popov i suradnici<sup>148</sup> priredili su čvrste otopine hematita s kromom(III). Zapazili su smanjenje hiperfinog polja s većim udjelom kroma(III). U tom istraživanju su referentni uzorak te uzorak s 3 % kroma(III) imali hiperfino polje od 51,2 T. Uzorak s 5 % kroma imao je malo niže hiperfino polje od 51,1 T, no uzorak s 10 % kroma imao je 50,7 T. Uzorci s 0 %, 3 % i 5 % kroma imali su širinu linije 0,24 mm s<sup>-1</sup>, a uzorak s 10 % kroma pokazao je širinu od 0,25 mm s<sup>-1</sup>. Uzorak s 20 % kroma pokazao je mali kvadrupolni dublet.

Musić i suradnici<sup>224</sup> također su istražili čvrste otopine hematita i eskolaita. Njihovo istraživanje pokazuje da je uzorak s 3 % kroma(III) imao hiperfino polje od 51,6 T, dok je uzorak s 10 % kroma(III) imao 51,2 T. Također je uočeno širenje linija od 0,30 mm s<sup>-1</sup> (3 % kroma) na 0,33 mm s<sup>-1</sup> (10 % kroma). Kad je udio kroma(III) dosegao 50%, sekstet je postao znatno proširen te je utočnjavao s raspodjelom hiperfinog polja. Uzorak sa 70 % kroma(III) pokazao je kolapsirajući sekstet te kvadrupolni dublet. Grygar i suradnici<sup>226</sup> su u svom radu grafički i tablično prikazali ovisnost hiperfinog polja o udjelu kroma u hematitu. U istraživanju je referentni hematit imao hiperfino polje od 51,26 T koje se smanjilo na 51,05 T kod uzorka s 10 % kroma(III). Vrijednost hiperfinog polja palo je do 37,49 T ako je u uzorku bilo 60 % kroma(III).



Slika 17.  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauerovi spektri pripremljenih uzoraka snimljenih pri 20 °C (a) te raspodjele hiperfinog magnetskog polja (b)

Tablica 19. Mössbauerovi parametri dobiveni iz spektara pripremljenih uzoraka snimljenih pri 20 °C

Uzorak	Spektralna linija	$\delta / \text{mm s}^{-1}$	$2\varepsilon / \text{mm s}^{-1}$	$\langle B_{\text{hf}} \rangle / \text{T}$	$\Gamma / \text{mm s}^{-1}$	Površina / %
Cr0	$M^*$	0,36	-0,20	51,0	0,23	100,0
Cr5	$M^*$	0,37	-0,21	50,9	0,26	100,0
Cr10	$M^*$	0,37	-0,22	50,6	0,27	100,0

$\delta$  označava izomerni pomak (relativno u odnosu na  $\alpha\text{-Fe}$ ),  $2\varepsilon$  je kvadrupolno razdvajanje,  $\langle B_{\text{hf}} \rangle$  označava srednju vrijednost hiperfinog magnetskog polja,  $\Gamma$  označava širinu spektralnih linija. Oznaka  $M$  označava sekstet. Greške mjerenja:  $\delta = \pm 0,01 \text{ mm s}^{-1}$ ,  $\Delta E_{\text{q}} = \pm 0,01 \text{ mm s}^{-1}$ ,  $B_{\text{hf}} = \pm 0,2 \text{ T}$

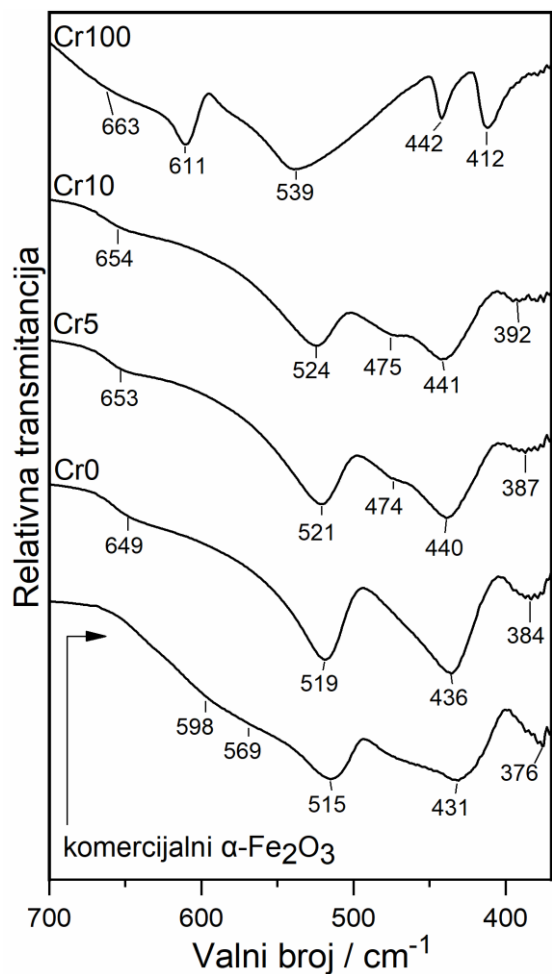
Napomena: Mössbauerovi spektri su utočnjavani korištenjem raspodjele  $B_{\text{hf}}$  (\*)

Na slici 18 prikazani su FT-IR (ATR) spektri uzoraka Cr0-Cr100, a uz njih je za usporedbu prikazan i spektar komercijalnog hematita. Vrpce uzorka Cr0 mogu se u potpunosti pripisati hematitu. Infracrveni spektar hematita pokazuje 6 aktivnih vibracija, dvije  $A_{2u}$  ( $E_{IIc}$ ) te 4  $E_u$  ( $E_{Ic}$ ). Parametri harmoničnog oscilatora ( $\omega_T$  and  $\omega_L$ ) opisani su u literaturi.<sup>206,228,229,230</sup> U ovim

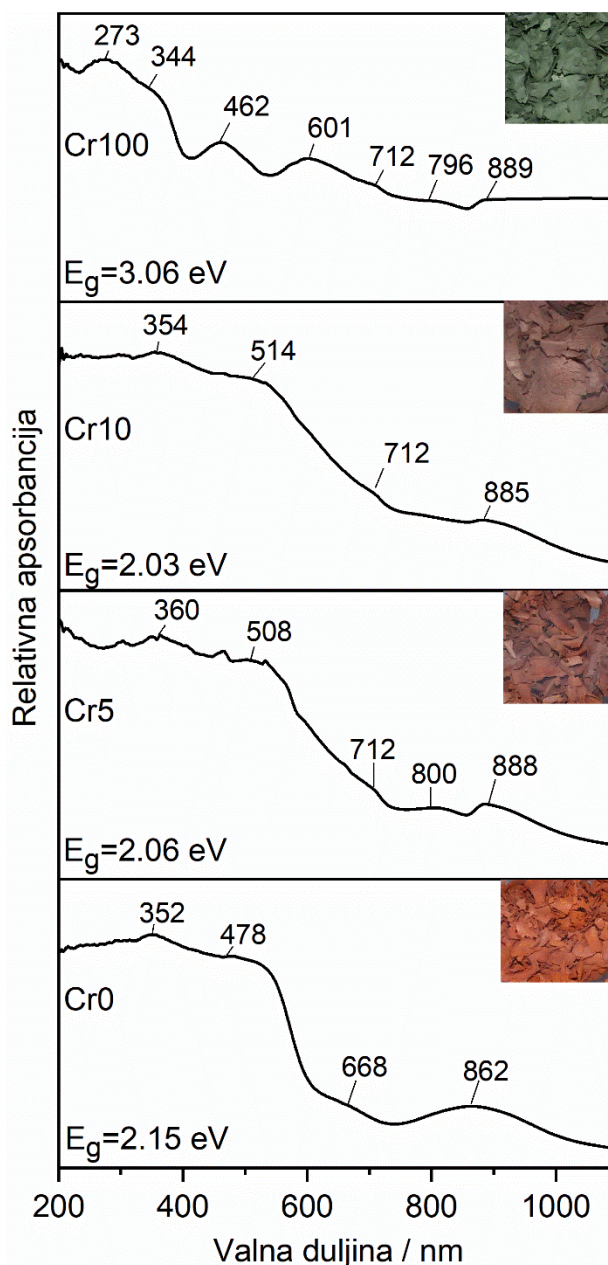
radovima opisano je kako pozicije pojedinih vrpca u IR spektrima ovise o veličini i obliku čestica hematita. Na slici 18 jasno se vidi utjecaj ugradnje iona kroma(III) u strukturu hematita na vrpce FT-IR spektrima. Kada se promatraju FT-IR spektri Cr0, Cr5, Cr10 na slici 18 uočljivi su pomaci IR vrpca prema većim valnim brojevima. Vrpca pri  $384\text{ cm}^{-1}$  (Cr0) pomiče se na  $392\text{ cm}^{-1}$  (Cr10), vrpca pri  $436\text{ cm}^{-1}$  (Cr0) na  $441\text{ cm}^{-1}$  (Cr10), vrpca pri  $519\text{ cm}^{-1}$  (Cr0) na  $524\text{ cm}^{-1}$  (Cr10), a vrpca pri  $649\text{ cm}^{-1}$  (Cr0) na  $654\text{ cm}^{-1}$  (Cr10). Kako dopiranjem raste udio kroma u hematitu, jedinična ćelija se smanjuje te se zato vibracije rešetke pomiču prema većim valnim brojevima. Taj pomak vrpca nastaje kao posljedica dopiranja. Infracrveni spektri uzoraka Cr5 i Cr10 pokazali su naglašenu vrpca ramena pri  $474/475\text{ cm}^{-1}$  koja nije prisutna u FT-IR spektru referentnog uzorka Cr0. Infracrveni spektar uzorka Cr100 u cijelosti pripada  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  kao jedinoj fazi. Serna i suradnici<sup>204</sup> opisali su utjecaj oblika i veličine čestica  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  i drugih oksida strukture korunda na položaj vrpca u IR spektru. Mjerenja su pokazala kako IR spektar monokristala  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  pokazuje vrpce vibracija paralelnih osi  $c$  ( $538$  i  $613\text{ cm}^{-1}$ ) te vrpce vibracija okomitih na os  $c$  ( $417\text{ cm}^{-1}$ ,  $444\text{ cm}^{-1}$ ,  $532\text{ cm}^{-1}$  i  $613\text{ cm}^{-1}$ ).<sup>231</sup> Scarano i Zecchina<sup>232</sup> opisali su kako se FT-IR spektroskopijom mogu pratiti interakcije adsorbat-adsorbens te adsorbat-adsorbat u slučaju interakcija CO i  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Lenglet i suradnici<sup>233</sup> su FT-IR spektroskopijom objasnili stvaranje  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  filma tijekom oksidacije legure Inconel 718.

Slika 19 prikazuje UV-Vis-NIR spektre uzoraka Cr0-Cr100, a prikazane su i vrijednosti energijskih procijepa procijenjeni Taucovom metodom. Uzorak Cr0 karakteriziran je vrpca pri  $352$ ,  $478$ ,  $668$  i  $862\text{ nm}$ . Uzorci hematita dopirani kromom (Cr5, Cr10) pokazuju vrpce relativno malog intenziteta na  $304\text{ nm}$ . U literaturi se nalazi objašnjenje položaja određenih vrpca u UV-Vis-NIR spektru hematita.<sup>196,234</sup>

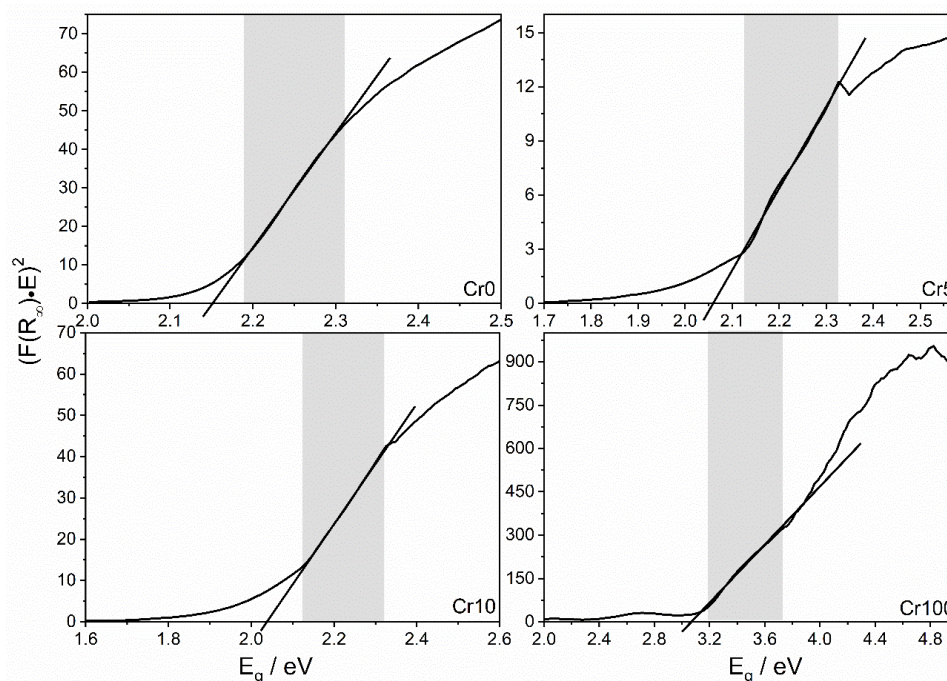
Na slici 20 prikazani su Taucovi grafovi pomoću kojih je procijenjena vrijednost energijskog procijepa za pripravljene uzorke. Linearni dijelovi krivulja su osjenčani te na njima leži pravac koji je ekstrapoliran tako da siječe os  $x$  u točki koja odgovara vrijednosti energijskog procijepa za direktni prijelaz. Iznos energijskog procijepa smanjuje se prema nizu Cr0 ( $2,15\text{ eV}$ ) > Cr5 ( $2,06\text{ eV}$ ) > Cr10 ( $2,03\text{ eV}$ ) kako udio kroma(III) u hematitu raste. Energijski procijep je najveći kod uzorka Cr100 koji je zelene boje, te iznosi  $3,06\text{ eV}$ .



Slika 18. Transmisijski FT-IR spektri pripremljenih uzoraka nanovlakana hematita (Cr0), Cr-dopiranog hematita (Cr5 i Cr10) i Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Cr100)



Slika 19. Difuzno refleksijski UV-Vis-NIR spektri pripremljenih uzoraka hematita (Cr0), Cr-dopiranog hematita (Cr5 i Cr10) i Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Cr100). U lijevom donjem kutu svakog spektra dana je vrijednost energijskog procijepa, dok se u gornjem desnom kutu svakog spektra nalaze fotografije analiziranog uzorka prema kojima se mogu vidjeti jasne razlike u boji



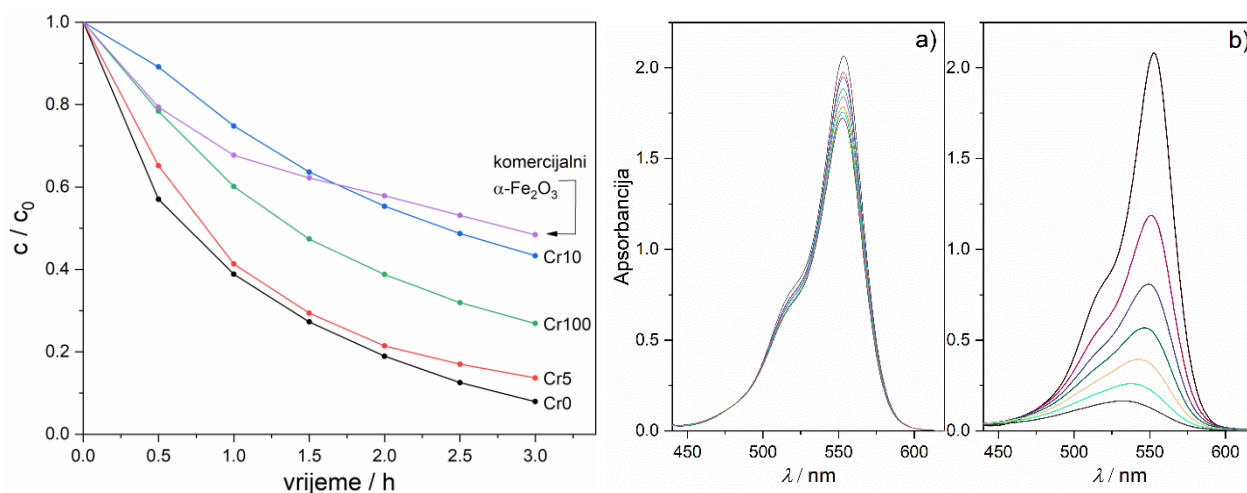
Slika 20. Određivanje vrijednosti energijskih procijepa pripremljenih uzoraka nanovlakana hematita (Cr0), Cr-dopiranog hematita (Cr5 i Cr10) i  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (Cr100) Taucovom metodom

Slično ponašanje uočili su Popov i suradnici, kod čijih je uzoraka hematita uslijed dopiranja kromom(III) došlo do smanjenja vrijednosti energijskog procijepa s 2,15 eV za čisti hematit do 1,97 eV kod hematita s 20 % kroma(III).<sup>151</sup> Vrijednost energijskog procijepa varira ovisno o veličini i obliku čestica.<sup>235</sup> Čestice hematita oblika poliedara imaju energijski procijep od 2,22 eV, dok kod čestica hematita oblika pločica on iznosi 2,14 eV. Hematit morfologije razgranatih zvjezdica ima energijski procijep 1,9 eV.<sup>91</sup> Žarenje ima utjecaj na veličinu zrna, kristalnost te defekte u strukturi hematita. Tawfik i suradnici<sup>236</sup> istražili su utjecaj žarenja na vrijednost energijskog procijepa za direktni prijelaz te su zaključili da s većom temperaturom žarenja dolazi do smanjenja vrijednosti energijskog procijepa. Nežareni uzorci te uzorci žareni na 100 i 200 °C imali su vrijednost energijskog procijepa 3,3 eV. Žarenjem na 300 °C vrijednost energijskog procijepa pala je na 3,2 eV, a daljnjim žarenjem pada do 2,2 eV (800 °C). Uzorak žaren na 300 °C sastoji se od čestica hematita kristalita veličine 12 nm, dok su kristaliti narasli do 28 nm kod uzoraka žarenih na 800 °C.

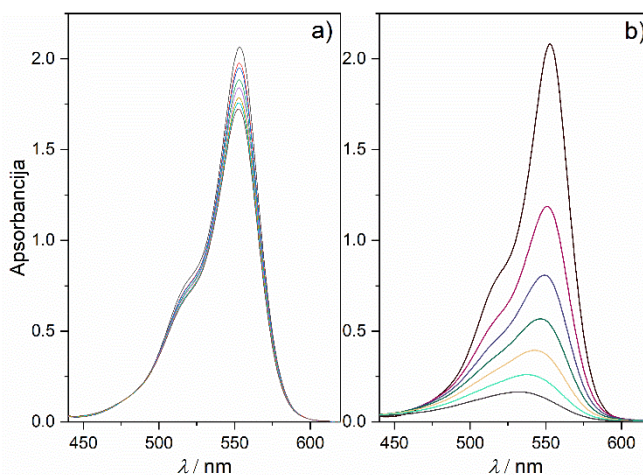
Fotokatalitičke aktivnosti uzoraka Cr0-Cr100 te komercijalnog  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  testirane su razgradnjom rodamina B (RhB) pod vidljivim svjetlom. Dobiveni rezultati ispitivanja sažeti su na slici 21 i u tablici 20. Uočeno je da uzorak Cr0 pokazuje najveću fotokatalitičku razgradnju RhB u danim uvjetima (92 % s osvjetljenjem i 17 % bez osvjetljenja), što dokazuje da je

fotokatalitička učinkovitost sintetiziranog hematita Cr0 bolja od komercijalnog hematita (52 % s osvjetljenjem). Komercijalni hematit ima energijski procijep od 2,14 eV (nije ovdje prikazano), što je vrlo slično referentnom uzorku. Stoga je za veliku razliku u fotokatalitičkoj aktivnosti komercijalnog hematita i hematita Cr0 vjerojatno zaslužna morfologija nanovlakana. Uzorci hematita Cr0, Cr5 i Cr10 pokazali su se dobrima u fotokatalizi, no zapaženo je da s porastom udjela kroma(III) dolazi do smanjenja fotokatalitičke razgradnje RhB prema nizu Cr0 (92 %) > Cr5 (86 %) > Cr10 (57 %). Popov i suradnici<sup>151</sup> su dobili potpuno drugačije ponašanje hematita dopiranog kromom(III). U njihovom radu je referentni hematit imao lošija fotokatalitička svojstva, no ona su se poboljšala s dopiranjem Cr<sup>3+</sup>. U svom radu<sup>151</sup> su objasnili kako to nije zbog specifične površine, već zbog toga što je došlo do bolje apsorpcije vidljivog dijela svjetlosti, a vjerojatno je došlo i do smanjenja rekombinacije elektrona i šupljina u dopiranom hematitu. No, u ovom istraživanju je referentni hematit pokazao odlična fotokatalitička svojstva, s obzirom na to da je referentni hematit iz rada Popov i suradnika razgradio samo oko 15 % RhB za 3 h fotokatalize. Budući da u ovom istraživanju nisu provedene detaljne analize na temelju kojih bi se moglo točno odrediti razlog ovog smanjenja fotokatalitičke aktivnosti, može se pretpostaviti da su pogoršana neka svojstva uzoraka koja su bitna za fotokatalitičku aktivnost. Poznato je da rekombinacija elektrona i šupljina loše utječe na fotokatalitičku aktivnost. Postoje mnoga svojstva materijala koja mogu povećati vjerojatnost za rekombinaciju elektrona i šupljina u poluvodičkom materijalu. Rekombinacija je favorizirana ako je difuzijski put elektrona i šupljina relativno velik te ako je njihova mobilnost unutar materijala slaba. Iz spomenutih razloga parovi elektrona i šupljina ne stignu doći na površinu materijala i stupiti u reakciji s molekulom koju treba oksidirati (RhB), već se rekombiniraju. Moguće je da je ugradnja kroma(III) utjecala na pokretljivost, količinu te duljinu puta koju nosioci naboja moraju prijeći u materijalu kako bi došli do površine i reagirali s RhB. Važnu ulogu ima i broj defekata u strukturi jer se na njima događa rekombinacija. Ustanovljeno je da ugradnja kroma(III) u strukturu hematita uzrokuje više promjena koje su u konačnici uzrokovali smanjenje fotokatalitičke aktivnosti. Uzorak Cr100 se pokazao u fotokatalizi boljim od Cr10, ali lošiji od Cr0 i Cr5. Istraživanjem je pokazano kako je uzorak Cr100 poprilično aktivan u mraku jer je svjetlost poboljšala njegovu fotokatalitičku aktivnost samo 5 %. Stoga se kod uzorka Cr100 ne može govoriti o pravoj fotokatalizi te se zbog toga uzorak Cr100 (eskolait) ne smije olako uspoređivati s ostalim uzorcima.

Slika 22 prikazuje UV-Vis spektre otopine RhB snimljene tijekom razgradnje u mraku (a) i fotokatalitičke razgradnje na vidljivoj svjetlosti (b) u prisutnosti uzorka Cr0. Priloženi spektri dokazuju kako se razgradnja RhB odvija i u mraku, ali je riječ o manjim vrijednostima. Dakle, izmjerena razgradnja RhB uz prisutnost vidljive svjetlosti (92 %) zapravo bi trebala biti umanjena za iznos koji je razgrađen u mraku (17 %) kako bi se dobio učinak svjetlosti u provedenom fotokatalitičkom ispitivanju.



Slika 21. Ovisnost koncentracije RhB u otopini (u odnosu na početnu koncentraciju RhB) o vremenu fotokatalitičkog ispitivanja



Slika 22. UV-Vis spektri otopina RhB tijekom 3 h razgradnje u prisutnosti sintetiziranih nanovlakana hematita (uzorak Cr0) kao katalizatora (a) u mraku i (b) uz osvjetljivanje vidljivom svjetlosti

Tablica 20. Fotokatalitička učinkovitost sintetiziranih uzoraka hematita, Cr-dopiranog hematita,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  i komercijalnog hematita

Uzorak	Udio razgrađenog RhB nakon 3 h fotokatalize / %	Udio razgrađenog RhB nakon 3 h reakcije bez osvjetljenja / %
komercijalni $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	52	
Cr0	92	17
Cr5	86	
Cr10	57	
Cr100	73	68

Mnogi su autori<sup>196–200</sup> zabilježili kako su različita svojstva hematita dopiranog kromom poboljšana u odnosu na nedopirani hematit. Stoga bi bilo dobro u budućnosti testirati elektroispredena vlakna hematita dopiranog kromom u drugim primjenama. Zhou i suradnici<sup>237</sup> istraživali su kako različite morfologije hematita (1D nanoštapići, 2D nanoploče i 3D nanokocke) utječu na fotokatalitičku razgradnju RhB. U sklopu istraživanja zaključili su kako fotokatalitička učinkovitost ovisi o izloženim kristalnim plohama slijedom  $[110] > [012], [001]$ .

No, s obzirom da je u uzorcima prisutan krom(III) potrebno je odgovoriti na pitanje da li je moguća katalitička oksidacija Cr(III) u Cr(VI) zbog prisutnosti vodikovog peroksida u samoj reakciji. Ako je tako, moguće je da na površini hematita nastaje Cr(VI) koji se može oslobađati u otopinu. To bi također moglo utjecati na fotokatalitičku aktivnost uzorka, ali bi postojala potencijalna opasnost da Cr(VI) zaista kontaminira vodu koja se nastoji katalitički pročistiti od potencijalno štetnih organskih tvari. Liang i suradnici<sup>238</sup> opisali su kemiju Cr(III) i Cr(VI) te objasnili kako krom u okolišu prelazi iz jednog oksidacijskog stanja u drugo. Reakcije koje su prikazali u svom radu mogu se poistovjetiti s reakcijama Cr(III) u sklopu sinteza ove doktorske disertacije. To uključuje reakcije Cr(III) u lužnatom te kiselom mediju u kojem je prisutno Fe(III). Liang i suradnici<sup>238</sup> opisali su i reakcije Cr(III) s vodikovim peroksidom. To je posebno bitno zbog prisutnosti suviška vodikovog peroksida u fotokatalitičkom ispitivanju. Izmjerena pH vrijednost reakcijske smjese u fotokatalitičkim ispitivanjima koja sadržava vodikov peroksid i rodamin B (RhB) koncentracije  $0,02 \text{ mmol dm}^{-3}$  iznosi 4,5.

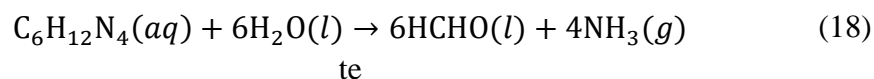
Krom(III) oksidira se mnogo brže ako je u otopljenom obliku nego kad je fiksiran u obliku precipitata kao što je eskolait. Eskolait je praktički netopljiv i puno ga je teže oksidirati. Suprotno tomu, čak i mala količina vodikovog peroksida može oksidirati Cr(III) u otopljenom obliku, ali je jako bitan pH. Vrijednost pH bi trebala biti veća od 7,5, a što je pH viši to će i biti bolja oksidacija Cr(III) u Cr(VI). Zanimljivo da vodikov peroksid ima suprotno djelovanje ako je  $\text{pH} < 7$ , a osobito ako je  $\text{pH} < 3$ . Pri tim uvjetima vodikov peroksid reducira krom(VI) u krom(III). Količina vodikovog peroksida također ima bitnu ulogu. Eary i Rai<sup>172</sup> su ustanovili da se krom(VI) može reducirati u krom(III) pomoću vodikovog peroksida, ali se krom(III) može reoksidirati u krom(VI) uz višak vodikovog peroksida. To postaje dodatno zanimljivo ako je u blizini prisutno željezo(II,III) i svjetlost. Ako je  $\text{pH} < 2,5$  onda je Fe(III) dominantan oblik željeza. No ako je pH između 2,5 i 5,5 događa se fotoliza  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  kojom uz Fe(II) nastaje i radikal  $\cdot\text{OH}$  koji može oksidirati krom(III) u krom(VI). Ako je  $\text{pH} > 5,5$  onda nije preferirana oksidacija kroma(III) u krom(VI), već dolazi do stvaranja čvrstih otopina kroma sa željezovim



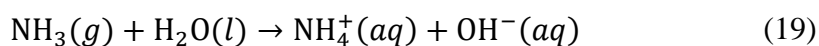
oksidhidroksidima, odnosno dolazi do zajedničke precipitacije. Pri lužnatim uvjetima Fe(II) reducira krom(VI) u krom(III). Pomoću svjetla se također događa poseban mehanizam oksidacije kroma(III) u krom(VI). Svjetlost uzrokuje redukciju kroma(III) u krom(II), a on se lako oksidira otopljenim kisikom iz vode ili pomoću  $\cdot\text{OH}$ . Lužnati uvjeti pogoduju ovim reakcijama. Pri  $\text{pH} < 0,6$  Cr(VI) je stabilan u obliku  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ . Između  $\text{pH}$  1 i  $\text{pH}$  6 krom(VI) prevladava u obliku  $\text{HCrO}_4^-$  i  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . No, iznad  $\text{pH}$  6 prevladava  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Adsorpcija kroma(VI) također ovisi o  $\text{pH}$  medija. Pri kiselim uvjetima, kada je  $\text{pH} < 6$ , krom(VI) adsorbira se na  $\text{Al}_2\text{O}_3$  te željezove okside. To je jako važno u primjeni željezovih oksida u dekontaminaciji vode koja sadrži krom(VI). Željezovi(II) oksidi uzrokuju redukciju kroma(VI) ako je  $\text{pH} > 5,5$ , a lužnati uvjeti dodatno pogoduju ovoj reakciji. Pri  $\text{pH} > 4$  će zbog ove reakcije nastati čvrste otopine oksihidroksida i oksida kroma i željeza. Poznato je da željezo(II) nije stabilno jer u aerobnim uvjetima vrlo lako oksidira. Stoga navedena reakcija mora biti u anaerobnim uvjetima u kojima neće doći do oksidacije željeza(II) u željezo(III). U suprotnom neće biti omogućeni uvjeti redukcije kroma(VI) pomoću željeza(II).

#### 4.2. Ubrzana hidroliza otopine $\text{FeCl}_3$ u prisutnosti iona $\text{Cr}^{3+}$ i urotropina

Najjednostavniji primjeri precipitacijskih sustava obuhvaćaju sporu i ubranu hidrolizu otopina Fe(II) ili Fe(III) soli, a može se koristiti i kombinacija Fe(II) i Fe(III) soli.<sup>1,66</sup> Kako bi se dobile čestice izduženih morfologija i velike površine u sintezama se često koriste aditivi. Aditivi poput raznih kationa, aniona, surfaktanta, polimera i otapala imaju velik utjecaj na precipitacijske procese i morfologiju čestica te se najčešće koriste kao usmjerivači rasta čestica. U ovom dijelu disertacije urotropin se koristio kao aditiv u ubrzanju hidrolizi otopine  $\text{FeCl}_3$  zbog toga što podliježe homogenju hidrolizi u vodenom mediju pri povišenoj temperaturi prema sljedećim reakcijama:



te



Iz gornjih reakcija se vidi da raspadom urotropina pri uvjetima sinteze dolazi do stvaranja  $\text{OH}^-$  iona koji uzrokuju porast  $\text{pH}$  reakcijske smjese tijekom sinteze. Kinetika raspada urotropina ovisna je o temperaturi autoklaviranja. Zbog postupnog otpuštanja  $\text{OH}^-$  iona dolazi do porasta  $\text{pH}$  vrijednosti reakcijske smjese. Na taj način urotropin omogućuje homogenu hidrolizu iona  $\text{Fe}^{3+}$ . Osim homogene hidrolize postoji i heterogena hidroliza. Prilikom sinteza heterogenom hidrolizom u otopinu metalnih kationa naglo se dodaje  $\text{NaOH}$  ili  $\text{NH}_3$ , no zbog toga nastaje

lokalni gradijent pH, što može biti problem ako je cilj postići uvjete za sintezu uniformnih čestica. Dodatak urotropina rješava taj problem, a istodobno omogućava porast pH otopine te tako ostvaruje uvjete za hidrolizu iona  $\text{Cr}^{3+}$ . Istraživanje je provedeno kako bi se ustanovilo hoće li ioni  $\text{Cr}^{3+}$  biti ugrađeni u nastale željezove okside ili će se istaložiti zasebna kromova faza u sklopu kompozita. Provedena su kinetička istraživanja kako bi se pratio fazni sastav produkta u ovisnosti o vremenu trajanja sinteze.

Potrebno je istaknuti da se u reakcijskoj smjesi tijekom sinteze oslobađa formaldehid kao nusprodukt raspada urotropina. Prema reakciji (18) u reakcijskoj smjesi formaldehid nastaje zajedno s amonijakom u omjeru 6:4. To znači da tijekom sinteze u reakcijskoj smjesi postoji količina formaldehida koja nije zanemariva. Iz toga proizlazi da je  $\text{FeCl}_3$  otopljen u smjesi vode i formaldehida, a ta smjesa ima drugačija svojstva od čiste vode. Uzevši u obzir ove činjenice, utjecaj formaldehida na nastale čestice ne može se zanemariti. Kada je riječ o kemijskom ponašanju formaldehida, valja spomenuti da se uglavnom ponaša kao reducens,<sup>239–241</sup> odnosno uzrokuje redukcijske uvjete u reakcijskoj smjesi. Organske molekule slične formaldehidu, kao što je urea,<sup>241</sup> također se ponašaju reduktivno.

Kombinacijom raznih tehnika karakterizacije može se mnogo toga zaključiti o nastalim fazama te o njihovom sastavu i morfologiji. Ovo istraživanje nije bitno samo zbog svog akademskog značaja, već i zbog boljeg razumijevanja tehnološki važnih procesa poput korozije čelika zbog atmosferskih utjecaja ili utjecaja morske vode.<sup>171</sup> Također je važno i u procesima katalize i fotokatalize. S druge strane, krom se može koristiti i u sklopu elektroda za Li-ionske baterije.<sup>242</sup> Utjecaj kroma važan je i za dekontaminaciju onečišćenih voda u kojoj posreduju željezovi oksidi. Željezovi se oksidi koriste za dekontaminaciju voda koje sadrže jako toksični krom(VI).<sup>243–245</sup> Krom(VI) se može reducirati pomoću  $\text{Fe(II)}$ <sup>172, 246</sup>, i  $\text{Fe(0)}$ ,<sup>194, 246</sup> a može se ukloniti i pomoću npr. čestica željezovih oksida dopiranih cerijem.<sup>244</sup> Željezovi(II) oksidi uzrokuju redukciju kroma(VI) ako je  $\text{pH} > 5,5$ , a lužnati uvjeti dodatno pogoduju ovoj reakciji.<sup>238</sup> Prilikom tih reakcija može doći i do stvaranja čvrstih otopina kroma(III) i željeza(III). To je posebno zanimljivo iz razloga što hematit i eskolait prave čvrste otopine u cijelom koncentracijskom području.<sup>247</sup> Krom(VI) se može adsorbirati na krom(III) pri kiselom pH.<sup>248</sup>

Krom se u okolišu javlja najčešće u obliku Cr(III) i Cr(VI). Krom(III) je kao element u tragovima koristan ljudskom tijelu, no krom(VI) je kancerogen i otrovan.<sup>246</sup> Treba naglasiti kako je Cr(III) slabije topljiv u vodi od kroma(VI) te je zbog toga krom(VI) mobilniji u okolišu.<sup>249</sup> Kromati, spojevi kroma(VI), otrovni su za biljke i životinje.<sup>172</sup> Krom(III) je u okolišu opasan jer

u oksidacijskim uvjetima može prijeći u krom(VI). Krom(III) može se oksidirati pomoću kalijevog permanganata, plinovitog klora, klorovog dioksida te ozona u krom(VI).<sup>248</sup> Voda se vrlo često tretira nabrojenim oksidansima u postrojenjima za obradu te distribuciju vode. Kisik otopljen u vodi nije dovoljno jak oksidans da oksidira krom(III) u krom(VI) pa je tu riječ o vrlo malim količinama Cr(VI).

Fazni sastav uzoraka M1 – M16, dobivenih postupkom opisanim u poglavlju 3.3.2. pri uvjetima navedenim u tablici 14, dan je u tablici 21, a difraktogrami sintetiziranih uzoraka prikazani su na slikama 23 i 24.

Analiza uzoraka dobivenih ubrzanom hidrolizom 0,1 mol dm<sup>-3</sup> otopine FeCl<sub>3</sub> u prisutnosti urotropina (koncentracije 0,25 mol dm<sup>-3</sup>) u trajanju od 2 do 24 h pokazala je nekoliko faznih transformacija. Iz difraktograma prikazanog na slici 23 vidi se da uzorak dobiven nakon 2 h ubrzane hidrolize (M1) sadržava hematit i getit. No, Mössbauerovom spektroskopijom uočen je i kvadrupolni dublet koji odgovara dvolinijskom ferihidritu (slika 25). Ovaj dublet, odnosno ferihidrit, iščezava već nakon samo 4 h sinteze (slika 25). Getit je prisutan u uzorcima pripremljenima nakon 4 i 6 sati (cca 20-30 %), no i on iščezava nakon 24 h sinteze. Getit se postupno otapa između 6 i 24 h sinteze da bi iz takvih otopina kristalizirao hematit.

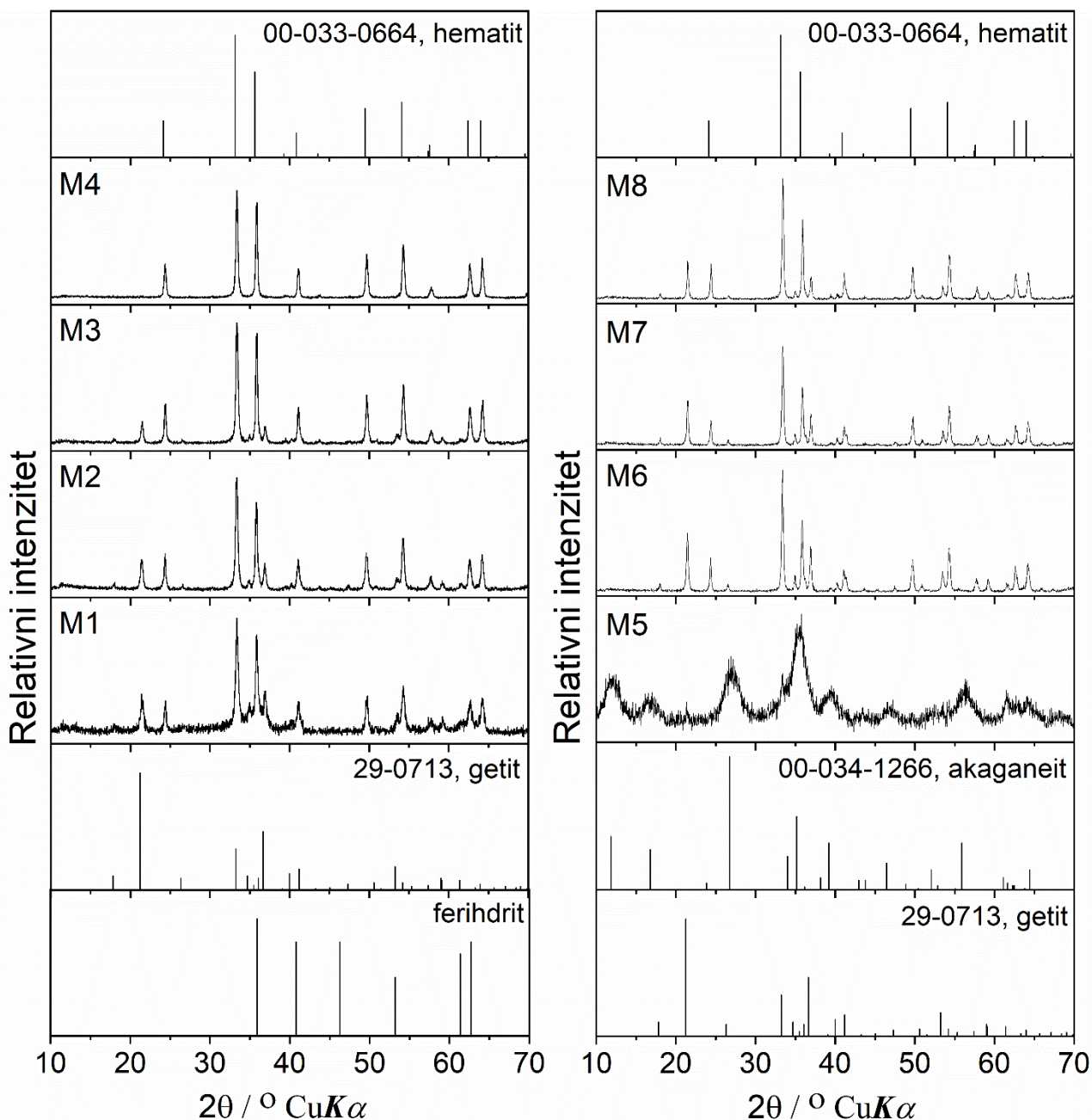
S druge strane, kinetički sustav uzoraka M5-M8 ponašao se značajno drugačije jer je koncentracija iona Fe<sup>3+</sup> bila dvostruko veća (tablica 14), a početni i završni pH su niži u odnosu na seriju uzoraka M1-M4. Budući da su kiseliji uvjeti pogodni za nastajanje akaganeita, nakon 2 h sinteze (M5) uzorak sadržava uglavnom akaganeit, dok su getit i hematit prisutni tek u malim količinama. Već nakon 4 h (M6) sinteze akaganeit se otapa te počinje stvaranje stabilnijih faza, odnosno hematita (57,2 %) te getita (42,8 %). U Mössbauerovom spektru uzorka M6 na slici 25 izostaje kvadrupolni dublet, što znači da akaganeit nije prisutan u uzorku. Hematit i getit su u uzorku prisutni i nakon 24 h sinteze, no fazni udio hematita se povećao (70 %), dok se udio getita smanjio (30 %).

