

# Sinteze i svojstva nano/mikrostruktura oksida mangana, željeza, nikla i cinka

---

**Marciuš, Marijan**

**Doctoral thesis / Doktorski rad**

**2024**

*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:217:940798>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-01-04**



*Repository / Repozitorij:*

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





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Marijan Marcioš

**SINTEZE I SVOJSTVA NANO/MIKROSTRUKTURA  
OKSIDA MANGANA, ŽELJEZA, NIKLA I CINKA**

DOKTORSKI RAD

Mentor:  
akademik Svetozar Musić

Zagreb, 2024





University of Zagreb  
FACULTY OF SCIENCE

Marijan Marcuš

# **SYNTHESIS AND NANO/MICROSTRUCTURE OF THE MANGANESE, IRON, NICKEL AND ZINC OXIDES**

DOCTORAL THESIS

Supervisor:  
Academician Svetozar Musić

Zagreb, 2024





*Zahvaljujem prvenstveno svome mentoru akademiku Svetozaru Musiću na stručnom vodstvu, brojnim diskusijama, podršci i savjetima tokom izrade eksperimentalnog dijela i pisanja ove disertacije, kao i na velikom znanju koje je prenio na mene.*

*Zahvaljujem svim djelatnicima (sadašnjim i bivšim) Zavoda za kemiju materijala, Laboratorija za sintezu novih materijala, Laboratorija za taložne procese, kao i Laboratorija za molekulsku fiziku i sinteze novih materijala Instituta Ruđer Bošković na ugodnom društvu, kolegijalnosti, razumijevanju i pomoći tokom izrade ove disertacije.*

*Također ovim putem srdačno zahvaljujem svima koji su svojim mišljenjem, prijedlozima, diskusijama, stručnoj potpori i sugestijama doprinjeli poboljšanju ove disertacije, pri čemu osobitu zahvalnost dugujem:*

*dr. sc. Miri Ristić,*

*dr. sc. Stjepku Krehuli,*

*dr. sc. Željki Petrović,*

*akademiku Stanku Popoviću,*

*dr. sc. Mili Ivandi,*

*dr. sc. Jean-Marcu Grenecheu,*

*dr. sc. Zoltanu Hommonayu,*

*dr. sc. Ernu Kuzmannu,*

*dr. sc. Michaelu Reisneru,*

*dr. sc. Bogdanu Sepiolu,*

*dr. sc. César A. Barreru Menesesu,*

*dr. sc. Shiru Kubukiju, te*

*dr. sc. Valeriyu M. Talanovu.*

*Svakako najveću zahvalnost dugujem svojoj supruzi Mihaeli i kćerci Anabeli, te roditeljima i obitelji na ljubavi, podršci, razumijevanju i bezgraničnom strpljenju tokom ove vrlo dugačke avanture.*

*„...Na tom svijetu samo mijena stalna jest.“*

P. Preradović, Vijenac, 1872.

*za Mihaelu i Anabelu*

*moja dva sunca*



## Sadržaj

<b>SAŽETAK.....</b>	<b>XI</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>XIII</b>
<b>§ 1. UVOD.....</b>	<b>1</b>
1.1. Hipoteza, svrha i ciljevi rada.....	2
<b>§ 2. LITERATURNI PREGLED .....</b>	<b>6</b>
2.1. Strukturna i morfološka istraživanja metalnih oksida i njihove primjene .....	6
2.1.1. Uloga i svojstva kisika u oksidima metala .....	12
2.2. Mangan, manganovi oksidi i hidroksidi.....	13
2.3. Željezo, željezovi oksidi i hidroksidi.....	53
2.3.1. Geološki aspekti istraživanja željezovih oksida i njihove visokotlačne transformacije .....	108
2.3.2. Željezovi hidroksidi i oksihidroksidi .....	114
2.4. Nikal, niklovi oksidi i hidroksidi.....	122
2.4.1. Mössbauerova spektroskopija nikla i niklovi spojeva.....	147
2.5. Cink, cinkovi oksidi i hidroksidi .....	151
2.5.1. Mössbauerova spektroskopija cinka i cinkovih spojeva .....	166
2.6. Metode sinteze metalnih oksida .....	171
2.6.1. Metoda termičke razgradnje .....	171
2.6.2. Fazne transformacije, žarenje metalnih oksida .....	172
2.6.3. Taložne metode .....	173
2.6.4. Elektrospredanje.....	178
<b>§ 3. METODE KARAKTERIZACIJE UZORAKA .....</b>	<b>190</b>
3.1. Rendgenska difrakcija u prahu .....	190
3.1.1. Kvalitativna i kvantitativna analiza rendgenskih difrakcijskih slika .....	191
3.1.2. Određivanje veličine kristalita i mikronapreznja polikristalnih materijala analizom profila difrakcijskih linija .....	195
3.2. Pretražna elektronska mikroskopija.....	199
3.2.1. Predispozicije i priprema uzoraka za pretražnu elektronsku mikroskopiju.....	202
3.3. Spektroskopija karakterističnog rendgenskog zračenja .....	204
3.3.1. Diskretno rendgensko zračenje.....	204
3.3.2. Kvantitativna analiza spektra diskretnog rendgenskog zračenja .....	208
3.4. Mössbauerova spektroskopija.....	209

3.4.1. Izomerni pomak.....	212
3.4.2. Električna kvadrupolna interakcija.....	213
3.4.3. Magnetska dipolna interakcija.....	217
3.4.4. Primjena <sup>57</sup> Fe Mössbauerove spektroskopije u analizi metalnih oksida.....	219
<b>3.5. Infracrvena spektroskopija .....</b>	<b>221</b>
3.5.1. Infracrvena spektroskopija metalnih oksida .....	224
<b>3.6. Ramanova spektroskopija .....</b>	<b>227</b>
<b>3.7. UV/Vis/NIR spektroskopija.....</b>	<b>231</b>
<b>3.8. Diferencijalna termička analiza i termogravimetrija (DTA/TGA) .....</b>	<b>233</b>
<b>§ 4. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>	<b>236</b>
4.1. Materijali korišteni u postupcima sinteze i analize uzoraka.....	236
4.2. Instrumentacija za sintezu uzoraka .....	237
4.3. Analitička instrumentacija.....	240
4.4. Sinteza manganovih oksida termičkim raspadom 4 različite soli.....	245
4.5. Sinteza i analiza uzoraka Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> i MnOOH pripremljenih hidrotermičkom metodom ....	247
4.6. Sinteza željezovih oksida površinskom oksidacijom čistog željeza ( $\alpha$ -Fe) .....	249
4.7. Sinteza manganom dopiranih željezovih oksida termičkim raspadom smjese organskih soli.....	251
4.8. Sinteza niklovih oksida termičkim raspadom hidratiziranih soli niklovog(II) acetata i niklovog(II) laktata .....	253
4.9. Sinteza tankih slojeva niklovih oksida .....	255
4.10. Sinteza niklovih oksida metodom elektroispredanja .....	257
4.11. Sinteza nanostrukturnih vlakana cinkovog oksida elektroispredanjem.....	259
4.12. Hidrotermičko procesiranje elektroispredanih vlakana pri sintezi nanočestica ZnO .....	261
<b>§ 5. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>	<b>263</b>
5.1. Sinteza manganovih oksida termičkim raspadom 4 različite soli.....	263
5.2. Sinteza i analiza uzoraka Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> i MnOOH pripremljenih hidrotermičkom metodom ....	283
5.3. Sinteza željezovih oksida površinskom oksidacijom čistog željeza.....	294
5.4. Sinteza manganom dopiranih željezovih oksida termičkim raspadom smjese organskih soli.....	307
5.5. Sinteza niklovih oksida termičkim raspadom hidratiziranih soli niklovog(II) acetata i niklovog(II) laktata .....	327
5.6. Sinteza tankih slojeva niklovih oksida .....	350
5.7. Sinteza niklovih oksida metodom elektroispredanja .....	367
5.8. Sinteza nanostrukturnih vlakana cinkovog oksida elektroispredanjem.....	378
5.9. Hidrotermičko procesiranje elektroispredanih vlakana pri sintezi nanočestica ZnO .....	390
<b>§ 6. ZAKLJUČCI.....</b>	<b>397</b>

---

§ 7. POPIS OZNAKÂ, KRATICÂ I SIMBOLÂ.....	402
§ 8. LITERATURNI IZVORI.....	404
§ 9. ŽIVOTOPIS .....	451
9.1. Znanstveni radovi objavljeni u međunarodnim časopisima .....	452





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

Doktorska disertacija

## SAŽETAK

### SINTEZE I SVOJSTVA NANO/MIKROSTRUKTURA OKSIDA MANGANA, ŽELJEZA, NIKLA I CINKA

Marijan Marciuš

Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb

Mikrostrukturna i morfološka obilježja oksida metala ključni su elementi koji definiraju njihova kemijska i fizička svojstva, te područje njihove primjene. U okviru ovog doktorskog rada dan je opširan literaturni pregled oksida četiri istraživana metala, njihovih svojstava, te metoda sinteze. U eksperimentalnom dijelu istražena je površinska oksidacija željeza, utjecaj temperature na nastanak oksidnih vrsta, te njihova morfološka obilježja. Utvrđeno je da željezo oksidira slojevito pri čemu se s dubinom mijenja fazni sastav, što nije slučaj kod površinske oksidacije nikla. Istražen je utjecaj temperature na veličinu i morfologiju čistih i dopiranih željezovih oksida nastalih termičkim raspadom željezovog(III) acetilacetonata uz dopiranje manganom, te njihove transformacije, pri čemu je maghemit nađen kao primarni produkt raspada. Morfološka i mikrostrukturna obilježja manganovih i niklovi oksida istražena su usporedbom termičkog raspada različitih prekursora. Za sintezu tankih polimernih kompozitnih vlakana s dodatkom cinkovih ili niklovi oksida korištena je metoda elektroispredanja, dok je u analizi istraživanih oksida primjenjen multidisciplinarni pristup karakterizaciji uz više analitičkih metoda.

(457 stranica, 190 slika, 38 tablica, 1296 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 / maghemit / manganovi oksidi / Mössbauerova spektroskopija / niklovi oksidi / SEM / termički raspad

Mentor: dr. sc. Svetozar Musić, akademik

Rad prihvaćen: 1. ožujka 2024.

Ocjenitelji:

1. prof. dr. sc. Tajana Begović
  2. dr.sc. Ana Šantić, znanstvena savjetnica
  3. prof. dr. sc. Dominik Cinčić
-







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

Doctoral Thesis

## ABSTRACT

### SYNTHESIS AND NANO/MICROSTRUCTURE OF THE MANGANESE, IRON, NICKEL AND ZINC OXIDES

Marijan Marciuš

Ruder Bošković Institute, Bijenička cesta 54, HR-10000 Zagreb, Croatia

The microstructural and morphological characteristics of metal oxides are the key elements that define their chemical and physical properties. In this doctoral thesis, an extensive literature review of the oxides of the four investigated metals, their properties, and synthesis methods was given. In the experimental part, the surface oxidation of iron, the influence of temperature on the formation of oxide species and morphological features were investigated. It was found that iron oxidizes in layers, with the phase composition changing with depth, which is not the case with surface oxidation of nickel. Influence of temperature and Mn doping on the properties of nanostructured iron oxides prepared by thermal decomposition of iron(III) acetylacetonate was investigated, whereby maghemite was found as the primary decomposition product. The morphological and microstructural characteristics of manganese and nickel oxides were investigated by comparing the thermal decomposition of different precursors. For the synthesis of thin polymer composite fibers with the addition of zinc or nickel oxides, the electrospinning method was used, while in the analysis of the investigated oxides, a multidisciplinary approach to characterization was applied with several analytical methods.

(457 pages, 190 figures, 38 tables, 1296 references, original in Croatian language)

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

Keywords: electrospinning / maghemite / manganese oxides / Mössbauer spectroscopy / nickel oxides / SEM / thermal decomposition

Supervisor: Dr.sc. Svetozar Musić, academician

Thesis accepted: March 1st, 2024.

Reviewers:

1. Prof. dr. sc. Tajana Begović
2. Dr. sc. Ana Šantić
3. Prof. dr. sc. Dominik Cinčić



## § 1. UVOD

Oksidi i hidroksidi prijelaznih metala predstavljaju vrlo važnu grupu anorganskih spojeva bez čijeg su poznavanja moderna tehnološka postignuća gotovo nezamisliva. Njihova primarna prirodna nalazišta u obliku ruda prvenstveno su kroz povijest promatrana kao sirovina za dobivanje čistih metala, a njihov nastanak na površini čistih metala i njihovih slitina pod utjecajem atmosferilija dugo se vremena smatrao nepoželjnom pojavom koja isključivo degradira njihova strukturna, kemijska i fizička svojstva. Najvažniji primjer takvog negativnog utjecaja nastanka oksida jest pojava korozije čelika kojom se narušavaju mehanička svojstva strukturnih građevinskih elemenata uslijed čega dolazi do njihovog propadanja, te ih je potrebno adekvatno zaštititi od nastanka istih. U prirodnom okruženju oksidi prijelaznih metala mogu se naći u tlu, stijenama, slatkim i slanim vodenim medijima gdje imaju važnu geološku funkciju, ali i u živim organizmima i okolišu u kojem ispunjavaju svoju ulogu u biološkim procesima [1,2]. Pomnijim istraživanjem specifičnih svojstava, te mehanizama transformacije i nastanka oksida prijelaznih metala kao što su mangan, željezo, nikal i cink, pokazalo se da su to vrlo važni i korisni elementi koji nalaze primjenu u poluvodičkoj i kemijskoj industriji, proizvodnji lijekova, te mnogim drugim tehnološki naprednim granama [3–6].

Prirodna nalazišta spomenutih oksida prijelaznih metala u obliku ruda, nisu adekvatna za izravne tehnološke primjene zbog nedostatne čistoće, a posljedica je to zahtjeva za specifičnim fizičkim (električnim, optičkim i magnetskim) svojstvima, ali i kemijskim svojstvima, poput apsorpcijskih, katalitičkih, elektrokemijskih, te za inertnost i stabilnost pri određenim uvjetima u kemijskim procesima [7–10]. Navedena svojstva mogu se mijenjati podešavanjem nano/mikrostrukturnih parametara i čistoće navedenih oksidnih materijala te promjenom oksidacijskog stanja sastavnih metalnih kationa. Kada je riječ o kemijskoj reaktivnosti oksida prijelaznih metala, ključnim se pokazuju tri primarna svojstva: veličina čestica, njihov oblik (1D, 2D ili 3D nano/mikrostrukture) i morfologija, te fazni sastav. Kemijska reaktivnost drastično ovisi o specifičnoj površini materijala, a ona je veća što su čestice oksida manje. Fazni sastav, osim što utječe na reaktivnost, određuje i selektivnost kemijske reakcije, odnosno potencijalno katalitičko područje primjene oksida pojedinog

metala. Kada je u pitanju nano/mikrostruktura, značajan utjecaj na reaktivnost se očituje kroz izložene vanjske plohe čestica, koje odgovaraju određenim kristalnim ravninama jedinične ćelije, pri čemu sve ravnine nisu podjednako reaktivne [11–13]. Zbog svoje stabilnosti i inertnosti u mnogim kemijskim reakcijama, oksidi prijelaznih metala vrlo često nalaze primjenu kao katalizatori [14–18]. Iz tog razloga se danas za visokotehnoške industrijske potrebe koriste isključivo sintetički oksidi, a poznavanje racionalnih mehanizama sinteza specifičnih oksidnih faza i poznavanje mehanizma njihovih faznih transformacija, otvara nove putove u dizajniranju materijala s poboljšanim svojstvima.

Prema recentnoj literaturi [19,20] danas je poznat velik broj raznih metoda sinteze oksida prijelaznih metala, međutim nisu sve podjednako uspješne, te svaka ima svoje prednosti i mane. Kod metoda sinteze koje neposredno rezultiraju nastankom suhih praškastih materijala, dobivene čestice neće nužno biti nanometarskih dimenzija, ali vrlo vjerojatno i neujednačenog kemijskog i faznog sastava, ovisno o metalu, njegovim svojstvima i eksperimentalnim parametrima. Kriterij uspjeha i kvalitete metode sinteze stoga se očituje u nekoliko ključnih faktora:

- reproducibilnost dobivenih rezultata,
- čistoća kemijskog i faznog sastava dobivenih uzoraka,
- udio amorfnih produkata reakcije,
- kontrola veličine čestica,
- ujednačenost morfologije čestica,
- agregacija/aglomeracija čestica.

### 1.1. Hipoteza, svrha i ciljevi rada

S obzirom na to da su metode sinteze oksida prijelaznih metala uz primjenu otapala relativno dobro istražene te za njih postoje već i adekvatna teorijska objašnjenja s odgovarajućim fizičko-kemijskim modelima nukleacije i rasta nanočestica [21], u istraživanjima provedenim u okviru ovog doktorskog rada naglasak je na metodama sinteze bez otapala, koje su ujedno i ekološki prihvatljivije. Oksidi prijelaznih metala mangana, željeza, nikla i cinka sintetizirani su sljedećim metodama:

- a) visokotemperaturnom oksidacijom metala,
- b) termičkim raspadom anorganskih i metalo-organskih soli,

- c) elektroispredanjem kompozitnih niti u čijem sastavu se nalaze navedeni prijelazni metali, a koje postupnim žarenjem prelaze u okside.

Primarna hipoteza jest da postoji poveznica između izabраниh metoda sinteze i svojstava istraživanih oksida prijelaznih metala. S ciljem dokazivanja hipoteze istraživан je utjecaj same metode sinteze na strukturne parametre i svojstva dobivenih oksida i njihovih faza, na način da su u samom procesu varirani polazni parametri sinteze poput vrste metalne soli, način izvođenja kemijske reakcije, vrijeme i temperatura. Pretpostavka jest također da o danim polaznim parametrima ovisi ne samo fazni sastav dobivenih materijala, već i njihova nano/mikrostruktura (veličina i oblik čestica, parametri jedinične ćelije te pojava usmjerene orijentacije).

U procesu visokotemperaturne oksidacije korišteni su materijali određenih dimenzija čistih prijelaznih metala, pri čemu su varirani kinetički parametri sinteze (vrijeme i temperatura) nastanka oksidnih produkata na površini. Kod metode termičkog raspada anorganskih i metalo-organskih soli istraživан je utjecaj kinetičkih parametara (vrijeme i temperatura) te udjela pojedinih soli na karakteristike konačnih oksidnih produkata. Sinteza oksida prijelaznih metala također je izvedena korištenjem složenog procesa elektroispredanja. Najprije su izvlačenjem dobivena kompozitna vlakana koja u svojem sastavu sadrže adekvatan množinski udio prijelaznih metala. Žarenjem dobivenih vlakana pri određenim temperaturama pošlo se za pretpostavkom da će njihovom termičkom razgradnjom nastati oksidi prijelaznih metala koji će zadržati osnovnu morfologiju polaznih vlakana ili tvoriti nove oblike nanostrukture.

Analiza oksidnih materijala dobivenih opisanim postupcima sinteze zahtijeva multidisciplinarni pristup, koristeći pritom razne analitičke metode, s ciljem dobivanja što boljeg uvida u nastale produkte sinteza i potvrdu njihovog sastava.

Diferencijalna termička analiza u kombinaciji s termogravimetrijskom analizom (DTA/TGA) korištena je kako bi se kvalitativno odredile vrste reakcija i temperaturna područja strukturnih i faznih prijelaza anorganskih i metalo-organskih soli.

Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) korištena je za analizu morfoloških obilježja uzoraka, dok je spektroskopijom karakterističnog rendgenskog zračenja (EDS) određivan elementni sastav na temelju kojeg se moglo zaključiti o stupnju razgradnje razmatrane soli prijelaznog metala, udjelu nečistoća, te okvirno odrediti o kojem faznom sastavu, odnosno vrsti oksida se radi.

Metodom rendgenske difrakcije u prahu utvrđena je kristalna struktura, odnosno vrsta oksida i udio pojedine faze u sintetiziranim uzorcima usporedbom s poznatim podacima iz ICDD kristalografske baze podataka [22]. Dodatnom analizom difraktograma Rietveldovim utočnjavanjem [23] određeni su parametri jedinične ćelije, a Scherrerova [24], Williamson-Hallova [25], te Halder-Wagnerova [26,27] metoda korištene su pri određivanju veličine kristalnih zrna te mikronaprezanja kristalne strukture.

Uzorci dobivenih željezovih oksida također su karakterizirani  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauerovom spektroskopijom kako bi se temeljem udjela željezovih iona u određenim oksidacijskim stanjima, te njihovim koordinacijskim parametrima odredio udio pojedine oksidne faze, a koje se difrakcijom rendgenskih zraka ne mogu dovoljno dobro razlučiti. Također je ispitan utjecaj parametara sinteze dobivenih uzoraka željezovih oksida na parametre hiperfinog magnetskog polja, kvadrupolnog razdvajanja i izomernog pomaka u odgovarajućim oktaedarskim odnosno tetraedarskim pozicijama kationa željeza, te time dobiven bolji uvid u strukturu nastalih oksidnih faza.

Ramanova i FT-IR spektroskopija, kao komplementarne infracrvene spektroskopske tehnike osjetljive na vibracijska pobuđenja molekulskih i kristalnih struktura odnosno međuatomskih veza, korištene su da bi se dodatno karakterizirali sintetizirani uzorci oksida metala i potvrdili rezultati dobiveni drugim metodama. Obje spektroskopske tehnike korištene su također i za procjenu potpune termičke razgradnje prekursora koji su bili izloženi žarenju, odnosno za kvalitativnu ocjenu čistoće i identifikaciju nastalih oksidnih faza.

UV-Vis-NIR spektroskopijom određena su optička svojstva sintetiziranih uzoraka oksida koja bi mogla biti zanimljiva za moguću primjenu, te su dobiveni rezultati korelirani s parametrima sinteze uzoraka i rezultatima analiza dobivenim korištenjem ostalih metoda.

Osim korelacije eksperimentalnih parametara pojedine metode sinteze oksida metala s njihovim mikro/nanostrukturnim osobinama, ovo istraživanje trebalo bi doprinijeti boljem razumijevanju nastanka pojedinih oksidnih vrsta te dati okvirni pregled njihovih svojstava s naglaskom na moguću primjenu. Također s teorijskog stanovišta trebalo bi ukazati na odjeke nedavnih otkrića novih oksidnih faza u recentnoj literaturi, ali i na daljnju perspektivu u istraživanju osobito u pogledu njihovih svojstava.

Struktura ovog rada podijeljena je u šest poglavlja, pri čemu je nakon uvoda, drugo poglavlje zamišljeno kao literaturni pregled u kojem su prikazani nomenklatura, svojstva i osnovne metode sinteze poznatih oksidnih faza iz recentnih znanstvenih publikacija, te se

razmatraju odjeci tih otkrića. U trećem poglavlju opisane su eksperimentalne metode analize uzoraka s teorijskog gledišta, uz poneke praktične elemente korištene pri izradi eksperimentalnog dijela ovog rada, dok je u četvrtom poglavlju dan pregled korištenih materijala i instrumentacije, te opisana metodologija i pristup istraživačkom dijelu rada. Peto poglavlje zamišljeno je kao pregled dobivenih rezultata uz diskusiju u kontekstu odgovarajuće literature, dok su zaključci izneseni u šestom poglavlju.



## § 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Strukturna i morfološka istraživanja metalnih oksida i njihove primjene

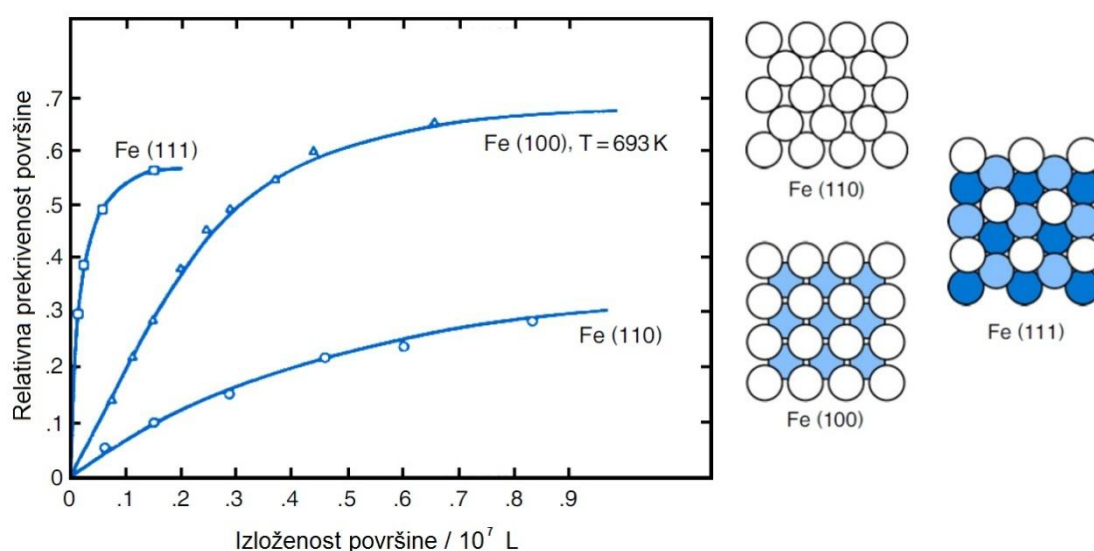
Osnovna načela i uvjeti strukturne stabilnosti ionskih spojeva koji tvore kristalne strukture, u koje spadaju i metalni oksidi, sažeta su u pet jednostavnih Paulingovih pravila [28,29], te predstavljaju temelje strukturne anorganske kemije. U nedavno objavljenom članku [30] u kojem je analizirana kristalna struktura oko 5000 poznatih oksida iz ICDD kristalografske baze podataka [22], uočeno je da tek oko 13% njih ispunjava kriterije stabilnosti četiri od pet originalnih Paulingovih pravila, što je značajno manji udio od očekivanog. Tijekom vremena Paulingova pravila su prilagođavana novim spoznajama u području strukturne anorganske kemije, pa se taj udio ponešto promijenio, ali ovako nizak udio poznatih oksidnih vrsta koje im udovoljavaju u potpunosti otvara područje istraživanja strukturne stabilnosti, sinteze i faznih transformacija novih oksidnih materijala.

Narušenje kristalne strukture i granice njezine stabilnosti vrlo su važan aspekt modernih istraživanja materijala [31], specifično metalnih oksida, te su postali i standardna praksa modifikacije njihovih osnovnih svojstava. Primjerice, kemijsko dopiranje je postupak koji mijenja električna i druga svojstva bez promjene kristalne strukture [32], uvodeći točkaste defekte u materijal, supstitucijom metalnog kationa u binarnom ili ternarnom spoju vrlo čistog oksida. Pritom postoji ograničenje koliko dopanta kristalna struktura oksida može apsorbirati, prije nego dođe do značajnog narušenja i prijelaza u drugu kristalnu formu. Dopiranje metalnih oksida, našlo je primjenu u konstrukciji plinskih senzora [33–38], finim podešavanjem njihovih senzorskih svojstava. Promjena svojstava oksida može se izazvati također i uvođenjem ograničenog broja intrinzičnih defekata u kristalnoj strukturi [39,40], u obliku šupljina (Schottkyevih defekata) [41], ili intersticijskih (Frenkelovih) defekata. Takvi defekti kroz narušenje periodičnosti kristalne strukture izazivaju narušenje elektronskih vrpce u materijalu, a svojstva koja iz tog proizlaze moguće je modelirati [42,43].

Jedan od aspekata istraživanja strukture i svojstava oksida prijelaznih metala je i supravodljivost, pri čemu su supravodljive keramike ternarnih i kvaternarnih oksida pokazale iznimna svojstva visokotemperaturne supravodljivosti [44,45], poput Y-Ba-Cu-O sustava [46–49] kao i nekih željezovih ternarnih i kvaternarnih oksida [50].

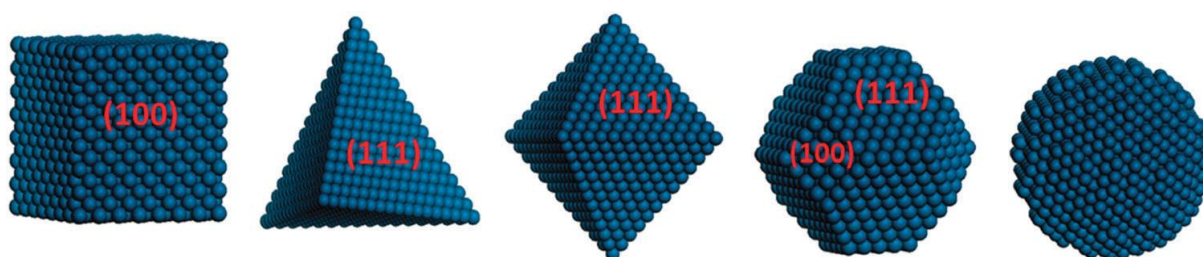
Periodičnost kristalne strukture narušena je također i graničnom plohom materijala, pa se ovakav diskontinuitet također može nazvati defektom kristalne rešetke materijala, te utječe na svojstva pri čemu važnu ulogu imaju morfološke osobine i veličina kristala, odnosno čestica. Kemijska reaktivnost jedno je od tih svojstva, kao što je spomenuto u uvodu, pri čemu ona ovisi o veličini kristalnih domena, odnosno čestica materijala omeđenih vanjskim plohami. Manje čestice su reaktivnije kao posljedica značajno veće efektivne površine naspram ukupnog volumena materijala. Međutim, pokazalo se da monokristalne čestice iste veličine istog materijala imaju različitu reaktivnost kao posljedica morfoloških osobina, odnosno njihovih vanjskih ploha.

Sustavno istražujući površinsku reaktivnost monokristalnih ploha željeza kao katalizatora, Ertl i suradnici su na primjeru Haber-Boschovog procesa katalitičke sinteze amonijaka pokazali da različite kristalne plohe imaju različitu reaktivnost [51–56]. Pritom su raščlanjujući i modelirajući sam proces sinteze do najsitnijih detalja, razmatrali utjecaj od formiranja metastabilnih površinskih spojeva, odnosno veza, do samih karakteristika kristalne plohe površinski izloženog željeza.



**Slika 2.1.** Relativna pokrivenost pojedine kristalne površine željeza u odnosu na izloženost  $N_2$  s prikazom površinske strukture kristalnih ploha [52]. (Jedinica  $1 \text{ L} = 1 \text{ Torr s}^{-1} = 133,322 \text{ Pa s}^{-1}$ )

Od triju površinski izloženih ploha željeza (111), (100), (110), ploha (111) je najreaktivnija u smislu površinske adsorpcije dušika (*slika 2.1*), s omjerom 60:3:1, što se pokazalo ključnim faktorom, budući da je adsorpcija dušika najsporija komponenta u procesu katalitičke sinteze amonijaka. Nakon površinske adsorpcije, dušik prolazi proces disocijacije molekula, pri čemu energija disocijacije ovisi o tome na kojoj kristalnoj plohi željeza se odvija, te iznosi 213 kJ/mol za (111) plohu, 234 kJ/mol za (110) plohu i 242 kJ/mol za (100) plohu. Isti je efekt proučavan i kod katalitičke oksidacije ugljikovog monoksida u ugljikov dioksid na plohama platine kao katalizatora [57,58]. Pri većim izloženostima površine katalizatora uočene su oscilacije u koncentracijama reaktanata i produkata u procesu oksidacije CO, što se može pojasniti kompetitivnim procesima adsorpcije reaktanata i desorpcije produkata, te opisati u okviru Lotka-Volterra modela sustava spregnutih diferencijalnih jednadžbi [59–61].

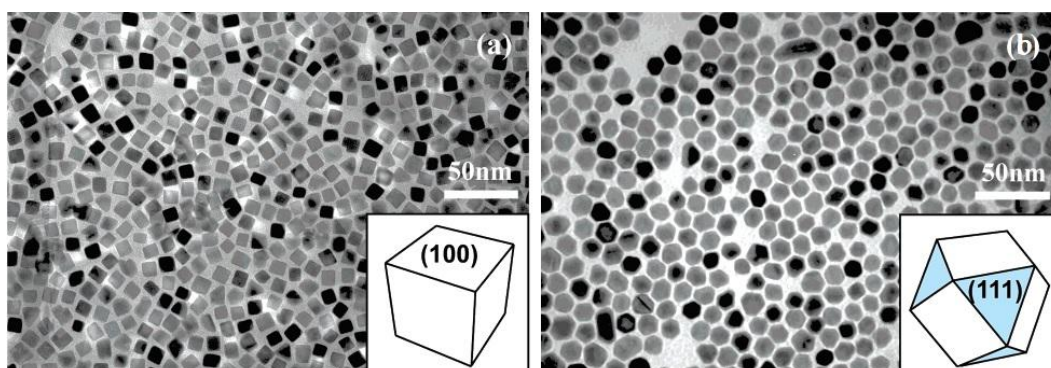


**Slika 2.2.** Nanočestice platine kao katalizatora u različitim morfološkim oblicima [62].

Međutim, Haber-Boschov proces katalitičke sinteze amonijaka, koji zahtijeva visoke tlakove od 100 do 200 bara, temperature između 300 i 500 °C uz značajnu proizvodnju CO<sub>2</sub> i energijske potrebe [63], bi aktualnim otkrićem metalo-organskog katalizatora za taj proces mogao postati predmet povijesti. Shang i suradnici [64] su analizirajući strukturu i funkciju klorofila i enzima nitrogenaze sintetizirali metalo-organsku imitaciju porfirina čiji prstenovi sadrže željezo kao aktivne metalne centre. Pokazalo se da ovakva biomimetička imitacija porfirina u formi tankog filma debljine 15 do 25 nm lako veže i otpušta atmosferski dušik, odnosno, već pri atmosferskim uvjetima i temperaturi, izložen sunčevoj svjetlosti, djeluje kao fotokatalizator sinteze amonijaka, koristeći vodu kao reducens.

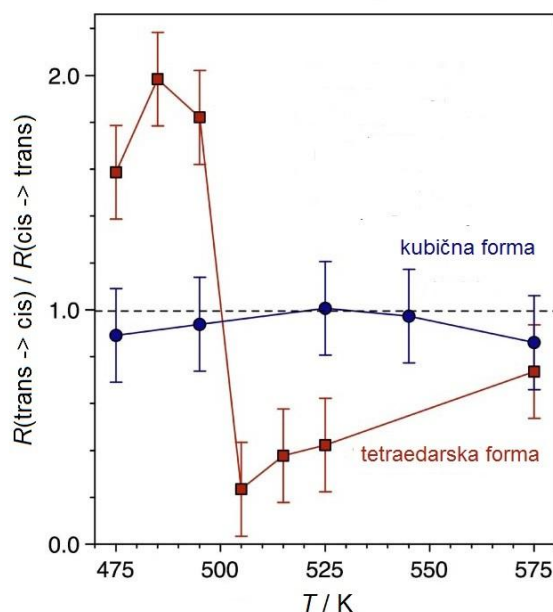
Lu i Meng pokazali su na teorijskom modelu katalizatora baziranih na nanočesticama platine kako katalitička aktivnost, odnosno energija aktivacije, također ovisi o morfološkim oblicima čestica (*slika 2.2.*) s obzirom na izložene kristalne plohe [62]. Pritom se tetraedarska

morfolologija čestica s izraženim (111) kristalnim plohami pokazala najaktivnijom, kao i kod Fe-katalizatora.



**Slika 2.3.** TEM mikrografije nanočestica platine različitih oblika kao katalizatora [65].

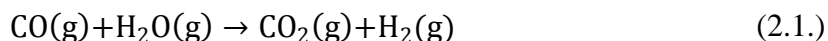
Utjecaj oblika čestica na katalitičku aktivnost potvrđen je, primjerice, istraživanjem procesa hidrogeniranja benzena kojim nastaje cikloheksan, odnosno cikloheksen [65], pri čemu su korištene dvije vrste nanočestica platine vrlo sličnih dimenzija, a morfološki različitih oblika (*slika 2.3.*). Međutim, najzanimljiviji rezultat istraživanja katalitičke aktivnosti nanočestica platine jest mogućnost selektivne katalitičke sinteze pojedinih izomera određenog spoja ili kompleksa, ovisno o tome koja se morfolologija Pt-katalizatora koristi.



**Slika 2.4.** Selektivna kataliza u transformaciji cis↔trans 2-butena u ovisnosti o temperaturi žarenja katalizatora u dvije različite morfološke forme [66].

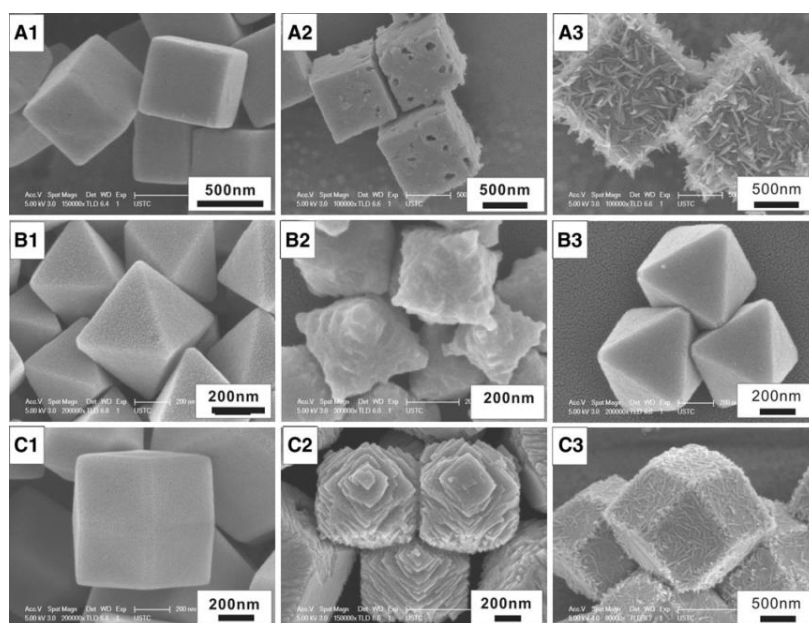
Na primjeru transformacije *cis*-2-butena u *trans*-2-buten, odnosno *trans*-2-butena u *cis*-2-buten, Lee i suradnici [66] uočili su podjednako odvijanje transformacije u oba smjera kod kubične morfologije katalizatora, dok se tetraedarska morfologija katalizatora pokazala selektivnom s obzirom na temperaturu žarenja katalizatora prije samog procesa izomerne transformacije (*slika 2.4.*). Značajna promjena u selektivnosti izomerne transformacije uočljiva je kod ~500 K.

Za heterogenu katalitičku aktivnost metalnih oksida morfologija nanočestica kao katalizatora podjednako je važna kao i kod istaknutih primjera katalize na čistim metalima. Jedna od tih je reakcija vodenog plina (oksidacija ugljikovog monoksida u atmosferi vodene pare) za dobivanje plinovitog vodika [67,68] prema izrazu (2.1.). Čisti plinoviti vodik koji se dobiva u takvoj reakciji nužan je za Haber-Boschov proces katalitičke sinteze amonijaka, kao i za proizvodnju električne energije u gorivnim člancima. Reakcija je egzotermna s entalpijom  $\Delta H = -41,1$  kJ/mol pri 298 K, što negativno utječe na sam proces i potrebno je kontrolirati uvjete. Konstanta ravnoteže ove reakcije temperaturno je ovisna i eksponencijalno se smanjuje s porastom temperature, dok je sinteza ugljikovog dioksida u tom slučaju manje povoljna, pa je nužno reakciju provoditi pri nižim temperaturama uz odgovarajući katalizator.



Katalizatori za ovu reakciju u visokotemperaturnom području bazirani su na metalnim oksidima,  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ , pri čemu se ona odvija u području od 310 do 450 °C, dok se kao niskotemperaturni katalizatori koriste  $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3\text{-CuO}$  u temperaturnom području između 200 i 250 °C. Jin i suradnici [69] istražili su svojstva i primjenu CuO na različitim podlogama za katalizu te reakcije, te utvrdili da je CuO najaktivnija komponenta. Međutim, postoje indicije da bi morfološka optimizacija aktivne komponente katalizatora na bazi bakrovih oksida CuO i  $\text{Cu}_2\text{O}$  (*slika 2.5.*) u obliku nanočestica [11–13] mogla dodatno sniziti temperaturu te reakcije uz značajno povoljniju i bržu sintezu ugljikovog dioksida odnosno dobivanje plinovitog vodika.

Istraživanja na vrlo zanimljivom primjeru ZnO, koji je dijamagnetičnog karaktera, su pokazala da morfološka obilježja nanostruktura tog oksida, a ne kristalna struktura, induciraju promjenu magnetskih svojstava u određenim uvjetima [70,71], iako se ona mogu inducirati i kristalnim defektima [72–74].



**Slika 2.5.** Različiti morfološki oblici nanočestica Cu<sub>2</sub>O za katalitičku primjenu [11].

Relativno novo područje u katalizi kemijskih reakcija jest elektrokemijska reakcija razvijanja kisika, OER, pri čemu metalni oksidi kao katalizatori igraju vrlo važnu ulogu, osobito njihove morfološke osobine. Toh i suradnici [75] su istražujući cijeli spektar metalnih oksida došli do zaključka da oksidi metala miješanih oksidacijskih stanja pokazuju najlošija katalitička svojstva za tu reakciju koja je iznimno važna za obnovljive izvore energije. Međutim, Batchellor i suradnici [76] su utvrdili da katalizatori na bazi Ni-Fe oksida i oksihidroksida predstavljaju najbolje i najbrže katalizatore za tu reakciju, dok su Yu i suradnici [77] utvrdili da posebna morfološka struktura  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> u obliku monodisperznih mikrosfera sastavljenih od nanolistića pokazuje iznimna svojstva za katalizu te reakcije.

Opisani primjeri recentnih rezultata istraživanja strukture i morfologije metalnih oksida i njihove primjene zorno ilustriraju koliko je ovo područje još uvijek aktualno i važno, unatoč tome što je velik broj tih oksida već poznat, kao i njihova ključna obilježja.

### 2.1.1. Uloga i svojstva kisika u oksidima metala

Kisik je zajednički sastavni element svih metalnih oksida. Gotovo svi metali prisutni u Zemljinoj kori u prirodnom obliku nalaze se u formi oksida, ili složenijih spojeva koji sadrže kisik. Posljedica je to visoke Paulingove elektronegativnosti kisika naspram metala koji u tim spojevima koji su ionskog karaktera lako otpuštaju vanjske elektrone, dok ih kisik veže. Pritom kisik nije element s najvećom poznatom Paulingovom elektronegativnošću ( $x(\text{O}) = 3,44$ ), već je to fluor ( $x(\text{F}) = 3,98$ ). Međutim, zbog značajno veće prirodne zastupljenosti kisika u Zemljinoj kori s težinskim udjelom od ~46,1%, naspram 0,06%–0,07% fluora, dominiraju oksidni spojevi. Proces oksidacije koji se prvobitno odnosio na spajanje elementa s kisikom opisuje zapravo poopćeni proces gubitka valentnih elektrona kod elementa s nižom Paulingovom elektronegativnosti i promjenu oksidacijskog stanja tog elementa (oksidacijskog broja) uslijed kemijskog vezanja.

Paulingova elektronegativnost metala pokazala se ključnim faktorom u istraživanjima novih metalo-organskih spojeva za reakciju razvoja kisika [78], kao i pristupu dizajnu novih elektrodnih materijala za pohranu energije u elektroničkim komponentama visokog kapaciteta [79]. Kada je u pitanju površinska morfologija tih oksida, s obzirom na izložene kristalne plohe nanočestica, ioni kisika  $\text{O}^{2-}$  imaju vrlo aktivnu ulogu u definiranju njihovih katalitičkih svojstava, budući da su značajno veći (polumjer im je oko 140 pm) od metalnih kationa. Vanjske plohe oksida predstavljaju pritom narušenje koordinacijskih poliedara metalnih kationskih centara, te ujedno kemijski vrlo reaktivno područje kroz tvorbu kiselobaznih ligandnih veza (površinskim kompleksiranjem) u otopinama pri čemu se nastoji kompenzirati površinska nabojna neravnoteža. Takve površinske interakcije u načelu definiraju stabilnost suspenzija, ali i ravnotežne procese otapanja i rekristalizacije, te samim time i katalitičku aktivnost u otopinama. S teorijskog stanovišta, interakcija između vanjske plohe oksida i okoline (otopine) opisana je Gouy-Chapman-Sternovim modelom električnog dvosloja. Formiranje kristalnih defekata u kristalnoj strukturi metalnih oksida, osobito kisikovih šupljina, ne samo na površinama tih materijala, pokazalo se ključnim faktorom u istraživanju njihovih katalitičkih i fotokatalitičkih svojstava [80–85]. Kod elektroničkih komponenta poput varistora koji mijenjaju otpor s promjenom napona, ključnim se pokazao formiranje oksidnih barijera između kristalita u polikristalnim materijalima, što u značajnoj mjeri utječe na njihove strujno-naponske karakteristike [86,87].



## 2.2. Mangan, manganovi oksidi i hidroksidi

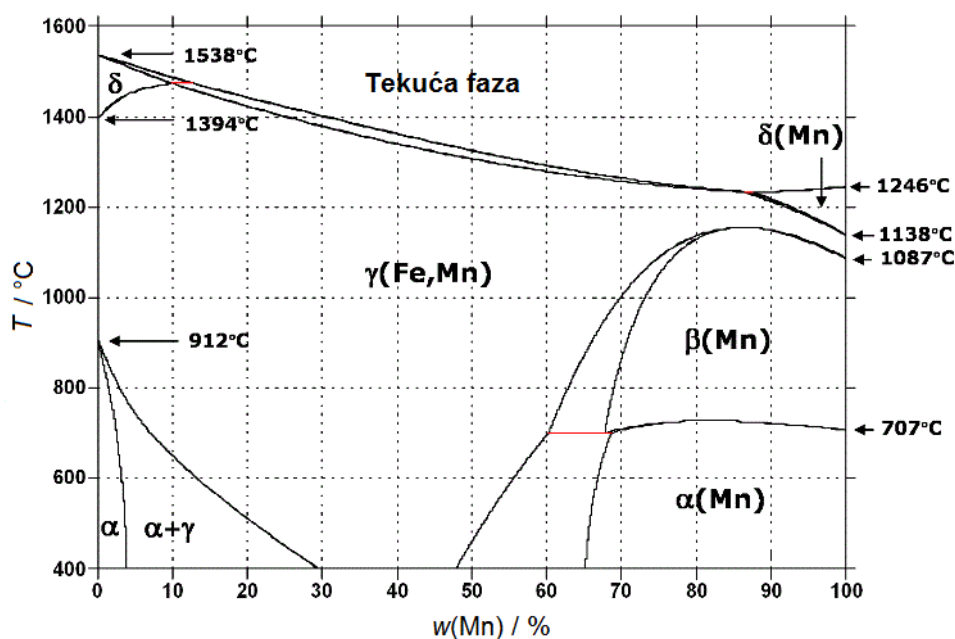
Mangan je prijelazni metal, srebrnkasto bijele boje i predstavlja relativno tvrdu i krutu kovinu sličnu željezu. U prirodi ga je gotov nemoguće pronaći u elementarnom stanju, osim u tragovima u meteoritima, budući da kroz širok raspon oksidacijskih stanja tvori mnoge spojeve u obliku minerala. Poznato je preko 190 minerala koji sadrže barem 25% težinskog udjela mangana [88], međutim samo nekolicina ih je pogodna za industrijsku eksploataciju i rafiniranje. Po zastupljenosti u litosferi mangan je deseti po redu kemijski element, s udjelom od 0,1%. Prirodna nalazišta manganovih ruda dijele se na tri područja: sedimentne stijene, vulkanske stijene i krš [89]. Dvije su vrste primarnih izvora mangana: karbonati i oksidi, odnosno hidroksidi. Oksidne rude za dobivanje mangana su *piroluzit* ( $\text{MnO}_2$ ) kao primarna, *braunit* ( $(\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{3+}_6)(\text{SiO})_{12}$ ), *psilomelan* ( $(\text{Ba},\text{H}_2\text{O})_2\text{Mn}_5\text{O}_{10}$ ), *biksbit* ( $(\text{Mn},\text{Fe})_2\text{O}_3$ ), *hausmanit* ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ), *manganit* ( $\text{MnO}(\text{OH})$ ), karbonatna, *rodokrozit* (*dijalogit*) ( $\text{MnCO}_3$ ), silikatna, *rodonit* ( $(\text{Mn},\text{Fe},\text{Mg})\text{SiO}_3$ ), te *romanekit* ( $\text{BaMn}_9\text{O}_{16}(\text{OH})_4$ ). Primarne rude nerijetko sadržavaju značajne količine željeza, te u manjim udjelima druge metale. Budući da se najveći dio svjetske proizvodnje mangana (~ 90%) koristi za legiranje željeza u proizvodnji čelika, rijetko se rafinira do visoke čistoće u elementarnom stanju. Kao dodatak u čelicima značajno doprinosi žilavosti, čvrstoći, tvrdoći i otpornosti na habanje. Mangan čistoće oko 25 do 80% dobiva se redukcijom manganovih ruda s ugljikom pri čemu se dobiva zrcalno željezo. Daljnjom redukcijom uz silicij i aluminij, pri temperaturama od 2000 do 2200 °C može se dobiti mangan čistoće 92–98% s primjesom željeza do 4%, te ostalih elemenata. Elementarni mangan visoke čistoće do 99,95% može se dobiti elektrolizom vodene otopine manganova sulfata.

Osim u čelicima, mangan se koristi i u proizvodnji raznih drugih legura. Legura bakra i nikla u kojoj mangan ima množinski udio od 72% važna je za proizvodnju bimetalnih elemenata u termoelektričnim prekidačima zbog velikog termičkog koeficijenta rastezanja, te žilavosti i temperaturne postojanosti. Zbog visoke elastičnosti, legura bakra i mangana (do 40% Mn) koristi se u proizvodnji opruga, dok bakrene legure s nižim udjelom mangana i drugih metala nalaze primjenu u proizvodnji pasivnih elektroničkih komponenata zbog iznimne temperaturne stabilnosti električnih svojstava.