Sljedeća serija uzoraka (M9-M12) je pripravljena u istim uvjetima kao serija M1-M4, ali je 10 % kationa željeza zamijenjeno kationima kroma(III) (tablica 14). U ovoj seriji uzoraka koncentracija kationa željeza je 0,09 mol dm<sup>-3</sup>, dok je koncentracija kationa kroma(III) 0,01 mol dm<sup>-3</sup>. Nakon 2 h sinteze (M9) se sastojao uglavnom od ferihidrita, ali je bio prisutan i manji udio hematita. Difraktogram uzorka M9 ne pokazuje prisutnost dobro kristalnih faza uzevši u obzir proširene difrakcijske maksimume relativno niskih intenziteta. Tek pri duljem vremenu sinteze 4-24 h difraktogrami pokazuju prisutnost dobro kristalnih faza getita i hematita u nastalim uzorcima.

Zadnja, četvrta serija uzoraka (M13-M16) također sadrži množinski udio kroma(III) od 10 % (tablica 14), ali je sustav koncentriraniji ( $0,18 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Fe}^{3+}$  te  $0,02 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Cr}^{3+}$ ). Nakon 2 h sinteze u nastalom uzorku je prisutan samo akaganeit. S duljim vremenom sinteze nastaje sve više hematita, no u difraktogramima se vidi i prisutnost slabo kristalne faze koja prema položajima proširenih difrakcijskih maksimuma odgovara akaganeitu. U tablici 21 navedeni su udjeli pojedinih faza koji su kvantitativno određeni usklađivanjem snimljenih  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauerovih spektara pomoću programa *MossWinn*.<sup>250</sup> Prema toj tablici vidi se da od četiri sintetizirane serije uzoraka jedino serija M13-M16 u svom sastavu nema getit. Budući da je referentni sustav M5-M8 imao getit u svom sastavu, ovaj se fenomen može pripisati utjecaju kroma(III). Može se pretpostaviti kako je krom(III) ometao nukleaciju getita. Osim toga, jedino je serija M13-M16 imala u sastavu relativno veći udio akaganeita te je on postupno transformirao u hematit tijekom 24 h sinteze. Ovaj se utjecaj na fazni sastav i transformacije također može pripisati kromu(III). U referentnoj seriji M5-M8 akaganeit je brzo transformirao u hematit i getit te ga je bilo samo u uzorku nastalom nakon 2 h sinteze.

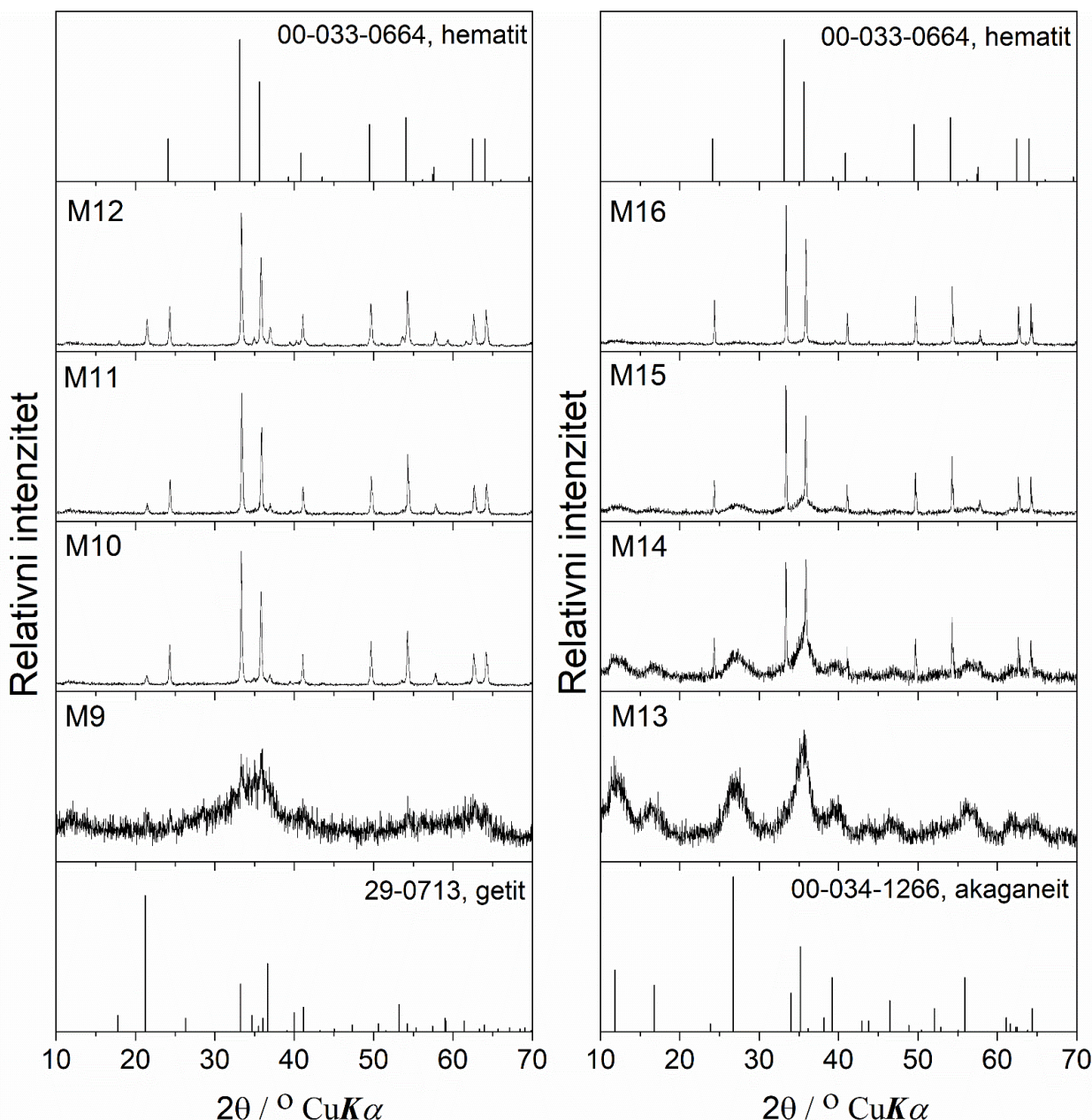
Tablica 21. Fazni sastav uzoraka

Uzorak	Vrijeme sinteze / h	Sastav uzorka (maseni udio pojedine komponente u uzorku)				
		Dvolinijski ferihidrit / %	getit / %	akaganeit / %	hematit / %	
(referentni) uzorci bez $\text{Cr}^{3+}$	M1	2	37,94	22,75	-	39,31
	M2	4	-	29,95	-	70,05
	M3	6	-	22,53	-	77,47
	M4	24	-	-	-	100,00
	M5	2	-	u tragovima	96,50	3,50
	M6	4	-	42,81	-	57,19
	M7	6	-	39,58	-	60,42
	M8	24	-	30,16	-	69,84
10 % (mol) $\text{Cr}^{3+}$	M9	2	92,00	-	-	8,00
	M10	4	21,70	11,57	-	66,73
	M11	6	16,11	12,68	-	71,21
	M12	24	11,96	15,62	-	72,42
	M13	2	-	-	100,00	-
	M14	4	-	-	80,54	19,46
	M15	6	-	-	60,53	39,47
	M16	24	-	-	27,64	72,36



Slika 23. Difraktogrami uzoraka M1-M8 nastalih hidrotermalnom sintezom bez prisutnosti iona  $\text{Cr}^{3+}$

Rezultati su pokazali da razrjeđeniji sustavi ( $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  te  $0,09 \text{ mol dm}^{-3}$  otopine  $\text{FeCl}_3$ ) imaju veće vrijednosti početnog i završnog pH (uzorci M1-M4 te M9-M12). Produkti tih dvaju sustava sadržavali su dvolinijski ferihidrit te getit kod kraćih sinteza, no oni su se kod dugotrajnih sinteza transformirali u čisti hematit ili su nastale smjese koje sadrže više hematita.



Slika 24. Difraktogrami uzoraka M9-M16 nastalih hidrotermalnom sintezom u prisutnosti iona  $\text{Cr}^{3+}$

Druga dva sustava, M5-M8 te M13-M16, imaju veću koncentraciju željeza(III) jer je riječ o otopini  $\text{FeCl}_3$  koncentracije  $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$  te otopini  $\text{FeCl}_3$  koncentracije  $0,18 \text{ mol dm}^{-3}$ . Kod ovih otopina su početne i završne pH vrijednosti relativno niže u odnosu na razrjeđenije sustave. Kiselij pH općenito pogoduje nastanku akaganeita pa je on zato bio prisutan kod kraćih sinteza. Kod duljih sinteza akaganeit se transformirao u hematit, što je posve očekivano. Prema rezultatima rendgenske difrakcije na prahu u sva 4 kinetička sustava na kraju je nastao hematit u većoj ili manjoj mjeri, ali je nastao iz različitih prekursora.

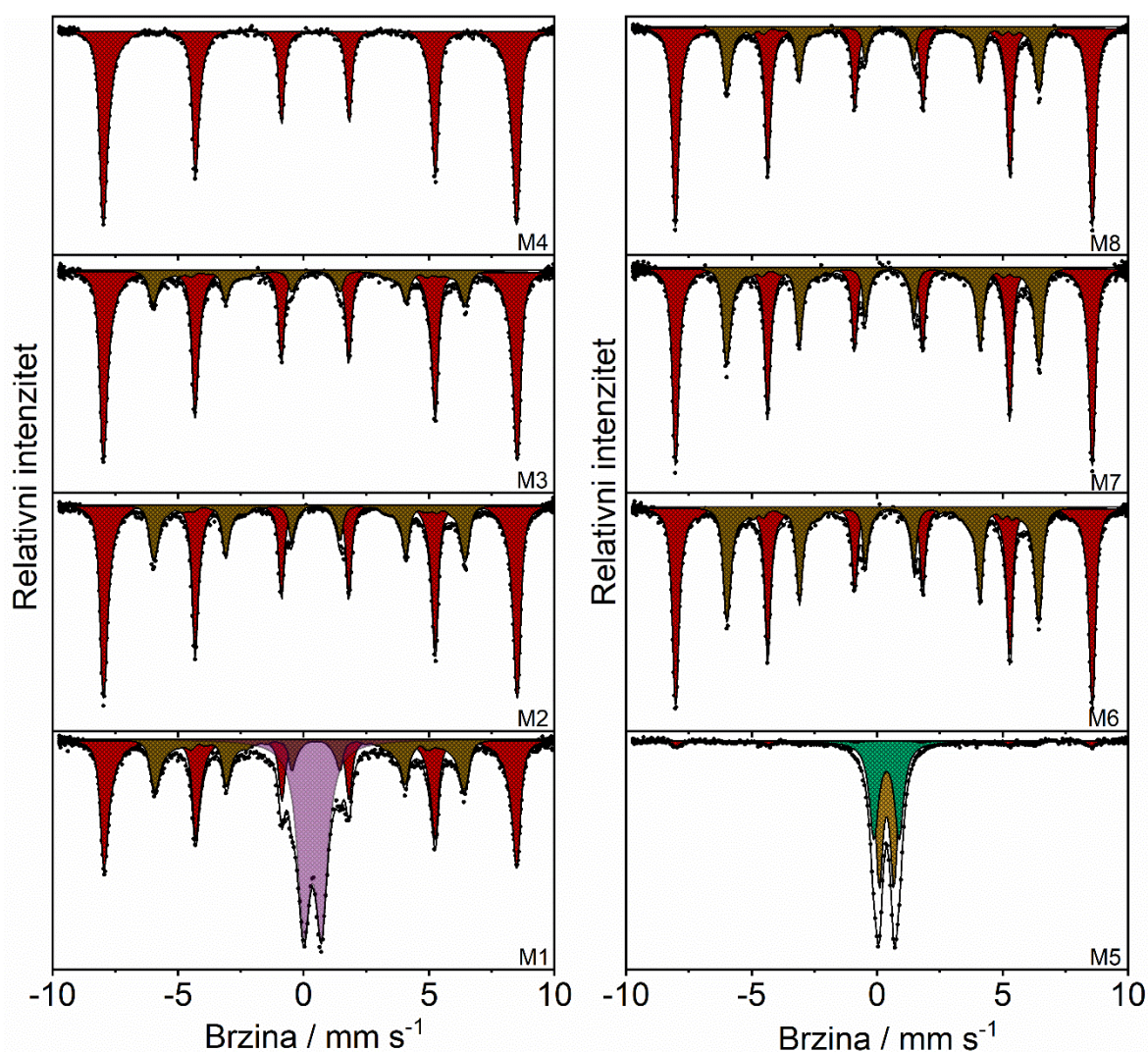
U istraživanju utjecaja urotropina na precipitaciju  $\text{CrCl}_3$  (poglavlje 4.4.) zapaženo je nastajanje amorfnog grimaldita ( $\alpha\text{-CrOOH}$ ).<sup>251</sup> U tom su istraživanju primijenjeni slični uvjeti sinteze kao i u istraživanju opisanom u ovom poglavlju, samo što je ovdje naglasak na hidrolizu  $\text{FeCl}_3$ . U sklopu istraživanja hidrolize otopine  $\text{FeCl}_3\text{-CrCl}_3$  u prisutnosti urotropina nije zapažena faza grimaldita, bez obzira na to što je  $\text{CrCl}_3$  prisutan u nominalnom udjelu od 10 % (serije uzoraka S9-S12 te S13-S16). Musić je u svom radu istražio sorpciju iona kroma(III) na  $\text{Al(OH)}_3$  u ovisnosti o pH.<sup>48</sup> Rezultati su pokazali da se krom(III) nalazi u otopljenom obliku do pH=4, a potom sorpcija raste do 100 % ako je vrijednost pH između 4 te 6,5. U radu je objašnjeno kako se zapažena sorpcija poklapa s intenzivnom hidrolizom iona  $\text{Cr}^{3+}$ . Hidroliza  $\text{Cr}^{3+}$  i drugih kationa dobro je opisana u knjizi Joliveta i suradnika.<sup>65</sup> Ondje je hidroliza opisana kao jednostavna kiselo-bazna reakcija u kojoj dolazi do izmjene protona između molekule otapala te koordiniranih molekula vode koje su vezane za kompleks nekog kationa, u ovom slučaju kroma(III). Budući da je konačni pH matičnica na kraju provedenih sinteza viši od 4 (vidi tablicu 14), može se pretpostaviti kako bi se ioni kroma(III) trebali ugraditi u nastale željezove okside. Tu je pretpostavku potrebno potvrditi daljnjim karakterizacijama. Ugradnja iona kroma(III) trebala bi biti moguća zbog sličnosti radijusa  $\text{Fe}^{3+}$  (64,5 pm) i  $\text{Cr}^{3+}$  (61,5 pm).<sup>195</sup>

<sup>57</sup>Fe Mössbauerova spektroskopija ima bitnu ulogu u određivanju sastava uzoraka željezovih oksida te daje uvid u magnetsko uređenje komponenata u uzorku.<sup>252</sup> Slike 25 i 26 prikazuju Mössbauerove spektre, dok tablica 22 prikazuje Mössbauerove parametre. Mössbauerov spektar uzorka M1 čine kvadrupolni dublet (ferihidrit) te dva seksteta (getit i hematit), što je u skladu s XRD rezultatima. Snižena vrijednost  $B_{\text{hf}}$  upućuje na smanjenu kristalnost ili/i prisutnost finih čestica tih faza. Spektri uzoraka M2 i M3 više nemaju kvadrupolni dublet, već su prisutna dva seksteta. To znači da ferihidrit nije prisutan u uzorku jer se transformirao u getit i hematit. Uzorak M4 pokazuje samo jedan sekstet, odnosno sastoji se od samo jedne komponente (hematita). Spektar M5 nastao je superpozicijom 2 kvadrupolna dubleta (akaganeit), ali je očita prisutnost još jednog seksteta vrlo malog intenziteta (hematit). Spektri uzoraka M6-M8 nastali su superpozicijom 2 seksteta (getit i hematit).

Spektar uzorka M9 sadrži kvadrupolni dublet koji pripada ferihidritu te sekstet malog intenziteta koji pripada hematitu. Slične kvadrupolne dublete zabilježili su Ristić i suradnici.<sup>253</sup> U svom radu opisali su Mössbauerove spektre dvolinijskog ferihidrita koji su zabilježeni između 12 K i 295 K. Udio ferihidrita pada s 92,00 % u uzorku M9 dobivenom nakon 2 h hidrotermalne obrade na 21,70 % u uzorku M10 dobivenom nakon 4 h hidrotermalne obrade

(vidi tablicu 22). Ovi podaci ukazuju da je transformacija dvolinijskog ferihidrita u hematit jako brz proces.

U usporedbi sa serijom uzoraka M9-M12, referentna serija uzoraka (M1-M4), koja nije sadržavala ione kroma(III), pokazala je još bržu transformaciju dvolinijskog ferihidrita. Ovi podaci upućuju na to da ioni  $\text{Cr}^{3+}$  inhibiraju transformaciju dvolinijskog ferihidrita u hematit. Ali to nije sve, ako su ioni  $\text{Cr}^{3+}$  bili prisutni u reakcijskoj smjesi, dvolinijski ferihidrit nije u potpunosti iščeznuo čak niti nakon 24 h sinteze (serija uzoraka M9-M12). Spektri ukazuju i na mali porast udjela getita od 11,57 % (M10) na 15,62 % (M12).



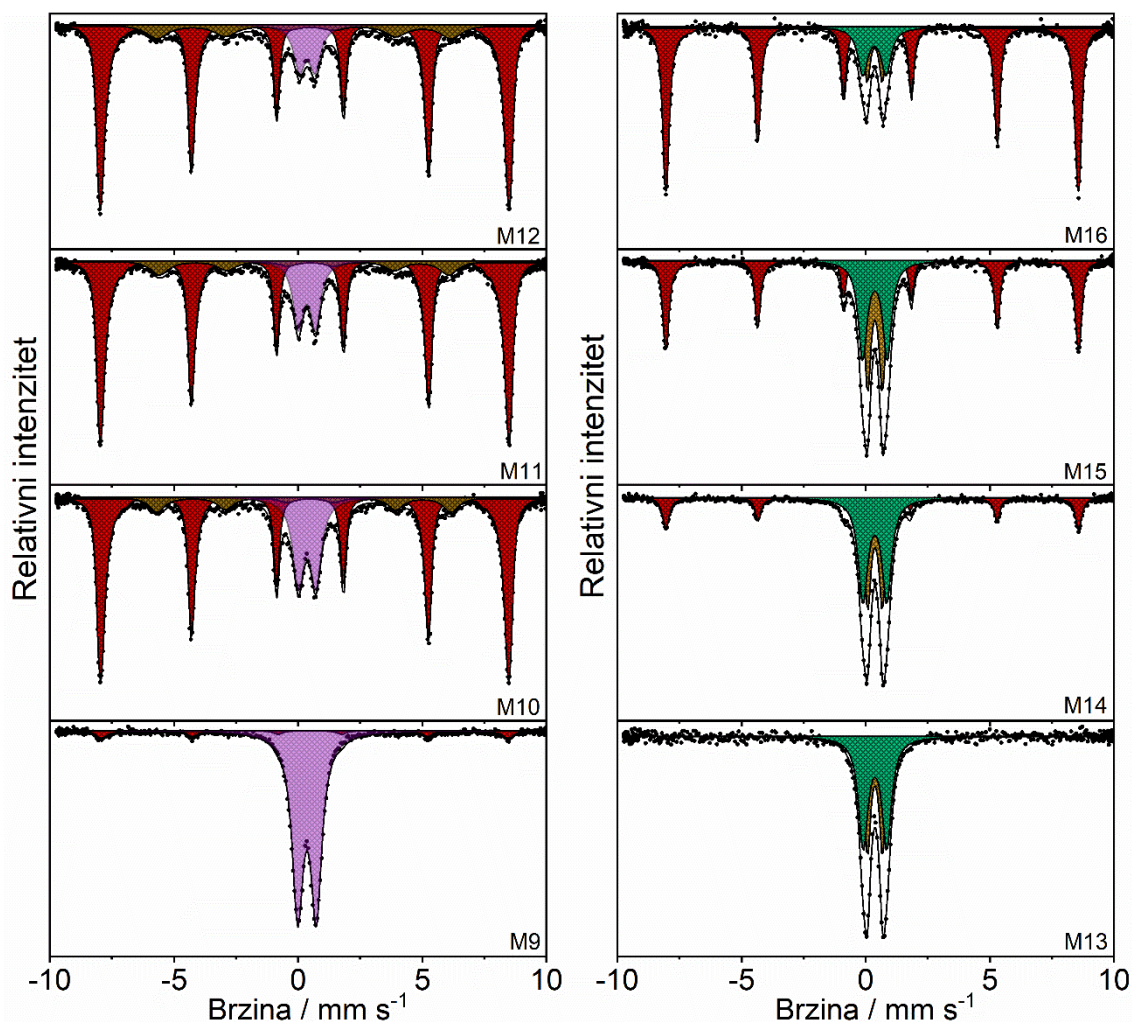
Slika 25. Mössbauerovi spektri uzoraka nastalih bez prisutnosti iona kroma(III) (M1-M8). Boje određenih komponenti prikazani su u sklopu tablice

Spektar uzorka M13 čine dva kvadrupolna dubleta, što odgovara akaganeitu. Spektri M14-M16 pokazuju povećanje udijela faze hematita koja se zbiva nauštrb faze akaganeita koja se



smanjuje. Najizraženije smanjenje udjela akaganeita se uočava kod prelaska s uzorka M15 (6 h sinteze) na uzorak M16 (24 h sinteze). Uzevši u obzir smanjenje udjela faze akaganeita u seriji uzoraka M13-M16 vidi se kako je transformacija akaganeita u hematit vrlo spora. Referentna serija uzoraka M5-M8 pokazala se drugačijom jer je u tom slučaju sav akaganeit transformirao već nakon 4h sinteze (M6). Zaključak je da ioni kroma(III) usporavaju transformaciju akaganeita u hematit, zbog čega se akaganeit transformirao u hematit mnogo sporije u seriji M13-M16.

Uzevši u obzir i ostale serije uzoraka može se zaključiti kako su ioni kroma(III) uvijek izazvali inhibiciju fazne transformacije, bez obzira da li je riječ o transformaciji akaganeita ili ferihidrita u hematit.



Slika 26. Mössbauerovi spektri uzoraka nastalih uz prisutnost iona kroma(III) (M9-M16). Boje određenih komponenti prikazani su u sklopu tablice

Tablica 22.  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauerovi parametri pripremljenih uzoraka. Spektri su snimljeni pri 295 K

Uzorak	Spektralna linija	$\delta / \text{mm s}^{-1}$	$\Delta$ or $E_q / \text{mm s}^{-1}$	$\langle B_{\text{hf}} \rangle / \text{T}$	$\Gamma / \text{mm s}^{-1}$	Površina / %	Sastav
M1	$M_1^*$	0,38	-0,20 (f)	50,4	0,27	39,31	H
	$M_2^*$	0,37	-0,25	35,3	0,26	22,75	G
	$Q$	0,36	0,71		0,59	37,94	FH
M2	$M_1^*$	0,37	-0,19	50,9	0,24	70,05	H
	$M_2^*$	0,36	-0,25	36,4	0,25	29,95	G
M3	$M_1^*$	0,37	-0,19	50,8	0,25	77,47	H
	$M_2^*$	0,36	-0,27	35,9	0,28	22,53	G
M4	$M^*$	0,37	-0,21	50,7	0,24	100,00	H
M5	$M$	0,37 (f)	-0,20 (f)	51,4	0,31	3,50	H
	$Q_1$	0,38	0,59		0,36	52,50	A
	$Q_2$	0,38	1,00		0,44	44,00	A
M6	$M_1^*$	0,37	-0,19	51,3	0,24	57,19	H
	$M_2^*$	0,37	-0,28	36,6	0,22	42,81	G
M7	$M_1^*$	0,37	-0,19	51,4	0,24	60,42	H
	$M_2^*$	0,37	-0,27	37,0	0,22	39,58	G
M8	$M_1^*$	0,37	-0,20	51,4	0,24	69,84	H
	$M_2^*$	0,36	-0,26	36,8	0,22	30,16	G
M9	$M^*$	0,37 (f)	-0,20 (f)	50,0	0,37	8,00	H
	$Q$	0,36	0,75		0,54	92,00	FH
M10	$M_1^*$	0,37	-0,21	50,7	0,25	66,73	H
	$M_2$	0,37 (f)	-0,26 (f)	36,8 (f)	0,75 (f)	11,57	G
	$Q$	0,36	0,70		0,53	21,70	FH
M11	$M_1^*$	0,36	-0,22	50,7	0,26	71,21	H
	$M_2$	0,37 (f)	-0,26 (f)	36,2	0,90 (f)	12,68	G
	$Q$	0,35	0,69		0,50	16,11	FH

$\delta$  označava izomerni pomak (relativno u odnosu na  $\alpha\text{-Fe}$ ),  $\Delta E_q$  je kvadrupolno razdvajanje,  $\langle B_{\text{hf}} \rangle$  označava srednju vrijednost hiperfinog magnetskog polja,  $\Gamma$  označava širinu spektralnih linija. Oznaka  $M$  je za sekstet, a  $Q$  za kvadrupolni dublet. Oznaka (f) znači da je parameter fiksiran u programu za utočnjavanje. Greške mjerenja:  $\delta = \pm 0,01 \text{ mm s}^{-1}$ ,  $\Delta E_q = \pm 0,01 \text{ mm s}^{-1}$ ,  $B_{\text{hf}} = \pm 0,2 \text{ T}$

Napomena: Mössbauerovi spektri su utočnjavani korištenjem raspodjele  $B_{\text{hf}}$  (\*)

Tablica 22-nastavak

Uzorak	Spektralna linija	$\delta / \text{mm s}^{-1}$	$\Delta$ or $E_q / \text{mm s}^{-1}$	$\langle B_{\text{hf}} \rangle / \text{T}$	$\Gamma / \text{mm s}^{-1}$	Površina / %	Sastav
M12	$M_1^*$	0,37	-0,21	50,7	0,26	72,42	H
	$M_2$	0,37 (f)	-0,26 (f)	36,8 (f)	1,06 (f)	15,62	G
	$Q$	0,37	0,63		0,55	11,96	FH
M13	$Q_1$	0,38	0,60		0,32	41,98	A
	$Q_2$	0,38	0,95		0,46	58,02	A
M14	$M^*$	0,37	-0,21	51,3	0,24	19,46	H
	$Q_1$	0,38	0,59		0,33	34,35	A
	$Q_2$	0,37	0,96		0,46	46,19	A
M15	$M^*$	0,37	-0,21	51,4	0,22	39,47	H
	$Q_1$	0,38	0,60		0,36	30,23	A
	$Q_2$	0,38	0,99		0,43	30,30	A
M16	$M^*$	0,37	-0,22	51,5	0,24	72,36	H
	$Q_1$	0,37	0,61		0,30	11,54	A
	$Q_2$	0,36	0,94		0,48	16,10	A

Napomena: Mössbauerovi spektri su utočnjavani korištenjem raspodjele  $B_{\text{hf}}$  (\*)

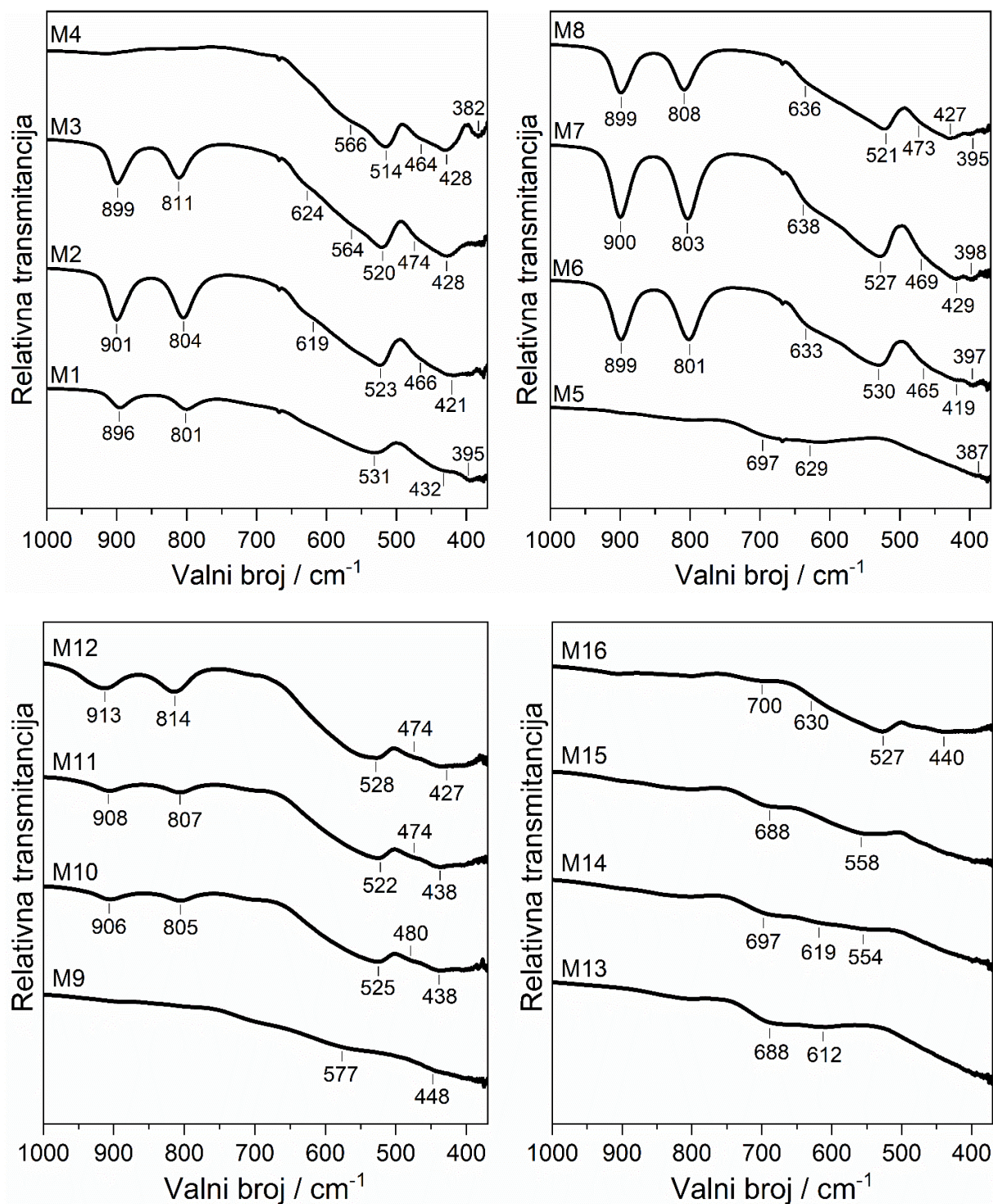
Rezultati FT-IR spektroskopije prikazani su na slici 27. Snimljeni infracrveni spektri se jako dobro slažu s XRD i Mössbauerovom analizom.

Infracrveni spektri uzoraka M1-M3 pokazuju prisutnost getita i hematita, a spektar M4 pokazuje samo prisutnost hematita. Dvije intenzivne vrpce tipične za getit na  $801\text{-}811\text{ cm}^{-1}$  te  $896\text{-}899\text{ cm}^{-1}$  su pripisane vibracijama svijanja Fe-O-H ( $\delta_{\text{OH}}$  i  $\sigma_{\text{OH}}$ ).<sup>254</sup> FT-IR spektar uzorka M4 (hematit) karakteriziran je s tri IR vrpce ( $514$ ,  $428$  te  $382\text{ cm}^{-1}$ ) te dva ramena na  $566$  i  $464\text{ cm}^{-1}$ . Infracrveni spektar hematita osjetljiv je na kristalnost, veličinu i oblik čestica te agregaciju čestica.<sup>229</sup> Wang i suradnici su proučili proširenje IR vrpce zbog smanjenja kristalita u hematitu.

Nadalje, FT-IR spektar uzorka M5 karakteriziran je jako širokim vrpčama na  $697$  i  $629\text{ cm}^{-1}$ , što se može pripisati slabo kristalnom akaganeitu. Općenito, IR spektar akaganeita sastoji se od intenzivne vrpce na  $840\text{ cm}^{-1}$ , dva ramena na  $697$  i  $635\text{ cm}^{-1}$  te intenzivne vrpce na  $387\text{ cm}^{-1}$  s ramenom na  $485\text{ cm}^{-1}$ .<sup>255</sup> Weckler i Lutz<sup>256</sup> su pripisali IR vibracije na  $847$  i  $820\text{ cm}^{-1}$  te  $697$  i  $644\text{ cm}^{-1}$  postojećim O-H...Cl vodikovim vezama koje se nalaze unutar strukturnih tunela akaganeita. Kod akaganeita se kloridni ioni nalaze u strukturnim tunelima te stabiliziraju strukturu ovog spoja. Iz tih se razloga kloridni ioni ne mogu isprati iz akaganeita redestiliranom vodom uz korištenje ultracentrifuge. Međutim, s porastom pH (tablica 14) dolazi do kompeticije između  $\text{OH}^-$  i  $\text{Cl}^-$  iona te se događa otapanje akaganeita i rast hematita. Male količine hematita u uzorku M5 nisu se mogle detektirati u FT-IR spektru. S druge strane, vrpce hematita i getita u uzorcima M6 i M8 dobro su vidljive.

Široke vrpce u FT-IR spektru uzorka M9 tipične su za amorfne uzorke. Vrlo široke vrpce malog intenziteta na  $577$  i  $448\text{ cm}^{-1}$  mogu se pripisati malim količinama hematita u uzorku. Uzorci M10 i M12 pokazuju IR vrpce tipične za getit i hematit.

Spektar uzorka M13 sa širokim vrpčama na  $688$  i  $612\text{ cm}^{-1}$  može se pripisati akaganeitu. Uzorci M14-M16 su u skladu s XRD i Mössbauerovim mjerenjima jer FT-IR spektri pokazuju prisutnost akaganeita te hematita.



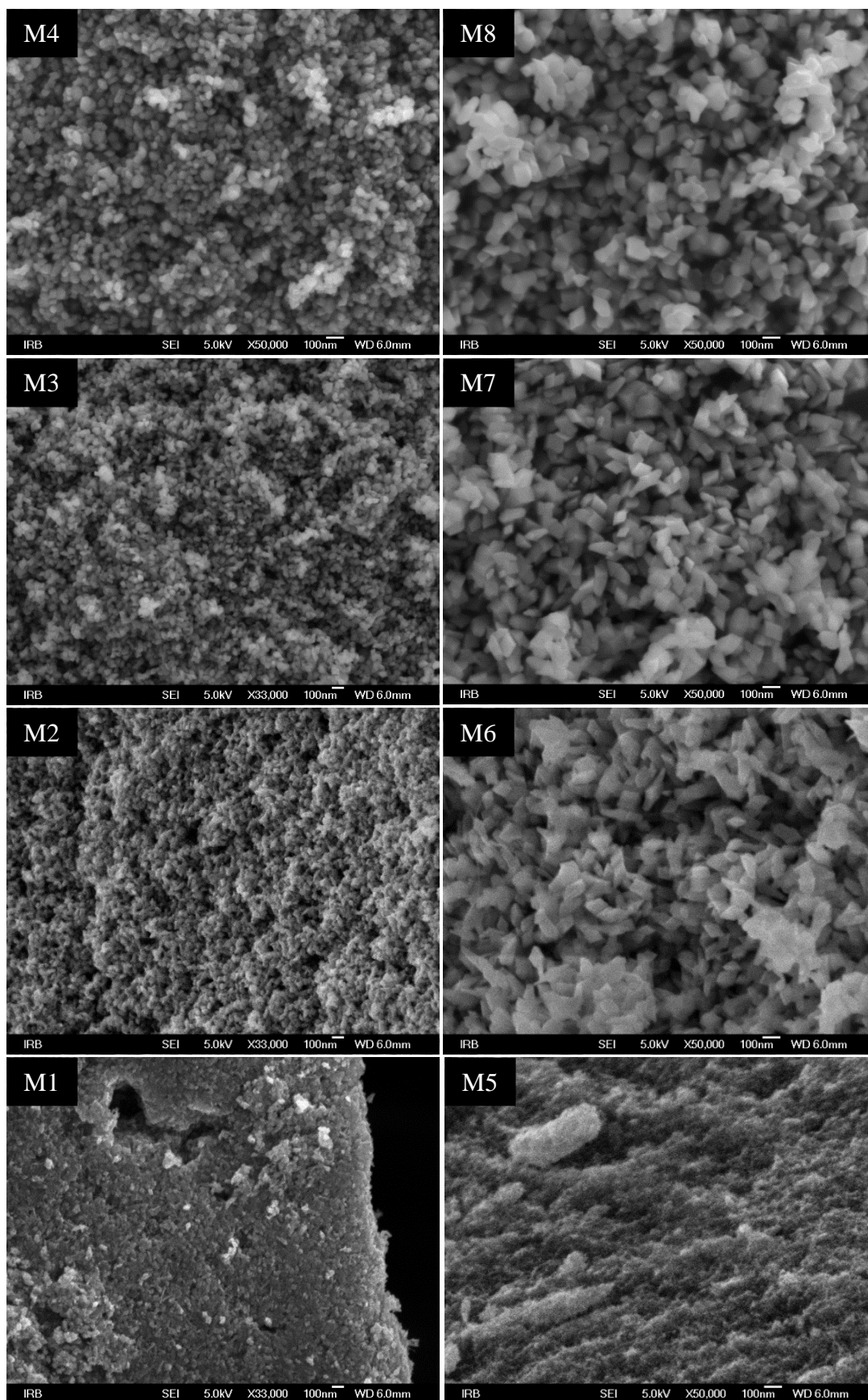
Slika 27. Infracrveni spektri svih sintetiziranih uzoraka

Čestice prisutne u sintetiziranim uzorcima snimljene su FE-SEM elektronskom mikroskopijom i prikazane su na slikama 28 i 29. Slika elektronskog mikroskopa uzorka M1 prikazuje sitne nanočestice veličine 35-50 nm koje se nalaze u amorfnoj matrici. Sukladno rezultatima prijašnjih karakterizacija, riječ je o česticama hematita i getita, dok se amorfna matrica može pripisati dvolinijskom ferihidritu. Amorfna matrica se više ne vidi kod uzoraka dobivenim duljim sintezama od 4 do 24 h (uzorci M2-M4). Unutar serije M1-M4 uočava se povećanje dimenzija čestica.

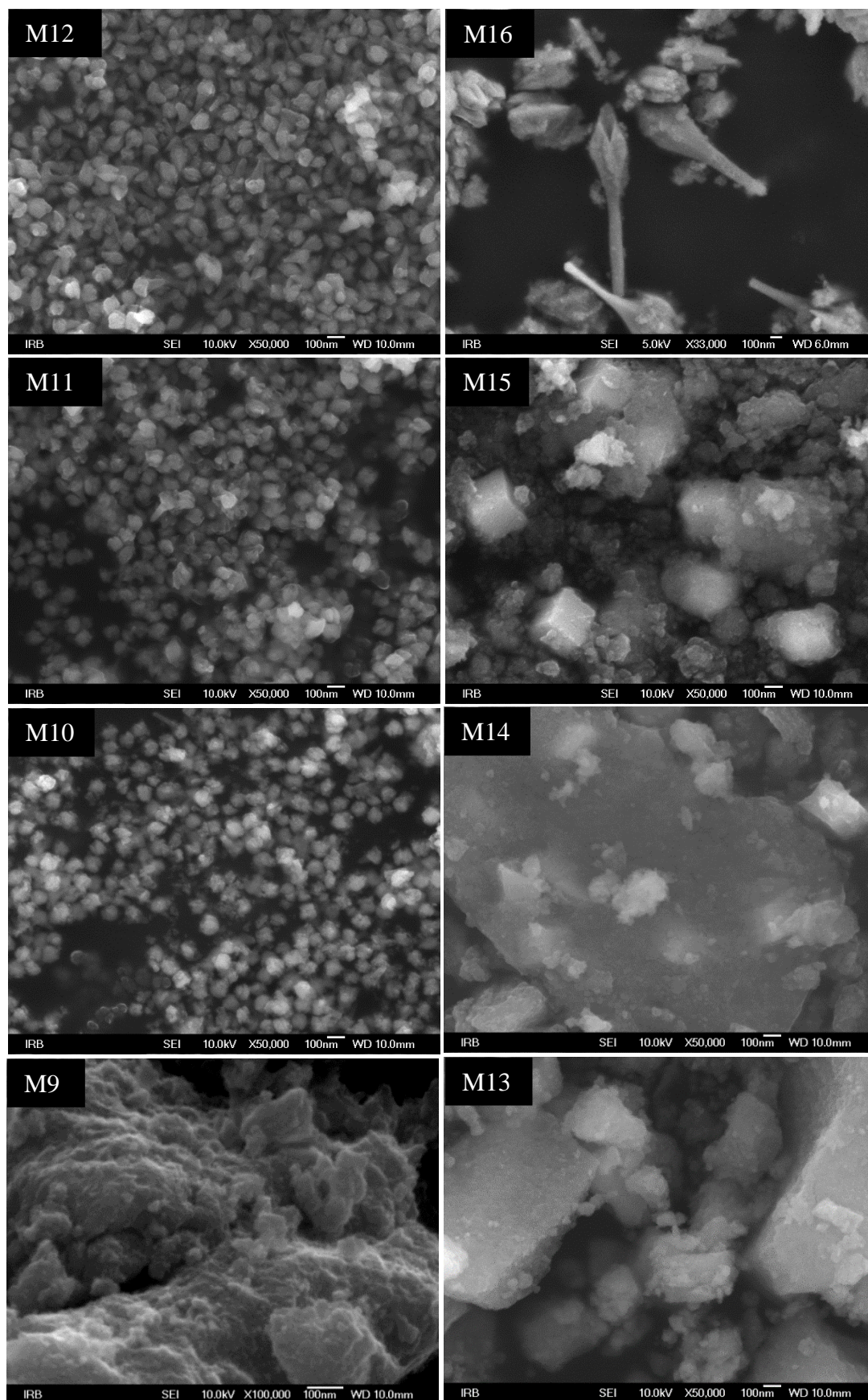
Uzorci M6-M8 pokazuju prisutnost pseudosfernih čestica/romboedara te izduljenih čestica veličine do stotinjak nanometara (hematit i getit). Na slikama je također vidljiva i agregacija tih sitnih čestica u veće nakupine.

Slika dobivena uređajem FE-SEM uzorka M9 (slika 29) ne pokazuje nikakve pravilne morfologije i vidljivo je da je uzorak kompletno amorfan. U uzorku su prisutne i čestice hematita, ali su jako sitne, zbog čega je i hiperfino magnetsko polje snižene vrijednosti (50,0 T, vidi tablicu 22). Dobro kristalne čestice hematita pokazuju nešto veće vrijednosti hiperfinog magnetskog polja (51,8 T).<sup>210</sup> Unutar serije M9-M12 prisutno je povećanje dimenzija čestica do ~ 100 nm. U uzorku M12 zapažene su čestice specifične morfologije koja se sastoji od nepravilne nanosfere na koju se nadovezuje nanokonusus. Na temelju prikazanih karakterizacija teško je tvrditi da jedna faza, primjerice hematit, odgovara nanokonususu, a druga faza (getit) nanosferi. Potrebne su dodatne karakterizacije da bi se takva pretpostavka dokazala, no moguće je da svaka pojedina čestica sadrži izmiješane faze. Budući da ovakve čestice nisu nastale u referentnom uzorku M4, ovaj utjecaj na morfologiju može se pripisati utjecaju iona kroma(III).

Veliki agregati vrlo finih čestica akaganeita prisutni su u uzorku M13, dok uzorci M14 i M15 sadrže i agregate čestica nepravilnih oblika. Uzorak M15 sadrži kockaste morfologije, koje odgovaraju hematitu,<sup>8,257,258</sup> što je u skladu s XRD rezultatima. No, FE-SEM slike uzorka M16 prikazuju čestice dobro definiranog oblika, a riječ je o hematitu čije su čestice oblika tikvice. Riječ je o česticama hibridne morfologije koje se sastoje od dva dijela, elipsoidnog dijela te štapićastog dijela. Ove izduljene čestice podložne su lomu. Zbog toga se ponekad u uzorku mogu naći zasebni elipsoidni i štapićasti dijelovi ako se čestice prepolove. Uglavnom se nalaze posve spojeni, formirajući opisanu hibridnu morfologiju (slike 30 i 31). Budući da je referentni uzorak M8 imao romboedarske čestice, a uzorak M16 hibridne čestice koje se sastoje od elipsoidnog i štapićastog dijela, ovaj se utjecaj na morfologiju također može pripisati ionima kroma(III).

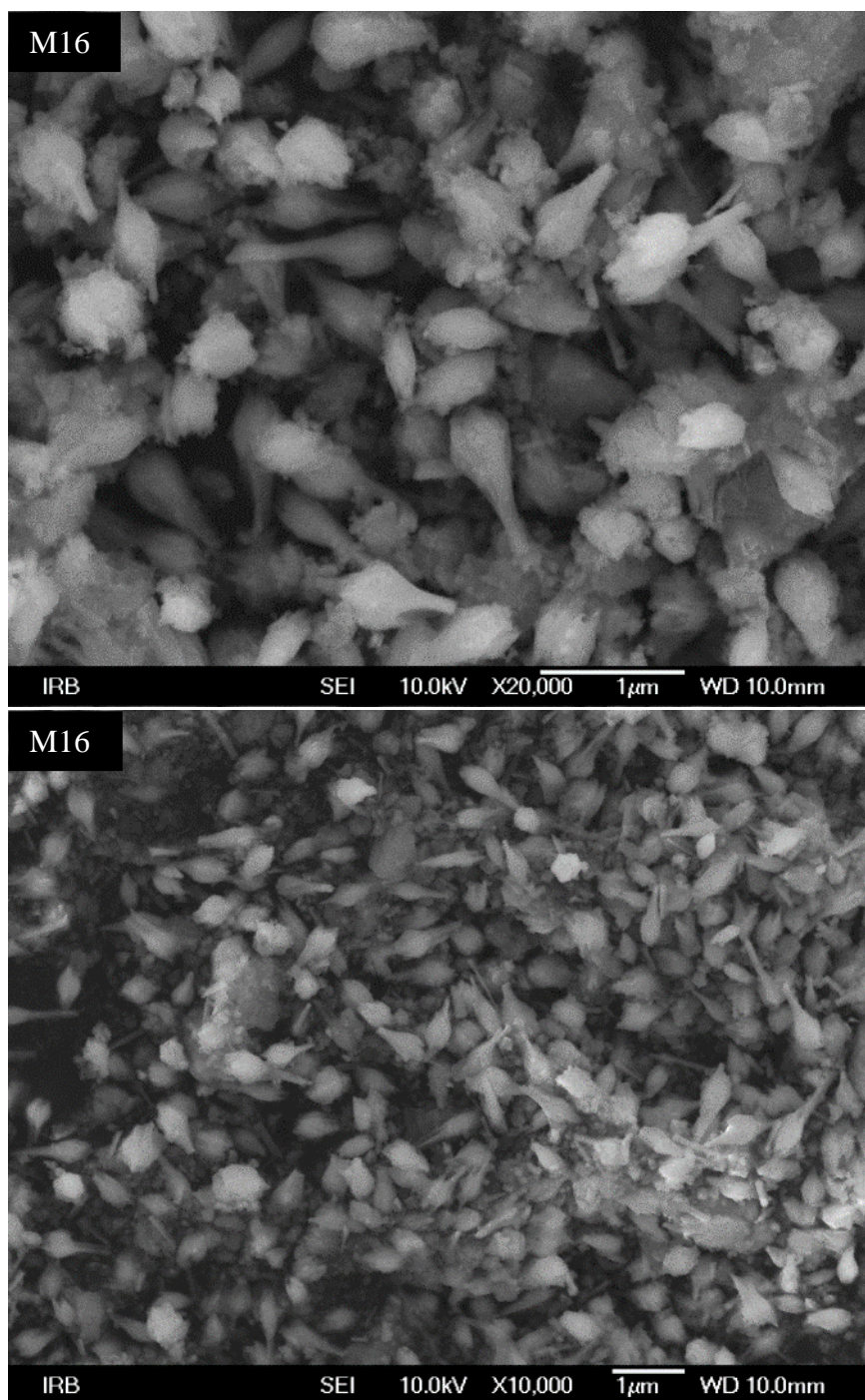


Slika 28. Slike uzoraka M1-M8 dobivene uređajem FE-SEM

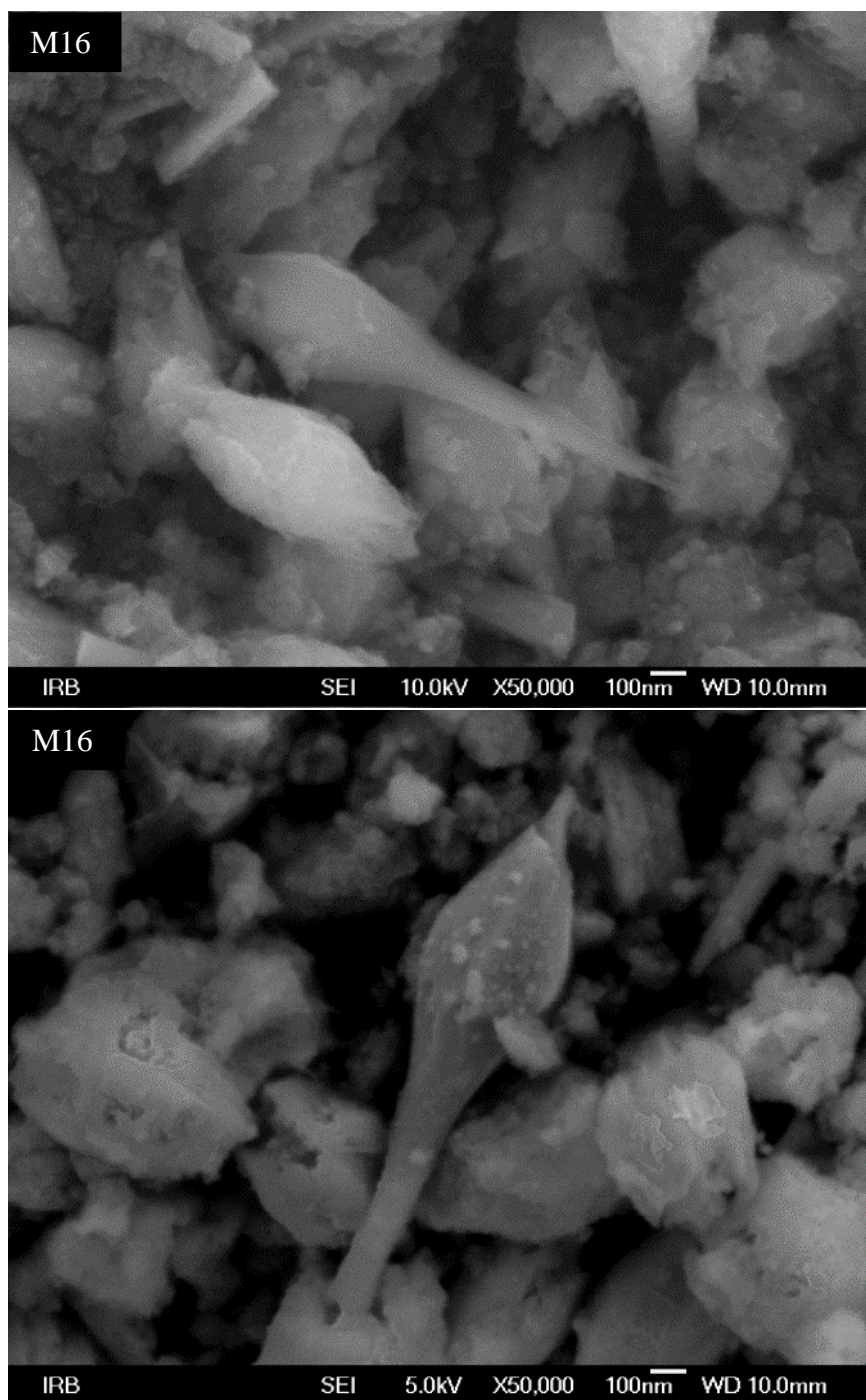


Slika 29. Slike uzoraka M9-M16 dobivene uređajem FE-SEM



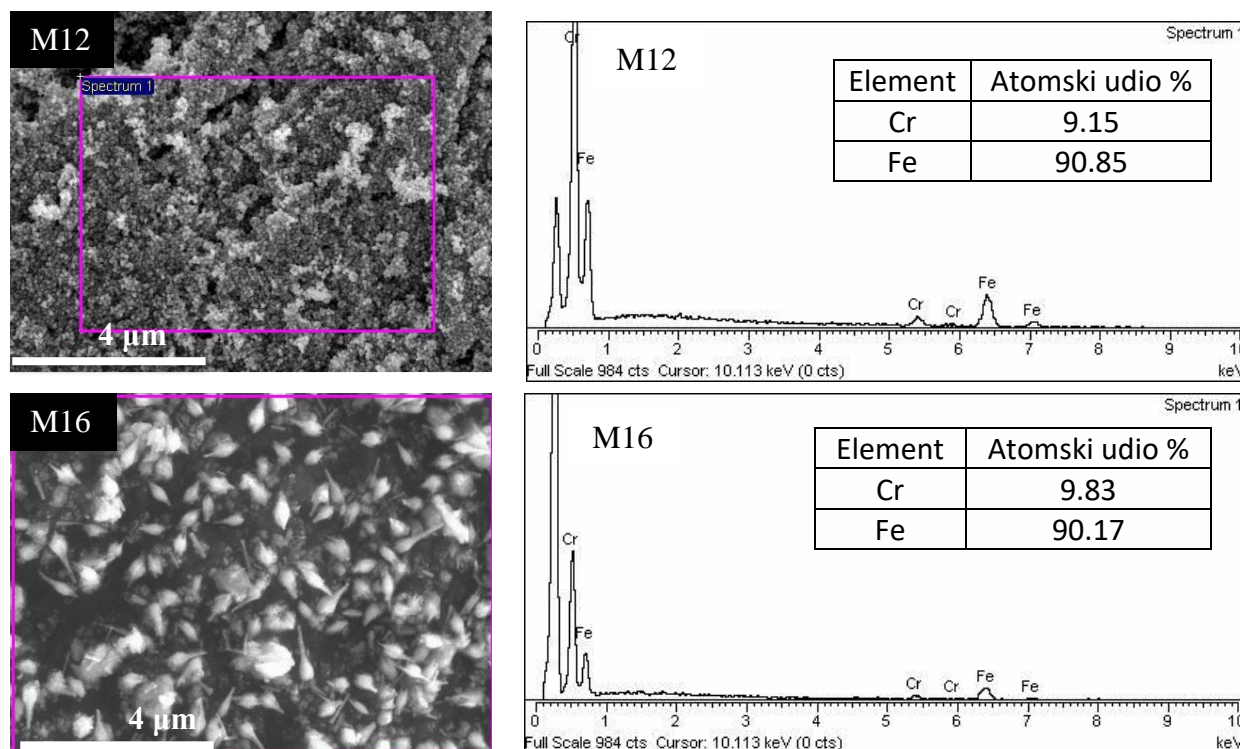


Slika 30. Slike uzorka M16 dobivene uređajem FE-SEM pri povećanjima  $\times 10\,000$  te  $\times 20\,000$



Slika 31. Slike uzorka M16 dobivene uređajem FE-SEM pri povećanju od  $\times 50\,000$  na kojima se jasno vidi da se struktura čestica sastoji od elipsoidnog te štapićastog dijela

Urotropin korišten u sintezama ima dvije uloge u cjelokupnom istraživanju. On podliježe homogenoj hidrolizi te stoga nastaju male uniformne čestice željezovih oksihidroksida i oksida. Druga uloga mu je podizanje pH vrijednosti tako da ioni  $\text{Cr}^{3+}$  počnu hidrolizirati i formirati čvrste otopine sa željezovim oksidima. Poznato je da su radijusi  $\text{Fe}^{3+}$  (64,5 pm) i  $\text{Cr}^{3+}$  (61,5 pm) dovoljno slični i da je to razlog formiranja čvrstih otopina, a osim toga riječ je o kationima istog naboja.<sup>195</sup> Iz tog su razloga snimljeni EDS spektri uzoraka pripremljenih uz prisutnost iona kroma(III) (M9-M16). Cilj elementne analize bio je pokazati i potvrditi prisutnost kroma jer bi se on trebao nalaziti u uzorcima uzevši u obzir da je konačni pH otopina bio veći od 4. Budući da u difraktogramima uzoraka nisu vidljive difrakcijske linije grimaldita, jedina moguća opcija je da se ioni kroma(III) ugrade u željezove oksida. Stoga su EDS spektri ujedno i dokaz dopiranja, a to je bio i krajnji cilj ovog istraživanja. Spektri su snimljeni tri puta za svaki uzorak na različitim mjestima i zaključeno je da svi uzorci imaju atomski udio kroma 8,77-9,73 % u svom sastavu. Prosječni sadržaj kroma u uzorcima (u odnosu na željezo) iznosio je 9,73 % za uzorak M9, 8,88 % za uzorak M10, 8,77 % za uzorak M11, 9,06% za uzorak M12, 9,60 % za uzorak M13, 9,42 % za M14, 9,50 za M15 i 9,54 % za M16. Ovi rezultati upućuju da je većina kationa kroma(III) korištenih u sintezi hidrolizirala te napravila čvrste otopine sa željezovim oksidima. To ne isključuje mogućnost da je jedan dio iona  $\text{Cr}^{3+}$  zaostao u matičnici na kraju sinteze. Spektri uzoraka M12 i M16 dobiveni tehnikom EDS prikazani su na slici 32. Druga uloga tehnike EDS je provjeriti prisutnost kloridnih iona u uzorcima. Ranije je spomenuto kako se mali udio kloridnih iona ne može isprati iz uzoraka zato što se nalaze u strukturnim tunelima akaganeita. Samo uzorci koji sadržavaju akaganeit trebaju pokazati klor u elementnoj analizi, a getit i hematit ne bi smjeli pokazati prisutnost klora. Stoga se tehnikom EDS može potvrditi prisutnost akaganeita u uzorcima, ali za to trebaju biti ispunjena dva uvjeta. Prvo, nužno je da postoji dovoljna količina akaganeita kako bi se klor mogao detektirati. Stoga se mala količina akaganeita, odnosno klora, ne može se potvrditi tehnikom EDS. Dodatni problem je što je klor laki element te ga je teže detektirati tehnikom EDS u odnosu na teže elemente kao što su prijelazni metali. Drugi uvjet je da svi uzorci budu jako dobro isprani tako da u uzorku bude prisutan isključivo klor prisutan u strukturnim tunelima, koji se ne može isprati. Time su ispunjeni uvjeti za dokazivanje akaganeita u uzorku tehnikom EDS. Analizom uzoraka M9-M16 tehnikom EDS ustanovljeno je kako je klor prisutan samo u uzorcima M13-M16 što je u skladu s rezultatima dobivenim drugim instrumentalnim tehnikama.



Slika 32. S desne su strane prikazani EDS spektri uzoraka M12 i M16, a pripadajuća područja snimanja prikazana su s lijeve strane na FE-SEM slikama

U sklopu istraživanja testirana je fotokatalitička aktivnost uzoraka M4, M8, M12, M16 dobivenih nakon 24 h sinteze (slike 33-35). Od tih su uzoraka dva referentna uzorka (M4, M8), dok su druga dva uzorka (M12, M16) nastala uz prisutnost iona kroma(III) (slika 33). Fotokatalitička se aktivnost uzoraka može testirati bez obzira što su uzorci M8, M12 i M16 kompozitnog sastava.

Uzorci M8 i M12 sadrže u svom sastavu hematit i getit, dok uzorak M16 sadrži hematit i akaganeit. Od uzoraka M4, M8, M12, M16 jedino je uzorak M4 čisti hematit. To ukratko znači da se izmjerena fotokatalitička aktivnost može pripisati jednoj fazi samo kod uzorka M4, dok je kod ostalih uzoraka izmjerena fotokatalitička aktivnost rezultat doprinosa dviju ili više faza. Getit i akaganeit imaju relativno slabiju fotokatalitičku aktivnost<sup>259,260</sup> u odnosu na hematit. U radu Krehule i suradnika<sup>260</sup> je hematit, koji ima praktički istu morfologiju kao i getit, pokazao bolju fotokatalitičku aktivnost od getita. Prema tome bi uzorak M4, koji ujedno ima i najsitnije čestice, trebao biti fotokatalitički najaktivniji. No, rezultati su ipak pokazali drugačije.

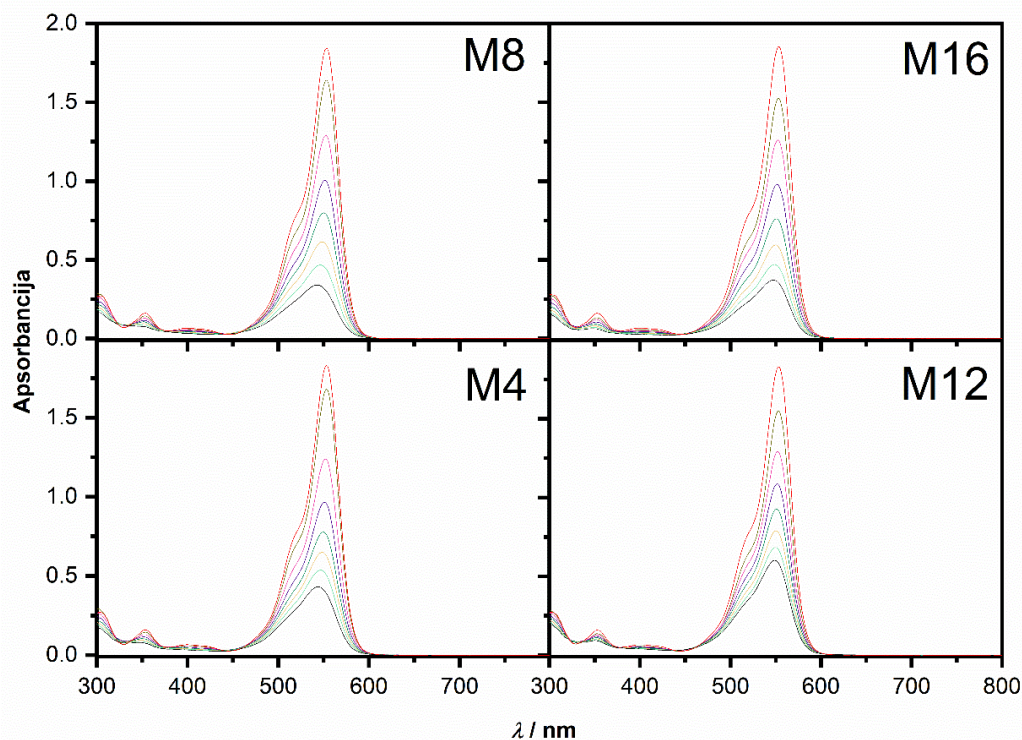
Prema slikama 34 i 35 fotokatalitička aktivnost sintetiziranih uzoraka pada u nizu: M8>M16>M4>M12. Mjerenja su rađena samo jednom te zato u ovim rezultatima nije dostupna informacija o pogreški mjerenja. Može se zaključiti kako su uzorci M4, M8 i M16 poprilično

sličnih fotokatalitičkih aktivnosti te da su razlike gotovo zanemarive, pogotovo kada se uspoređuju uzorci M4 i M16.

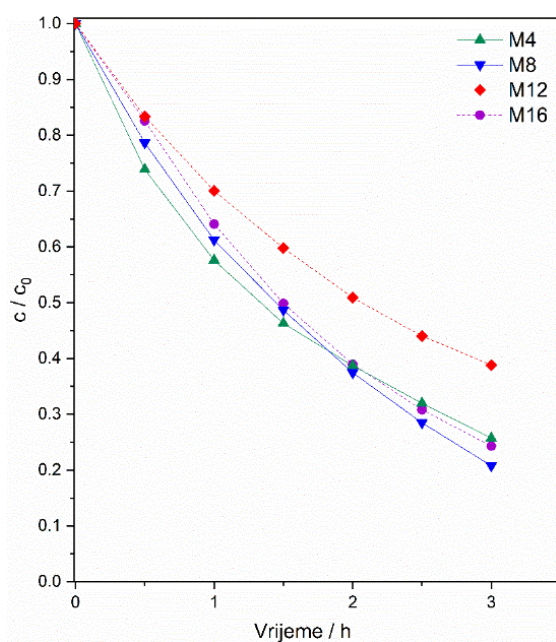
Uzorak M12 pokazao se najlošijim u fotokatalizi, a on je i jedini uzorak koji u svom sastavu sadrži ferihidrit. Ferihidrit je uočljiv iz kvadrupolnog dubleta na slici 26, a prema tablici 22 sadržaj ferihidrita iznosi 11,96 %. Uzorak M4, koji se sastoji od čistog hematita, pokazao je lošiju fotokatalitičku aktivnost u odnosu na kompozite M8 i M16. Moguće je da to nastaje zbog agregiranja sitnih čestica u veće agregate smanjene površine te zbog nakupljanja uzorka na stijenkama reaktora i magnetu koji se nalazi na dnu reaktora.

Na slikama 34 i 35 vidi se kako je uzorak M4 ipak pokazao najbolju fotokatalitičku aktivnost nakon 1,5 h osvjetljavanja reakcijske smjese s otopinom RhB. Budući da se fotokatalitička aktivnost mijenja ovisno o vremenu jako je bitno raditi ispitivanje fotokatalize tijekom duljeg vremena. Sukladno tome, pokazalo se da je M4 najbolji fotokatalizator u 1,5 h fotokatalize kao što bi i bilo za predvidjeti, no nakon 3 h ispitivanja fotokatalitička aktivnost mu je pala te da je manja od aktivnosti uzoraka M8 i M16. Iz toga se može zaključiti kako je u uzorcima dobivenim sintezama kod manje koncentracije kationa prisutno više faza koje su fotokatalitički slabije aktivne te da je ukupna fotokatalitička aktivnost zato najslabija za uzorak M12.

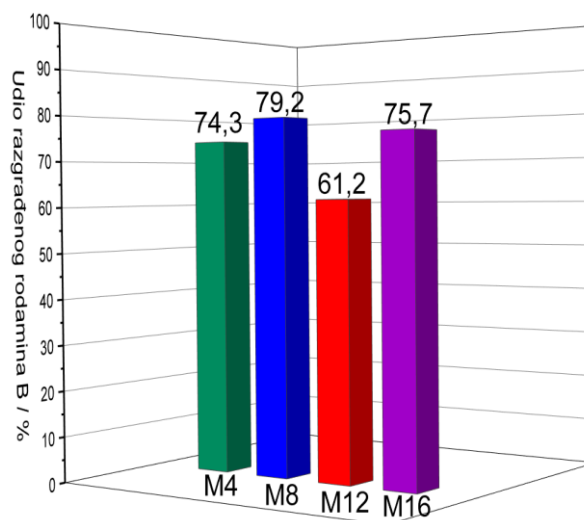
Uzorak M16 također sadrži ione kroma(III) u svom sastavu, no on se u fotokatalizi ipak pokazao mnogo boljim, a riječ je o uzorku koji sadržava veći udio hematita i manji udio akaganeita u svom sastavu. U tom slučaju može se tvrditi da ioni kroma(III) nisu pogoršali fotokatalitička svojstva. Prema tome, može se zaključiti kako utjecaj iona kroma(III) na fotokatalitičku aktivnost može biti dobar ili loš, ovisno o koncentraciji kationa i pH.



Slika 33. Spektri otopina RhB tijekom ispitivanja fotokatalitičke aktivnosti uzoraka M4, M8, M12 i M16 snimljeni na UV-Vis-NIR spektrometru



Slika 34. Ovisnost koncentracije RhB o vremenu osvjetljavanja tijekom ispitivanja fotokatalitičke aktivnosti uzoraka M4, M8, M12 i M16



Slika 35. Prikaz udjela RhB razgrađenog nakon 3 h fotokatalize

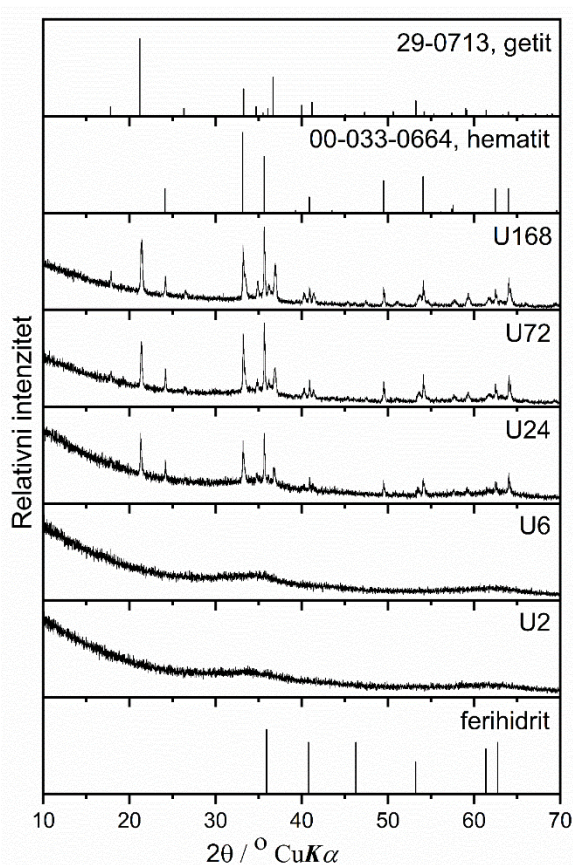
### 4.3. Priprava kompozita željezovih oksida dendritnih struktura

U ovom poglavlju doktorske disertacije je pokazano da se ubrzanom hidrolizom otopine koja sadrži ione  $\text{Fe}^{3+}$  i  $\text{Cr}^{3+}$  te urotropin uz pogodne reakcijske uvjete mogu dobiti dendritne strukture veličine 3-5  $\mu\text{m}$ . Dendriti nastaju samoudruživanjem sitnijih agregata, pri čemu je ključno da ne rastu sve kristalne plohe jednakom brzinom.<sup>261</sup> Nužan uvjet za nastanak dendrita željezovih oksida je spora kinetika u kojoj se  $\text{Fe}^{3+}$  ioni polako oslobađaju. Osim toga važno je da tijekom nastanka dendrita koncentracija  $\text{Fe}^{3+}$  u otopini bude relativno niska. Zbog toga je u radovima<sup>90,91</sup> hematit morfologije dendrita dobiven pomoću cijanidnih kompleksa koji su po svojoj prirodi vrlo stabilni.

U ovom je istraživanju proučena kinetika nastanka dendrita željezovih oksida u prisutnosti iona  $\text{Cr}^{3+}$ . Zato je napravljena serija ubrzanih hidroliza koje imaju identičan početni sastav reakcijske smjese, a koje se razlikuju po vremenu ubrzane hidrolize (tablica 15). Kinetičko je ispitivanje provedeno sintezama koje su trajale 2 h, 6 h, 24 h, 72 h te 168 h. Ustanovljeno je da u početku nastaje amorfnu fazu Cr(III)-Fe(III) oksihidroksida koja je strukturno slična ferihidritu. Za ferihidrit je uobičajeno da se vrlo brzo transformira u stabilnije faze tijekom hidrotermalne sinteze, no amorfnu fazu Cr(III)-Fe(III) oksihidroksida je vrlo stabilna i sporo se transformira. Uzrok spore transformacije amorfne faze Cr(III)-Fe(III) oksihidroksida može se pripisati kombiniranom utjecaju iona kroma(III) i urotropina. Amorfnu fazu Cr(III)-Fe(III) oksihidroksida je prisutna u uzorku nastalom čak i nakon 168 h sinteze, što ne bi bio slučaj da ova faza nije tako jako stabilna. Pretpostavljeno je da se zbog tog razloga amorfnu fazu sporo otapala te sporo otpuštala katione  $\text{Fe}^{3+}$  i  $\text{Cr}^{3+}$  u otopinu. Upravo to je bio ključan korak koji je rezultirao nastankom dendrita između 6 i 24 h sinteze. Zapaženo je da raste udio dendrita u uzorku dok se amorfnu fazu Cr(III)-Fe(III) oksihidroksida polako otapa. Dendriti se sastoje od getita i hematita, koje su stabilnije kristalne faze željezovih oksida. Prema ovom istraživanju amorfnu fazu Cr(III)-Fe(III) oksihidroksida gubi značajan udio  $\text{Fe}^{3+}$  te zbog toga u njoj nakon duljeg vremena sinteze (U24-U168) zaostaje veći udio kroma(III).

Iz difraktograma (slika 36) se vidi da u uzorcima U2 i U6 nema kristalnih faza. Dvije široke difrakcijske linije oko 35 i 65  $^{\circ}2\theta$  poklapaju se s linijama koje su karakteristične za dvolinijski ferihidrit. Maksimumi u difraktogramu uzoraka U2 i U6 pokazuju slabo poklapanje s difraktogramom grimaldita iz baze ICDD PDF te je zato isključena mogućnost da se on nalazi u uzorku. Budući da ova faza sadrži oko 50 % kroma(III), ne može se tvrditi da je to ferihidrit, već je riječ o čvrstoj otopini ferihidrita s kromom, odnosno o amorfnoj fazi Cr(III)-Fe(III)

oksihidroksida. Tek nakon 24 h sinteze uočljive su kristalne faze čije se linije poklapaju s linijama getita (ICDD PDF 29-0713) i hematita (ICDD PDF 00-033-0664). Difrakcijske linije uzoraka U72 i U168 nisu jako uske i nisu velikog intenziteta. Uz to, s obzirom na odnos intenziteta difrakcijskih linija te šuma bazne linije, može se zaključiti kako su getit i hematit u ovim uzorcima slabo kristalni. Prema difraktogramima uzoraka U24-U168 vidljivo je da je u uzorcima prisutna i amorfna komponenta.

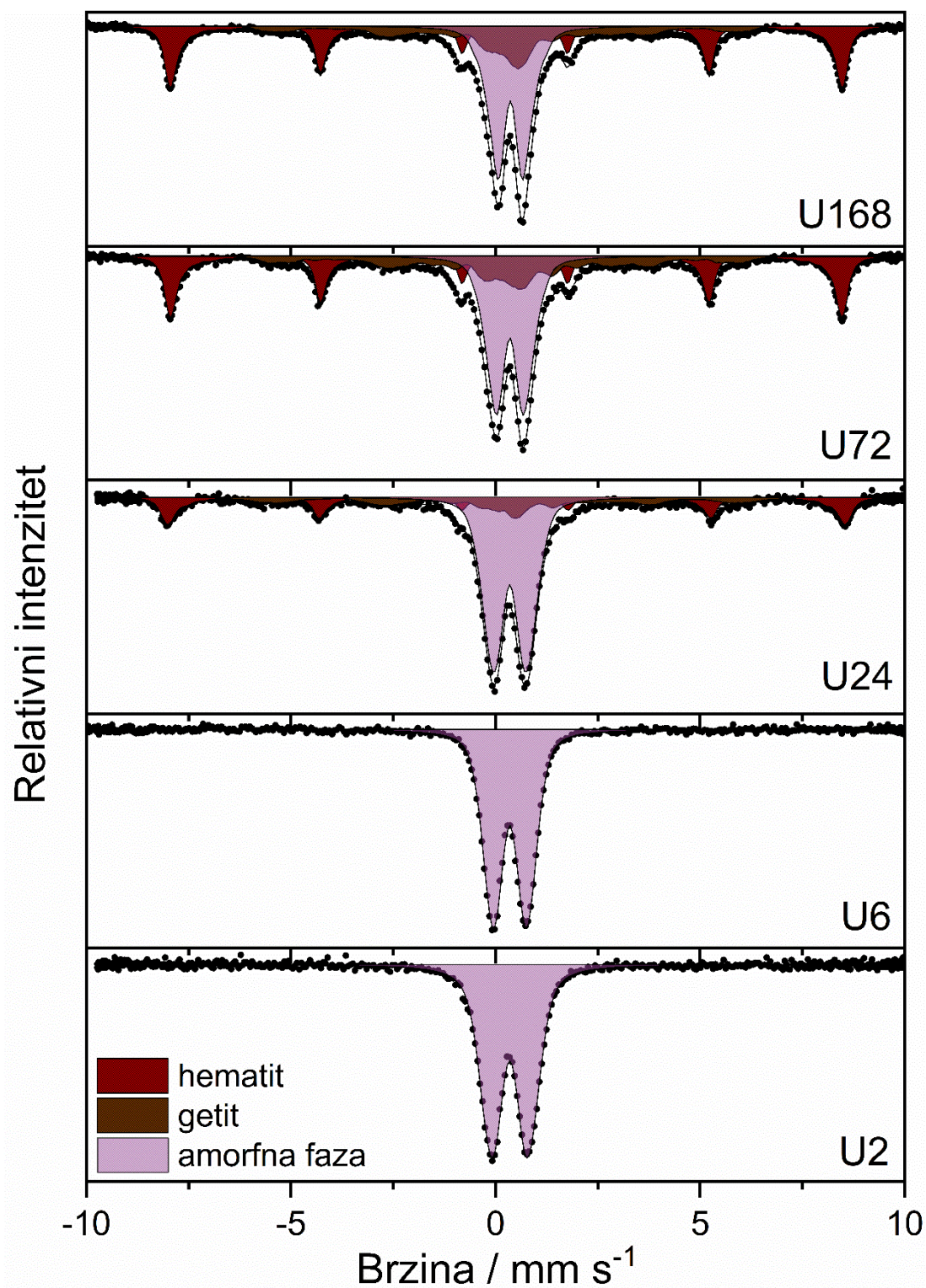


Slika 36. Difraktogrami sintetiziranih uzoraka U2-U168

Iz snimljenih Mössbauerovih spektara (slika 37) izračunati su parametri (tablica 23) iz kojih se puno toga može zaključiti o uzorcima. Udjeli getita i hematita rastu s duljim vremenom hidrotermalne sinteze i otprilike su podjednaki u uzorku U24, dok hematit prevladava u uzorcima U72 i U168. Udio hematita raste s duljim vremenom sinteze prema nizu 19,04 % (U24) < 30,63 % (U72) < 32,69 % (U168), dok udio getita raste prema nizu 19,35 % (U24) < ~ 26,20 % (U72, U168). Udjeli hematita i getita najviše su se promijenili između 6 i 24 h sinteze kroz nagli skok od gotovo 20 %. Prema izmjerenim spektrima, vrijednost hiperfinog polja i širina linije hematita padaju s duljim vremenom sinteze. Hiperfino magnetsko polje hematita pada prema nizu 50,6 T (U24) > 50,2 T (U72) > 50,1 T (U168), dok se širina linije smanjuje



prema nizu  $0,30 \text{ mm s}^{-1}$  (U24)  $> 0,27 \text{ mm s}^{-1}$  (U72, U168). Getit se u spektrima manifestira kao kolapsirajući sekstet s raspodjelom hiperfinog polja od 0 do 40 T. Prosječno hiperfino magnetsko polje getita smanjuje se s vremenom sinteze prema nizu  $22,0 \text{ T}$  (U24)  $> 18,3 \text{ T}$  (U72)  $> 16,3 \text{ T}$  (U168). Superpozicija kvadrupolnog dubleta i kolapsirajućeg seksteta getita odgovorna je za asimetrične vrhove dubleta u Mössbauerovim spektrima. Kvadrupolni dublet pripisuje se amorfnoj fazi Cr(III)-Fe(III) oksihidroksida, koja se u difraktogramu manifestira kroz dva amorfna haloa. Udio ove amorfne faze pada tijekom sinteze da bi na njen račun rasli hematit i getit. Udio amorfne faze pada prema slijedu  $100 \%$  (U2, U6)  $> 61,61 \%$  (U24)  $> 43,14 \%$  (U72)  $> 41,14 \%$  (U168). Najveće smanjenje udjela amorfne faze događa se između 6 i 24 h, sukladno s porastom udjela getita i hematita u produktu. Smanjenje udjela amorfne faze zanemarivo je nakon 72 h sinteze jer je nakon 7 dana sinteze (U168) smanjenje bilo samo 2 %. Kvadrupolno razdvajanje amorfne faze Cr(III)-Fe(III) oksihidroksida najveće je na početku sinteze te iznosi  $0,93 \text{ mm s}^{-1}$  (U2), nakon čega pada s vremenom autoklaviranja slijedom  $0,93 \text{ mm s}^{-1}$  (U2)  $> \sim 0,85 \text{ mm s}^{-1}$  (U6, U24)  $> 0,78 \text{ mm s}^{-1}$  (U72)  $> 0,75 \text{ mm s}^{-1}$  (U168). Širina linije amorfne faze smanjuje se s vremenom trajanja sinteze. U početku iznosi  $0,32 \text{ mm s}^{-1}$  (U2), a potom pada na  $0,26 \text{ mm s}^{-1}$  (U6). Vrijednost širine linije fiksirana je za ostale uzorke na  $0,25 \text{ mm s}^{-1}$ .