Elementarni mangan je alotropski polimorf čija se kristalna struktura mijenja s temperaturom, a pojavljuje se u četiri modifikacije. Dvije kristalne faze ( $\alpha$ - i  $\beta$ -Mn) stabilne



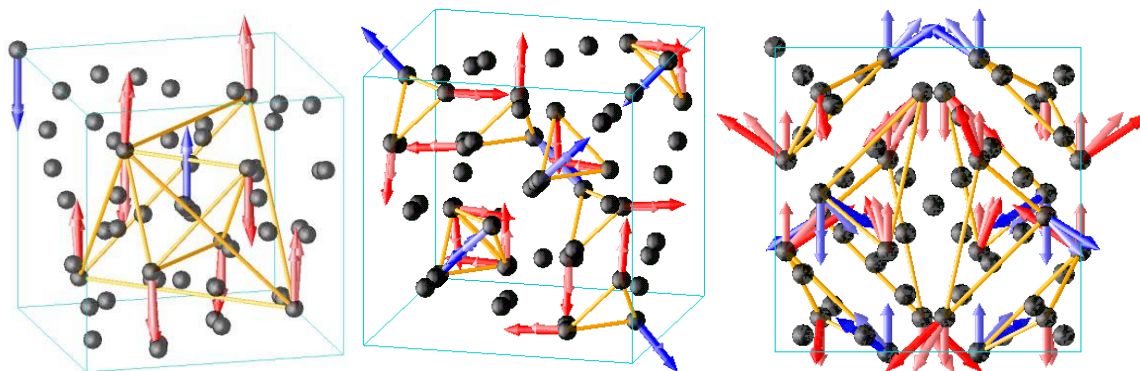
su pri sobnoj temperaturi. *Slika 2.6.* prikazuje fazni dijagram Mn-Fe, budući da je u procesu redukcije i rafiniranja ruda prisutan visok udio željeza [90,91]. Na desnoj strani dijagrama jasno su vidljiva područja stabilnosti pojedine čiste faze alotropske modifikacije mangana.



**Slika 2.6.** Fazni dijagram Mn-Fe [91].

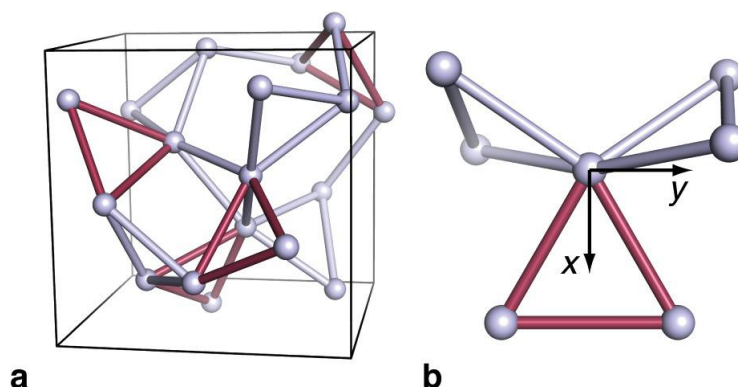
Alfa faza ( $\alpha$ -Mn) pri 707 °C ima fazni prijelaz u  $\beta$ -Mn, dok  $\beta$ -Mn koja je temperaturno stabilnija, ima prijelaz u  $\gamma$ -Mn pri 1087 °C. Obje faze ( $\alpha$ - i  $\beta$ -Mn) kristaliziraju u formi kubične jedinične ćelije i stabilne su uz miješanje s do ~30% željeza nakon čega prelaze u intermetalnu fazu željeza i mangana, dok se  $\gamma$ -faza mangana, kao i  $\gamma$ -faza željeza miješaju u cijelom rasponu sastava, budući da su izostrukturalni i kristaliziraju u formi plošno centrirane kubične ćelije. Pri temperaturi od 1138 °C  $\gamma$ -Mn ima prijelaz u  $\delta$ -Mn fazu, koja je postojana do tališta mangana pri 1246 °C.

Pri sobnoj temperaturi učestalija  $\alpha$ -Mn faza nalazi se u formi volumno centrirane kubične rešetke, prostorne grupe  $I\bar{4}3m$  s parametrima jedinične ćelije:  $a = 8,912 \text{ \AA}$  i  $Z = 58$  [92], prema ICDD kartici broj 032-0637. Jedinična ćelija iznimno je neobična budući da sadrži čak 58 atoma mangana koji su raspoređeni u 4 neekvivalentna koordinacijska položaja (*slika 2.7*) i takav je raspored odgovoran za neobična magnetska svojstva [93,94]. Pri sobnoj temperaturi  $\alpha$ -Mn faza je paramagnetična, te pri ~95 K pokazuje Néelov prijelaz iz paramagnetskog u antiferomagnetsko uređenje [95–98]. Néelov prijelaz ovisi o strukturnim osobinama mangana. Kod tankih filmova je zabilježena temperatura prijelaza pri 90 K [99].



**Slika 2.7.** Kristalna struktura i magnetsko uređenje  $\alpha$ -Mn faze [94].

Beta faza ( $\beta$ -Mn) kristalizira u formi jednostavne kubične rešetke [100], prostorne grupe  $P4_132$  s parametrima jedinične ćelije:  $a = 6,312 \text{ \AA}$  i  $Z = 20$  (ICDD kartica br. 033-0887), pri čemu je 20 atoma mangana raspoređeno u dva neekvivalentna koordinacijska položaja (slika 2.8.). Lokalno uređenje veza između manganovih atoma (slika 2.8. b) ima neobičnu strukturu „vjetrenjače“, zbog čega je  $\beta$ -Mn faza paramagnetičnog karaktera na granici s feromagnetičnim [101,102].



**Slika 2.8.** Kristalna struktura  $\beta$ -Mn faze a) i detalj lokalnog uređenja b) [102].

Gama faza ( $\gamma$ -Mn) koje se pojavljuje iznad  $1087 \text{ }^\circ\text{C}$ , kristalizira u formi plošno centrirane kubične jedinične ćelije s parametrom  $a = 3,855 \text{ \AA}$ , pri temperaturi od  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ , dok  $\delta$ -Mn faza kristalizira u formi volumno centrirane jedinične ćelije s parametrom  $a = 3,075 \text{ \AA}$ , pri temperaturi od  $1140 \text{ }^\circ\text{C}$  [103]. Više teorijskih *ab initio* proračuna predvidjelo je postojanje i  $\epsilon$ -Mn faze s heksagonskom jediničnom ćelijom [104–106], međutim mjerenja u dijamantnoj visokotlačnoj ćeliji (DAC) pri tlakovima do  $220 \text{ GPa}$ , pokazala su vrlo visoku tlačnu postojanost  $\alpha$ -Mn faze, što se pripisuje specifičnom magnetskom uređenju, te  $\epsilon$ -Mn faza nije potvrđena [107].

Izotopna struktura mangana sastoji se od 26 poznatih izotopa u rasponu od  $^{44}\text{Mn}$  do  $^{69}\text{Mn}$  dobivenih u nuklearnim reakcijama sinteza i raspada od kojih je samo jedan stabilan,  $^{55}\text{Mn}$  koji se nalazi u prirodi. Metastabilan izotop  $^{53}\text{Mn}$  ima poluvrijeme raspada od  $3,74 \cdot 10^6$  godina, te ga je moguće pronaći u tragovima, dok su ostali izotopi nestabilni s značajno kraćim vremenom poluraspada. Izotop  $^{54}\text{Mn}$  s vremenom poluraspada od 312 dana, koji elektronskim zahvatom prelazi u  $^{54}\text{Cr}$ , kao i izotop  $^{56}\text{Mn}$ , koji  $\beta^-$  raspadom prelazi u  $^{56}\text{Fe}$  uz vrijeme poluraspada od 2,58 sati, važni su radioaktivni markeri u istraživanju bioloških funkcija organizama. Kratkoživući izotop  $^{57}\text{Mn}$  koji  $\beta^-$  raspadom prelazi u  $^{57}\text{Fe}$  uz vrijeme poluraspada od 85,4 sekunde, važan je izvor za  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauerovu spektroskopiju iako se rijetko koristi. S obzirom na mali broj stabilnih i metastabilnih izotopa s dostatnim vremenom poluraspada, koji ujedno imaju relativno visoko osnovno spinsko stanje jezgre,  $I \geq 5/2$ , mangan nema poznatih Mössbauer aktivnih izotopa.

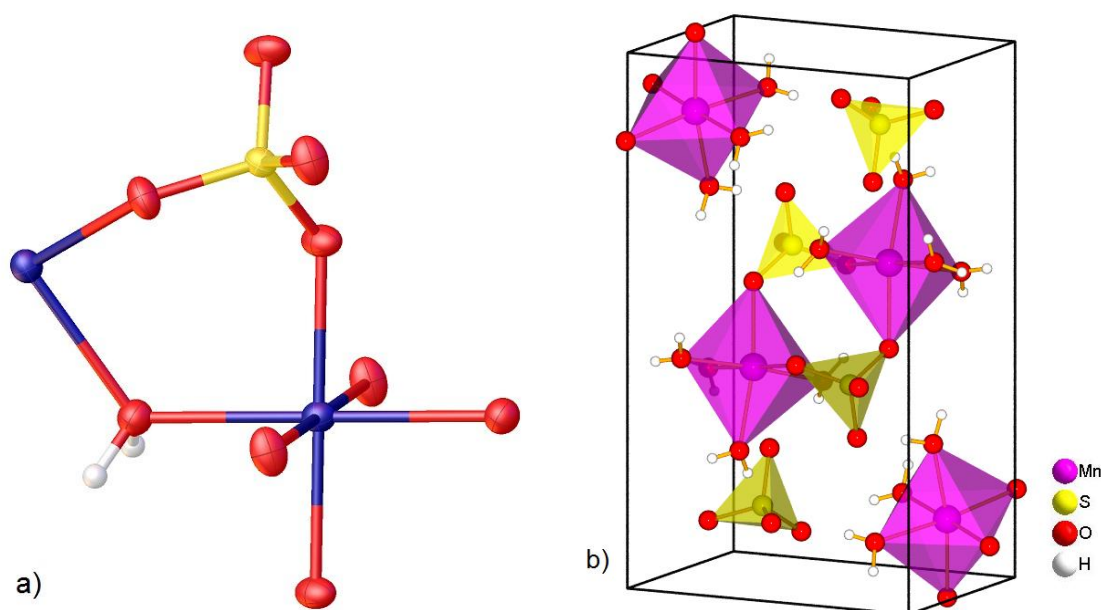
Osnovna elektronska konfiguracija mangana jest  $[\text{Ar}]3d^54s^2$  i kemijski je vrlo reaktivan sa širokim spektrom oksidacijskih stanja u rasponu od -3 do +7, od čega su 4 stabilnija (+2, +3, +4 i +7). Široki opseg oksidacijskih stanja pritom omogućuje tvorbu vrlo velikog broja raznih spojeva pri čemu može imati kisela, alkalna ili amfoterna svojstva. Parametri manganovih kationa relevantni za stabilnost kristalnih struktura i koordinacijskih kompleksa koje tvori, prikazani su u *tablici 2.1*. Povećanjem oksidacijskog stanja vidljivo je smanjenje ionskog i kristalnog polumjera, no pritom treba napomenuti da koordinacija spojeva u kojima se mangan nalazi utječe na vrijednost tih parametara.

**Tablica 2.1.** Parametri manganovih iona, energija ionizacije  $E_i$  [108], efektivni polumjer  $R_{eff}$  [109] i kristalni polumjer  $R_{ic}$  [109]; ns – niskospinski spojevi, vs – visokospinski spojevi.

Ion. stanje	$E_i / \text{eV}$	$R_{eff} / \text{pm}$	$R_{ic} / \text{pm}$
Mn	0	-	-
Mn <sup>+</sup>	7,437	-	-
<b>Mn<sup>2+</sup></b>	15,64	67 (ns)	81 (ns)
		83 (vs)	97 (vs)
<b>Mn<sup>3+</sup></b>	33,668	58 (ns)	72 (ns)
		64,5 (vs)	78,5 (vs)
<b>Mn<sup>4+</sup></b>	51,2	53	67
Mn <sup>5+</sup>	72,4	33	47
Mn <sup>6+</sup>	95	25,5	39,5
<b>Mn<sup>7+</sup></b>	119,27	46	60

Elementarni mangan reagira s vodom u kojoj se sporo otapa, također je lako topljiv u razrijeđenim kiselinama, tvoreći soli, uz oslobađanje vodika. Izložen atmosferskim uvjetima, reagira stvaranjem površinskog sloja oksida smeđe boje, a u reakciji izgaranja s kisikom tvori najstabilniji oksidni spoj,  $Mn_3O_4$ . Tvori legure s gotovo svim metalima, te pri povišenim temperaturama jako reagira s halogenidima, kisikom, sumporom, dušikom i ugljikom, tvoreći dihalogenidne spojeve. Od poznatih  $Mn^{2+}$  kompleksa koji su u pravilu paramagnetični, valja izdvojiti one koji su korišteni u eksperimentima u okviru ovog doktorskog rada.

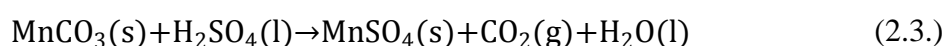
**Manganov(II) sulfat monohidrat,  $MnSO_4 \cdot H_2O$** , je bijelo-ružičasti sulfatni kompleks mangana, koji se osim u formi monohidrata pojavljuje i kao tetrahidrat, pentahidrat, heksahidrat, te heptahidrat. Monohidrat je oktaedarski kompleks koordiniran s četiri odvojena sulfatna tetraedra i dva *trans*- premošćujuća akva liganda (slika 2.9. a), koji kristalizira u monoklinskom kristalnom sustavu, prostorne grupe  $A2/a$  s parametrima jedinične ćelije:  $a = 7,766 \text{ \AA}$ ;  $b = 7,666 \text{ \AA}$ ;  $c = 7,120 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = \gamma = 90^\circ$  i  $\beta = 115,85^\circ$  (ICDD br. 033-0906).



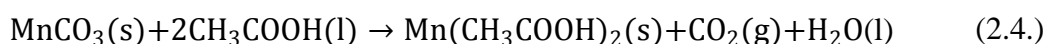
**Slika 2.9.** Kristalna struktura manganovog(II) sulfata: a) monohidrata i b) tetrahidrata [110].

Sulfatni kompleksi mangana(II) topljivi su u vodi pri čemu tvore svijetlo ružičastu otopinu, kao posljedica pritom nastalog heksaakva kompleksa  $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ . Također su topljivi u metanolu, međutim nisu topljivi u etanolu. U prirodi se vrlo rijetko pojavljuju u mineralnom obliku, pri čemu monohidrat ima naziv *szmikit*, a tetrahidrat, *ilesit*. Koriste se kao prekursor u sintezi drugih manganovih soli, ali i za sintezu manganovog(IV) oksida. Bezvodni sulfat i monohidrat su termički vrlo postojani uz talište pri  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ , dok pri temperaturi od

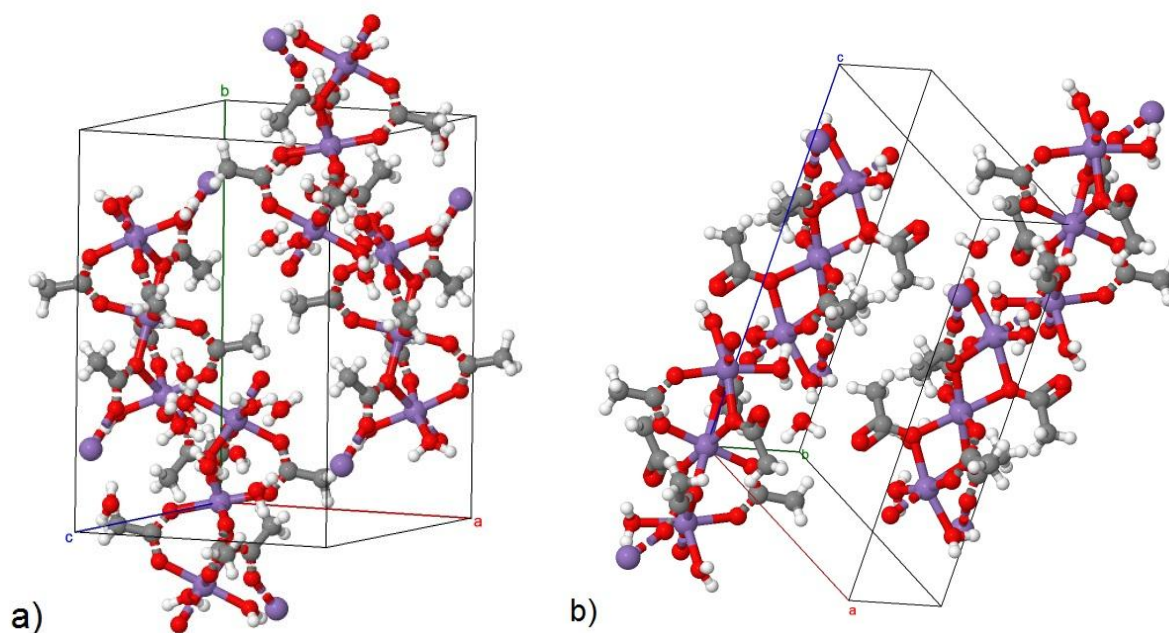
850 °C dolazi do raspada [111]. Tetrahidrat međutim ima talište već pri 25 °C. Monohidrat se u laboratoriju može dobiti reakcijom sumporovog dioksida s manganovim(IV) oksidom uz prisutnost vode (2.2.), ili reakcijom manganova(II) karbonata sa sulfatnom kiselinom (2.3.). U pravilu, manganov(II) sulfat se zbog svoje stabilnosti može pripremiti zagrijavanjem gotovo svakog spoja mangana sa sulfatnom kiselinom.



**Manganov(II) acetat tetrahidrat,  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$** , je također bijelo-ružičasti kompleks mangana(II), koji se pojavljuje i u bezvodnoj formi (bijeli, proziran), te kao dihidrat. Bezvodni manganov(II) acetat, kao i njegov dihidrat su koordinacijski polimeri, a sve tri forme acetata topljive su u vodi, metanolu i etanolu. Hidratne forme u temperaturnom području između 80 i 130 °C prolaze kroz proces dehidracije, dok se talište nalazi pri 210 °C. Termički raspad manganovog(II) acetata odvija se pri temperaturama iznad 300 °C, pri čemu je moguć nastanak cijelog spektra manganovih oksida [112–114].



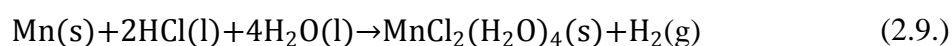
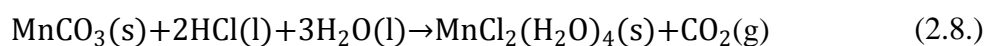
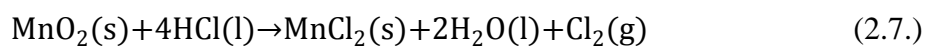
Manganov(II) acetat može se dobiti reakcijom octene kiseline i manganovog(II) karbonata (2.4.), ili manganovog(II,III) oksida (2.5.), pri čemu je manganov(III) oksid nusprodukt. Također se može sintetizirati otapanjem elementarnog mangana u octenoj kiselini, kao i reakcijom s manganovim(II) hidroksidom (2.6.). Kristalna struktura manganovog(II) acetata tetrahidrata odgovara monoklinskoj jediničnoj ćeliji, prostorne grupe  $P2_1/c$  (slika 2.10. a), s parametrima:  $a = 11,10 \text{ \AA}$ ;  $b = 17,51 \text{ \AA}$ ;  $c = 9,09 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = \gamma = 90^\circ$  i  $\beta = 118,62^\circ$ , uz  $Z = 6$ , u skladu s rezultatima mjerenja rendgenske i neutronske difrakcije [115,116]. Dihidratna forma, polimernog karaktera, kristalizira u istoj jediničnoj ćeliji (slika 2.10. b), iste prostorne grupe [117], s parametrima:  $a = 8,982 \text{ \AA}$ ;  $b = 9,155 \text{ \AA}$ ;  $c = 16,514 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ;  $\beta = 114,18^\circ$  i  $Z = 2$ .



**Slika 2.10.** Kristalna struktura manganovog(II) acetata: a) tetrahidrata [116] i b) dihidrata [117].

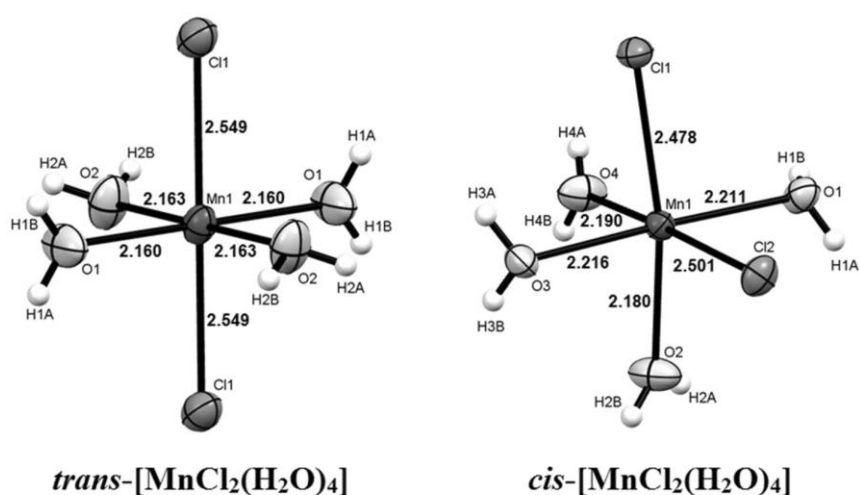
Primjenu nalazi kao katalizator raspada ugljikovodičnih spojeva i drugih organskih kiselina, oksidacijom.

**Manganov(II) klorid tetrahidrat,  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,** je visokospinski  $3d^5$  kompleks  $\text{Mn}^{2+}$ , bijelo-ružičaste boje, koji se u najstabilnijoj formi pojavljuje u obliku tetrahidrata, iako su poznati i bezvodni, dihidratni i heksahidratni kompleksi. Dobiva se najčešće reakcijom manganova(IV) oksida direktno iz piroluzitnih ruda s koncentriranom klorovodičnom kiselinom, pri čemu se mangan reducira u  $\text{Mn}^{2+}$  (2.7.). Da bi se izbjegao nastanak plinovitog klora, piroluzit ( $\text{MnO}_2$ ) se prethodno podvrgava procesu redukcije u  $\text{MnO}$ .



Manganov(II) klorid tetrahidrat može se sintetizirati i reakcijom manganovog(II) karbonata (*rodokrozit*) s razrijeđenom klorovodičnom kiselinom (2.8.), odnosno otapanjem elementarnog mangana u razrijeđenoj klorovodičnoj kiselini (2.9.). Bezvodni manganov(II) klorid ima talište pri  $654\text{ }^\circ\text{C}$ , dok tetrahidrat istog spoja samo dehidrira pri  $58\text{ }^\circ\text{C}$ ,

a dihidrat prelazi u bezvodni manganov(II) klorid pri 135 °C. Topljiv je u vodi, etanolu i metanolu, slabo topljiv u piridinu, međutim netopljiv ili vrlo slabo topljiv u većini ostalih organskih otapala. Tetrahidrat je polimorf koji se pojavljuje u obliku *cis*- i *trans*- izomera oktaedarski koodriniranog  $Mn^{2+}$  (slika 2.11.), pri čemu je *cis*- izomer ( $\alpha$ -forma) stabilniji, te kristalizira u obliku monoklinske jedinične ćelije [118,119], prostorne grupe  $P2_1/n$  s parametrima:  $a = 6,1918 \text{ \AA}$ ;  $b = 9,5230 \text{ \AA}$ ;  $c = 11,1918 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 99,757^\circ$  uz  $Z = 4$ , dok je kristalna struktura *trans*- izomera ( $\beta$ - forma) tek nedavno određena, te odgovara također monoklinskoj jediničnoj ćeliji, postorne grupe  $P2_1/c$  s parametrima  $a = 5,9893 \text{ \AA}$ ;  $b = 7,2877 \text{ \AA}$ ;  $c = 8,5838 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 110,952^\circ$  uz  $Z = 2$  i izostrukturnan je s željezovim(II) kloridom tetrahidratom.

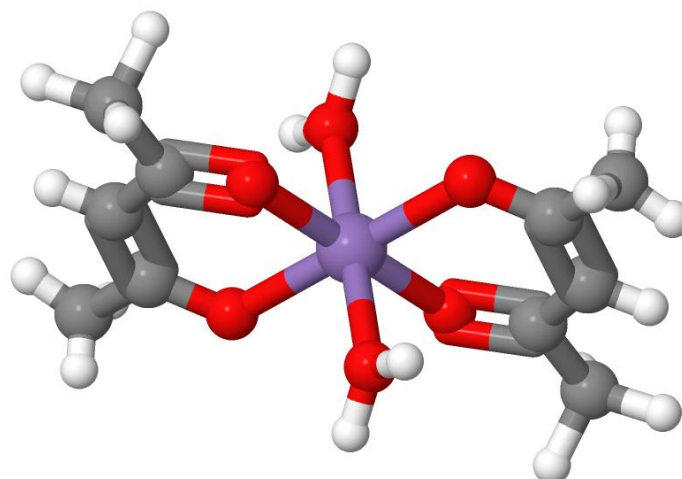


Slika 2.11. Molekulske strukture izomera manganovog(II) klorida tetrahidrata [119].

Manganov(II) klorid dihidrat je koordinacijski polimer, pri čemu je  $Mn^{2+}$  oktaedarski koordiniran s 4 kloridna dvostruko premošćujuća liganda, a kristalizira također u formi monoklinske jedinične ćelije, prostorne grupe  $C2/m$  s parametrima:  $a = 7,4062 \text{ \AA}$ ;  $b = 8,8032 \text{ \AA}$ ;  $c = 3,6881 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 98,22^\circ$  i  $Z = 2$  (ICDD kartica br. 25-1043) [120]. Za bezvodni manganov(II) klorid utvrđeno je da kristalizira u formi romboedarske jedinične ćelije, prostorne grupe  $R\bar{3}m$ , s parametrima:  $a = 3,7061 \text{ \AA}$ ;  $c = 17,569 \text{ \AA}$  i  $Z = 3$  prema ICDD kartici br. 22-0720. S obzirom na to da se dobiva direktno, kemijskom reakcijom iz rudnih izvora, te polimorfan karakter njegovih hidratnih kompleksa, manganov(II) klorid često se koristi kao prekursor za dobivanje drugih soli i manganovih kompleksa. Primjenu također nalazi u proizvodnjih suhih galvanskih članaka, te pri formiranju čvrstih i korozijski otpornih legura s drugim metalima prve prijelazne serije.

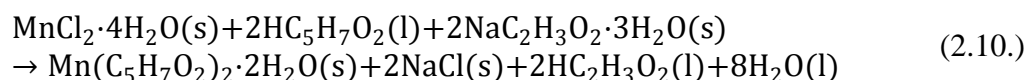


**Manganov(II) acetilacetonat**, je koordinacijski kompleks  $Mn^{2+}$  koji se pojavljuje u dvije forme: kao bezvodni,  $Mn(acac)_2$  ili dihidrat,  $Mn(acac)_2 \cdot 2H_2O$ . Kristali dihidrata pritom su svijetložute boje i topljivi su u većini organskih otapala, dok je bezvodni manganov(II) acetilacetonat svijetlosmeđe boje. U oba slučaja  $Mn^{2+}$  je oktaedarski koordiniran s 6 atoma kisika pri čemu je acetilacetonatni ligand bidentantno vezan na metalni centar.



**Slika 2.12.** Molekulska struktura manganovog(II) acetilacetonata dihidrata [121].

Nađeno je da manganov(II) acetilacetonat dihidrat kristalizira u formi monoklinske jedinične ćelije, prostorne grupe  $P2_1/c$  s parametrima:  $a = 11,186 \text{ \AA}$ ;  $b = 5,426 \text{ \AA}$ ;  $c = 11,315 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ;  $\beta = 106,16^\circ$  i  $Z = 2$  [121–123], te je izostrukturan s dihidratima acetilacetonata drugih prijelaznih metala poput Co, Ni i Zn. Dobiva se precipitacijom iz vodene otopine manganovog(II) klorida tetrahidrata dodavanjem acetilacetona otopljenog u metanolu [124] uz dodatak natrijevog acetata trihidrata (2.10.).

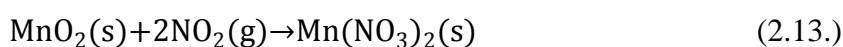
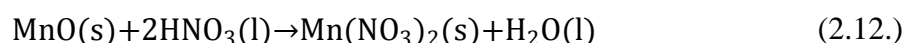
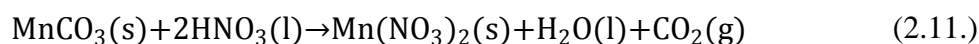


Bezvodni manganov(II) acetilacetonat se dobiva blagim zagrijavanjem do  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  pri niskom tlaku iznad  $P_2O_5$  [125,126], pri čemu kristalizira kao trimer  $[Mn(acac)_2]_3$  u triklinskoj jediničnoj ćeliji, prostorne grupe  $P\bar{1}$  s parametrima:  $a = 11,680 \text{ \AA}$ ;  $b = 8,429 \text{ \AA}$ ;  $c = 10,975 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 106,24^\circ$ ;  $\beta = 119,54^\circ$ ;  $\gamma = 65,10^\circ$ . Jedinična ćelija sadrži samo jedan trimer, pri čemu je udaljenost između  $Mn^{2+}$  centara  $3,108 \text{ \AA}$ . Izobličenje oktaedarskog ligandnog polja oko  $Mn^{2+}$  centara odgovorno je pritom za karakteristično vrlo slabo obojenje acetilacetonatnog kompleksa kao posljedica spinski zabranjenih d-d prijelaza, kao i kod drugih  $Mn^{2+}$



kompleksa. Manganov(II) acetilacetonat ima talište oko 250 °C, dok pri neznatno višoj temperaturi prolazi kroz relativno buran proces termičkog raspada. Koristi se i kao prekursor u pripremi visokospinskog kompleksa manganovog(III) acetilacetonata [127]. Bezvodni manganov(II) acetilacetonat dobro je topljiv u piridinu, slabo topljiv u etanolu, metanolu i acetonu, dok je gotovo netopljiv u benzenu, toluenu i kloroformu.

**Manganov(II) nitrat hidrat,  $Mn(NO_3)_2 \cdot xH_2O$** , je bijelo-ružičasti nitratni kompleks mangana, pri čemu je zabilježena pojava tog kompleksa u formi monohidrata, tetrahidrata (najstabilnija oktaedarski koordinirana forma) i heksahidrata, ali i kao bezvodni manganov(II) nitrat. Tetrahidrat, kao i heksahidrat imaju iznimno nisku točku tališta od 26 °C, dok bezvodni manganov(II) nitrat ima talište pri 37 °C, a vrelište pri 129 °C, dok mu je točka termičkog raspada određena pri 140 °C. Dobiva se reakcijom dušične kiseline s rudnim izvorima manganovog(II) karbonata (2.11.), odnosno manganovim(II) oksidom (2.12.).



Međutim, može se sintetizirati i kao bezvodni, reakcijom piroluzita s dušikovim dioksidom (2.13.), pri čemu se  $Mn^{4+}$  reducira u  $Mn^{2+}$ . Manganov(II) nitrat tetrahidrat kristalizira u formi monoklinske jedinične ćelije, prostorne grupe  $P2_1/n$  [128,129] s parametrima  $a = 5,378 \text{ \AA}$ ;  $b = 27,41 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,80 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 113,54^\circ$  i  $Z = 4$  i izostrukturan je s niklovim(II) nitratom tetrahidratom. Monohidrat svijetlo žute boje koji nastaje zagrijavanjem tetrahidrata na 110 °C kristalizira u formi rompske jedinične ćelije, prostorne grupe  $C222_1$  s parametrima  $a = 6,115 \text{ \AA}$ ;  $b = 13,244 \text{ \AA}$ ;  $c = 13,087 \text{ \AA}$  i  $Z = 8$  [130]. U obje kristalne forme  $Mn^{2+}$  je oktaedarski koordiniran, pri čemu je izobličenje ligandnog polja kod monohidrata značajno izraženo. U slučaju heksahidrata zbog jakog dipolarnog karaktera molekula vode u odnosu na slabu ionsku vezu nitratnog liganda ( $NO_3^-$ ), prva koordinacijska sfera okupirana je molekulama vode, te manganov(II) nitrat heksahidrat kristalizira kao  $Mn(OH_2)_6(NO_3)_2$  u formi rompske jedinične ćelije [131], prostorne grupe  $Pnma$  s parametrima  $a = 12,484 \text{ \AA}$ ;  $b = 12,983 \text{ \AA}$ ;  $c = 6,336 \text{ \AA}$  i  $Z = 4$  i izostrukturan je s cinkovim(II) nitratom heksahidratom.

Bezvodni manganov(II) nitrat je snažno oksidacijsko sredstvo, s niskom točkom termičkog raspada, što omogućuje sintezu čistih manganovih oksida dobro definirane morfologije. Primjenu nalazi kao bojilo u keramikama, te proizvodnji umjetnih gnojiva.

**Tablica 2.2.** Parametri kristalnih struktura manganovih oksida, hidroksida i oksihidroksida.

Oksidna faza, naziv		Kristalog. sustav, prostorna grupa	Parametri jedinične ćelije	Z	ICDD / izvor
MnO	manganosit	kubični, $Fm\bar{3}m$	$a = b = c = 4,445 \text{ \AA};$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4	007-0230
$\alpha$ -Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	kurnakit	rompski, $Pbca$	$a = 9,4157 \text{ \AA}; b = 9,4047 \text{ \AA};$ $c = 9,4233 \text{ \AA}; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	16	[132]
$\beta$ -Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	biksbiit	kubični, $Ia\bar{3}$	$a = b = c = 9,4091 \text{ \AA};$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	16	041-1442
$\gamma$ -Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	manganov(III) oksid	tetragonski, $I4_1/amd$	$a = b = 5,780 \text{ \AA}; c = 9,33 \text{ \AA};$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4	018-0803
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	hausmanit	tetragonski, $I4_1/amd$	$a = b = 5,7621 \text{ \AA}; c = 9,4696$ $\text{ \AA}; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4	024-0734
$\alpha$ -MnO <sub>2</sub>	holandit	tetragonski, $I4/m$	$a = b = 9,785 \text{ \AA}; c = 2,863 \text{ \AA};$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	8	044-0141
$\beta$ -MnO <sub>2</sub>	piroluzit	tetragonski, $P4_2/mnm$	$a = b = 4,399 \text{ \AA}; c = 2,874 \text{ \AA};$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	2	024-0735
$\gamma$ -MnO <sub>2</sub>	manganov(IV) oksid	monoklinski, $C2/m$	$a = 13,71 \text{ \AA}; b = 2,867 \text{ \AA};$ $c = 4,46 \text{ \AA}; \beta = 90,5^\circ$	6	[133]
$\delta$ -MnO <sub>2</sub>	birnesit	monoklinski, $C2/m$	$a = 5,175 \text{ \AA}; b = 2,849 \text{ \AA};$ $c = 7,338 \text{ \AA}; \beta = 103,2^\circ$	1	043-1456
$\epsilon$ -MnO <sub>2</sub>	akhtenskit	heksagonski, $P63/mmc$	$a = b = 2,80 \text{ \AA}; c = 4,45 \text{ \AA};$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ i $\gamma = 120^\circ$	1	030-0820
$\lambda$ -MnO <sub>2</sub>	manganov(IV) oksid	kubični, $Fd\bar{3}m$	$a = b = c = 8,036 \text{ \AA};$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	26	042-1169
R-MnO <sub>2</sub>	ramsdelit	rompski, $Pnma$	$a = 9,372 \text{ \AA}; b = 4,470 \text{ \AA};$ $c = 2,85 \text{ \AA}; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4	044-0142
Mn <sub>5</sub> O <sub>8</sub>	manganov(II,IV) oksid	monoklinski, $C2/m$	$a = 10,392 \text{ \AA}; b = 5,730 \text{ \AA};$ $c = 4,866 \text{ \AA}; \beta = 109,62^\circ$	2	039-1218
Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	dimanganov(VII) oksid	monoklinski, $P2_1/c$	$a = 6,7956 \text{ \AA}; b = 16,6868 \text{ \AA};$ $c = 9,4.39 \text{ \AA}; \beta = 100,20^\circ$	8	[134]
$\alpha$ -MnOOH	groutit	rompski, $Pnma$	$a = 10,667 \text{ \AA}; b = 2,871 \text{ \AA};$ $c = 4,554 \text{ \AA}; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4	[135]
$\beta$ -MnOOH	feitknečit	tetragonski, -	$a = b = 8,60 \text{ \AA}; c = 9,30 \text{ \AA};$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	18	018-0804
$\gamma$ -MnOOH	manganit	monoklinski, $P2_1/c$	$a = 5,300 \text{ \AA}; b = 5,278 \text{ \AA}$ $c = 5,307 \text{ \AA}; \beta = 114,36^\circ$	4	041-1379
Mn(OH) <sub>2</sub>	pirokroit	heksagonski, $P\bar{3}m1$	$a = b = 3,315 \text{ \AA}; c = 4,74 \text{ \AA};$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ i $\gamma = 120^\circ$	1	018-0787
Mn(OH) <sub>4</sub>	vernadit	tetragonski, $I4/m$	$a = b = 9,866 \text{ \AA}; c = 2,844 \text{ \AA};$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4	018-0787

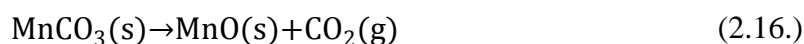
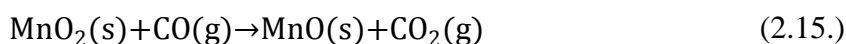
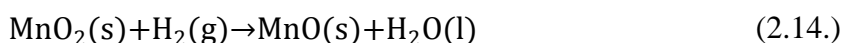
Relativno široki spektar mogućih oksidacijskih stanja mangana razlog je mnogobrojnim oksidnim fazama koje su nađene, pri čemu mnoge od njih pokazuju polimorfan karakter (*tablica 2.2.*). Veliki broj tih oksidnih faza (njih oko 30 je poznato) ujedno predstavlja i problem pri sintezi monofaznih manganovih oksida zbog mogućih faznih i morfoloških transformacija koje nije često lako pratiti i identificirati. To je posebno izraženo pri sintezama manganovih oksida taložnim metodama u vodenom mediju, gdje je otežana primjena faznih dijagrama prvenstveno zbog nastajanja metastabilnih faza [136]. Složenost tih faznih transformacija pokazuje jednostavan primjer taloženja  $Mn^{2+}$  u vodi pri 25 °C:  $Mn^{2+}(aq) \rightarrow$  hausmanit ( $Mn_3O_4$ )  $\rightarrow$  manganit ( $\gamma$ - $MnOOH$ )  $\rightarrow$  biksbit ( $\beta$ - $Mn_2O_3$ )  $\rightarrow$  piroluzit ( $\beta$ - $MnO_2$ ).

**Manganov(II) oksid, MnO**, najjednostavniji je od svih manganovih oksida koji pri sobnoj temperaturi ima kubičnu kristalnu strukturu NaCl tipa s parametrima danima u *tablici 2.2.* i paramagnetičan je.  $Mn^{2+}$  je pritom oktaedarski koordiniran s šest atoma kisika. Međutim, kao i većina monoksida prijelaznih metala u kristalnoj strukturi pokazuje anomalije, te vrlo često ima narušen stehiometrijski odnos. Fabrykiewicz i Przeniosło [137] utvrdili su dva strukturalna nezavisna poremećaja kubične kristalne strukture MnO pri sobnoj temperaturi: anizotropno proširenje difrakcijskih linija koje predstavljaju pojedine kristalne ravnine kao posljedica mikronaprezanja kristalne strukture, te narušenje simetrije koja vodi ka tetragonskoj jediničnoj ćeliji, prostorne grupe  $I4/mmm$ . Unatoč nesavršenosti kristalne strukture, MnO je manganov oksid s najvišim talištem koje nastupa pri 1945 °C.

Kod temperature od 118 K (Néelova temperatura) MnO pokazuje promjenu iz paramagnetskog u antiferomagnetsko uređenje, pri čemu se radi o faznom prijelazu prvog reda popraćenom promjenom specifičnog toplinskog kapaciteta [138], ali i kristalne strukture. Kubična kristalna struktura je pritom blago narušena, a prijelaz ukazuje na promjenu u romboedarsku, prostorne grupe  $R\bar{3}m$ . Magnetsko uređenje, određeno primjenom neutronske difrakcije [139–141], ukazuje na formiranje magnetski uređenih kristalnih ravnina  $Mn^{2+}$  kationa paralelno orijentiranih magnetskih momenata, pri čemu susjedne ravnine imaju suprotnu orijentaciju. Iako utvrđena prostorna grupa  $R\bar{3}m$  dobro odgovara eksperimentalnim podacima, Goodwin i suradnici [141] ukazali su na to da antiferomagnetsko uređenje na temelju rezultata Cheetham i Hope [142] nemože imati simetriju koja odgovara romboedarskoj jediničnoj ćeliji. Budući da je narušenje kubične strukture paramagnetične faze vrlo blago, utočnjavanjem rezultata Rietveldovom metodom u korelaciji s obrnutom Monte Carlo simulacijom magnetskog uređenja strukture, na osnovi difrakcijskih mjerenja

dobivenih pri 10 K, došli su do zaključka da bi monoklinska jedinična ćelija prostorne grupe  $C2$  ili  $C2/m$  s parametrima  $a = 5,4458 \text{ \AA}$ ;  $b = 3,1465 \text{ \AA}$ ;  $c = 15,1676 \text{ \AA}$  i  $\beta = 89,961^\circ$ , mogla bolje opisati magnetska svojstva antiferomagnetične faze MnO pri niskim temperaturama. Gopal i suradnici [143] pokazali su teorijskim *ab initio* proračunom da je pored kubične strukture, moguća i heksagonska vurcitna struktura MnO, zanimljivih magnetskih i piezoelektričnih svojstava. Nam i suradnici [144] su eksperimentalno i potvrdili sintezu MnO s heksagonskom jediničnom ćelijom, termičkim raspadom manganovog(II) acetilacetonata na ugljikovoj podlozi. Parametri heksagonske kristalne strukture pritom su utočnjavanjem rezultata difrakcijskih mjerenja pokazali slaganje u okviru prostorne grupe  $P6_3mc$  s vrijednostima  $a = 3,5194 \text{ \AA}$  i  $c = 5,3794 \text{ \AA}$  uz antiferomagnetsko uređenje i energijski procijep od  $\sim 1,58 \text{ eV}$ . Kod kubične faze isti su autori utvrdili *ab initio* proračunima energijski procijep oko  $1,99 \text{ eV}$ . Međutim, eksperimentalna mjerenja u UV/Vis/NIR spektralnom području [145] ukazuju da se pri toj energiji nalazi karakteristična apsorpcijska vrpca MnO faze. Također je u tom području nađeno 5 karakterističnih apsorpcijskih vrpca, koje odgovaraju  $d^5$  kristalnom polju oktaedarski koordiniranog  $Mn^{2+}$ . Van Elp i suradnici [146] eksperimentalno su pri sobnoj temperaturi utvrdili poluvodička svojstva MnO s relativno širokim energijskim procijepom od  $3,9 \text{ eV}$ . Mnogi pokušaji pri *ab initio* određivanju strukture elektronskih vrpca MnO kao i drugih monoksida prvog niza prijelaznih metala [147–150] nisu uspješno reproducirali vrijednosti enegijskog procijepa kao i druga elektronska, odnosno optička svojstva. Hugel i suradnici [151,152] su primjerice strukturu elektronskih vrpca MnO određivali metodom linearne kombinacije atomskih orbitala (LCAO), koja bez korekcija predviđa čak električno-vodljivi karakter monoksida, dok se u praksi pokazuje kao izolator ili poluvodič s širokim energijskim procijepom. Ispravan model strukture elektronskih vrpca dali su Anisimov i suradnici [153] primjenjujući pritom pretpostavke Mott-Hubbardove teorije [154–157]. MnO izložen visokom tlaku [158–163] pokazuje vrlo zanimljiva svojstva. Pri tlaku od  $40 \text{ GPa}$  uočeno je romboedarsko narušenje stabilnosti kubične kristalne strukture MnO, koje je kao prijelaz prve vrste popraćen promjenom u feromagnetsko uređenje. Kod tlaka od  $90 \text{ GPa}$  nastaje strukturna promjena u heksagonsku kristalnu strukturu NiAs tipa, popraćena promjenom iz feromagnetskog u paramagnetsko uređenje. Povišenjem tlaka do  $105 \text{ GPa}$  uočen je prelazak u dijamagnetičnu MnO fazu uz istu kristalnu strukturu, ali s  $\sim 6,8\%$  smanjenje volumena, popraćen s značajnim padom električne otpornosti (Mott-ov metal–izolator prijelaz) koja se smanjila za faktor  $\sim 10^5$ , uz promjenu boje u metalno sivu.

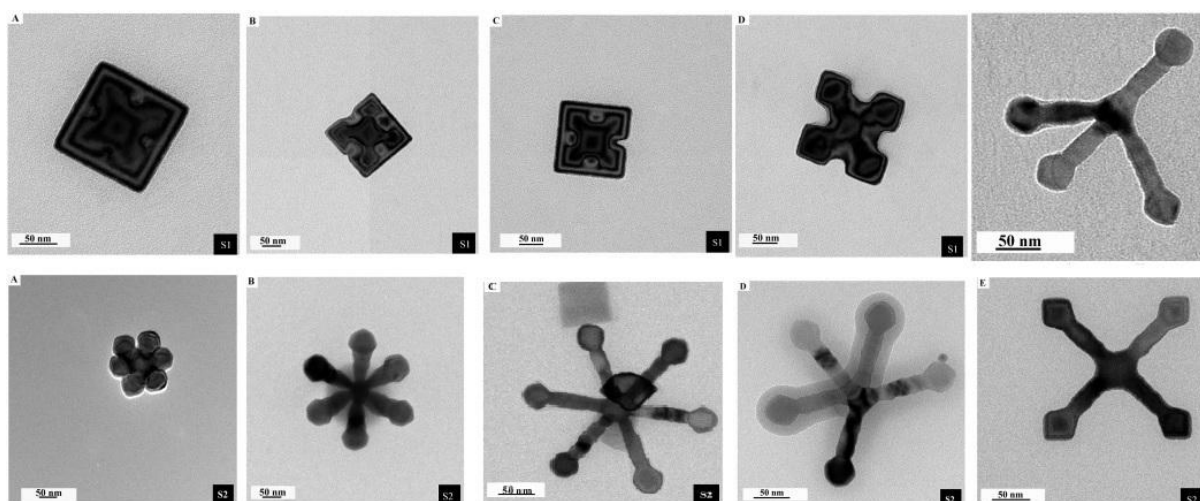
Manganov(II) oksid se pojavljuje u prirodi kao rijedak mineral *manganosit*, zeleno obojenih kristala. Netopljiv je u vodi, međutim topi se u većini kiselina pri čemu nastaju odgovarajuće soli mangana i voda. S obzirom na to da su prirodna nalazišta vrlo rijetka, može se sintetizirati redukcijom primarne rude,  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  (2.14.), te drugih viših oksida s vodikom, ugljikovim monoksidom (2.15.) ili metanom. Također, moguće je dobivanje termičkim raspadom manganovog(II) karbonata (2.16.) u inertnim uvjetima ili oksalata na zraku.



Na zraku, ovisno o atmosferskim uvjetima i veličini čestica, polako oksidira tvoreći površinski sloj  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  koji se zapaža kao fazna anomalija pri mjerenju magnetskih svojstava u niskotemperaturnom području [164]. Čestice MnO mogu se sintetizirati raznim metodama kao i drugi nanostrukturni oblici. Yin i O'Brien [165] sintetizirali su monodisperzne čestice MnO u procesu termičkog raspada manganovog(II) acetata pri temperaturi od 320 °C uz prisutnost oleinske kiseline. Pritom su dobivene nanočestice u rasponu veličina od 7 do 20 nm koje su se pokazale stabilnima u inertnim uvjetima, međutim u atmosferskim uvjetima uočena je postupna oksidacija i transformacija u  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Li i suradnici [166] također su uočili formiranje monodisperznih nanočestica MnO u procesu termičkog raspada manganova oleata pri temperaturi od 316 °C tijekom perioda od 15 min, pripremljenog iz manganovog(II) acetata tetrahidrata i oleinske kiseline. Dobivene su čestice veličine od 7 do 50 nm, ovisno o uvjetima, međutim uočen je efekt bimodalnog rasta veličina čestica uzimanjem uzoraka tijekom procesa termičkog raspada. Pritom je uočena fluktuacija veličine čestica tijekom sinteze (rast i pad veličine čestica) što je pojašnjeno sporim procesom Ostwaldovog dozrijevanja. Park i suradnici [167] opisali su sintezu nanosfernih i nanoštapićastih čestica MnO u procesu termičke razgradnje manganovih kompleksa s raznim površinski aktivnim tvarima. Proces sinteze, odnosno dimenzije nastalih nanočestica, mogao se vrlo dobro kontrolirati promjenom uvjeta reakcije i dodavanjem ili promjenom površinski aktivnih tvari. Dobivene su nanosferne MnO čestice s promjerom u rasponu od 5 do 40 nm, pri čemu je uočena ljuskasta struktura s vrlo tankom vanjskom ovojnicom  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  oksidne faze, dok su

dimenzije dobivenih nanoštapića imale debljinu od 7 do 10 nm i duljinu u rasponu od 30 do 140 nm. Pritom su kod nanoštapića uočena zanimljiva magnetska svojstva s promjenom magnetskog uređenja pri 35 i 280 K. Nastanak monodisperznih oktaedarskih nanokristala MnO uočen je u procesu raspada manganova monooleata hidrata odnosno dioleata uz dodatak sumpora kao površinski aktivne tvari [168]. Primjena oleata i njihovih derivata u sintezi oktaedarske strukture MnO pri raspadu manganovog(II) acetata [169] i drugih manganovih kompleksa očito ima ključnu ulogu u definiranju morfologije i veličine MnO nanočestica. Cijeli niz neobičnih morfoloških oblika (*slika 2.13.*), počevši od pseudo kockastih do dendritskih štapićastih struktura, uočen je u procesu raspada manganovog(II) metanoata uz prisutnost oleinske kiseline, aaminskih skupina, te karboksilnih kiselina pri čemu omjeri tih komponenata definiraju morfologiju nastalih MnO nanostrukture [170].

Porozna spužvasta struktura MnO<sub>2</sub> sintetizirana je na površini podloge od nikla, hidrotermičkom metodom iz vodene otopine KMnO<sub>4</sub>, koja je potom reducirana u MnO u atmosferi plinovitog vodika tijekom vremena od 3 sata pri temperaturi od 300 °C [171]. Tako pripremljena mikrostruktura poslužila je kao anodni materijal u litij ionskoj bateriji, pri čemu su kapacitivna mjerenja i mjerenja stabilnosti u ciklusima punjenja i pražnjenja pokazala značajno bolja svojstva u odnosu na MnO<sub>2</sub> poroznu mikrostrukturu.



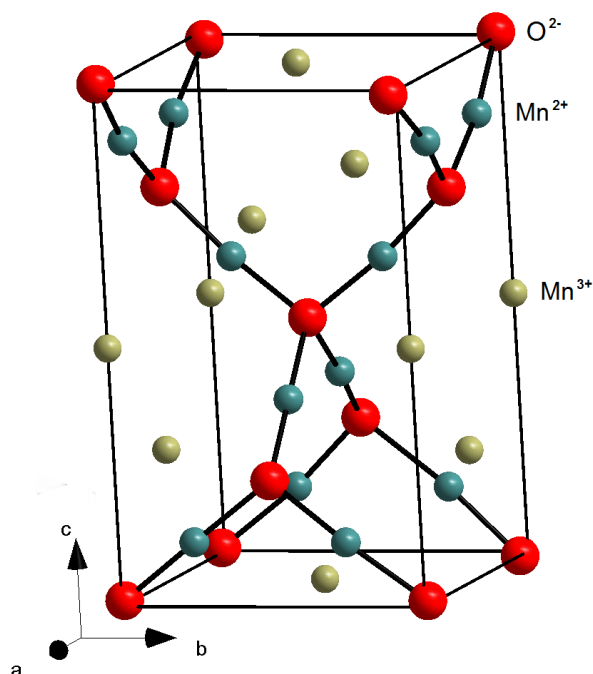
**Slika 2.13.** Morfologija MnO nanostrukture dobivenih raspadom manganovog(II) metanoata [170].

Osim u proizvodnji baterija [171–174], MnO također nalazi primjenu kao dodatak umjetnim gnojivima, budući ga biljke direktno apsorbiraju, ili kao aditiv u proizvodnji hrane, ali i kao katalizator nekih kemijskih reakcija. U novije vrijeme razmatra se kao nosač

farmaceutika [175] ili kao kontrastno sredstvo u medicinskoj dijagnostici magnetskom rezonancom [176,177].

**Manganov(II,III) oksid,  $Mn_3O_4$** , je mješoviti oksid mangana u kojem se mangan nalazi u dva oksidacijska stanja  $Mn^{2+}$  i  $Mn^{3+}$ , te se s tim u skladu može interpretirati kao  $MnO \cdot Mn_2O_3$ . Pri sobnoj temperaturi je vrlo stabilan uz parametre kristalne strukture dane u *tablici 2.2*. Talište se nalazi pri temperaturi od 1567 °C, a vrelište pri 2847 °C, u oba slučaja značajno više u odnosu na elementarni mangan. *Hausmanit* ( $Mn_3O_4$ ) je prirodna pojava ovog oksida u obliku minerala. Tetragonska struktura hausmanita (*slika 2.14.*) je normalni spinel u kojem su  $Mn^{2+}$  kationi tetraedarski koordinirani, dok su  $Mn^{3+}$  kationi oktaedarski koordinirani, pri čemu je cijela struktura narušena uslijed izraženog Jahn-Tellerovog efekta, zbog čega i odstupa od kubične simetrije.

Pri sobnoj temperaturi  $Mn_3O_4$  je poluvodič, energijskog procijepa između 2,34 i 3,65 eV [178] i ujedno je paramagnetičan, s Curievom točkom prijelaza u ferimagnetsko uređenje pri vrlo niskoj temperaturi u rasponu od 39 do 43 K [179,180]. Relativno široko temperaturno područje prijelaza posljedica je značajnog utjecaja veličine kristala na Curievu temperaturu pri kojoj se promjena magnetskog uređenja odvija i snizuje se što je veličina kristala manja [181].



**Slika 2.14.** Jedinična ćelija  $Mn_3O_4$  (ICDD kartica br. 024-0734)

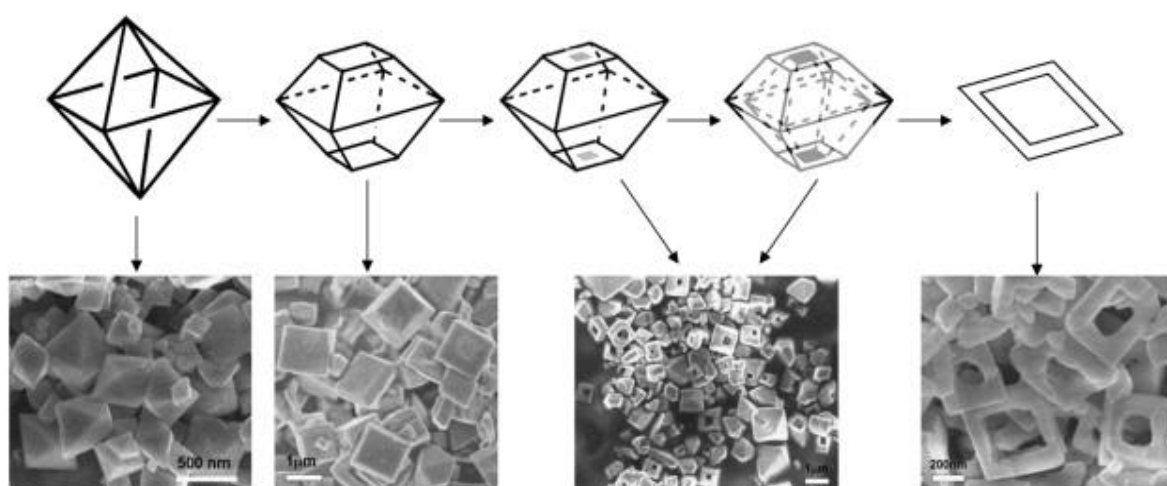
Najjednostavnija metoda dobivanja  $Mn_3O_4$  jest zagrijavanje bilo kojeg drugog manganovog oksida na temperaturu iznad  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  u atmosferskim uvjetima. Budući da je  $Mn_3O_4$  pri tim temperaturama najstabilnija oksidna faza, ostale oksidne faze mangana pritom prolaze proces oksidacije ( $MnO$ ), odnosno redukcije kod oksida s višim oksidacijskim stanjima ( $Mn^{4+}$ ,  $Mn^{7+}$ ). Redukcijom  $MnO_2$  do  $Mn_3O_4$  u procesu zagrijavanja na visoke temperature, McMurdie i Golovato [182] su pri  $1170\text{ }^\circ\text{C}$  uočili strukturnu promjenu  $Mn_3O_4$  iz tetragonske u kubičnu jediničnu ćeliju višeg reda simetrije, prostorne grupe  $Fd\bar{3}m$ , s parametrom jedinične ćelije  $a = 8,7\text{ \AA}$  i  $Z = 8$ , također spinelnog tipa. Fazni prijelaz opisan je kao reverzibilan, a nastaje kao posljedica nadjačavanja termičkih pobuđenja kristalne strukture nad tetragonalnom Jahn-Tellerovom deformacijom  $Mn_3O_4$ . Prijelaz je također uzrok značajnom padu električne otpornosti ove faze [183]. Transformacija u romboedarsku kristalnu strukturu prostorne grupe  $Pbcm$  uz  $Z = 4$ , uočena je pri primjeni visokog tlaka u rasponu od 10 do 12 GPa [184–186], te pri tlaku od 7,2 GPa i temperaturi od  $400\text{ }^\circ\text{C}$  [187]. Rusakova i suradnici [188] utvrdili su da u procesu oksidacije  $MnO$  i formiranja  $MnO - Mn_3O_4$  kompozita mikrostrukturni oblici (*slika 2.13.*) ostaju očuvani. Kad su u pitanju fazne transformacije i stabilnost  $Mn_3O_4$ , pokazalo se da temperatura i sastav okoline pritom imaju značajnu ulogu [183,189]. Pri niskim temperaturama i visokim udjelima kisika u atmosferi,  $Mn_3O_4$  podložan je oksidaciji i prijelazu u  $\gamma\text{-}Mn_2O_3$  fazu, dok je pri niskim udjelima kisika i visokim temperaturama podložan redukciji u  $MnO$  oksidnu fazu.

Niskotemperaturna precipitacijska ili solvotermička, odnosno hidrotermička metoda spadaju u najčešće metode sinteze  $Mn_3O_4$  nanočestica. Weixin i suradnici [190] koristili su jednostavno solvotermičku metodu sinteze  $Mn_3O_4$  pri čemu su korišteni etanol i metanol kao reducensi i ujedno otapala za  $KMnO_4$ . Nakon kemijske reakcije koja se odvijala u autoklavu pri temperaturi od  $80\text{ }^\circ\text{C}$  u slučaju metanola kao otpala, odnosno  $100\text{ }^\circ\text{C}$  u slučaju etanola kao otpala, dobivene su pseudosferične nanočestice  $Mn_3O_4$  prosječne veličine 9, odnosno 15 nm. Gotić i suradnici [191] su taložnom metodom sintetizirali pseudosferne čestice  $Mn_3O_4$  veličine 20-30 nm iz vodene otopine  $MnCl_2$  pri čemu je dodatak  $H_2O_2$  poslužio kao oksidacijsko sredstvo. Starenjem u prisutnosti vodene pare uočena je transformacija  $Mn_3O_4$  čestica u  $\gamma\text{-}MnOOH$  nanoštapiće. U vrlo sličnom eksperimentu hidrotermičke sinteze nanočestica  $Mn_3O_4$  i  $\gamma\text{-}MnOOH$ , Zhou i suradnici [192] su u vodenu otopinu  $MnCl_2$ , osim  $H_2O_2$  kao oksidans, dodali i  $NaOH$  koji je poslužio kao precipitacijsko sredstvo za kontrolu reakcije i parametara sinteze. Pokazalo se da način i brzina dodavanja  $NaOH$  u otopinu ima



ključnu ulogu pri definiranju konačne morfologije i sastava nastalih precipitata. Analiza cikličkom voltametrijom pokazala je da štapičasta morfologija  $Mn_3O_4$  ima površinski veću petlju histereze u odnosu na štapičaste  $MnOOH$  nanočestice. Baykal i suradnici [193] koristili su također vodenu otopinu  $MnCl_2 \cdot 2H_2O$  iz koje je dodatkom amonijevog hidroksida precipitiran manganov(II) hidroksid gel, koji je potom poslužio kao polazna kemikalija za reakciju u autoklavu pri temperaturi od  $85\text{ }^\circ\text{C}$ , tijekom vremena od 12 h. Analiza pretražnom elektronskom mikroskopijom, te rendgenskom difrakcijom ukazala je na pseudosferične nanočestice  $Mn_3O_4$  veličine 25 do 30 nm. Al Sagheer [194] i suradnici su koristili suspenziju  $Mn(OH)_2$  gela dobivenog reakcijom vodene otopine  $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  s amonijakom. Međutim, u ovom slučaju, precipitacija  $Mn_3O_4$  iz nastale suspenzije odvijala se preko noći u otvorenoj staklenoj posudi, nakon čega je precipitat odvojen i sušen pri  $110\text{ }^\circ\text{C}$ , te potom žaren pri  $150\text{ }^\circ\text{C}$ . Yang i suradnici [180] su sintetizirali poliedarske  $Mn_3O_4$  nanočestice veličine 15 – 40 nm mikrovalnim zagrijavanjem vodene otopine manganovog(II) acetata tetrahidrata koja je sadržavala heksametilen tetraamin,  $(CH_2)_6N_4$ , pri temperaturi od  $80\text{ }^\circ\text{C}$ . Hidrolizom urotropina nastali su  $OH^-$  ioni koji su kontrolirali proces rasta nanokristala promjenom pH. Ovisno o uvjetima sinteze, nastale nanočestice bile su romboedarske ili kubične morfologije, pri čemu je uočena korelacija rasta i raspodjele veličine nanočestica s vremenom reakcije u skladu s Ostwaldovom teorijom dozrijevanja. Hu i suradnici [195] također su istraživali, koristeći vodenu otopinu manganovog(II) acetata tetrahidrata, utjecaj različitih oksidacijskih sredstava poput  $K_2S_2O_8$  na morfologiju i nastanak  $Mn_3O_4$  ili  $MnOOH$  nanočestica, hidrotermičkom metodom pri temperaturi od  $120\text{ }^\circ\text{C}$  varirajući uvjete eksperimenta. Kumar i suradnici [196] pripremili su nanočestice  $Mn_3O_4$  hidrotermičkom sintezom pri temperaturi od  $150\text{ }^\circ\text{C}$  iz vodene otopine manganovog(II) sulfata hidrata uz dodatak  $1\text{ mol dm}^{-3}$  NaOH otopine. Postupnim dodavanjem NaOH, praćen je pH otopine u rasponu od 8 do 12 te utjecaj na veličinu i morfologiju nastalih nanočestica  $Mn_3O_4$ . Pritom su kod pH vrijednosti 8 nastale manje čestice, prosječne veličine oko 40 nm i slabije definirane morfologije, dok su kod pH 12 nastale veće poliedarske čestice, dobro definiranih ploha, prosječne veličine oko 110 nm. U eksperimentu u kojem su korištene iste polazne kemikalije [197] uz dodatak površinski aktivne tvari, te  $H_2O_2$  kao oksidacijsko sredstvo, precipitacijom pri sobnoj temperaturi uz stalno miješanje otopine nastao je smeđi talog. Nastali talog odvojen je centrifugiranjem i osušen, te je rendgenskom difrakcijom utvrđeno da se radi o nanočesticama  $Mn_3O_4$  slabije kristalnosti, veličine oko 35 nm.

Osim oksidacijom  $Mn^{2+}$  reaktanata, nanočestice hausmanita mogu se pripremiti i redukcijom prekursora koji sadrže mangan u višim oksidacijskim stanjima. Zhang i suradnici [198] su, koristeći unaprijed pripremljenu koloidnu otopinu amornog  $MnO_2$ , redukcijom mangana sintetizirali nanopoliedarske čestice  $Mn_3O_4$  i štapiće  $MnOOH$  čistim hidrotermičkim postupkom u autoklavu pri temperaturi od 160 °C. Pokazalo se da vrijeme reakcije ima presudan utjecaj na fazni sastav nastalih nanočestica. Kraće vrijeme sinteze pogodovalo je nastanku  $MnOOH$ , dok je dulji period sinteze (24 h) pogodovao nastanku čiste  $Mn_3O_4$  oksidne faze sastavljene od dobro definiranih poliedarskih čestica veličine 50-60 nm. Cao i suradnici [199] su iz vodene otopine  $KMnO_4$  uz dodatak natrijevog citrata ( $NaC_6H_7O_7$ ) kao reducensa, hidrotermičkom metodom pri temperaturi od 160 do 180 °C, sintetizirali oktaedarske čestice  $Mn_3O_4$  s rasponom veličina od 300 do 400 nm, te štapičaste strukture  $\gamma$ - $MnOOH$ . Utvrđeno je da natrijev citrat ima ključnu ulogu u procesu sinteze, te njegov udio pogoduje nastanku  $Mn_3O_4$  faze. Također je predložen model rasta  $Mn_3O_4$  čestica uz  $\gamma$ - $MnOOH$  kao međufazu, pri čemu je natrijev citrat kroz proces hidrolize odgovoran za regulaciju alkalnosti otopine i nastanak  $\gamma$ - $MnOOH$  faze, koja postupno oksidira u  $Mn_3O_4$ . Wang i suradnici [200] su također hidrotermičkim postupkom pri 140 °C iz vodene otopine  $KMnO_4$ , redukcijom mangana uz dodatak formamida ( $CH_3NO$ ) sintetizirali šuplje oktaedarske nanokristale  $Mn_3O_4$ . Varirajući uvjete sinteze, opisan je mogući proces nastanka šupljih oktaedarskih nanočestica i transformacije u planarne strukture kroz proces kemijskog jetkanja određenih kristalnih ravnina (slika 2.15.).



Slika 2.15. Proces nastanka šupljih oktaedarskih nanostrukture  $Mn_3O_4$  [200].

Hidrotermički sintetizirani nanoštapići  $\gamma$ -MnOOH u autoklavu pri 180 °C, redukcijom iz vodene otopine  $\text{KMnO}_4$  uz dodatak polietilen glikola (PEG-20000), poslužili su kao prekursor u sintezi  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  [201]. Crvenkasti talog  $\gamma$ -MnOOH odvojen centrifugiranjem, prvo je podvrgnut sušenju pri 60 °C, a potom žarenju u uvjetima vakuuma pri temperaturi od 500 °C. Uočeno je da su nanoštapići nastalog smeđeg taloga  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , čija kristalna struktura je potvrđena rendgenskom difrakcijom, očuvali morfološka obilježja  $\gamma$ -MnOOH prekursora.

Pokazalo se da precipitacijske i solvotermičke metode sinteze  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  pri relativno niskim temperaturama, osim što su energijski povoljnije, mogu se vrlo dobro kontrolirati koncentracijom pojedinih reaktanata, te time omogućuju i kontrolu nastale morfologije, te veličine nanočestica. Međutim, moguće su i druge metode sinteze poput termičke razgradnje raznih anorganskih i organskih prekursora manganovih spojeva poput hidroksida, oksalata, nitrata, karbonata ili sulfata pri visokim temperaturama iznad 1000 °C, što je energijski vrlo nepovoljno. Chen i suradnici [202] demonstrirali su mogućnost sinteze  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  pri sobnoj temperaturi intenzivnim kugličnim mljevenjem prekursora uz istovremeno ultrazvučno ozračivanje. Kao prekursor korišten je manganov(II) acetat tetrahidrat u praškastom obliku, koji je nakon 10 sati procesa opisane mehanokemijske sinteze u potpunosti transformirao u nanočestice  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  veličine ~30 nm. Ultrazvučno ozračivanje u postupku mljevenja pokazalo se ključnim elementom, budući da ni nakon 40 sati mljevenja bez ultrazvučnog tretmana nije uočen nastanak  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  faze. Gopalakrishnan i suradnici [181] također su primjenili ultrazvučni postupak sinteze  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  nanočestica. U samom postupku vodena otopina manganovog(II) acetata tetrahidrata podvrgnuta je ultrazvučnom tretmanu tijekom vremena od 3 sata. Nastali smeđi talog potom je sušen u vakuumu pri 50 °C, dok je rendgenska difrakcijska analiza pokazala monofazni  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  sastav, prosječne veličine kristalnih domena oko 15 nm. Lei i suradnici [203] koristili su otopinu manganovog(II) klorida tetrahidrata u etanolaminu pri ultrazvučnom postupku sinteze  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  nanočestica. Pripremljena otopina tretirana je ultrazvukom frekvencije 56 kHz nekoliko minuta do potpunog otapanja  $\text{MnCl}_2$ , nakon čega je otopina podvrgnuta miješanju mehaničkom miješalicom uz dodatak vode, idućih 5 sati. Karakterizacija smeđeg taloga izdvojenog iz mutne otopine, rendgenskom difrakcijom i TEM mikroskopijom, je potvrdila nastanak  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  nanočestica veličine 5-10 nm. Pokazalo se da ultrazvučni tretman otopine manganovog(II) klorida tetrahidrata u etanolaminu, pri kojem se akustičnom kavitacijom formiraju, rastu, pulsiraju i kolabiraju sitni mjehurići otopine, predstavlja ključan korak u opisanom procesu sinteze  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  nanočestica.

Gorbenko i suradnici [204] pripravili su tanke filmove  $Mn_3O_4$  MOCVD metodom pri niskom tlaku koristeći  $MgO$ ,  $LaAlO_3$  i  $SrTiO_3$  kao depozicijske podloge. Kao prekursor za kemijsku reakciju u parnoj fazi pri temperaturi od  $750\text{ }^\circ\text{C}$  korišten je vrlo reaktivan metalo-organski kompleks mangana  $Mn(thd)_3$ , pri čemu je ( $thd = 2,2,6,6$ -tetrametilheptan-3,5-dionat). Reakcija se odvijala u atmosferi argona i kisika pri tlaku od 6 mbar, uz parcijalni tlak kisika 1 mbar. Sintezom su dobiveni tanki filmovi debljine 100 nm, ali samo na  $LaAlO_3$  i  $SrTiO_3$ , dok je Mn-prekursor iz parne faze reagirao s  $MgO$  podlogom tvoreći  $MgMn_2O_4$ . Uočen je epitaksijalni usmjereni rast  $Mn_3O_4$  kristalnih struktura koje slijede kristalnu orijentaciju  $LaAlO_3$  i  $SrTiO_3$  podloga. Chang i suradnici [205] također su primjenili metodu sinteze  $Mn_3O_4$  iz parne faze, pri čemu je manganov praškasti prekursor zagrijan u tubularnoj peći na temperaturu od  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ , uz stalni protok argona od  $50\text{ cm}^3$  po minuti. Dobivene su nanočestice  $Mn_3O_4$  na depozicijskoj podlozi s rasponom veličina od 25 do 80 nm, pri čemu je uočena korelacija između temperature sinteze i veličine nanočestica, kao i ovisnost Curieve temperature prijelaza iz ferimagnetskog u paramagnetsko uređenje o njihovoj veličini.

Koristeći metodu predloška, pri čemu su kao predlošci poslužile sferične čestice polisaharida, Sun i suradnici [206] pripremili su šuplje sferične čestice  $Mn_3O_4$ . Pritom je na površinu polisaharidnog predloška ultrazvučnim postupkom iz vodene otopine manganovog(II) nitrata nanesen manganov prekursor, nakon čega je centrifugiranjem odvojen talog, podvrgnut žarenju pri temperaturi od 450 ili  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . Nastali smeđi prah potom je analiziran TEM mikroskopijom i rendgenskom difrakcijom pri čemu se pokazalo da su nastale  $Mn_3O_4$  šuplje porozne sferične strukture promjera  $\sim 500\text{ nm}$  sa stijenkom debljine  $\sim 20\text{ nm}$ , koje su pokazale iznimnu osjetljivost kao plinski senzori etanolnih para.

Wang i suradnici [207] sintetizirali su nanožice  $Mn_3O_4$  primjenjujući suhi bezvodni postupak termičke razgradnje prekursora. U usitnjenu smjesu odgovarajućih masenih omjera manganovog(II) klorida tetrahidrata i natrijevog karbonata ( $Na_2CO_3$ ), dodana je odgovarajuća odvaga soli ( $NaCl$ ), te NP-9 (nonil fenil eter) kao površinski aktivna tvar. Nakon intenzivnog miješanja u tarioniku, smjesa je u porculanskom lončiću zagrijana na temperaturu od  $850\text{ }^\circ\text{C}$ , te zadržana u tim uvjetima 2 sata. TEM mikroskopija nastalog produkta pokazala je da su dobivene nanožice  $40\text{--}80\text{ nm}$  debljine, te duljine  $\sim 150\text{ }\mu\text{m}$ , dok je rendgenskom difrakcijom utvrđena tetragonska kristalna struktura koja odgovara  $Mn_3O_4$  oksidnoj fazi.

Detaljniji pregled opisanih i nekih posebnih metoda sinteze hausmanita ( $Mn_3O_4$ ) dan je u revijalnom radu Sukhdev i suradnika [178] s naglaskom na fotokatalitička i antibakterijska

svojstva. S obzirom na pogodna kemijska svojstva, te stabilnost hausmanit ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ) je našao raznoliku primjenu u kemijskoj industriji, primjerice, u katalitičkoj razgradnji umjetnih bojila [208–213], dušikovog monoksida (NO) [214], metana [215] i drugih ugljikovodika [216], te u procesu redukcije nitrobenzena [217]. Također koristi se kao katalizator vrlo važne redoks reakcije kisika [218,219] u gorivim ćelijama. S obzirom na pogodna električna svojstva primjenu nalazi i u pohrani električne energije [220–222], pri sintezi litij manganovog oksida, ili kao anodni materijal u litijevim baterijama [223,224], zatim u proizvodnji manganovih cink ferita, te poluvodičkih komponenta i keramičkih magneta.

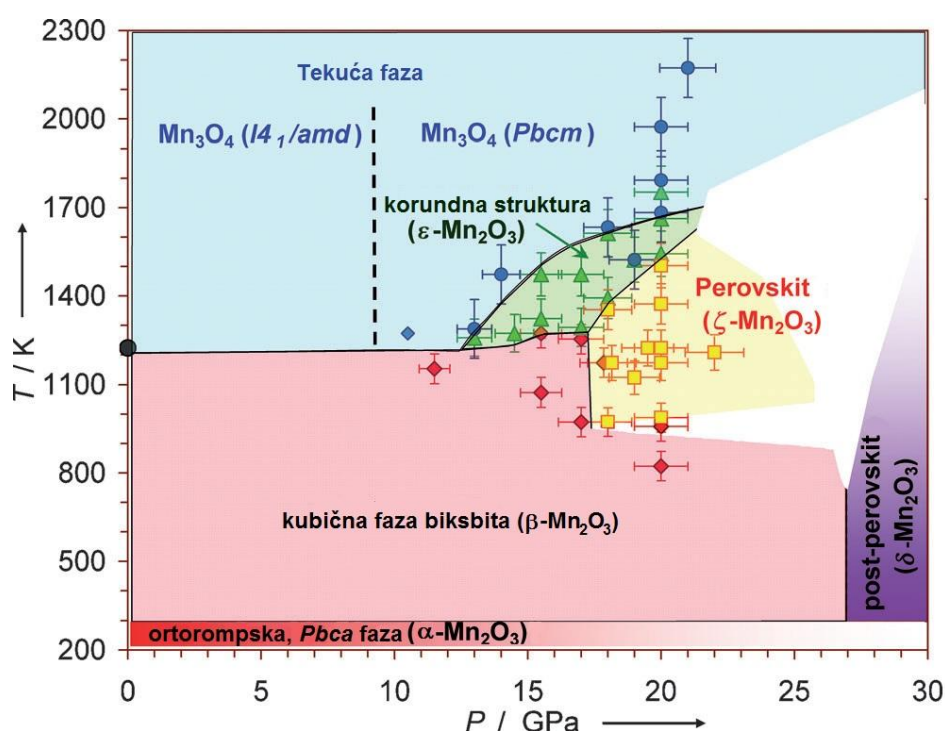
Chen i suradnici [225] sintetizirali su  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  procesom oksidacije  $\text{Mn}^{2+}$  s  $\text{H}_2\text{O}_2$  u otopini  $\text{MnCl}_2$ , mijenjajući pH vrijednost otopine dodavanjem NaOH. Brzina dokapavanja NaOH u otopinu igrala je važnu ulogu u stvaranju  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  nanostrukturnih oblika (čestica, nanoštapića ili fraktalnih struktura). Vázquez-Olmos i suradnici [226] pripremili su  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  nanoštapiće otapajući manganov(II) klorid tetrahidrat u otopini DMF-a i vode (10%) bez grijanja ili potrebe za dodatnim tretmanom. Druge metode sinteze poput izlaganja ultrazvučnom tretmanu [181,227], te mikrovalnom [228] i  $\gamma$ -zračenju [229] prekursora također su korištene u sintezi  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  čestica različitih veličina i oblika. Han i suradnici [230] sintetizirali su sitne nanočestice  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  i  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  koristeći pore mezoporoznog silicijevog dioksida (SBA-15) kao nanoreaktore za termičku razgradnju organskih soli  $\text{Mn}(\text{acac})_2$  i  $\text{Mn}(\text{acac})_3$  kao prekursore za kasniju katalitičku primjenu. Chang i suradnici [231] pripremili su nanožice  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  debljine oko 200 nm i duljine oko 10  $\mu\text{m}$  na silicijevoj podlozi, depozicijskom metodom rasta iz parne faze. U određenim uvjetima zamijećena je transformacija  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  u manganit ( $\gamma$ - $\text{MnOOH}$ ) fazu. Istražujući fazne transformacije manganovih oksida i hidroksida, Feitknecht i suradnici [232] utvrdili su da  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  topotaktički oksidira u  $\beta$ - $\text{MnOOH}$  koji se potom relativno brzo transformira u  $\gamma$ - $\text{MnOOH}$  u zraku s malim udjelom vlage. Pri većem udjelu vlage nastaje smjesa  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  i  $\beta$ - $\text{MnOOH}$ , nakon čega slijedi transformacija  $\beta$  faze u  $\gamma$ - $\text{MnOOH}$ , međutim tijekom vremena i  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  postupno oksidira u  $\gamma$ - $\text{MnOOH}$  fazu pri čemu nastaju dugačke nanožice duljine nekoliko mikrometara. Rabiei i suradnici [233] došli su do sličnih zaključaka, izlažući čestice  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  različitim uvjetima vlažnosti i temperature pri čemu je zamijećena transformacija  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  u  $\gamma$ - $\text{MnOOH}$  fazu. Slična fazna transformacija opažena je i u eksperimentima koje su izveli Kirillov i suradnici [234], sintezom smjese  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  i  $\text{MnOOH}$  iz vodene otopine  $\text{MnCl}_2$  uz dodatak vodikovog peroksida. Nakon što je suha smjesa odstajala kroz period od godine dana,

utvrđena je promjena sastava smjese sa stabilnim ravnotežnim množinskim omjerom  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  :  $\text{MnOOH} = 1:3$ , što je objašnjeno sporom oksidacijom  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  faze u  $\text{MnOOH}$ . Ardizzone i suradnici [235] istraživali su metode pripreme praškastih uzoraka  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  i  $\gamma\text{-MnOOH}$  metodom "mokrog" taloženja uz  $\text{MnCl}_2$  i  $\text{MnSO}_4$  kao prekursore. Čisti jednofazni uzorci  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  ili  $\gamma\text{-MnOOH}$  dobiveni su kad je  $\text{MnSO}_4$  korištena kao početna kemikalija.

**Manganov(III) oksid,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$** , je polimorfan oksid mangana(III), u kojem se oktaedarski koordiniran  $\text{Mn}^{3+}$  nalazi u visokospinskom stanju, kod kojeg polimorfizam ima obilježja koja koreliraju s  $\text{Fe}^{3+}$  oksidima, iako se ne pojavljuje u kristalnoj formi korunda. U prirodi se pojavljuje kao mineral *biksbiit*, tamosmeđih ili crnih kristala, pri čemu je kubična kristalna struktura biksbiita [132,236] stabilizirana s malim udjelom  $\text{Fe}^{3+}$  kationa (~ 1%). Parametri kristalne strukture čiste  $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$  faze, koja ima narušenu kubičnu simetriju biksbiita uslijed Jahn-Tellerove deformacije oktaedarskog koordinacijskog poliedra, dani su u *tablici 2.2*. Međutim, pri temperaturi neznatno višoj od sobne (308 K) uočena je transformacija kristalne strukture iz romboedarske u kubičnu ( $\beta$ -fazu) [237], kao posljedica termičkih pobuđenja kristalne strukture koja dominiraju nad efektom Jahn-Tellerove deformacije. Prema ruskim enciklopedijskim izvorima, romboedarska kristalna struktura  $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$  nosi mineralni naziv *kurnakit* koji nije općeprihvaćen, dok kubična struktura uz koju se veže mineralni naziv *biksbiit*, nosi oznaku  $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$ . Kubična  $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$  pritom je izostrukturna s  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  fazom željezo(III) oksida. Pri sobnoj temperaturi  $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$  faza je paramagnetična, dok se točka prijelaza u antiferomagnetnu fazu nalazi pri 80 K (Néelova temperatura) [238]. Međutim, pri 25 K uočen je prijelaz prvog reda u drugu antiferomagnetnu fazu [237].  $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$  je poluvodič s relativno uskim energijskim procijepom oko 1,3 eV [239,240]. Talište  $\beta$ -faze nalazi se pri 888 °C, dok daljnjim grijanjem pri 940 °C dolazi do postupnog raspada, odnosno parcijalne redukcije  $\text{Mn}^{3+}$ , pri čemu nastaje  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ .

Manje stabilna  $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$  faza, ima spinelnu kubičnu strukturu i izostrukturna je s  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  s vrlo bliskim parametrima jedinične ćelije (*tablica 2.2.*), što predstavlja problem u rendgenskoj difrakcijskoj analizi polifaznih uzoraka koji sadrže obje komponente [241]. Odnos  $\gamma$ -faze naspram  $\alpha/\beta$ -faze  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  i  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  analogan je odnosu istih  $\text{Fe}^{3+}$  oksidnih faza hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), te  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  oksidne faze magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).  $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$  nije moguće naći u prirodi, te se radi o umjetno sintetiziranoj oksidnoj fazi koja pri temperaturi od 600 °C počinje transformirati u stabilniju kubičnu  $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$  fazu. Međutim,

Gui i suradnici [242] primjetili su da  $\gamma$ - $\text{Mn}_2\text{O}_3$  faza aniliranjem u čistoj inertoj atmosferi dušika ostaje postojana i do temperature od 1000 °C. Kim i suradnici [243] su mjereći magnetska svojstva utvrdili paramagnetičan karakter  $\gamma$ -faze pri sobnoj temperaturi, te prijelaz u ferimagnetsko uređenje pri 39 K (Curieva temperatura). Mjerenja rendgenskom difrakcijom pri visokom tlaku pokazala su da  $\alpha$ - $\text{Mn}_2\text{O}_3$  prolazi kroz faznu transformaciju u rompsku jediničnu ćeliju, prostorne grupe  $Cmca$ , u relativno širokom tlačnom području od 18,5 do 26,5 GPa [244], odnosno 27 do 38 GPa [245], dok Yamanaka i suradnici [246] predlažu model monoklinske jedinične ćelije kao nove visokotlačne faze. Neodređenost faznog prijelaza posljedica je jednim dijelom usmjerene orijentacije kristalnih zrna nove visokotlačne faze, te prema [245] čak 5 različitih oktaedarskih položaja  $\text{Mn}^{3+}$  različitog stupnja deformacije uslijed Jahn-Tellerova efekta u narušenoj strukturi  $\alpha$ - $\text{Mn}_2\text{O}_3$  faze. Visokotlačnu  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  fazu karakterizira i značajan porast električne vodljivosti [244] u odnosu na  $\alpha$ - $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . Ovsyannikov i suradnici [247] istražili su fazne transformacije  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  u vrlo širokom temperaturnom području od niskih temperatura sve do  $\sim 2300$  K i tlaka do 30 GPa, te konstruirali fazni dijagram (slika 2.16.).

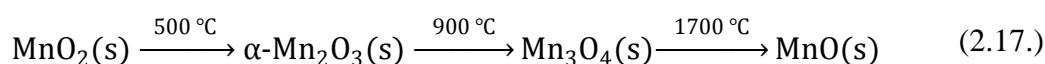


Slika 2.16. Fazni dijagram transformacija  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  [247].

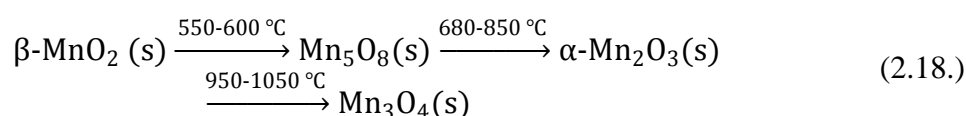
Rendgenska difrakcijska mjerenja izvedena na sinkrotronu u dijamantnoj ćeliji pritom su ukazala na pojavu nekih novih kristalnih strukturalnih oblika, poput korundne ( $\gamma$ - $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ) i

perovskitne ( $\zeta$ - $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ) faze, koje se pojavljuju samo u ekstremnim uvjetima, međutim nisu stabilne pri sobnoj temperaturi.

Manganov(III) oksid je gotovo netopljiv u vodi, etanolu, kao i acetonu, dok je topljiv u amonijevom kloridu, klorovodičnoj i sulfatnoj kiselini [248], a u nitratnoj kiselini se otapa. Ima blago izražena alkalna svojstva, te otapanjem u kiselinama formira  $\text{Mn}^{3+}$  ione. Međutim, u vodenim otopinama  $\text{Mn}^{3+}$  kao izrazito jak oksidans postaje nestabilan, te oksidira anione, ili disproportionira na  $\text{Mn}^{2+}$  i  $\text{Mn}^{4+}$ , ako se ne stabilizira kompleksiranjem, primjerice oksalatnim ligandom. Može se najlakše pripremiti redukcijom manganovog(IV) oksida, pri temperaturi oko 800 °C u atmosferskim uvjetima [249], ili oksidiranjem manganovog(II) oksida pri temperaturi od ~500 °C u atmosferi čistog kisika. Gama fazu  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , s obzirom na nestabilnost je teže pripremiti, a može se dobiti pažljivom oksidacijom, te sušenjem hidroksida  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ . Relativno velike čestice  $\alpha$ - $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , mikrometarskih dimenzija, dobivene su termičkim raspadom  $\text{MnCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  prekursora u 3 termička ciklusa: grijanjem na 120 °C tijekom 3h, potom na 240 °C tijekom 8 sati, te na 550 °C tijekom 8 sati [250]. Fazne transformacije manganovih oksida pri atmosferskim uvjetima [250], na zraku odvijaju se redosljedom iskazanim (2.17.), pri čemu su oksidne faze s višim oksidacijskim stanjima nestabilnije i prolaze fazne transformacije pri nižim temperaturama.



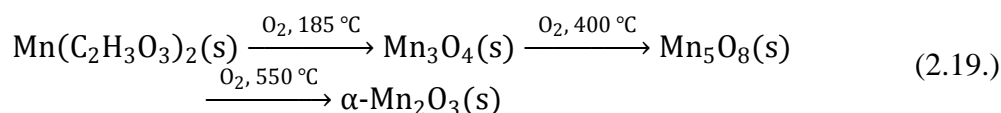
U uvjetima vakuuma, fazna transformacija iz  $\alpha$ - $\text{Mn}_2\text{O}_3$  u  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , uz otpuštanje kisika, zabilježena je pri nižoj temperaturi u rasponu od 300 do 600 °C. Vrlo slične rezultate (2.17.) dobili su i Zaki i suradnici [251] u istraživanju termičkog raspada  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  (piroluzita) pri atmosferskim uvjetima. Pritom je u procesu termičkog raspada uočena pojava međufaze manganovog(II,IV) oksida,  $\text{Mn}_5\text{O}_8$  (2.18.). Termički raspad  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  u redukcijskim uvjetima atmosfere vodika rezultira direktnom transformacijom u manganov(II) oksid,  $\text{MnO}$ , u temperaturnom rasponu od 400-500 °C.



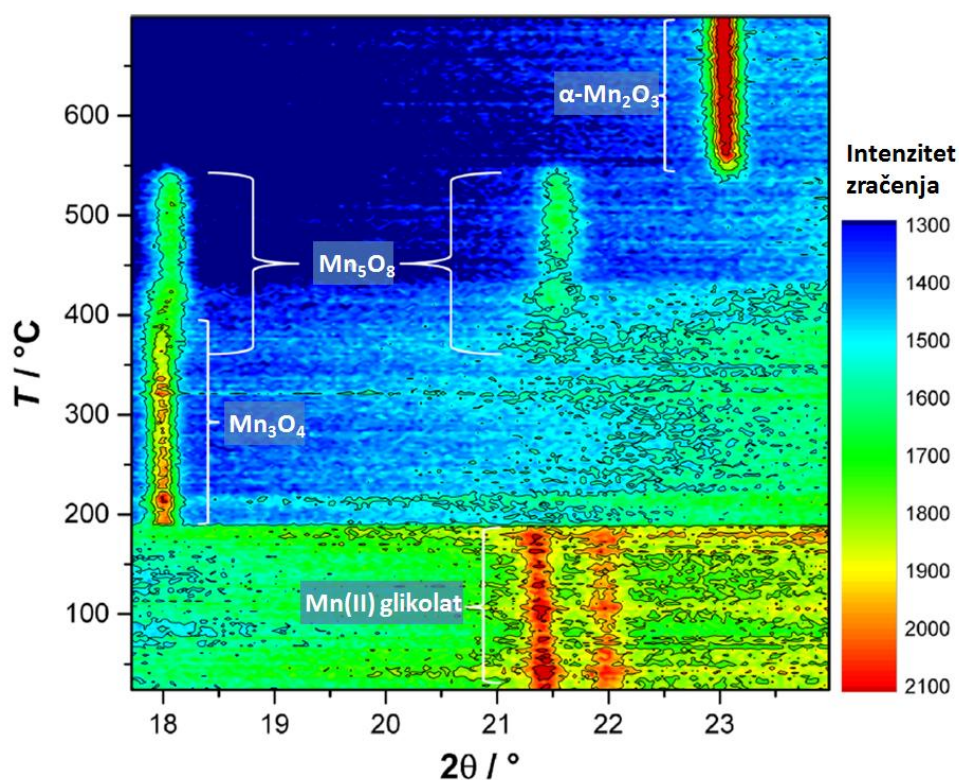
Augustin i suradnici [252] pratili su temperaturnu kinetiku raspada manganovog(II) glikolata rendgenskom difrakcijom (*slika 2.17.*) u kisikovoj atmosferi ( $x(\text{O}_2)/x(\text{Ar}) = 1/2$ ) pri



atmosferskom tlaku, te u temperaturnom području između 25 i 700 °C. Prethodno pripremljeni prekursor manganovog(II) glikolata,  $\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2$ , sastojao se od monodisperznih nanočestica veličine  $\sim 25$  nm. Kinetika reakcije raspada prekursora se pritom odvijala sljedećim redoslijedom faznih transformacija manganovih oksida (2.19.).

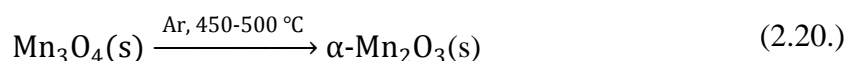


Kinetički proces raspada odvijao se u režimu linearne promjene temperature s brzinom od 2 °C / min, te masenim protokom kisika od 0,05 m<sup>3</sup>/h. Kao direktni produkt termičkog raspada manganovog(II) glikolata nastala je oksidna faza  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , koja u atmosferi kisika, oksidira u međufazu manganovog(II,IV) oksida,  $\text{Mn}_5\text{O}_8$ , koja se potom pri temperaturi od 550 °C transformira u stabilnu formu  $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ . Dobiveni rezultati u skladu su s [253]. U tom je radu uočen značajan utjecaj veličine nanočestica  $\text{MnO}$  oksidne faze kao prekursora na temperaturu pri kojoj se odvija transformacija u  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ .

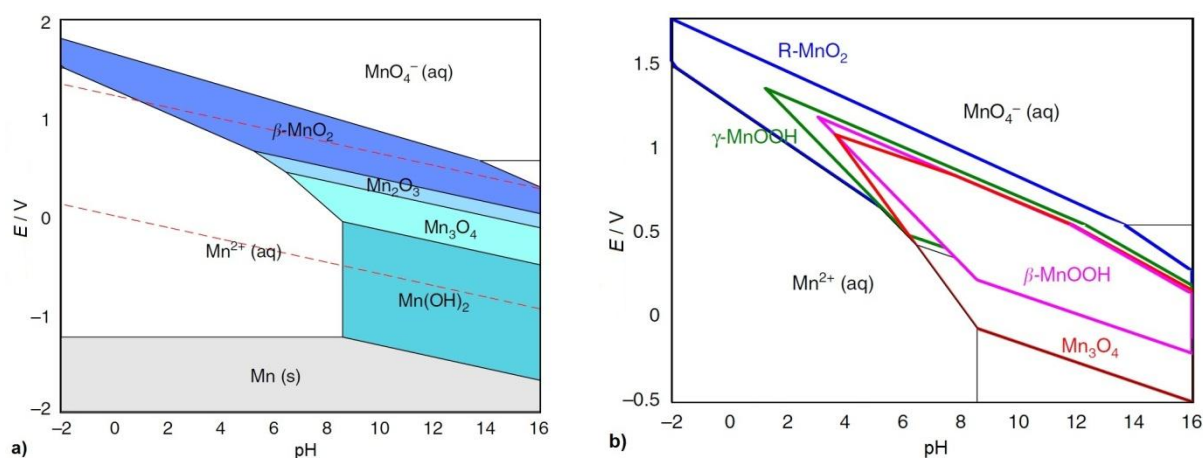


**Slika 2.17.** Rendgenskom difrakcijom praćen mehanizam raspada manganovog(II) glikolata i faznih transformacija nastalih manganovih oksida u atmosferi kisika ( $\text{O}_2/\text{Ar} = 1/2$ ) [252].

Za nanočestice MnO veličine 14-18 nm ta transformacija odvija se u atmosferi kisika već pri ~190 °C, dok za nanočestice veličine ~50 nm je temperatura transformacije ~390 °C. Zanimljivo je primijetiti da u istom procesu termičkog raspada, u inertnoj atmosferi argona (2.20.), gdje je jedini izvor kisika glikolatna skupina [252], te koji također rezultira nastankom Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> oksidne faze, ne nastaje kisikom bogatija oksidna međufaza Mn<sub>5</sub>O<sub>8</sub>.

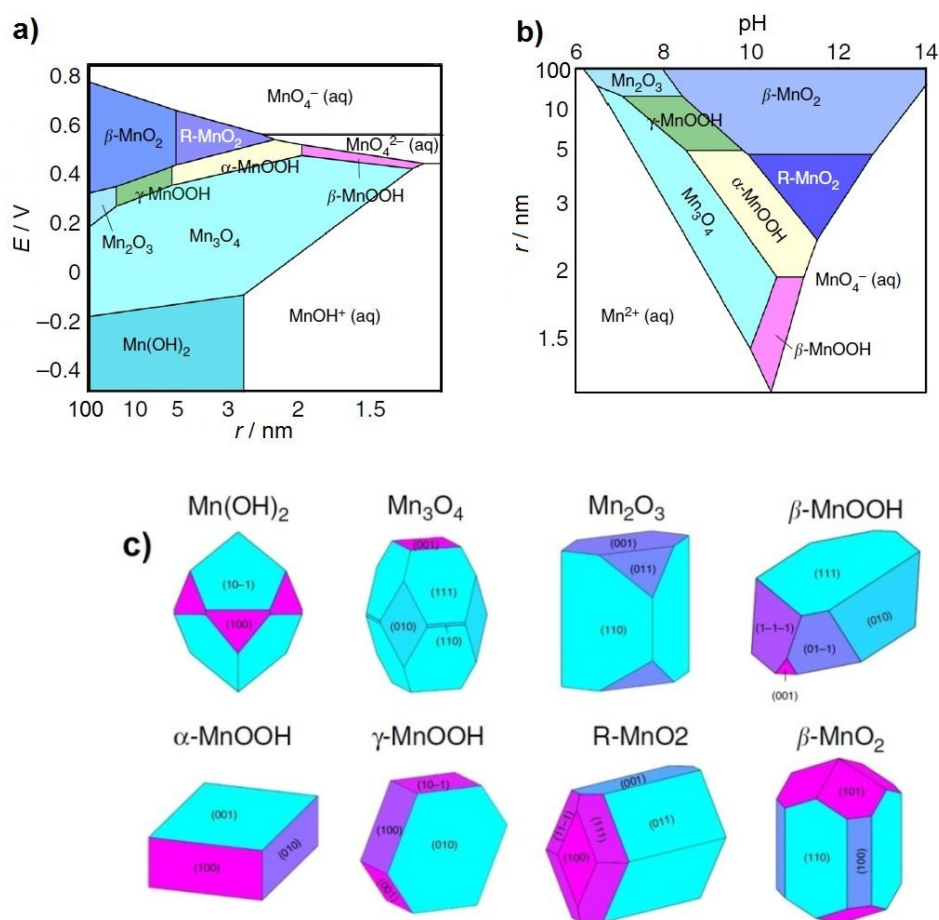


Pritom je također uočeno da parametri jediničnih ćelija oksidnih faza dobivenih u atmosferi kisika pri istoj temperaturi kao i u inertnoj atmosferi argona imaju neznatno veće vrijednosti, kao posljedica šupljina i jednolikog strukturnog naprezanja uslijed suviška kisika. Nanostrukturirane čestice manganovog(III) oksida mogu se sintetizirati na razne načine. Hidrotermičke i precipitacijske metode pritom su najčešće. U već spomenutom radu, Sun i suradnici [136] su s teorijskog gledišta istraživali kristalizaciju manganovih oksida i hidroksida, precipitacijom iz vodenih otopinskih sustava konstruirajući Pourbaixove dijagrame za Mn-O-H sustav (slika 2.18.), stabilnih i metastabilnih manganovih oksidnih vrsta. Vrijednost pH otopine je pokazala značajan utjecaj na precipitacijske produkte (nastale oksidne faze), međutim treba napomenuti da je Pourbaixov dijagram temperaturno ovisan, pri čemu se mijenjaju granice područja stabilnosti pojedinih faza, budući da je redoks potencijal definiran Nernstovom jednadžbom temperaturno ovisna veličina. Područje omeđeno crvenim crtkanim linijama (slika 2.18.a) pritom definira područje stabilnosti redoks-potencijala vode.



**Slika 2.18.** Pourbaixovi dijagrami za Mn-O-H sustav a) s osnovnim oksidnim vrstama i b) za nastanak metastabilnih oksihidroksidnih manganovih vrsta [136].

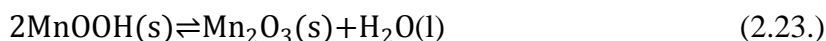
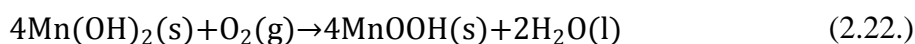
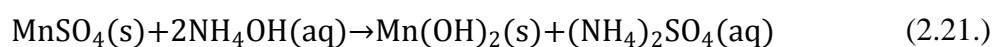
S obzirom na velik broj oksidnih, hidroksidnih i oksihidroksidnih vrsta koje mangan tvori, od kojih su mnoge metastabile i pojavljuju se u vrlo kratkom periodu kao međufaze u sintezi, Pourbaixovi dijagrami omogućuju njihovo lakše praćenje za određeni set kemijskih i termodinamičkih parametara vodene otopine. Kombinirajući rezultate ovog pristupa s teorijom nukleacije i rasta nanočestica u vodenim sustavima, autori su napravili iskorak, konstrukcijom modificiranih Pourbaixovih dijagrama, povezujući veličinu nanočestica s pH otopine za određeni redoks-potencijal, ili redoks-potencijal s veličinom čestica za određenu vrijednost pH (slika 2.19.a i b.).



**Slika 2.19.** Modificirani Pourbaixovi dijagrami za Mn-O-H sustav [136]; a) odnos redoks-potencijala, polumjera i b) odnos pH i polumjera nanočestica, c) oblik nanočestica prema DFT izračunu.