Slika 37. <sup>57</sup>Fe Mössbauerovi spektri uzoraka U2-U168 snimljeni pri 295 K

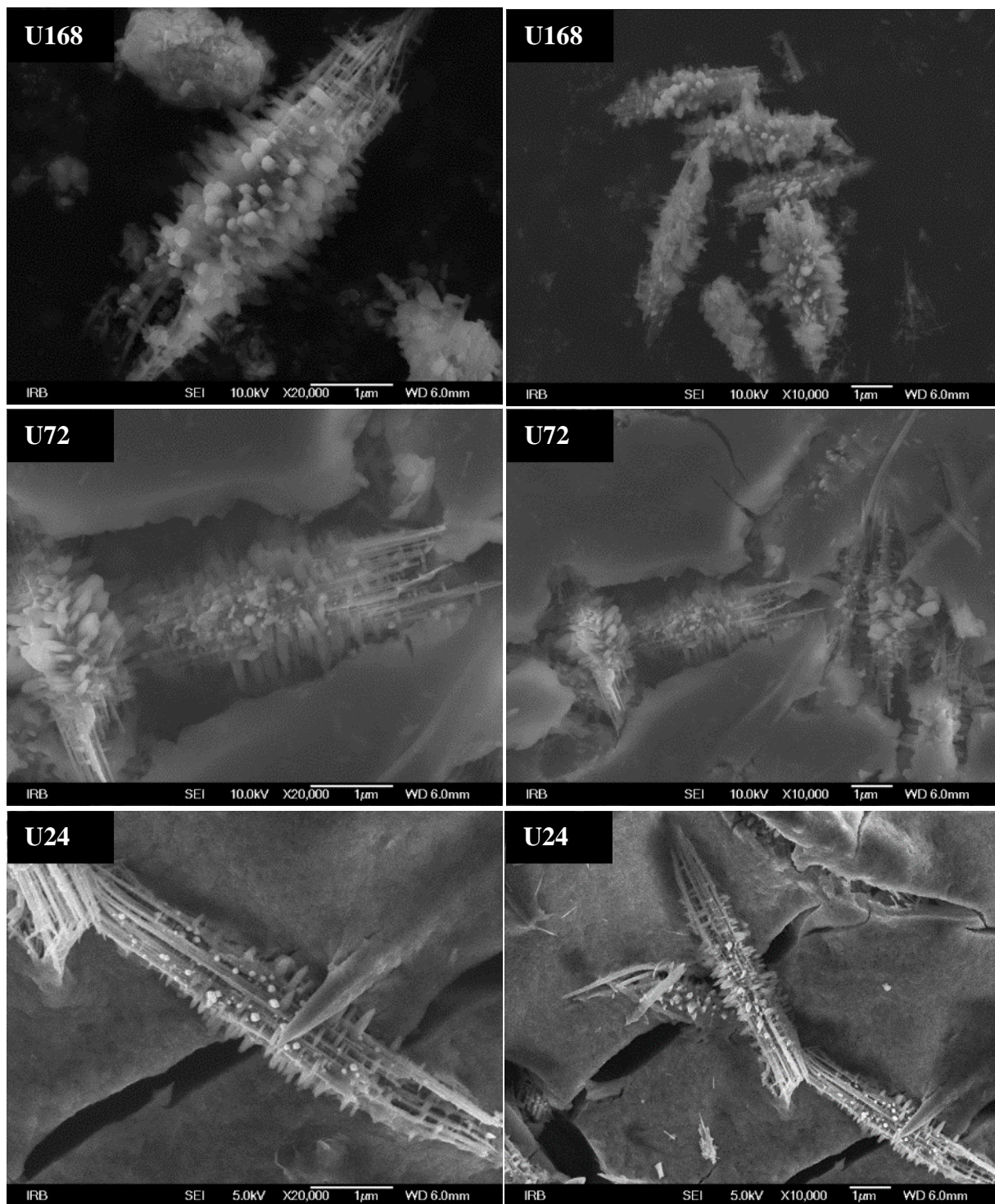
Tablica 23. Mössbauerovi parametri uzoraka U2-U168 određeni iz  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauerovih spektara snimljenih pri 295 K

Uzorak	Spektralna linija	$\delta / \text{mm s}^{-1}$	$\Delta E_q / \text{mm s}^{-1}$	$\langle B_{\text{hf}} \rangle / \text{T}$	$\Gamma / \text{mm s}^{-1}$	Površina / %	Sastav
U2	$Q^{**}$	0,35	0,93	-	0,35	100,00	AKF
U6	$Q^{**}$	0,35(f)	0,85	-	0,26	100,00	AKF
U24	$Q^{**}$	0,35(f)	0,86	-	0,25(f)	61,61	AKF
	$M_1^*$	0,37	-0,21(f)	50,6	0,30	19,04	H
	$M_2^*$	0,37(f)	-0,26(f)	22,0	0,22(f)	19,35	G
U72	$Q^{**}$	0,35	0,78	-	0,25(f)	43,14	AKF
	$M_1^*$	0,37	-0,21	50,2	0,27	30,63	H
	$M_2^*$	0,37(f)	-0,26(f)	18,3	0,21	26,22	G
U168	$Q^{**}$	0,36	0,75	-	0,25(f)	41,14	AKF
	$M_1^*$	0,37	-0,21	50,1	0,27	32,69	H
	$M_2^*$	0,37(f)	-0,26(f)	16,3	0,22	26,17	G

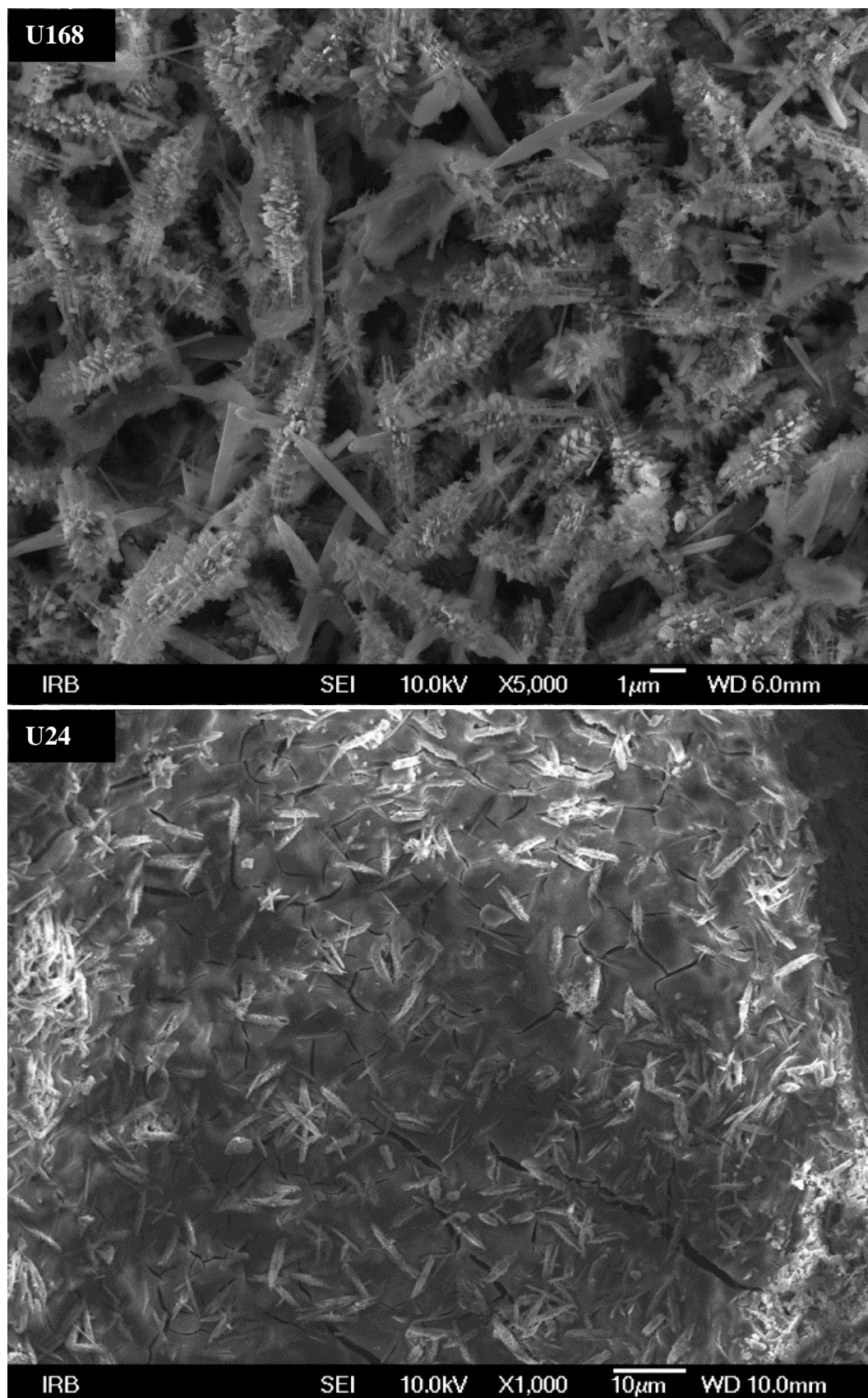
$\delta$  označava izomerni pomak (relativno u odnosu na  $\alpha\text{-Fe}$ ),  $\Delta E_q$  je kvadrupolno razdvajanje,  $\langle B_{\text{hf}} \rangle$  označava srednju vrijednost hiperfinog magnetskog polja,  $\Gamma$  označava širinu spektralnih linija. Oznaka  $M$  je za sekstet, a  $Q$  za kvadrupolni dublet. Oznaka (f) znači da je parameter fiksiran u programu za utočnjavanje. Greške mjerenja:  $\delta = \pm 0,01 \text{ mm s}^{-1}$ ,  $\Delta E_q = \pm 0,01 \text{ mm s}^{-1}$ ,  $B_{\text{hf}} = \pm 0,2 \text{ T}$ . AKF= amorfni Cr(III)-Fe(III) oksihidroksid, H = hematit, G = getit

Napomena: Mössbauerovi spektri su utočnjavani korištenjem raspodjele  $B_{\text{hf}}$  (\*) ili  $\Delta E_q(**)$

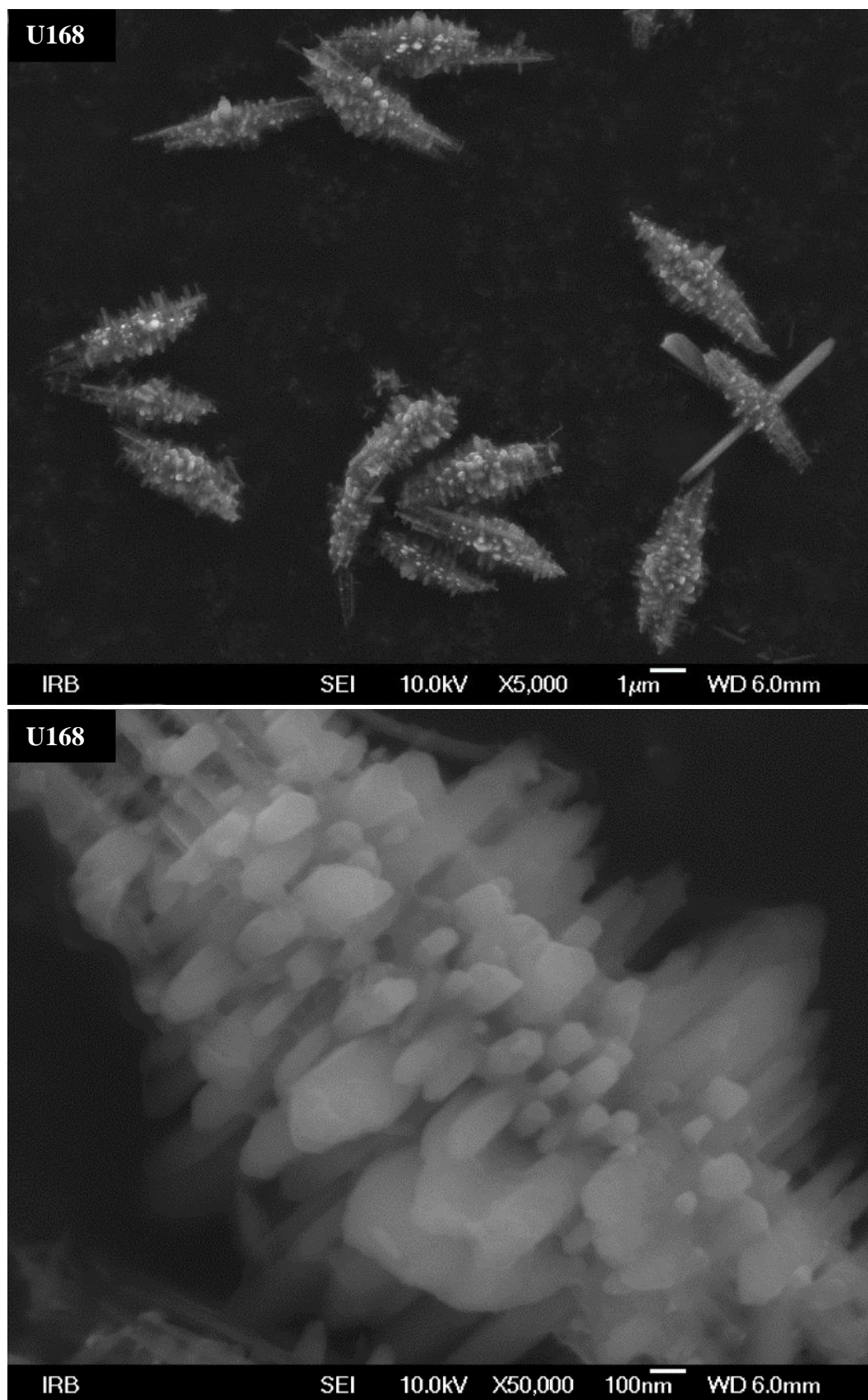
Slike 38, 39 i 40, dobivene uređajem FE-SEM, prikazuju od kakvih se čestica sastoje uzorci. Uzorci U2 i U6 nisu prikazani pošto se sastoje od nepravilnih nakupina sitnih agregata te u njima nisu prisutne bilo kakve pravilne morfologije. Dendritne strukture pronađene su samo u uzorcima čija je sinteza trajala 24 h ili dulje. Dendritne strukture obično su veličine do oko 5  $\mu\text{m}$ , a sastoje se od grupice lateralno posloženih dugačkih štapova iz kojih okomito rastu kraće iglice. Prema rezultatima Mössbauerove spektroskopije, XRD analize te elektronske mikroskopije, dendriti čine kristalnu fazu koja se sastoji od otprilike podjednakog udjela getita i hematita, dok amorfna faza Cr(III)-Fe(III) oksihidroksida u Mössbauerovim spektrima odgovara kvadrupolnom dubletu. Slike 38 i 39 pokazuju da se dendriti obično nalaze ukopani u amorfnu matricu koje ima jako puno naspram dendrita. Slika uzorka U24 (slika 39) daje reprezentativni prikaz kako uzorci u prosjeku izgledaju. Uzorak U168 na slici 39 nije reprezentativan, a prikazani agregati koji se sastoje samo od dendrita dobiju se ako se amorfna faza sasvim ispere i izdvoji iz uzorka. Na istoj slici uočljivi su i deblji štapovi iz kojih ne rastu okomite iglice i glatke su površine. Ovi glatki deblji štapovi također su uočeni u svim uzorcima, a nerijetko su povezani tako da formiraju X. Slika 38 prikazuje kako s duljim vremenom sinteze manji dendriti, koji rastu okomito iz dugačkih štapova, postaju deblji te gušće raspoređeni. Manji dendriti obično su koncentriraniji na sredini dugačkih štapova, dok ih je puno manje ili potpuno izostaju s rubova ovih velikih struktura. Slika uzorka U168 (slika 40, gore) dobivena uređajem FE-SEM prikazuje 14 dendrita na crnoj podlozi (karbonska traka) pošto su izdvojeni iz amorfne matrice Cr(III)-Fe(III) oksihidroksida. Otprilike su podjednake duljine te su morfološki vrlo slični jer svaki ima okomite šiljke koji su na slici 38 svijetle boje. Slika 40 (dolje) prikazuje FE-SEM sliku dendritne strukture uzorka U168 snimljenu s povećanjem od 50 tisuća puta. Šiljci koji rastu okomito iz dugačkih štapova poslagani su toliko gusto da dodiruju jedan drugoga. Šiljci su poprilično različitih dimenzija. Neki šiljci su deblji i plosnati te podsjećaju na pločice, neki su kraći i tanji, a neki deblji i dulji. Šiljci su raspoređeni u određene smjerove te su mnogi šiljci međusobno paralelni, ali su usmjereni okomito na druge šiljke.



Slika 38. Slike uzoraka U24, U72 i U168 dobivene uređajem FE-SEM pri povećanjima od  $\times 20\,000$  i  $\times 10\,000$

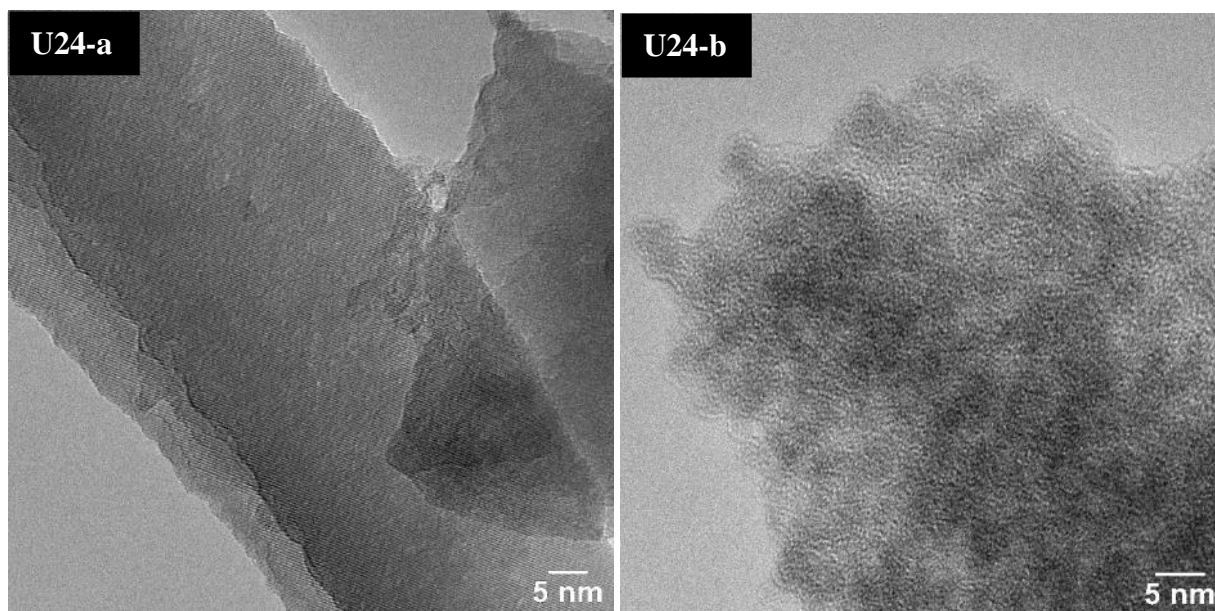


Slika 39. Slike uzoraka U24 i U168 dobivene uređajem FE-SEM



Slika 40. Slike uzorka U168 dobivene uređajem FE-SEM

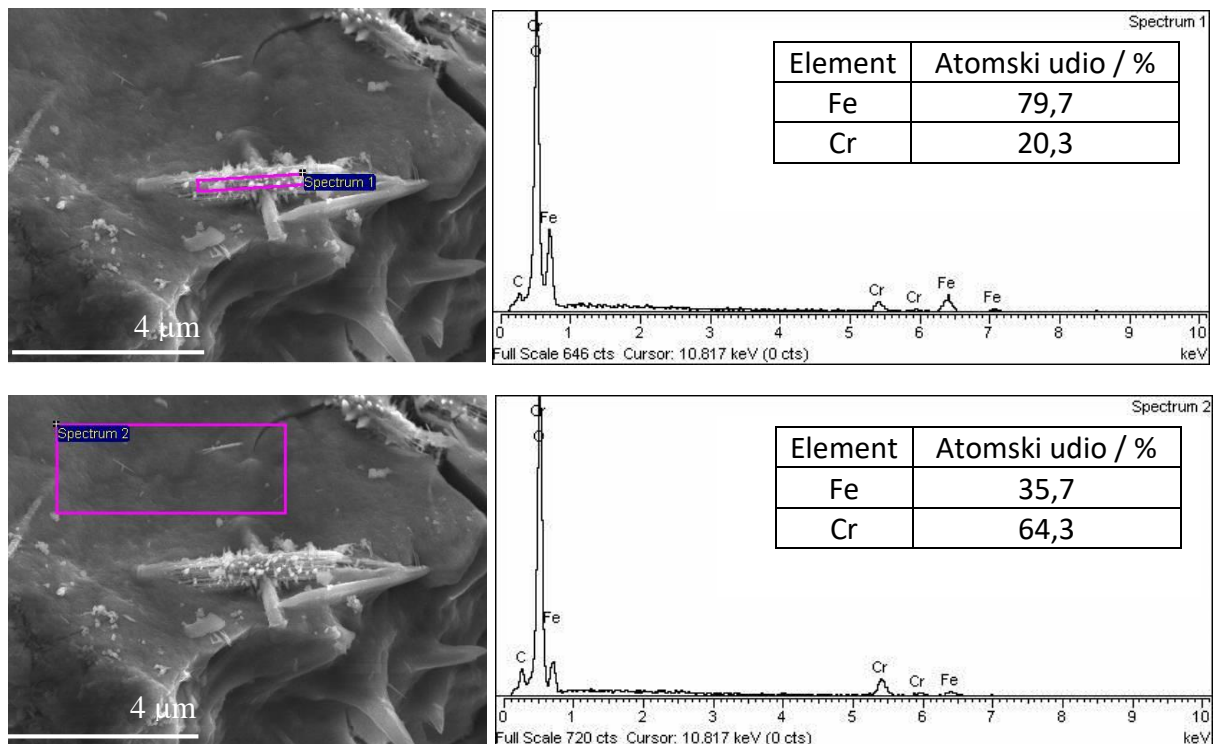
Osim FE-SEM slika, snimljene su i TEM slike uzorka U24 (slika 41). Na lijevoj TEM slici vidljiva je snimka dendrita na kojoj se vidi jasna kristalna pravilnost, odnosno vidljive su kristalne ravnine. Na desnoj TEM slici nalazi se snimljena amorfnu komponentu uzorka U24 koja se sastoji od sitnih sferičnih agregata jako malih kristalnih domena veličine do 5 nm.



Slika 41. Slike dobivene pomoću TEM mikroskopa prikazuju (a) kristalne komponente, (b) amorfne komponente uzorka U24

Tehnika EDS vrlo je važna kako bi se saznalo da li su krom(III) i željezo(III) jednoliko raspoređeni u uzorku ili ipak jedan kation prevladava u dendritima, odnosno u amorfnoj fazi. Spektrima EDS analize prikazanim na slici 42 potvrđeno je da krom(III) nije jednoliko raspoređen u uzorku. Ustanovljeno je da se u dendritima uzorka U24 nalazi više željeza (~80 %) nego kroma (~20 %) te da se u amorfnoj fazi nalazi više kroma (~65 %) nego željeza (~35 %). Budući da dendriti imaju veći udio željeza, EDS analizom je potvrđen zaključak da su dendriti sastavljeni od hematita i getita. Pošto dendriti imaju ~20 % kroma u svom sastavu, može se zaključiti da su nastale čvrste otopine kroma(III) u hematitu i getitu. S druge strane, za amorfnu se fazu može zaključiti da je riječ o miješanom Cr(III)-Fe(III) oksihidroksidu koji je strukturno sličan ferihidritu.

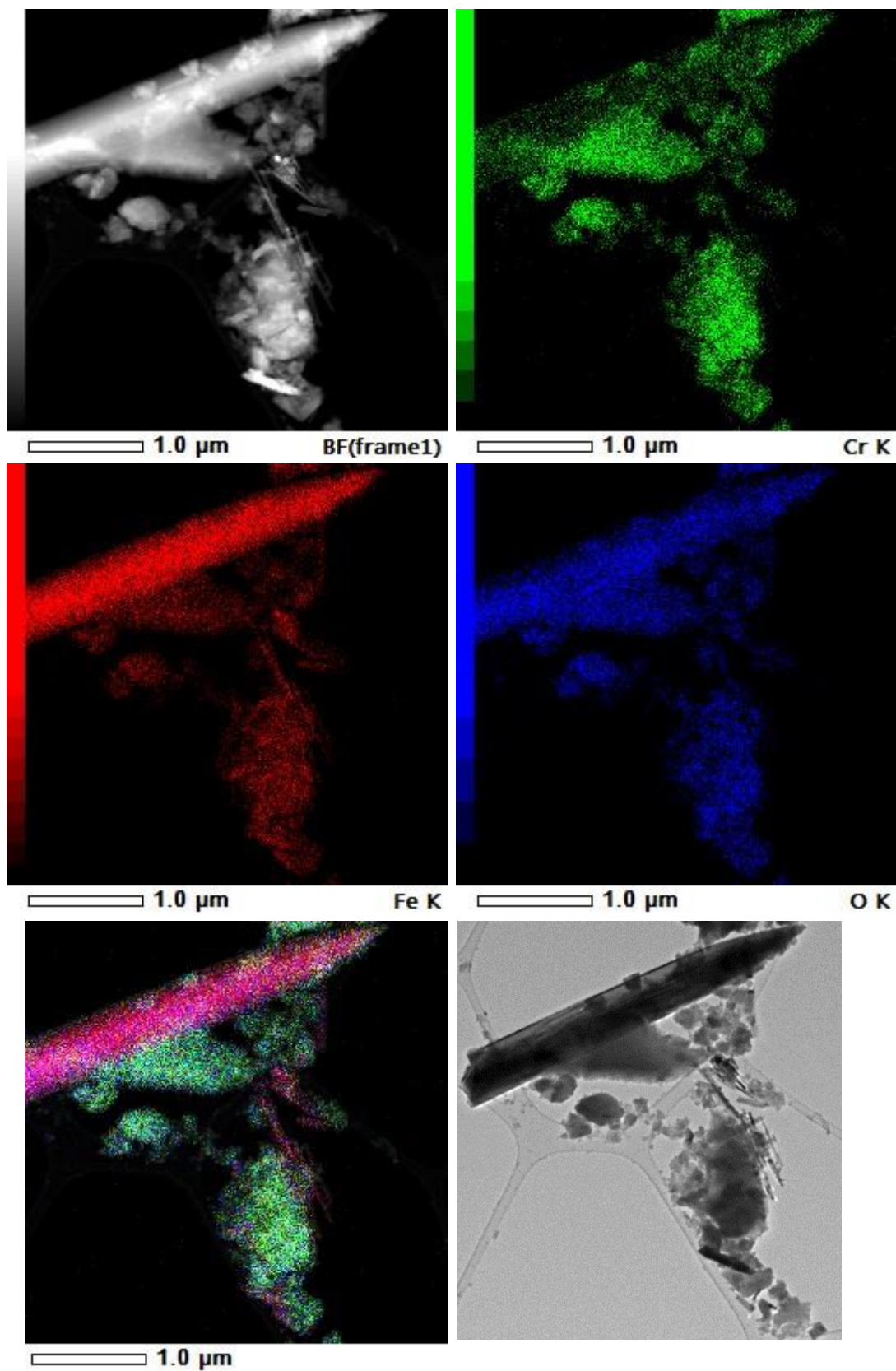




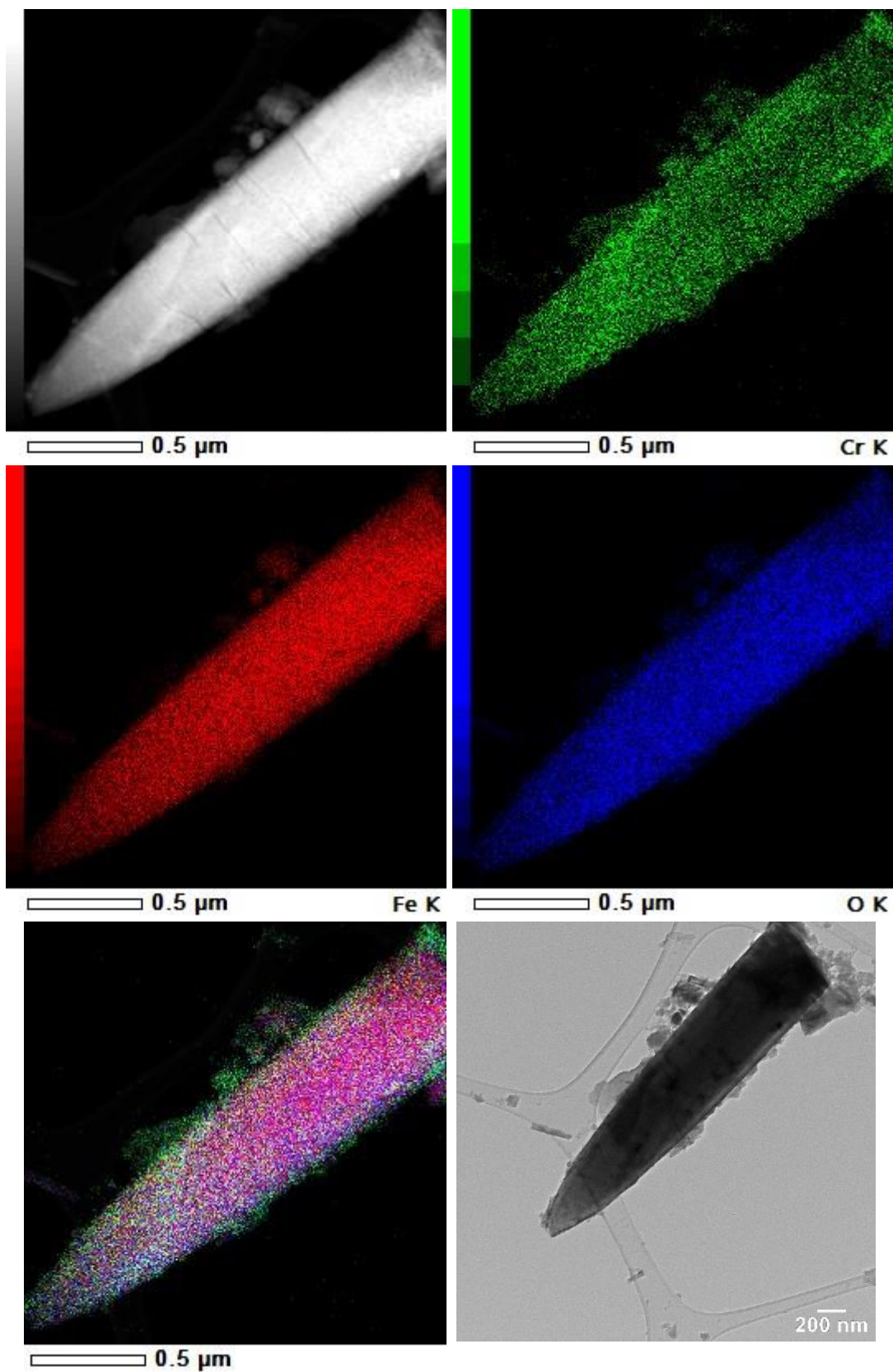
Slika 42. Rendgenski spektri uzorka U24 dobiveni tehnikom EDS

Mapiranje elemenata tehnikom EDS pomoću TEM mikroskopa daje mnogo zorniji prikaz kako su Fe(III) i Cr(III) raspoređeni u uzorku s obzirom na morfologije (slike 43 i 44). Veliki šiljak te tanje iglice sadržavaju mnogo više željeza te su izrazito crvene (oznaka za Fe), dok je ostatak uzorka pretežito zelen (oznaka za Cr). Bez obzira na to, dendrit također sadržava krom, a amorfni dio sadržava željezo. Elektronska difrakcija odabranog područja metodom TEM iskorištena je kako bi se identificirala kristalna faza velikog šiljka na slici 44 te se pokazalo da je riječ o getitu. Mapiranjem (slika 44) se vidi da dendrit getita uglavnom sadrži željezo u svojoj unutrašnjosti, dok su rubovi dendrita bogatiji kromom. Na TEM slici dendrita getita (slika 44) vidi se da je na njegovim rubovima adsorbirana amorfna faza bogata kromom (Cr(III)-Fe(III) oksihidroksid).

Na temelju dosadašnjih analiza ne može se općenito tvrditi koji je točno dio dendritne strukture od hematita, a koji od getita. Bez obzira što je TEM pokazao kako je šiljak na slici 44 od getita, to ne znači nužno da su svi šiljci od getita ili da ne postoje šiljci od hematita.



Slika 43. Mapiranje uzorka U24 tehnikom EDS pomoću TEM mikroskopa



Slika 44. Mapiranje dendrita (getit) uzorka U24 tehnikom EDS pomoću TEM mikroskopa

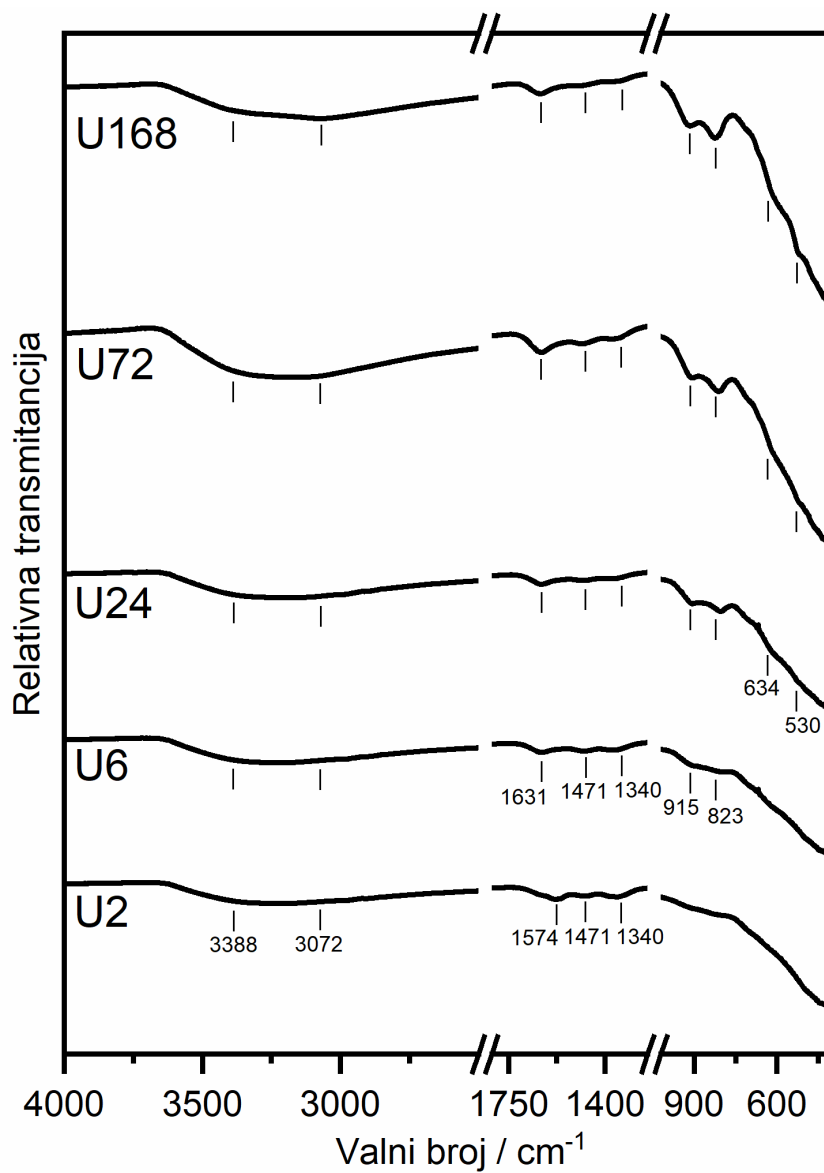
Adsorbirani ioni jako su važni u sintezi metalnih oksida jer vezanjem za određene plohe mogu utjecati na rast kristala te samim time na morfologiju čestica. Iako su tu najznačajniji fosfatni i sulfatni ioni,<sup>1</sup> ne može se isključiti utjecaj drugih adsorbiranih vrsta na morfologiju. Infracrvena spektroskopija ima značajnu ulogu u istraživanju željezovih oksida jer se iz spektralnih vrpce dobiva uvid o ionima adsorbiranim na površini željezovih oksida. Infracrveni spektri pripremljenih uzoraka prikazani su na slici 45. Prema istraživanju Ristić i suradnika<sup>253</sup> ferihidrit je podložan tomu da na sebe navlači CO<sub>2</sub> iz zraka te se stoga na ferihidritu mogu naći adsorbirani karbonatni anioni. U navedenom radu<sup>253</sup> su vrpce u FT-IR spektru ferihidrita opažene u području 1300-1600 cm<sup>-1</sup> pripisane karbonatu. Budući da je amorfna faza Cr(III)-Fe(III) oksihidroksida prema rendgenskoj difrakciji jako slična dvolinijskom ferihidritu, očekivano je da će u FT-IR spektrima uzoraka U2 i U6 postojati vrpce u tom području koje potječu od CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Amorfna faza Cr(III)-Fe(III) oksihidroksida bogata kromom prisutna je i u uzorcima U24-U168 pa je stoga očekivano da vrpce karbonata budu prisutne u spektrima svih uzoraka, a ne samo uzoraka U2 i U6. Karbonat može biti vezan za površinu metalnih oksida monodentantno i bidentantno. Karbonat koji je monodentantno vezan na hematit pokazuje vrpce u području 1300-1500 cm<sup>-1</sup>, što se okvirno poklapa s vrpce zabilježenim u FT-IR spektrima na slici 45. S druge strane, bidentantno vezani karbonat pokazuje vrpce na 1280 i 1530 cm<sup>-1</sup>, no one nisu prisutne u prikazanim spektrima sintetiziranih uzoraka.<sup>262</sup> U radu Bargar i suradnika<sup>263</sup> nalazi se detaljan pregled mogućih površinskih kompleksa karbonata koji se javljaju na površini hematita.

Nije isključena mogućnost da je CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> mogao nastati i raspadom urotropina. Prema objavljenim istraživanjima<sup>264,265</sup> CO<sub>2</sub> nastaje kao produkt raspada formaldehida. Raspad formaldehida može biti kataliziran prisutnošću metalnih oksida, no pokazano je kako prisutnost nanočestica katalizatora plemenitih metala dodatno poboljšava ovu katalitičku razgradnju. Prisutnost vode te visoka temperatura pogoduju raspadu formaldehida u CO<sub>2</sub>. Preostaje odgovoriti na pitanje koje bi još funkcionalne grupe mogle dati maksimume u području 1300-1600 osim karbonatnog aniona? Pošto je u sustavu prisutan urotropin koji se raspada na formaldehid i amonijak, ovi produkti raspada urotropina također bi se mogli vezati za površinu nastalih čestica produkata. U radu Alkhalif i suradnika<sup>266</sup> su prikazane vrpce formaldehida, no one se ne preklapaju s vrpce dobivenima u ovom istraživanju. Raskó i suradnici<sup>264</sup> su prikazali vrpce molekularno adsorbiranog formaldehida, no vrpce u FT-IR spektrima na slici 45 se također ne poklapaju s vrpce iz tog rada. Paganelli i suradnici<sup>267</sup> snimili su FT-IR

spektar  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  na kojem je adsorbiran amonijak u molekulskom obliku te su zapazili vrpce na 1470, 1625 te 1245  $\text{cm}^{-1}$ . Od nabrojanih se vrpce jedino vrpca na 1470  $\text{cm}^{-1}$  pojavljuje u spektrima snimljenih uzoraka u ovom istraživanju, no budući da se ostale vrpce ne poklapaju, može se zaključiti da amonijak vjerojatno nije adsorbirana na površini sintetiziranih čestica. Budući da su uzorci U2-U168 sušeni na 90-110 °C može se pretpostaviti da je veći dio amonijaka ishlapio u slučaju da je amonijak zaista bio prisutan u uzorcima. No, nije isključena mogućnost da je mala količina amonijaka ostala adsorbirana na površini uzoraka. Ako je na površini čestica adsorbirana mala količina amonijaka, vjerojatno bi se i teže dokazala FT-IR spektroskopijom jer bi dala proširene maksimume malih intenziteta. Budući da vrpce zapažene u području 1300-1600  $\text{cm}^{-1}$  imaju slabo preklapanje s vrpca formaldehida i amonijaka, može se tvrditi da uočene vrpce potječu od adsorbiranog karbonata. Dakle, vrpce slabog intenziteta na 1340 te 1471  $\text{cm}^{-1}$  u FT-IR spektrima uzoraka U2-U168 mogu se pripisati adsorbiranom karbonatu, no malo intenzivnija vrpca na 1631  $\text{cm}^{-1}$  se najvjerojatnije može pripisati vibracijama svijanja adsorbirane vode.<sup>253,268,269,270</sup> Široke vrpce koje se protežu oko ~3400 i ~3100  $\text{cm}^{-1}$  mogu se pripisati istezanjima  $\text{OH}^-$  skupina u hematitu, getitu i ferihidritu.<sup>1,113</sup>

Vrpce na ~800 i ~900  $\text{cm}^{-1}$  mogu se pripisati getitu, a riječ je o svijanju  $-\text{OH}$  grupa. Ove vrpce su slabog intenziteta u uzorku U6, no vidi se da postaju izraženije i intenzivnije s duljim vremenom sinteze te su, iako proširene, jasno uočljive kod U24. Ako je getit manje kristalan, kao što je slučaj kod getita u ovim uzorcima, njegove vrpce u FT-IR spektru su proširene. Osim na kristalnost, FT-IR vrpce osjetljive su i na dopiranje.<sup>1</sup>

Vrpce na 634 i 530  $\text{cm}^{-1}$  jako su proširene te se samo daju naslutiti. Vrpca na 634  $\text{cm}^{-1}$  najvjerojatnije pripada getitu,<sup>209</sup> dok vrpca na 530  $\text{cm}^{-1}$  pripada hematitu.<sup>204</sup>



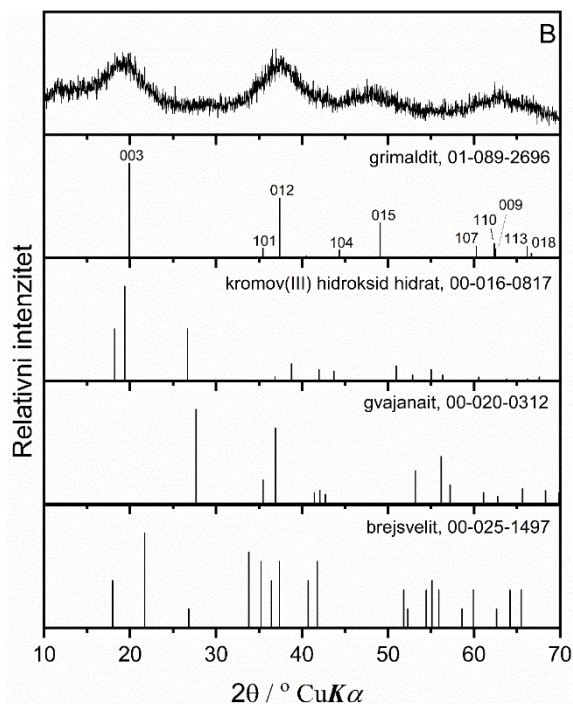
Slika 45. Infracrveni spektri uzoraka U2-U168

#### 4.4. Sinteza nanočestica eskolaita termičkom obradom grimaldita

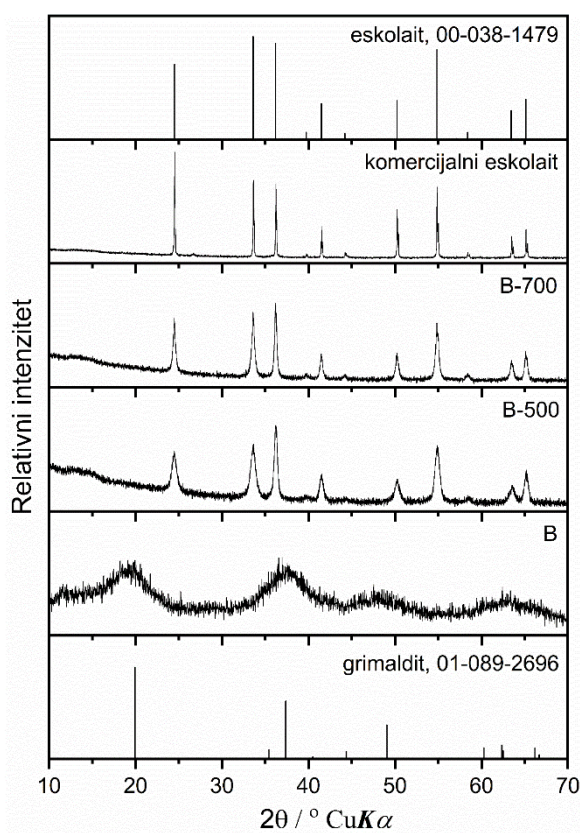
U dosadašnjim poglavljima u Raspravi prikazana su istraživanja u kojima je naglasak bio na pripremi čvrstih otopina hematita i eskolaita te na utjecaju iona kroma(III) na željezove okside koji nastaju u sintezi. Da bi se bolje rastumačili sustavi koji sadrže krom(III) i željezo(III), potrebno je istražiti sustav koji sadrži samo krom(III). Istraživanje prikazano u ovom poglavlju Rasprave opisuje utjecaj urotropina na hidrolizu vodene otopine  $\text{CrCl}_3$ . Istraživanje je pokazalo da se pomoću urotropina iz vodene otopine  $\text{CrCl}_3$  može istaložiti faza koja sadrži krom(III). Osim toga, prikazano je kako se eskolait ( $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ) može dobiti žarenjem prekursora, odnosno grimaldita ( $\alpha\text{-CrOOH}$ ), dobivenog hidrotermalnom sintezom u prisutnosti urotropina. Raspad urotropina pri hidrotermalnim uvjetima omogućio je porast pH koji je bio ključan faktor za precipitaciju  $\alpha\text{-CrOOH}$ .

Difrakcijske linije koje se nalaze u difraktogramu uzorka B najbolje se poklapaju s difraktogramom grimaldita iz baze podataka ICDD PDF (slika 46). Difraktogram uzorka B dodatno pokazuje i slabije linije oko  $11$  i  $29^\circ 2\theta$ . Stoga nije isključena mogućnost da uzorak osim grimaldita sadržava i neke druge oksihidrokside kroma(III) koji također mogu biti vrlo amorfni (zbog čega ih je vrlo teško detektirati rendgenskom difrakcijom). Uzorak B žaren je na  $500$  i  $700^\circ\text{C}$  te se na slici 47 vidi kako difrakcijske linije žarenih uzoraka (B-500 i B-700) pokazuju odlično slaganje s difraktogramom eskolaita iz ICDD PDF baze podataka. Iz širine difrakcijskih linija korištenjem programa 'Match!' procijenjena je i prosječna veličina kristalita pripremljenih uzoraka. Uzorak grimaldita (B) sastoji se od kristalita prosječne veličine od  $1,8$  nm. Nakon žarenja na  $500^\circ\text{C}$  (uzorak B-500), kristaliti eskolaita su u prosjeku veličine  $18,7$  nm, a žarenjem na  $700^\circ\text{C}$  (uzorak B-700) prosječna veličina kristalita raste na  $33,3$  nm. Za procjenu prosječne veličine kristalita korišten je standard  $\text{LaB}_6$  kojim se određuje instrumentalno proširenje linija, a gotovo isti se rezultat dobije kad se kao standard koristi komercijalni eskolait ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$  325 mesh) dobre kristalnosti.

Rezultati pretražne elektronske mikroskopije (slika 48) također ukazuju na amorfnost uzorka B jer uzorak sačinjavaju nepravilni agregati veličine par stotina nanometara sastavljeni od sitnih nanočestica. Uzorak B-500 sastoji se od nepravilnih čestica čije su dimenzije u rasponu  $13\text{-}24$  nm, a uzorak B-700 od većih čestica dimenzija  $20\text{-}37$  nm, što je očekivano s obzirom na visoku temperaturu žarenja. Slična se tendencija javlja i kod titanijevog dioksida. Pri višim temperaturama žarenja dolazi do aglomeracije čestica, što može uzrokovati pad fotokatalitičke aktivnosti.<sup>271</sup>

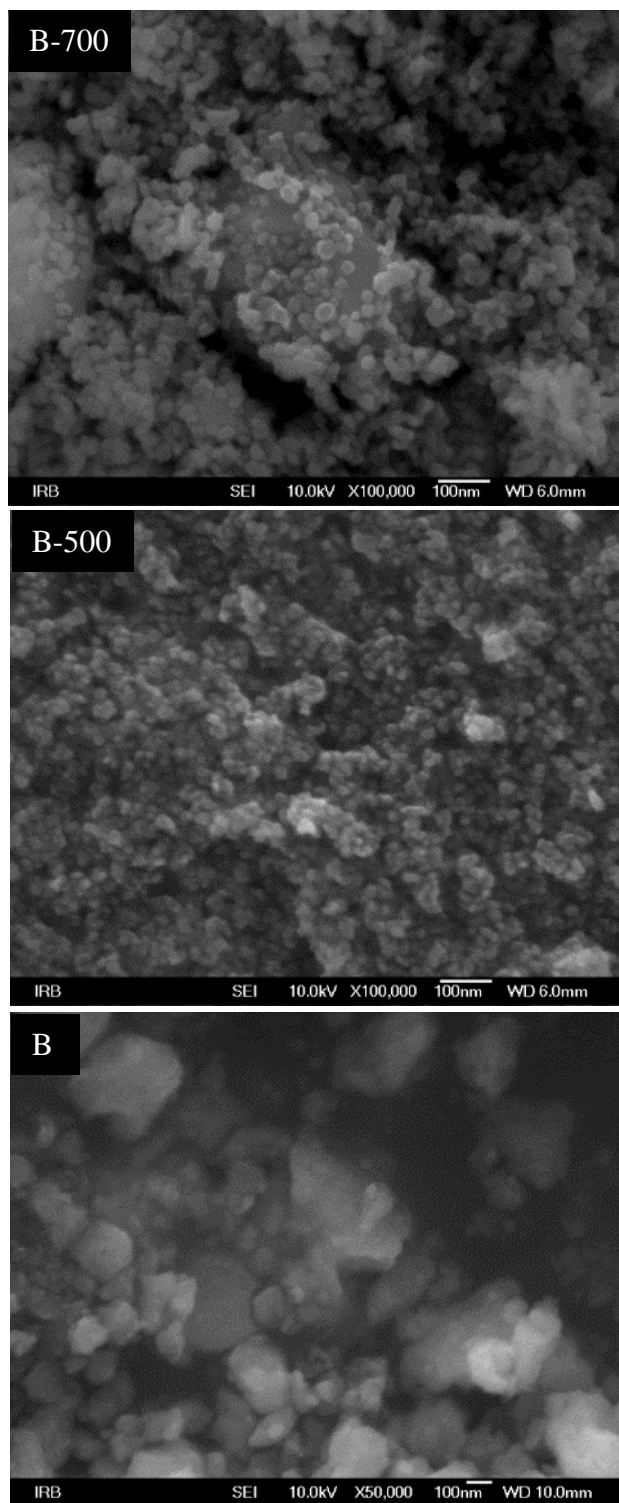


Slika 46. Difraktogram hidrotermalno sintetiziranog uzorka B u usporedbi s referentnim difraktogramima kromovih(III) faza iz ICDD PDF baze podataka



Slika 47. Difraktogrami uzorka B, uzorka B žarenog na 500 i 700 °C te komercijalnog eskolaita dobre kristalnosti

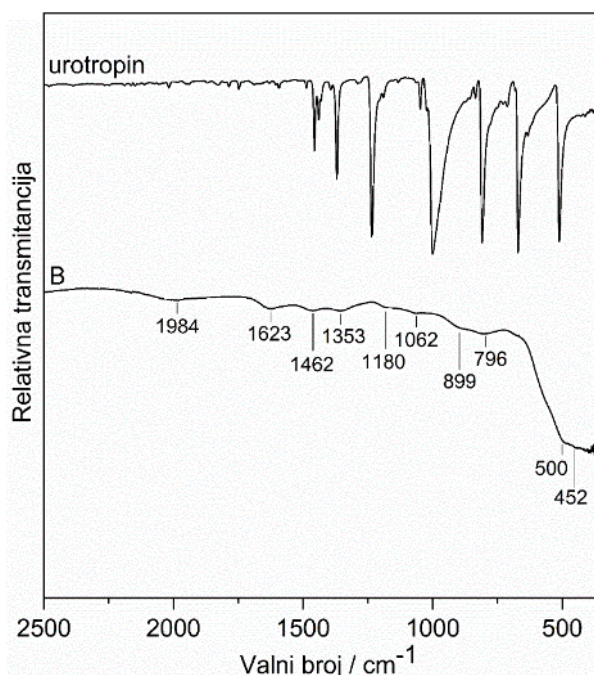




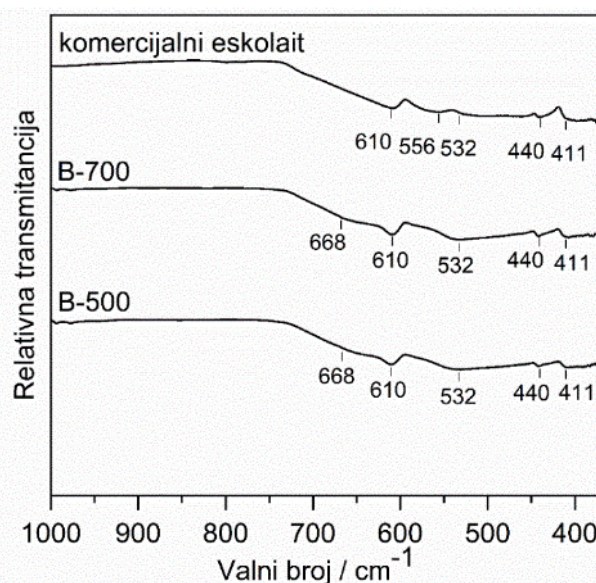
Slika 48. Slike uzorka B, B-500 i B-700 dobivene uređajem FE-SEM

Na slici 49 vidljivo je kako vrpce u FT-IR spektru urotropina nemaju preklapanja sa spektrom uzorka B, što dokazuje da se urotropin razgradio pri hidrotermalnim uvjetima sinteze te se ne može naći adsorbiran na površini uzorka. Vrpca na  $452\text{ cm}^{-1}$  može se pripisati vibraciji

Cr-O veze. U spektru uzorka B također se nalaze vrpce na  $899$  i  $796\text{ cm}^{-1}$ . Ratnasamy i Leonard<sup>49</sup> su u svom istraživanju snimili IR spektar produkta koji je nastao žarenjem gela amornog kromovog hidroksida. Kod uzoraka žarenih između  $100$  i  $240\text{ °C}$  opazili su dvije vrpce u području  $800\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ . U drugom radu, Abecasis-Wolfovich i suradnici<sup>272</sup> su snimili spektre grimaldita žarenog pri različitim temperaturama. U tom radu su opazili dvije široke IR vrpce na oko  $940$  i  $772\text{ cm}^{-1}$  te izraženu vrpcu na  $543\text{ cm}^{-1}$ . Vrpca na  $1623\text{ cm}^{-1}$  uzorka B pripisuje se svijanju molekula vode. Vrpce u infracrvenom području  $1462\text{-}1062\text{ cm}^{-1}$  mogu se pripisati adsorbiranom karbonatu, odnosno bikarbonatu na grimalditu. Ove se vrpce ipak malo razlikuju u odnosu na vrpce zapažene u FT-IR spektrima uzoraka U2-U168, a to je zato što vrpce koje potječu od karbonata mogu biti pomaknute ovisno o materijalu na kojeg se adsorbiraju, a to ovisi o kemijskim i fizikalnim svojstvima materijala. Položaj IR vrpce naročito ovisi o naboju kationa te njegovoj elektronegativnosti. U literaturi se može naći više informacija o specifičnom vezanju karbonata i bikarbonata za površinu metalnih oksida.<sup>273,274,275,276</sup> Postoji više objašnjenja oko porijekla adsorbiranog  $\text{CO}_2$ . Uzorak je izložen  $\text{CO}_2$  tijekom ispiranja te tijekom faze sušenja. Osim toga,  $\text{CO}_2$  se može razviti i kao krajnji produkt raspada urotropina. Infracrveni spektar uzorka B nije pokazao IR vrpce formaldehida.



Slika 49. Infracrveni spektar uzorka B i kristala urotropina

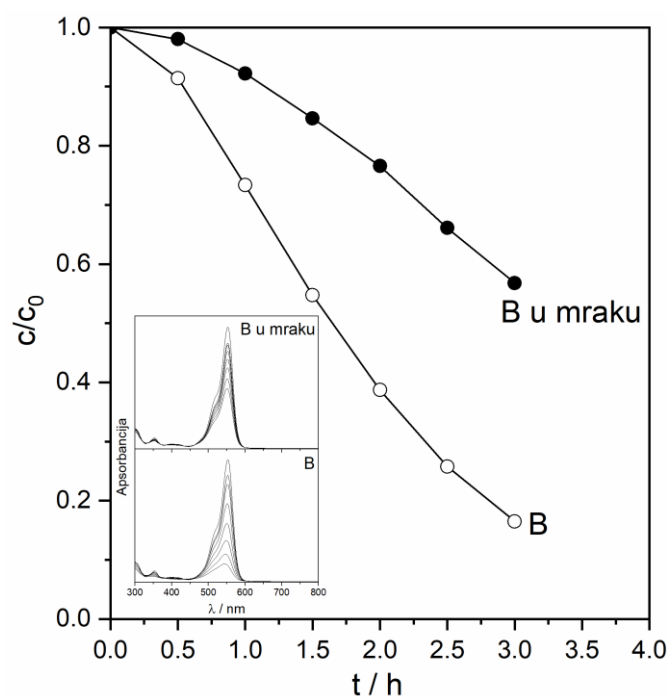


Slika 50. Infracrveni spektri uzorka B-500, B-700 i komercijalnog eskolaita

Slika 50 prikazuje FT-IR spektre produkata nastalih žarenjem uzorka B na 500 i 700 °C. Za usporedbu je prikazan spektar komercijalnog eskolaita dobre kristalnosti. Spektri žarenih uzoraka su gotovo identični te pokazuju vrpce tipične za eskolait. Renneke i Lynch<sup>231</sup> su kod eskolaita zabilježili IR vrpce koje nastaju zbog vibracija paralelnih osi  $c$  (na 538 i 613  $\text{cm}^{-1}$ ) te vibracija okomitih na os  $c$  (na 417, 444, 532 i 613  $\text{cm}^{-1}$ ). Serna i suradnici<sup>204</sup> su istražili utjecaj morfologije čestica eskolaita na IR spektar. Letvičaste čestice imaju vrpce na 617, 556, 443 i 305  $\text{cm}^{-1}$  što je pripisano ( $E_u$  vibracijama), dok su vrpce na 415 i 720  $\text{cm}^{-1}$  pripisane  $A_{2u}$  vibracijama. Široko rame na 650-700  $\text{cm}^{-1}$  može se pripisati doprinosu cilindričnih i sferičnih čestica.

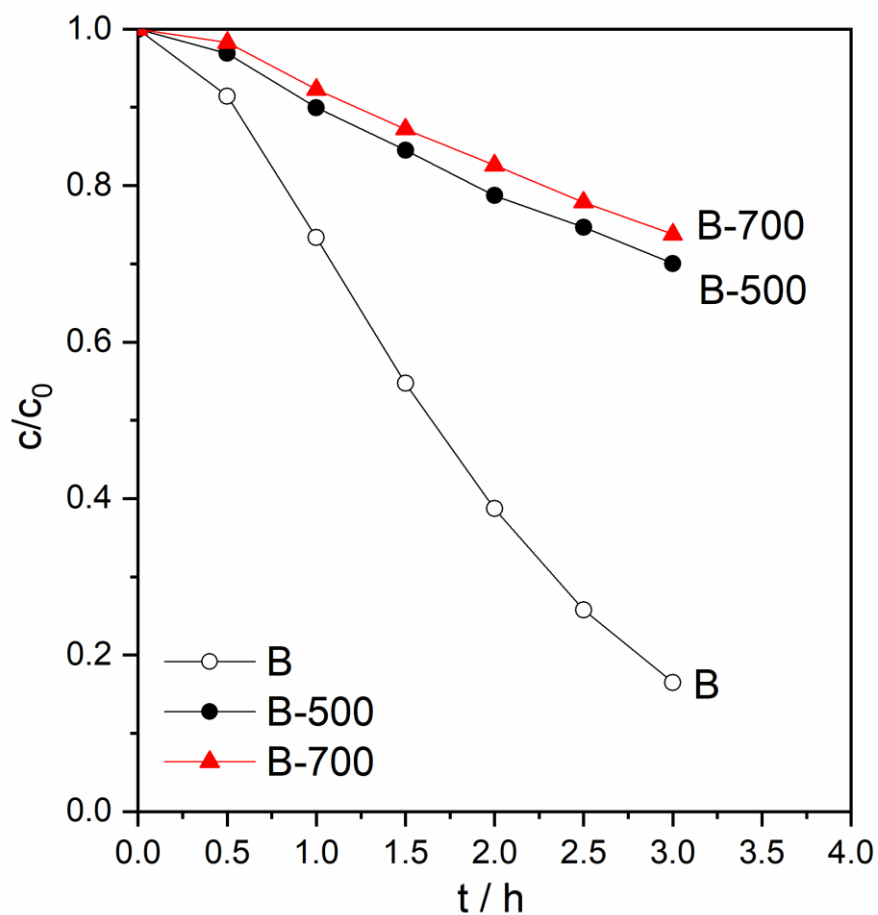
Fotokatalitičko ispitivanje uzorka B prikazano je na slici 51. U lijevom donjem kutu slike 51 prikazani su UV-Vis apsorpcijski spektri otopine RhB nakon različitih vremena osvjetljavanja, dok je na većoj slici prikazana promjena koncentracije RhB u ovisnosti o vremenu. Osim toga, napravljeno je dodatno ispitivanje bez prisustva svjetlosti u kojem je sve u izvođenju eksperimenta identično. Ispitivanje je provedeno bez obzira na to što je većina fotokatalizatora neaktivna bez prisustva svjetlosti.<sup>277</sup> Tim se istraživanjem pokazalo da je uzorak B u mraku katalitički ipak vrlo aktivan, a pretpostavlja se da je uzrok tomu interakcija Cr(III) s vodikovim peroksidom. Ako je u eksperimentu prisutna svjetlost, učinkovitost

razgradnje simuliranog organskog otpada (RhB) je mnogo bolja. Za dobru fotokatalitičku učinkovitost ključna je kemijska priroda grimaldita te mala veličina njegovih kristalita.



Slika 51. Fotokatalitičko (uz prisutnost svjetlosti valne duljine 420-700 nm) te katalitičko (u mraku) ispitivanje grimaldita (uzorak B)

Produkti žarenja grimaldita (B-500 i B-700) također su ispitani u fotokatalizi (slika 52). Rezultati pokazuju da žarenjem dolazi do velikog smanjenja fotokatalitičke aktivnosti, odnosno može se tvrditi kako je eskolait priređen u ovom istraživanju fotokatalitički slabije aktivan od grimaldita. Budući da je uzorak dobiven žarenjem na 500 °C aktivniji od uzorka dobivenog žarenjem na 700 °C, može se zaključiti kako fotokatalitička aktivnost pada s temperaturom žarenja. No, ta razlika u fotokatalitičkoj aktivnosti nije velika. Ovaj se efekt može pripisati veličini čestica i kristalita. Što su čestice i kristaliti veći, to je fotokatalitička aktivnost slabija jer je manja aktivna površina fotokatalizatora. Grimaldit (uzorak B) je za 3 h razgradio 83,5 % RhB uz prisutnost svjetlosti, a 43,2 % u odsutnosti svjetla. Uzorak B-500 razgradio je 30,0 %, a uzorak B-700 razgradio je 26,2 % RhB tijekom 3 h osvjetljavanja.



Slika 52. Fotokatalitičko ispitivanje uzorka B te produkta njegovog žarenja pri 500 °C (B-500) i 700 °C (B-700)

#### 4.5. Ubrzana hidroliza otopine FeCl<sub>3</sub> u kiselom mediju u prisutnosti iona Cr<sup>3+</sup>

U sklopu ove doktorske disertacije provedene su ubrzane hidrolize otopina FeCl<sub>3</sub> uz urotropin kako bi se ispitalo utjecaj iona kroma(III) na taloženje željezovih oksida u lužnatom području (poglavlje 4.2.), no u literaturi postoji vrlo malo radova o tome kako ioni kroma(III) utječu na taloženje željezovih oksida ako je riječ o reakcijskoj smjesi niskog pH.<sup>164,80</sup>

Kako bi se istražio utjecaj iona Cr<sup>3+</sup> na željezove okside koji nastaju ubrzanom hidrolizom otopina FeCl<sub>3</sub> pri pH < 2, provedene su tri grupe sinteza s različitim množinskim udjelima kroma(III) naspram željeza(III). Prva grupa sinteza je referentna jer je riječ o sintezama u kojima nisu prisutni ioni kroma(III). Druga i treća skupina sadrže ione kroma(III), no da bi se bolje opazile promjene koje nastaju zbog njihove prisutnosti napravljena je grupa sinteza u kojima je množinski omjer Cr<sup>3+</sup>: Fe<sup>3+</sup>=1:10 te grupa u kojoj ima manje iona kroma(III), gdje je Cr<sup>3+</sup>: Fe<sup>3+</sup>=1:20. Kako bi se ispitalo koje faze nastaju i koliko brzo se transformiraju provedeno je i kinetičko istraživanje. Zbog toga su pripravljene ubrzane hidrolize pomoću kojih se pratio sastav produkta nakon 2 h, 6 h, 24 h te 72 h sinteze. Kinetičko ispitivanje je napravljeno kako bi se ustanovilo da li krom(III) utječe na brzinu transformacije manje stabilnih oksihidroksida u stabilnije okside. Poznato je da su stabilniji oksihidroksidi getit i akaganeit, no za akaganeit je tipično da nastaje u kiselom području ako su u otopini prisutni kloridni ioni. To je nužno zato što akaganeit mora u svojoj strukturi imati anione poput Cl<sup>-</sup> ili F<sup>-</sup> jer ga oni stabiliziraju time što se ugrađuju u tunele unutar njegove strukture. Na temelju toga očekivano je da će u sustavu prvo nastati akaganeit, nakon čega će se on otapati kako bi se iskristalizirao hematit, a krom(III) bi mogao utjecati na tu transformaciju. Treći parametar koji se ispitalo je utjecaj temperature. Zbog toga su, pored sinteza pri 160 °C, pripravljene i dodatne sinteze pri 200 °C. U slučaju da utjecaj iona kroma(III) ne bude opažen u sintezama pri 160 °C hidrotermalne sinteze, sasvim je moguće da bude opažen u sintezama pri 200 °C. U ovom dijelu istraživanja koncentracija Fe<sup>3+</sup> je ista u svim sintezama te iznosi 0,1 mol dm<sup>-3</sup>.

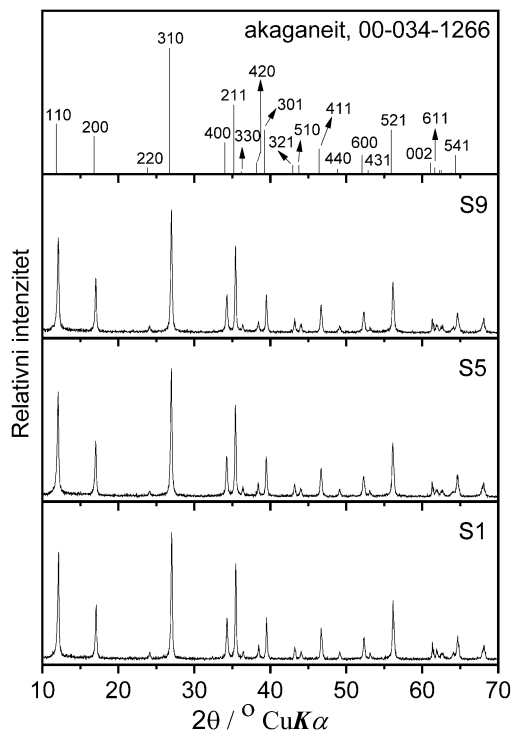
U tablici 24 nalaze se rezultati fazne analize sintetiziranih uzoraka S1-S24 koji su dobiveni pomoću rendgenske difrakcije. Ustanovljena je prisutnost samo akaganeita i hematita u sintetiziranim uzorcima, a sastav pojedinog uzorka ovisi o eksperimentalnim uvjetima.

Tablica 24. Kristalografski podaci odabranih uzoraka (iz tablice 17) sintetiziranih ubrzanom hidrolizom otopine  $\text{FeCl}_3$  u prisutnosti iona  $\text{Cr}^{3+}$  određeni rendgenskom difrakcijom

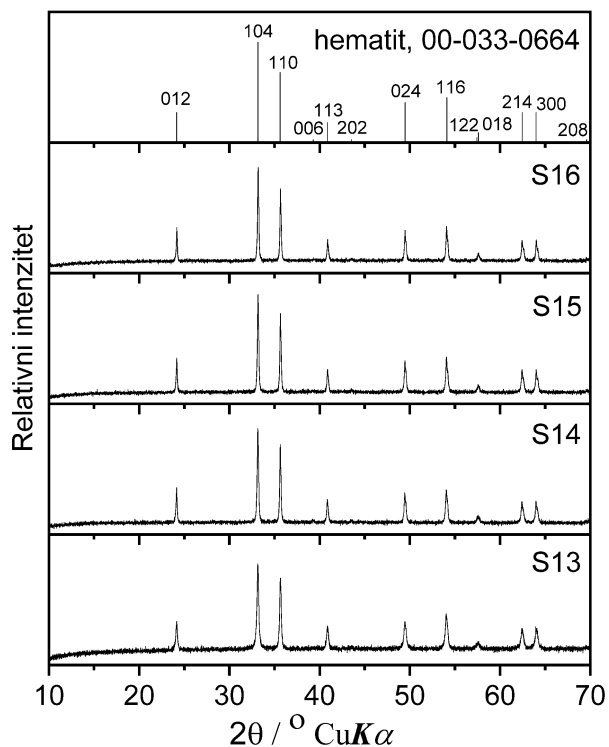
Uzorak	Jedinična ćelija	$a = b / \text{Å}$	$a / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$V / \text{Å}^3$	Prosječna veličina kristalita / $\text{Å}$
S1	Tetragonska	10,5289(7)		3,0302(5)	335,9(3)	1305
S5	Tetragonska	10,5326(8)		3,0294(0)	336,0(7)	930
S9	Tetragonska	10,5290(3)		3,0297(5)	335,8(8)	859
S13	Heksagonska		5,0353(0)	13,7530(5)	301,9(8)	873
S14	Heksagonska		5,0357(7)	13,7591(3)	302,1(7)	2462
S15	Heksagonska		5,0354(7)	13,7572(0)	302,0(9)	3162
S16	Heksagonska		5,0365(7)	13,7529(0)	302,1(3)	15670
S21*	Heksagonska		5,0358(3)	13,7645(2)	302,3(0)	1379
S22	Heksagonska		5,0354(0)	13,7613(5)	302,1(8)	3997
S23	Heksagonska		5,0353(7)	13,7534(1)	302,0(0)	2688
S24	Heksagonska		5,0364(5)	13,7534(6)	302,1(3)	4143

Opaska: '\*' označava komponentu hematita u uzorku.

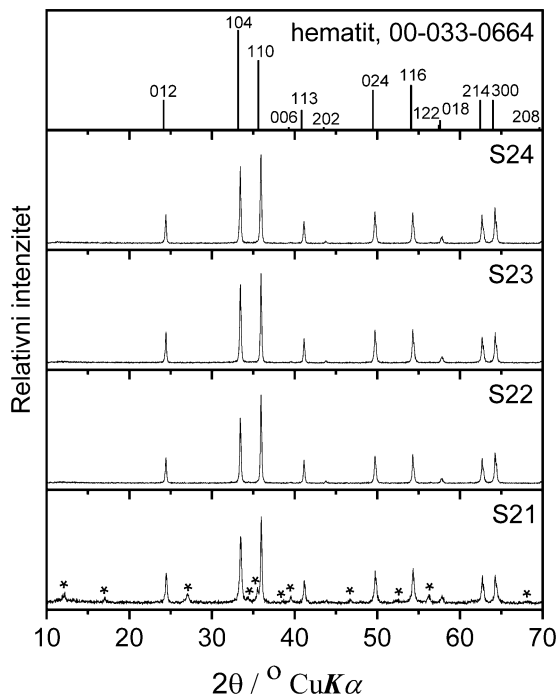
Uzorci S1, S5 i S9 sastoje se samo od akaganeita te su nastali ubrzanom hidrolizom pri 160 °C za 2 h. Difraktogrami uzoraka S1, S5 i S9 nalaze se na slici 53. Uzorak S21, dobiven nakon 2 sata hidrotermalne obrade pri 200 °C, jedini je koji sadrži i akaganeit i hematit. Svi ostali uzorci su ili čisti akaganeiti (S5, S9 i S1) ili čisti hematiti (svi drugi). Referentni uzorci S13-S16 pripremljeni su ubrzanom hidrolizom pri 200 °C, a njihovi difraktogrami prikazani na slici 54.



Slika 53. Difraktogrami pripremljenih uzoraka akaganeita uz odgovarajući difraktogram iz ICDD PDF baze podataka



Slika 54. Difraktogrami serije referentnih uzoraka S13-S16 pripremljenih ubrzanom hidrolizom pri 200 °C bez prisutnosti iona kroma(III)



Slika 55. Difraktogrami uzoraka S21-S24 pripremljenih pri 200 °C u prisutnosti iona  $\text{Cr}^{3+}$  (\* označava maksimume akagenita)



Slika 55 prikazuje difraktogramе uzoraka S21-S24; oni su pripravljeni pri istim uvjetima, ali u prisutnosti iona  $\text{Cr}^{3+}$  uz omjer kationa  $\text{Cr}^{3+}:\text{Fe}^{3+}=1:10$  (tablica 17). Iz difraktograma uzoraka S21-S24 vidljivo je da omjeri intenziteta linija indeksa [104] i [110] nisu isti kao u difraktogramima uzoraka S13-S16. Difraktogrami uzoraka S13-S16 sadrže difrakcijske maksimume koji odgovaraju onima hematita iz ICDD PDF baze podataka, a difraktogrami uzoraka S21-S24 imaju jači intenzitet linije indeksa [110] nego što ga ima linija indeksa [104]. Ova pojava se pripisuje utjecaju iona  $\text{Cr}^{3+}$ , a riječ je o preferiranoj orijentaciji kristalnih ravnina.

U radu Gotića i suradnika<sup>5</sup> dobivene su čestice hematita morfologije nanoprstenova i diskova, a čestice su nastale u prisutnosti kationa  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$ . U difraktogramima uzoraka nastalih s 40 i 50 %  $\text{Mn}^{2+}$  može se uočiti povećanje intenziteta linije indeksa [110] u odnosu na liniju indeksa [104], što je vrlo slično rezultatima dobivenim u ovom istraživanju.

Osim toga, u radu Gotića i suradnika<sup>5</sup> zapazili su određene promjene kod širina difrakcijskih linija hematita indeksa [104] i [110]. S većim udjelom prisutnog  $\text{Mn}^{2+}$  prisutnog u sintezi porasla je puna širina na pola maksimuma (eng. *full width at half maximum*, FWHM) za liniju indeksa [104], ali je došlo do smanjenja FWHM linije indeksa [110]. U navedenom radu autori su objasnili da su strani kationi prisutni u sintezi utjecali na rast kristala u određenim smjerovima te da su oni poticali rast kristala u smjeru osi  $a$ , pri čemu se usporio rast kristala u smjeru osi  $c$  što je rezultiralo nastankom morfologije prstena.

Tablica 25. Iznosi pune širine na pola maksimuma linija indeksa [104] i [110] za uzorke S13-S16 te S21-S24. Instrumentalna širina je oduzeta od ukupne širine linija

Uzorak	$n(\text{Cr}^{3+}):n(\text{Fe}^{3+})$	FWHM <sub>104</sub>	FWHM <sub>110</sub>
<b>S13</b>		0,1003	0,0642
<b>S14</b>		0,0342	0,0156
<b>S15</b>		0,0235	0,0190
<b>S16</b>		0,0126	0,0011
<b>S21</b>	1:10	0,1061	0,0266
<b>S22</b>	1:10	0,0320	0,0132
<b>S23</b>	1:10	0,0287	0,0180
<b>S24</b>	1:10	0,0195	0,0097

Vrijednosti  $FWHM_{110}$  te  $FWHM_{104}$  se smanjuju s duljim vremenom autoklaviranja kod sinteza u kojima su prisutni ioni  $Cr^{3+}$  te u referentnom sustavu (tablica 25). Sasvim je očekivano da linije postaju uže jer kristaliti postaju veći s duljim trajanjem sinteze. Vrijednosti  $FWHM_{104}$  su uglavnom veće kod uzoraka dobivenih u prisutnosti iona  $Cr^{3+}$  (uzorci S21-S24) u odnosu na referentni sustav (uzorci S13-S16), a to se slaže s rezultatima koje su dobili Gotić i suradnici<sup>5</sup> gdje je ustanovljeno da prisutnost stranih kationa uzrokuje širenje linije indeksa [104]. Prema radu Gotića i suradnika<sup>5</sup> linija indeksa [104] je povezana s osi  $a$ , odnosno s bazalnom plohom jedinične ćelije. Ako se linija indeksa [104] širi, to znači da su kristali u smjeru osi  $c$  kraći.

Vrijednost  $FWHM$  nije ista za sve difrakcijske maksimume kod svih uzoraka, te često ovisi o trajanju sinteze. Difrakcijska linija indeksa [110] je drugačijeg ponašanja od linije indeksa [104]. Kod difrakcijske linije indeksa [110] postoji anomalija koja se odnosi na uzorke pripravljene nakon 24 h sinteze (tablica 25). U difraktogramima ovih uzoraka  $FWHM_{110}$  vrijednost pokazuje porast, dok u difraktogramima ostalih uzoraka vrijednost  $FWHM_{110}$  pokazuje smanjenje s duljim vremenom sinteze. Sveukupno gledano, vrijednost  $FWHM_{110}$  je kod uzoraka nakon 2, 6 i 24 h sinteze manja kod uzoraka dobivenih uz prisutnost iona  $Cr^{3+}$ , osim za uzorak dobiven nakon 24 h. Referentni uzorak S16 (24 h sinteze) ipak je pokazao najveće kristale u ovom istraživanju te je drugačije morfologije, stoga ima i vrlo usku liniju indeksa [110]. U radu Gotića i suradnika<sup>5</sup> također je došlo do sličnog utjecaja stranih kationa, odnosno došlo je do smanjenja  $FWHM_{110}$  zbog rasta kristalita u smjeru osi  $a$ .<sup>5</sup> Dakle, u ovom istraživanju su prisutne iste tendencije kao i u literaturi. U oba slučaja su strani kationi uzrokovali bolji rast kristalita hematita u smjeru osi  $a$ .

U uzorcima pripremljenim u sklopu ovog istraživanja nije bilo većih variranja u parametrima jedinične ćelije hematita, što je ujedno i dokaz da krom(III) nije ugrađen u kristalnu strukturu hematita, barem ne u većoj mjeri da bi se vidjele tendencije smanjenja parametara. No, u nekim ranije objavljenim radovima je navedeno da postoje male razlike u parametrima jedinične ćelije te je objašnjeno zašto ove razlike nastaju.<sup>164</sup> Kandori i suradnici<sup>164</sup> su zapazili da strani kationi utječu i na parametre jedinične ćelije te da je parametar  $a$  gotovo netaknut, dok je prisutan značajan utjecaj na parametar  $c$ . Na parametar osi  $c$  utjecali su ioni  $Cr^{3+}$  i  $Cu^{2+}$ , ali je utjecaj kod  $Cu^{2+}$  zbog Jahn-Teller efekta mnogo značajniji nego kod  $Cr^{3+}$ . Kad je udio iona  $Cr^{3+}$  bio 0,2 % u reakcijskoj smjesi parametar  $c$  se povećao na 1,377 nm, a kod hematita on obično iznosi 1,375 nm. Ovaj je učinak pripisan distorziji u strukturi koja je uzrokovana zamjenom  $OH^-$  iona za  $O^{2-}$  ione u strukturi hematita.