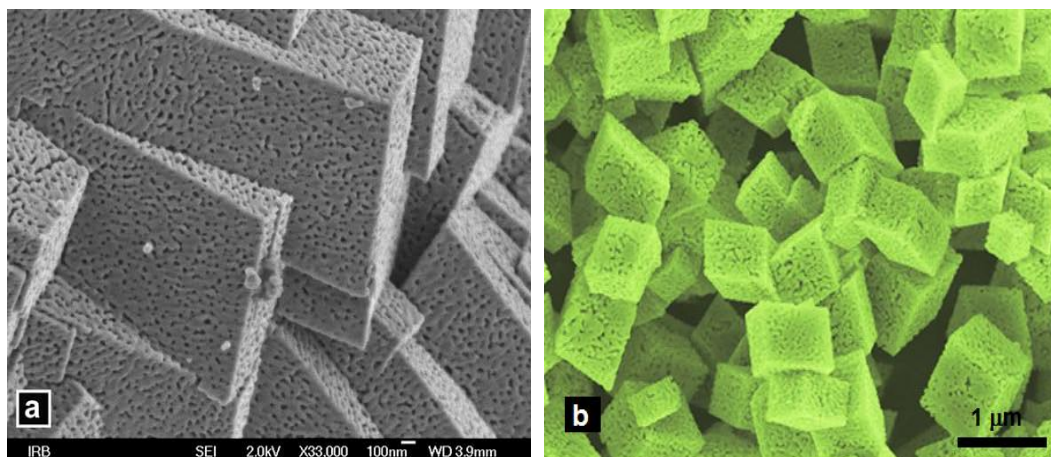
Korak dalje predstavlja konstrukcija oblika nanočestica oksida na osnovi DFT izračuna ravnotežnih vrijednosti površinske energije pojedine kristalne plohe za određenu oksidnu fazu, Wulfovom metodom (slika 2.19.c.), što omogućuje predviđanje morfologije nastalih nanočestica za određene kemijske i termodinamičke parametre sinteze. Gui i suradnici [242],

te Kim i suradnici [243] sintetizirali su  $\gamma$ - $Mn_2O_3$  nanočestice precipitacijskom metodom pri sobnoj temperaturi iz vodene otopine  $KMnO_4$ , redukcijom  $Mn^{7+}$  uz dodatak otopine hidrazina. Pritom su dobivene vrlo pravilne, monodisperzne čestice  $\gamma$ - $Mn_2O_3$ , vrlo uske raspodjele veličina, prosječne vrijednosti oko 9 nm, odnosno 10 - 15 nm. Chandra i suradnici [254] kao polaznu kemikaliju u precipitacijskom sustavu koristili su manganov(II) sulfat dihidrat. U vodenu otopinu  $MnSO_4 \cdot H_2O$ , dodan je natrijev lauril sulfat (SLS) kao površinski aktivna tvar, pri čemu je proces taloženja započet dodavanjem otopine amonijevog hidroksida. Proces nastanka  $Mn_2O_3$  oksidne faze može se opisati kroz tri faze (2.21. – 2.23.)



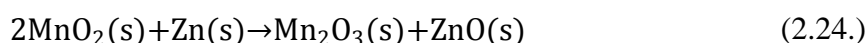
Prvotno formirani bijeli precipitat manganovog(II) hidroksida u otopini alkalnog karaktera (2.21.) pod utjecajem kisika iz atmosfere je pomaknuo reakciju precipitacije u kiselije područje, uslijed intenzivnog miješanja otopine, formirajući smeđi talog manganovog(III) oksihidroksida (2.22.). Međutim, nastali smeđi viskozni talog oksihidroksida se pokazao nestabilnim, te je tijekom duljeg perioda dijelomično transformirao u  $Mn_2O_3$  fazu do ravnotežne točke. Mikroskopska analiza izdvojenog, sušenog taloga pokazala je prisutnost sitnih kubičnih čestica  $Mn_2O_3$  veličine oko 25 nm i štapićastih čestica  $MnOOH$ . Yuan i suradnici [255] priredili su  $\alpha$ - $Mn_2O_3$  nanočestice hidrotermičkom redukcijom komercijalno dostupnih manganovih(IV) oksida  $\beta$ - $MnO_2$  i  $\gamma$ - $MnO_2$  uz dodatak amonijevog hidroksida u autoklavu pri relativno visokoj temperaturi do 250 °C. Pritom je dobivena morfologija nanožica 60-130 nm debljine i duljine do 2,5  $\mu$ m.

Manganovi(III) oksidi mogu se dobiti i termičkom razgradnjom različitih manganovih soli u čvrstom stanju. Međutim, u referentnoj literaturi uočen je nedostatak radova koji se bave mehanizmom reakcija termičkih rasapada u čvrstom stanju s odgovarajućim faznim prijelazima. Karbonatni prekursori su među najčešće istraživanim sustavima sinteze. Musić i suradnici [256] sintetizirali su porozne čestice manganovih oksida precipitacijom karbonatnog prekursora iz vodene otopine  $Mn(NO_3)_2$  u prisutnosti uree pri 95 °C, koji je potom žaren pri 600 °C. Žarenjem je dobiven nanoporozni  $\alpha$ - $Mn_2O_3$ , veličine pora od 20 do 60 nm (*slika 2.20.a.*), dok je daljnjim grijanjem do 1100 °C dobiven mikroporozni  $Mn_3O_4$ .



**Slika 2.20.** Porozna struktura  $\alpha$ - $Mn_2O_3$  čestica dva različita precipitacijska sustava: a) [256] i b) [257].

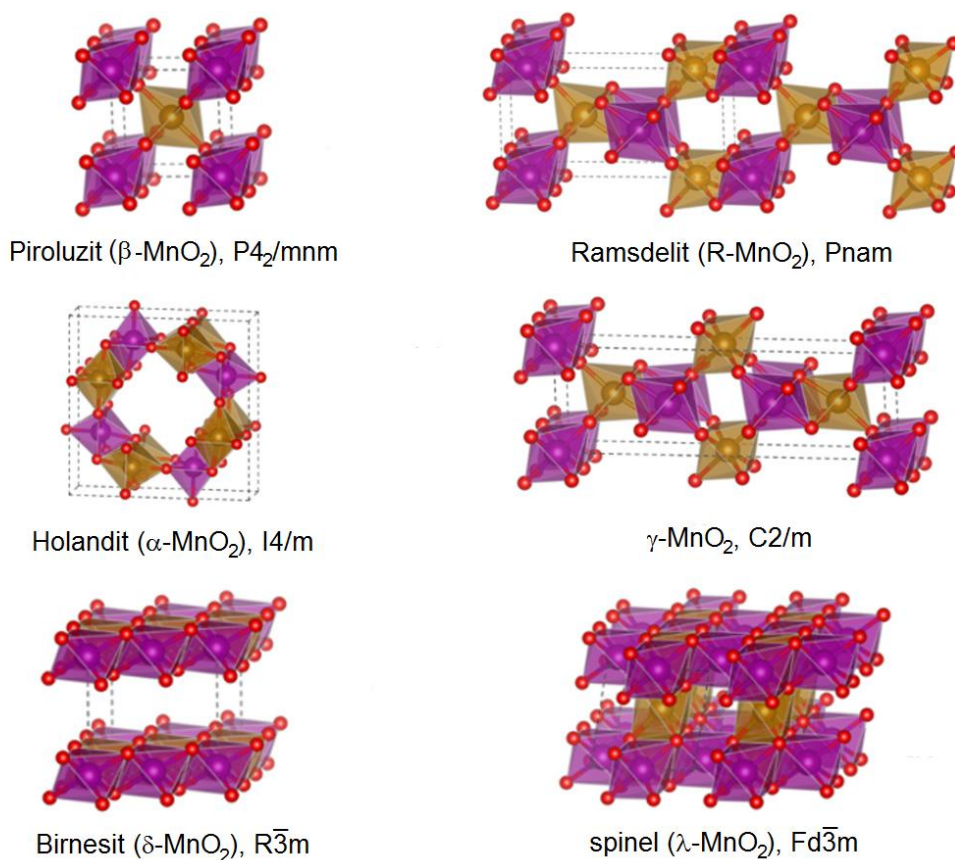
Huang i suradnici [257] su vrlo sličnu nanostrukturiranu poroznu morfologiju kubičnih čestica dobili najprije zagrijavanjem  $KMnO_4$  otopljenog u etilen glikolu, uz dodatak amonijevog hidrogen karbonata pri temperaturi od  $80\text{ }^\circ\text{C}$  uz intenzivno miješanje tijekom 9 sati. Precipitirani smeđi talog žaren pri temperaturi od  $550\text{ }^\circ\text{C}$  je rezultirao nastankom mikroporozne strukture  $\alpha$ - $Mn_2O_3$ . (slika 2.20.b.). Lei i suradnici [258] istraživali su sintezu  $\alpha$ - $Mn_2O_3$  i  $MnO$  nanočestica kontrolirane morfologije također kroz termički raspad manganovog(II) karbonata,  $MnCO_3$ . Manganov(II) karbonat kao prekursor sintetiziran je hidrotermičkom metodom redukcije iz  $KMnO_4$ . Dodatak  $NaOH$  pokazao se ključnim faktorom regulacije pH otopine utječući na morfologiju nastalih čestica  $MnCO_3$  prekursora, što je izravno odredilo i odgovarajuću morfologiju  $Mn_2O_3$  i  $MnO$ . Metode sinteze  $Mn_2O_3$  nanočestica većinom se temelje upravo na hidrotermičkom ili precipitacijskom postupku sinteze prekursora iz određenih manganovih organskih ili anorganskih soli ili kompleksa, primjerice manganov(II) klorid [240,259–261], manganov(II) nitrat [262,263], manganov(II) acetat [264,265] ili sulfat [266], koji se potom podvrgavaju termičkom raspadu u temperaturnom rasponu između  $500$  i  $600\text{ }^\circ\text{C}$  kako bi nastale nanočestice  $Mn_2O_3$ . Pritom su morfološke osobine prekursora ključne za oblik i svojstva nastalih nanočestica  $Mn_2O_3$ , budući da one najčešće repliciraju morfološke osobine tih prekursora. Prekursori kao svojevrsne međufaze u postupku sinteze, mogu biti druge manganove soli, kompleksi, manganov(II) hidroksid, oksihidroksid ili neki od polimorfa manganovog(IV) oksida.





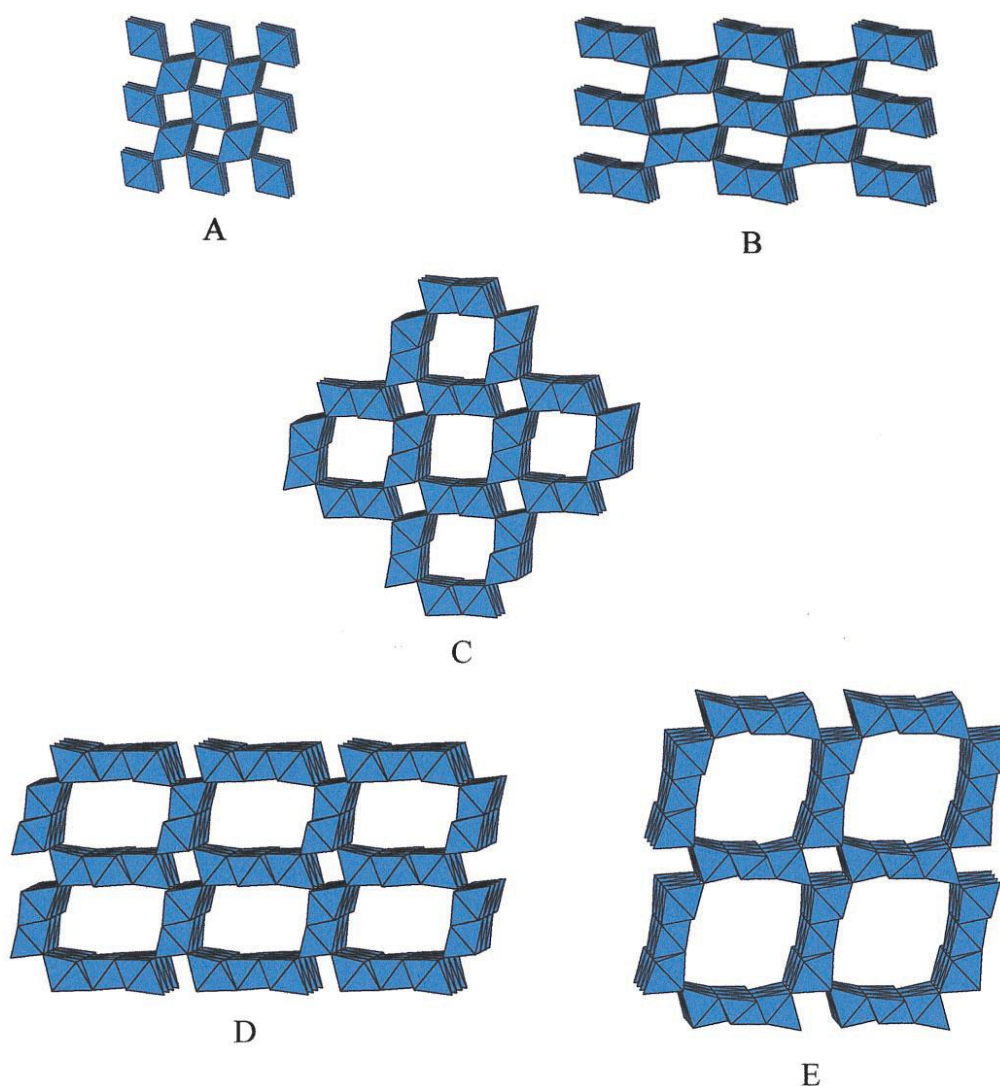
Manganov(III) oksid ima važnu ulogu u katalizi mnogih kemijskih reakcija poput transformacije alkohola i aldehida [239] i drugih organskih polutanata [261,267,268]. Važna je također i redoks reakcija u suhim cink-manganovim alkalnim baterijama (2.24.), te primjena u kemijskim sensorima i reakcijama razvoja, odnosno redukcije kisika [260,269–271].

**Manganov(IV) oksid,  $\text{MnO}_2$** , od svih manganovih oksida kristalizira u najviše polimorfnih oblika. Polimorfne kristalne forme  $\text{MnO}_2$  poznate su pod mnogim mineralnim nazivima uz koje se veže njihova pojavnost u prirodi (*tablica 2.2.*) pri čemu je svakako najvažnija i najčešća *piroluzit*,  $\beta\text{-MnO}_2$ , primarni rudni izvor mangana. Međutim, oksidne mineralne forme  $\text{MnO}_2$  vrlo često su nestehiometrijske s deficijencijom kisika, nisu čiste, pa zbog stabilizacije kristalne strukture sadrže u malim udjelima i druge metalne katione, vodu, ili vrlo često mangan u drugim oksidacijskim stanjima. Upravo je stabilnost  $\text{Mn}^{4+}$  oktaedra koordiniranog s 6 atoma kisika kao temeljne strukture, koja se u prostoru može orijentirati i kombinirati s istima na razne načine, dijeljenjem bridova i spajanjem u razne cikličke, lančane i planarne strukture preko vrhova oktaedara, odgovorna za polimorfizam  $\text{MnO}_2$  (*slika 2.21.*).



**Slika 2.21.** Kristalne strukture raznih polimorfa  $\text{MnO}_2$  [272].

Stabilnost je dodatno uvjetovana time što oktaedarski koordiniran  $Mn^{4+}$ , elektronske konfiguracije  $[Ar]3d^3$  s koordinacijskom sferom kisika, za razliku od  $Mn^{3+}$  kationa u istoj oktaedarskoj koordinaciji, nije podložan Jahn-Tellerovoj deformaciji. Mikrostrukturni oblici koje polimorfi manganovih oksida formiraju, pokazuju zanimljiva svojstva. Pritom nastaju dva osnovna motiva: planarne, slojevite strukture koje formiraju primjerice birnesit ( $\delta$ - $MnO_2$ ) i spinelna oksidna faza ( $\lambda$ - $MnO_2$ ), te trodimenzionalna kanalna struktura (slika 2.22.) slična metalo-organskim mrežama (MOF) s velikim i pravilnim šupljinama.



**Slika 2.22.** Poliedarske kanalne mikrostrukture polimorfa  $MnO_2$ : A) piroluzit ( $\beta$ - $MnO_2$ ), B) ramsdelit ( $R$ - $MnO_2$ ), C) holandit ( $\alpha$ - $MnO_2$ ), D) romanekit i E) todorokit [273].

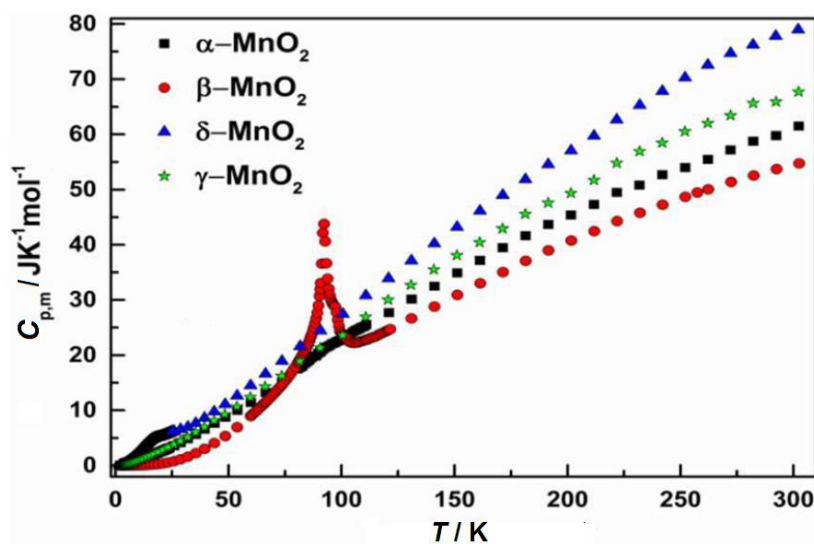
Dok su piroluzit, ramsdelit i holandit oksidne strukture s relativno malim kanalnim strukturama niske poroznosti i relativno čiste, mineralne faze romanekita i todorokita u svom sastavu imaju i druge metalne katione, te koordinacijski vezanu vodu. Potonje mineralne faze

u svojim šupljinama mogu sadržavati i relativno velike organske i anorganske molekule. Praktična važnost pojavnosti ovakvih struktura leži u adsorpcijskim svojstima u svrhu uklanjanja određenih kemijskih vrsta iz otopina, te u katalitičkoj aktivnosti  $\text{MnO}_2$ , pri čemu relativno velika aktivna površina pogoduje tim procesima. S obzirom na visoko oksidacijsko stanje kationa,  $\text{MnO}_2$  se pokazao kao vrlo dobar katalizator raspada vodikovog peroksida [274], te nekoliko drugih kemijskih reakcija u kojima se razvija kisik. Reakcija smjese manganovog(IV) oksida s kalijevim kloridom pri povišenoj temperaturi također razvija kisik. Wang i suradnici [268] utvrdili su da strukturalna svojstva i velika specifična aktivna površina  $\gamma\text{-MnO}_2$  pokazuje najbolju katalitičku aktivnost od svih ispitanih manganovih oksida u procesu niskotemperaturne katalitičke oksidacije benzena i 1,2-dikloroetana. Upravo velika specifična površina kao i oksidacijska svojstva pokazala su se ključnima u primjeni  $\text{MnO}_2$  kao oksidacijskog sredstva u mnogim organskim reakcijama sinteze [275], pri čemu se pokazalo da reaktivnost značajno ovisi o metodi pripreme  $\text{MnO}_2$ . Reaktivnost pritom jako ovisi i o kristalnosti, odnosno kristalnoj fazi  $\text{MnO}_2$ . Općenito  $\beta\text{-MnO}_2$  faza koja je najbliža idealnom stehiometrijskom odnosu i pokazuje jako visoki stupanj kristalnosti u formi strukture jedinične ćelije rutila, ujedno je i najslabije reaktivna faza, dok je gotovo amorfnu  $\gamma\text{-MnO}_2$  faza kemijski najreaktivnija. Problem reaktivnosti pojedinog polimorfa leži također u samoj prirodi kristalne strukture, pri čemu opisano strukturalno obilježje otvorenosti ili kompaktnosti pojedinog polimorfa ima presudan utjecaj na reaktivnost.

Talište najstabilnije  $\beta\text{-MnO}_2$  faze nalazi se pri  $535\text{ }^\circ\text{C}$ , što je ujedno i temperaturna točka raspada, koja je znatno niža nego kod ostalih dosad razmatranih oksida mangana. Pri sobnoj temperaturi  $\text{MnO}_2$  je paramagnetičan u bilo kojem kristalnom polimorfnom obliku, dok pri niskim temperaturama ima prijelaz u antiferomagnetsko uređenje. Zhou i suradnici [276] detaljno su istražili magnetska i termodinamička svojstva  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  i  $\delta$  faze  $\text{MnO}_2$ . Temperaturna ovisnost molarnog toplinskog kapaciteta (*slika 2.23.*) za  $\beta\text{-MnO}_2$  pokazuje anomaliju popraćenu sa strukturalnom promjenom jedinične ćelije pri  $92\text{ K}$  koja ujedno odgovara prijelazu iz paramagnetskog u antiferomagnetsko uređenje. Isti prijelaz pri  $20\text{ K}$  uočen je i kod  $\delta\text{-MnO}_2$  faze, dok  $\gamma\text{-MnO}_2$  nije pokazivala anomalije molarnog toplinskog kapaciteta u cijelom niskotemperaturnom mjerenom području.  $\alpha\text{-MnO}_2$  faza pokazala je međutim sasvim drugačije ponašanje. Magnetska mjerenja pri temperaturi ispod  $50\text{ K}$  pokazala su vrlo široku petlju histereze sugerirajući promjenu magnetskog uređenja  $\alpha\text{-MnO}_2$  faze, međutim nikakva anomalija u molarnom toplinskom kapacitetu pri toj temperaturi nije



uočena, sugerirajući da prijelaz nije popraćen strukturnom promjenom. Zaključeno je da se radi o faznoj promjeni drugog reda pri čemu iz magnetski uređene strukture dolazi do nasumične reorijentacije magnetskih momenata u prostoru, tzv. magnetski staklasti prijelaz.

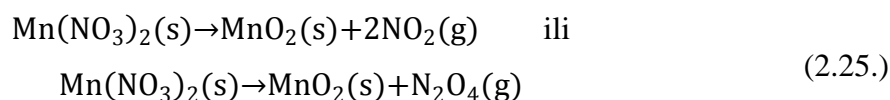


Slika 2.23. Ovisnost molarnog toplinskog kapaciteta o temperaturi za  $\text{MnO}_2$  [276].

Haines i suradnici [277] pokazali su visokotlačnim mjerenjima postojanje druge vrste faznog prijelaza u  $\beta\text{-MnO}_2$ . Pri tlaku od 0,3 GPa uočena je promjena iz tetragonske jedinične ćelije, prostorne grupe  $P4_2/mnm$ , u rompsku jediničnu ćeliju, prostorne grupe  $Pnmm$ . Pritom se ovaj prijelaz manifestira kao prijelaz druge vrste, bez promjene u volumenu jedinične ćelije. Za rompsku jediničnu ćeliju pokazalo se da je analogna strukturi  $\text{CaCl}_2$ . Alam i suradnici [278], mjereći visokotlačne promjene holandita ( $\alpha\text{-MnO}_2$ ), su uočili fazni prijelaz pri tlaku od 66 GPa u  $\delta\text{-MnO}_2$ . Fazni prijelaz se pokazao ireverzibilnim, a  $\delta\text{-MnO}_2$  faza postojanom pri sobnoj temperaturi, što ukazuje na potencijalnu metodu sinteze  $\delta\text{-MnO}_2$  jednostavnom faznom transformacijom pri visokom tlaku.

Čisti bezvodni manganov(IV) oksid je netopljiv u vodi i relativno je kemijski inertan u mnogim kiselinama, ali reagira ako su zagrijane. Amfoternog je karaktera. Sintetiziran u vodenoj otopini, hidratizira s najviše dvije molekule vode ovisno o polimorfnom obliku, precipitacijom tamnosmeđeg taloga. Otapanjem u zagrijanim koncentriranim kiselinama tvori vrlo nestabilne soli mangana(IV) koje se vrlo brzo raspadaju, ili najčešće reagira redukcijom mangana(IV) u mangan(II) oksidirajući anionski skupinu taloženjem manganovog(II) oksida, uz reakciju otpuštanja kisika u slučaju sulfatne kiseline, ili primjerice otpuštanjem plinovitog klora u reakciji s klorovodičnom kiselinom. Otapanjem u lužinama formira hidrolizirane

manganitne anione  $\text{MnO}_3^{2-}$  koji potom tvore soli manganaste kiseline. Manganov(IV) oksid najlakše se može sintetizirati termičkim raspadom manganovog(II) nitrata, pri temperaturi od 400 °C, reakcijom u kojoj se mangan(II) oksidira u mangan(IV), prema (2.25.)



Opisana reakcija jedan je od najčešćih postupaka rafiniranja prirodnog manganovog(II) oksida na industrijskoj skali [279], kojoj prethodi nastanak vodene otopine manganovog(II) nitrata dodatkom dušikovog tetroksida ( $\text{N}_2\text{O}_4$ ), a koja se potom sušenjem prevodi u bezvodni manganov(II) nitrat. Također se može sintetizirati i anodnom oksidacijom iz sulfatnih otopina, te redukcijom otopina permanganata.

Fernandes i suradnici [280–283] su opsežno istraživali precipitacijske metode sinteze  $\text{MnO}_2$  pri raznim uvjetima. Pritom su posebnu pažnju posvetili utjecaju nečistoća na konačne polimorfne oblike  $\text{MnO}_2$  nastale u postupku sinteze. Pokazalo se da nastala polimorfna oksidna faza  $\text{MnO}_2$  u reakciji vodene otopine klorata alkalnih metala s manganovim(II) solima, značajno ovisi o uvjetima sinteze i vrsti manganovih(II) soli. Primjerice manganov(II) sulfat u tom taložnom sustavu pretežito rezultira formiranjem  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  faze, dok reakcijom s manganovim(II) kloridom rezultira nastankom  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  faze. Natrijev kation ( $\text{Na}^+$ ) pokazao se kao katalizator reakcije.

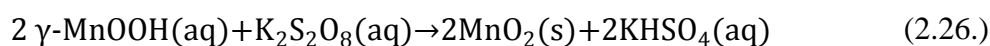
Gotić i suradnici [191] sintetizirali su nanocijevi i nanoštapiće  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  taložnom metodom iz vodene otopine  $\text{KMnO}_4$ . Dodatkom  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ili  $\text{Fe}^{2+}$  divalentnih kationa u taložni sustav uočena je transformacija u druge polimorfne oblike manganovog(IV) oksida: prizmatične  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  nanočestice ili planarne  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  nanostrukture, odnosno smjese različitih polimorfa  $\text{MnO}_2$  ovisno o primjenjenom kationu.

Chen i suradnici [284] sintetizirali su  $\alpha$  i  $\gamma$  polimorfe  $\text{MnO}_2$ , različitih morfoloških oblika čestica procesom brze precipitacije iz  $\text{Mn}^{2+}$  i  $\text{Mn}^{7+}$  prekursora u vodenoj otopini koja je sadržavala izopropanol,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ , bez dodatka površinski aktivnih tvari. Manganov(II) klorid tetrahidrat pritom je otopljen u izopropanolu, te je u zagrijanu otopinu pri 83 °C uz intenzivno miješanje dodana vodena otopina kalijeva permanganata. Analizom izdvojenog tamnog taloga koji je dobiven u seriji pokusa s različitim omjerima prekursora dobivene su igličaste nanostrukture varijabilne morfologije i kristalne strukture  $\text{MnO}_2$ . U vrlo sličnom eksperimentu, Du i suradnici [285] su u hidrotermičkoj sintezi  $\text{MnO}_2$  koristili vodenu otopinu

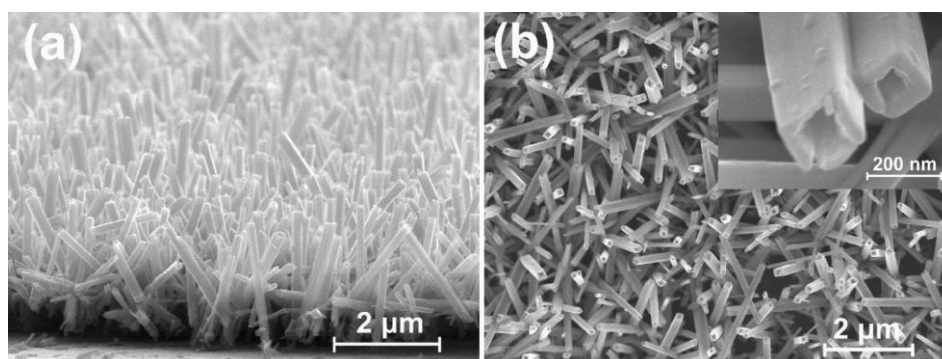
manganovog(II) klorida tetrahidrata i kalijeva permanganata uz dodatak sulfatne kiseline. Reakcija se odvijala u autoklavu pri temperaturi od 150 °C tijekom 24 sata, a rendgenska difrakcijska analiza izdvojenog crnog taloga pokazala je nastanak kristalne strukture koja odgovara tetragonalnom piroluzitu ( $\beta$ -MnO<sub>2</sub>). SEM analiza otkrila je nanožice duljine ~1  $\mu$ m i debljine ~30 nm. Ma i suradnici [286] primjenili su hidrotermičku metodu sinteze MnO<sub>2</sub> nanovrpce monodisperznog karaktera s uskim područjem parametara veličine, pri čemu je uočeno agregiranje u snopove. Reakcija se odvijala oksidacijom manganovog(III) oksida kao prekursora u vodenoj otopini natrijeva hidroksida (NaOH) u autoklavu pri temperaturi od 170 °C tijekom vremena do 12 sati do tjedan dana. Morfološke osobine nastalih MnO<sub>2</sub> produkata pokazale su karakteristike u skladu s Ostwaldovom teorijom dozrijevanja tijekom produljenog vremena sinteze. Planarna slojevita struktura mineralne forme tipa birnesita (A<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub>), pri čemu A<sub>x</sub> može biti H<sup>+</sup> ili bilo koji drugi jednovalentan kation, pokazuje posebna svojstva. Takva planarna nanostruktura u kojoj vrhovi koordinacijskih oktaedara formiraju međuravninski razmak ~7 Å, omogućuje vrlo veliku mobilnost kationa u tom međprostoru uz odlične kinetičke parametre i gotovo zanemarive strukturne promjene, što je posebno važno za elektrokemijske primjene u proizvodnji litij ionskih baterija. Pinaud i suradnici [287] sintetizirali su slojevit strukturu tipa birnesita s Na<sup>+</sup> kationima u međuravninskom prostoru, elektrodepozicijskom metodom na površini ITO stakla. Ispitivana elektronička i fotokatalitička svojstva za reakciju elektrolize vode pod utjecajem sunčeve svjetlosti, pokazala su prenisku efikasnost u tom procesu zbog previsokog elektrodnog potencijala E(H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>) pri kojem se pojavljuje fotostruja naboja za tu reakciju. Međutim, dobre elektrokemijske optičke i elektroničke karakteristike uz izmjereni energijski procijep od 2,1 eV, mogle bi biti pogodne za primjenu kao anodni materijal u tandemu s odgovarajućim katodnim materijalom za ovu reakciju.

Devaraj i Munichandraiah [288] pripremili su cijelu seriju polimorfa MnO<sub>2</sub> precipitacijskim ili hidrotermičkim metodama kako bi usporedili njihova električna kapacitivna svojstva.  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanočestice promjera ~ 50nm pripremljene su redoks reakcijom odgovarajućeg stehiometrijskog omjera manganovog(II) sulfata hidrata i kalijeva permanganata u vodenoj otopini uz stalno miješanje tijekom 6 sati nakon čega je izdvojen tamnosmeđi talog nastao precipitacijom. Za sintezu  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> nanoštapića korištena je hidrotermička metoda iz Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•H<sub>2</sub>O vodene otopine pri temperaturi od 190 °C tijekom 6 sati nakon čega su nastali nanoštapići debljine 30-50 nm. Nanoštapići  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> faze sličnih

dimenzija pripremljeni su precipitacijskom metodom iz vodene otopine manganovog(II) sulfata uz amonijev persulfat,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  kao oksidacijsko sredstvo. Reakcija se odvijala pri temperaturi od  $80\text{ }^\circ\text{C}$  tijekom 4 sata, nakon čega je izdvojen tamnosmeđi talog. Nanopločice birnesitne strukture  $\delta\text{-MnO}_2$  pripremljene su istim postupkom kao i  $\alpha\text{-MnO}_2$  uz dvostruki udio  $\text{KMnO}_4$ , pri čemu je suvišak  $\text{K}^+$  iona poslužio za stabilizaciju slojevite  $\delta\text{-MnO}_2$  faze kao interkalacijski kationi u međuravninskom prostoru. Kubična  $\lambda\text{-MnO}_2$  faza pripremljena je otpuštanjem litija iz  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinelne faze reakcijom s  $0,5\text{ mol dm}^{-3}$  klorovodične kiseline pri  $25\text{ }^\circ\text{C}$  tijekom 24 sata. Kapacitivna mjerenja pokazala su značajnu ovisnost o kristalnoj strukturi pri čemu je najviši specifični kapacitet od  $297\text{ F g}^{-1}$  pokazala  $\alpha\text{-MnO}_2$  faza, a najmanju od  $9\text{ F g}^{-1}$   $\beta\text{-MnO}_2$  faza, u silaznom nizu poredanih oksidnih faza:  $\alpha \approx \delta > \gamma > \lambda > \beta$ . Zhang i suradnici [289] su za pripremu  $\alpha/\beta\text{-MnO}_2$  nanoštapića iskoristili  $\gamma\text{-MnOOH}$  nanoštapiće kao prekursor. U hidrotermičkom postupku,  $\alpha$ -faza pripremljena je iz vodene otopine  $\gamma\text{-MnOOH}$  u koju je dodan kalijev persulfat,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  kao oksidacijsko sredstvo, pri čemu se reakcija odvijala u autoklavu pri  $150\text{ }^\circ\text{C}$  tijekom 48-72 sati, dok se za pripremu  $\beta$ -polimorfa ova reakcija odvijala pri  $170\text{ }^\circ\text{C}$  tijekom 48 sati, te se može opisati kao (2.26.)



Luo i suradnici [290] su hidrotermičkom metodom sinteze tetragonskog  $\alpha\text{-MnO}_2$  uspjeli sintetizirati pravilne nanocijevčice (slika 2.24.). Postupak sinteze proveden je iz vodene otopine  $\text{KMnO}_4$  uz dodatak koncentrirane klorovodične kiseline, pri  $140\text{ }^\circ\text{C}$  tijekom vremena od 12 sati. Za dobivanje orijentiranih nanocijevčica, na dno autoklava postavljena je monokristalna pločica silicija u (111) orijentaciji kao podloga.



**Slika 2.24.** Nanocijevčice dobivene hidrotermičkom sintezom tetragonskog  $\alpha\text{-MnO}_2$  [290].

Osim hidrotermičkih i taložnih metoda koje dominiraju u pripremi MnO<sub>2</sub> polimorfa, moguće se u i druge metode pripreme ovih oksidnih faza. Pistoia i suradnici [291] pripremili su razne polimorfe MnO<sub>2</sub>, izdvajanjem litija iz spinelnih faza LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> i Li<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uz primjenu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, varirajući uvjete pripreme: temperaturu i vrijeme reakcije, te koncentraciju H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Sui i suradnici [292] su u postupku sinteze  $\alpha$  i  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> nanostruktura koristili metodu sinteze iz taline odgovarajućih anorganskih soli. Za sintezu  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> dugačkih nanostruktura korištena je smjesa bezvodnog manganovog(II) sulfata i kalijevog nitrata pri čemu se reakcija odvijala u mufolnoj peći pri 380 °C tijekom 12 sati. U postupku pripreme  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> nanostruktura pri istim uvjetima sinteze, umjesto KNO<sub>3</sub> kao oksidacijsko sredstvo korištena je smjesa NaNO<sub>3</sub> i LiNO<sub>3</sub> uz manganov(II) sulfat. Pritom su dobivene nanožice debljine od 20 do 40 nm i duljine nekoliko mikrometara.

Primarna primjena manganova(IV) oksida odnosi se na metaluršku industriju u proizvodnji slitina željeza i mangana odnosno čelika, pri čemu se Mn<sup>4+</sup>, s obzirom na nisku temperaturu raspada, reducira u elementarni mangan u termičkoj reakciji s koksom. Druga najvažnija primjena je u proizvodnji alkalnih baterija. Temeljna reakcija u Leclanchéovom članku u kojem MnO<sub>2</sub> ima ulogu katode, a cink anode, opisana je reakcijom (2.24.). Kemijski modificirana faza holandita ( $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>) kao najadekvatnijeg polimorfa MnO<sub>2</sub>, još uvijek se koristi kao primarna katoda u suhim litij-ionskim elektrokemijskim člancima i predmet je istraživanja [293,294]. Dopiranje litijem pritom značajno podiže kapacitet i cikličku stabilnost punjenja i pražnjenja suhih elektrokemijskih članaka. Osim u elektrokemijskim izvorima energije, primjenu nalazi i kao anorganski pigment u keramikama i proizvodnji stakla, pri čemu oksidacijom kationskih primjesa spojeva željeza, kroma i drugih dolazi do izbjeljivanja odnosno obezbojenja.

**Manganov(III) oksihidroksid, MnOOH**, može se opisati kao koordinacijski spoj s kisikom i hidroksilnom skupinom u svojstvu liganda oktaedarske koordinacijske sfere Mn<sup>3+</sup> kationa. Polimorfno je karaktera kao i većina manganovih spojeva, pri čemu se u prirodi pojavljuje najčešće u formi minerala *manganita*,  $\gamma$ -MnOOH koji je ujedno i najstabilniji od tri poznata prirodna polimorfa. Preostala dva su *feitknečit*,  $\beta$ -MnOOH i *groutit*,  $\alpha$ -MnOOH. Kristalnu strukturu manganita temeljem rezultata rendgenske difrakcije odredio je Buerger [295], pri čemu su položaji vodikovih atoma i samim time utočnjavanje strukture napravljeni neutronsom difrakcijom [296]. Pokazalo se da kristalna struktura odgovara pseudo rompskoj odnosno, monoklinskoj jediničnoj ćeliji prostorne grupe  $P2_1/c$  (*tablica 2.2.*), koja je analogna

rutilnoj strukturi piroluzita ( $\beta$ - $\text{MnO}_2$ ) zamjene li se  $\text{Mn}^{4+}$  kationi s  $\text{Mn}^{3+}$  i polovica kisikovih atoma s  $\text{OH}^-$  skupinama, međutim nije i izostrukturna.

Prema svim vanjskim karakteristikama: boji, sjaju, tvrdoći i gustoći, te makroskopskim obilježjima *groutit* ( $\alpha$ - $\text{MnOOH}$ ) je gotovo identičan manganitu, osim u kristalnoj strukturi. Kristalnu strukturu *groutita* preliminarno su odredili Gruner [297], te Collin i Lipscomb [298], dok su utočnjavanje strukture na osnovi monokristalnih difrakcijskih mjerenja s Cu i Co izvorom rendgenskog zračenja proveli Glasser i Ingram [299]. Nađeno je da *groutit* kristalizira u formi rompske jedinične ćelije, prostorne grupe *Pnma*, kojoj pripada i analogna struktura *ramsdelita* (R- $\text{MnO}_2$ ). U temperaturnom području od 300 do 350 °C zagrijavanjem u zraku manganit i *groutit* oksidiraju u  $\text{Mn}^{4+}$  i transformiraju u piroluzit ( $\beta$ - $\text{MnO}_2$ ) [135,300]. Transformacija nije sasvim glatka, te je moguća pojava  $\text{Mn}_5\text{O}_8$  prijelazne međufaze. Kod *groutita* je zabilježena djelomična oksidacija u *ramsdelit* na temperaturama iznad 130 °C. Zagrijavanjem  $\text{MnOOH}$  u atmosferi kisika, temperatura transformacije u piroluzit se spušta na 200 °C. Budući da oksidacija  $\gamma$ - $\text{MnOOH}$  i  $\alpha$ - $\text{MnOOH}$  u piroluzit rezultira smanjenjem volumena jedinične ćelije za 17% odnosno 20%, morfologija nastalog piroluzita je porozna.

$\beta$ - $\text{MnOOH}$  fazu, *feitknečit*, prviput su identificirali i sintetizirali Feitknecht i Marti [301]. Za razliku od ostalih  $\text{MnOOH}$  faza pokazuje nestabilnost i često se pojavljuje kao nestehiometrijska. Na osnovi rendgenskih difrakcijskih mjerenja utvrđeno je da kristalizira u tetragonskom kristalnom sustavu (*tablica 2.2.*), međutim zbog relativno širokih i nejasnih difrakcijskih linija prostorna grupa i sama kristalna struktura nisu određene. *Feitknečit* u prirodnom obliku minerala, koji u sebi sadrži i određeni udio primjesa drugih metalnih kationa, kristalizira u trigonskoj jediničnoj ćeliji, prostorne grupe  $P\bar{3}m1$ , s parametrima  $a = 3,32 \text{ \AA}$ ;  $c = 4,71 \text{ \AA}$  uz  $Z = 1$ . Pojavljuje se u formi heksagonskih pločastih nanočestica.

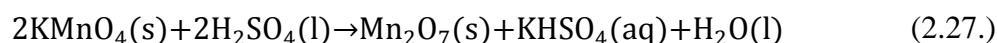
S obzirom na to da  $\text{MnOOH}$  sadrži mangan u oksidacijskom stanju +3, kristalna struktura svih polimorfa narušena je pod utjecajem jake Jahn-Tellerove distorzije oktaedarski koordiniranog  $\text{Mn}^{3+}$ . Kohler i suradnici [135] istraživali su vodikove veze i Jahn-Tellerovu distorziju u  $\alpha$ - $\text{MnOOH}$  i  $\gamma$ - $\text{MnOOH}$  fazama, te transformacije tih faza u  $\text{MnO}_2$ , rendgenskom difrakcijom kao i infracrvenom spektroskopijom.

Manganit se u mineralnoj formi najčešće pojavljuje u hidrotermičkim nalazištima kao prizmatični kristali vrlo često u kombinaciji s drugim manganovim rudama poput piroluzita, ili manganovog(II) karbonata. *Groutit* je za razliku od manganita puno rijedi u prirodi, te se nalazi najčešće zajedno s naslagama piroluzita [241].

Iako u vodenim otopinama oksidacija  $\text{Mn}^{2+}$  ide u smjeru formiranja  $\text{MnO}_2$ , odnosno  $\text{Mn}^{4+}$  [302–304], zbog nestabilnosti  $\text{Mn}^{3+}$  uočeno je da taj proces nije direktan, već se uz pogodne uvjete pH i temperature otopine formiraju polimorfi manganovog(III) hidroksida, odnosno oksihidroksida. U vodama stajačicama poput jezera koje sadrže značajne količine manganovih kationa uočena je pojava precipitacije hausmanita i feitknečita [302,304–306], koji postupno transformiraju u naslage manganita. Na formiranje ovih oksidnih i oksihidroksidnih faza također utječu i druge anionske skupine.

Giovanoli i Leuenberger [307] opisali su sintezu manganita jednostavnom precipitacijskom metodom iz otopine manganovog(II) sulfata u 30% otopini vodikova peroksida uz dodatak vodene otopine  $\text{NH}_3$ . Dobivena otopina potom je naglo zagrijanja na temperaturu od  $95\text{ }^\circ\text{C}$  na kojoj je držana uz konstanto miješanje tijekom 6 sati. Analiza izvojenog i osušenog precipitat iz nastale suspenzije pokazala je igličastu formu manganita debljine  $\sim 20\text{ nm}$  i duljine oko jednog mikrometra.

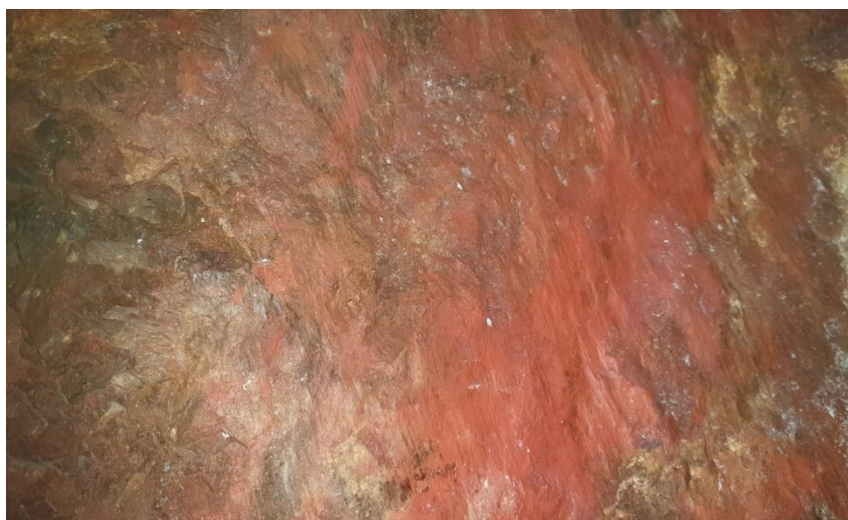
**Dimanganov(VII) oksid,  $\text{Mn}_2\text{O}_7$** , jedini je oksid prve serije prijelaznih metala u tekućem stanju pri sobnoj temperaturi. Izrazito burno reagira s zrakom, uz temperaturu raspada blizu sobne temperature, pri čemu kao produkti raspada nastaju  $\text{MnO}_2$  i kisik, te u manjoj količini ozon ( $\text{O}_3$ ), što daje karakterističan miris, dok se eksplozivno raspada pri temperaturama iznad  $55\text{ }^\circ\text{C}$  na  $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$  i  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , ili u kontaktu s organskim spojevima [308]. Također je podložan raspadu u kontaktu s vodom, te predstavlja izrazito jako oksidacijsko sredstvo. Kristali koji nastaju pri temperaturi nižoj od  $5,9\text{ }^\circ\text{C}$  (talište) su tamnozeleno boje u refleksiji, pri čemu je  $\text{Mn}^{7+}$ , tetraedarski koordiniran s atomima kisika, dok se u tekućem stanju pojavljuje također kao tamnozeleno ulje u refleksiji, odnosno tamnocrveno u prolaznoj svjetlosti. Rendgenski difraktogram na temelju kojeg je određena kristalna struktura, Simon i suradnici [134] su snimili pri temperaturi od  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  (parametri su dani u *tablici 2.2.*). Može se sintetizirati reakcijom kalijeva permaganata s koncentriranom supornom kiselinom (2.27.)



pri čemu kao nusprodukt reakcije nastaje i  $\text{MnO}_2$ .

### 2.3. Željezo, željezovi oksidi i hidroksidi

Željezo, kao i mangan pripada prvoj seriji prijelaznih metala s kojim dijeli i neke općenite značajke. Srebrno bijele je boje, izuzetno je dobrih kovnih osobina, relativno mekano, ali značajno žilavije u odnosu na elementarni mangan, što ga čini pogodnim za mehaničku obradu. U prirodi se vrlo rijetko nalazi u elementarnom stanju, osim u obliku meteorskog željeza kao slitina s niklom u mineralnoj formi: *kamacit* ili *tenit*, odnosno može biti i vulkanskog porijekla. S udjelom od 5,63% predstavlja daleko najzastupljeniji metal prve prijelazne serije u sastavu Zemljine kore, gdje ulazi u sastav mnogih minerala. S obzirom na to da vrlo lako reagira s kisikom, primarna rudna nalazišta za dobivanje željeza su oksidne ili rijede karbonatne stijene i naslage, te se za komercijalnu eksploataciju razmatraju samo one koje sadrže više od 15% masenog udjela željeza. Primarne oksidne rude su *hematit* ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), *magnetit* ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) i *limonit* ( $\text{FeOOH}$ ), te pored njih vrlo česta, *pirit* ( $\text{FeS}$ ) i karbonatna, *siderit* ( $\text{FeCO}_3$ ). Primjer rudnog izvora željeza u formi hematita dan je na *slici* 2.25. u rudniku Sveta Barbara u Rudama pokraj Samobora koji danas ima isključivo muzejsku vrijednost.



**Slika 2.25.** Prirodno nalazište hematita, rudnik Sveta Barbara, Rude, Samoborsko gorje.

Sirovo elementarno željezo se iz rudnih materijala dobiva redukcijom s koksom, ili ugljikovim monoksidom u visokim pećima, pri čemu nastaje talina željeza koja se potom ljeva u gotove metalurške proizvode ili prerađuje. Metalurška industrija bez željeza je nezamisliva, pri čemu se primarna proizvodnja odnosi na razne vrste čelika, koji se dobivaju dodavanjem primjesa. Ugljik kojeg željezo može apsorbirati do ~ 2%, ugljikovim čelicima



značajno podiže tvrdoću, pri čemu u manjem udjelu u sastav ulaze sumpor, fosfor, silicij, te mangan koji čeliku podižu žilavost, otpornost na habanje, te također daju doprinos tvrdoći. Specijalni čelici, kao i čelične legure koje u sastavu još imaju krom, vanadij, molibden, nikal i volfram, tvrđi su i otporniji na atmosferske uvjete, pri čemu antikorozivnim svojstvima značajno doprinose mangan, nikal i krom.

Elementarno željezo ima polimorfna obilježja, te je po svojim svojstvima vrlo sličan manganu (*slika 2.6.*). Pri sobnoj temperaturi stabilna je *feritna*, alfa faza željeza ( $\alpha$ -Fe) koja je ujedno feromagnetična, te kristalizira u u formi volumno centrirane kubične rešetke, prostorne grupe  $Im\bar{3}m$  s parametrima  $a = 2,8664 \text{ \AA}$  i  $Z = 2$  (ICDD kartica br. 006-0696). Alfa faza željeza postojana je sve do temperature od  $912 \text{ }^\circ\text{C}$ , pri kojoj ima fazni prijelaz u *austenitnu* gama fazu željeza ( $\gamma$ -Fe) s plošno centriranom kubičnom rešetkom, prostorne grupe  $Fm\bar{3}m$ . Međutim,  $\alpha$ -Fe ima pri temperaturi od  $770 \text{ }^\circ\text{C}$  prijelaz iz feromagnetične u paramagnetičnu fazu (Curieva temperatura prijelaza), koja nije popraćena strukturnom promjenom jedinične ćelije, tzv. prijelaz drugog reda. Nastala paramagnetična faza koja se ponaša u skladu s Curie-Weissovim zakonom u području između  $770$  i  $912 \text{ }^\circ\text{C}$  se vrlo rijetko u literaturi označava kao  $\beta$ -Fe. Budući da se radi o prijelazu drugog reda, bez strukturne promjene, postoji određeni prijelaz u znanstvenoj zajednici [309,310] radi li se doista o novoj fazi željeza. Pri  $1394 \text{ }^\circ\text{C}$ , paramagnetična  $\gamma$ -Fe faza željeza ima strukturni prijelaz iz plošno centrirane jedinične ćelije u volumno centriranu  $\delta$ -Fe fazu, prostorne grupe  $Im\bar{3}m$  koja je izostrukturalna s  $\alpha$ -Fe fazom.  $\delta$ -Fe faza pritom pokazuje paramagnetsko uređenje kao i  $\beta$ -Fe faza [311]. Laughlin [310] je pokazao kako recipročna vrijednost magnetske susceptibilnosti željeza u visokotemperaturnom području ukazuje na to da su paramagnetične  $\beta$ -Fe i  $\delta$ -Fe faze zapravo ista faza, diskontinuirana pojavom  $\gamma$ -Fe. Niskotemperaturna mjerenja magnetske susceptibilnosti [312,313] pokazala su pak da kaljenjem stabilizirana  $\gamma$ -Fe faza ima prijelaz u antiferomagnetičnu fazu pri  $\sim 40 \text{ K}$  (Néelova temperatura), koja značajno ovisi o veličini kristala te faze [311].

Visokotlačna mjerenja u dijamantnoj visokotlačnoj ćeliji (DAC) ukazala su na strukturni fazni prijelaz  $\alpha$ -Fe faze pri sobnoj temperaturi i tlaku od  $13 \pm 7 \text{ GPa}$  u novu  $\varepsilon$ -Fe fazu, heksagonske jedinične ćelije, prostorne grupe  $P6_3/mmc$  [314]. Relativno široko područje ovog prijelaza pri sobnoj temperaturi posljedica je nedostatka temperaturne stabilizacije eksperimentalnog postava. Pri višim temperaturama i tlakovima uočen je također izravan prijelaz iz  $\gamma$ -Fe u  $\varepsilon$ -Fe fazu, pri čemu željezo pokazuje i neke druge moguće fazne prijelaze,

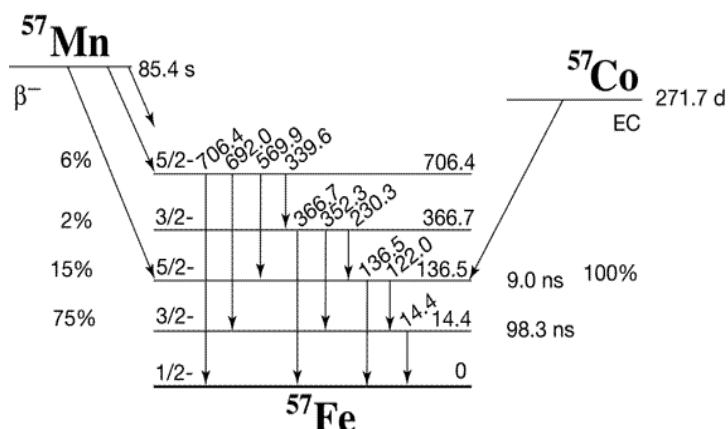
koji nisu sasvim do kraja razjašnjeni [315–319]. Talište željeza pri nominalnom atmosferskom tlaku nalazi se pri 1538 °C, dok je vrelište pri 2862 °C.

Kad je u pitanju izotopna struktura željeza, za razliku od mangana, željezo posjeduje 4 stabilna i 24 dosad poznata aktivna izotopa u rasponu od  $^{45}\text{Fe}$  do  $^{72}\text{Fe}$  s različitim vremenima poluraspada. Parametri važnijih izotopa željeza dani su u *tablici 2.3*.

**Tablica 2.3.** Važniji izotopi željeza i njihovi ključni parametri [320].

Izotop	Vrijeme poluraspada	Prirodna zastup. %	Spinsko stanje jezgre	Reakcija raspada	Produkt raspada
$^{52}\text{Fe}$	8,275 h	-	+0	$\beta^+$	$^{52}\text{Mn}$
$^{53}\text{Fe}$	8,51 m	-	-7/2	$\beta^+$	$^{53}\text{Mn}$
$^{54}\text{Fe}$	stabilan	5,85	+0	-	-
$^{55}\text{Fe}$	2,737 g	-	-3/2	EC	$^{55}\text{Mn}$
$^{56}\text{Fe}$	stabilan	91,75	+0	-	-
$^{57}\text{Fe}$	stabilan	2,12	-1/2	-	-
$^{58}\text{Fe}$	stabilan	0,28	+0	-	-
$^{59}\text{Fe}$	44,496 d	-	-3/2	$\beta^-$	$^{59}\text{Co}$
$^{60}\text{Fe}$	$2,6 \cdot 10^6$ g	-	+0	$\beta^-$	$^{60}\text{Co}$
$^{61}\text{Fe}$	5,98 m	-	-3/2	$\beta^-$	$^{61}\text{Co}$

Izotop  $^{54}\text{Fe}$  je prema svim dosadašnjim mjerenjima stabilan, međutim, teorijska predviđanja ukazuju na to da bi s poluvremenom raspada od  $4,4 \cdot 10^{20}$  godina uz reakciju dvostrukog elektronskog zahvata mogao preći u  $^{54}\text{Cr}$ . Dugoživući  $^{55}\text{Fe}$  važan je izvor rendgenskog zračenja  $K_{\alpha 1,2}$  linije s energijom od  $\sim 5,88$  keV koje nastaje zbog rekombinacije u elektronskom omotaču, pri čemu elektronskim zahvatom prelazi u  $^{55}\text{Mn}$ . Kao izvor se koristi u konstrukciji posebnih analitičkih instrumenata poput rendgenskih difraktometara ili XRF spektrometara za terenska istraživanja, gdje klasični izvori rendgenskog zračenja nisu primjenjivi. Stabilan izotop  $^{56}\text{Fe}$ , je izotop s najnižom masom po nukleonu od 930,412 MeV/c<sup>2</sup>. Iako je izotop s najvećom energijom vezanja jediničnog nukleona  $^{62}\text{Ni}$ , a  $^{56}\text{Fe}$  odmah do njega, u lančanom procesu nukleosinteze gorivnih ciklusa zvijezda,  $^{56}\text{Fe}$  je preferirani krajnji produkt te reakcije, te zbog toga znatno rasprostranjeniji u svemiru u odnosu na  $^{62}\text{Ni}$ . Svakako jedan od najvažnijih stabilnih izotopa željeza je  $^{57}\text{Fe}$  koji jedini ima osnovno spinsko stanje jezgre različito od nule, koje je polucijelobrojno, zbog čega je važan u Mössbauerovoj spektroskopiji, te za pogodne radionuklidne izvore koji reakcijom raspada produciraju  $^{57}\text{Fe}$  izotop u pobuđenim stanjima jezgre.  $^{57}\text{Mn}$  o kojem je već bilo riječi i  $^{57}\text{Co}$  su dva aktivna izotopna izvora koja se koriste u Mössbauerovoj spektroskopiji, a shema njihovih raspada i struktura pobuđenih stanja  $^{57}\text{Fe}$  jezgre dana je na *slici 2.26*.



**Slika 2.26.** Shema raspada izotopnih izvora i struktura pobuđenih nuklearnih spinskih stanja u  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauerovoj spektroskopiji [321].

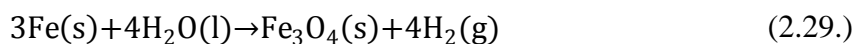
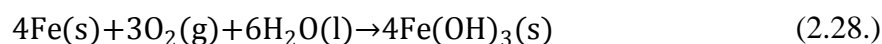
Primarna emisijska spektralna linija koja se pritom koristi je 14,4 keV prijelaz iz pobuđenog nuklearnog spinskog stanja  $-3/2$  u osnovno stanje  $-1/2$ . Detalji o Mössbauerovoj spektroskopiji s posebnim osvrtom na  $^{57}\text{Fe}$  dani su u *odjeljku* 3.4. Drugi važan dugoživi izotop je  $^{60}\text{Fe}$  čiji tragovi s obzirom na poluvrijeme raspada govore o tome što se događalo u okolini našeg Sunčevog sustava u ne tako davnoj kozmičkoj prošlosti, budući da ovaj izotop nastaje raspadom  $^{60}\text{Ni}$  nastalog na kraju gorivnog ciklusa – u eksploziji masivne supernove zvijezde.

Elektronska konfiguracija elementarnog željeza je  $[\text{Ar}]3d^64s^2$ , što ga čini kemijski reaktivnim u širokom spektru mogućih oksidacijskih stanja s rasponom od  $-2$  do  $+7$ . Tri su pritom najčešća i najstabilnija  $+2$ ,  $+3$  i  $+6$  u kojima željezo tvori veliki broj raznih spojeva i kompleksa. Parametri željezovih kationa relevantni za stabilnost kristalnih struktura i koordinacijskih kompleksa koje tvori dani su u *tablici* 2.4.

**Tablica 2.4.** Parametri željezovih kationa, energija ionizacije  $E_i$  [322], efektivni polumjer  $R_{eff}$  [109] i kristalni polumjer  $R_{ic}$  [109]; ns – niskospinski spojevi, vs – visokospinski spojevi.

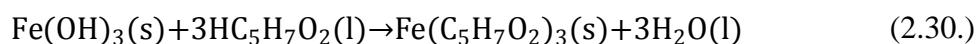
Ion. stanje	$E_i / \text{eV}$	$R_{eff} / \text{pm}$	$R_{ic} / \text{pm}$
Fe	0	-	-
$\text{Fe}^+$	7,87	-	-
$\text{Fe}^{2+}$	16,183	61 (ns)	75 (ns)
		78 (vs)	92 (vs)
$\text{Fe}^{3+}$	30,652	55 (ns)	69 (ns)
		64,5 (vs)	78,5 (vs)
$\text{Fe}^{4+}$	54,8	58,5(ns)	72,5(ns)
$\text{Fe}^{6+}$	99,1	25(ns)	39(ns)

U reakciji s koncentriranim kiselinama koje nastoje željezo oksidirati, nastaje pasivni površinski sloj koji štiti od daljnjeg otapanja željeza. Međutim, reakcija s vodom je pomalo neobična. Na zraku, kao i u vodi kada je istovremeno izloženo kisiku i vlazi, željezo reagira stvaranjem površinskog sloja oksidne prevlake (rđa), smeđe do crne boje koji je podložan hidratizaciji. Otvorene je ljuskaste strukture i ne djeluje zaštitno, što dovodi do dubinske korozije i daljnje strukturne razgradnje elementarnog željeza oksidacijom. Jedan od predloženih modela reakcije je nastanak željezovog(III) hidroksida prema (2.28.) koji može hidratizirati s varijabilnim brojem molekula vode. Pri povišenoj temperaturi u reakciji s vodom formira nestehiometrijski željezov(II,III) oksid (magnetit) uz razvijanje vodika (2.29.).

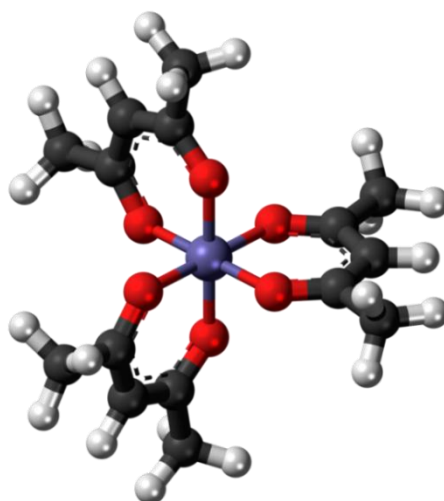


U praškastoj formi, željezo je topljivo u razrijeđenim kiselinama pri čemu tvori odgovarajuće soli ili komplekse. Željezo pritom može biti oktaedarski ili tetraedarski koordinirano, visoko ili niskospinsko, što ovisi o karakteru liganda u poliedarskim koordinacijskim jedinicama. U reakciji s drugim metalima tvori mnoštvo legura, međutim ne u širokom rasponu omjera. Osim kao strukturni element, željezo je i vrlo važan biogeni element. Kod složenijih staničnih organizama ima iznimno važnu respiratornu ulogu kao aktivni dio hemoglobina, te se pojavljuje i u sastavu mioglobina i drugim staničnim heminima, ali i drugim proteinima poput feritina, laktoferina ili transferina. Također je važan i kod biljaka jer se pojavljuje kao sastavni dio kloroplasta.

Od važnijih kompleksa valja izdvojiti **željezov(III) acetilacetonat, Fe(acac)<sub>3</sub>** koji je korišten u eksperimentima u okviru ovog doktorskog rada. Radi se o oktaedarski koordiniranom kompleksu željeza(III) s relativno niskim talištem pri 181 °C, koji se prije same točke vrelišta raspada. Dobiva se reakcijom svježe pripremljenog željezovog(III) hidroksida s acetilacetonom (2.30.) pri čemu nastaju crveni kristali koji su topljivi u nepolarnim organskim otapalima.



Acetilacetonatni ligand veže se bidentantno na metalni centar čime nastaje kompleks spiralne strukture, koji kristalizira u formi trimera u kojem su sve Fe-O veze ekvivalentne s duljinom  $\sim 2$  Å. Oktaedarski kompleks (slika 2.27.) je ujedno paramagnetičnog karaktera, visokospinski s metalnim centrom koji ima 5 nesparenih elektrona s ukupnim magnetskim momentom od  $5,90 \mu_B$ . Kristalna struktura još uvijek je predmet debata u kristalografskoj zajednici pri čemu postoje indicacije da se radi o polimorfom kompleksu [323] u kojem je oktaedar željeza(III) blago narušen iako nije podložan Jahn-Tellerovoj deformaciji. Kabak i suradnici [324] utočnjavanjem su utvrdili rompsku jediničnu ćeliju prostorne grupe  $P2_12_12_1$  s parametrima  $a = 13,585$  Å;  $b = 15,458$  Å;  $c = 16,563$  Å i  $Z = 4$ , dok Stabnikov i suradnici [325] sugeriraju  $Pbca$  prostornu grupu s parametrima  $a = 15,4524$  Å;  $b = 13,5876$  Å;  $c = 16,5729$  Å i  $Z = 8$ , na temelju ranijih razmatranja kristalne strukture Iball i Morgan [326].



**Slika 2.27.** Molekulska struktura željezovog(III) acetilacetonata [323].

Baker i suradnici [323] su opisali kristalnu strukturu željezovog(III) acetilacetonata s monoklinskom jediničnom ćelijom, prostorne grupe  $P2_1/n$ , kao novi polimorf s parametrima  $a = 8,011$  Å;  $b = 13,092$  Å;  $c = 15,808$  Å;  $\beta = 90,108^\circ$  i  $Z = 4$ .

Budući da je spektar oksidacijskih stanja željeza nešto uži u odnosu na mangan, poznati željezovi oksidi i hidroksidi baziraju se na dva najstabilnija stanja +2 i +3, te je njihova brojnost ponešto skromnija. Razlikujemo tri primarne vrste željezovih oksida; željezov(II) oksid, željezov(II,III) oksid mješovitih oksidnih stanja, te željezov(III) oksid. Metastabilni željezovi oksidi koji nastaju faznim transformacijama osnovnih oksidnih vrsta pod visokim tlakom zasebna su kategorija. U Zemljinoj kori upravo razni mineralni oblici

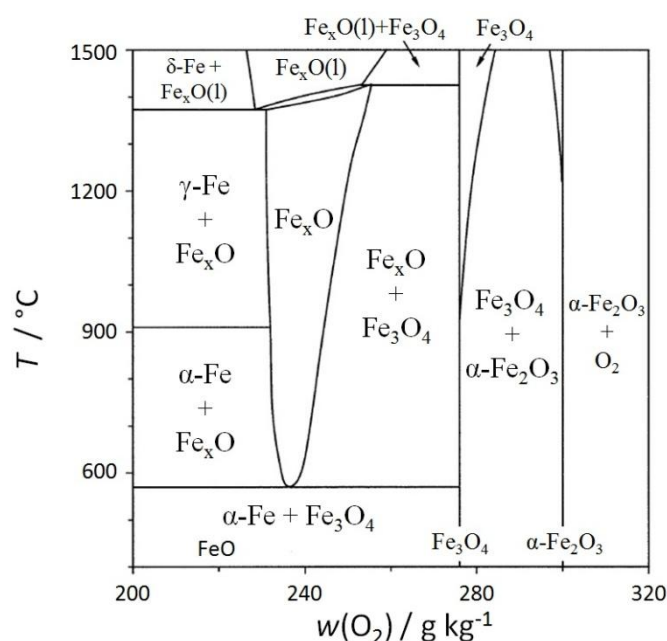
željezovih oksida i hidroksida predstavljaju najčešći oblik željeza u prirodi, pri čemu su hidroksidi primarne mineralne forme. Osim prirodnih oblika, željezovi oksidi i hidroksidi mogu se sintetizirati brojnim metodama sinteze pri čemu je moguće kontrolirati njihova glavna svojstva: veličinu čestica, morfologiju, strukturne osobine, fazni sastav kao i magnetska svojstva [20] koja određuju njihovu funkciju i namjenu. Njihov pregled s obzirom na strukturne parametre dan je u *tablici 2.5*.

**Tablica 2.5.** Parametri kristalnih struktura željezovih oksida, hidroksida i oksihidroksida

Oksidna faza, naziv	Kristalog. sustav, prostorna grupa	Parametri jedinične ćelije	Z	ICDD / izvor
FeO vistit	kubični, $Fm\bar{3}m$	$a = b = c = 4,309 \text{ \AA};$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4	01-077-2355
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> hematit	rompski, $R\bar{3}c$	$a = 5,0356 \text{ \AA}; b = 13,7489 \text{ \AA};$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	6	033-0664
$\beta$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> željezov(III) oksid	kubični, $Ia\bar{3}$	$a = b = c = 9,404 \text{ \AA};$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	16	[327,328] 039-0238
$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> maghemit	kubični, $P4_132$	$a = b = c = 8,3515 \text{ \AA};$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	10,7	039-1346
$\epsilon$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> željezov(III) oksid	rompski, $Pna2_1$	$a = 5,095 \text{ \AA}; b = 8,789 \text{ \AA};$ $c = 9,437 \text{ \AA}; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	8	052-1449
$\zeta$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> željezov(III) oksid	monoklinski, $I2/a$	$a = 9,863 \text{ \AA}; b = 10,00 \text{ \AA};$ $c = 8,949 \text{ \AA}; \alpha = \gamma = 90^\circ;$ $\beta = 101,10^\circ$	16	[329]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> magnetit	kubični, $Fd\bar{3}m$	$a = b = c = 8,396 \text{ \AA};$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	8	019-0629
$\alpha$ -FeOOH getit	rompski, $Pnma$	$a = 4,608 \text{ \AA}; b = 9,956 \text{ \AA};$ $c = 3,022 \text{ \AA}; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a = 10,600 \text{ \AA}; b = 3,034 \text{ \AA};$ $c = 10,513 \text{ \AA}; \alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta = 90,24^\circ$	4	029-0713
$\beta$ -FeOOH akaganeit	monoklinski, $I2/m$	$a = 12,520 \text{ \AA}; b = 3,873 \text{ \AA};$ $c = 3,071 \text{ \AA}; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4	044-1415
$\delta$ -FeOOH feroksihit	heksagonski, $P\bar{3}m1$	$a = 2,950 \text{ \AA}; c = 4,560 \text{ \AA};$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ i $\gamma = 120^\circ$	2	01-077-0247
Fe(OH) <sub>2</sub> željezov(II) hidroksid	heksagonski, $P\bar{3}m1$	$a = 3,258 \text{ \AA}; c = 4,605 \text{ \AA};$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ i $\gamma = 120^\circ$	1	013-0089
Fe(OH) <sub>3</sub> bernalit	rompski, $Immm$	$a = 7,5675 \text{ \AA}; b = 7,5683 \text{ \AA};$ $c = 7,5714 \text{ \AA}; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	8	046-1436

**Željezov(II) oksid, FeO**, je izostrukturan s manganovim(II) oksidom s kojim dijeli istu prostornu grupu,  $Fm\bar{3}m$ , kubične jedinične ćelije (*tablica 2.5.*), karakteristične za NaCl. Jedinična ćelija je manjeg volumena u odnosu na MnO, međutim pojavljuje se u izrazito nestehiometrijskoj formi zbog čega nominalni parametri te ćelije značajno variraju. U prirodi

se javlja kao sivo bijeli zrnati oksidni sloj s nijansama žute do smeđe boje, kao rezultat varijabilne stehiometrije  $\text{Fe}_x\text{O}$  pri čemu  $x$  varira u rasponu od 0,83 do 0,95, dok je u vrlo tankim slojevima gotovo proziran. Mineralni naziv, **vistit**, dobio je prema Fritzu Wüstu, njemačkom metalurgu i osnivaču Kaiser Wilhelm Instituta za istraživanje željeza [331]. U prirodi je relativno slabo rasprostranjen zbog svoje nestabilnosti, te po nekim procjenama zauzima oko 8% množinskog udjela u odnosu na ostale željezove okside u Zemljinoj kori. Budući da željezo preferira oksidacijsko stanje +3, pri nominalnim atmosferskim uvjetima, na zraku, vistit relativno lako oksidira ako je u praškastom obliku, dok je u formi vrlo sitnih čestica sklon samozapaljenju u vrlo burnom procesu oksidacije. Bruce i Hancock [332] utvrdili su gornju granicu nestabilnosti stehiometrijskog vistita pri temperaturi od 570 °C, iznad koje je vrlo stabilan nestehiometrijski  $\text{Fe}_{0,95}\text{O}$ , dok je  $\text{Fe}_x\text{O}$  u temperaturnom području između 300 i 570 °C izrazito nestabilan, osobito u vakuumu, gdje disproporcionira na elementarno željezo i magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) [333]. Hazen i Jeanloz [334] revijalnim pregledom opisali su neobična strukturalna svojstva  $\text{FeO}$ , te utvrdili da idealni stehiometrijski sastav nije moguće postići pri tlakovima nižim od 10 GPa [335,336]. Odstupanje od idealnog stehiometrijskog sastava pritom je posljedica oktaedarskih šupljina, te tetraedarski koordiniranih  $\text{Fe}^{3+}$  intersticijskih defekata, koji se manifestiraju u obliku varijabilnih intenziteta i položaja karakterističnih rendgenskih difrakcijskih linija.

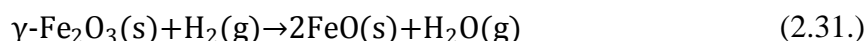


**Slika 2.28.** Fazni dijagram željeza i kisika s obzirom na temperaturu i udio kisika [337]

Battle i Cheetham [338] su neutronskim difrakcijskim mjerenjima pokazali da je omjer oktaedarskih šupljina i tetraedarskih intersticijskih položaja pri sobnoj temperaturi blizu vrijednosti 3. Analizirajući mjerenja  $\text{Fe}_x\text{O}$  neutronsom difrakcijom, Gavarr i suradnici [339] su zaključili da parametar  $x$ , značajno ovisi o uređenju šupljina i tetraedarski koordiniranih intersticijskih položaja. Temeljem predloženog modela, eksperimentalno je potvrđeno 16 različitih kombinacija uređenih položaja šupljina u odnosu na intersticijske defekte željeza(III) u kristalnoj strukturi  $\text{Fe}_x\text{O}$ , uz varijaciju parametra  $x$  u već spomenutom rasponu. McCammon i Liu [340] su istražujući utjecaj tlaka i temperature na stehiometriju  $\text{Fe}_x\text{O}$  uočili gotovo linearni rast parametra  $x$  prema stehiometrijskom  $\text{FeO}$  u području do 10 GPa, kao posljedica manjeg parcijalnog molarnog volumena  $\text{FeO}$  u  $\text{Fe}_x\text{O}$  u odnosu na parcijalni molarni volumen željeza. Međutim, iznad 10 GPa uočen je negativan utjecaj tlaka na stehiometriju  $\text{Fe}_x\text{O}$ , što se može pojasniti promjenom uređenja šupljina i intersticijskih defekata koje su opisali Gavarr i suradnici. Bogdandy i Engell [337] su temeljem dostupnih termodinamičkih podataka o stabilnosti primarnih oksidnih faza željeza sastavili fazni dijagram (*slika 2.28.*) za temperaturno područje iznad 200 °C iz kojeg je jasno vidljivo pri kojim sadržajima kisika se pojavljuje  $\text{Fe}_x\text{O}$  kao samostalna komponenta ili kao smjesa s drugim željezovim oksidima.

Pri sobnoj temperaturi željezov(II) oksid je paramagnetičnog karaktera, dok se prijelaz u antiferomagnetsko uređenje odvija pri temperaturi ~196 K (Néelova temperatura), pri čemu stehiometrija značajno utječe na pojavu i temperaturu ovog prijelaza. Ovaj prijelaz prvog reda popraćen je i promjenom jedinične ćelije iz kubične u romboedarsku. Stølen i suradnici [341,342] su uočili vrlo oštar maksimum u mjerenjima niskotemperaturnog molarnog toplinskog kapaciteta kod uzoraka blizu stehiometrijskog  $\text{FeO}$ , dok uzorci s narušenijom stehiometrijom nisu pokazivali ovu promjenu. Talište stehiometrijski najstabilnije forme  $\text{Fe}_x\text{O}$  nalazi se pri 1650 K.

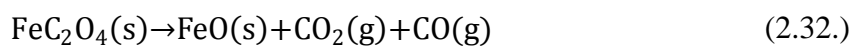
Željezov(II) oksid može se pripraviti opreznom redukcijom željezovog(III) oksida – maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) u atmosferi vodika pri temperaturama ispod 300 °C u reakciji koja se odvija prema (2.31.).



Druga metoda pripreme željezovog(II) oksida je termički raspad željezovog(II) oksalata (2.32.) koji se odvija u vakuumu pri 850 °C. Međutim, prateći ranu fazu termičkog raspada



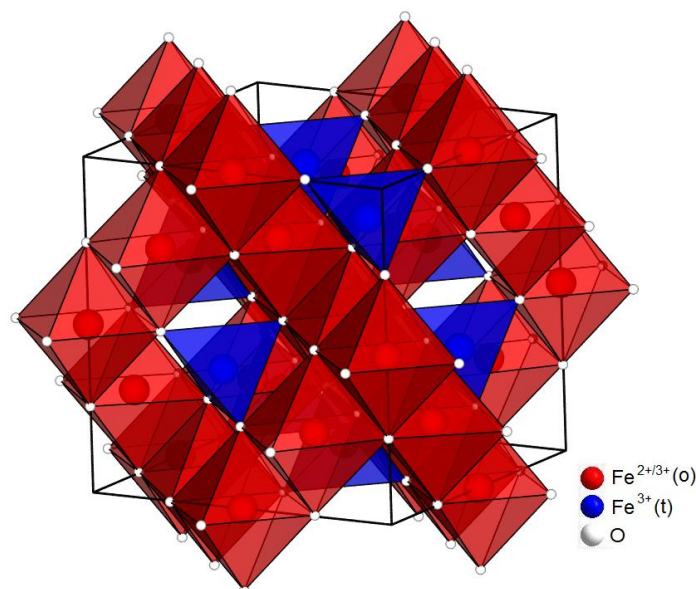
željezovog(II) oksalata dihidrata pri temperaturi od 350 °C u atmosferskim uvjetima, Smrčka i suradnici [343] su došli do zaključka da željezo(II) u potpunosti oksidira u željezo(III), rezultirajući podjednako nastankom hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) i maghemita ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), zbog čega je nužno strogo kontrolirati uvjete okoline u kojoj se odvija sinteza željezovog(II) oksida.



Yin i suradnici [331] sintetizirali su nestehiometrijski željezov(II) oksid termičkim raspadom željezovog(II) acetata u prisutnosti oleinske kiseline kao površinski aktivne tvari pri temperaturi od 250 °C. Nastale nanočestice pokazale su vrlo usku raspodjelu veličina monodisperznog karaktera s maksimumom u rasponu između 10 i 18 nm. Gheisari i suradnici [344] su također pripremili nestehiometrijski vistic mehanokemijskom metodom visokoenergijskog mljevenja smjese čestica hematita i elementarnog željeza redukcijско/oksidacijskim postupkom. Pritom su dobivene polikristalne čestice vistica s prosječnom veličinom kristalnih domena ~13 nm. Stehiometrijski uređenu FeO fazu željezovog(II) oksida pripremili su Shi i suradnici [345] grijanjem nestehiometrijskog Fe<sub>0,95</sub>O s elementarnim željezom pri 770 °C i tlaku od 3,6 MPa. Relativno složenim procesom sinteze dobiveni željezov(III) okso-trifluoroacetat kao prekursor, Guntlin i suradnici [346] iskoristili su za koloidnu metodu pripreme nestehiometrijskih nanočestica vistica pri 260 °C. Dobivene polikristalne nanočestice vistica Fe<sub>x</sub>O ( $x \approx 0,94$ ), prosječne veličine oko 60 nm, neobično grube površinske strukture s vidljivom poroznošću pokazivale su tipični antiferomagnetski prijelaz pri ~200 K, međutim krivulje magnetizacije ispod te temperature pokazivale su značajno drugačija svojstva u odnosu na nanočestice vistica dobivene drugim postupcima.

**Željezov(II,III) oksid, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (magnetit)**, kristalizira u formi kubične jedinične ćelije, prostorne grupe  $Fd\bar{3}m$  (tablica 2.5.) i jedini je primjer stabilnog željezovog oksida mješovitih oksidnih stanja pri sobnoj temperaturi i atmosferskim uvjetima. Jedinična ćelija pritom sadrži ukupno 24 iona željeza raspoređenih u tetraedarski(A) i oktaedarski(B) koordinirane položaje s relativnim omjerom 1:2 (slika 2.29.), te 32 iona kisika kojima su željezovi kationi koordinirani. Budući da 8 Fe<sup>2+</sup> kationa zauzima isključivo oktaedarske položaje, a preostalih 16 Fe<sup>3+</sup> kationa dijele podjednako preostale oktaedarske i tetraedarske položaje, jedinična ćelija opisuje se kao *tip inverznog spinela*. Strukturna formula magnetita može se opisati kao

$(\text{Fe}^{3+})_A(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})_B\text{O}_4$ . U prirodi je široko rasprostranjen u obliku zrnatih granulata ili magnetskog pijeska, pri čemu sitne čestice imaju formu oktaedarskih (biprizmatičnih) kristala tamne (crne) boje. Kao mineral nalazi se u sastavu magmatskih i metamorfnih stijena, a zbog svoje crne boje najčešće nalazi primjenu kao crni pigment. Talište čistog magnetita nalazi se pri 1870 K, i neznatno je viša od tališta vinita, dok se vrelište nalazi pri 2896 K. Magnetit je pri sobnoj temperaturi izrazito ferimagnetskog karaktera, te se manifestira kao vrlo jak permanentni magnet. *Curieva točka prijelaza* u paramagnetsko stanje, kad gubi svoja permanentna magnetska svojstva, nalazi se pri 858 K. Hlađenjem, pri temperaturi od 125 K pokazuje anomaliju magnetskih svojstava popraćenu strukturnom promjenom iz kubične u monoklinsku jediničnu ćeliju. Ova fazna promjena prvog reda – *Verweyev prijelaz* [347,348] popraćena je i promjenom električnih svojstava, pri čemu ispod te temperature magnetit postaje električni izolator, značajnim padom električne vodljivosti. Fazna promjena se ujedno odražava i na molarni toplinski kapacitet u kojem se uočava diskontinuitet. Pokazalo se da je temperaturna točka Verweyeva prijelaza vrlo osjetljiva na stehiometrijski odnos željeza i kisika u magnetitu [349], pri čemu supstitucija željeza s drugim kationima već s vrlo malim udjelom, može spustiti temperaturnu točku prijelaza, ili je u potpunosti spriječiti. Sličan utjecaj na Verweyev prijelaz ima i postupni proces oksidacije magnetita u željezov(III) oksid [350].



**Slika 2.29.** Kristalna struktura  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $Fd\bar{3}m$ ) crveni poliedri predstavljaju oktaedarski koordinirane katione ( $\text{FeO}_6$ ), a plavi – tetraedarski koordinirane katione ( $\text{FeO}_4$ ), ICDD kartica br. 019-0629.

Visokotlačna mjerenja točke Verweyevog prijelaza [351] pokazala su linearno smanjenje temperature prijelaza s porastom tlaka uz koeficijent od  $-5$  K/GPa u području mjerenja do 10 GPa. Budući da se iznad temperature Verweyevog prijelaza odvija brzi lokalni elektronski prijelaz između oktaedarski koordiniranih susjednih iona željeza [352], strukturna formula magnetita često se bilježi i u formi  $(\text{Fe}^{3+})_A(\text{Fe}^{2,5+})_B\text{O}_4$ . Dva različita koordinacijska položaja željezovih iona u Mössbauerovoj spektroskopiji manifestiraju se kao dva karakteristična seksteta spektralnih linija, međusobno pomaknuta, dok njihovi parametri upućuju na oksidacijsko i koordinacijsko stanje željezovih kationa. Lokalni elektronski prijelazi između oktaedarskih  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$ , koji se prema nekim modelima [353–355] odvijaju brzinom do  $\sim 10^9$  prijelaza/s u formi elektronskih parova s relaksacijskim vremenom  $\tau \approx 1,1$  ns [356], smatraju se primarnim razlogom relativno dobre električne vodljivosti (do  $\sim 10^4$  S/m) u odnosu na polimorfe željezovog(III) oksida koji su poluvodičkog karaktera [357].

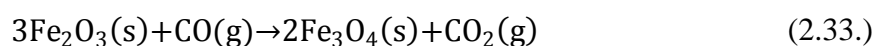
Iako je vrlo taman, izmjeren indeks loma od 2,42 u vidljivom području jednak je indeksu loma dijamanta. Magnetit se poput vitita pojavljuje vrlo često u nestehiometrijskoj formi, pri čemu se šupljine u strukturi nalaze na oktaedarskim položajima,  $(\text{Fe}^{3+})_A(\text{Fe}_{2(1-3x)}^{2,5+}\text{Fe}_{3x}^{3+}\square_x)_B\text{O}_4$ , kao posljedica oksidacije  $\text{Fe}^{2+}$  u  $\text{Fe}^{3+}$  [352].

Osim u formi geoloških nalazišta, sitni kristalici magnetita se u prirodi nalaze kao sastavni dio bioloških organizama, gdje imaju vrlo važnu ulogu kod magnetoreceptorskih osjetila [358]. Kod magnetotaktičkih bakterija (MTB) linijski poredane nanočestice magnetita nastale procesom biomineralizacije [359] omogućuju orijentaciju bakterija u smjeru vanjskog magnetskog polja, poput igle kompasa. Magnetoreceptorska osjetila daju dvije vrste informacija o geomagnetskom polju: orijentaciju i intenzitet polja pomoću kojih je moguća navigacija i orijentacija u prostoru, primjerice kod sezonskih ptica selica [360]. Industrijska primjena magnetita zahtijeva čestice specifične morfologije i veličine čime se fino ugađaju neka druga ključna svojstva, poput susceptibilnosti i specifične površine. Kemijskim i fizičkim metodama, magnetit je moguće pripremiti u obliku različitih nano morfoloških oblika poput nanočestica, nanoštapića, nanožica, punih ili šupljih sfernih čestica, nanoprstenova, nanocijevčica, piramidalnih struktura, oktaedara i drugih ponavljajućih motiva. Primjerice, Bakare i suradnici [361] su sitne nanočestice magnetita (5 – 10 nm) pripremili mikrovalno-hidrotermičkim postupkom u alkalnim uvjetima pri 190 °C koristeći pritom  $\text{FeSO}_4$  i NaOH kao polazne kemikalije. Čisti magnetit nastajao je samo u slučajevima visokog pH ( $\sim 10$ ) s množinskim omjerom  $n(\text{FeSO}_4/\text{NaOH}) \approx 0,133$ , uz značajno bolje prinose

i brže odvijanje reakcije u odnosu na klasičnu hidrotermičku metodu sinteze. Redukcijske uvjete pri visokom pH za željezove(III) soli, pri kojima nastaje magnetit eksperimentalno su utvrdili Andrade i suradnici [362]. Željezovi oksidi pritom su sintetizirani taložnom metodom iz vodene otopine  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  pri čemu je klorovodična kiselina (HCl) dodavana kao regulator pH. Taložna reakcija odvijala se u uvjetima inertne atmosfere dušika, a utvrđeno je da čisti magnetit nastaje u otopini s pH vrijednosti u rasponu između 9,7 do 10,6, dok je kod nižih vrijednosti pH uočena smjesa magnetita s drugim oksidnim fazama željeza poput hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) i getita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ). Ma i suradnici [363] sintetizirali su vrlo tanke pločice magnetita hidrotermičkom metodom iz smjese vodenih otopina  $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  i NaOH kroz koje je najprije propušan plinoviti dušik. U vodenu otopinu NaOH dodan je etilen glikol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ) za koji se pokazalo da je imao ključnu ulogu u definiranju debljine nastalih pločica. Watcharenwong i suradnici [364] također su upotrijebili hidrotermičku metodu sinteze čestica magnetita, koristeći željezov(III) acetylacetonat ( $\text{Fe}(\text{acac})_3$ ), poliakrilnu kiselinu (PAA) i etilen-glikol. Nakon 16 sati hidrotermičkog procesa dozrijevanja pri  $200\text{ }^\circ\text{C}$  u teflonskom autoklavu, dobivene su sferične nanočestice magnetita s rasponom veličina od 60 do 250 nm i relativno grubom površinskom strukturom. Opsežan pregled sinteze različitih morfoloških oblika magnetita opisali su Yang i suradnici [365], uz poseban naglasak na njihova mikrostrukturalna svojstva i moguće područje primjene.

Gotić i suradnici [366] istraživali su utjecaj oksidacijsko/redukcijske atmosfere na stehiometriju i fazne transformacije komercijalno dostupnog nestehiometrijskog magnetita,  $\text{Fe}_{2,93}\text{O}_4$ . Pritom su utvrdili da uz strujanje plinovitog kisika, već pri  $300\text{ }^\circ\text{C}$  tijekom vremena od 30 minuta u potpunosti oksidira magnetitna faza formirajući željezov(III) oksid – maghemit ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), koji povišenjem temperature postupno prelazi u hematit ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). U redukcijskoj atmosferi vodika, male primjese hematitne faze postupno iščezavaju povišenjem temperature, te je utvrđeno da pri  $375\text{ }^\circ\text{C}$ , nastaje čista stehiometrijska faza magnetita,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Fazni odnos i sastav željezovih oksida pritom je određen Mössbauerovom spektroskopijom. McCarthy i suradnici [367] pobliže su analizirali proces oksidacije monokristalnih ploha  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  koristeći *in situ* XPS i XAS rendgensku spektroskopiju, te mikroskopiju atomskih sila (AFM) i niskoenergijsku elektronsku mikroskopiju (LEEM). Oksidacijom (100) kristalne plohe  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  pri sniženom tlaku od 30 Pa u atmosferi argona uz parcijalni tlak kisika od 0,3 Pa pri temperaturi od 400 i 600  $^\circ\text{C}$  uočena je direktna transformacija u  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  bez drugih intermedijalnih kristalnih faza željezovog(III) oksida

poput  $\beta$ -,  $\gamma$ - ili  $\varepsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Proces oksidacije opisan je kao topotaktički, pri čemu (111) kristalne plohe postaju (0001) plohe heksagonske jedinične ćelije  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , a sam proces se odvija značajno brže na (100) plohama  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  u odnosu na (111). U cikličkom procesu oksidacije/redukcije  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  u  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  u temperaturnom rasponu između 750 i 900 °C, Monazam i suradnici [368] su uočili dvije različite faze reakcijskog procesa oksidacije opisane kinetičkim modelom. U prvoj fazi koja se odvija vrlo brzo dominiraju nukleacija i rast  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  uz relativno nisku energiju aktivacije od  $4,21 \pm 0,45$  kJ/mol. Druga faza oksidacije koja je značajno sporija ograničena je difuzijskim procesom transporta kisika kroz sloj nastalog  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  tijekom prve faze oksidacije, uz značajno višu energiju aktivacije od  $53,58 \pm 3,56$  kJ/mol. Pripravu nanočestica magnetita redukcijom željezovog(III) oksida (hematita) pomoću ugljikovog monoksida (2.33.), u temperaturnom rasponu između 500 i 660 °C opisali su Hayes i Grieverson [369].



Song i suradnici [370] primjenili su relativno neobičnu metodu pripreme magnetskih nanočestica, eksplozijom tanke žice željeza, propuštajući vrlo visoku električnu struju kroz žicu u kontroliranoj atmosferi argona i kisika. Nastale nanočestice s rasponom veličina od 10 do 200 nm primarno su sadržavale magnetit, međutim promjenom koncentracije kisika u rasponu od 5% do 30%, uočena je promjena u sastavu nastalih nanočestica. Predložen je mehanizam nastanka nanočestica:  $\text{FeO} \rightarrow \text{magnetit}(\text{Fe}_3\text{O}_4) \rightarrow \text{maghemit}(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3) \rightarrow \text{hematit}(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)$ , koji slijedi promjenu koncentracije kisika. Zbog svog redukcijskog potencijala tako pripremljene nanočestice u atmosferskim uvjetima istraživane su kao potencijalni materijal za adsorpcijsko uklanjanje arsena [371]. Oksidacijsko/redukcijska svojstva magnetita također predstavljaju ključni element aktivnog dijela industrijskog katalizatora u već opisanom Haber-Boschovom procesu sinteze amonijaka.

Magnetska svojstva magnetita ključna su za primjenu u medicini kao kontrastno sredstvo u dijagnostici magnetskom rezonancijom [372,373], pri čemu je zbog same pojave rezonancije potrebno pripremiti monodisperzne nanočestice magnetita specifične veličine s vrlo uskom raspodjelom. Magnetske nanočestice se pritom vežu sa specifičnim biološkim markerima, te se u magnetskoj rezonanciji koriste kao kompoziti magnetita za ciljanu dijagnostiku [374,375]. Jun i suradnici [376] su istražili utjecaj veličine nanočestica magnetita

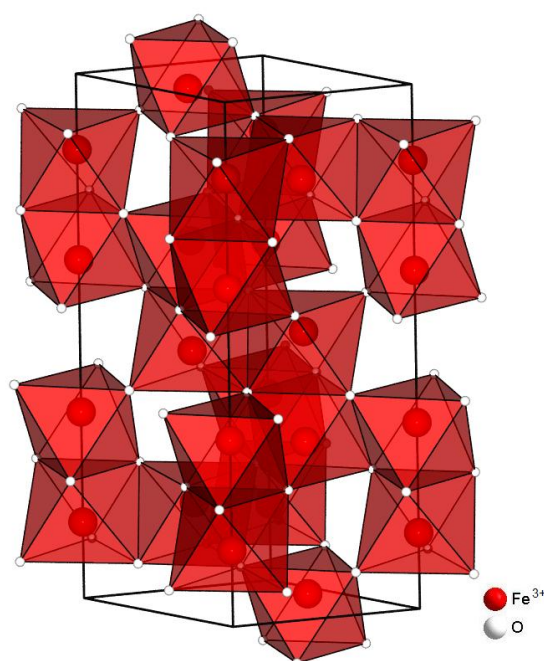
u području od 4 do 12 nm na ključne parametre magnetske rezonancije, pri čemu su manje čestice pokazale dulje vrijeme relaksacije. Nguyen i suradnici [377] istražili su utjecaj morfoloških osobina nanočestica magnetita dobivenih hidrolizom  $\text{FeCl}_3$  i  $\text{FeCl}_2$  na parametre relaksacije u magnetskoj rezonanciji. Pritom su došli do zaključka da kubične, sferične i oktaedarske nanočestice magnetita sintetizirane dodatkom oleinske kiseline i drugih oleata pokazuju bolja svojstva u odnosu na komercijalno dostupna kontrastna sredstva bazirana na spojevima gadolinija. Dong i suradnici [378] sintetizirali su superparamagnetske nanočestice magnetita s rasponom veličina od 1,8 do 5,6 nm za potencijalnu primjenu u oslikavanju bioloških tkiva visokorazlučivom magnetskom rezonancijom.

Osim u dijagnostici, magnetit nalazi primjenu i u medicinskoj terapiji, pri čemu se aktivna komponenta terapije adsorbira na površinu magnetskih nanočestica za ciljanu lokalnu terapiju. Platina i platinski kompleksi poznati su terapijski lijekovi koji se koriste u liječenju karcinoma. Andrade i suradnici [379] su pokazali da nanočestice magnetita dopirane platinom koje su sintetizirane termičkom reakcijom maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), platina(II) acetilacetona i sukroze pri 400 °C, mogu biti djelotvorni novi lijekovi za takvu lokaliziranu terapiju. Druga vrsta terapije vezana uz primjenu nanočestica magnetita je lokalno inducirana hipertermija, pri čemu se prvo kompozitne nanočestice koje sadrže magnetit pozicioniraju u malignim stanicama pomoću odgovarajućih biomarkera koje nose na sebi, te se takve stanice potom uništavaju kontroliranim povišenjem temperature uz primjenu visokofrekventnog vanjskog magnetskog polja, [380–384].

Magnetska svojstva magnetita nalaze primjenu u magnetskim medijima za pohranu kako analognih, tako u novije vrijeme i digitalnih podataka [385,386]. U novije vrijeme od posebnog je interesa vrlo visoka magnetska rezistivnost ovog materijala za potencijalnu primjenu u spintroničkim uređajima [387,388].

**Željezov(III) oksid,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$** , izrazito je polimorfan oksid željeza, koji se ovisno o uvjetima nastanka može pojaviti u najmanje pet različitih kristalografskih formi.  **$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (hematit)** termodinamički je najstabilnija oksidna faza željeza(III) u atmosferskim uvjetima koja kristalizira u formi heksagonske jedinične ćelije, prostorne grupe  $R\bar{3}c$  (tablica 2.5.), tipa korunda (slika 2.30.). Karakteristične je crvene boje, a po prirodi ferimagnetik iznimno slabo izraženih magnetskih svojstava, te najzastupljeniji oblik željezovog(III) oksida u prirodi. Jediničnu ćeliju čini 6 osnovnih stehiometrijskih jedinica, pri čemu  $\text{Fe}^{3+}$  popunjava samo dvije trećine oktaedarskih položaja između dviju gusto pakiranih

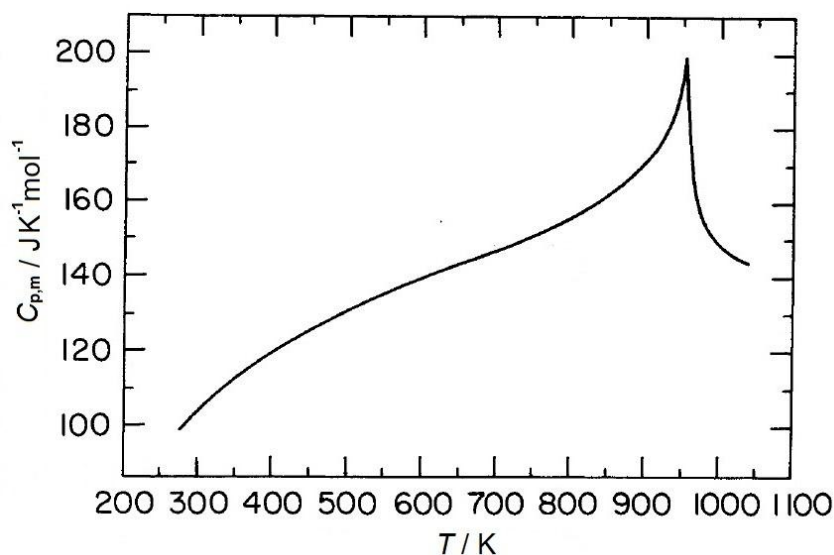
heksagonskih ravnina popunjenih ionima kisika,  $O^{2-}$ . Slabo ferimagnetsko uređenje nije stalno, te magnetska svojstva ovise o temperaturi uz dvije karakteristične točke prijelaza. Iznad temperature od  $\sim 950$  K (Néelova točka prijelaza) hematit gubi svoje slabo ferimagnetsko uređenje i postaje paramagnetičan. Ispod temperature od  $\sim 260$  K (Morinova točka prijelaza [389]) hematit postaje idealni antiferomagnetik, pri čemu baznu kristalografsku ravninu u kojoj se nalaze  $Fe^{3+}$  ioni čine dvije isprepletene magnetske podstrukture spinski suprotno orijentiranih  $Fe^{3+}$  iona čiji spinovi leže paralelno uz kristalografsku c-os.



**Slika 2.30.** Kristalna struktura hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), ICDD kartica br. 033-0664.

Kod Morinove točke prijelaza, povišenjem temperature odvija se proces spinske reorijentacije  $Fe^{3+}$  iona za  $\sim 90^\circ$ , kao posljedica interakcije između jake magnetske dipolne anizotropije koja preferira orijentaciju iona unutar bazne kristalografske ravnine i lokalne ionske (spin-orbitalne) anizotropne interakcije koja preferira spinsku orijentaciju okomito na tu ravninu, budući da ta dva doprinosa imaju različitu temperaturnu ovisnost [390]. Međutim, spinska konfiguracija nakon reorijentacije nije idealna, već postoji određena devijacija. Budući da dvije magnetske podstrukture nisu više savršeno antiparalelne, rezultat je nastanak efektivnog magnetskog momenta koji s kristalografskom c-osi zatvara kut od  $\sim 5^\circ$ , te je odgovoran za slabo ferimagnetsko svojstvo hematita u temperaturnom području sve do

Néelove točke prijelaza [391]. Nastalo magnetsko stanje posljedica je Dzyaloshinsky-Moriya antisimetrične interakcije [392,393] definirane kristalnim poljem zbog odgovarajućeg položaja kisikovih iona u strukturi, pri čemu se indirektna interakcija između  $\text{Fe}^{3+}$  kationa odvija putem 3d-orbitala koje se preklapaju s 2p-orbitalama kisikovih iona.



**Slika 2.31.** Molarni toplinski kapacitet hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) u ovisnosti o temperaturi [394].