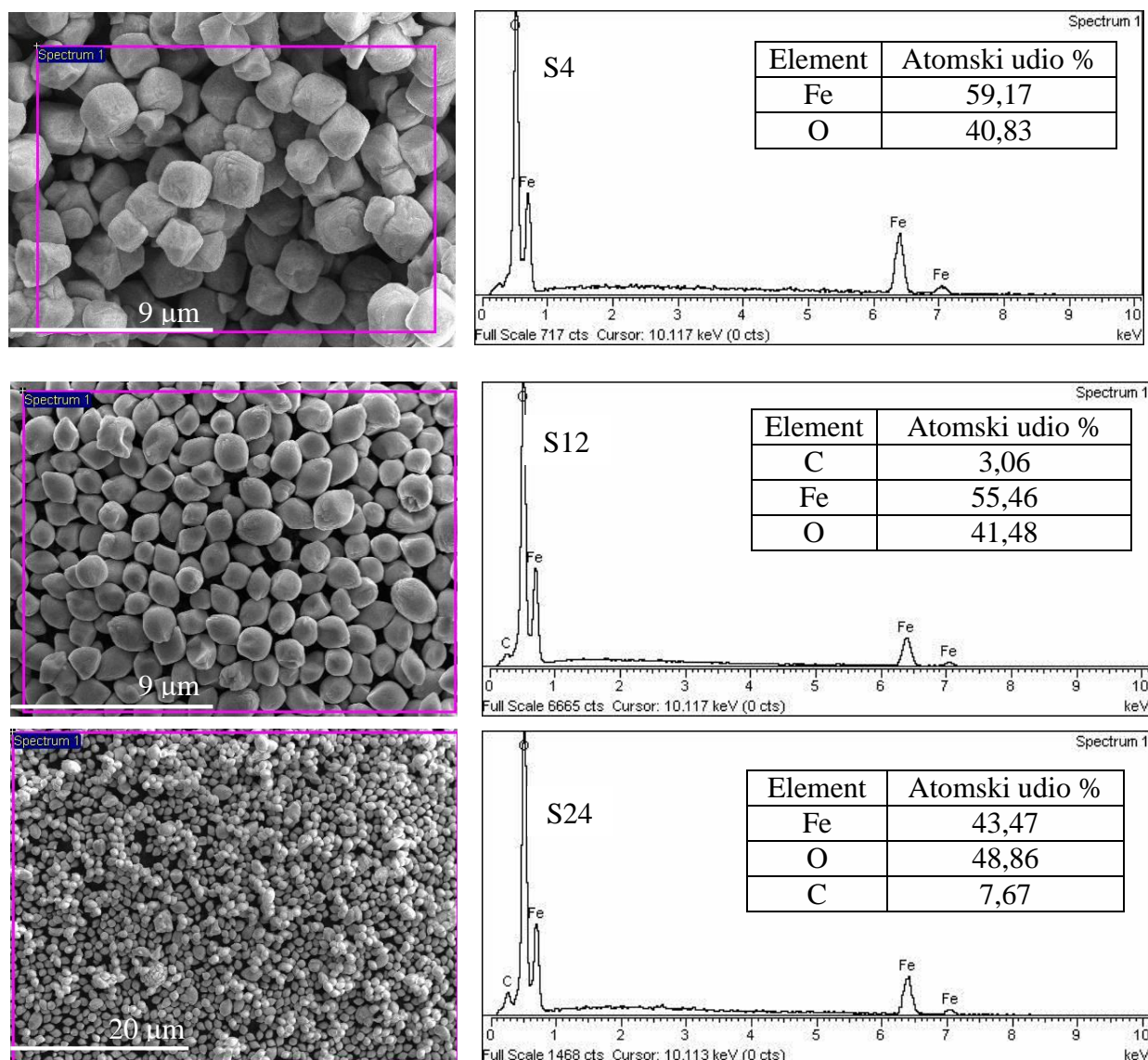
Kako bi se ispitao utjecaj iona kroma(III) na kristalografske parametre akaganeita, uzorcima S1, S5, S9 te S13-S16 i S21-S24 (tablica 17) izračunati su parametri jedinične ćelije (tablica 24). Kristalografski parametri akaganeita u uzorcima S1, S5 i S9 jako su slični te je stoga ustanovljeno da nema promjene u dimenzijama jedinične ćelije. Ugradnja iona kroma(III) u značajnim količinama sigurno bi uzrokovala promjenu parametara jedinične ćelije. Ipak, zapažen je postupan pad prosječne veličine kristalita u nizu S1>S5>S9 što se može pripisati utjecaju iona kroma(III). Uzorci nastali uz veći sadržaj iona kroma(III) imaju manje kristalite jer ioni kroma(III) ometaju kristalizaciju akaganeita. Preostaje još odgovoriti na pitanje da li je to u skladu s literaturom. Kandori i suradnici<sup>79</sup> su kod akaganeita nastalog u prisutnosti iona Cr<sup>3+</sup> uočili su smanjenje prosječne veličine kristalita, a to su odredili praćenjem širine difrakcijske linije indeksa [110]. Što je više iona Cr<sup>3+</sup> bilo prisutno u sustavu, to su nastali kristali akaganeita bili manjih dimenzija.

Referentni uzorci S13-S16 pokazuju značajno povećanje kristalnosti u nizu S13>S14>S15>S16. Uzorci nastali uz prisutnost iona kroma(III) (S21-S24) pokazali su sličnu tendenciju veće kristalnosti s duljim vremenom sinteze, uz iznimku uzorka S23 kojem je izmjerena kristalnost ipak manja. Na temelju podataka o prosječnoj veličini kristalita u tablici 24 ne postoji mnogo tendencija, osim samo za uzorke nakon 2 i 6 h sinteze. Prema tome se može tvrditi da su uzorci nastali uz prisutnost iona kroma(III) ipak većih kristalita nego referentni uzorci. U radu Kandorija i suradnika<sup>164</sup> opaženo je blago povećanje kristalnosti s porastom udjela iona Cr<sup>3+</sup> u reakcijskoj smjesi.

U prikazanim sintezama prisutna je transformacija akaganeita u hematit mehanizmom otapanja i reprecipitacije, a uzorak S21 sadrži akaganeit jer se on još nije stigao potpuno otopiti i prijeći u hematit. Budući da je referentni uzorak (S13) čisti hematit, može se tvrditi da ioni kroma(III), koji su prisutni u sintezi uzorka S21, inhibiraju otapanje akaganeita te je zbog toga akaganeit prisutan u produktu. Iz sintetiziranih uzoraka se može zaključiti kako ioni kroma(III) inhibiraju faznu transformaciju iz akaganeita u hematit. Kandori i suradnici<sup>164</sup> su zaključili kako ioni Cr<sup>3+</sup> pokazuju puno izraženiji inhibicijski učinak od dvovalentnih kationa Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> i Co<sup>2+</sup>. Ako je udio iona Cr<sup>3+</sup> u reakcijskoj smjesi bio između 5 i 18 % u dobivenim su uzorcima bili prisutni akaganeit i hematit, no ako je udio iona Cr<sup>3+</sup> bio veći od 20 %, onda hematit nije nastao. Isti inhibicijski učinak iona Cr<sup>3+</sup> zapažen je i u sklopu ove disertacije.

Kako bi se utvrdila prisutnost i ugradnja kroma(III) u kristalnu strukturu hematita i akaganeita, sintetizirani uzorci su podvrgnuti EDS analizi. Na slici 56 su prikazani EDS spektri

tri odabrana uzorka pripravljena nakon 72 h ubrzane hidrolize u različitim uvjetima. Uz EDS spektre na slici 56 prikazane su i pripadajuće FE-SEM slike. Tehnika EDS je pokazala kako krom nije prisutan u uzorcima, ali zbog slabe osjetljivosti ove tehnike ne može se posve isključiti mogućnost da krom ipak postoji u uzorku. U tom slučaju svakako je riječ o jako malim udjelima kroma. Moguće je da mali udio iona kroma(III), koji se može nalaziti zarobljen u strukturnim tunelima akaganeita, prođe neopaženo.



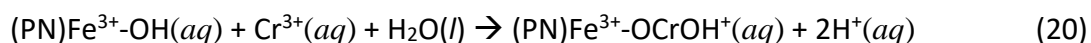
Slika 56. Spektri karakterističnog rendgenskog zračenja dobiveni tehnikom EDS. (a) Referentni uzorak S4, sintetiziran bez prisutnosti iona kroma(III). (b) Uzorak S12, pripremljen prema omjeru  $\text{Cr}^{3+}:\text{Fe}^{3+}=1:10$  pri  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ . (c) Uzorak S24 pripremljen prema omjeru  $\text{Cr}^{3+}:\text{Fe}^{3+}=1:10$  pri  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$

Musić<sup>48</sup> je istražio utjecaj adsorpcije kroma(VI) i kroma(III) na aluminijev hidroksid. U tom je istraživanju pokazano kako je adsorpcija iona kroma(III) na aluminijev hidroksid zanemariva

pri pH 4. Porastom pH otopine dolazi do naglog porasta adsorpcije iona kroma. Ovaj nagli porast adsorpcije događa se u uskom rasponu pH (od 4,5 do 6). Navedeni rezultati bitni su za istraživanje utjecaja iona kroma(III) na ubranu hidrolizu vodenih otopina  $\text{FeCl}_3$  provedeno u sklopu ovog doktorskog rada zato što je pH pripremljenih reakcijskih otopina te otopina nakon sinteze bio manji od 4 (tablica 17). Nadalje, hidrolitičko ponašanje iona  $\text{Cr}^{3+}$  je drugačije u usporedbi s  $\text{Ti}^{4+}$  ionima koji su podložni hidrolizi čak i pri niskim pH vrijednostima. Kationi poput  $\text{Ti}^{4+}$  bi se ugradili u strukturu hematita pri pH uvjetima kakvi su bili u sintezama provedenim u sklopu ovog sustavnog istraživanja. Gotić i suradnici<sup>5</sup> su zaključili u svom radu da dodavanje dvovalentnih kationa  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$  u reakcijsku smjesu kiselog pH koja sadrži  $\text{FeCl}_3$  ima izrazito značajan utjecaj na morfologiju nastalih čestica hematita. Zapazili su da se duljina nanotubula skraćuje ako je u sustavu prisutno 10 ili 20 %  $\text{Mn}^{2+}$  te da u sustavu s 30 %  $\text{Mn}^{2+}$  nastaju nanoprsteni hematita. U sustavima s 50 %  $\text{Mn}^{2+}$  došlo je do formiranja nanodiskova. Sličan utjecaj zapažen je i s ostalim dvovalentnim kationima. U navedenom su radu sintetizirani uzorci podvrgnuti EDS analizi te je u uzorcima pronađeno samo željezo. Autori su pretpostavili da ostali kationi mogu biti prisutni u vrlo malim koncentracijama, a riječ je o udjelima (<0,1 %) koji su ispod granice detekcije tehnike EDS. Valja napomenuti kako su ovi precipitacijski sustavi također sadržavali  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  te da su se fosfatne grupe adsorbirale na nastale čestice hematita, što je bilo dokazano FT-IR spektroskopijom. Donekle slična situacija dogodila se i u ovom istraživanju gdje su ioni kroma(III) imali utjecaj na nastale čestice hematita, a karakterizacije (XRD i EDS u nastavku) su pokazale kako ioni kroma(III) nisu ugrađeni. Budući da se prema literaturi<sup>48</sup> kromova(III) faza ne bi trebala istaložiti na čestice željezovih oksida pri niskom pH te s obzirom na činjenicu da su EDS i XRD pokazali kako ioni kroma(III) nisu ugrađeni u strukturu željezovih oksida, preostaje pretpostaviti kako se ioni kroma(III) mogu naći u sklopu  $\text{Cr}^{3+}\text{-Cl}^-$  asocijata (udruženja) unutar strukturnih tunela akaganeita. Cornell<sup>166</sup> je također u svom radu pretpostavio da se u strukturne tunele akaganeita može ugraditi silicij. U tom slučaju bi se ioni kroma(III) također trebali moći ugraditi jer su kloridni anioni mnogo većeg radijusa (efektivni radijus 181 pm) od iona kroma(III) (61,5 pm). Nastali  $\text{Cl}^-$ - $\text{Cr}^{3+}$  asocijati vjerojatno utječu na kinetiku otapanja akaganeita te na formiranje hematita. Kako se čestice akaganeita prilikom transformacije u hematit otapaju, ioni  $\text{Cr}^{3+}$  se otpuštaju iz strukturnih tunela akaganeita natrag u otopinu. Međutim, akaganeit se ne otapa u potpunosti te je moguće da mali broj čestica akaganeita, koji sadrži ione  $\text{Cr}^{3+}$ , služi kao supstrat za kristalizaciju hematita putem heterogene nukleacije, a to posljedično ima utjecaj i na

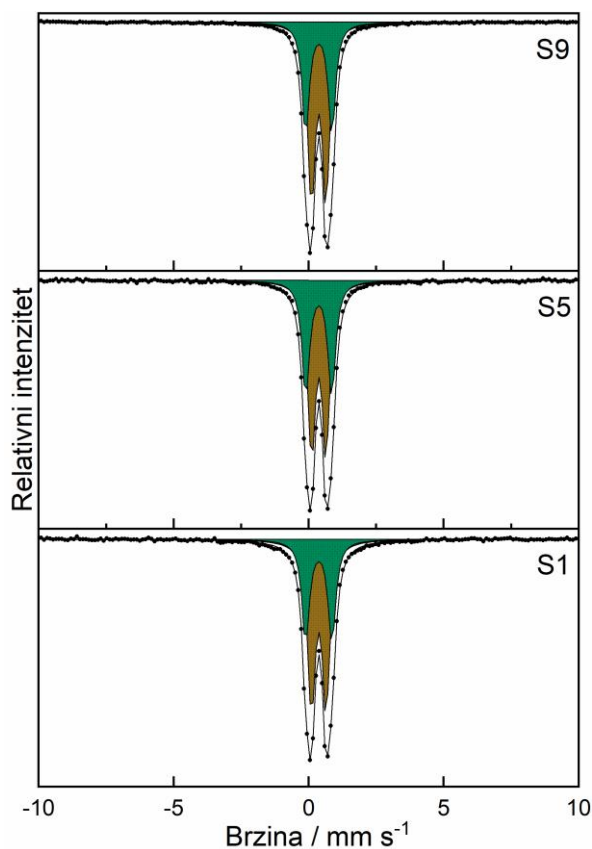
morfologiju tako nastalog hematita.<sup>65</sup> Ipak, kako bi se ove pretpostavke potvrdile potrebno je provesti podrobnija istraživanja u budućnosti kako bi se zaista odgovorilo na pitanje kako točno ioni kroma(III) utječu na nastale čestice hematita.

S druge strane, Kandori i suradnici<sup>164,79</sup> su u sklopu svojeg istraživanja koristili osjetljivije metode kvantifikacije stranih kationa koje su dodali u reakcijsku smjesu niske pH vrijednosti te su predložili kako strani kationi utječu na transformacije željezovih oksida. Prema radu Kandorija i suradnika<sup>164</sup> dio stranih kationa prisutan u reakcijskoj smjesi ipak se ugradio u hematit. Ugradnja ovisi o naboju i vrsti kationa. Karakterizacija pomoću induktivno spregnute plazme (ICP) pokazala je da je došlo do ugradnje 0,3-1,2 % iona  $\text{Cu}^{2+}$ , no u slučaju iona  $\text{Cr}^{3+}$  ugradilo se 8-50 %. Ovaj veliki postotak ugradnje iona  $\text{Cr}^{3+}$  autori su pripisali izomorfnoj supstituciji za  $\text{Fe}^{3+}$ . Autori su zaključili da se pri nekim koncentracijama iona  $\text{Cr}^{3+}$  u početnoj reakcijskoj smjesi velik udio ovih kationa ugrađuje u čestice. Tako su našli da ako je udio iona  $\text{Cr}^{3+}$  početnoj reakcijskoj smjesi 0,02 %, čestice hematita imaju 0,01 %  $\text{Cr}^{3+}$ . Fotoelektronskom spektroskopijom rendgenskih zraka (XPS) se saznalo da se na površini čestica hematita pri dubini od 1 nm nalazi 10 % iona  $\text{Cr}^{3+}$ . To znači da je udio iona  $\text{Cr}^{3+}$  1000 puta veći na površini čestica hematita nego u njihovoj unutrašnjosti. Zbog toga su zaključili kako se ioni  $\text{Cr}^{3+}$  vrlo vjerojatno adsorbiraju na polinuklearne komplekse  $\text{Fe}^{3+}$  koji se stvaraju tijekom hidrolize u reakcijskoj smjesi. Budući da je na površini samih čestica jako velika koncentracija stranih kationa, oni u manjoj mjeri utječu na površinski naboj čestica te na izoelektričnu točku. Hematit dobiven uz  $\text{Cu(II)}$  i  $\text{Cr(III)}$  ima nižu vrijednost izoelektrične točke u odnosu na referentni hematit. Ovi se kationi nalaze na površini čestica i utječu na površinski naboj. Kloridni se anion također adsorbira i utječe na površinski naboj. Prema Kandoriju i suradnicima<sup>164</sup> u početnom stadiju hidrolize nastaju polinuklearni kompleksi (PN) čijim agregiranjem nastaju željezovi oksihidroksidi i oksidi. U svom radu<sup>164</sup> su opisali kako vrlo vjerojatno dolazi do adsorpcije stranih metalnih kationa na polinuklearne komplekse i da zato utječu na transformacije željezovih oksida i oksihidroksida u reakcijskoj smjesi. Ovi zaključci su potkrijepljeni rezultatima dobivenima XPS metodom. Divalentni i trovalentni metalni kationi vjerojatno ometaju sam proces agregacije nuklearnih kompleksa i time inhibiraju taloženje željezovih oksida i oksihidroksida. U radu<sup>164</sup> su prikazali jednadžbu koja opisuje adsorpciju kationa kroma(III) na polinuklearne komplekse željeza(III) u reakcijskom mediju:

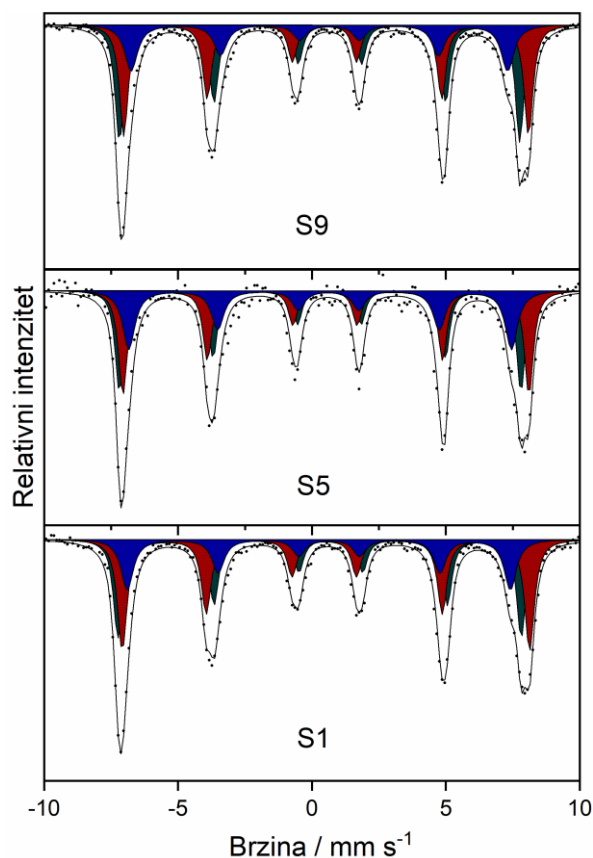


Slične zaključke su imali i u vezi akaganeita koji nastaje u prisutnosti stranih kationa. Kandori i suradnici<sup>79</sup> su analizom ICP pokazali da dolazi do ugradnje 0,01 do 1,4 mol % iona  $\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{Cr}^{3+}$  u strukturu akaganeita, bez obzira što je ubrzana hidroliza provedena u kiselom reakcijskom mediju. Matičnice su na kraju sinteze imale pH oko 1. Ugradnja kationa je slaba u kiselom području pH te do većeg postotka ugradnje dolazi pri višim pH vrijednostima. Kandori i suradnici<sup>79</sup> su pomoću XPS mjerenja dokazali da je koncentracija iona  $\text{Cr}^{3+}$  na površini čestica akaganeita 11-1083 puta veća nego što je ustanovljena koncentracija iona  $\text{Cr}^{3+}$  u česticama određena ICP metodom. Stoga su zaključili da se većina iona  $\text{Cr}^{3+}$  nalazi na samoj površini tih čestica. U radu Kandorija i suradnika<sup>79</sup> autori su pretpostavili da se događa površinska kompleksacija dok je koncentracija stranih kationa mala. Ako je koncentracija stranih kationa u otopini dovoljno visoka dolazi do zasićenja površine stranim kationima te može doći do površinske precipitacije. To podrazumijeva nastanak nove faze na površini čestica u obliku tanke korice. Ova faza formira čvrste otopine s akaganeitom koji čini česticu. Na samoj površini je i tanki sloj stranih kationa koji je kompleksiran i u kontaktu s otopinom. Prema navedenim autorima<sup>79</sup> površinska precipitacija kationa kroma(III) te površinska kompleksacija površine čestice akaganeita ometaju otapanje akaganeita te samim time odgađaju transformaciju akaganeita u hematit. Slično se događa i ako se reakcijskoj smjesi doda  $\text{Mn}^{2+}$ . On se adsorbira na površinu akaganeita i ometa njegovo otapanje te time usporava transformaciju akaganeita u druge faze.<sup>136</sup>

Slika 57. prikazuje  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauerove spektre uzoraka akaganeita (S1, S5 i S9) snimljene pri 295 K, a slika 58 prikazuje iste uzorke snimljene pri 80 K. Mössbauerovi parametri ovih uzoraka akaganeita S1, S5 i S9 dobiveni utočnjavanjem dani su u tablici 26. Iz ove tablice se vidi da iznosi hiperfina polja padaju za male iznose u nizu  $S1 > S5 > S9$ . Iz toga se zaključuje da se hiperfina polja svih šesteta akaganeita snimljenih pri 80 K smanjuju ako je u sintezi bila prisutna veća količina iona  $\text{Cr}^{3+}$ . Spektre akaganeita snimljeni pri 295 K utočnjeni su pomoću dva kvadrupolna dubleta te u spektrima nema naznaka šesteta koja bi upućivala na prisutnost hematita u uzorku. Pri nižim temperaturama akaganeit pokazuje magnetsko uređenje te se stoga u spektrima javljaju po 3 šesteta koja odgovaraju isključivo akaganeitu. Na temelju Mössbauerovih parametara ne može se sa sigurnošću tvrditi da li se ioni  $\text{Cr}^{3+}$  nalaze u strukturi akaganeita.



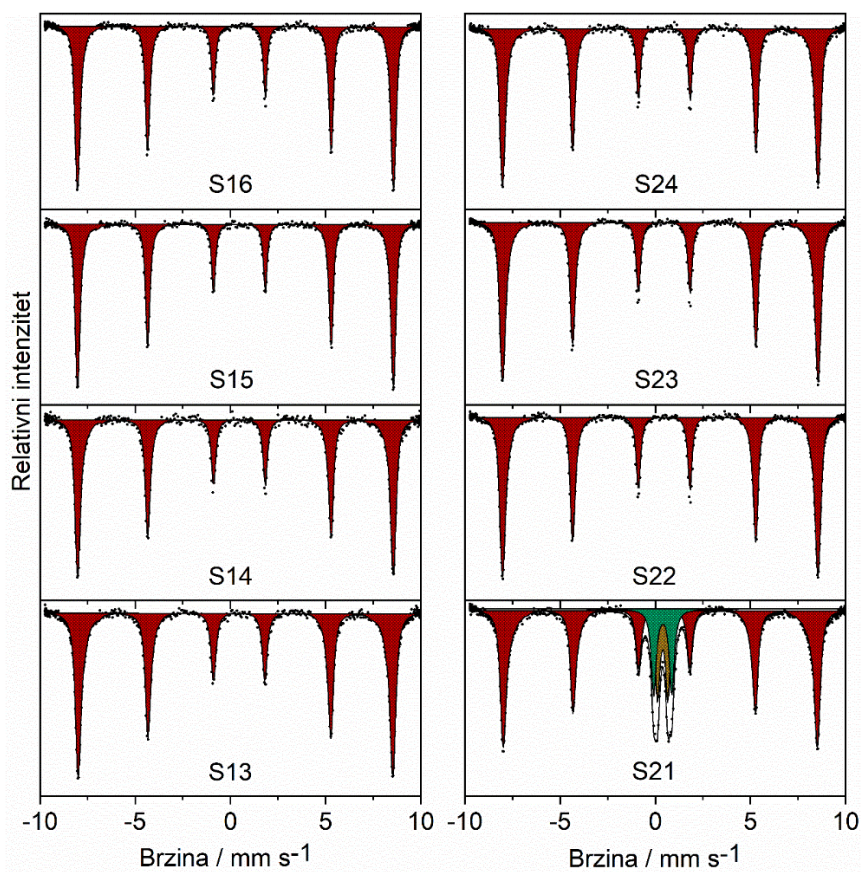
Slika 57.  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauerovi spektri pripravljenih uzoraka akaganeita (S1, S5 i S9) snimljeni pri 295 K



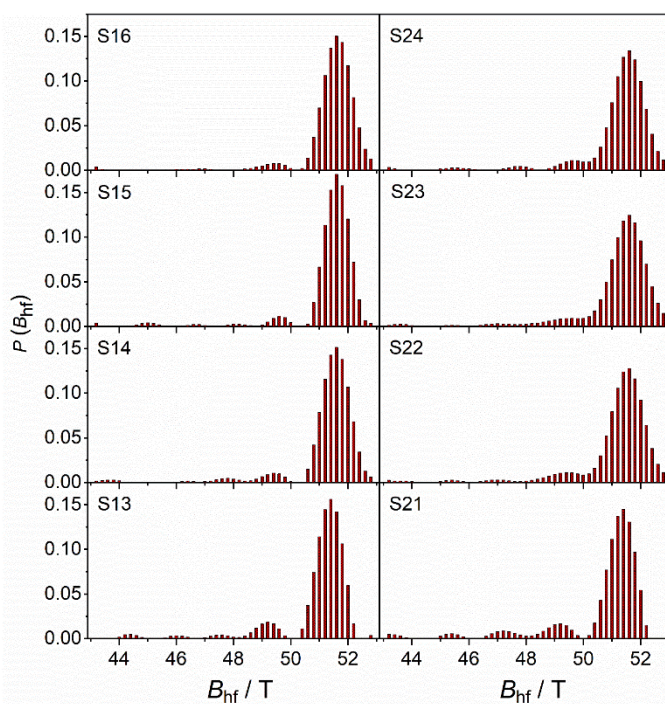
Slika 58.  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauerovi spektri pripravljenih uzoraka akaganeita snimljeni pri 80 K

Na slici 59 nalaze se spektri uzoraka S13-S16 te S21-S24, a izračunati Mössbauerovi parametri prikazani su u tablici 27. Na slici 60 prikazane su raspodjele  $B_{\text{hf}}$  sintetiziranih uzoraka hematita. Uzorci nastali uz prisutnost iona kroma(III) imaju maksimum raspodjele  $B_{\text{hf}}$  nižeg intenziteta te veće širine, što je u skladu sa slikom 61, na kojoj je vidljivo kako uzorci S21-S24 imaju manje iznose  $B_{\text{hf}}$  u odnosu na referentne uzorke S13-S16. Taj se efekt može pripisati utjecaju iona kroma(III) prisutnima u sintezi.





Slika 59.  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauerovi spektri odabranih uzoraka pripremljenih hidrotermalnom sintezom pri  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  snimljenih pri  $295\text{ K}$



Slika 60. Raspodjele hiperfinog magnetskog polja u odabranim uzorcima sintetiziranih hidrotermalnom obradom otopina  $\text{FeCl}_3$  sa i bez prisutnosti iona  $\text{Cr}^{3+}$  pri  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$

Tablica 26. Mössbauerovi parametri određeni utočnjavanjem  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauerovih spektara uzoraka S1, S5 i S9 snimljenih pri 80 K i 295 K

Uzorak	$T / \text{K}$	Spektralna linija	$\delta / \text{mm s}^{-1}$	$\Delta E_q / \text{mm s}^{-1}$	$\langle B_{\text{hf}} \rangle / \text{T}$	$\Gamma / \text{mm s}^{-1}$	Površina / %
S1	295	$Q_1$	0,38	0,55	-	0,34	61,8
		$Q_2$	0,38	0,98	-	0,34	38,2
	80	$M_1$	0,50	-0,41	46,8	0,41	34,6
		$M_2$	0,49	0,07	47,3	0,43	41,2
		$M_3$	0,45	-0,38	44,5	0,56	24,2
S5	295	$Q_1$	0,38	0,54	-	0,34	59,5
		$Q_2$	0,38	0,97	-	0,34	40,5
	80	$M_1$	0,48	-0,34	46,6	0,38	34,3
		$M_2$	0,50	0,04	47,1	0,40	36,8
		$M_3$	0,46	-0,31	44,4	0,56	28,9
S9	295	$Q_1$	0,38	0,54	-	0,33	61,1
		$Q_2$	0,38	0,98	-	0,33	38,9
	80	$M_1$	0,48	-0,38	46,5	0,40	39,6
		$M_2$	0,50	0,07	47,0	0,40	37,5
		$M_3$	0,46	-0,38	43,7	0,58	22,9

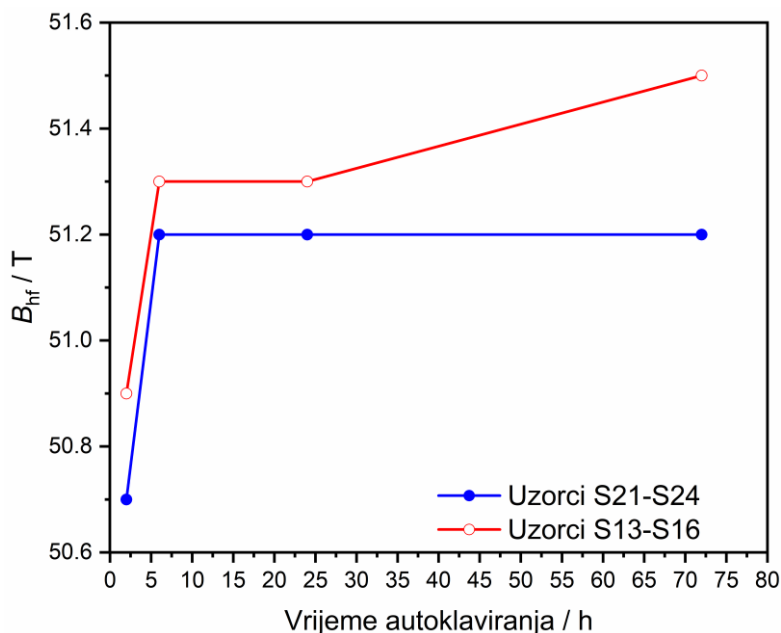
$\delta$  označava izomerni pomak (relativno u odnosu na  $\alpha\text{-Fe}$ ),  $\Delta E_q$  je kvadrupolno razdvajanje,  $\langle B_{\text{hf}} \rangle$  označava srednju vrijednost hiperfinog magnetskog polja,  $\Gamma$  označava širinu spektralnih linija. Oznaka  $M$  je za sekstet, a  $Q$  za kvadrupolni dublet. Greške mjerenja:  $\delta = \pm 0,01 \text{ mm s}^{-1}$ ,  $\Delta E_q = \pm 0,01 \text{ mm s}^{-1}$ ,  $B_{\text{hf}} = \pm 0,2 \text{ T}$

Tablica 27. Mössbauerovi parametri dobiveni utočnjavanjem  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauerovih spektara snimljenih pri 295 K za uzorke S13-S16 te S21-S24

Uzorak	Spektralna linija	$\delta / \text{mm s}^{-1}$	$\Delta E_q / \text{mm s}^{-1}$	$\langle B_{\text{hf}} \rangle / \text{T}$	$\Gamma / \text{mm s}^{-1}$	Površina / %	Sastav
S13	$M^*$	0,37	-0,20	50,9	0,29	100,0	H
S14	$M^*$	0,37	-0,20	51,3	0,26	100,0	H
S15	$M^*$	0,37	-0,21	51,3	0,23	100,0	H
S16	$M^*$	0,37	-0,20	51,5	0,23	100,0	H
S21	$M^*$	0,37	-0,21	50,7	0,30	68,5	H
	$Q_1$	0,39	0,55 (f)		0,30 (f)	16,0	A
	$Q_2$	0,40	0,95 (f)		0,30 (f)	15,5	A
S22	$M^*$	0,37	-0,21	51,2	0,25	100,0	H
S23	$M^*$	0,37	-0,20	51,2	0,26	100,0	H
S24	$M^*$	0,37	-0,21	51,2	0,24	100,0	H

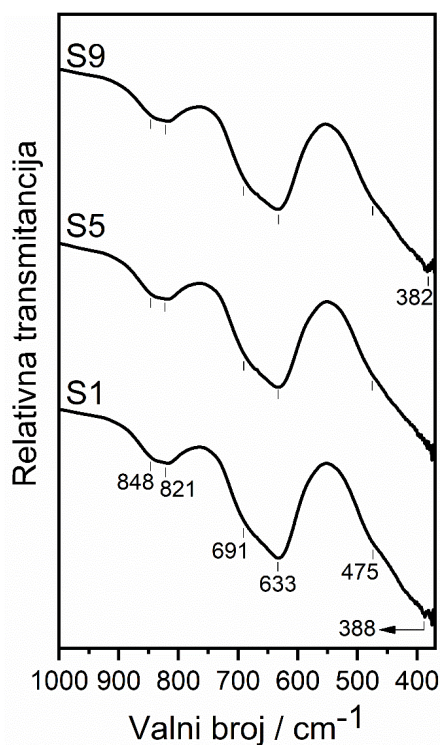
$\delta$  označava izomerni pomak u odnosu na  $\alpha\text{-Fe}$ ,  $\Delta E_q$  je kvadrupolno razdvajanje,  $\langle B_{\text{hf}} \rangle$  označava srednju vrijednost hiperfinog magnetskog polja,  $\Gamma$  označava širinu spektralnih linija.  $M$  je oznaka za sekstet, a  $Q$  za kvadrupolni dublet. Oznaka (f) znači da je parameter fiksiran u programu za utočnjavanje. Greške mjerenja:  $\delta = \pm 0,01 \text{ mm s}^{-1}$ ,  $\Delta E_q = \pm 0,01 \text{ mm s}^{-1}$ ,  $B_{\text{hf}} = \pm 0,2 \text{ T}$

Napomena: Spektri su utočnjavani korištenjem raspodjele hiperfinog magnetskog polja  $B_{\text{hf}}$  (\*)

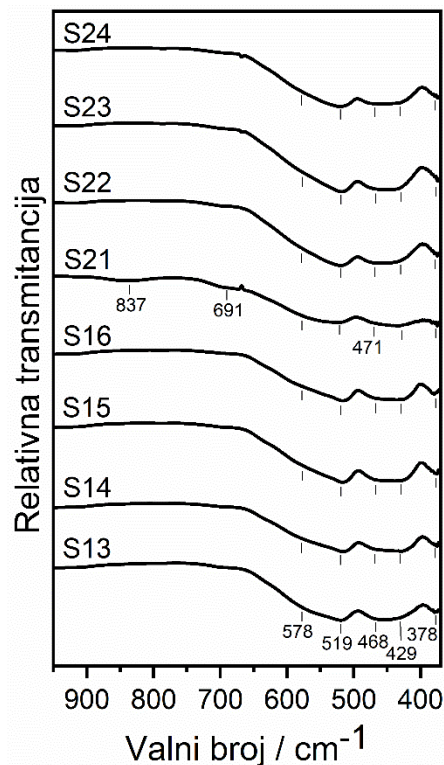


Slika 61. Ovisnosti hiperfinog magnetskog polja o vremenu autoklaviranja za serije uzoraka S13-S16 te S21-S24

Sintetiziranim uzorcima snimljeni su FT-IR spektri kako bi se potvrdili rezultati karakterizacije pomoću XRD i Mössbauerove spektroskopije. Na slikama 62 i 63 prikazani su FT-IR spektri odabranih uzoraka. Dobiveni rezultati poklapaju se s rezultatima XRD analize.



Slika 62. Infracrveni spektri uzoraka akaganeita (S1, S5 i S9)



Slika 63. Infracrveni spektri odabranih uzoraka pripremljenih pri 200 °C

Infracrveni spektar uzorka S1 karakteriziran je vrpcom na  $633\text{ cm}^{-1}$  te širokim vrpcom koje se nalaze na  $848\text{ te }821\text{ cm}^{-1}$ . U spektru su također prisutna i ramena na  $691\text{ i }475\text{ cm}^{-1}$ . Spektri S5 i S9 također pokazuju iste vrpce, a riječ je o vrpcom koje se mogu pripisati akaganeitu.<sup>256,278</sup> Šarić i suradnici<sup>14</sup> istaložili su akaganeit iz  $0,1\text{ mol dm}^{-3}$  otopine  $\text{FeCl}_3$  pri  $90\text{ °C}$  nakon 24 h. Infracrveni spektri tih uzoraka pokazali su vrpce na  $848, 675\text{ i }404\text{ cm}^{-1}$  te ramena na  $633\text{ i }475\text{ cm}^{-1}$ . Vrpce na  $848\text{ i }675\text{ cm}^{-1}$  pripisane su deformacijskim vibracijama OH grupa, dok rame na  $633\text{ cm}^{-1}$  nastaje zbog međudjelovanja Fe-OH grupa i klorida. Oko 2 % kloridnih iona u akaganeitu ne može se ukloniti jednostavnim ispiranjem.<sup>1</sup> Slika 63 prikazuje FT-IR spektre uzoraka S13-S16 te S21-S24 koji potvrđuju prisutnost hematita u ovim uzorcima. Izuzetak je uzorak S21 koji se sastoji od akaganeita i hematita, a to pokazuje da ioni kroma(III) usporavaju transformaciju akaganeita u hematit. Da bi se provjerio ovaj rezultat, uzorak S21 je pripremljen više puta te su dobiveni isti rezultati. Prema slici 55 vidi se slaba kristalnost akaganeita u uzorku

S21, a ona utječe na širenje vrpce tipičnih za akaganeit u FT-IR spektru. Budući da se proširene vrpce akaganeita stapaju s onima od hematita, vrpce akaganeita teže je uočiti u FT-IR spektru.

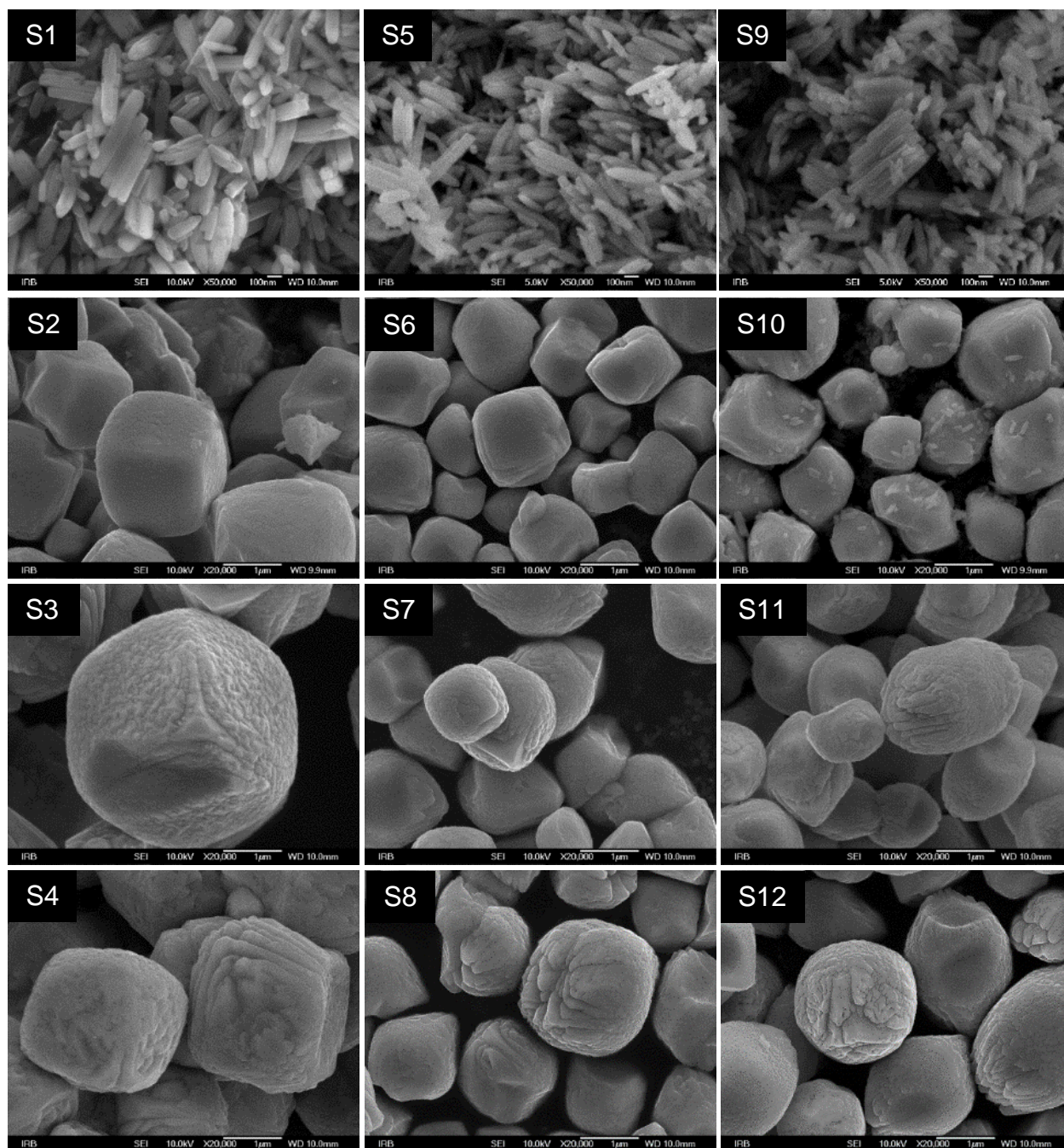
Infracrveni spektar hematita sastoji se od 6 aktivnih vibracija, od kojih su dvije  $A_{2u}$  ( $E_{IIc}$ ) te četiri  $E_u$  ( $E_{Ic}$ ).<sup>230</sup> Na spektru uzorka S13 označeni su karakteristični maksimumi prisutni kod svih uzoraka (S13-S16 te S21-S24), a spektri izgledaju praktički identično. U ovim spektrima zapažena je izražena vrpca na  $519\text{ cm}^{-1}$  te dva ramena na  $468$  te  $429\text{ cm}^{-1}$ . Osim toga, vidljivo je i rame na  $578\text{ cm}^{-1}$  te vrpca oko  $380\text{ cm}^{-1}$ . Prema rezultatima Mössbauerove spektroskopije i rendgenske difrakcije u ovim uzorcima (osim u uzorku S21) postoji samo hematit. Prema tome se sve nabrojene vrpce mogu pripisati jedino hematitu. Vrpca na  $519\text{ cm}^{-1}$  vjerojatno se pomaknula s  $525\text{ cm}^{-1}$ , što je moguće stoga što su maksimumi u FT-IR spektru osjetljivi na morfologiju i veličinu kristalita. Isto vrijedi i za ostale vrpce. Vrpce na  $468$  te  $578\text{ cm}^{-1}$  pripadaju Fe-O istezanjima. Vrpca na  $429\text{ cm}^{-1}$  vrlo je široka te joj je teško odrediti vrh maksimuma. Vjerojatno je riječ o vibraciji  $E_u$  koja se pomaknula s  $440\text{ cm}^{-1}$ . Maksimum na  $440\text{ cm}^{-1}$  zabilježili su Serna i suradnici<sup>204</sup> u spektru hematita. Vrpca na  $380\text{ cm}^{-1}$  nalazi se u području FT-IR spektra u kojoj instrument ima lošiji odnos šuma i signala, stoga je njezin položaj također upitan. No, u nekim radovima su zabilježili vrpce slabijeg intenziteta oko  $380\text{ cm}^{-1}$  kod hematita sferičnih čestica te hematita žarenog na visokim temperaturama.<sup>229,279</sup>

Slike 64 i 65 prikazuju FE-SEM slike uzoraka S1-S24. Na FE-SEM slikama uzoraka akaganeita S1, S5 i S9 vidljivo je da ove uzorke čine štapičaste čestice koje su često sastavljene od manjih štapičastih agregata. U uzorcima nastalim u rasponu od 6 do 72 h hidrotermalne sinteze prisutne su čestice hematita nepravilnih oblika. Kod tih se čestica uočava podstruktura, odnosno vidljivo je da su veće čestice sastavljene od sitnijih čestica. Tijekom dulje hidrotermalne obrade čestice akaganeita se otapaju te se time oslobađaju ioni željeza koji služe za izgradnju nove stabilnije faze hematita. Kod sinteza provedenih pri  $200\text{ °C}$  događa se promjena morfologije čestica hematita s povećanjem vremena sinteze. Čestice referentnih uzoraka hematita S13-S16 su nakon 2 h sinteze glatke kockice koje se s duljim vremenom autoklaviranja mijenjaju. Primarne čestice rastu i postaju veće te dolazi do gubitka fine morfologije. Time nastaju hrapave i nazubljene kocke kod uzoraka S14 i S15, a kod uzorka S16 dolazi do značajnog urušavanja strukture i nastaju nepravilni oblici većih i manjih dimenzija. To se zapravo poklapa s XRD rezultatima, odnosno očekivano je da uzorak čine čestice s većim kristalinitima. Kod uzoraka S17-S24 nastalim uz prisutnost iona kroma(III) primijećena je velika razlika u morfologiji jer čestice hematita imaju oblik specifičnog elipsoida koji podsjeća na

oblik limuna. To je osobito istaknuto kod uzoraka S23 i S24, gdje je omjer kationa  $\text{Cr}^{3+}$ :  $\text{Fe}^{3+}=1:10$ . Budući da se takav oblik čestica u novijoj literaturi<sup>280</sup> naziva elipsoidnim, ta će se terminologija primijeniti na čestice dobivene u sklopu ove disertacije. Li i suradnici<sup>10</sup> su dobili elipsoidne čestice hematita nalik česticama iz ovog istraživanja, ali su bile dimenzija 0,5-1,5  $\mu\text{m}$ . Dobivene su u sintezi u kojoj je korišten  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  te  $\text{NaOH}$ . Kandori i suradnici<sup>119</sup> su u svom radu objavili TEM mikrofografije u kojima se vide elipsoidne čestice veličine 1-2  $\mu\text{m}$ . One su dobivene nakon 10 dana ubrzane hidrolize otopine  $\text{FeCl}_3$  pri 100 °C, ali je u sintezi prisutan citrat (0,10 mol %). Manman i suradnici<sup>281</sup> su također sintetizirali elipsoidne čestice mikronskih dimenzija, ali je riječ o sintezi u kojoj se nalazio protein kolagena ( $w = 0,002$  %), dok je koncentracija otopine  $\text{FeCl}_3$  bila 0,06 mol  $\text{dm}^{-3}$ . U ovom radu je prikazano kako je na sličan način moguće pripremiti još izduljenije čestice hematita koje potom poprimaju oblik masline. Sugimoto i suradnici<sup>282</sup> su dobili elipsoidne čestice hematita uz pomoć hidrokinona koncentracije 0,01 mol  $\text{dm}^{-3}$ . Sinteze čestica hematita raznih morfologija opisane su u radu Meijer i Rossi<sup>280</sup>. U ovom radu<sup>280</sup> autorice su spomenule kako se elipsoidne čestice hematita mogu prirediti uz pomoć  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$  te  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ . Meijer i Rossi<sup>280</sup> su objasnile kako se mnoge čestice hematita oblika kikirikija, kockica i elipsoida sastoje od sitnijih subkristala. Elektronska mikroskopija presjeka ovih čestica je često pokazala kako su ti sitni kristalići poslagani radijalno iznutra prema van često u smjeru osi *c*. Sugimoto i suradnici<sup>282</sup> su istražili strukturu presjeka elipsoidnih čestica hematita pomoću transmisijske elektronske mikroskopije te su uočili da su subkristali iste orijentacije. Pretpostavili su da je riječ o epitaksijalnom rastu iz monokristalne jezgre.

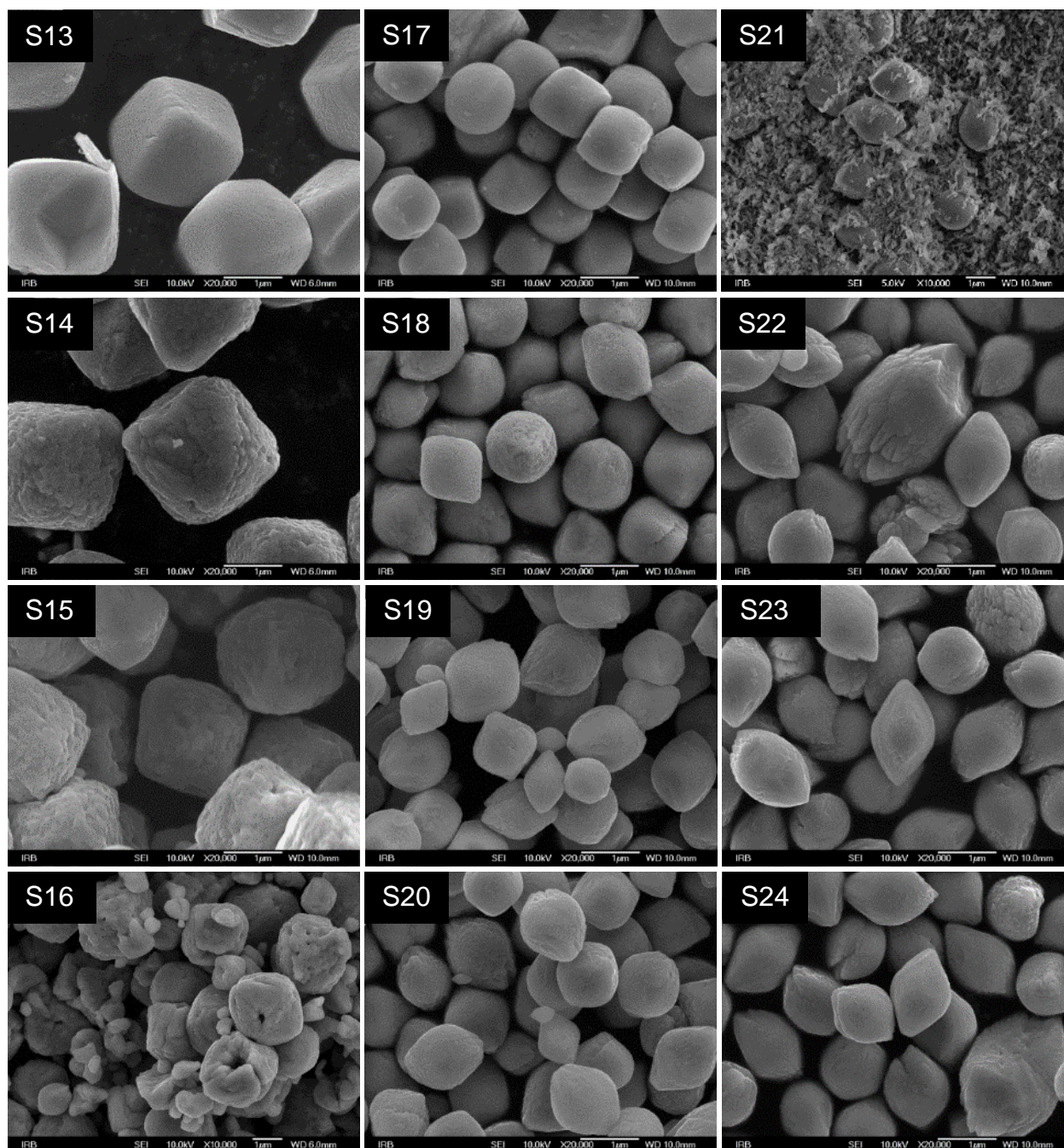
Kandori i suradnici<sup>164</sup> su istražili utjecaj tri dvovalentna kationa ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{Co}^{2+}$ ) i kationa  $\text{Cr}^{3+}$  na veličinu čestica hematita, kristalnost i kinetiku taloženja. Zaključili su da mali udio ovih kationa u reakcijskoj smjesi ne čini bitnu razliku na konačni produkt, no zapaženo je da veća koncentracija dvovalentnih kationa uzrokuje značajno smanjenje veličine čestica hematita te dolazi do promjene oblika čestica iz sfernog u romboedarski. Zbog prisutnosti dvovalentnih kationa su se polikristalne čestice hematita veličine 500-600 nm smanjile u monokristalne čestice veličine oko 100 nm. Opaženo je da se ioni  $\text{Cr}^{3+}$  ponašaju drugačije od dvovalentnih kationa jer nisu uzrokovali smanjenje čestica hematita, odnosno veličina čestica ostala je oko 500 nm. Zaključci iz njihovog rada dobro se slažu s FE-SEM rezultatima iz ovog istraživanja za sinteze pri 160 °C jer su čestice otprilike sličnih dimenzija i nema značajnih promjena ako

je krom(III) bio prisutan u sintezi. Na FE-SEM slikama vidi se da je dio čestica hematita elipsoidnog oblika i da su malo izduljene, ali često su nepravilnog oblika te 'ljuskave' površine. U radu Kandorija i suradnika<sup>79</sup> istražen je utjecaj iona kroma(III) na čestice akaganeita u kiselom mediju. Utjecaj iona kroma(III) na veličinu čestica ovisi o njegovoj koncentraciji u reakcijskoj smjesi. Ako je koncentracija iona kroma(III) u početnoj reakcijskoj smjesi između 0,002 % i 0,02 % uočeno je smanjenja nastalih čestica akaganeita. Ako je riječ o većoj koncentraciji iona kroma(III), od 0,02 % do 4 %, onda je utjecaj suprotan te je uočen porast veličine čestica akaganeita. U ovom istraživanju zapaženo je drugačije. Čestice akaganeita su manjeg promjera ako su nastale uz prisutnost iona kroma(III). Referentni hematit čine čestice debljine 50-120 nm, dok akaganeit nastao uz prisutnost iona kroma(III) ima čestice dvostruko manjeg promjera od 30-60 nm. Osim toga, Kandori i suradnici<sup>79,164</sup> nisu dobili elipsoidne čestice nalik onima u ovoj disertaciji. To se može objasniti time što su u sintezama u sklopu objavljenih radova<sup>79,164</sup> korištene puno manje koncentracije iona kroma(III).



Slika 64. Slike uzoraka S1-S12, hidrotermalno sintetiziranih pri 160 °C, dobivene uređajem FE-SEM

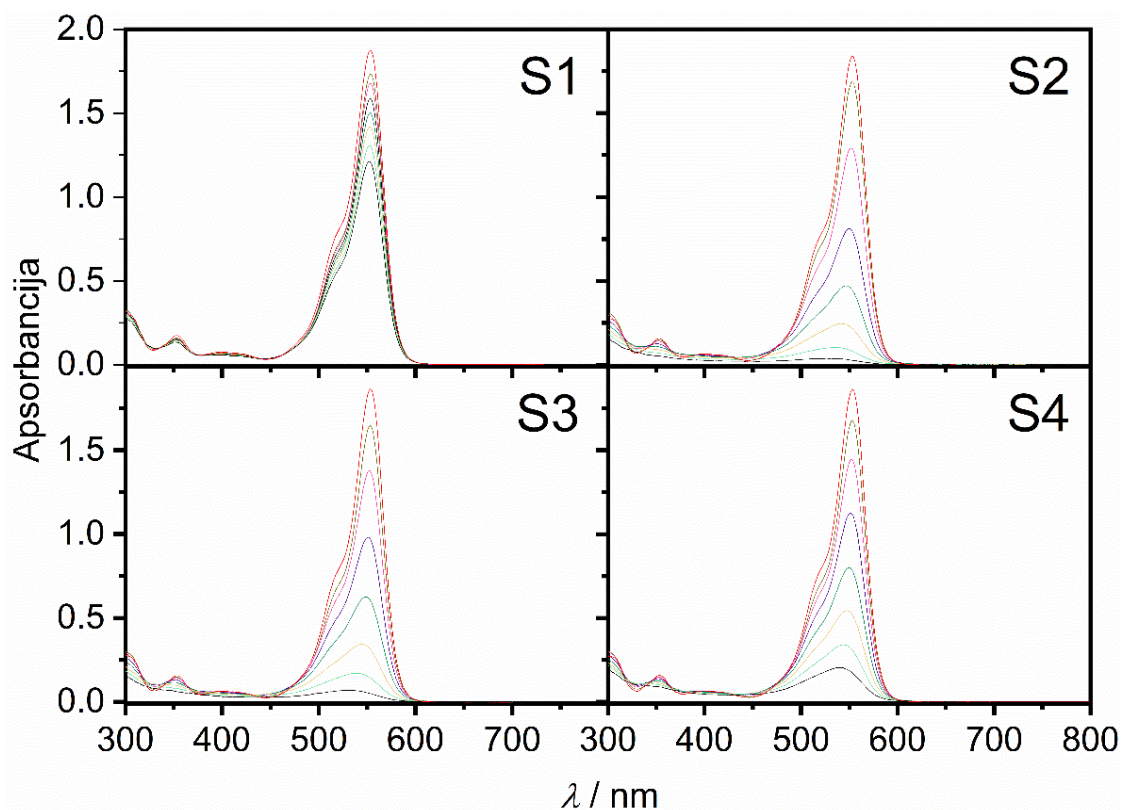




Slika 65. Slike uzoraka S13-S24, hidrotermalno sintetiziranih pri 200 °C, dobivene uređajem FE-SEM

Budući da je u dosadašnjim karakterizacijama pokazano da postoji utjecaj prisutnosti iona kroma(III) tijekom sinteze na nastale čestice, pripremljeni uzorci akaganeita i hematita testirani su i u fotokatalizi. U fotokatalitičkim ispitivanjima pratila se ovisnost apsorbancije otopine RhB o vremenu fotokatalize tijekom 3 h. Apsorbancija otopine RhB se uvijek smanjivala s vremenom osvjetljavanja, ali drugačije za svaki pojedini uzorak (slika 66). Najslabija fotokatalitička aktivnost izmjerena je za uzorak S1 (akaganeit), dok se uzorak S2 (hematit)

pokazao najboljim (slike 67 i 68). Dulje vrijeme sinteze (uzorci S3 i S4) negativno je utjecalo na fotokatalitičku aktivnost. Uzevši u obzir rezultate rendgenske difrakcije može se tvrditi da je porast kristalnosti uzrokovao smanjenje fotokatalitičke aktivnosti.



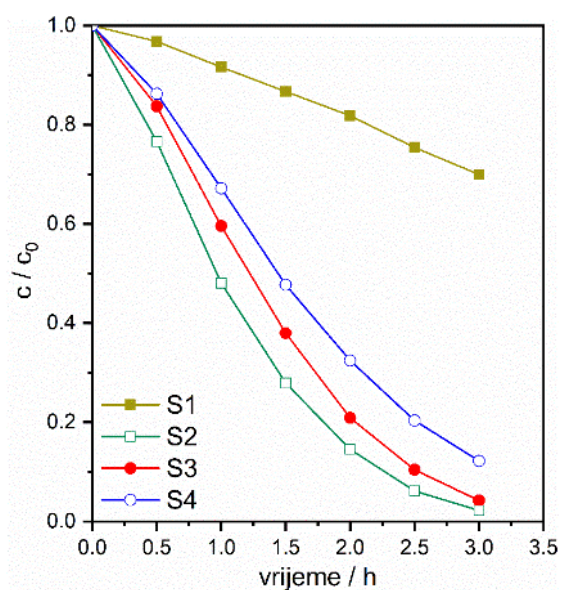
Slika 66. UV-Vis spektri otopina RhB tijekom fotokatalitičke evaluacije uzoraka S1-S4

Kako bi se utjecaj iona kroma(III) bolje uočilo, na slici 68 uspoređene su fotokatalitičke aktivnosti uzoraka nastalih uz prisutnost iona kroma(III) (S9 i S12) u odnosu na referentne uzorke (S1 i S4). Akaganeit (S9) nastao uz prisutnost iona kroma(III) (S9) pokazao je mnogo bolju fotokatalitičku aktivnost u odnosu na referentni akaganeit (S1).

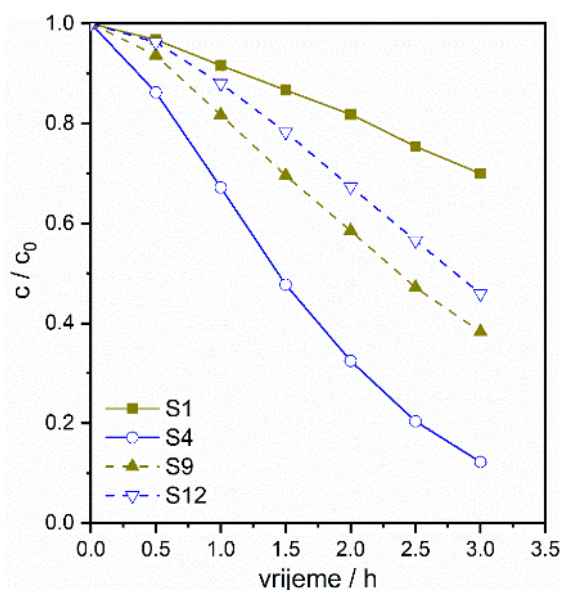
Hematit je pokazao suprotan efekt, odnosno hematit nastao uz prisutnost iona kroma(III) (S12) imao je lošiju fotokatalitičku aktivnost od referentnog uzorka (S4). Kako bi se bolje usporedile fotokatalitičke aktivnosti kinetičkih serija pripremljenih pri 200 °C, od kojih je jedna nastala uz prisutnost iona kroma (a druga nije), fotokatalitičke aktivnosti serija uzoraka S13-S16 te S21-S24 prikazane su na slici 69.

Budući da se akaganeit u ovom istraživanju pokazao kao relativno slabiji fotokatalizator od hematita, logično je da se uzorak S21 (akaganeit + hematit) pokazao lošijim fotokatalizatorom od uzorka S13. U tom slučaju prisutnost iona kroma(III) tijekom sinteze negativno utječe na fotokatalitičku aktivnost sintetiziranih uzoraka. Uzorak S13 pokazao se kao najbolji

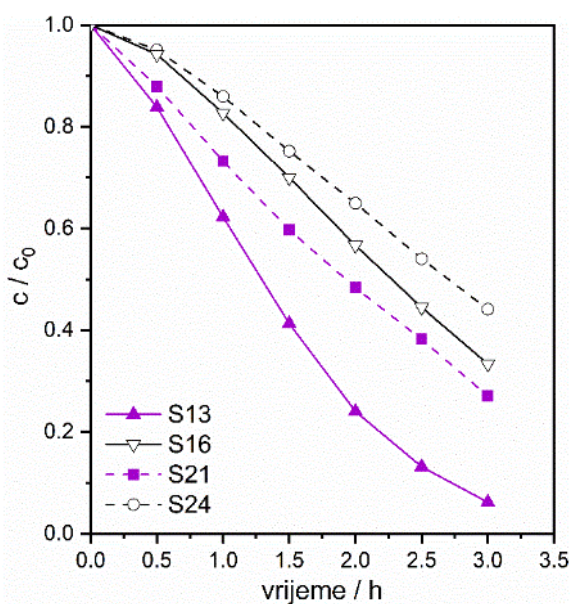
fotokatalizator na slici 69 jer je nakon 3 h fotokatalize skoro sva količina RhB razgrađena. Uzorak S24, koji ima čestice hematita elipsoidnog oblika, pokazao se lošijim u fotokatalitičkoj razgradnji RhB od uzorka S16 koji se sastoji od čestica hematita nepravilnih oblika. Iz fotokatalitičkih ispitivanja može se zaključiti kako su uzorci nastali u prisutnosti kroma(III) u pravilu lošiji fotokatalizatori. Fotokatalitička aktivnost ovisi o mnogim faktorima. Morfologija<sup>283,284</sup> i izloženost određenih ploha<sup>285</sup> imaju vrlo značajnu ulogu.<sup>284</sup> Na nekim su ploham atomi raspoređeni na način koji bolje odgovara fotokatalitičkim reakcijama u otopini, ali na to ima utjecaj i pH otopine. Pri nekom pH izloženost neke plohe može dati bolja katalitička svojstva, dok će pri nekom drugom pH dati lošija svojstva.<sup>284</sup> Prema Moreiri i suradnicima<sup>285</sup> je poželjno da difrakcijska linija hematita indeksa [110] bude intenzivnija jer to znači i da je vodljivost bolja, što je poželjno u katalizi. Linija indeksa [110] većeg intenziteta od linije [104] upućuje na to da uzorak sadrži izduljene čestice ili čestice pločaste morfologije. U radu Asifa i suradnika<sup>286</sup> nalazi se pregled različitih morfologija hematita te njihove fotokatalitičke aktivnosti. U tom radu<sup>286</sup> autori su istaknuli da je ravnina indeksa [001] bitna za dobra fotokatalitička svojstva hematita. Prema Chenu i suradnicima<sup>283</sup> nanoštapići hematita imaju bolju fotokatalitičku aktivnost nego nanočestice i nanocjevčice. Prema rezultatima rendgenske difrakcije (slike 54 i 55) uzorci s elipsoidnim česticama pokazali su veći intenzitet difrakcijske linije indeksa [110] te se stoga očekuje da se ti uzorci pokažu boljima u fotokatalizi. No, uzevši u obzir ovaj kratki pregled može se zaključiti da bi elipsoidne čestice trebale biti lošijih katalitičkih svojstava od sitnih nanoštapića. Premda elipsoidni oblik čestica naizgled ima neke pogodnosti u fotokatalizi, druga svojstva bitna za fotokatalizu su se pogoršala. Tu može biti riječ o mnogo faktora, a oni uključuju rekombinaciju elektrona i šupljina, lošiju vodljivost, dulji difuzijski put šupljina te lošu pokretljivost elektrona i šupljina.<sup>280,287</sup>



Slika 67. Fotokatalitička aktivnost uzoraka S1-S4



Slika 68. Fotokatalitička aktivnost uzoraka S9 i S12 pripravljenih u prisutnosti iona kroma (isprekidana linija) te njihovih referentnih uzoraka S1 i S4 (puna linija). Plava linija označava uzorke dobivene nakon 72 h, dok smeđa linija označava uzorke dobivene nakon 2 h sinteze



Slika 69. Fotokatalitička aktivnost odabranih uzoraka pripravljenih pri 200 °C. Puna crta označava referentne uzorke nastale bez prisutnosti iona kroma u sintezi. Isprekidana linija označava uzorke nastale u prisutnosti iona kroma. Ljubičasta linija označava uzorke dobivene nakon 2 h sinteze, a crna linija uzorke dobivene nakon 72 h sinteze

## § 5. ZAKLJUČAK

Svojstva željezovih oksida ovise o vrsti sinteze i dopiranju. U sklopu ove doktorske disertacije provedeno je dopiranje željezovih oksida kromom(III) pomoću dvije sintetske metode, a to su ubrzana hidroliza i elektroispređanje u kombinaciji sa žarenjem.

Krom(III) je odabran kao dopand zato što je sličnog radijusa kao željezo(III) te pravi čvrste otopine u cijelom koncentracijskom području. Dopiranje hematita kromom(III) je važno jer uzrokuje smanjenje vrijednosti energijskog procijepa hematita. To ujedno znači da se apsorpcija vidljivog zračenja kod hematita pomiče prema crvenom dijelu spektra. Ovo ugađanje optičkih svojstava dopiranjem provedeno je kako bi se postigla bolja apsorpcija sunčeve svjetlosti koja bi se u konačnici trebala odraziti kroz bolju fotokatalitičku aktivnost.

Karakterizacija uzoraka dobivenih žarenjem elektroispređenih nanovlakana pokazala je da dopiranje značajno utječe na promjenu svojstava hematita. Krom(III) se lako ugrađuje u hematit te dolazi do smanjenja jedinične ćelije hematita jer je ion kroma(III) manji od iona željeza(III). Ugradnja iona kroma(III) u strukturu hematita ovom metodom uzrokovala je i blago povećanje prosječne veličine kristalita. Zbog ugradnje iona kroma(III) iona u strukturu hematita dolazi do smanjenja  $B_{hf}$  vrijednosti određene Mössbauerovom spektroskopijom te dolazi do pomaka vrpci u FT-IR spektrima prema većim valnim brojevima. Dopiranje je uzrokovalo i promjenu boje hematita iz crvenkasto-narančaste u smeđu. Osim promjene boje dolazi i do smanjenja energijskog procijepa hematita s 2,15 na 2,03 eV. Fotokatalitička aktivnost nanovlakana čistog hematita pokazala se najboljom jer se tijekom 3 h fotokatalize razgradilo više RhB (92 %) nego u slučaju komercijalnog hematita i ostalih sintetiziranih uzoraka. Sintetizirana nanovlakna hematita dopirana ionima kroma(III) pokazala su slabija fotokatalitička svojstva od sintetiziranih nanovlakana čistog hematita. Budući da fotokatalitička aktivnost ovisi o više parametara, potrebna su dodatna ispitivanja kojima bi se potvrdio uzrok takvog ponašanja materijala. Slabija fotokatalitička aktivnost može se objasniti povećanom rekombinacijom elektrona i šupljina koja se događa na granicama kristalita i na defektima u strukturi materijala.

Kako bi se sustavno ispitaio utjecaj iona kroma(III) na željezove okside koji nastaju ubrzanom hidrolizom, provedene su ubrzane hidrolize vodenih otopina  $FeCl_3$  u prisutnosti iona  $Cr^{3+}$  u lužnatom (uz dodatak urotropina) i kiselom mediju (bez dodatka urotropina).

Ustanovljeno je kako se uzorci pripremljeni s ionima kroma(III) u lužnatom području uz dodatak urotropina sastoje od neuobičajenih morfologija. U sustavima s 10 % kroma(III) pri većoj koncentraciji otopine koja sadrži ione  $\text{Fe}^{3+}$  i  $\text{Cr}^{3+}$  dobivene su čestice hematita hibridne morfologije koje se sastoje od elipsoida i štapića. S druge strane, pri nižoj koncentraciji otopine koja sadrži ione  $\text{Fe}^{3+}$  i  $\text{Cr}^{3+}$  dobivene su čestice za čiji je oblik karakterističan nanokonus, dok su u sustavima s 50 % kroma(III) dobivene su morfologije dendritne strukture. Većina uzoraka sintetiziranih uz prisutnost urotropina te urotropina i kationa kroma(III) kompozitnog je sastava. Tehnikom EDS je potvrđeno da uzorci nastali uz prisutnost iona kroma(III) i urotropina imaju krom u svom sastavu. Osim na morfologiju, kationi kroma(III) pokazali su jak utjecaj na kinetiku fazne transformacije te sastav produkata. Istraživanje kinetike fazne transformacije je pokazalo da ioni kroma(III) stabiliziraju ferihidrit i akaganeit te da usporavaju njihovu transformaciju u hematit. Precipitacijom oksihidroksida kroma(III) iz otopine  $\text{CrCl}_3$  pomoću urotropina nastao je slabo kristalni grimaldit, a njegovim žarenjem na 500 i 700 °C nastale su nanočestice eskolaita.

Istraživanje utjecaja iona kroma(III) na nastanak željezovih oksida u kiselom mediju pokazalo je da njihova prisutnost utječe na oblik nastalih čestica. Pretražnom elektronskom mikroskopijom utvrđeno je da ioni kroma(III) uzrokuju nastanak čestica elipsoidnog oblika, a XRD analizom je ustanovljeno da čestice nastale u prisutnosti iona kroma(III) pokazuju preferiranu orijentaciju. Kinetička ispitivanja provedena pri 200 °C pokazala su da akaganeit u prisutnosti iona kroma(III) sporije transformira u hematit. Fotokatalitičko ispitivanje je pokazalo da čestice hematita elipsoidnog oblika, koje su nastale uz prisutnost iona kroma(III), imaju lošiju fotokatalitičku aktivnost. Suprotno tome, uzorci akaganeita nastali uz prisutnost iona kroma(III) pokazali su bolju fotokatalitičku aktivnost u odnosu na referentne uzorke akaganeita koji su nastali bez prisutnosti iona kroma(III). Cjelokupno istraživanje u kiselom mediju pokazalo je da ioni kroma(III), iako su bili samo u otopini, ipak utječu na morfologiju i svojstva dobivenih čestica hematita te na kinetiku transformacije akaganeita u hematit.

## § 6. POPIS OZNAKÂ, KRATICÂ I SIMBOLÂ

$\alpha$	apsorpcijski koeficijent
$A$	apsorbancija
$A_{2u}$	longitudinalne vibracije
$a_A, a_B$	parametri jedinične ćelije čistih komponenti A i B
AAS	amonijev amidosulfonat
AOP	napredni oksidacijski procesi (eng. <i>Advanced Oxidation Processes</i> )
AOT	napredne oksidacijske tehnologije (eng. <i>Advanced Oxidation Technologies</i> )
ASA	amidoslufonska kiselina (eng. <i>amidosulphonic acid</i> )
ATR	prigušena totalna refleksija (eng. <i>attenuated total reflectance</i> )
$bcc$	volumno centrirana kubična (eng. <i>body centered cubic</i> ) kristalna rešetka
$B_{hf}$	hiperfino magnetsko polje
$\Gamma$	širina linije u Mössbauerovom spektru
$C_1, C_2$	konstante proporcionalnosti
CVD	kemijska depozicija pare (eng. <i>chemical vapor deposition</i> )
$\delta$	izomerni pomak
$\Delta E_q$	kvadrupolno razdvajanje
$\Delta G^\circ$	Gibbsova energija
$d$	međuplošni razmak ekvidistantnih kristalnih ravnina
DFT	teorija funkcionala gustoće (eng. <i>density functional theory</i> )
DMF	N,N-dimetilformamid
DTA	diferencijska termička analiza
$E(k)$	energijska struktura vrpce u kristalu poluvodiča
$E_0$	energija osnovnog stanja iona, atoma ili molekule
$E_1$	energija prvog pobuđenog stanja
EDS	energijski razlučujuća rendgenska spektrometrija (eng. <i>Energy-dispersive X-ray spectroscopy</i> )
$E_g$	energijski procijep

---

$E_q$	kvadrupolno razdvajanje
$E_u$	transverzalne vibracije
$F(R_\infty)$	Kubelka-Munkova reemisijaska funkcija
FAS	amonijev željezov(II) sulfat (eng. <i>ammonium iron(II) sulphate</i> )
FE-SEM	visokorezolucijska pretražna elektronska mikroskopija (eng. <i>Field emission scanning electron microscopy</i> ), visokorezolucijski pretražni elektronski mikroskop (eng. <i>Field emission scanning electron microscope</i> )
FT-IR	infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (eng. <i>Fourier transform infrared spectroscopy</i> )
FTO	kositrov oksid dopiran fluorom (eng. <i>fluorine doped tin oxide</i> )
FWHM	puna širina na pola maksimuma (eng. <i>full width at half maximum</i> , FWHM)
$h$	Planckova konstanta
$hcp$	heksagonska gusta slagalina (eng. <i>hexagonal close packing</i> )
HMTA	heksametilentetraamin (urotropin)
$h_{VB}^+$	elektronska šupljina u valentnoj vrpci
$\theta$	upadni kut rendgenske zrake
$I$	kvantni broj spina jezgre
ICC	željezov kolin citrat (eng. <i>iron choline citrate</i> )
ICDD	baza podataka difrakcije na prahu Međunarodnog centra za difrakcijske podatke (eng. <i>The International Centre for Diffraction Data Powder Diffraction File</i> )
PDF	
ICP	induktivno spregnuta plazma (eng. <i>inductively coupled plasma</i> )
IR	infracrveno zračenje (eng. <i>infrared radiation</i> )
$K_A$	koeficijent apsorpcije
$k$	valni vektor koji opisuje smjer napredovanja elektrona kao vala kroz poluvodič
$\lambda$	valna duljina svjetlosti
LED	svjetloemitirajuća dioda (eng. <i>light-emitting diode</i> )
LMCT	prijenos naboja s liganda na metalni centar (eng. <i>ligand-to-metal charge transfer</i> )
$M_w$	molarna masa (eng. <i>molar weight</i> )
$n$	cijeli broj
$n_1, n_2$	indeks loma
NIR	blisko infracrveno zračenje (eng. <i>near infrared radiation</i> )



---

$\nu$	frekvencija svjetlosti
PCL	polikaprolakton (eng. <i>polycaprolactone</i> )
PEC	fotoelektrokemijska ćelija (eng. <i>photoelectrochemical cell</i> )
PN	polinuklearni kompleksi
PSE	periodni sustav elemenata (eng. <i>periodic system of elements</i> )
PVA	polivinil alkohol
PVP	polivinilpirolidon
QHS	kininov hidrogensulfat
$Q$	kvadrupolni moment
$r$	ionski radijus
$R_{\infty}$	reflektancija beskonačno debelog uzorka, $R_{\infty} = R_{\text{uzorka}} / R_{\text{standarda}}$
RC	regenerirana celuloza
RhB	rodamin B (eng. <i>rhodamine B</i> )
rpm	broj okretaja po minuti (eng. <i>revolutions per minute</i> )
RT	sobna temperatura (eng. <i>room temperature</i> )
$S$	koeficijent raspršenja
SDS	natrijev dodecil sulfat (eng. <i>sodium dodecyl sulfate</i> )
SEM	pretražni elektronski mikroskop (eng. <i>scanning electron microscope</i> )
SPAS	natrijev polianetol sulfonat (eng. <i>sodium polyanethol sulfonate</i> )
$T$	temperatura
$t$	vrijeme
$\tau$	veličina kristalita
$T_B$	temperatura blokiranja (kod superparamagnetskih čestica)
$T_C$	Curijeva temperatura
TEM	transmisijski elektronski mikroskop (eng. <i>transmission electron microscope</i> )
$T_M$	temperatura Morinogovog prijelaza
TMAH	tetrametilamonijev hidroksid (eng. <i>tetramethylammonium hydroxide</i> )
$T_N$	Néelova temperatura
UV	ultraljubičasta svjetlost (eng. <i>ultraviolet radiation</i> )
Vis	vidljiva svjetlost
$w_i$	maseni udio (eng. <i>mass fraction</i> )
$x$	množinski udio

---

$x_B$	množinski udio tvari B u čvrstoj otopini
XANES	fina struktura rendgenske apsorpcije blizu ruba (eng. <i>X-ray Absorption Near Edge Structure</i> )
XPS	fotoelektronska spektroskopija rendgenskih zraka
XRD	rendgenska difrakcija na prahu (eng. <i>X-ray powder diffraction</i> )
$2\varepsilon$	kvadrupolni pomak

## § 7. LITERATURNI IZVORI

1. R.M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2003.
2. J. Zhang, B. Tian, L. Wang, M. Xing, J. Lei, *Photocatalysis-Fundamentals, Materials and Applications*, Springer Nature Singapore Pte Ltd., Singapore, 2018.
3. K. Rajendran, S. Sen, G. Suja, S.L. Senthil, T.V. Kumar, *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **157** (2017) 101–109.
4. A. Miri, M. Khatami, M. Sarani, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **30** (2020) 767–774.
5. M. Gotić, G. Dražić, S. Musić, *J. Mol. Struct.* **993** (2011) 167–176.
6. M. Žic, M. Ristić, S. Musić, *J. Alloys Compd.* **466** (2008) 498–506.
7. J. Lian, X. Duan, J. Ma, P. Peng, T. Kim, W. Zheng, *ACS Nano* **3** (2009) 3749–3761.
8. J.K. Bailey, C.J. Brinker, M.L. Mecartney, *J. Colloid Interface Sci.* **157** (1993) 1–13.
9. K. Kandori, Y. Kawashima, T. Ishikawa, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **87** (1991) 2241–2246.
10. M. Li, X. Li, X. Qi, F. Luo, G. He, *Langmuir* **31** (2015) 5190–5197.
11. S. Musić, A. Šarić, S. Popović, *J. Mol. Struct.* **410–411** (1997) 153–156.
12. A. Šarić, K. Nomura, S. Popović, N. Ljubešić, S. Musić, *Mater. Chem. Phys.* **52** (1998) 214–220.
13. A. Šarić, S. Musić, K. Nomura, S. Popović, *Croat. Chem. Acta* **71** (1998) 1019–1038.
14. A. Šarić, S. Musić, K. Nomura, S. Popović, *Mater. Sci. Eng. B* **56** (1998) 43–52.
15. S. Musić, A. Šarić, S. Popović, K. Nomura, T. Sawada, *Croat. Chem. Acta* **73** (2000) 541–567.
16. K. Hans Wedepohl, *Geochim. Cosmochim. Acta* **59** (1995) 1217–1232.
17. S. Sacanna, L. Rossi, A.P. Philipse, *Langmuir* **23** (2007) 9974–9982.
18. H. Esfahani, R. Jose, S. Ramakrishna, *Materials* **10** (2017) 1238.
19. W. Zhao, H. Chen, Y. Li, A. Li, M. Lang, J. Shi, *Adv. Funct. Mater.* **18** (2008) 2780–2788.
20. H. Vojoudi, J.B. Ghasemi, A. Hajihosseini, B. Bastan, A. Badiei, *Adv. Powder Technol.* **32** (2021) 1060–1069.
21. F.L. Souza, K.P. Lopes, P.A.P. Nascente, E.R. Leite, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93** (2009) 362–368.
22. R.H. Gonçalves, E.R. Leite, *Energy Environ. Sci.* **7** (2014) 2250–2254.
23. C.C. Chai, J. Peng, B.P. Yan, *J. Electron. Mater.* **24** (1995) 799–804.
24. J.A. Glasscock, P.R.F. Barnes, I.C. Plumb, N. Savvides, *J. Phys. Chem. C* **111** (2007) 16477–16488.
25. S.Y. Chae, G. Rahman, O.-S. Joo, *Electrochim. Acta* **297** (2019) 784–793.
26. Y.W. Phuan, W.J. Ong, M.N. Chong, J.D. Ocon, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **33** (2017) 54–82.