Morinov prijelaz kod hematita smatra se termodinamičkim prijelazom prve vrste, iako to nije vidljivo iz same promjene toplinskog kapaciteta, promjena je vidljiva kao jasan diskontinuitet u temperaturnoj ovisnosti magnetske susceptibilnosti. Međutim, promjena magnetskog uređenja kod Néel ove točke prijelaza vrlo jasno odražava karakter termodinamičkog prijelaza prve vrste s pojavom diskontinuiteta ovisnosti molarnog toplinskog kapaciteta o temperaturi pri  $\sim 950$  K (slika 2.31.). Položaj Morinove temperature prijelaza ovisi o nekoliko parametara, kao što su veličina čestica i morfologija, defekti kristalne rešetke, prisutnost nečistoća, stehiometrija, tlak i prisutnost vanjskog magnetskog polja. Özdemir i suradnici [395] proveli su opsežnu studiju promjene položaja Morinove temperature prijelaza u ovisnosti o veličini čestica hematita, te uočili opći trend sniženja temperature magnetskog prijelaza s smanjenjem veličine čestica u području ispod 90 nm, ali i ovisnost o morfologiji i mono/polikristalnoj prirodi uzorka. Kod nanočestica ispod 20 nm uočen je potpuni izostanak tog magnetskog prijelaza kao posljedica narušenja koordinacije željezovih iona uz površinu nanočestica, te pojave superparamagnetizma. Kubániová i suradnici [396] su korelirajući raspodjelu veličine čestica različitih uzoraka (s maksimumima



u rasponu od 5,6 do 103 nm) s temperaturom magnetskog prijelaza u hematitu, pokušali ovu promjenu objasniti u okviru više teorijskih modela, primjerice Isingovog i 3D Heisenbergovog modela, te se pritom pokazalo da oba potonja modela dobro reproduciraju eksperimentalne vrijednosti. Zysler i suradnici [397] su istraživali utjecaj vanjskog magnetskog polja na temperaturu Morinovog prijelaza, te došli do zaključka da veličina nanočestica obrnuto proporcionalno utječe na induciranu promjenu smjera magnetskog polja, odnosno Morinov prijelaz. Kod nanočestica veličine oko 36,4 nm, aniliranih pri 650 °C, ekstrapolirana vrijednost vanjskog magnetskog polja pri temperaturi od 0 K potrebna za spinsku reorijentaciju iznosila je 1,7 T, dok je kod većih čestica ~159 nm, aniliranih pri 1000 °C, ta vrijednost iznosila više od 6,6 T.

Supstitucijsko dopiranje hematita, zamjenom željeza(III) u regularnim oktaedarski koordiniranim položajima najviše utječe na temperaturu Morinovog prijelaza, kao i na Néelovu temperaturu. Primjerice, dopiranje s  $Al^{3+}$  snižava temperaturu Morinova prijelaza pri čemu hematit ostaje u slabom ferimagnetskom uređenju sve do temperature 4,2 K [398,399], dok dopiranje s  $Ru^{3+}$  već pri iznimno niskim koncentracijama može povisiti temperaturu Morinova prijelaza iznad sobne, ostavljajući ga u antiferomagnetskom uređenju [400,401]. Utjecaj dopiranja rezultira narušenjem uređenja spinskih magnetskih momenata kristalnih domena, što se očituje i sniženjem Néelove temperature hematita pri kojoj se odvija prijelaz u paramagnetsko stanje, ali je pritom promjena temperature prijelaza znatno blaža u odnosu na promjenu kod Morinovog prijelaza. Najveći utjecaj na temperaturu paramagnetskog prijelaza pokazalo je dopiranje s elementima oksidacijskog stanja 4+, kao u slučaju iridija [402,403]. Detaljniji pregled utjecaja dopiranja raznim kationima na magnetsko uređenje hematita, odnosno Néelovu temperaturu prijelaza dan je u knjizi A.H. Morrish [391].

Dopiranjem hematita kationima drugih prijelaznih metala, kao i elementima koji spadaju u rijetke zemlje osim magnetskih, mijenjaju se i poluvodička svojstva. Od svih polimorfa željezovog(III) oksida, čisti hematit pri sobnoj temperaturi ima najveći energijski procijep s rasponom od od 1,9 do 2,2 eV, te se manifestira kao n-tip poluvodiča s relativno niskom mobilnošću elektronskih šupljina. Ovakve karakteristike hematit ne percipiraju kao poluvodički materijal za visokotehnološke primjene, međutim, detaljnija mjerenja na monokristalnom uzorku [404–406] ukazuju na to da električna vodljivost hematita nije izotropna veličina, već je vodljivost u baznoj ravnini (001) za četiri redova veličine veća u odnosu na kristalnu os okomitu na tu ravninu. Warnes i suradnici [407] istražili su

poluvodička svojstva hematita mjereći vodljivost i Seebeckov koeficijent u ovisnosti o temperaturi i došli do zanimljivih podataka. Elektronska mobilnost i mobilnost elektronskih šupljina imaju različite temperaturne koeficijente. Dok pri sobnim temperaturama dominira mobilnost elektrona (n-tip poluvodiča), pri 650 °C koncentracija elektrona još uvijek je veća od šupljina, međutim pri 800 °C mobilnost elektronskih šupljina dominira unatoč nižoj koncentraciji te hematit postaje p-tip poluvodiča iznad te temperature. Budući da na vodljivost utječe i koncentracija točkastih defekata na površini na koje je hematit osjetljiv, pokazalo se da parcijalni tlak kisika prisutnog u atmosferi utječe na vodljivost do temperature ~623 °C, blizu Néelove točke prijelaza u paramagnetsko uređenje, te iznad te temperature pokazuje intrinzičnu karakteristiku vodljivosti koja ne ovisi više o parcijalom tlaku kisika. Liao i Carter [408] istražili su mobilnost elektronskih šupljina u čistom i dopiranom hematitu *ab initio* metodom koristeći Hartree-Fock teoriju, te došli do zaključka da se transport šupljina odvija preko kisikovih iona u čistom hematitu. Dopiranje manganom povećalo je mobilnost šupljina snižavanjem energijske barijere putem O–Mn–O veza, dok je supstitucijsko dopiranje željezovih kationa s Mg, Cu, ili Ni kationima transformiralo hematit u p-tip poluvodiča s povećanom vodljivošću kroz povećanje koncentracije šupljina, umjesto povećanja mobilnosti šupljina. Manganom dopirani hematit ( $\text{Mn}^{2+}$ ) pokazao je također i feromagnetična svojstva u niskotemperaturnom području, te značajno višu katalitičku aktivnost u odnosu na čisti hematit u procesu razgradnje vodikova peroksida [409]. Dopiranje tantalom [410] pokazalo je značajno povećanje gustoće fotostruje i električnog fotonapona u fotoelektrokemijskoj ćeliji za razdvajanje vode, u kojoj se dopirane štapičaste nanostrukture hematita koriste kao anodni materijal. Strukturne promjene u hematitu mogu se inducirati i primjenom tlaka. Ono i suradnici [411] su primjenjujući visoki tlak na uzorak hematita u visokotlačnoj dijamantnoj ćeliji, pri tlaku od 29 GPa uočili strukturnu promjenu iz heksagonske (rompske) jedinične ćelije u rompsku, prostorne grupe *Pbnm*, perovskitnog tipa, s parametrima  $a = 4,895 \text{ \AA}$ ;  $b = 5,038 \text{ \AA}$ ;  $c = 7,153 \text{ \AA}$  uz  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  i  $Z = 4$ . Strukturni prijelaz okarakteriziran je kao fazni prijelaz prvog reda uz oštar diskontinuitet volumena jedinične ćelije. Ova polimorfna varijanta hematita nije stabilna pri atmosferskom tlaku te se otpuštanjem tlaka odvija strukturni prijelaz u prvobitnu heksagonsku jediničnu ćeliju. Međutim, pri višem tlaku ~70 GPa uočava se još jedan strukturni prijelaz prvog reda pri čemu je jedinična ćelija opisana kao monoklinska, postperovskitnog tipa strukture s parametrima jedinične ćelije  $a = 5,282 \text{ \AA}$ ;  $b = 6,385 \text{ \AA}$ ;  $c = 4,471 \text{ \AA}$  i  $\beta = 107,22^\circ$ .

Zbog svoje termodinamičke stabilnosti u atmosferskim uvjetima, hematit se kemijskim putem može prirediti u raznovrsnim morfološkim oblicima poput heksagonskih pločica, diskova, kockica, sfernih nanočestica, štapića, iglica, te drugih šupljih ili punih poliedarskih tijela, kao i velikom rasponu veličina tih oblika. Metode pripreve su vrlo raznolike, međutim najčešće se primjenjuju sol-gel i hidrotermička metoda sinteze, odnosno metoda ubrzane hidrolize, budući da omogućuju dobivanje vrlo jednolikih morfoloških oblika, monodisperznog karaktera, vrlo uske raspodjele veličina čestica, uz relativno visoki prinos. Metoda ubrzane hidrolize pritom se zasniva na primjeni vrlo razrijeđene otopine odgovarajuće soli metalnog kationa, tipično oko  $10^{-3}$  mol  $\text{dm}^{-3}$ , koja se potom zakiseljava te ostavlja na određeni period starenja u čvrstoj posudi (autoklavu), u tipičnom temperaturnom rasponu između 70 i 180 °C. Kao prekursori u sintezi hematita najčešće se koriste soli željeza(III) poput  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$  i druge. Hidroliza metalnog kationa, u ovom slučaju željeza, se odvija vrlo intenzivno, pri čemu se protoniranje koordinacijski vezane vode značajno ubrzava povišenjem temperature, što rezultira formiranjem najprije hidroksida, kao međufaze, potom oksihidroksida i u konačnici oksida uz odgovarajuće uvjete sinteze. Prve kontrolirane eksperimente i sustavno istraživanje utjecaja spomenutih soli željeza kao prekursora na nastale produkte u hidrotermičkom postupku proveli su Matijević i Scheiner [412], utvrdivši da koncentracija otopine soli, pH vrijednost, temperatura sinteze, vrijeme starenja, te odnos koncentracije iona željeza(III) i klora određuju sastav i morfološke oblike nastalih jednolikih čestica hematita, ili akaganeita ( $\beta\text{-FeOOH}$ ). Viša temperatura pritom pogoduje nastanku hematita, dok dulje vrijeme starenja pogoduje nastanku većih jednolikih čestica kroz proces Ostwaldovog dozrijevanja. U skladu s tim, Štajdohar i suradnici [413] pokazali su kako promjene koncentracije  $\text{FeCl}_3$  prekursora, kao i temperature između 90 i 200 °C u hidrotermičkom postupku sinteze imaju dominantnu ulogu u definiranju morfoloških oblika hematita. Dok je pri nižim temperaturama sinteze uočena vrlo jednolika pseudokockasta morfologija, povišenjem temperature zabilježen je nastanak pseudosferične morfologije čestica iste veličine. Sol-gel metodu sinteze hematita pri kojoj se primjenju relativno visoke koncentracije prekursora prvi put su primjenili Sugimoto i Sakata [414]. Sporim dolijevanjem 100 mL  $5,7$  mol  $\text{dm}^{-3}$  NaOH u 100 mL  $2,0$  mol  $\text{dm}^{-3}$  otopine  $\text{FeCl}_3$  pri sobnoj temperaturi dobiven je relativno gusti gel koji je potom podvrgnut starenju u čvrsto zatvorenoj posudi (autoklavu) pri temperaturi od 100 °C tijekom 8 dana. Analiza vodom ispranih i osušenih uzoraka pod pretražnim elektronskim mikroskopom ukazala je na nastanak

pseudokockaste morfologije. Nastanak pseudokockastog morfološkog oblika hematita nanometarskih dimenzija, zaobljenih bridova, također je uočen transformacijom akaganeita ( $\beta$ -FeOOH) nastalog u vrlo sličnom postupku iz vrlo gustih otopina  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  djelomičnom neutralizacijom s koncentriranom otopinom NaOH, hidrotermičkom metodom sinteze pri vrlo niskim vrijednostima pH [415]. Produljenim vremenom starenja uz daljnje sniženje pH vrijednosti otopine uočena je promjena morfologije nastankom dvosferičnih mikrometarskih čestica hematita dobro definiranih kristalnih zrna podstrukture, kao posljedica transformacije i agregacije prvobitne pseudokockaste morfologije. Žic i suradnici [416] su istraživali pripremu hematita u području visokih pH vrijednosti. Koristeći  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  otopinu  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  i  $4 \text{ mol dm}^{-3}$  otopinu NaOH kao prekursore, prvotno je precipitacijom dobivena suspenzija ferihidrita, koji je potom brzim procesom otapanja i rekristalizacije transformirao u hematit, starenjem pri  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  tijekom perioda od 30 min do 24 h. Uz konačnu pH vrijednost otopine od 13,2 pri kojoj je proces kristalizacije zaustavljen, dobivena je karakteristična heksagonska pločasta morfologija čestica hematita mikrometarskih dimenzija.

Termički raspad koordinacijskih kompleksa i soli željeza također je česta metoda sinteze hematita. Ristić i suradnici [417,418] pripremili su nanočestice hematita termičkim raspadom  $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$  pri temperaturi od  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ . Pritom je dobivena atipična nanočestična struktura u formi poroznih štapića, koja pri višim temperaturama raspada ove soli, pokazuje tendenciju formiranja sferičnih aglomerata. SEM mikrofotografije hematita nastalog kao produkt termičkog raspada amonijevog jarosita ( $\text{NH}_4\text{Fe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ ) pri  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  pokazale su vidljivo sinterirane i izobličene kockaste čestice hematita mikrometarskih dimenzija [419]. Mogućnost dobivanja hematita faznom transformacijom slabokristalnog ferihidrita demonstrirali su Ristić i suradnici [420]. Pritom je transformacija provedena žarenjem prekursora u čvrstom stanju pri temperaturi od  $325 \text{ }^\circ\text{C}$ , tijekom 4 sata.

Ukoliko se hematit sintetizira u formi vrlo tankih nanolistića [421], značajno tanjih od uobičajene heksagonske pločaste morfologije, takve 2D nanostrukture pokazuju feromagnetična svojstva, uz iznimno visoku koercitivnost od  $0,75 \text{ T}$ , te izostanak Morinovog prijelaza u niskotemperaturnom području, kao posljedica površinski nekompenziranih spinskih stanja željezovih kationa koja pokazuju značajna odstupanja od kolinearnog antiiferomagnetskog uređenja.

Dodatkom raznih aditiva u isti sustav sinteze koji djeluju kao inhibitori ili promotori rasta pojedinih kristalnih ploha hematita također je moguća kontrola veličine čestica i

modifikacija morfologije. Primjerice, Štajdohar i suradnici [422] uspješno su inducirali promjene osnovnog morfoloških oblika hematita dodatkom amidosulfonske kiseline (ASA), dioktil natrijevog sulfosukcinata (AOT), te natrijevog dodecil sulfata (SDS). Hidrolizom 0,1 mol dm<sup>-3</sup> otopine željezovog(III) perklorata, Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> uz dodatak 0,1 mol dm<sup>-3</sup> HClO<sub>4</sub> pri temperaturi od 90 °C, tijekom vremena od 21 dana [423] uočena je kockasti mikrostrukturni oblik hematita slojevite podstrukture, monodisperznih čestica veličine oko 400 nm. Pri temperaturi od 160 °C, dobivena je monodisperzna morfologija istih slojevitih čestica, hidrotermičkim postupkom tijekom vremena sinteze od 24 sata. Dok su bez dodatka HClO<sub>4</sub> dobivene značajno manje čestice iste morfologije s rasponom veličina u području od 15 do 60 nm. Dodatak natrijevog polianetol sulfonata (SPAS) u hidrotermičkom postupku pri 160 °C tijekom 24 sata rezultiralo je nastankom nepravilnih šupljih čestica hematita mikrometarskih dimenzija [424]. Žic i suradnici [425] istraživali su utjecaj fosfata (Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) u procesu transformacije akaganeita (β-FeOOH) u hematit hidrotermičkim postupkom pri 160 °C u autoklavu s vremenskim rasponom starenja od 1 do 24 sata. U tipičnom eksperimentu u kojem je korištena 1 mol dm<sup>-3</sup> otopina FeCl<sub>3</sub> i 2,7 mol dm<sup>-3</sup> NaOH, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> koncentracija varirana je između 0,01 i 0,05 mol dm<sup>-3</sup>. Bez dodatka fosfata dobivena je karakteristična dvosferična morfologija hematita, dodatkom samo 0,01 mol dm<sup>-3</sup> Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> uočena je promjena morfologije u formu koja podsjeća na ljusku kikirikija, dok dodatkom 0,025 mol dm<sup>-3</sup> Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> hematit gubi svoju karakterističnu morfologiju te nastaje samo manja količina sitnih čestica nedefinirane morfologije, dok ostatak čini akaganeit. Fazna transformacija akaganeita pri ovoj i većim koncentracijama Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> potisnuta je na stranu prekursora. U eksperimentu u kojem je su kao prekursori korištene razrijeđene otopine NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> i Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> uz FeCl<sub>3</sub> kao primarni izvori željezovih iona, hidrotermičkim postupkom pri 220 °C tijekom 48 sati dobivena je prstenasta morfologija monokristalnog hematita vanjskog promjera 150 do 170 nm, unutarnjeg promjera 70 do 100 nm i debljine do 120 nm [426]. Proces nastanka ovakve mikrostrukture pojašnjen je preferencijalnim otapanjem i rekristalizacijom određenih kristalnih ploha hematita zajedničkim utjecajem dvije vrste aniona u dvije odvojene faze procesa. U prvoj fazi nastale su izdužene nanočestice hematita morfologije slične onoj koja je uočena u prethodno opisanom eksperimentu [425], dok se u drugoj fazi procesa odvijalo otapanje monokristalnih čestica duž njihove primarne osi. Prstenasta struktura čestica pritom je određena adsorpcijom fosfatnih aniona na kristalne plohe hematita duž kristalne c-osi, dok je formiranje šupljine u središnjem dijelu čestica

nastalo pod utjecajem preferencijalnog otapanja i rekristalizacije hematita zbog formiranja jake koordinacijske veze sa sulfatnim anionom duž iste kristalografske c-osi. Rezultati su ujedno potvrđeni na osnovi analize SEM mikrografija produkata sinteze uzetih u različitim vremenskim intervalima od samog početka eksperimenta. Ključna uloga fosfatnih aniona kao inhibitora rasta pojedinih kristalnih ploha u procesu formiranja šupljih nanostrukture hematita potvrđena je u prethodno izvedenom modificiranom eksperimentu u kojem su sintetizirane nanocijevčice hematita [427]. Pritom su kao prekursori u hidrotermičkom postupku sinteze na 220 °C tijekom 48 sati korištene 0,02 mol dm<sup>-3</sup> otopina FeCl<sub>3</sub> i 7,2•10<sup>-4</sup> mol dm<sup>-3</sup> otopina NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.

Željezovi oksidi nastaju kao rezultat oksidacije željeza pri povišenim temperaturama. Takvi korozijski procesi na metalnim plohamo koje podliježu nerijetko ekstremnim uvjetima u industrijskim postrojenjima, kao što je već istaknuto, istražuju se s tehnološkog i akademskog stajališta, zbog efekata i posljedica koje imaju na mehaničku stabilnost i zamor materijala, kao i degradaciju kemijskim putem. Vrsta atmosfere, prisutnost legirajućih kemijskih elemenata i kemijski predtretman površine pritom utječu na fazni sastav i mikrostrukturu formiranih površinskih slojeva.

Primjerice, Bredesen i Kofstad [428,429] istraživali su kinetiku reakcije, te razvoj morfologije i njeno skaliranje tijekom procesa oksidacije  $\gamma$ -Fe u atmosferi CO<sub>2</sub>-CO. Zaključeno jest da je visticinski inicijalni oksidacijski produkt željeza u razmatranoj atmosferi. U drugom istraživanju, Handa i suradnici [430] istraživali su, sloj po sloj, oksidacijsko stanje i svojstva željeza na površini karburiziranog čelika koristeći CEMS (Elektronska konverzijska Mössbauerova spektroskopija), pri čemu je utvrđeno da se željezov karbid, čije se formiranje u takvim atmosferskim uvjetima očekuje, se ne formira na površini žarenog čelika. Lee i Choi [431] su istraživali visokotemperaturnu oksidaciju čelika između 1100 i 1250 °C u vremenskim periodima do 2 h, te pri tlaku od 1 atm uz atmosferske uvjete i uvjete posebne plinske smjese koja se sastojala od 85% N<sub>2</sub>, 10% CO<sub>2</sub>, i 5% O<sub>2</sub>. Istraživanje je obuhvatilo tri vrste industrijskih čelika okvirno iste veličine feritnih zrna ~9μm, pri čemu je proces oksidacije praćen termogravimetrijski kao prinos mase po jedinici površine tokom vremena u izotermičkom procesu pri ranije definiranim atmosferskim uvjetima. Pokazano je kako se proces oksidacije odvija u strogo linearnom režimu prinosa mase u početnom dijelu do točke zasićenja površine, da bi se nakon toga postupno koeficijent prinosa smanjivao s vremenom u nelinearnom režimu procesa oksidacije. Pored oksidnih faza željeza: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i FeO,

među oksidnim produktima utvrđena je prisutnost legirajućih elemenata poput Mn, P, S, Si i Ti. Rezultati su potvrđeni EPMA, SEM-EDS i XRD mjerenjima. Sato i Young [432] istraživali su koroziju željeza pri temperaturi od 900 °C u atmosferi koja je sadržavala različite koncentracije plinova HCl, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub> i N<sub>2</sub>, kako bi simulirali uvjete u industrijskim spalionicama. Kinetika reakcije odvijala se u sličnom nelinearnom režimu kao i u prethodnom radu, dok su željezovi oksidi FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kao korozijski produkti uočeni u obliku troslojne strukture, a pojava pojedine faze ovisila je o vrsti (koncentraciji) plinova. Utvrđeno je da HCl i O<sub>2</sub> predstavljaju iznimno korozivnu atmosferu za željezo, što može, primjerice, značajno skratiti predviđeni životni vijek određenih elemenata industrijske spalionice otpada. Guillamet i suradnici [433] istraživali su nastanak korozijskih produkata na površini predtretiranih i obrađenih nehrđajućih čelika AISI 304 i 316 (SUS304 i SUS316) pri temperaturi od 900 °C. Koristeći FT-IR spektroskopiju u refleksiji i sekundarnu ionsku masenu spektroskopiju autori su utvrdili da vrste nastalih oksidnih produkata na površini značajno ovise o vrsti predtretmana površine. Primjerice, na površini poliranih uzoraka uočene dominantne oksidne faze bile su Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, dok su u slučaju jetkanih površina uočene oksidne faze bile: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Nomura i Ujihira [434] također su istraživali nastanak korozijskih produkata na površini istih nehrđajućih čelika u temperaturnom rasponu od 400 do 800 °C i vremenu od 1 h. Dubinsko profiliranje Augerovom elektronskom spektroskopijom i CEMS-om su pokazali da vanjski oksidni slojevi sadrže više koncentracije željeza u oksidnim procesima do 600 °C, dok na temperaturama iznad 700 °C dominiraju oksidne faze kroma i mangana u skladu s prethodnim istraživanjem. Dodatno, utvrđeno je da u slojevima nastalim u oksidacijskim procesima do 600 °C postoje minimalno dvije magnetske oksidne faze vrlo sitnih čestica, dok se kod kemijski predtretiranih uzoraka pojavljuju samo paramagnetične oksidne faze.

Simmons i suradnici [435] istraživali su oksidaciju površine čistog željeza dobivenog galvanizacijom. Uzorci željeza izloženi su atmosferskim uvjetima pri temperaturama od 225, 350 i 450 °C te analizirani pomoću CEMS-a. Nestehiometrijski magnetit (Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>) i hematit kao smjesa identificirani su kao oksidne faze nakon kratke oksidacije željeza na 350 °C, dok je gotovo stehiometrijski magnetit bila jedina nastala oksidna faza nakon oksidacije željeza pri 450 °C. Ohashi i suradnici [436] istraživali su oksidacijski proces na tankoj željezovoj foliji (99,9% Fe) debljine 9,3 μm u atmosferi kisika pri tlaku nešto nižem od atmosferskog u atmosferi kisika, te u temperaturnom rasponu između 300 i 600 °C koristeći transmisivnu

Mössbauerovu spektroskopiju. Na temperaturama višim od 400 °C utvrđeno je da su magnetit i hematit bili primarni oksidacijski produkti, međutim grijanje folije na 300 °C nije rezultiralo promjenom u Mössbauerovu spektru ni nakon 20 dana. Huffman i Podgurski [437,438] analizirali su oksidaciju željeza obogaćenog  $^{57}\text{Fe}$  izotopom u čistom kisiku u temperaturnom rasponu od 150 do 500 °C. Pritom je korištena Mössbauerova re-emisijska spektroskopija (ERM). Magnetit i hematit kao primarne oksidne faze otkrivene su i ovom tehnikom, a debljina oksidnih slojeva procijenjena je na raspon vrijednosti između 2 i 300 nm. Mössbauerova spektroskopija vrlo je često korištena tehnika u istraživanju korozije te su doprinosi i njena primjena u tom području predmet nekoliko preglednih radova [439–441].

Infracrvena spektroskopija također se pokazala korisnom tehnikom u analizi korozijskih produkata željeza. Ohtsuka i suradnici [442] koristili su pritom Ramanovu spektroskopiju za analizu tankih korozijskih filmova na površini željeza u temperaturnom rasponu između 100 i 150 °C. Utvrđeno je da se na suhom zraku formira magnetit kao dominantna faza na površini željeza, dok se u prisutnosti vodene pare u zraku kao dominantni oksidacijski produkt pojavljuje hematit. Usmjereno orijentirane nanožice hematita [443] (okomito u odnosu na podlogu) debljine 20 – 40 nm i duljine 2 – 5  $\mu\text{m}$ , dobivene su oksidacijom čistog željeza između 540 i 600 °C u atmosferi protočne plinske smjese koja se sastojala od 19,3%  $\text{CO}_2$ , 0,14%  $\text{SO}_2$  i 80,56%  $\text{NO}_2$  uz manji udio vodene pare. Caudron i Buscail [444] istraživali su proces visokotemperaturne oksidacije itrijem implantiranog željeza i čelika s niskim udjelom ugljika *in situ* metodom rendgenske difrakcije. Implantacija itrija pritom je dominantno utjecala na nastajanje zaštitnih antikorozivnih oksidnih slojeva,  $\text{FeYO}_3$  i  $\text{Fe}_2\text{YO}_4$ .

Morfologija korozijskih produkata istraživana je *in situ* pretražnom elektronskom mikroskopijom pri sniženom atmosferskom tlaku (ESEM) [445] u procesu oksidacije željeza pod utjecajem vodene pare, te u atmosferi vlažnog i suhog zraka, na temperaturi od 500 °C. Pritom je korištena posebna termostatorirana ćelija u uvjetima reduciranog tlaka. Nađeno je da se u uvjetima vodene pare formiraju dva odvojena sloja magnetita, dok se u uvjetima vlažnog zraka iznad dvoslojnog magnetita formira i tanak sloj sitnozrnatog hematita. U uvjetima suhog zraka formira se deblji sloj hematita u formi nanožica koje se izdižu okomito iznad podloge. Zaključeno je da najmanje četiri faktora značajno utječu na lokalni rast oksidnih slojeva: veličina i kristalna orijentacija zrna željeza, debljina slojeva hematita, veličina oksidnih kristalita, kao i atmosferski uvjeti (okolina).



Krehula i suradnici [446] sintetizirali su indijem dopirani hematit faznom transformacijom getita dopiranog indijem, žarenjem pri 500 °C tijekom 2 sata. Osim povećanja volumena jedinične ćelije u strukturi nastalog hematita, pri faznoj transformaciji je uočeno očuvanje prvobitne morfologije getita dopiranog indijem u formi tankih listića. Povećanje dopiranja pritom je uzrokovalo i nastanak većih indijem dopiranih čestica hematita listićave strukture. Koristeći nitratnu sol željeza(III);  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , Žic i suradnici [447] su pokazali da je ferihidrit primarna faza koja se dobiva precipitacijom iz gustih otopina ovog prekursora ( $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ ) u kiselom mediju, parcijalnom neutralizacijom s NaOH ( $2,7 \text{ mol dm}^{-3}$ ). Intenzivnim miješanjem, nastala suspenzija ferihidrita potom je podvrgnuta starenju s različitim vremenskim periodom od 0,5 do 72 sata u autoklavu pri 160 °C. Povećanje vremena starenja rezultiralo je faznom transformacijom referentnog ferihidrita dobivenog za 0,5 h starenja u slabokristalni hematit već nakon 2 sata trajanja reakcije. Dodatak amidosulfonske kiseline u ovaj sustav, procesom starenja karakteristična morfologija pseudokubičnih nanočestica hematita (veličine od 100 do 300 nm) je u potpunosti promjenila oblik, pri čemu su nastale šuplje, izdužene nanočestice hematita uz vidljivu organizaciju preferencijalne orijentacije, iste veličine.

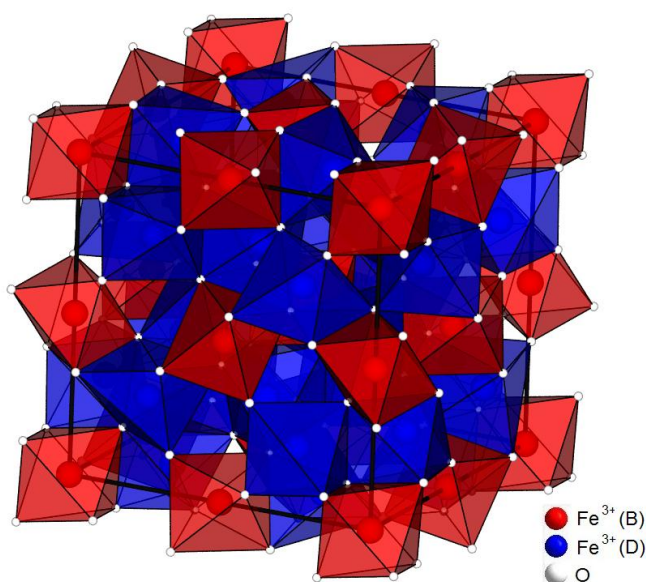
Iako elektronička svojstva hematita nisu atraktivna za poluvodičku industriju, njegova katalitička svojstva u samom su fokusu istraživanja, s obzirom na široki spektar morfoloških oblika i struktura u kojima se može prirediti. U fotokatalitičkim procesima osim površinskih svojstava nanočestica područje primjene određuje i energijski procijep, koji je u slučaju hematita vrlo povoljan, budući da omogućuje korištenje značajnog dijela vidljivog spektra svjetlosti u odnosu na primjerice titanijev dioksid, često korišten katalizator kod kojeg su uz značajno širi energijski procijep od 3,0 do 3,2 eV fotokatalitičke reakcije ograničene samo na UV dio spektra. Pored toga hematit predstavlja jeftin i široko rasprostranjen materijal, koji nije toksičan i kemijski relativno stabilan. Međutim, niska mobilnost elektronskih šupljina u sprezi s brzom rekombinacijom elektrona i elektronskih šupljina koje nastaju interakcijom sa svjetlošću ograničavajući su faktori u fotokatalizi. Gondal i suradnici [448] proveli su istraživanje laserom inducirane fotokatalize razdvajanja vode na kisik i vodik uspoređujući poznate katalizatore:  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  i  $\text{NiO}$ . Pritom je uz valnu duljinu lasera od 355 nm i jednake mase praškastog katalizatora u kontroliranim uvjetima eksperimenta utvrđeno da  $\text{TiO}_2$  i  $\text{NiO}$  pokazuju značajno bolju fotonsku efikasnost u razvoju vodika, dok  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  i  $\text{TiO}_2$  pokazuju bolju efikasnost u razvoju kisika. Međutim, jedino  $\text{NiO}$  katalizator je pokazao omjer

volumne količine proizvedenog vodika i kisika koji približno odgovara stehiometrijskom sastavu vode, dok su ostali katalizatori pokazali značajna odstupnja. Pritom su gotovo svi katalizatori ukazivali na promjenu boje kod fotokemijskog procesa razgradnje vode, koja je ukazivala na promjenu kemijske prirode katalizatora, pri čemu je boja bila reverzibilna nakon katalitičkog procesa, osim u slučaju  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, gdje je crvena boja katalizatora postala crna, ukazujući na trajnu strukturnu promjenu i nestabilnost katalizatora. U tom eksperimentu, međutim nisu uzeta u obzir ključna strukturna obilježja katalizatora: veličina čestica i njihov oblik. Upravo utjecaj tih strukturnih elemenata bio je predmet istraživanja u radu Wei i suradnici [449] pri čemu je  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kao katalizator korišten u obliku tankih filmova dobivenih brzom oksidacijom tankog sloja željeza na silicijevoj podlozi pri 600 °C. Variranje perioda sinteze oksidnog sloja u rasponu do 30 sekundi je uzrokovalo morfološke promjene nastalog oksidnog sloja. Tankoslojni mikroporozni  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film, debljine ~100 nm, pokazao ~2 reda veličine bolja fotokatalitička svojstva u proizvodnji vodika u odnosu na praškasti ili krupnozrnati katalizator na istoj podlozi dobiven produljenim vremenom oksidacije. Tahir i suradnici [450] istražili su efikasnost u procesu fotoelektrokemijskog izdvajanja vodika iz vode primjenom  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tankih filmova dobivenih metodom kemijske depozicije iz parne faze potpomognutom aerosolnom pirolizom heksanuklearnog kompleksa željeza (III), Fe<sub>6</sub>(PhCOO)<sub>10</sub>(acac)<sub>2</sub>(O)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>•3C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> na FTO staklenoj podlozi. Kompaktan tanki  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film, debljine ~80 nm koji se sastojao od igličastih čestica 30-50 nm debljine i 100-160 nm duljine, korišten kao fotoelektroda, pokazao je vrlo visoku vrijednost gustoće fotostruje od 600  $\mu$ A cm<sup>-2</sup>. Souza i suradnici [451] pripremili su čiste i silicijem dopirane tanke filmove hematita metodom rotacijskog prevlačenja FTO staklene podloge, koje su potom termički tretirane pri 500 °C, tijekom 2 sata. Nastali filmovi debljine ~500 nm, pripremljeni su koristeći otopinu limunske kiseline (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>), Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>•9H<sub>2</sub>O i etilen-glikola (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>), dok je za dopiranje silicijem korišten tetraetil ortosilikat (TEOS). Silicijem dopirani tanki filmovi kao elektrode pritom su pokazali veću vrijednost fotostruje u procesu fotokatalitičkog razdvajanja vode od nedopiranih filmova, te je utvrđena jaka korelacija između stupnja preferencijalne orijentacije kristalnih zrna i fotokatalitičke aktivnosti. Do sličnog zaključka došli su Le Formal i suradnici [452], pri čemu je prvo izveden postupak prevlačenja FTO podloge tetraetil ortosilikatom, na koju je potom nanesen 12 nm vrlo tanki sloj hematita. U oba postupka nanošenja tankih slojeva korištena je aerosolna prioliza odgovarajućih prekursora na zagrijanoj FTO podlozi. Tako pripremljenom fotoelektrodom je dobivena

gustoća fotostruje od visokih  $630 \mu\text{A cm}^{-2}$  u fotokemijskom postupku izdvajanja vodika iz vode. De Carvalho i suradnici [453] detaljnije su istražili utjecaj preferencijalne orijentacije nanostrukturnih oblika hematita na fotokatalitička svojstva. Strogo orijentiran film, debljine 450 nm, sastavljen od nanoštapića hematita koju su narasli u kontroliranom hidrotrotermičkom postupku okomito na podlogu od FTO stakla, koristeći  $\text{FeCl}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  kao prekursor, je pokazao značajno bolju gustoću fotostruje od  $900 \mu\text{A cm}^{-2}$ . Listićava, visokorijentirana nanostruktura  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  tankog filma na istoj podlozi, koju su Marelli i suradnici [454] dobili plazmom potpomognutom depozicijom iz parne faze pokazala je još veću vrijednost fotostruje od  $1390 \mu\text{A cm}^{-2}$ , pri čemu se površinska hrapavost tankog filma i gustoća nanostrukturnih elemenata pokazala ključnom. Poboljšana učinkovitost tankih slojeva hematita kao fotokatalizatora može se postići dopiranjem i drugim elementima. Primjerice, Kleiman-Shwarsstein i suradnici [455] su istraživali utjecaj dopiranja hematita s kromom i molibdenom na uzorcima fotoanoda sintetiziranih elektro-kodepozicijskim postupkom u istom fotokemijskom procesu izdvajanja vodika iz vode. Najbolji su rezultati pritom postignuti za hematit dopiran s 5% kroma, ili 15% molibdena, pri čemu je poboljšanje postignuto u vidu boljeg transporta naboja. Hu i suradnici [456] uočili su poboljšanje fotokatalitičkih svojstava hematita dopiranog s 5% Pt, također dobivenog elektrodepozicijskim postupkom. Platina je pritom utjecala na bolju ujednačenost tankih filmova hematita žarenih pri  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  tijekom 4 sata, dok je unutar filma djelovala kao elektronski donator supstitucijom  $\text{Fe}^{3+}$  kationa s  $\text{Pt}^{4+}$ . Jang i suradnici [457] su istražujući nanokompozitne tanke filmove srebra i hematita, te kositrom dopiranog hematita (2%) utvrdili izvanredna fotokatalitička svojstva takvih filmova.  $\text{Ag-Fe}_2\text{O}_3$  tanki film s udjelom od 50% Ag i 50%  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  pokazao je vrijednost fotostruje u procesu razdvajanja vode na kisik i vodik oko 17 puta veću u odnosu na čisti hematita, te značajno veću u odnosu na čisto srebro, dok je dopiranje hematita s 2 % kositra tu vrijednost udvostručilo. Memar i suradnici [458] istražili su fotokatalitička svojstva dvoslojnih i kombiniranih fotoanoda sastavljenih od  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  i  $\text{WO}_3$  na FTO podlozi, dok su Hahn i Mullins [459] istraživali svojstva titanijem ili kositrom dopiranih filmova  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  na FTO podlozi, dobivene evaporacijsko-kodepozicijskim postupkom u atmosferi kisika, pri čemu su titanijem dopirani uzorci pokazali veću gustoću fotostruje u odnosu na kositrom dopirane u fotoelektrokemijskom procesu razdvajanja vode. Cao i suradnici [460] kombinirali su dobra fotokatalitička svojstva hematita s nanostrukturnim svojstvima  $\text{TiO}_2$ , za razgradnju organskih otpadnih boja i spojeva. ALD metodom dobiven ultra tanki sloj hematita na površini  $\text{TiO}_2$  u

formi anatasa, pokazao je efikasnost u fotokatalitičkoj razgradnji referentnog metil oranža od 97,4 % nakon 90 minuta u odnosu na 12,5 % koliko je dobiveno u istom vremenu koristeći čisti  $\text{TiO}_2$  u kristalnoj formi anatasa.

$\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  predstavlja relativno rijetku metastabilnu fazu željezovog(III) oksida koja kristalizira u formi kubične volumno centrirane jedinične ćelije, prostorne grupe  $Ia\bar{3}$ , čiji parametri su dani u *tablici 2.5*. Postojanje ove oksidne faze, koja je izostrukturalna s biksbitom ( $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ ), u svojim su izračunima na osnovi Vegardovog pravila, supstitucijom  $\text{Fe}^{3+}$  u  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  i  $\text{In}_2\text{O}_3$ , predvidjeli Geller i suradnici [461]. Prvotne parametre strukture odredio je Bonnevie-Svendsen [462] rendgenskom difrakcijom na uzorku pripremljenom hidrolitičkim raspadom  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Nastala  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  faza nije bila sasvim čista i izolirana, a njena pojava u prirodi dosad nije zabilježena, sugerirajući njenu prirodnu nestabilnost. Ben-Dor i Fishbein [327] utočnili su ove parametre sintezom  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  u formi tankog filma raspadom željezovog(III) trifluoroacetilacetona u procesu kemijske depozicije iz parne faze na različitim podlogama pri temperaturi od 300 °C. Dobivene su nanočestice veličine ~50 nm. Žarenjem pri temperaturi već kod 500 °C uočena je fazna transformacija u stabilniju fazu hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), što su potvrdila i druga mjerenja.



**Slika 2.32.** Kristalna struktura  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  s  $\text{Fe}^{3+}$  kationima u neekvivaletnim oktaedarskim koordinacijskim položajima B (crveni) i D (plavi) [329].

Za razliku od ostalih polimorfa željezovog(III) oksida,  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> je jedina čista oksidna faza paramagnetičnog karaktera pri sobnoj temperaturi, na osnovi čega ju je lakše identificirati magnetskim mjerenjima. Niskotemperaturna mjerenja ovog visokospinskog spoja ukazala su na prijelaz u antiferomagnetsko uređenje pri Néelovoj temperaturi od ~110 K [328]. Struktura kubične jedinične ćelije  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> koja sadrži ukupno 16 stehiometrijskih jedinica ukazuje na dva neekvivalentna oktaedarski koordinirana položaja u kojima se Fe<sup>3+</sup> kationi mogu naći. Pritom 24 Fe<sup>3+</sup> kationa zauzima D-položaje s C<sub>2</sub> simetrijom, dok se 8 Fe<sup>3+</sup> kationa nalazi na B-položajima s C<sub>3i</sub> simetrijom [463] (*slika 2.32.*). Strukturu upotpunjuje i 48 iona kisika koji koordiniraju katione željeza. Deficit stalnog magnetskog polja pri sobnoj temperaturi očituje se u Mössbauerovom spektru dubleta, koji predstavlja kompoziciju dviju spektralnih komponenti s karakterističnim parametarima za B i D koordinacijske položaje željezovih kationa u strukturi [463].

Zbog svoje nestabilnosti sinteza  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uočena je samo u ograničenom broju kemijskih sustava pri određenim uvjetima. Primjerice, González-Carreño i suradnici [464] pripremili su  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanočestice pirolizom sitnih kapljica otopine FeCl<sub>3</sub> u etanolu pri 400 °C, međutim, dobivena oksidna faza nije bila sasvim čista, već je uočena pojava do 20%  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Fuji i suradnici [465] uočili su pojavu  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> faze u sintezi tankih filmova željezovih oksida u procesu kemijske depozicije prekursora iz parne faze potpomognute plazmenim izbojem. Kao prekursor poslužio je željezov(III) acetylacetonat. Barreca i suradnici [466] su sličnim postupkom kemijske depozicije i raspada željezovog(III) acetylacetonata iz parne faze pri sniženom tlaku od 100 Pa i temperaturi od 435 °C (LPVD metoda) uspjeli sintetizirati tanki film  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dobiveni tanki film debljine 450 nm sastojao se od kristalnih zrna veličine oko 80 nm kojem je sastav utvrđen XPS spektroskopijom, a suvišak ugljika ukazivao je na nepotpuni raspad prekursora pri danim uvjetima.

Osim iz željezo(III) koordinacijskih kompleksa, sinteza  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> faze moguća je termičkim raspadom i oksidacijom željezovih(II) koordinacijskih spojeva. Barreca i suradnici [467,468] pokazali su da je diketonatni diaminski kompleks željeza(II), Fe(hfa)<sub>2</sub>•TMEDA (hfa = 1,1,1,5,5,5-heksafluoro-2,4-pentandionat; TMEDA = tetrametiletilendiamin) optimalan za sintezu  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oksidne faze LPCVD metodom, budući da drugi testirani kompleksi zahtijevaju uvjete poput visokog tališta, ili tokom sinteze nastaju agresivni plinoviti produkti poput HCl koji ujedno degradiraju i kontaminiraju cijeli proces sinteze i eksperimentalni postav, ili su jednostavno suviše toksični za proces sinteze na industrijskoj skali. Kompleks

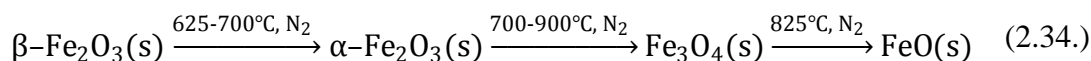
željeza (II),  $\text{Fe}(\text{hfa})_2 \cdot \text{TMEDA}$  [469] prema DTA/TGA mjerenjima pokazuje dva endotermna maksimuma pri 82,6 °C i 185 °C, pri čemu se prvi od njih može interpretirati kao proces fazne transformacije u talinu, a drugi s faznim prijelazom taline u plinovito stanje, budući je popraćen s potpunim gubitkom mase prema TGA krivulji. Ovaj kompleks u LPCVD procesu prelazi u plinovito stanje pri temperaturi od 60 °C i tlaku od 300 Pa, uz kisik kao plin nosioc pri čemu se na depozicijskoj podlozi raspada kod temperature od 500 °C, te oksidacijom metalnog centra formira tanki film  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Energijski procijep tako formiranog tankog filma određen UV/Vis spektroskopijom iznosi 1,7 eV. Međutim, mjerenja cikličkom voltametrijom nanočestičnog praha  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , veličine čestica ~20 nm, u acetonitrilu uz  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  referentnu elektrodu ukazuju na širinu energijskog procijepa i do 2,2 eV [470], što je vrlo slično  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Zanimljivom se pokazala ranije opisana metoda sinteze – žarenje smjese  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  i  $\text{NaCl}$ , kako su to opisali Ikeda i suradnici [328], pri čemu se uz omjer  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3:\text{NaCl} = 1:2$ ,  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  oksidna faza pojavljivala samo u temperaturnom rasponu između 500 i 600 °C. Reakcija je opisana kao proces koji se odvija u dva koraka:

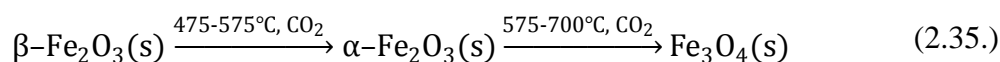
- (1) Formiranje  $\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2$  reakcijom  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  i  $\text{NaCl}$ .
- (2) Raspad  $\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2$  na  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  i  $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ .

Daljnijim grijanjem ovog sustava uočena je transformacija nastale smjese u  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  i  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , pri čemu  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ima ključnu ulogu u nastanku igličastog morfološkog oblika čestica  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Mehanizam nastanka  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  u reakciji termičkog raspada  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  detaljnije su istražili Zboril i suradnici [471–474]. Poznato je da sulfatne soli metala zahtijevaju relativno visoke temperature raspada, dok se  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  u ovom slučaju formira u relativno nižem temperaturnom području raspada ove željezove soli. Prema linearnom kinetičkom modelu koji su utvrdili Zboril i suradnici [471], koncentracija nastale  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  faze pri 500 °C je vremenski ovisna, budući da se istovremeno odvija i kompetitivna reakcija fazne transformacije  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  u  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , pri čemu su parametri tog modela ovisni o veličini čestica prekursora. Dodatak  $\text{NaCl}$ , kako se pokazalo, pomiče reakciju u smjeru nastanka  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  faze. Danno i suradnici [475] istražili su nastanak  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  termičkim raspadom  $\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2$  uz dodatak  $\text{NaCl}$  u temperaturnom području od 350 do 500 °C.  $\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2$  kao prekursor pritom je dobiven evaporacijom vodenih otopina  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  i  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , a pojavljuje se i kao međufaza u opisanom procesu termičkog raspada  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . Pokazalo se da pri temperaturi žarenja ispod 490 °C nastaju sitnije čestice  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  s rasponom od 50 do 100 nm, dok iznad te temperature nastaju krupnije čestice mikrometarskih veličina, kao posljedica faznog

prijelaza prekursora u tekuće stanje u procesu termičkog raspada. Žarenjem nanočestica  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  pri 650 °C uočena je topotaktička transformacija u  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  oksidnu fazu tijekom vremena od 2 sata [476], korelacijom specifičnih kristalografskih ravnina dviju oksidnih faza. Lee i suradnici [477] pripremili su šuplje polikristalne nanočestice  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  faze veličine čestica 10 – 20 nm sa stijenkom debljine 3 – 5 nm, metodom kondenzacije iz parne faze, pri čemu je kao prekursor korišten željezov(III) acetilacetonat. U tom procesu prekursor je najprije izotermički zagrijan do 200 °C pri tlaku od 400 mbar, iznad točke tališta da bi se formirana stabilna plinovita faza uz helij kao transportni plin uvela u reaktor u kojem se odvija proces pirolitičkog raspada pri temperaturi od 800 °C i stabilnom tlaku od 400 mbar uz odgovarajući parcijalni tlak kisika. Koristeći drugi prekursor, željezov pentakarbonil ( $\text{FeCO}_5$ ) nije uočen nastanak  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  faze, već je pri istim uvjetima nastala smjesa nanočestica  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  i  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  oksidne faze. U drugom radu, Lee i suradnici [478] su pokazali da je fazni sastav nastalih oksidnih produkata u ovom postupku sinteze iznimno osjetljiv na temperaturu pri kojoj se odvija reakcija. Transformacija šupljih nanočestica  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  oksidne faze u stabilniju  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  fazu pritom nije izravna, već se pojavljuje  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  kao međufaza. Utjecaj različitih atmosferskih uvjeta na faznu transformaciju nanočestičnog  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  u druge oksidne faze detaljnije su istražili Malina i suradnici [479]. U sintetičkoj atmosferi zraka potvrđena je direktna fazna transformacija  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  u  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , bez drugih međufaza u temperaturnom rasponu između 700 i 750 °C, dok se inertna atmosfera dušika pokazala redukcijskom uz složen proces transformacije u više koraka (2.34.). U temperaturnom rasponu od 625 do 700 °C, odvija se fazna transformacija  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  u  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , nakon čega slijedi redukcija u  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  u području od 700 do 900 °C. Međutim, već pri 825 °C, slijedi pojava druge redukcijske faze – vistita, FeO, kojom proces transformacije završava.



Atmosfera ugljikovog dioksida ( $\text{CO}_2$ ), također ima redukcijski učinak na faznu transformaciju  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (2.35.). U temperaturnom rasponu od 475 do 575 °C, odvija se fazna transformacija  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  u  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , da bi potom uslijedila fazna transformacija u magnetit,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , koja završava pri 700 °C.



Mjerenja optičkih svojstava UV-Vis spektroskopijom pokazala su razinu optičke prozirnosti  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> faze u vidljivom području oko 40 %, pri čemu je energijski procijep tankog filma amorfne faze 1,73 eV, a polikristalnog tankog filma 1,97 eV [480]. Šuplje nanočestice  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pokazuju pritom energijski procijep od 1,86 eV unutar navedenog raspona [481]. Wiarda i suradnici [482] istraživali su utjecaj implantiranih supstitucijskih nečistoća <sup>111</sup>Cd u dva postojeća koordinacijska položaja željeza na elektronsku strukturu i postojeću konfiguraciju internog kvadrupolnog električnog polja u  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> čestice pritom su pripremljene ranije opisanom metodom Ikede i suradnika [328]. Implantacija <sup>111</sup>Cd nečistoća u  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rezultirala je blagim narušenjem jedinične kristalne ćelije koje se manifestiralo kao promjena električnog kvadrupolnog razdvajanja u karakterističnom Mössbauerovom spektru <sup>57</sup>Fe indicirajući promjenu elektronske strukture.

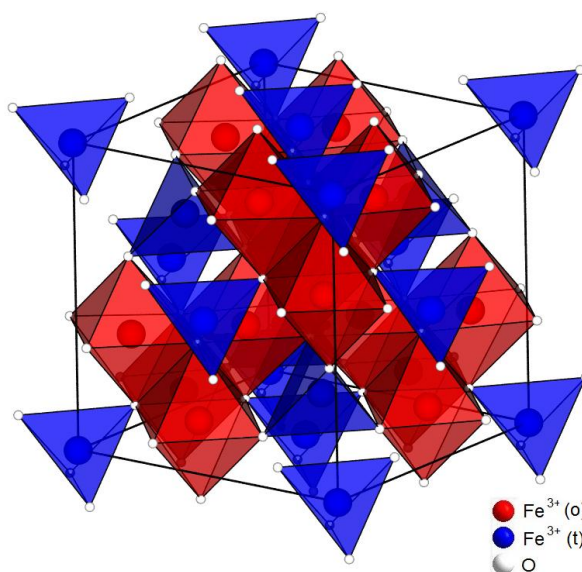
Pogodna poluvodička i optička svojstva  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> s obzirom na karakteristike apsorpcije i propusnosti u vidljivom dijelu elektromagnetskog spektra čine ovu oksidnu fazu perspektivnom za primjenu u području optoelektronike i fotokemijskih reakcija. Zhang i suradnici [483] pripremili su fotoanodne tanke filmove  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> elektroforetskom metodom na FTO staklenoj podlozi, pri čemu su nanočestice  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stabilizirane s TiCl<sub>4</sub>. Tanki filmovi potom su žareni u temperaturnom rasponu od 450 do 650 °C. Ispitana je fotoelektrokemijska aktivnost filmova u procesu raščlanjivanja vode uz osvjetljavanje umjetnom sunčevom svjetlošću, te je izmjerena gustoća struje od 0,12 mA/cm<sup>2</sup> za filmove žarene pri 450 °C, te 0,44 mA/cm<sup>2</sup> za filmove žarene pri 650 °C uz potencijal od 1,6 V<sub>RHE</sub>. Nestabilnost  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> faze koja povišenjem temperature lako transformira u  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> s većim energijskim procijepom, pokazala se problematičnom za primjenu u svojstvu katalizatora ove reakcije. Međutim, dopiranje  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> faze cirkonijem [484] značajno je podignulo termičku stabilnost ove faze uz značajno povećanje gustoće fotostruje inducirane osvjetljavanjem anode u procesu fotoelektrokemijskog raščlanjivanja vode. Carraro i suradnici [485] pripravili su  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tanke filmove s dodatnim slojem nanočestica srebra i platine u dvostupanjskom procesu. LPCVD metodom prvo su pripravljeni tanki filmovi  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na polikristalnoj podlozi korunda (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) na koje je potom metodom radiofrekventnog naprašivanja nanesen vrlo tanki sloj nanočestica platine ili srebra. Ovako pripremljeni uzorci ispitani su kao potencijalni plinski senzori za vodik, etanol i aceton, pri čemu su srebrom funkcionalizirani filmovi pokazali značajnu veću razinu osjetljivosti na vodik pri 400 °C, a platinom funkcionalizirani filmovi na aceton u niskotemperaturnom području do 100 °C.



$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (**maghemit**) predstavlja oksid željeza(III) koji kristalizira u formi kubične jedinične ćelije, izostrukturane s magnetitom ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) i gotovo identičnih parametara (*tablica 2.5.*). Kristalnu strukturu prvi je detaljnije opisao Verwey [486] uvodeći šupljine u jednom oktaedarskom i dva tetraedarska položaja između  $\text{O}^{2-}$  aniona, kao faktore stabilnosti i električne neutralnosti. Međutim, maghemit se najčešće interpretira kao željezo(II) deficitarna faza inverzno spinelnog tipa magnetita [20], opisana strukturnom formulom  $(\text{Fe}^{3+})_A(\text{Fe}_{5/3}^{3+}\square_{1/3})_B\text{O}_4$ , pri čemu su A – tetraedarski položaji željeza, B – oktaedarski položaji željeza, a  $\square$  – šupljine koje se nalaze na oktaedarskim položajima, a koje su u slučaju magnetita normalno zasposjednute željezovim kationima. Iako je crvene do crvenosmeđe boje vrlo slične hematitu, maghemit se pri sobnoj temperaturi razlikuje jakim ferimagnetskim svojstvima, iz čega slijedi i mineralni naziv ove oksidne faze željeza(III). Kristalna struktura  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  opisana je primarno u okviru kubične jedinične ćelije prostorne grupe  $P4_132$  (*slika 2.33.*), međutim nije jedinstvena, već izbor prostorne grupe ovisi o uređenju šupljina unutar te strukture. Prostorne grupe  $P4_132$ , odnosno  $P4_332$ , istih parametara jedinične ćelije opisuju kristalnu strukturu  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  s djelomično uređenom raspodjelom šupljina, dok potpuno neuređena raspodjela šupljina sistematski gasi određene difrakcijske linije, te se može opisati u okviru  $Fd\bar{3}m$  prostorne grupe kubične jedinične ćelije višeg reda simetrije, vrlo sličnih parametara. Šupljine u strukturi također utječu na necijelobrojni stehiometrijski parametar  $Z = 10,67$  odnosno broj stehiometrijskih jedinica u jediničnoj ćeliji.  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  s visokouređenom raspodjelom šupljina može se opisati modelom kristalne strukture koju su prvi predložili van Oosterhout i Rooijmans [487], utočnjavanjem rendgenskih difrakcijskih mjerenja na pažljivo pripremljenom uzorku [488], u okviru tetragonske superćelije, prostorne grupe  $P4_12_12$ , što je potvrđeno i neutronske difrakcijskim mjerenjima [489]. Bazni bridovi imaju istu dimenziju kao kubična jedinična ćelija, dok je dulji brid  $c \approx 3a$ , zbog čega takva superstruktura efektivno odgovara volumenu tri kubične jedinične ćelije i sadrži ukupno  $Z = 32$  stehiometrijske jedinice.

Grau-Crespo i suradnici [490] su teorijskim istraživanjem, primjenjujući DFT izračune uz Hubbardovu korekciju, utvrdili da  $P4_12_12$  tetragonska prostorna grupa predstavlja najstabilniju kristalnu strukturu maghemita uz najhomogeniju moguću raspodjelu šupljina i  $\text{Fe}^{3+}$  kationa, te ujedno najstabilniju elektrostatsku konfiguraciju. Međutim, kako je minimalna energija potrebna za formiranje ovakve strukture iznimno mala, defekti u kristalnoj strukturi koji vode do povišenja stupnja simetrije i promjenu jedinične ćelije u

$P4_132$  ( $P4_332$ ) ili  $Fd\bar{3}m$  prostornu grupu su vrlo vjerojatni. Narušenje uređenja može biti i posljedica djelomične migracije šupljina s oktaedarskih u tetraedarske položaje. Spomenuti DFT model gustoće elektronskih stanja za danu strukturu maghemita ukazao je na energijski procijep od 2,0 eV, što je u skladu s eksperimentalnim vrijednostima, međutim pokazalo se da je asimetričan s obzirom na spinsko stanje elektrona, pa u jednom slučaju iznosi 1,8 eV, a u drugom 2,2 eV, što upućuje na poluvodički materijal selektivno osjetljiv na spinsko stanje elektrona i potencijalno iskoristiv u spintronici.



**Slika 2.33.** Kristalna struktura  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ( $P4_132$ ) s  $\text{Fe}^{3+}$  kationima u oktaedarskim (crvenim) i tetraedarskim (plavim) koordinacijskim položajima, ICDD kartica br. 039-1346.

Sniženje simetrije kristalne strukture promjenom prostorne grupe iz  $Fd\bar{3}m$  u  $P4_132$  ( $P4_332$ ), prema Landauovoj teoriji predstavlja fazni prijelaz prvog reda, na što su ukazali Talanov i suradnici [491] na primjeru nekih spinelnih struktura, u kojima takva promjena rezultira oštrim diskontinuitetom u mjerenjima temperaturne ovisnosti nekih karakterističnih svojstava poput specifičnog toplinskog kapaciteta, vodljivosti ili magnetske susceptibilnosti. U slučaju magnetita kubične strukture (prostorne grupe  $Fd\bar{3}m$ ) takava pojava se manifestira u obliku opisanog Verweyevog niskotemperaturnog faznog prijelaza uz jasno definirana temperaturna područja u kojima je prisutan pojedini strukturni oblik oksida. Međutim, kod maghemita takav fazni prijelaz prvog reda nije zabilježen, već sva tri opisana strukturna oblika koegzistiraju u cijelom temperaturnom području stabilnosti maghemita. Tronc i suradnici [492] su niskotemperaturnim Mössbauerovim mjerenjima ukazali na moguću

prijelaz pri  $\sim 85$  K. Pokazalo se da je ukupni spinski magnetski moment značajno ovisan o veličini nanočestica maghemita, te strukturi i interakcijama same njihove površine, što međutim ne upućuje na svojstva karakteristična za fazni prijelaz prvog reda. Kod vrlo sitnih monokristalnih čestica maghemita efekti površinskih spinskih magnetskih momenata, čija anizotropija dolazi do izražaja kao posljedica morfologije čestica, dominiraju nad spinskim momentom koju definira unutrašnjost čestica, te se magnetska svojstva značajno mijenjaju, osobito ispod temperature od 85 K.

Magnetska svojstva maghemita općenito su posljedica njegove specifične strukturne građe, odnosno dva neekvivalentna koordinacijska položaja  $\text{Fe}^{3+}$  kationa koji tvore dvije magnetske podstrukture antiparalelno orijentiranih magnetskih momenata sastavnih  $\text{Fe}^{3+}$  kationa. Tetraedarski koordiniran  $\text{Fe}^{3+}$  pritom ima magnetski moment  $4,18 \mu_B$ , dok za oktaedarski koordiniran kation  $\text{Fe}^{3+}$  taj moment iznosi  $4,41 \mu_B$  [489], ( $\mu_B = 9,274 \cdot 10^{-24}$  A m<sup>2</sup>, Bohrov magneton), dok anioni kisika imaju doprinos magnetskog momenta od  $\sim 0,14 \mu_B$ , što uz slabe interakcije unutar magnetskih podstrukture i neravnotežan omjer broja kationa u danim koordinacijskim položajima daje rezultatna magnetska svojstva. Maghemit se stoga manifestira kao kolinearni ferimagnet s nekompensiranim antiparalelnim magnetskim momentima dviju magnetskih podstrukture i točkom magnetskog zasićenja pri 415 kA m [492]. Curievu točku prelaska u paramagnetičnu fazu nije moguće direktno izmjeriti na čistom maghemitu, budući da se u širem temperaturnom području između 400 i 600 °C, kao posljedica mikrostrukturnih i morfoloških obilježja, nalazi i fazni prijelaz u stabilniji  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Ekstrapolacijom krivulja magnetizacije stoga se procjenjuje položaj te točke između 510 i 710 °C [473,493]. Točnije određivanje Curieve točke omogućila je metoda termičke stabilizacije dispergiranjem nanočestica maghemita u amorfnoj matrici silicijevog dioksida [494,495], djelujući kao antisinterirajući medij. Kristalna struktura i svojstva nanočestica pritom ostaju očuvana sve do točke kristalizacije amorfne matrice.

Hiperfino magnetsko uređenje dvaju različitih koordinacijskih položaja  $\text{Fe}^{3+}$  u maghemitu može se laku uočiti, te njihovi parametri odrediti pomoću Mössbauerove spektroskopije. Svojstva  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  koristeći ovu metodu bila su predmet istraživanja već mnogobrojnih publikacija [493,496–502]. Karakteristični Mössbauerov spektar  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  definiran je kao superpozicija dva spektralna seksteta, pri čemu je pojedini sekstet sprega 6 rezonantnih spektralnih linija. Upravo ova dva spektralna seksteta odgovaraju dva koordinacijska položaja  $\text{Fe}^{3+}$  kationa (A-tetraedarski i B-oktaedarski), a njihova superpozicija

definirana parametrima čine jedinstveni spektralni profil  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. U idealnom slučaju doprinos oktaedarskog profila u ukupnom spektru je 62,5% naspram 37,5% tetraedarskog, a odstupanje je moguće kao posljedica neuređenosti i djelomične migracije šupljina u kristalnoj strukturi. Osim Mössbauerovom spektroskopijom hiperfine interakcije u  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mogu se mjeriti i <sup>57</sup>Fe NMR spektroskopijom. Bastow i suradnici [503] snimili su <sup>57</sup>Fe NMR spektar referentnih uzoraka maghemita u frekventnom opsegu između 66 i 72 Mhz, pri čemu je uočen karakteristični grubi dvokomponentni spektralni profil. Kod uzoraka s neuređenom raspodjelom šupljina okvirno se spektar mogao interpretirati s dva gaussova spektralna profila koji odgovaraju dva koordinacijska položaja željeza(III) uz lošu rekonstrukciju, dok je za spektar uzorka s uređenom raspodjelom šupljina bilo nužno minimalno četiri gausova profila, što se nije moglo adekvatno interpretirati. Spiers i Cashion [504] u konačnici su dali adekvatnu višekomponentnu interpretaciju, pri čemu su uzeli u obzir više gausovih spektralnih profila koji predstavljaju neekvivalentne koordinacijske položaje željeza(III) i okolinu s obzirom na položaj i broj šupljina koje ih okružuju.

Maghemit se u prirodi pojavljuje kao drugi po redu najstabilniji polimorf željezovog(III) oksida nakon hematita i to u pretežito suhom crvenkastom glinenastom tlu bogatijem oksidima metala, izloženijem težim vremenskim uvjetima tropskih i subtropskih klimatskih područja poput Australije, Indije i Afrike, ili predjelima Rusije, Nizozemske, Kanade i Japana [505]. Prirodni mehanizmi nastanka maghemita prvenstveno se odnose na transformacije lepidokrokita ili getita dehidracijom uz prisutnost organskih spojeva, pri čemu se magnetit pojavljuje kao međufaza. U laboratorijskim uvjetima najlakše se može pripremiti termičkim raspadom i oksidacijom lepidokrokita pri 300 °C, kao i drugih hidroksida ili oksihidroksida, primarno željeza(III). Prirodnu sintezu maghemita u atmosferskim uvjetima pri 20 °C nastojao je postići Feitknecht [506] koristeći Fe(OH)<sub>2</sub> kao polazni prekursor u prisutnosti sulfatnog ili kloridnog aniona za sintezu intermedijalne faze  $\alpha$ -FeOOH. Pokazalo se da je takav prirodni proces višestruke transformacije  $\alpha$ -FeOOH / Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> /  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> malo vjerojatan budući da nastanak pojedine faze u nizu zahtijeva povišenje temperature do 70 °C, te alkalne uvjete s pH vrijednosti 8,5 – 13 atipične za plitke geološke procese. Prema istraživanju Taylor i Schwertman [507] kloridna otopina željeza(II) i željeza(III) u kojoj željezo(II) dominira, predstavlja optimalne uvjete za prirodni nastanak maghemita oksidacijom u atmosferskoj okolini, pri temperaturi od 20 °C i pH 7, uz nastanak ostalih oksidnih i hidroksidnih spojeva željeza. Pritom sporiji proces oksidacije više pogoduje

formiranju kubične strukture maghemita, kao i nastanak zelenog taloga (rđe)  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  kao međufaze, odnosno prekursora u daljnjem sporom oksidacijskom procesu. Kad je u pitanju laboratorijski proces sinteze maghemita u kontroliranim uvjetima, danas je poznat vrlo širok opseg različitih puteva i metoda, pri čemu je izbor prekursora i uvjeta određen ciljanim svojstvima, te namjenom, odnosno potencijalnom primjenom. Jedna od učestalih i lakših metoda pripreme jest sinteza, te postupna oksidacija čestica magnetita, s obzirom na izostrukturalne karakteristike između magnetita i  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Za formiranje spinelne kubične strukture željezovog(II,III) oksida dio željezo(III) kationa mora zauzeti tetraedarski koordinirane položaje u strukturi. Budući da željezo(II) kation ima jaču preferenciju prema oktaedarskoj koordinaciji u samom procesu sinteze, potiskuje željezo(III) katione u tetraedarske položaje. Tronc i Jolivet [508] su primjenili koprecipitacijsku metodu sinteze i pritom pokazali da jedino omjerom koncentracije kationa  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  blizu 0,5 nastaje koloidna otopina koja sadrži monodisperzne i dobro definirane sferične čestice magnetita nanometarskih dimenzija u rasponu od 2 do 15 nm. U tipičnom procesu sinteze korištena je 1 mol  $\text{dm}^{-3}$  otopina  $\text{FeCl}_3$  i 2 mol  $\text{dm}^{-3}$  otopina  $\text{FeCl}_2$  čiji su odgovarajući omjeri intenzivnim miješanjem pri sobnoj temperaturi, uz dodatak otopine HCl i amonijaka (pH ~ 11) rezultirali nastankom stabilne koloidne otopine magnetita. Veličinu nanočestica pritom je moguće podesiti promjenom pH koloidne otopine, te ionske jakosti. Oksidacija magnetita u  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  može se izvesti na česticama izdvojenim iz otopine ili u samoj otopini. U koloidnoj otopini to je moguće ostvariti na više načina, primjerice, adsorpcijom kisika ili neke oksidne vrste bez otpuštanja željeza uz odgovarajuću redoks reakciju, zatim zakiseljavanjem otopine do pH ~ 2 i protoniranjem uz otpuštanje željeza(II), ili adsorpcijom nekih kationa koji su lako podložni redukciji poput  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pd}^{2+}$  ili  $\text{Au}^{2+}$ , koji redoks reakcijom prelaze u elementarno stanje oksidirajući željezo(II) katione.

Maghemit pripremljen u opisanoj koloidnoj formi nalazi značajnu biotehnošku i biomedicinsku primjenu, kao i u mnogim drugim granama industrije s obzirom na njegova magnetska svojstva. Uz adekvatne modifikacije, zbog svoje kemijske stabilnosti, može poslužiti kao kontrastno sredstvo u MR dijagnostici ili ciljani hipertermijski tretman malignih tkiva kao i izostrukturalni magnetit, a kroz površinsku adsorpciju može poslužiti i za ciljane dostavu lijekova unutar organizma, te imobilizaciju i modifikaciju, odnosno neutralizaciju biološki štetnih tvari. Veličina i monodisperznost nanočestica maghemita pritom su ključni

parametri, budući da pojava superparamagnetizma kod vrlo malih čestica, ispod 5 nm, značajno mijenja njihovo ponašanje u vanjskom magnetskom polju.

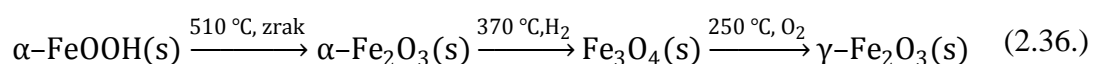
Osim same morfologije i veličine čestica, kada postoje restrikcije na jednu od tih karakteristika, svojstva nanočestičnog  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mogu se mijenjati dopiranjem s raznim metalnim kationima. Sinteza  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanočestica moguća je primjenom različitih kemijskih i fizičkih metoda [493]. Termička razgradnja koordinacijskih kompleksa i anorganskih soli željeza koji se odvijaju pri relativno niskoj temperaturi jedna je od tih metoda, međutim, problem predstavlja pojava drugih oksidnih faza željeza poput hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) i magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) u različitim udjelima ovisno o uvjetima sinteze. Musić i suradnici [509] su u postupku termičke razgradnje željezovog(II) acetata i željezovog(III) acetata hidroksida uočili nastanak  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> faze u različitim omjerima, pri čemu je temperatura pri kojoj se proces odvijao imala ključnu ulogu. Musić i suradnici [510] su također istraživali nastanak  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u procesu termičke razgradnje smjese soli željezovog(II) i željezovog(III) oksalata koja je prethodno aktivirana mljevenjem u kugličnom mlinu. Pokazalo se da postupak pripreme smjese mljevenjem potiskuje nastanak  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a sinteza  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> termičkom razgradnjom u tom sustavu, uz kratko vrijeme grijanja, moguća je sve do 400 °C. Meledandri i suradnici [511] pripremili su monodisperzinu suspenziju nanočestica  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u heptanu relativno složenim postupkom pripreme koji je uključivao i termičku razgradnju Fe(acac)<sub>3</sub> prekursora u prisutnosti površinski aktivnih tvari oleinske kiseline i oleilamina (C<sub>18</sub>H<sub>35</sub>NH<sub>2</sub>). Pritom su dobivene nanočestice  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prosječne veličine od 3 do 6 nm. Kao alternativna metoda sinteze može se uzeti u obzir i niskotemperaturna oksidacija magnetita Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, kojeg je moguće u značajnim količinama dobiti iz rudnih izvora. Tan i suradnici [512] sintetizirali su monodisperzne čestice  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pažljivom oksidacijom monodisperznih čestica magnetita, prosječne veličine ~5 nm pri temperaturi od 185 °C tijekom 9 sati u atmosferskim uvjetima. Nanočestice magnetita pritom su dobivene sličnim postupkom koji su ranije opisali Meledandri i suradnici, pri čemu je korišten N-metil pirol kao reducens željezovog(III) acetilacetonata u prisutnosti oleinske kiseline i oleilamina kao površinski aktivnih tvari. Bae i suradnici [513] također su u postupku pripreme  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> upotrijebili željezov(III) acetilacetonat, koji je otopljen u heksilaminu (C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>NH<sub>2</sub>) i zagrijavan na 140 °C u atmosferskim uvjetima tijekom jednog sata, nakon čega su dobivene nanočestice maghemita prosječne veličine oko 2,3 nm. Galukhin i suradnici [514] dobili su smjesu nanočestica hematita, magnetita i maghemita katalitičkom reakcijom oporavka teških ulja pri čemu je

željezov(III) acetilacetonat poslužio kao katalizator, bez dodavanja pomoćnih tvari. Za sintezu superparamagnetičnih  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanočestica aerosolnom pirolizom, Teleki i suradnici [515] upotrijebili su otopinu željezovog(III) acetilacetonata u smjesi organskih otapala ksilena (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) i acetonitrila (CH<sub>3</sub>CN). Sintetizirane nanočestice prosječne veličine oko 22 nm sadržavale su i određeni udio  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oksidne faze, te su po procesu sinteze presvučene s tankim biokompatibilnim slojem SiO<sub>2</sub> debljine 2 nm za potencijalnu primjenu kao kontrastno sredstvo u magnetskoj rezonanci. Pored magnetita kao prekursora koji oksidacijom formira maghemit, ova se oksidna faza može dobiti i faznom transformacijom koristeći druge polimorfne strukture željezovog(III) oksida. Lee i suradnici [516] su pratili *in situ* faznu transformaciju šupljih nanočestica  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> faze, veličine oko 20 – 40 nm s stijenkom debljine 3 – 5 nm, u  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oksidnu fazu pri 500 °C metodom rendgenske difrakcije u atmosferi čistog argona. Iznenađujuća se potom pokazala stabilnost dobivene  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oksidne faze koja je ostala postojana pri temperaturi iznad 800 °C, što je očito utjecaj mikrostrukturnih svojstava šupljih nanočestica inicijalne  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> koja su zadržana u topotaktičkoj faznoj transformaciji u  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sličan zaključak pokazalo je i istraživanje fazne transformacije šupljih nanočestica  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> koji su proveli González-Carreño i suradnici [464].

Zboril i suradnici [517] pokazali su da je maghemit moguće sintetizirati i termičkim raspadom nekih organskih ili anorganskih soli ili kompleksa na primjeru termičkog raspada prusijско plavog Fe<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub> pri 250 i 350 °C. Dok je rezultat takvog raspada pri 250 °C bio amorfni Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> s veličinom čestica u rasponu od 1 do 4 nm, pri temperaturi od 350 °C kao primarni produkti raspada nastali su kubični polimorfi  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ili  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Pritom se pokazalo da vrstu nastalog polimorfa primarno određuje veličina čestica polaznog prekursora te oksidacijsko-difuzijski uvjeti sinteze kao posljedica, što su u svom radu potvrdili Machala i suradnici [518]. Nanočestice prusijско plavog, veličine 10 – 15 nm u tom su procesu rezultirale nastankom primarno  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oksidne faze, veličine nanočestica od 10 – 20 nm, dok je nastanak  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanočestica veličine 50 – 70 nm uvjetovan korištenjem mikrometarskih nanočestica istog prekursora u rasponu veličina od 20 – 50  $\mu$ m. Magro i suradnici [519] su iskoristili ovu vezu između maghemita i prusijског plavog, te u formi koloidne suspenzije sintetizirali hibridne nanostrukture maghemita presvučene tankim slojem prusijског plavog, površinskom adsorpcijom direktno iz otopljenog K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>. Pokazalo se da je takav postupak moguć samo u vrlo uskom području pH vrijednosti između 2,0 i 2,5 uz regulaciju dodatkom HCl-a. Sintetizirane hibridne nanostrukture pokazale su visoku

učinkovitost elektrokatalitičke razgradnje vodikovog peroksida ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) uz iznimnu stabilnost u medijima s pH vrijedostima do 9,0 te su iskorištene i za konstrukciju  $\text{H}_2\text{O}_2$  elektrokemijskog senzora.

Hidrotermička metoda sinteze maghemita također je moguća uz adekvatni proces oksidacije. Liang i suradnici [520] su kao prekursor koristili željezov(II) klorid tetrahidrat ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) uz dodatak ( $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ ) i natrijevog nitrata ( $\text{NaNO}_3$ ) pri čemu je pH vrijednost otopine regulirana dodatkom klorovodične kiseline. Nastali crno-zeleni precipitat u otopini ostavljen je na starenje tokom 6 sati pri  $60\text{ }^\circ\text{C}$  uz stalni protok plinovitog kisika, nakon čega je rezultatni precipitat izdvojen i osušen. Variranje pH vrijednosti u rasponu od 6,0 do 10,16 pokazalo je značajan utjecaj na prosječnu veličinu sferičnih nanočestica maghemita u rasponu od 17 nm pri nižem pH do 54 nm dobivenih za krajnju vrijednost od 10,16. Tako pripremljene nanočestice pokazale su vrlo dobru fotokatalitičku reakciju razgradnje umjetne boje *oranž I*, uz osvjetljavanje UV svjetlom. Modelirajući brzinu razgradnje referentne vodene otopine koncentracije  $20\text{ mg dm}^{-3}$  reakcijom prvog reda, postignut je stupanj razgradnje umjetne boje do 49% tijekom 3 sata koristeći najmanje sintetizirane čestice maghemita u okviru ovog istraživanja. Specifičnu pločastu morfologiju čestica maghemita Kishimoto i suradnici [521] su pripremili složenim procesom fazne transformacije hidroksida  $\alpha\text{-FeOOH}$ , dobivenog hidrotermičkim postupkom. Precipitirane pločaste nanočestice  $\alpha\text{-FeOOH}$ , prvo su presvučene s tankim slojem  $\text{SiO}_2$  koristeći otopinu natrijevog silikata u razrijeđenoj HCl, kako bi se spriječilo sinteriranje nanočestica i očuvala njihova morfologija, a potom podvrgnute procesu fazne transformacije (2.36.) nakon čega su dobivene monodisperzne pločaste nanočestice veličine  $\sim 100\text{ nm}$ , polikristalnog karaktera.



Magnetska mjerenja izvedena na dobivenim česticama pokazala su koercitivno magnetsko polje između 11,9 do 12,7 kA/m, te magnetsko zasićenje između 70 i 72  $\text{A m}^2/\text{kg}$ . Uspoređujući petlju histereze s 20 nm  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  česticama, uočena je 2,2 puta veća površina u slučaju  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanočestica. U 3,6 % koloidnoj vodenoj suspenziji nanočestica maghemita izloženoj magnetskom polju od 50,9 kA/m, frekvencije 117 kHz, uslijed histereze izmjeren je toplinski gubitak od 590 W/g nanočestica, te linearni koeficijent porasta temperature od 5,2  $^\circ\text{C/s}$ , što ih čini značajno pogodnijima za primjenu u hipertermijskim medicinskim



tretmanima malignih tkiva u odnosu na usporedive  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanočestice. Pokušavajući kreirati sustav ciljane dostave lijekova za biomedicinske primjene, odnosno vrlo lokaliziranu medicinsku terapiju, Lyubutin i suradnici [522,523] sintetizirali su *in situ* metodom šuplje sferične mikrokapsule čije stijenke čini  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  oksidna faza. Kao podloga za sintezu poslužile su sferične čestice kalcijeva karbonata,  $\text{CaCO}_3$ , promjera  $\sim 5 \mu\text{m}$ , na koje je dodatkom  $\text{FeCl}_2$  i  $\text{FeCl}_3$  u nastalu suspenziju, površinski narastao sloj željezovih oksida. Kalcijev karbonat potom je uklonjen dodatkom etilen diamina (EDTA) nakon čega su preostale samo šuplje čestice sa stijenkama od maghemita veličine  $\sim 6,7 \mu\text{m}$ . Analizom je utvrđena polikristalna priroda stijenki uz veličinu kristalnih domena  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  faze u rasponu od 6 do 9 nm, superparamagnetičnih svojstava pri sobnoj temperaturi. Superparamagnetične čestice reagiraju na vanjsko magnetsko polje, ali se toplinski ne zagrijavaju u tom istom polju, budući da nemaju gubitke magnetske histereze, što spriječava degradaciju korisne tvari koju prenose i njihovu aglomeraciju.

Edelman i suradnici [524,525] pokazali su da je moguće sintetizirati kompozitni staklasti materijal koji sadrži nanočestice  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  prilikom sinteze boratnog stakla uz dodatne metalne okside, unatoč visokoj temperaturi taljenja od 1100-1300 °C. Polazni sastav boratnog stakla odnosi se na referentni sastav  $\text{K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  pri čemu su u smjesu prije taljenja dodani do 4% težinskog sastava odgovarajući udjeli  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , te  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  u formi hematita. Nakon taljenja u oksidacijskim uvjetima, izliveno su tanke pločice na metalnoj podlozi i prirodnim putem ohlađene na 380 °C. Nakon nekoliko sati proveden je postupak zagrijavanja do 540 °C u oksidacijskim uvjetima uz zadržavanje 24 h. Magnetska mjerenja pokazala su svojstva magnetski uređenog kompozitnog materijala, dok je rendgenskom difrakcijom potvrđena prisutnost samo  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  kristalne faze unutar uzorka, uz uobičajene široke difrakcijske fenomene koji karakteriziraju staklaste materijale. Varijacija udjela itrija, bizmuta, olova i samarija pritom je utjecala na veličinu čestica  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  i općenito na magnetska svojstva. Rahman i suradnici [526] demonstrirali su mogućnost sinteze  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  oksidne faze iz otpadnih metalnih materijala koji sadrže željezo jednostavnom precipitacijom iz otopine u koju su nadodani  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaOH}$  i  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , nakon čega je izdvojeni precipitat podvrgnut žarenju pri 350 °C, pokazalo se da je optimalna pH vrijednost precipitacijske otopine 12. Pritom su nastale nepravilne čestice  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  u rasponu od 0,2 do 0,35  $\mu\text{m}$ .

Istražujući *in situ* rendgenskom difrakcijom proces termičkog raspada pripremljenog prekursora, te formiranje nanočestica maghemita, Jørgensen i suradnici [488] prvo su

pripremili smjesu  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  i laurinske kiseline,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$  u množinskom omjeru 1:1. Homogena smjesa nastala intenzivnim miješanjem pri  $120\text{ }^\circ\text{C}$ , te potom ohlađena, tretirana je tetrahidrofuranom ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ) nakon čega je nastali precipitat sušen pri  $70\text{ }^\circ\text{C}$  tijekom 4 sata. Smeđi precipitat amorfno  $\text{FeOOH}$  potom je podvrgnut *in situ* difrakcijskoj analizi termičkog raspada koristeći sinhrotronsku liniju X7B (NSLS, Brookhaven National Laboratory) valne duljine  $\lambda = 0,92191\text{ \AA}$  uz stalnu temperaturu uzorka pri  $305\text{ }^\circ\text{C}$ . Četiri minute od početka mjerenja uočeno je formiranje  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  faze neuređenog rasporeda šupljina u formi  $Fd\bar{3}m$  prostorne grupe, direktno iz amorfno  $\text{FeOOH}$  prekursora. Nakon daljnjih 45 minuta uočava se strukturna promjena iz neuređene u strukturnu formu maghemita vrlo uređenog rasporeda šupljina, kojoj odgovara tetragonska prostorna grupa  $P4_12_12$ . Promjena kristalnog uređenja posljedica je rasta nanočestica koje kod većih kristalnih domena imaju uređeniju strukturu šupljina. Rezultati pritom potvrđuju ranija istraživanja Shmakova i suradnika [527] koji su formirane nanočestice maghemita dobili vrlo opreznom oksidacijom  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  u atmosferi helija koja je sadržavala parcijalni tlak 1%  $\text{O}_2$  i 1%  $\text{CO}$  pri  $230\text{ }^\circ\text{C}$ . Nanočestice  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  prethodno su dobivene termičkim raspadom  $\alpha\text{-FeOOH}$  u redukcijskoj atmosferi helija uz parcijalni tlak od 1% plinovitog vodika i vodene pare pri  $400\text{ }^\circ\text{C}$ .

Cao i suradnici [528] su za sintezu  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanočestica primjenili jednostavan postupak bez magnetita kao međufaze, koristeći  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  i DMF (dimetilformamid) kao jako polarno otapalo. Otopina koncentracije  $0,6\text{ mol dm}^{-3}$  željezovog(III) nitrata nonahidrata u DMF-u podvrgnuta je sporom žarenju uz temperaturni korak od  $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  do  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , nakon čega je na krajnjoj temperaturi zadržana dva sata. Nastale nanočestice maghemita veličine između 20 i 60 nm odgovarale su kristalnoj strukturi prostorne grupe  $P4_132$ , djelomično uređenih šupljina s visokim magnetskim zasićenjem  $\sim 74\text{ A m}^2/\text{kg}$ .

González-Carreño i suradnici [529] pokazali su da je sinteza  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanočestica moguća i metodom aerosolne sprej pirolize, pri čemu su koristili četiri različita prekursora za formiranje razrijeđenih alkoholnih otopina kao izvora aerosolnih kapljica. Jednolike aerosolne kapljice formirane raspršivačem su pritom prolazile kroz dvije peći. Prva peć pri  $200\text{ }^\circ\text{C}$  služila je za odvajanje otapala sušenjem, dok je podloga na  $500\text{ }^\circ\text{C}$  korištena za skupljanje i pirolitički raspad suhih čestica prekursora. Kao prekursori su korišteni željezov(III) acetilacetonat, željezov(II) amonijev citrat, željezov(III) nitrat i željezov(III) klorid, te su njihovom primjenom uspješno sintetizirane nanočestice različitih morfoloških oblika, ali s kristalnim zrnima veličine između 4 i 6 nm, te superparamagnetičnih svojstava pri sobnoj

temperaturi. Layek i suradnici [530] uspjeli su primjeniti ko-precipitacijsku tehniku koristeći AOT-mikroemulzijski postupak pri sintezi maghemita. Složeni postupak pripreve uzoraka pritom je rezultirao nastankom štapićastih nanočestica veličine 15 do 25 nm, koje su pokazivale značajno niže magnetsko zasićenje  $\sim 14 \text{ A m}^2/\text{kg}$  u odnosu na uobičajene vrijednosti za maghemit.

Specifična svojstva maghemita poput točke magnetskog zasićenja ili katalitičkih odnosno adsorpcijskih svojstava, u nekim je slučajevima potrebno prilagoditi za određenu primjenu. Kada to nije moguće morfološkim oblicima ili veličinom nanočestica, ugađanje specifičnih svojstava može se izvesti i dopiranjem s drugim kationima. Primjerice, u istraživanju koje su proveli Yu i suradnici [531], manganom dopirani maghemit pokazao je značajno bolja adsorpcijska svojstva u procesu uklanjanja As(III) i As(V) iz vode, nego njegova nedopirana varijanta, što je osobito važno budući da arsen predstavlja vrlo toksičnu kontaminaciju pitke vode. Parametri Langmuirove izoterme pritom su pokazali da manganom dopirani maghemit pokazuje nešto viši adsorpcijski kapacitet za As(III) u iznosu od 22,59 mg/g, dok je ta vrijednost za As(V) iznosila 14,97 mg/g pri pH vrijednosti 7. Također, manganom dopirani maghemit prema rezultatima istraživanja Lee i Kwak [532] pokazao je izvrsna katalitička svojstva razgradnje dušikovih oksida. Maghemit dopiran manganom je sintetiziran termičkim raspadom metalo-organske mreže koja se zasnivala na manganovim i željezovim kationima. Nanočestice dopiranog maghemita dobivene kod temperature razgradnje MOF-a od  $320 \text{ }^\circ\text{C}$  pokazala su superparamagnetična svojstva, dok je iznos magnetskog zasićenja iznosio  $36,24 \text{ A m}^2/\text{kg}$ . Ove su nanočestice ujedno pokazale iznimnu selektivnost katalitičke razgradnje NO u prisutnosti  $\text{NH}_3$  uz učinkovitost od 97% pri  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ . Do sličnih su zaključaka došli Wang i suradnici [533] koristeći Mn, Co, Ni i Zn dopirani maghemit u istom procesu katalitičke razgradnje NO uz  $\text{NH}_3$ . Pokazalo se da maghemit dopiran s Co, Ni ili Zn inhibira katalitičku aktivnost razgradnje NO, dok je dopiranje manganom povišuje.

Koprecipitacijskom metodom sinteze Ramos Guivar i suradnici [534] pripremili su nanočestice maghemita funkcionalizirane s tankim slojem hidroksiapatita (HAp,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) za biomedicinske primjene. Budući da je hidroksiapatit vrlo važan element izgradnje koštanog tkiva, lokalizirana, ciljana terapija ovakvim kompozitnim materijalom potencijalno je moguća ubrzana regeneracija oštećenih mjesta u organizmu uslijed prijeloma ili osteoporoze. Kao prekursori sinteze nanočestica maghemita korišteni su  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  i

FeCl<sub>3</sub> uz množinski omjer  $Fe^{+2}/Fe^{+3} = 0,5$ , te NH<sub>4</sub>OH, NaOH i limunska kiselina (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>) u odgovarajućim količinama. Hidrotermičkom sintezom pri 80 °C pripremljene nanočestice maghemita veličine oko 12 nm dekantirane su u prisutnosti magnetskog polja, te nakon ispiranja presvučene s hidroksiapatitom. Kompozitne nanočestice veličine oko 16 nm, pokazale su magnetsko zasićenje od 12 A m<sup>2</sup>/kg, što se pokazalo značajno boljim rezultatom u odnosu na HAp funkcionalizirane nanočestice magnetita slične veličine koje su pokazale magnetsko zasićenje od samo 0,3 A m<sup>2</sup>/kg i značajno lošiju mogućnost lokalizirane terapije uz vanjsko magnetsko polje. Hussain i suradnici [535] istražili su utjecaj dopiranja kobaltom na svojstva maghemita. Nanočestice maghemita pritom su sintetizirane koprecipitacijskom metodom koristeći FeCl<sub>2</sub>•4H<sub>2</sub>O i FeCl<sub>3</sub>•6H<sub>2</sub>O, te NaOH kao osnovne prekursore uz dodatak CoCl<sub>2</sub> prilikom dopiranja. Nastali precipitat koji je pokazao obilježja magnetita potom je pažljivo oksidiran pri 250 °C tijekom 3 sata u atmosferskim uvjetima te su nastale nanočestice maghemita veličine oko 10 nm, dok su kobaltom dopirane bile oko 15 nm. Pokazalo se da dopiranje kobaltom do ~5% povoljno utječe na kristalizaciju dopiranog maghemita, te bolju električnu vodljivost, dok dielektrična konstanta tog materijala pokazuje manje vrijednosti u odnosu na nedopirani uzorak. Gallo-Cordova i suradnici [536] istražili su detaljnije strukturu maghemita dopiranog kobaltom ili cinkom u području stehiometrijskih ferita CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> i ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sintetiziranih poliol metodom potpomognutom mikrovalnim zagrijavanjem. U postupku pripreme nanočestica ferita korišteni su acetati navedenih metala: Fe(OAc)<sub>2</sub>, Co(OAc)<sub>2</sub> i Zn(OAc)<sub>2</sub> kao prekursori, koji su prvo otopljeni u smjesi dietilen glikola i vode, te potom zagrijani u mikrovalnoj peći do temperature od 170 °C. Pritom su dobivene nanočestice ferita s rasponom veličina od 7 do 14 nm, čija se spinelna inverzija značajno razlikovala s obzirom na afinitet metalnog kationa prema oktaedarskoj odnosno tetraedarskoj koordinaciji u strukturi. U slučaju cinkovog ferita, stupanj inverzije iznosio je oko 30% uz stehiometrijski sastav (Zn<sub>0,70</sub>Fe<sub>0,30</sub>)[Zn<sub>0,30</sub>Fe<sub>1,70</sub>]O<sub>4</sub>, dok je u slučaju kobaltovog ferita taj stupanj iznosio čak 72% uz stehiometrijski sastav (Co<sub>0,28</sub>Fe<sub>0,72</sub>)[Co<sub>0,72</sub>Fe<sub>1,28</sub>]O<sub>4</sub>. Pritom su čisti γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i kobaltov ferit sintetizirani opisanom metodom pokazali visoke vrijednosti magnetskog zasićenja od 84 A m<sup>2</sup>/kg i 95 A m<sup>2</sup>/kg.

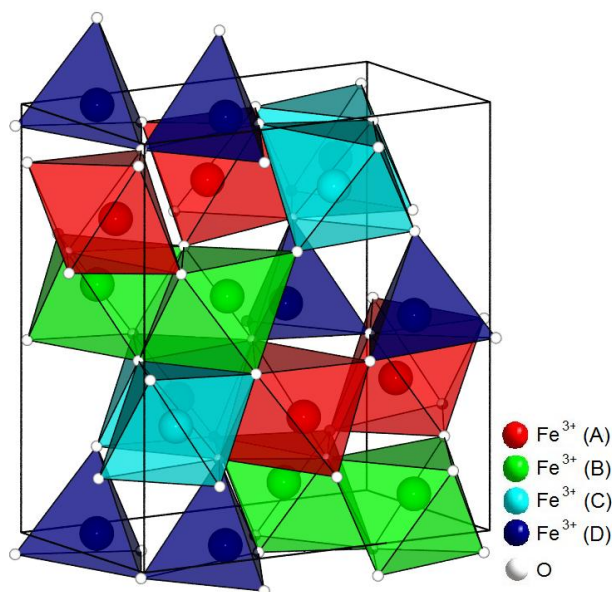
Posebno je zanimljiv slučaj maghemita dopiranog aluminijem, budući da polimorfi željezovog(III) oksida i aluminijevog(III) oksida pokazuju izostrukturalna svojstva [486,537]. Wolska i Schwertman [538] su utvrdili da 20% dopiranje maghemita s aluminijem neznatno smanjuje duljinu brida jedinične ćelije s 8,34 Å na 8,31 Å, međutim značajno podiže

termodinamičku stabilnost tog oksida, povisujući temperaturu faznog prijelaza u stabilniji hematit s 550 °C za čisti maghemit na 750 °C za  $\gamma\text{-Fe}_{1,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_3$ . Pritom se inducira prijelaz iz prostorne grupe  $P4_132$  u simetričniju  $Fd\bar{3}m$ , narušavajući uređenost raspodjele šupljina u  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  strukturi. Ovaj rezultat u skladu je s Mössbauerovim mjerenjima da Coste i suradnika [539] koji su utvrdili da nije moguće razlučiti doprinos željeza u tetraedarskim položajima magnetitne i maghemitne faze čak ni mjerenjima uz vrlo visoka magnetska polja.

$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  neobičan je polimorf željezovog(III) oksida koji kristalizira u formi rompske jedinične ćelije prostorne grupe  $Pna2_1$  (tablica 2.5) te je izrazito rijedak u prirodi, gdje se može pronaći isključivo u nanostrukturnom obliku u nekim glinama [540,541], ili kao biološki aktivna komponenta [542]. Prema prvobitnim mjerenjima Schradera i Büttnera [543] nova željezo(III) oksidna faza nastala u elektrolučnim izbojima željezovih elektroda u oksidacijskim uvjetima sinteze okarakterizirana je kao kristalna struktura u okviru monoklinske jedinične ćelije sa  $Z = 20$  stehiometrijskih jedinica, tamnosmeđe boje, ferimagnetskog karaktera s anomalijom u magnetskim svojstvima pri 225 °C. Danas poznata jedinična ćelija je rompska, te se sastoji od samo 8 stehiometrijskih jedinica s  $\text{Fe}^{3+}$  kationima raspoređenim u 4 neekvivalentna koordinacijska položaja, dok se kisikovi anioni nalaze u čak 6 takvih položaja (slika 2.34.).

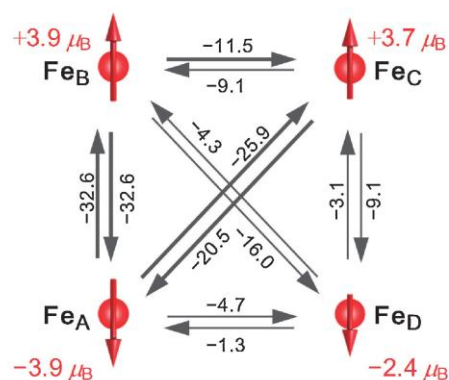
Dézi i Coey [544] analizirali su magnetska i termodinamička svojstva ove oksidne faze, te zaključili kako se radi o antiferomagnetičnom materijalu s Curievom točkom prijelaza u paramagnetičnu fazu pri 210 °C, uz temperaturnu stabilnost do ~770 °C kada prelazi u stabilniji  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Tronc i suradnici [545] su koristeći magnetska mjerenja i Mössbauerovu spektroskopiju u prisutnosti vanjskog magnetskog polja razriješili nejasnoće oko strukture i magnetskih svojstava ove oksidne faze.  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  sintetiziran u obliku nanočestičnog kompozita sa silicijevim dioksidom, veličine čestica oko 30 nm, pokazao je svojstva nekolinearnog ferimagneta u svojoj rompskoj jediničnoj ćeliji. Mössbauerov spektar pri sobnoj temperaturi je složen, te se sastoji od kompozicije 4 šesteta spektralnih linija koje odgovaraju specifičnim koordinacijskim položajima željezo(III) kationa.

Od 4 neekvivalentna koordinacijska položaja tri su oktaedarske koordinacije dok je jedan tetraedarski koordiniran (slika 2.34.). Međutim, dva od tri oktaedarska položaja željeza(III) (A i B) imaju određeni stupanj deformacije koordinacijskog poliedra [546], što je konzistentno s deformacijom Jahn-Tellerovog karaktera niskospinskog  $\text{Fe}^{3+}$ . Treći oktaedarski koordiniran položaj  $\text{Fe}^{3+}$  je pravilnog oblika kao i tetraedarski položaj.



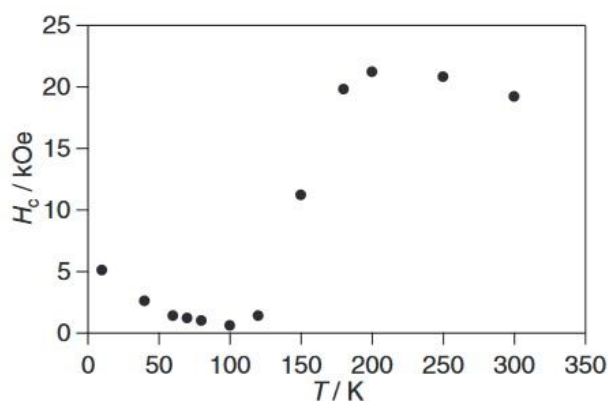
**Slika 2.34.** Kristalna struktura  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (*Pna*2<sub>1</sub>) s Fe<sup>3+</sup> kationima u 3 neekvivalentna oktaedarska i jednom tetraedarskom koordinacijskom položaju ICDD kartica br. 052-1449.

Ovakva složena koordinacijska struktura uzrok je i složenog karaktera magnetskih svojstava  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utvrđenih strukturnim modelom temeljem neutronske difrakcijske mjerenja i Mössbauerovih spektara [546,547]. Četiri različita koordinacijska položaja Fe<sup>3+</sup> pritom imaju sljedeće projekcije magnetskih momenata u odnosu na primarnu kristalografsku os duž brida *a*:  $m_A = -3,9 \mu_B$ ,  $m_B = +3,9 \mu_B$ ,  $m_C = +3,7 \mu_B$ ,  $m_D = -2,4 \mu_B$ , pri čemu se doprinosi magnetskih momenata oktaedarskih Fe<sup>3+</sup> A i B međusobno isključuju, pa rezultatni magnetski moment potječe od pravilnog oktaedarski koordiniranog Fe<sup>3+</sup> (C), te tetraedarski koordiniranog Fe<sup>3+</sup> (D) položaja prema Ohkoshijevom modelu [548] (slika 2.35.).



**Slika 2.35.** Ohkoshijev model doprinosa projekcije magnetskih momenata  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> faze uz naznačene koeficijente izmjene u kristalnoj rešetci [549].

Doprinosi magnetskih momenata kisikovih aniona pritom su gotovo zanemarivi. Relativna složenost magnetske podstrukture u kombinaciji s površinskim spinskim efektima nanočestica objašnjava zašto je jako otežana sinteza većih kristalnih struktura ove oksidne faze u slobodnoj formi. Pritom se najčešće  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  zamjećuje kao nestabilna međufaza pri faznom prijelazu  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  u  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  što značajno ovisi o stupnju aglomeracije polazne  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  faze [494,495]. Upravo zbog te termodinamičke nestabilnosti zasad nema potvrđenih metoda sinteze samostalne, čiste  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  faze te se najčešće pojavljuje kao kompozit sa silicijevim dioksidom u amorfnoj matrici, ili u prisutnosti drugih oksidnih faza željeza(III) (hematit, maghemit), što su zamjetili i Khan i suradnici [550]. Popovici i suradnici [551] pokazali su da nanočestice te oksidne faze dobivene sol-gel metodom u silikatnoj amorfnoj matrici kao kompozit, izolirane od vanjskih uvjeta, ostaju stabilne do 1600 K. Majzlan i suradnici [552] su kalorimetrijskom metodom titracije u klorovodičnoj kiselini odredili entalpiju formiranja i Gibsovu energiju  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , te one iznose,  $\Delta H_f^\ominus = -798 \pm 6,6 \text{ kJ mol}^{-1}$  i  $\Delta G_f^\ominus = -717 \pm 6,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ , uz relativnu razliku u odnosu na  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  od  $28,2 \pm 6,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ , pri čemu je  $\Delta H_f^\ominus(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3) = -826,2 \pm 1,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Mjerenjima magnetskih svojstava monokristalnih nanometarskih čestica  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  u amorfnoj silikatnoj matrici pri sobnoj temperaturi, utvrđena je dosad najveća vrijednost magneto-otpora, odnosno koercitivnog magnetskog polja od 2 T ( $1,6 \cdot 10^6 \text{ Am}^{-1}$ ) među svim poznatim metal-oksidnima fazama [553], kao posljedica jake magneto-kristalne anizotropije uslijed već opisane složene magnetske strukture. Zanimljivim se pokazala i temperaturna ovisnost koercitivnog polja o temperaturi (slika 2.36.), dok pri sobnoj temperaturi ima iznimno visoku vrijednost, pri  $\sim 150 \text{ K}$  pokazuje značajan pad, te ponovno blago povećanje kod nižih temperatura [554].