27. X. Han, E.J. Tomaszewski, J. Sorwat, Y. Pan, A. Kappler, J.M. Byrne, *Environ. Sci. Technol.* **54** (2020) 4121–4130.
28. A.L. Mackay, *Mineral. Mag. J. Mineral. Soc.* **33** (1962) 270–280.
29. Diamond - Crystal and Molecular Structure Visualization, Version 4.x, Crystal Impact - Dr. H. Putz & Dr. K. Brandenburg GbR, Kreuzherrenstr. 102, 53227 Bonn, Germany, 2002., <https://www.crystalimpact.de/diamond> (pristup 17. studenog 2023.god.)
30. A.G. Tamirat, J. Rick, A.A. Dubale, W.N. Su, B.J. Hwang, *Nanoscale Horizons* **1** (2016) 243–267.
31. P. Zhang, A. Kleiman-Shwarsstein, Y.S. Hu, J. Lefton, S. Sharma, A.J. Forman, E. McFarland, *Energy Environ. Sci.* **4** (2011) 1020–1028.
32. F. Cámara, O.C. Gagné, D.I. Belakovskiy, Y. Uvarova, *Am. Mineral.* **100** (2015) 1319–1332.
33. C. Milton, D.E. Appleman, M.H. Appleman, E.C.T. Chao, F. Cuttitta, J.I. Dinnin, E.J. Dwornik, B.L. Ingram, H.J. Rose, *US Geol Surv Prof Pap* **887** (1976) 1-29.
34. S. Jahn, B. Wunder, M. Koch-Müller, L. Tarrieu, M. Pöhle, A. Watenphul, M.N. Taran, *Eur. J. Mineral.* **24** (2012) 839-850.
35. A. Livingstone, B. Jackson, P.J. Davidson, *Mineral. Mag.* **48** (1984) 560–562.
36. S.G. Sustavov, D.A. Khanin, E.S. Shagalov, *Zap. Ross. Mineral. Obs.* **146** (2017) 91-104.
37. K. Matern, H. Kletti, T. Mansfeldt, *Chemosphere* **155** (2016) 188–195.
38. C. Burlet, H. Goethals, Y. Vanbrabant, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **159** (2016) 90–97.
39. V. Štengl, J. Šubrt, P. Bezdička, M. Maříková, S. Bakardijeva, *Solid State Phenom.*, **90-91** (2003) 121–126.
40. A.Y. Romanchuk, I.V. Gusev, I.E. Vlasova, V.G. Petrov, N.V. Kuzmenkova, B.V. Egorova, E.V. Zakharova, A.G. Volkova, S.N. Kalmykov, *Radiochemistry* **58** (2016) 662–667.
41. Y. Cheng, X. Xu, W. Lin, R. Han, M. Liu, *Geomicrobiol. J.* **33** (2016) 948–953.
42. M.P. Prange, D.J. Pope, K.M. Rosso, *J. Phys. Chem. C* **124** (2020) 7500–7510.
43. B. Adamczyk, O. Boese, N. Weiher, S.L.M. Schroeder, E. Kemnitz, *J. Fluor. Chem.* **101** (2000) 239–246.
44. R. Hao, J. Yuan, Q. Peng, *Chem. Lett.* **35** (2006) 1248–1249.
45. Y.I. Boldyrev, N.D. Ivanova, G.V. Sokolsky, S.V. Ivanov, O.A. Stadnik, *J. Solid State Electrochem.* **17** (2013) 2213–2221.
46. B.T. Sone, E. Manikandan, A. Gurib-Fakim, M. Maaza, *Green Chem. Lett. Rev.* **9** (2016) 85-90.
47. S.T. Liang, H.L. Zhang, M.T. Luo, H.X. Liu, Y.L. Bai, H. Bin Xu, Y. Zhang, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **25** (2015) 2646–2647.
48. S. Musić, *J. Radioanal. Nucl. Chem. Artic.* **100** (1986) 185–196.
49. P. Ratnasamy, A.J. Léonard, *J. Phys. Chem.* **76** (1972) 1838–1843.

50. L. Vayssieres, A. Manthiram, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 2623–2625.
51. A.E. Onjia, S.K. Milonjić, D. Čokeša, M. Čomor, N. Miljević, *Mater. Res. Bull.* **38** (2003) 1329–1339.
52. D.W. Kim, S. Il Shin, J.D. Lee, S.G. Oh, *Mater. Lett.* **58** (2004) 1894–1898.
53. J. Yang, A.G. Baker, H. Liu, W.N. Martens, R.L. Frost, *J. Mater. Sci.* **45** (2010) 6574–6585.
54. S. Kittaka, T. Morooka, K. Kitayama, T. Morimoto, *J. Solid State Chem.* **58** (1985) 187–193.
55. S.T. Liang, H.L. Zhang, M.T. Luo, K.J. Luo, P. Li, H. Bin Xu, Y. Zhang, *Ceram. Int.* **40** (2014) 4367–4373.
56. P. Pardo, J.M. Calatayud, J. Alarcón, *Ceram. Int.* **43** (2017) 2756–2764.
57. T. Tsuzuki, P.G. McCormick, *Acta Mater.* **48** (2000) 2795–2801.
58. Y.L. Bai, H. Bin Xu, Y. Zhang, Z.H. Li, *J. Phys. Chem. Solids* **67** (2006) 2589–2595.
59. Z. Pei, Y. Zhang, *Mater. Lett.* **62** (2008) 504–506.
60. Z. Pei, H. Xu, Y. Zhang, *J. Alloys Compd.* **468** (2009) 2007–2010.
61. A. Cruz-Espinoza, V. Ibarra-Galván, A. López-Valdivieso, J. González-González, *J. Colloid Interface Sci.* **374** (2012) 321–324.
62. V. Ibarra-Galván, A. López-Valdivieso, C.I. Villavelazquez-Mendoza, J. Santoyo-Salazar, S. Song, *Part. Sci. Technol.* **32** (2014) 451–455.
63. C.S. Cheng, H. Gomi, H. Sakata, *Phys. Status Solidi Appl. Res.* **155** (1996) 417–425.
64. A. Rohrbach, J. Hafner, G. Kresse, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **70** (2004) 1–17.
65. J.-P. Jolivet, M. Henry, J. Livage, *Metal Oxide Chemistry and Synthesis: From Solution to Solid State*, John Wiley & Sons, Chichester, England, 2000.
66. S. Musić, M. Ristić, S. Krehula, <sup>57</sup>Fe Mössbauer Spectroscopy in the Investigation of the Precipitation of Iron Oxides, poglavlje u knjizi V.K. Sharma, G. Klingelhöfer, T. Nishida (urednici), *Mössbauer Spectroscopy: Applications in Chemistry, Biology, and Nanotechnology*, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, USA, 2013.
67. S. Musić, A. Vértes, G.W. Simmons, I. Czako-Nagy, H. Leidheiser, *J. Colloid Interface Sci.* **85** (1982) 256–266.
68. S. Musić, S. Popović, Z. Orehovec, I. Czako-Nagy, *J. Colloid Interface Sci.* **160** (1993) 479–482.
69. S. Musić, Z. Orehovec, S. Popović, I. Czako-Nagy, *J. Mater. Sci.* **29** (1994) 1991–1998.
70. S. Musić, S. Krehula, S. Popović, Ž. Skoko, *Mater. Lett.* **57** (2003) 1096–1102.
71. M. Žic, M. Ristić, S. Musić, *J. Mol. Struct.* **924–926** (2009) 235–242.
72. B. Voigt, A. Göbler, *Cryst. Res. Technol.* **21** (1986) 1177–1183.
73. Z.Y. Yuan, B.L. Su, *Chem. Phys. Lett.* **381** (2003) 710–714.
74. K. Kandori, M. Sakai, S. Inoue, T. Ishikawa, *J. Colloid Interface Sci.* **293** (2006) 108–115.
75. B. Tao, Q. Zhang, Z. Liu, B. Geng, *Mater. Chem. Phys.* **136** (2012) 604–612.

76. T.S. Peretyazhko, D.W. Ming, E.B. Rampe, R.V. Morris, D.G. Agresti, *J. Geophys. Res. Planets* **123** (2018) 2211–2222.
77. T.S. Peretyazhko, M.J. Pan, D.W. Ming, E.B. Rampe, R.V. Morris, D.G. Agresti, *ACS Earth Sp. Chem.* **3** (2019) 314–323.
78. K. Inouye, H. Imamura, K. Kaneko, T. Ishikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **47** (1974) 743–744.
79. K. Kandori, A. Yasukawa, T. Ishikawa, *Ind. Eng. Chem. Res.* **39** (2000) 2635–2643.
80. T. Ishikawa, T. Motoki, R. Katoh, A. Yasukawa, K. Kandori, T. Nakayama, F. Yuse, *J. Colloid Interface Sci.* **250** (2002) 74–81.
81. T. Ishikawa, T. Motoki, K. Kandori, T. Nakayama, T. Tsubota, *J. Colloid Interface Sci.* **265** (2003) 320–326.
82. T. Kamimura, S. Nasu, T. Segi, T. Tazaki, H. Miyuki, S. Morimoto, T. Kudo, *Corros. Sci.* **47** (2005) 2531–2542.
83. C.A. Barrero, K.E. García, A.L. Morales, J.M. Greneche, *Phys. B Condens. Matter* **389** (2007) 88–93.
84. K.E. Garcia, C.A. Barrero, A.L. Morales, J.M. Greneche, *Mater. Chem. Phys.* **112** (2008) 120–126.
85. H. Leidheiser, S. Musić, *Corros. Sci.* **22** (1982) 1089–1096.
86. D. Kralj, *Kem. Ind.* **45** (1996) 13–26.
87. N. Kallay, *Interfacial Dynamics*, 1. izdanje, CRC Press, Boca Raton, 2000.
88. L. Brecevic, D. Kralj, *ChemInform* **39** (2008) 467–484.
89. D. Gebauer, M. Kellermeier, J.D. Gale, L. Bergström, H. Cölfen, *Chem. Soc. Rev.* **43** (2014) 2348–2371.
90. M. Cao, T. Liu, S. Gao, G. Sun, X. Wu, C. Hu, L.W. Zhong, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **44** (2005) 4197–4201.
91. J. Lai, S. Xuan, K.C.F. Leung, *ACS Appl. Nano Mater.* **5** (2022) 13768–13778.
92. M. Biton, F. Tariq, V. Yufit, Z. Chen, N. Brandon, *Acta Mater.* **141** (2017) 39–46.
93. C. Yang, X. Cui, Z. Zhang, S.W. Chiang, W. Lin, H. Duan, J. Li, F. Kang, C.P. Wong, *Nat. Commun.* **6** (2015) 8150.
94. T. Huang, F. Meng, L. Qi, *Langmuir* **26** (2010) 7582–7589.
95. C. Wang, X. Han, X. Zhang, S. Hu, T. Zhang, J. Wang, Y. Du, X. Wang, P. Xu, *J. Phys. Chem. C* **114** (2010) 14826–14830.
96. C. Yan, D. Xue, *Cryst. Growth Des.* **8** (2008) 1849–1854.
97. Y.J. Song, J.Y. Kim, K.W. Park, *Cryst. Growth Des.* **9** (2009) 505–507.
98. A. Bedolla-Jacuinde, B. Hernández, L. Béjar-Gómez, *Zeitschrift Fuer Met. Res. Adv. Tech.* **96** (2005) 1380–1385.
99. J. Huang, S. Vongehr, S. Tang, H. Lu, X. Meng, *J. Phys. Chem. C* **114** (2010) 15005–15010.
100. R. Qiu, X.L. Zhang, R. Qiao, Y. Li, Y. Il Kim, Y.S. Kang, *Chem. Mater.* **19** (2007) 4174–4180.

101. Z. Chen, Y. Hou, B. Xie, Q. Zhang, *Materials* **13** (2020) 1–13.
102. A.J. Wang, Q.C. Liao, J.J. Feng, P.P. Zhang, Z.M. Zhang, J.R. Chen, *Cryst. Growth Des.* **12** (2012) 832–841.
103. Y. Ma, L. Qi, J. Ma, H. Cheng, *Cryst. Growth Des.* **4** (2004) 351–354.
104. X. Zhang, Q. Zhao, Y. Tian, Y. Xie, *Cryst. Growth Des.* **4** (2004) 355–359.
105. D. Magaldi, M. Giammatteo, *Il Quaternario*, **21** (2008) 423–432.
106. J. Du, Z. Chen, Y.L. Wu, M. De Yang, J. Dang, J.J. Yuan, *Turkish J. Chem.* **37** (2013) 228–238.
107. J.Y. Zheng, M.J. Kang, G. Song, S.I. Son, S.P. Suh, C.W. Kim, Y.S. Kang, *CrystEngComm* **14** (2012) 6957–6961.
108. S. Sinha-Ray, Y. Zhang, A.L. Yarin, *Langmuir* **27** (2011) 215–226.
109. P. Chaudhary, P.P. Ingole, *Int. J. Hydrogen Energy* **43** (2018) 1344–1354.
110. S. Khaghani, D. Ghanbari, S. Khaghani, *J. Nanostructures* **7** (2017) 175–182.
111. M. Žic, M. Ristić, S. Musić, *J. Alloys Compd.* **464** (2008) 81–88.
112. J. Štajdohar, M. Ristić, S. Musić, *J. Mol. Struct.* **1044** (2013) 290–298.
113. S. Krehula, S. Popović, S. Musić, *Mater. Lett.* **54** (2002) 108–113.
114. S. Musić, S. Krehula, S. Popović, *Mater. Lett.* **58** (2004) 444–448.
115. S. Musić, M. Gotić, N. Ljubešić, *Mater. Lett.* **25** (1995) 69–74.
116. M. Ristić, J. Štajdohar, I. Mitar, S. Musić, *Croat. Chem. Acta* **91** (2018) 403–410.
117. M. Ristić, I. Mitar, S. Musić, *Colloid Polym. Sci.* **297** (2019) 177–182.
118. M. Ristić, I. Opačak, S. Musić, *J. Alloys Compd.* **559** (2013) 49–56.
119. K. Kandori, Y. Kawashima, T. Ishikawa, *J. Colloid Interface Sci.* **152** (1992) 284–288.
120. P.J. Cammidge, *Lancet* **157** (1901) 174–176.
121. A. Šarić, S. Musić, K. Nomura, S. Popović, *J. Mol. Struct.* **480** (1999) 633–636.
122. E.A. Dolgoplova, O.S. Ivanova, F.Y. Sharikov, A.E. Baranchikov, A.B. Shcherbakov, Y.D. Trietyakov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **57** (2012) 1303–1307.
123. H. Wang, C. Xie, D. Zeng, Z. Yang, *J. Colloid Interface Sci.* **297** (2006) 570–577.
124. S. Anas, R.V. Mangalaraja, S. Ananthakumar, *J. Hazard. Mater.* **175** (2010) 889–895.
125. G. Ma, S. Salahub, C. Montemagno, S. Abraham, *Nano-Structures and Nano-Objects* **13** (2018) 74–81.
126. J.L. Collins, M.H. Lloyd, R.L. Fellows, *Radiochim. Acta* **42** (1987) 121–134.
127. R.J. Atkinson, A.M. Posner, J.P. Quirk, *Clays Clay Miner.* **25** (1977) 49–56.
128. J. Morales, J.L. Tirado, M. Macias, *J. Solid State Chem.* **312** (1984) 303–312.
129. E. Paterson, R. Swaffield, D.R. Clark, *Thermochim. Acta* **54** (1982) 201–211.
130. S.T. Galbraith, T. Baird, J.R. Fryer, *Acta Crystallogr. Sect. A* **35** (1979) 197–200.
131. H. Naono, R. Fujiwara, H. Sugioka, K. Sumiya, H. Yanazawa, *J. Colloid Interface Sci.* **87**

- (1982) 317–332.
132. P.G. Weidler, *J. Porous Mater.* **4** (1997) 165–169.
133. G. Pieczara, M. Manecki, G. Rzepa, O. Borkiewicz, A. Gawel, *Materials* **13** (2020) 1–16.
134. S.M. Glasauer, P. Hug, P.G. Weidler, A.U. Gehring, *Clays Clay Miner.* **48** (2000) 51–56.
135. R.M. Cornell, R. Giovanoli, P.W. Schindler, *Clays Clay Miner.* **35** (1987) 21–28.
136. R.M. Cornell, R. Giovanoli, W. Schneider, *Clays Clay Miner.* **38** (1990) 21–28.
137. T. Ishikawa, R. Katoh, A. Yasukawa, K. Kandori, T. Nakayama, F. Yuse, *Corros. Sci.* **43** (2001) 1727–1738.
138. R.M. Cornell, *Clays Clay Miner.* **33** (1985) 219–227.
139. R.L. Parfit, V.C. Farmer, J.D. Russell, *Polyhedron* **8** (1989) 149–155.
140. R.L. Parfit, V.C. Farmer, J.D. Russell, *J. Soil Sci.* **28** (1977) 29–39.
141. R.M. Cornell, P.W. Schindler, *Colloid Polym. Sci.* **258** (1980) 1171–1175.
142. R. Giovanoli, R.M. Cornell, *Zeitschrift Für Pflanzenernährung Und Bodenkd.* **155** (1992) 455–460.
143. R.M. Cornell, *Clay Miner.* **23** (1988) 329–332.
144. R.W. Fitzpatrick, J. Roux J., U. Schwertmann, *Clays Clay Miner.* **26** (1978) 189–201.
145. U. Schwertmann, U. Gasser, H. Sticher, *Geochim. Cosmochim. Acta* **53** (1989) 1293–1297.
146. U. Schwertmann, G. Pfab, *Geochim. Cosmochim. Acta* **58** (1994) 4349–4352.
147. N. Popov, M. Ristić, M. Robić, V. Gilja, L. Kratofil Krehula, S. Musić, S. Krehula, *Chem. Pap.* **75** (2021) 6355–6366.
148. N. Popov, M. Ristić, M. Bošković, M. Perović, S. Musić, D. Stanković, S. Krehula, *J. Phys. Chem. Solids* **161** (2022) 110372.
149. N. Popov, M. Bošković, M. Perović, Z. Németh, J. Wang, Z. Kuang, M. Reissner, E. Kuzmann, Z. Homonnay, S. Kubuki, M. Marcuš, M. Ristić, S. Musić, D. Stanković, S. Krehula, *J. Phys. Chem. Solids* **152** (2021) 109929.
150. N. Popov, M. Bošković, M. Perović, K. Zadro, V. Gilja, L. Kratofil Krehula, M. Robić, M. Marcuš, M. Ristić, S. Musić, D. Stanković, S. Krehula, *J. Magn. Magn. Mater.* **538** (2021) 168316.
151. 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.
152. Ž. Petrović, M. Ristić, M. Kraljić Roković, K. Zadro, E. Kuzmann, Z. Homonnay, S. Musić, S. Krehula, *J. Mater. Res.* **38** (2023) 974–989.
153. S. Kurajica, *Rendgenska difrakcija na prahu*, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2020.
154. D.G. Schulze, U. Schwertmann, *Clay Miner.* **19** (1984) 521–539.
155. A.S. Campbell, U. Schwertmann, H. Stanjek, J. Friedl, A. Kyek, P.A. Campbell, *Langmuir* **18** (2002) 7804–7809.



156. N. Gálvez, V. Barrón, J. Torrent, *Clays Clay Miner.* **47** (1999) 375–385.
157. N.G. Holm, *Geol. fören. Stockh. förh.* **107** (1985) 297–300.
158. U. Schwertmann, *Clay Miner.* **19** (1984) 9–19.
159. U. Schwertmann, L. Carlson, *Soil Sci. Soc. Am. J.* **58** (1994) 256–261.
160. H.E. v. Steinwehr, *Zeitschrift Für Krist.* **125** (1967) 377–403.
161. M.A. Wells, R.J. Gilkes, R.R. Anand, *Clay Miner.* **24** (1989) 513–530.
162. U. Schwertmann, R.W. Fitzpatrick, J. Roux, *Clays Clay Miner.* **25** (1977) 373–374.
163. D. Varshney, A. Yogi, *J. Mol. Struct.* **995** (2011) 157–162.
164. K. Kandori, Y. Nakamoto, A. Yasukawa, T. Ishikawa, *J.Mater.Chem.* **8** (1998) 2287–2292.
165. L.R. Bernstein, G.A. Waychunas, *Geochim. Cosmochim. Acta* **51** (1987) 623–630.
166. R.M. Cornell, *Zeitschrift Für Pflanzenernährung Und Bodenkd.* **155** (1992) 449–453.
167. K.F. McCarty, D.R. Boehme, *J. Solid State Chem.* **79** (1989) 19–27.
168. A. Bhattacharya, A. Hartridge, K. Mallick, C. Majumdar, D. Das, S. Chintalapudi, *J. Mater. Sci.* **32** (1997) 557–560.
169. S. Krehula, S. Musić, *J. Alloys Compd.* **469** (2009) 336–342.
170. C. Levard, D. Borschneck, O. Grauby, J. Rose, J.P. Ambrosi, *Geochemical Perspect. Lett.* **9** (2018) 16–20.
171. M. Cindra Fonseca, I.N. Bastos, E. Baggio-Saitovitch, D.R. Sánchez, *Corros. Sci.* **55** (2012) 34–39.
172. L.E. Eary, D. Rai, *Environ. Sci. Technol.* **22** (1988) 972–977.
173. J. Mao, H. Zhong, X. Liu, Q. Qian, Y. Luo, L. Xiao, H. Xue, *Appl. Sci.* **11** (2021) 10854.
174. N. Tucker, J.J. Stanger, M.P. Staiger, H. Razzaq, K. Hofman, *J. Eng. Fiber. Fabr.* **7** (2012) 63–73.
175. J. Doshi and D. H. Reneker, Electrospinning process and applications of electrospun fibers, Conference Record of the 1993 IEEE Industry Applications Conference Twenty-Eighth IAS Annual Meeting, Toronto, ON, Canada, 1993, 1698-1703.
176. S. Ramakrishna, K. Fujihara, W.E. Teo, T.C. Lim, Z. Ma, *An Introduction to Electrospinning and Nanofibers*, World Scientific, Singapore, 2005.
177. N. Bhardwaj, S.C. Kundu, *Biotechnol. Adv.* **28** (2010) 325–347.
178. T. Tran, K. McCormac, J. Li, Z. Bi, J. Wu, *Electrochim. Acta* **117** (2014) 68–75.
179. C.A.M. Ferreira, S.F.C. Guerreiro, J.F.A. Valente, T.M.F. Patrício, N. Alves, A. Mateus, J.R. Dias, *Polymers* **14** (2022) 3329.
180. H. Samadian, S. Zamiri, A. Ehterami, S. Farzamfar, A. Vaez, H. Khastar, M. Alam, A. Ai, H. Derakhshankhah, Z. Allahyari, A. Goodarzi, M. Salehi, *Sci. Rep.* **10** (2020) 1–12.
181. D. Lei, B. Qu, H.T. Lin, T. Wang, *Ceram. Int.* **41** (2015) 10308–10313.
182. P. Pascariu, A. Airinei, N. Olaru, L. Olaru, V. Nica, *Ceram. Int.* **42** (2016) 6775–6781.
183. K. Hayat, F. Niaz, S. Ali, M.J. Iqbal, M. Ajmal, M. Ali, Y. Iqbal, *Sensors Actuators, B Chem.*

- 231 (2016) 102–109.
184. C. Renz, *Helv Chim Acta* **4** (1921) 961–968.
185. E. Keidel, *Farben-Zeitung* **34** (1929) 1242–1243.
186. K. Fujishima, A., Honda, *Nature* **238** (1972) 38–40.
187. H.J.H. Fenton, *J. Chem. Soc.* **65** (1894) 899–910.
188. Y. Wang, H. Cheng, Y. Hao, J. Ma, W. Li, S. Cai, *J. Mater. Sci.* **34** (1999) 3721–3729.
189. T.K. Ghorai, M. Chakraborty, P. Pramanik, *J. Alloys Compd.* **509** (2011) 8158–8164.
190. P. Xu, G.M. Zeng, D.L. Huang, C.L. Feng, S. Hu, M.H. Zhao, C. Lai, Z. Wei, C. Huang, G.X. Xie, Z.F. Liu, *Sci. Total Environ.* **424** (2012) 1–10.
191. A.S. Afify, M. Ataalla, A. Hussain, M. Hassan, A. Mohammed, M. Milanova, J.M. Tulliani, *Bulg. Chem. Commun.* **48** (2016) 297–302.
192. K. Song, Q. Wang, Q. Liu, H. Zhang, Y. Cheng, *Sensors* **11** (2011) 485–505.
193. N.D. Cuong, D.Q. Khieu, T.T. Hoa, D.T. Quang, P.H. Viet, T.D. Lam, N.D. Hoa, N. Van Hieu, *Mater. Res. Bull.* **68** (2015) 302–307.
194. K.M. Cross, Y. Lu, T. Zheng, J. Zhan, G.L. McPherson, V.T. John, *Water Decontamination Using Iron and Iron Oxide Nanoparticles*, William Andrew Inc., 2009.
195. R.D. Shannon, *Acta Cryst. A* **32** (1976) 751.
196. A. Kleiman-Shwarsstein, Y.S. Hu, A.J. Forman, G.D. Stucky, E.W. McFarland, *J. Phys. Chem. C* **112** (2008) 15900–15907.
197. S. Shen, J. Jiang, P. Guo, C.X. Kronawitter, S.S. Mao, L. Guo, *Nano Energy* **1** (2012) 732–741.
198. F. Bouhjar, M. Mollar, M.L. Chourou, B. Marí, B. Bessaïs, *Electrochim. Acta* **260** (2018) 838–846.
199. H. Liu, S. Luo, D. Zhang, D. Hu, T.-F. Yi, Z. Wang, Y. Zhang, Y. Liu, Q. Wang, A. Hao, X. Liu, R. Guo, *ChemElectroChem* **6** (2019) 856–864.
200. D. Xue, R. Zhou, X. Lin, X. Duan, Q. Li, T. Wang, *RSC Adv.* **9** (2019) 4150–4156.
201. M. Oćwieja, A. Węgrzynowicz, J. Maciejewska-Prończuk, P. Michorzyc, Z. Adamczyk, M. Roman, E. Bielańska, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **523** (2017) 71–80.
202. J. Hanlan, D.A. Skoog, D.M. West, *Principles of Instrumental Analysis*, 1973.
203. G. Helmut, H.-U. Gremlich, *IR-Spektroskopie: Eine Einführung*, 4. izdanje, Wiley VCH, 2003.
204. C.J. Serna, J.L. Rendon, J.E. Iglesias, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.* **38** (1982) 797–802.
205. M. Ocaña, C. Pecharrómán, F. Gracia, J.P. Holgado, A.R. González-Elipe, *Thin Solid Films* **515** (2006) 1585–1591.
206. S. Onari, T. Arai, K. Kudo, *Phys. Rev. B* **16** (1977) 1717–1721.
207. J.L. Rendon, C.J. Serna, *Clay Miner.* **16** (1981) 375–382.
208. C.H. Rochester, S.A. Topham, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases* **75** (1979) 1073–1088.

209. P. Cambier, *Clay Miner.* **21** (1986) 201–210.
210. E. Murad, J. Cashion, *Mössbauer Spectroscopy of Environmental Materials and Their Industrial Utilization*, Springer New York, NY, 2004.
211. <https://www.semanticscholar.org/paper/Scanning-Electron-Microscopy-Primer-Hafner/01b2b4aaf4ca15c74c11dd38082746bea28ecc5b> (preuzeto 17. studenog 2023.god.)
212. <https://www.jeolusa.com/RESOURCES/Electron-Optics/Documents-Downloads/scanning-electron-microscope-a-to-z-basic-knowledge-for-using-the-sem> (preuzeto 17. studenog 2023.god.)
213. H.S. SalehHudin, E.N. Mohamad, W.N.L. Mahadi, A. Muhammad Afifi, *Mater. Manuf. Process.* **33** (2018) 479–498.
214. J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, *Phys. stat. sol.* **15** (1966) 627–637.
215. S. Kurajica, V. Mandić, M. Tkalčević, K. Mužina, I.K. Munda, *Kem. u Ind.* **68** (2019) 415–426.
216. H.-H. Perkampus, *UV-VIS Spectroscopy and Its Applications*, Springer Berlin, Heidelberg, 1992.
217. Y. Zhu, J.C. Zhang, J. Zhai, L. Jiang, *Thin Solid Films* **510** (2006) 271–274.
218. N. Saveh-Shemshaki, M. Latifi, R. Bagherzadeh, M. Malekshahi Byranvand, N. Naseri, A. Dabirian, *Polym. Adv. Technol.* **27** (2016) 358–365.
219. S. Santangelo, P. Frontera, F. Pantò, S. Stelitano, M. Marelli, S. Patanè, F. Malara, V. Dal Santo, P. Antonucci, *Int. J. Hydrogen Energy* **42** (2017) 28070–28081.
220. Q.Y. Chen, L. Liu, Y.H. Wang, *Adv. Condens. Matter Phys.* **2014** (2014) 1–6.
221. R. Luoh, H.T. Hahn, *Compos. Sci. Technol.* **66** (2006) 2436–2441.
222. Match! - Phase Analysis using Powder Diffraction, Version 3.x, Crystal Impact - Dr. H. Putz & Dr. K. Brandenburg GbR, Kreuzherrenstr. 102, 53227 Bonn, Germany, 2003.  
<https://www.crystalimpact.de/match> (pristup 17. studenog 2023.god.)
223. M. Ristić, S. Popović, S. Musić, *J. Mater. Sci.* **28** (1993) 632–638.
224. S. Musić, M. Lenglet, S. Popović, B. Hannoyer, I. Czako-Nagy, M. Ristić, D. Balzar, F. Gashi, *J. Mater. Sci.* **31** (1996) 4067–4076.
225. P. Tsokov, V. Blaskov, D. Klissurski, I. Tsolovski, *J. Mater. Sci.* **28** (1993) 184–188.
226. T. Grygar, P. Bezdička, J. Dědeček, E. Petrovský, O. Schneeweiss, *Ceram. - Silikaty* **47** (2003) 32–39.
227. F.J. Berry, C. Greaves, Ö. Helgason, J. McManus, H.M. Palmer, R.T. Williams, *J. Solid State Chem.* **151** (2000) 157–162.
228. S. Yariv, E. Mendelovici, *Appl. Spectrosc.* **33** (1979) 410–411.
229. C.J. Serna, M. Ocana, J.E. Iglesias, *J. Phys. C Solid State Phys* **20** (1987) 473–484.
230. Y. Wang, A. Muramatsu, T. Sugimoto, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **134** (1998) 281–297.
231. D.R. Renneke, D.W. Lynch, *Phys. Rev.* **138** (1965) A530-A533.
232. D. Scarano, A. Zecchina, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Spectrosc.* **43** (1987) 1441–1445.

233. M. Lenglet, R. Guillet, J. Lopitaux, B. Hannoyer, *Mater. Res. Bull.* **25** (1990) 715–722.
234. M. Ristić, E. Kuzmann, Z. Homonnay, S. Musić, *J. Alloys Compd.* **767** (2018) 504–511.
235. J. Wang, W.B. White, J.H. Adair, *J. Am. Ceram. Soc.* **88** (2005) 3449–3454.
236. E.K. Tawfik, W.H. Eisa, N. Okasha, H.A. Ashry, *J. Sci. Res. Sci.*, **37** (2020) 1-20
237. X. Zhou, J. Lan, G. Liu, K. Deng, Y. Yang, G. Nie, J. Yu, L. Zhi, *Angew. Chemie* **124** (2012) 182–186.
238. J. Liang, X. Huang, J. Yan, Y. Li, Z. Zhao, Y. Liu, J. Ye, Y. Wei, *Sci. Total Environ.* **774** (2021) 145762.
239. S.A.M. Shahidin, N.A. Fadil, M.Z. Yusop, M.N. Tamin, S.A. Osman, *AIP Conf. Proc.* **1963** (2018) 020014.
240. N.Y.T. Man, W. Li, S.G. Stewart, X.-F. Wu, *Chimia (Aarau)*. **69** (2015) 345–347.
241. M. Manivannan, S. Rajendran, A.A. Nagar, *J. Eng. Sci. Technology* **3** (2015) 8048–8060.
242. L. Dupont, S. Laruelle, S. Grugeon, C. Dickinson, W. Zhou, J.M. Tarascon, *J. Power Sources* **175** (2008) 502–509.
243. Y. Xu, D. Zhao, *Water Res.* **41** (2007) 2101–2108.
244. J.S. da Silva Neto, V.S. Madeira, G. Rodrigues, J.A. da Silva, M.F. Moreira, *Mater. Res. Express* **6** (2019) 115098.
245. M.J. Nalbandian, M. Zhang, J. Sanchez, Y.H. Choa, J. Nam, D.M. Cwiertny, N.V. Myung, *Chemosphere* **144** (2016) 975–981.
246. R.F.S. Barbosa, A.G. Souza, H.F. Maltez, D.S. Rosa, *Chem. Eng. J.* **395** (2020) 125055.
247. F.N.A. Freire, H.H.B. Rocha, M.R.P. Santos, P.B.A. Fachine, F.M.M. Pereira, R.S.T.M. Sohn, I.F. Vasconcelos, A.S.B. Sombra, *J. Mater. Sci.* **43** (2008) 75–82.
248. N.D. Rogers, Chromium Oxidation by Disinfectants and Oxidants Used in Drinking Water Treatment, Utah State University, 2016., <https://digitalcommons.usu.edu/etd/5028> (preuzeto 17. studenog 2023. god.)
249. H. Oliveira, *J. Bot.* **2012** (2012) 1–8.
250. Z. Klencsár, *Hyperfine Interact.* **217** (2013) 117–126.
251. M. Robić, M. Ristić, S. Krehula, M. Jurić, S. Musić, *Chem. Pap.* **75** (2020) 735-741.
252. F.J. Berry, A.G. Maddock, *Inorganica Chim. Acta* **37** (1979) 255–258.
253. M. Ristić, E. De Grave, S. Musić, S. Popović, Z. Orehovec, *J. Mol. Struct.* **834–836** (2007) 454–460.
254. S. Krehula, S. Musić, *J. Cryst. Growth* **310** (2008) 513–520.
255. M. Žic, M. Ristić, S. Musić, *Mater. Chem. Phys.* **120** (2010) 160–166.
256. B. Weckler, H.D. Lutz, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **35** (1998) 531–544.
257. B. Jia, L. Gao, *Cryst. Growth Des.* **8** (2008) 1372–1376.
258. Z. Pu, M. Cao, J. Yang, K. Huang, C. Hu, *Nanotechnology* **17** (2006) 799–804.
259. A.A. Jelle, M. Hmadeh, P.G. O’Brien, D.D. Perovic, G.A. Ozin, *ChemNanoMat* **2** (2016) 1047–1054.

260. S. Krehula, M. Ristić, Ž. Petrović, L. Kratožil Krehula, I. Mitar, S. Musić, *J. Alloys Compd.* **802** (2019) 290–300.
261. J. Chen, J.J. Davies, A.S. Goodfellow, S.M.D. Hall, H.G. Lancaster, X. Liu, C.J. Rhodes, W. Zhou, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* **31** (2021) 141–151.
262. A.S. Ivanova, E.M. Slavinskaya, O.A. Stonkus, R.V. Gulyaev, T.S. Glazneva, A.S. Noskov, A.I. Boronin, *Catal. Sci. Technol.* **6** (2016) 3918–3928.
263. J.R. Bargar, J.D. Kubicki, R. Reitmeyer, J.A. Davis, *Geochim. Cosmochim. Acta* **69** (2005) 1527–1542.
264. J. Raskó, T. Kecskés, J. Kiss, *J. Catal.* **226** (2004) 183–191.
265. L. Li, L. Li, L. Wang, X. Zhao, Z. Hua, Y. Chen, X. Li, X. Gu, *Appl. Catal. B Environ.* **277** (2020) 119216.
266. M.I. Alkhalif, M.E.S. Mirghani, *Int. Food Res. J.* **24** (2017) 496–500.
267. S. Paganelli, R. Tassini, V.D. Rathod, B. Onida, S. Fiorilli, O. Piccolo, *Catal. Letters* **151** (2021) 1508–1521.
268. A. Tohry, R. Dehghan, P. Hatefi, S.C. Chelgani, *Sep. Sci. Technol.* **57** (2022) 141–158.
269. H. Kumar, P.N. Tengli, V.K. Mishra, P. Tripathi, D.B. Pal, P.K. Mishra, *RSC Adv.* **7** (2017) 12486–12495.
270. S.W. Hwang, A. Umar, G.N. Dar, S.H. Kim, R.I. Badran, *Sens. Lett.* **12** (2014) 97–101.
271. N. Saikumari, S.M. Dev, S.A. Dev, *Sci. Rep.* **11** (2021) 1734.
272. M. Abecassis-Wolfovich, H. Rotter, M.V. Landau, E. Korin, A.I. Erenburg, D. Mogilyansky, E. Gartstein, *J. Non. Cryst. Solids* **318** (2003) 95–111.
273. Y. Fukuda, K. Tanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **46** (1973) 1616–1619.
274. H. Wijnja, C.P. Schulthess, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **55** (1999) 861–872.
275. E. Garand, T. Wende, D.J. Goebbert, R. Bergmann, G. Meijer, D.M. Neumark, K.R. Asmis, *J. Am. Chem. Soc.* **132** (2010) 849–856.
276. C. Su, D.L. Suarez, *Clays Clay Miner.* **45** (1997) 814–825.
277. Y. Pan, J. Wang, S. Chen, W. Yang, C. Ding, A. Waseem, H.L. Jiang, *Chem. Sci.* **13** (2022) 6696–6703.
278. E. Murad, J.L. Bishop, *Am. Mineral.* **85** (2000) 716–721.
279. C.J. Serna, J.E. Iglesias, *J. Mater. Sci. Lett.* **5** (1986) 901–902.
280. J.M. Meijer, L. Rossi, *Soft Matter* **17** (2021) 2354–2368.
281. Manman He, Y. Zhang, J.C. Munyemana, T. Wu, Z. Yang, H. Chen, W. Qu, J. Xiao, *J. Mater. Chem. B* **5** (2017) 1423–1429.
282. T. Sugimoto, H. Itoh, T. Mochida, *J. Colloid Interface Sci.* **205** (1998) 42–52.
283. Y.H. Chen, C.C. Lin, *Phys. Chem. Miner.* **41** (2014) 727–736.

- 
284. T. Takashima, S. Hemmi, Q. Liu, H. Irie, *Catal. Sci. Technol.* **10** (2020) 3748–3754.
285. A.M. Xavier, F.F. Ferreira, F.L. Souza, *RSC Adv.* **4** (2014) 17753–17759.
286. A.H. Asif, N. Rafique, R.A.K. Hirani, H. Wu, L. Shi, S. Zhang, S. Wang, Y. Yin, M. Saunders, H. Sun, *Chem. Eng. J.* **432** (2022) 134429.
287. H.J. Ahn, S. Kment, A. Naldoni, R. Zbořil, P. Schmuki, *ACS Omega* **7** (2022) 35109–35117.

## § 8. ŽIVOTOPIS

### Osobni podaci

Ime i prezime: Marko Robić

Datum rođenja: 23.5.1993.

Mjesto rođenja: Zagreb

### Obrazovanje:

- Osnovna škola Luka II i Osnovna škola Sesvetska Sopnica
- Opća gimnazija Sesvete
- Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (smjer Primijenjena kemija), Sveučilište u Zagrebu, diplomirao 2017. g. na Zavodu za opću i anorgansku kemiju (mentorica v. pred. dr. sc. Lidija Furač)
- 2018.g. upisao poslijediplomski studij kemije (smjer Anorganska i strukturna kemija) na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu, Sveučilište u Zagrebu

**Zaposlenje:** od 2018.g. zaposlen na Institutu Ruđer Bošković kao asistent na projektu dr. sc. Mire Ristić kojeg je kasnije preuzeo dr. sc. Stjepko Krehula.

### Nagrade i priznanja

2019.g. 'Poster award' na međunarodnoj znanstvenoj konferenciji ICAME 2019, Dalian, Kina.

### Sudjelovanje u popularizaciji znanosti

2019.g. sudjelovao u Otvorenim danima Instituta Ruđer Bošković u sklopu nastupa s bendom 'Impact factor'.

2023.g. sudjelovao na 'Frizbijadi' (Otvoreni dani Instituta Ruđer Bošković i Instituta za fiziku) gdje je držao prezentaciju o metalnim oksidima i pigmentima.

### Sudjelovanja na znanstvenim skupovima

Aktivno sudjelovao na 7 konferencija (5 međunarodnih konferencija te 2 domaće) sa 6 posterskih priopćenja te jednim usmenim izlaganjem.

**Popis objavljenih znanstvenih radova**

Objavio 11 znanstvenih radova, od kojih su 4 (označeno zvjezdicom) proizašla iz istraživanja provedenih u sklopu ove doktorske disertacije. Svi su radovi objavljeni u časopisima koje citira *Web of Science Core Collection*.

- 1) E. Horak, **M. Robić**, A. Šimanović, V. Mandić, R. Vianello, M. Hranjec, I. Murković Steinberg, *Dyes Pigm.* **162** (2019) 688–696.
- 2) A. Bjelopetrović, **M. Robić**, I. Halasz, D. Babić, M. Juribašić Kulcsár and M. Čurić, *Organometallics* **38** (2019) 4479–4484.
- 3) N. Popov, M. Ristić, **M. Robić**, V. Gilja, Lj. Kratofil Krehula, S. Musić, S. Krehula, *Chem. Pap.* **75** (2021) 6355–6366.
- 4) N. Popov, M. Bošković, M. Perović, K. Zadro, V. Gilja, Lj. Kratofil Krehula, **M. Robić**, M. Marciuš, M. Ristić, S. Musić, D. Stanković, S. Krehula, *J. Magn. Magn. Mater.* **538** (2021) 168316–168321.
- 5) T. Mutić, M. Ognjanović, I. Kodranov, **M. Robić**, S. Savić, S. Krehula, D. Stanković, *Anal. Bioanal. Chem.* **415** (2023) 4629.
- 6) \* **M. Robić**, M. Ristić, M. Marciuš, S. Krehula, S. Musić, *Chem. Pap.* **74** (2020) 4345–4353.
- 7) **M. Robić**, M. Ristić, M. Marciuš, S. Krehula, S. Musić, *J. Nanopart. Res.* **22** (2020) 358.
- 8) \* **M. Robić**, M. Ristić, S. Krehula, M. Jurić, S. Musić, *Chem. Pap.* **75** (2021) 735–741.
- 9) \* **M. Robić**, M. Ristić, E. Kuzmann, Z. Homonnay, S. Krehula, S. Musić, *J. Phys. Chem. Solids* **156** (2021) 110166.
- 10) **M. Robić**, M. Ristić, S. Krehula, S. Musić, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **634** (2022) 128047.
- 11) \* **M. Robić**, M. Ristić, S. Krehula, E. Kuzmann, Z. Homonnay, S. Musić, *J. Mater. Res.* **38** (2022) 1048–1060.