Slika 2.36. Ovisnost koercitivnog polja ( $H_c$ ) o temperaturi za  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  fazu [554].

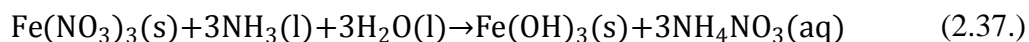
Niskotemperaturna neutronska difrakcijska mjerenja nisu pokazala promjenu prostorne grupe u kristalnoj strukturi [546,555,556], što znači da se ne radi o faznoj promjeni prvog reda, pa je efekt pojašnjem spinskom reorijentacijom (zakretanjem) magnetskih momenata unutar jedinične ćelije, odnosno promjenom magnetskog uređenja, sličnom onom koje se uočava pri Morinovom prijelazu kod hematita.

Tseng i suradnici [557] su metodom magnetskog cirkularnog dikroizma u rendgenskom području utvrdili da primarna komponenta visokog koercitivnog polja pri sobnoj temperaturi predstavlja magnetski orbitalni moment  $\text{Fe}^{3+}$  iona naspram gotovo zanemarivog doprinosa spinskog magnetskog momenta pri sobnoj temperaturi, te je kolaps tog magnetskog momenta pri 110 K odgovoran za značajno smanjenje koercitivnog polja pri niskim temperaturama, kao posljedica promjene elektronske izmjene između nekih Fe – O parova uzrokovanih promjenom Fe – O udaljenosti u kristalnoj strukturi  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Gich i suradnici [558] pritom su primijetili i značajnu promjenu električne permitivnosti (~30%) kod te temperaturne promjene. Ovo otkriće značajno je pobudilo interes za istraživanje novih metoda sinteze te oksidne faze, budući da tako visoka vrijednost koercitivnog polja u kombinaciji s nanometarskim dimenzijama čestica omogućuje stvaranje potencijalno novih magnetskih podatkovnih medija značajno veće gustoće zapisa. Kelm i Mader [559] tako su metodom termičkog raspada nontronita, prirodnog minerala koji sadrži više od 30%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  u nekoj od oksidnih formi, pri 900 do 970 °C uspjeli sintetizirati čestice relativno čiste  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  faze, s rasponom veličina od 50 do 200 nm, uz primjese  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  i  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Ostatak nusprodukata termičkog raspada odvojen je ispiranjem u 5 mol  $\text{dm}^{-3}$  otopini NaOH, te vodom i razrijeđenom otopinom octene kiseline, pri čemu je preostali udio željezovog(III) oksida iznosio 87,4%. Jin i suradnici [560] su sol-gel postupkom sintetizirali sferične nanočestice  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  faze veličine  $16 \pm 4$  nm u amorfnoj silikatnoj matrici, koje su zadržale visoko koercitivno polje pri sobnoj temperaturi. Iako nanočestice  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  veće od 30 nm vrlo brzo transformiraju u stabilniju  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  fazu, dodatkom  $\text{Sr}^{2+}$  ili  $\text{Ba}^{2+}$  uočen je nastanak štapićastih nanočestica te faze, veličine do 200 nm. Pritom su  $\text{Sr}^{2+}$  i  $\text{Ba}^{2+}$  kationi opisani kao stabilizatori i promotori anizotropnog rasta monokristalnih čestica  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Isti je efekt primjećen i dodatkom  $\text{Ca}^{2+}$  kationa [561].

Sakurai i suradnici [562] su detaljno istražujući proces formiranja  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  faze sol-gel tehnikom u silikatnoj matrici došli do zaključka da prvotno formiranje micela, koloidnih agregata iz  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  prekursora, miješanjem s otopinom koja je sadržavala  $\text{NH}_3$  micelle

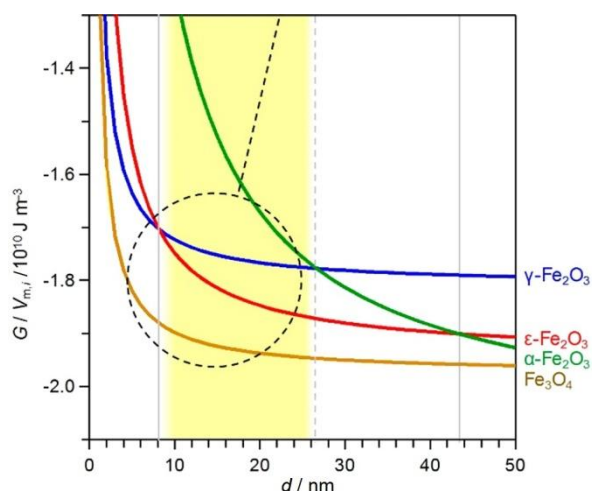


sličnih veličina, u prisustvu organskih prekursora i stabilizatora vodi do formiranja željezovog(III) hidroksida,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (2.37.), te predstavlja ključni korak u sintezi nanočestica  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .



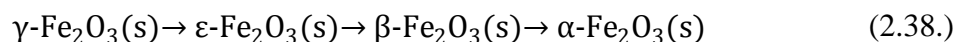
Dodatkom prekursora  $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ , monodisperzne nanočestice  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  postupkom hidrolize ostaju zarobljene u amorfnoj  $\text{SiO}_2$  matrici, te grijanjem pri  $900\text{ }^\circ\text{C}$  transformiraju u  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  sferične nanočestice iste veličine. Daljnje grijanje do  $1025\text{ }^\circ\text{C}$  rezultira faznom transformacijom u konačni oblik  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanočestica. U konačnici,  $\text{SiO}_2$  matrica je uklonjena jetkanjem u  $3\text{ mol dm}^{-3}$  otopini  $\text{NaOH}$  pri  $70\text{ }^\circ\text{C}$ , te ispiranjem u  $0,1\text{ mol dm}^{-3}$  otopini  $\text{HCl}$ . Dodatkom  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  u početnoj fazi sinteze, kao prekursora u odgovarajućem omjeru, rezultiralo je nastankom do  $1,5\text{ }\mu\text{m}$  dugačkih nanožica  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  u finalnoj fazi sinteze. Ding i suradnici [563] uspjeli su sintetizirati nanoštapiće  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  koristeći magnetit u praškastoj formi kao prekursor metodom pulsne laserske depozicije, bez  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  kao međufaze. Sinteza ne rezultira visokim prinosom, te  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  faza nije sasvim čista, već je primjećena kodepozicija magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Visokorezolucijskom TEM mikroskopijom, pokazalo se da nanostrukture magnetita rastu duž  $\langle 110 \rangle$  smjera osnovne jedinične ćelije, na (001) i (010) plohama  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  faze. Tokoro i suradnici [564] su eksperimentalno pokazali da je moguća direktna transformacija magnetita u  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  koristeći sol-gel tehniku formiranjem koloidne otopine komercijalno dostupnih nanočestica  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  veličine 10 i 16 nm. Korištenjem 10 nm nanočestica  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  u postupku grijanja na  $1001\text{ }^\circ\text{C}$  dobiveno je tek 15,8%  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  faze, dok je ostatak bio  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , a u slučaju 16 nm nanočestica  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dobiveno je 24,1%  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Rezultat je značajan, budući da je *ab initio* proračunima pokazano da Gibsova slobodna energija po jediničnom volumenu formiranja  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  u odnosu na  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ima povoljniji odnos kod većih čestica prekursora  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  u odnosu na  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (slika 2.37.), pa je kod većih čestica vjerojatnija direktna transformacija  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  u  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Kad je u pitanju fazna transformacija, Sakurai i suradnici [565] su koristeći  $\text{FeSO}_4$  kao prekursor uz mezoporoznu amorfnu  $\text{SiO}_2$  matricu kao stabilizator promatrali fazne prijelaze između sva 4 poznata polimorfna oblika željezovog(III) oksida. Budući da  $\text{SiO}_2$  staklasta matrica ima spori prijelaz iz amornog u kristalno stanje pri  $\sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$  tvoreći  $\text{SiO}_2$  kristobalit, početno formirane nanočestice  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  veličine  $\sim 4\text{ nm}$  do te temperature grijanja nisu pokazivale znakove transformacije.



**Slika 2.37.** Ovisnost Gibbsove slobodne energije jediničnog volumena pojedine oksidne faze željeza o veličini nanočestica, prema *ab initio* modelu Tokoro i suradnici [564].

U temperaturnom rasponu do 900 do 1250 °C uočen je slijed faznih transformacija (2.38.) koje pokazuju korelaciju veličine  $d$  nanočestica pojedine oksidne faze s Gibsovom slobodnom energijom pojedine faze, budući da  $\text{SiO}_2$  matrica nije više ograničavala rast i agregaciju nanočestica  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .



Na osnovi izmjerenih proširenja difrakcijskih linija pojedine faze, utvrđene su granične veličine nanočestica za transformacijski niz i to iz  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  pri 8 nm,  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  pri 30 nm i  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  pri 50 nm. Iste su granične vrijednosti potvrđene u istom temperaturnom rasponu sintezom polaznih nanočestica  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  koristeći  $\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{CHO})$  prekursor, također u  $\text{SiO}_2$  matrici. Stabilnost pojedine oksidne faze u danom rasponu veličina nanočestica pojašnjena je istim *ab initio* modelom koji su koristili Tokoro i suradnici [564]. Relativno nedavna analiza crnih i tamnosmeđih elemenata površinskih glazura kineskog Jian (Tenmoku) keramičkog posuđa iz dinastije Song [566], starog više od 800 godina, otkriveni su prizmatični makroskopski kristali  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  faze, veličine nekoliko desetaka mikrometara, što poznate uvjete stabilnosti i mehanizme faznih prijelaza ove oksidne faze potpuno ostavlja otvorenim. Pretpostavlja se da su nastali kristalizacijom tokom visokotemperaturne obrade površinske glazure (~1240 °C). Za samu izradu posuđa korištena je glina s relativno visokim udjelom željeza (do 9% težinskog udjela), dok je za pripravu same glazure korištena smjesa gline, vapnenca i pepela nastalog sagorijevanjem drva.

Zhao i Wen [567] uspješno su sintetizirali  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> čestice mehaničkim putem, mljevenjem odgovarajuće smjese željezovog(III) nitrata nonahidrata, nanočestica SiO<sub>2</sub> i etanola u planetarnom mlinu. Nakon 5 sati mljevenja, dobiveni praškasti uzorak je podvrgnut žarenju pri 1000 °C tijekom 4 sata. Varirajući omjer željezovog prekursora i SiO<sub>2</sub>, rendgenskom difrakcijom je utvrđen nastanak  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanočestica prosječne vrijednosti veličina između 11 i 19 nm, prema Schererovom proširenju profila difrakcijskih linija, uz primjese  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> faze vidljive na Ramanovim spektrima. Izmjereno koercitivno polje s rasponom vrijednosti od 0,66 do 1,37 T pri sobnoj temperaturi pokazalo je jaku korelaciju s veličinom nanočestica. David i suradnici [568] koristili su mikrovalnu metodu plazmenog izboja pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku za sintezu željezovih oksida. Množinski udio  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> faze u nastalom praškastom uzorku iznosio je 32%, dok se ostatak odnosio na  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pri čemu su korišteni isključivo plinoviti prekursori, Fe(CO)<sub>5</sub>, argon i vodena para uz mikrovalni izvor od 2,45 GHz, snage 230 W. Plazmeni izboj razmatran je kao jedna od mogućih metoda sinteze  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> faze na industrijskoj skali, budući da ne zahtijeva posebne visokotemperaturne uvjete i stabilizator poput silicijeve matrice kao u slučaju sol-gel sinteze. Shanenkov i suradnici [569,570] su optimizacijom perioda pulsiranja plazmenog izboja uspjeli dobiti 65% množinskog udjela  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uz ostatak željezo(III) oksidnih faza u dobivenom uzorku, koristeći cilindričnu čeličnu elektrodu kao izvor željeza u Ar/O<sub>2</sub> atmosferi s 80% volumnog udjela kisika.

Nikolić i suradnici [571,572] zamjetili su značajne varijacije koercitivnog polja u uzorcima  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanočestica dobivenih sol-gel tehnikom uz mali udio  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> faze, varirajući početne udjele prekursora u postupku sinteze. Udio  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> faze u dobivenim uzorcima nije pokazivao nikakvu korelaciju s varijacijom koercitivnog polja. Međutim, zamijećen je značajan utjecaj veličine čestica na koercitivno polje u skladu s rezultatima Zhao i Wen [567]. Mjerenjima se pokazalo da koercitivno polje pri sobnoj temperaturi značajno opada u uzorcima s nanočesticama  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> faze manjim od 6 nm koje se nalaze u superparamagnetskom stanju. Pomnije analizirajući krivulje magnetizacije, odnosno njihovu prvu derivaciju, jasno su razdvojeni doprinosi manjih superparamagnetičnih čestica i većih koje jače doprinose koercitivnom polju. Zaključeno je da udio superparamagnetične faze  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ima značajan utjecaj na smanjenje neto koercitivnog polja cijelog uzorka.

Za potencijalnu primjenu, primjerice u mobilnim prijenosnim uređajima, važna je i stabilna makroskopska forma u kojoj se  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> faza može pripremiti. Gich i suradnici [573]

su koristeći pulsnu lasersku depoziciju sintetizirali metastabilni tanki sloj  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> faze na SrTiO<sub>3</sub> (111) podlozi s (100) orijentacijom. Pritom je uočeno formiranje hijerarhijskih nanostruktura s vrlo preciznim slaganjem kristalne strukture između podloge i naraslog  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sloja čije koercitivno polje je iznosilo oko 0,8 T, značajno niže od onog u praškastoj formi ove oksidne faze. Corbellini i suradnici [574] uspjeli su stabilizirati rast  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tankog sloja na Y:ZrO<sub>2</sub> (100) podlozi, pri čemu je također uočen nastanak hijerarhijskih mikrostruktura uz pojavu jake magnetokristalne anizotropije. Također je primjećen značajan broj defekata u kristalnoj strukturi uz prisutnost druge oksidne faze, magnetita.

Budući da je direktan epitaksijalni rast tankog sloja  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> faze relativno nestabilan na raznim podlogama, za stabilizaciju Thai i suradnici [575] iskoristili su izostruktorno stabilan GaFeO<sub>3</sub> kao međufazu pri rastu na Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001), SrTiO<sub>3</sub> (111), i Y:ZrO<sub>2</sub> (100) podlogama. Pritom je uočen efekt magnetizacije tankog sloja s značajnim iznosom unutar same ravnine, osobito u slučaju Y:ZrO<sub>2</sub> (100) podloge. Amrillah i suradnici [576] su istraživali epitaksijalni rast tankog sloja  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na dvodimenzionalnoj tankoj podlozi muskovita, KAl<sub>2</sub>AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>, formirajući tako fleksibilnu makroskopsku strukturu. Rast tankog filma pulsnom laserskom depozicijom uz ablaciju Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mete u vakuumu pritom nije bio epitaksijalan u strogom smislu, budući da je vezivanje s podlogom bilo kvazi van der Waalsovog tipa uz samo okvirno podudaranje parametra monoklinske jedinične ćelije muskovita s rompskom,  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> faze. Takav odnos podloge i tankog filma značajno je reducirao mogućnost stvaranja strukturnih defekata koji se mogu proširiti unutar filma, zadržavajući njegova osnovna fizička svojstva, uz stabilizaciju kristalne strukture. K tome, uz fleksibilnu muskovitnu podlogu, cijela struktura je prozirna, kemijski inertna i relativno stabilna na višim temperaturama.

Wang i suradnici [577] istražili su senzorska svojstva praškastog  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u formi nanoštapića. Elektroda pripremljena formiranjem  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> paste dobivene dodatkom nekoliko kapi destilirane vode, te nanosena na površinu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> keramičke cijevi pokazala je maksimalni odaziv na plinoviti etanol koncentracije 100 ppm, grijanjem pri 180 °C što je znatno niža vrijednost temperature u odnosu na  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (~ 300 °C).  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> faza pokazala je pritom karakteristike n-tipa poluvodiča, budući da je prisutnost plinovitog etanola na elektrodi izazvala povećanje njene vodljivosti uz karakteristično vrijeme odaziva na prisutnost etanola od 23 sekunde, te vrijeme oporavka elektrode od 34 sekunde.

Nanočestice  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> faze pokazale su potencijalnu primjenu u hipertermijskoj terapiji gdje se zbog biokompatibilnosti primarno koriste željezovi oksidi Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> i  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Visoko koercitivno polje u odnosu na ostale željezove okside moglo bi omogućiti korištenje manje količine ovog oksida za isti termički učinak. Međutim, jedno istraživanje na nanočesticama iste veličine (~ 20 nm) i slične koncentracije pokazalo je tek nešto bolji efekt  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hipertermijskog zagrijavanja pri nižim frekvencijama (20 – 100 kHz), dok su se nanočestice  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pokazale učinkovitim kod viših frekvencija (400 – 900 kHz) promjenjivog vanjskog magnetskog polja koje se koristi u zagrijavanju tkiva [578], sugerirajući kako bi kombinirana terapija u širem radiofrekventnom području bila učinkovitija. Direktna je to posljedica prirodne feromagnetske rezonancije  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> faze koja leži visoko u THz području, dok je u nižem radiofrekventnom području ova faza relativno transparentna, pa visoko koercitivno polje ne dolazi do izražaja.

Kationskom supstitucijom, alumijem, galijem ili indijem dopirane i stabilizirane nanočestice  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pokazale su se kao dobri apsorberi elektromagnetskog zračenja za konstrukciju prijemnika i emitera u bežičnim komunikacijskim uređajima novije generacije [579–581]. Istraženo je dopiranje u različitim koordinacijskim položajima željeza u  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fazi, te se pokazalo da je dopiranjem moguće vrlo precizno kontrolirati feromagnetsku rezonanciju u području od 50 do 180 GHz. Gorbachev i suradnici [582] su pokazali da nanočestice  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dobivene u strogo kontroliranom procesu sinteze ubrzanom hidrolizom Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> u vodeno/alkoholnoj otopini željezovog(III) nitrata uz visokotemperaturno žarenje nastalih kserogelova u rasponu od 1000 do 1250 °C, imaju feromagnetsku rezonanciju između 160 i 170 GHz koja pokazuje korelaciju s dobivenom veličinom čestica. Pritom se pokazalo da s veličinom čestica u rasponu od 7 do 38 nm raste i koercitivno polje do 2,1 T, te se širina profila feromagnetske rezonantne linije proporcionalno smanjuje s 40 prema 2 GHz.

Kad je u pitanju moguća primjena  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u novim magnetskim medijima za pohranu podataka, Ohkoshi i suradnici [583] uspješno su sintetizirali štapičaste monokristalne magnetske čestice duljine ~800 nm i debljine ~100 nm. Magnetska mjerenja pokazala su visoko koercitivno polje od 2,5 T, uz orijentaciju magnetskog momenta duž primarne osi čestice koja se poklapala s glavnom kristalografskom osi. Montirajući takav magnetič na vrh probe mikroskopa atomskih sila (AFM) kreirana je magnetska mikroskopska proba koja je potom iskorištena za mapiranje površine komercijalnog magnetskog medija za pohranu podataka, jasno pokazujući trag digitalnog magnetskog zapisa. Tokoro i suradnici [584]

razmatrali su različite kationskom supstitucijom dobivene i stabilizirane tanke filmove  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kao buduće magnetske medije visoke gustoće za pohranu podataka. Tanki film dobiven uz kationsku supstituciju rodijem,  $\epsilon$ -Rh<sub>0.14</sub>Fe<sub>1.86</sub>O<sub>3</sub>, koji je zadržao rompsku jediničnu kristalnu ćeliju *Pna2*<sub>1</sub> uz visok stupanj preferencijalne orijentacije, pokazao je svojstva iznimno visoke magnetske koercitivnosti od 4,5 T. Galijem supstituiran tanki film,  $\epsilon$ -Ga<sub>0.45</sub>Fe<sub>1.55</sub>O<sub>3</sub>, uz visok stupanj preferencijalne orijentacije pokazao je nešto nižu vrijednost maksimalne magnetske koercitivnosti od 0,97 T, pri čemu je to svojstvo jako ovisilo o kutu između ravnine tankog filma i vanjskog primjenjenog magnetskog polja (anizotropni efekt). Dopiranje galijem pritom je pokazalo iznimno jaku selektivnost supstituirajući ione željeza(III) samo u tetraedarskom koordinacijskom (D) položaju. Suturin i suradnici [585] pokazali su da je moguć epitaksijalni rast tankog filma  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> faze na podlozi galijevog nitrida (GaN) metodom pulsne laserske depozicije, pri čemu su uočene pravilne geometrijske hijerarhijske mikrostrukture. Rezultat je relevantan budući da takva struktura predstavlja energijski vrlo učinkovit magnetski medij za pohranu digitalnih podataka.

Knížek i suradnici [586] sintetizirali su visokoorijentirane tanke filmove (40 – 70 nm)  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, te aluminijem dopirane  $\epsilon$ -Fe<sub>2-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>3</sub> faze na itrijem stabiliziranoj ZrO<sub>2</sub> podlozi, koji su uz tanki sloj platine poslužili za ispitivanje spinskog Seebeckovog efekta. Dopiranje aluminijem snizilo je koercitivno polje  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, međutim značajno je povećalo koeficijent spinskog Seebeckovog efekta. Rezultati ovog istraživanja pokazali su potencijalnu primjenu  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u spintronici, odnosno stvaranju novih termoelektričnih materijala.

### 2.3.1. Geološki aspekti istraživanja željezovih oksida i njihove visokotlačne transformacije

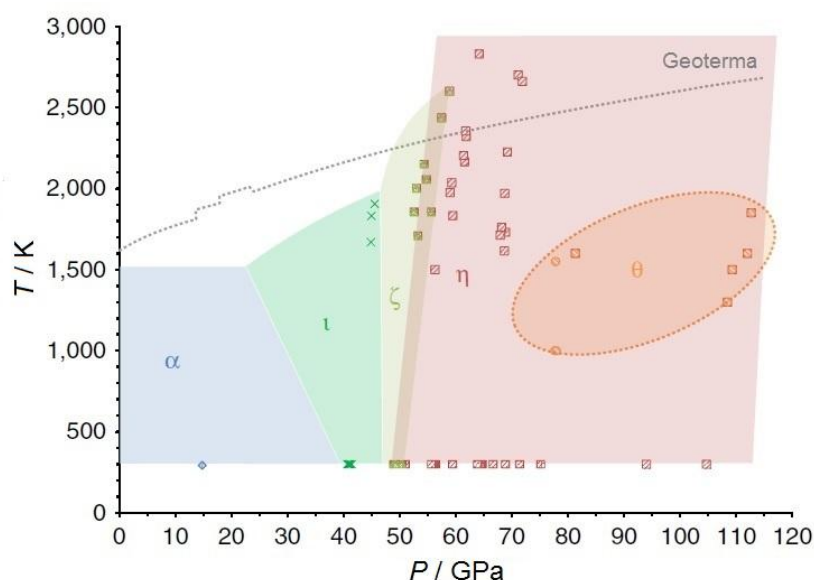
Istraživanje svojstava i faznih transformacija željezovih oksida važno je s geološkog i geofizičkog aspekta, kako za razumijevanje kemije geoloških procesa u kršu, tako i za razumijevanje unutrašnjosti Zemlje, budući da je željezo s udjelom od oko 5% četvrti najzastupljeniji kemijski element u litosferi [587], a kisik prvi s oko 46% zastupljenosti. Pretpostavlja se da je jezgra primarno sastavljena od željeza uz određeni udio nikla [588]. Mohorovičićev diskontinuitet, koji je otkriven seizmološkim istraživanjima hrvatskog znanstvenika prema kojem je i dobio naziv, predstavlja granicu između Zemljine kore i plašta, te leži na dubini 5 – 10 km ispod morskog dna, odnosno 20 – 90 km ispod kontinentalnog dijela Zemljine površine u potpunosti u zoni litosfere. Međutim, *in situ* mjerenja prirode diskontinuiteta u smislu kemijskog sastava, magnetskih i strukturnih osobina zbog samog položaja nisu moguća. Najdublja eksperimentalna bušotina od 12 262 metara koja se nalazi u Koli [589] (regija Murmansk, Rusija) doprla je tek do trećine dubine Mohorovičićeva diskontinuiteta u kontinentalnom području. Za Lehmanov diskontinuitet koji leži na još većoj dubini, oko 220 kilometara ispod Zemljine površine, *in situ* mjerenja potpuno su nemoguća.

Geomagnetizam predstavlja složenu dinamičku pojavu čije su porijeklo i struktura još uvijek predmet aktivnog istraživanja, međutim, pokazalo se da značajan doprinos kao jedne od komponenata predstavljaju manifestacije magnetskih svojstava željezovih oksida. Najbolji eksperimentalni model dinamičkog doprinosa porijeklu i ponašanju magnetskog polja Zemlje temelji se na rezultatima eksperimenata rotirajuće kugle tekućeg natrija [590,591]. Konstrukcija već spomenute visokotlačne dijamantne ćelije (DAC) u kojoj je moguće postići iznimno visoke tlakove i temperature, dakle uvjete kakvi vladaju na dubinama sumjerljivim s položajima navedenih diskontinuiteta u unutrašnjosti Zemlje, omogućava istraživanje strukturnih i kemijskih promjena na materijalima koji bi se mogli naći u tom području. Primjerice, kao što je spomenuto, željezo pokazuje i neke potencijalne fazne prijelaze u uvjetima visokog tlaka i temperature, koji još nisu u potpunosti karakterizirani [315–319]. Osim što može simulirati takve uvjete, DAC zbog svoje transparentnosti u određenim valnim područjima omogućuje *in situ* mjerenja karakteristika materijala koristeći visokoenergijsko zračenje, između ostalog metodom rendgenske difrakcije i Mössbauerovom spektroskopijom, kao i mjerenje magnetskih svojstava. Zbog specifičnih uvjeta i potrebe za monokromatskim rendgenskim/gama zračenjem visokog intenziteta istraživanja je moguće provesti samo na sinkrotronskim postrojenjima poput ESRF u Grenobleu (Francuska), PETRA (DESY) u

Hamburgu (Njemačka) ili APS (Argonne National Laboratory, SAD). Tuček i suradnici [329] su tako istražujući visokotlačne promjene  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uočili nastanak prve monoklinske oksidne faze Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> koja se pokazala stabilnom u atomsferskim uvjetima nakon otpuštanja visokog tlaka. Fazni prijelaz kubične kristalne strukture  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pri tlaku iznad 30 GPa rezultirao je nastankom monoklinske jedinične ćelije  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, prostorne grupe *I2/a* koja pri atmosferskim uvjetima ima parametre zabilježene u *tablici 2.5.*, te je antiferomagnetičnog karaktera s Néelovom točkom prijelaza pri ~69 K. Dva neekvivalentna oktaedarski koordinirana položaja Fe<sup>3+</sup> u polaznoj  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fazi pritom se geometrijski reorijentiraju formirajući novih 6 neekvivalentnih položaja iste koordinacije u monoklinskoj jediničnoj ćeliji  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Osim  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uočen je nastanak i drugih metastabilnih visokotlačnih faza poznatih iz ranijih visokotlačnih istraživanja Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Bykova i suradnici [592,593] su istražujući visokotlačne transformacije monokristalnog  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u DAC uočili nastanak kristalne faze s triklinskom jediničnom ćelijom prostorne grupe *P2<sub>1</sub>/n*, preovskitnog tipa, znatno manjeg volumena 151,5 Å<sup>3</sup> koju su također označili kao  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fazu, pri tlaku od 54,3 GPa, s parametrima jedinične ćelije  $a = 4,588$  Å,  $b = 4,945$  Å,  $c = 6,679$  Å uz  $Z = 4$ , a koja pri atmosferskim uvjetima nije stabilna. Razlikovanje ovih dviju kristalnih faza u smislu oznaka zasad je još predmet rasprava u kristalografskoj zajednici. U novonastaloj triklinskoj ćeliji, željezovi Fe<sup>3+</sup> kationi su oktaedarski koordinirani u dva neekvivalentna regularna položaja i jednom trigonsko prizmatične geometrije s dvije dodatne Fe-O veze, koji ispunjava prostor između njih i vezuje ih bridovima. Ovakva narušena geometrija kao i smanjenje volumena jedinične ćelije, uz značajno smanjenje duljine nekih Fe-O veza sugerira visoko-niskospinski prijelaz kod dijela Fe<sup>3+</sup> kationa i posljedično značajnu promjenu električnih i magnetskih svojstava. Strukturne promjene odnosno skraćenje nekih Fe-O veza su pritom posljedica značajne razlike u ionskim kristalnim polumjerima između visokospinskog i niskospinskog Fe<sup>3+</sup> (*tablica 2.4.*), a prijelaz između ta dva stanja potvrđen je rezultatima Mössbauerove spektroskopije. Povišenjem tlaka do 64,6 GPa uz grijanje na 2100 K, uočena je daljnja transformacija triklinske faze u rompsku  $\eta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, prostorne grupe *CmCm* opisane kao post-perovskitna struktura Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uz sljedeće parametre:  $a = 2,665$  Å,  $b = 8,609$  Å,  $c = 6,379$  Å i  $Z = 4$ , volumena 146,4 Å<sup>3</sup>. U ovoj kristalnoj strukturi Fe<sup>3+</sup> kationi se nalaze u dva neekvivalentna koordinacijska položaja: jednom oktaedarskom i jednom trigonsko prizmatične geometrije. Obje visokotlačne faze nisu stabilne u atmosferskim uvjetima, te otpuštanjem tlaka i sniženjem temperature prelaze u najstabilniju,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fazu. Rezultati ovih istraživanja upravo idu u prilog hipotezi prema

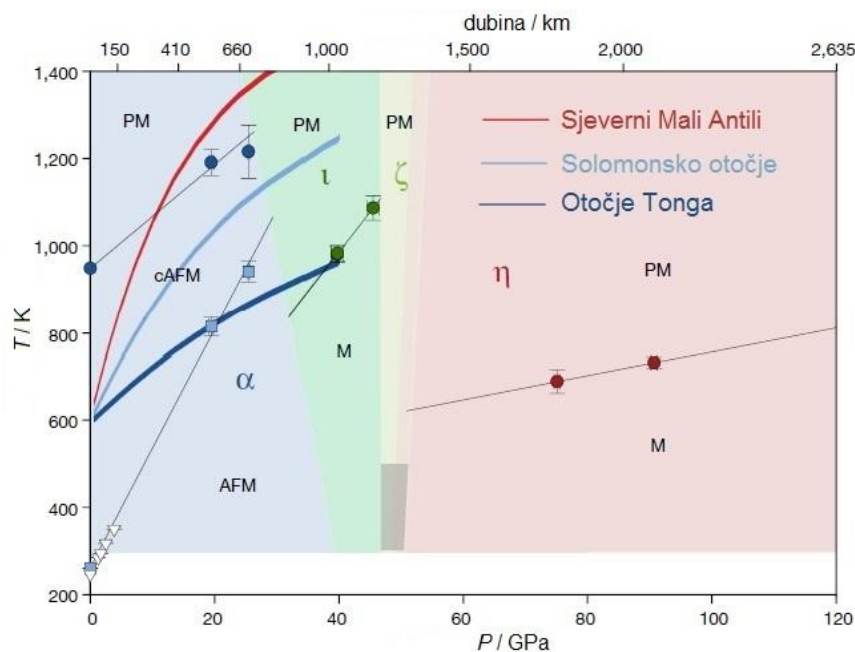


kojoj Mohorovičićev diskontinuitet predstavlja ujedno i određenu magnetsku granicu [594] kao posljedica promjene strukturnih, te magnetskih i električnih svojstava dominantnih željezovih oksida i kemijskog sastava između unutrašnjosti Zemlje i njezine kore. Ta je hipoteza dodatno potkrijepljena rezultatima mineraloških i magnetskih istraživanja uzoraka materijala vulkanskog porijekla s područja Havajskog otočja za koje se pretpostavlja da dolaze iz zone diskontinuiteta. Međutim, potonji rezultati su upitni budući su prikupljeni uzorci izloženi atmosferskim uvjetima koji vladaju na površini Zemljine kore nakon izbacivanja iz vulkana. Mjerenjem promjena strukturnih osobina hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) u širem području uvjeta visokog tlaka (do 120 GPa) i temperature do 3000 K koristeći DAC otkrivena je vrlo složena fazna mapa metastabilnih kristalnih faza Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pri čemu ti podaci dobro koleriraju s profilom geoterme iz geoloških istraživanja (slika 2.38.).



**Slika 2.38.** P-T fazni dijagram hematita izloženog visokom tlaku i temperaturama [593]

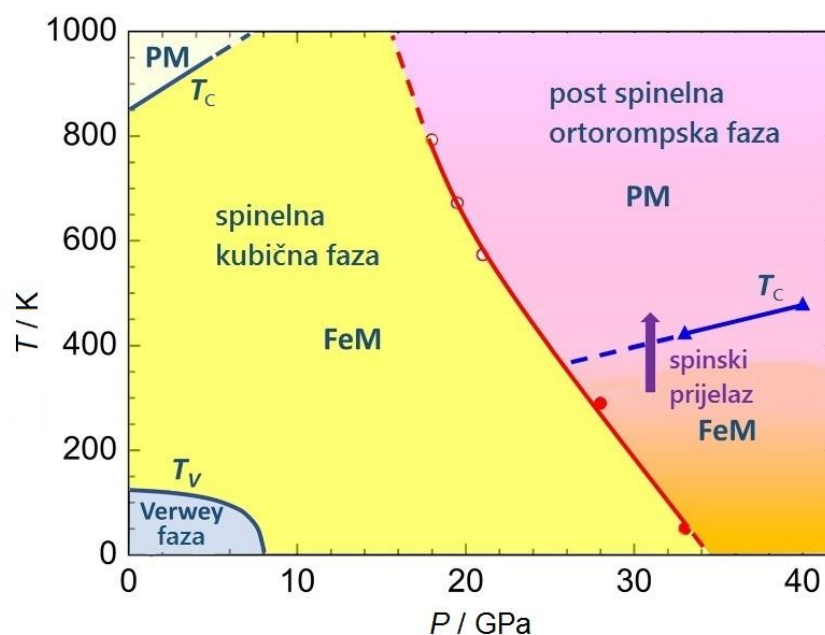
Rompska jedinična ćelija  $\iota$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> faze s parametrima  $a = 7,062 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,8108 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,0019 \text{ \AA}$  i  $Z = 4$ , volumena  $169,9 \text{ \AA}^3$ , prostorne grupe  $Pbcn$  otkrivena je pri tlaku 40,7 GPa i temperaturi 1800 K, te je povišenjem tlaka stabilna sve do prijelaza u triklinsku  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fazu.  $\theta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> faza nastaje transformacijom  $\eta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pri tlaku iznad 73,8 GPa i također je rompske jedinične ćelije, ali s prostornom grupom  $Aba2$ , te parametrima  $a = 6,524 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,702 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,603 \text{ \AA}$  i  $Z = 4$ , volumena  $141,2 \text{ \AA}^3$ . Navedeni polimorfi se pritom razlikuju koordinacijskim razmještajima i omjerom visoko/niskospinskih Fe<sup>3+</sup> kationa.



**Slika 2.39.** P-T fazni dijagram  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  uz naznačene geotermne i granice magnetskog karaktera pojedine faze [595].

Pored samih strukturnih promjena u uvjetima visokog tlaka i temperature mapirana su i magnetska svojstva pojedine  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  polimorfne faze [595]. Kod hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) koji pri sobnim uvjetima (standardnoj temperaturi i tlaku) pokazuje svojstva vrlo slabog feromagnetika uočen je značajan porast temperature Morinovog prijelaza (promjene magnetskog uređenja) s porastom tlaka (slika 2.39.), te pritom antiferomagnetsko uređenje može biti stabilno do temperature od  $\sim 1000$  K i tlaka  $\sim 30$  GPa. Također je uočen i značajan rast temperaturene točke Néelovog prijelaza iz slabog feromagnetskog u paramagnetsko uređenje.  $\tau\text{-Fe}_2\text{O}_3$  faza pri nižim temperaturama pokazuje jaka feromagnetska svojstva, uz izraženo povišenje Curieve točke prijelaza u paramagnetsku fazu s porastom tlaka, sličnog je karaktera i  $\theta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , kod koje se ta promjena ipak odvija nešto sporije s porastom tlaka.

Magnetit povišenjem tlaka također pokazuje anomalije strukturnih i magnetskih svojstava [596–598]. Pri tlaku od 13,3 GPa i 298 K uočena je pojava disproporcioniranja kubične strukture magnetita na hematit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) i vinit ( $\text{FeO}$ ), koja se pokazala reverzibilnom budući da se u širem području između 35 i 47 GPa ponovno pojavljuje dominantna visokotlačna  $h\text{-Fe}_3\text{O}_4$  faza s rompskom jediničnom ćelijom tipa  $\text{CaTi}_2\text{O}_4$  ili  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$ . Efekt disproporcioniranja međutim nije stabilan, te se područje stabilnosti disproporcioniranih faza s obzirom na tlak povišenjem temperature sužuje, te pri  $\sim 850$  K i 14,6 GPa postiže svoj maksimum.



**Slika 2.40.** P-T fazni dijagram  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  uz naznačene granice faza; PM – paramagnetična, FeM – feromagnetna faza,  $T_C$  – Curieva temperatura,  $T_V$  – Verweyeva temperatura [597].

Kozlenko i suradnici [597] pobliže su mapirali strukturne promjene, područja stabilnosti i magnetska svojstva magnetita mjerenjem relevantnih parametara u DAC ćeliji. Vidljivo je da se s povišenjem temperature prijelaz u post spinelnu rompsku fazu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  odvija pri nižim tlakovima (slika 2.40.), dok je za promjenu magnetskog uređenja povišenjem temperature te faze odgovoran prijelaz iz visokospinskog HS( $S = 5/2$ ) u niskospinsko stanje LS( $S = 1/2$ ) oktaedarski koordiniranog  $\text{Fe}^{3+}$ , što je potvrđeno mjerenjima parametara Mössbauerovih spektara. Rietveldovim utočnjavanjem pobliže su utvrđeni parametri rompske jedinične ćelije visokotlačne  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  faze [593] koji odgovaraju prostornoj grupi  $Bbmm$ , te pri tlaku od 44,3 GPa uz aniliranje pri 2350 K imaju vrijednosti  $a = 9,309 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,282 \text{ \AA}$ ,  $c = 2,694 \text{ \AA}$  i  $Z = 4$ , uz volumen od  $232,8 \text{ \AA}^3$ . Curieva temperatura prijelaza nove rompske faze u paramagnetsko uređenje pokazuje linearnu ovisnost o tlaku, ali pri znatno nižoj temperaturi i višim tlakovima u odnosu na polaznu kubičnu strukturu magnetita pri nižim tlakovima, dok područje stabilnosti Verweyevе faze (magnetskog uređenja) u niskotemperaturnom području iščezava iznad tlaka od 8 GPa.

Osim strukturnih promjena jedinične ćelije, te promjena u magnetskim svojstvima, izlaganje željezovih oksida visokim tlakovima inducira i nastanak nekih novih oksidnih faza [593]. Pri tlaku od 40,7 GPa i temperaturi 1800 K, uočen je nastanak nove strukturne faze

$\text{Fe}_5\text{O}_7$ , transformacijom hematita uz djelomično otpuštanje kisika. Ovu novu fazu karakterizira monoklinska jedinična ćelija prostorne grupe  $C2/m$  s parametrima  $a = 9,208 \text{ \AA}$ ;  $b = 2,733 \text{ \AA}$ ;  $c = 8,27 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 90^\circ$ ;  $\beta = 105,5^\circ$ ;  $\gamma = 90^\circ$  i  $Z = 2$ , uz volumen ćelije od  $200,5 \text{ \AA}^3$ . Također pri tlaku od  $80,1 \text{ GPa}$  i temperaturi  $2950 \text{ K}$  uočena je nova strukturna faza  $\text{Fe}_{25}\text{O}_{32}$  s još manjim udjelom kisika, a karakterizira je heksagonska jedinična ćelija prostorne grupe  $P\bar{6}2m$  s parametrima  $a = 13,427 \text{ \AA}$ ;  $c = 2,629 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ;  $\gamma = 120^\circ$  i  $Z = 1$ , uz volumen ćelije od  $410,48 \text{ \AA}^3$ . Sinmyo i suradnici [599] su koristeći DAC ćeliju pri tlaku od  $24\text{-}26 \text{ GPa}$  i u temperaturnom području  $1873\text{-}1973 \text{ K}$  uspješno sintetizirali  $\text{Fe}_7\text{O}_9$  koristeći homogenu smjesu magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) uz dodatak elementarnog željeza u prahu. Novonastala oksidna faza  $\text{Fe}_7\text{O}_9$  se pritom pokazala stabilnom pri standardnim uvjetima nakon otpuštanja tlaka i sniženja temperature. Ova oksidna faza karakterizirana je također u okviru monoklinske jedinične ćelije prostorne grupe  $C2/m$  s parametrima  $a = 9,696 \text{ \AA}$ ;  $b = 2,895 \text{ \AA}$ ;  $c = 11,428 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 90^\circ$ ;  $\beta = 101,69^\circ$ ;  $\gamma = 90^\circ$  i  $Z = 2$ , uz volumen ćelije od  $314,1 \text{ \AA}^3$ , pri sobnim uvjetima ne pokazuje magnetska svojstva. Posljedica je to specifičnog strukturnog uređenja u kojem su kationi željeza raspoređeni u 4 različita koordinacijska položaja, pri čemu su tri oktaedarska, dok je četvrto trigonsko prizmatičnog oblika, s time da u prosjeku nijedan koordinacijski položaj nema cijelobrojno oksidacijsko stanje.

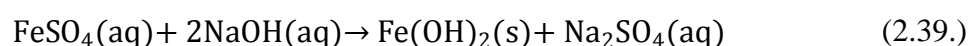
Prema slici 2.39. dubinski temperaturni profili (geoterme) u tri geološka područja: sjeverni dio otočja Mali Antili u Karipskom moru, otočje Tonga u Polineziji i Solomonsko otočje koja su ujedno i vulkanski aktivni dio pacifičkog vatrenog prstena, koincidiraju s područjima promjene strukturnih i magnetskih svojstava željezovog(III) oksida (hematita) sugerirajući time i različitu dubinu Mohorovičićevog diskontinuiteta, uzme li se u obzir pretpostavka da su upravo te promjene uzrok njegove pojave. Uz značajan udio navedenih željezovih oksida u dotičnim geološkim područjima u litosferi i slojevima ispod nje, manifestacije otkrivenih njihovih magnetskih svojstava mogu dati uvid u geološke procese u tim zonama. Termoelektrične struje u Zemljinoj jezgri, pri čemu značajnu ulogu ima geotermalni gradijent, smatraju se primarnim izvorom Zemljinog magnetskog polja, prema jednostavnom modelu Dmitrieva [600]. Takvo magnetsko polje međutim nije homogeno, već ima određene lokalne anomalije u intenzitetu koje se mogu upravo interpretirati lokalnim varijacijama geotermalnog gradijenta kao posljedica lokalnog doprinosa ili zasjenjenja magnetskog polja uslijed složenih magnetskih svojstava željezovih oksida i njihovih prijelaza u plićim slojevima Zemljine kore, odnosno litosfere. Jedna od takvih anomalija jest

Južnoatlantska anomalija (SAA) koja se prostire iznad južnog Atlantskog oceana i dijelom iznad Južne Amerike, te predstavlja značajnu depresiju u Zemljinom magnetskom polju. Iako je primarno objašnjenje za njenu pojavu nepoklapanje magnetskih polova Zemlje s njenom osi rotacije, njena pojava mogla bi biti također i posljedica manifestacija lokalnih magnetskih svojstava željezovih oksida uzrokovanih varijacijom lokalnog geotermalnog gradijenta.

### 2.3.2. Željezovi hidroksidi i oksihidroksidi

Analogno skupini čistih željezovih oksida, željezo također tvori i skup hidroksida i oksihidroksida sličnih karakteristika, pri čemu su neki također polimorfni.

**Željezov(II) hidroksid, Fe(OH)<sub>2</sub>**, manifestira se kao bijela praškasta tvar paramagnetičnog karaktera pri sobnoj temperaturi. Kristalizira u formi heksagonske jedinične ćelije, prostorne grupe  $P\bar{3}m1$  s parametrima danima u *tablici 2.5*. Vrlo rijetko se nalazi u prirodi, budući da je Fe<sup>2+</sup> podložan oksidaciji u Fe<sup>3+</sup> pri atmosferskim uvjetima, zbog čega lako prelazi u druge vrste željezovih oksida i hidroksida [601], međutim kristalna struktura ostaje očuvana sve do 10% oksidacije Fe<sup>2+</sup> u Fe<sup>3+</sup>. Može se sintetizirati precipitacijom iz željezovih(II) soli u alkalnom mediju i inertnoj atmosferi, primjerice reakcijom željezovog(II) sulfata s natrijevim hidroksidom (2.39), budući da je vrlo slabo topljiv u vodi [20].



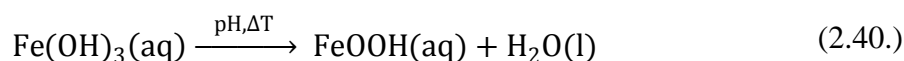
Precipitat u praškastoj formi tvori nepravilne zaobljene čestice ili rijede heksagonske pločice ovisno o brzini precipitacije. Svi Fe<sup>2+</sup> ioni u strukturi su oktaedarski koordinirani u dva različita položaja s trigonskom distorzijom, međutim samo je polovica intersticijskih oktaedarskih položaja popunjena, što rezultira alternirajućom slojevitom strukturom paramagnetičnih svojstava. Temperaturna ovisnost magnetskih svojstava pokazuje ponašanje u skladu s Curie-Weissovom zakonom, sve do temperature od 34 K kad nastaje oštar diskontinuitet kao posljedica prelaska u antiferomagnetsko uređenje što je potvrđeno mjerenjem magnetske susceptibilnosti i Mössbauerovom spektroskopijom [602–605]. S druge strane temperaturne skale, Fe(OH)<sub>2</sub> se pokazuje stabilan do temperature od 150 do 200 °C,

kad se odvija termički raspad na FeO, otpuštanjem vode i postupnom oksidacijom u Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> uz daljnje otpuštanje plinovitog vodika. Zbog svojih redukcijskih svojstava primjenu nalazi kao aktivna tvar za uklanjanje selenovih spojeva iz vodenih sustava reducirajući ga do elementarnog stanja, pri čemu precipitirajući elementarni selen nije topljiv u vodi [606,607]. Značajnu primjenu nalazi i u oksidacijsko redukcijskim procesima u Fe/Ni baterijama [608].

**Željezov(III) hidroksid, Fe(OH)<sub>3</sub>**, poznatiji po mineralnom nazivu **bernalit** je zelenkasti hidroksid koji se u prirodi najčešće nalazi u hidratiziranom obliku kao Fe(OH)<sub>3</sub>•*n*H<sub>2</sub>O (*n* = 0,0 – 0,25). Kristalizira u formi rompske jedinične ćelije, prostorne grupe *Immm* (tablica 2.5.), čiji su parametri bliski kubičnoj strukturi. S obzirom na relativno veliki volumen jedinične ćelije, molekule vode lako hidratiziraju oktaedarski koordinirane Fe<sup>3+</sup> katione. Vrlo je rijedak u prirodi s ograničenim geološkim nalazištima [609–611], pri čemu sadrži manju količinu nečistoća. Nalazi se u formi spljoštenih piramidalnih ili pseudooktaedarskih kristalnih čestica. Pinto i suradnici [612] sintetizirali su ovaj hidroksid taložnim procesom iz otopine Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>•9H<sub>2</sub>O uz dodatak NH<sub>4</sub>OH, te sušenjem precipitata pri 80 °C. DTA, DSC kao i TGA mjerenja pokazala su odvijanje fazne transformacije Fe(OH)<sub>3</sub> u α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u temperaturnom rasponu između 150 i 200 °C [612,613]. Također se pokazalo da je sinteza moguća i oksidacijom FeSO<sub>4</sub>•7H<sub>2</sub>O uz dodatak kompleksa kobalta(III) [Co(en)(dien)]<sub>2</sub>O<sub>2</sub>[ClO<sub>4</sub>]<sub>4</sub> u zakiseljenoj vodenoj otopini [614]. Mjerenja magnetske susceptibilnosti pokazuju slaba feromagnetična svojstva pri sobnoj temperaturi, slična hematitu, s Néelovom temperaturom *T<sub>N</sub>* prelaska u paramagnetsko uređenje pri ~427 K [615,616]. Visokotlačna mjerenja rendgenske difrakcije u području do 9 GPa nisu pokazala anomalne prijelaze u kristalnoj strukturi, međutim ukazala su na potencijalno polimorfno ponašanje Fe(OH)<sub>3</sub>, pri čemu se kristalna struktura može interpretirati u okviru *Immm* ili *Pmnm* prostorne grupe [617].

Kao i željezov(II) hidroksid, Fe(OH)<sub>3</sub> primjenu nalazi u obliku koloidne aktivne komponente pri uklanjanju teških metala iz vodenih sustava precipitacijom [618,619], te razgradnji i uklanjanju drugih štetnih tvari [620,621]. Zhang i suradnici [622] razmatrali su Fe(OH)<sub>3</sub> kao aktivni dio za uklanjanje polisulfidnih komponenata iz elektrolita pri konstrukciji litij-sumpor baterija visokog kapaciteta, dok su Fan i suradnici [623] iskoristili Fe<sup>3+</sup>|Fe<sup>0</sup> redoks reakcijski mehanizam za konstrukciju anode u superkapacitoru, pri čemu je Fe(OH)<sub>3</sub> u formi tankog spužvastog filma na Fe podlozi činio aktivnu komponentu te anode.

Daleko najveću primjenu  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  kao i  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  nalaze kao prekursori u mokrim sintetskim postupcima pripreme stabilnijih željezovih oksida ili željezovog(III) oksihidroksida različitih morfologija [612,613,624,625]. U tipičnoj reakciji u vodenoj otopini u kojoj se formira  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  iz odgovarajuće željezove(III) soli, daljnjim zakiseljavanjem otopine odvija se proces transformacije u druge oksidne vrste poput oksihidroksida (2.40.).



**Željezov(III) oksihidroksid,  $\text{FeOOH}$** , se u prirodi može pronaći kao rezultat taložnih procesa u mineralnim naslagama. Kristalna struktura je polimorfnog karaktera te su poznate četiri različite strukturne modifikacije (*tablica 2.5.*) – getit, akaganeit, lepidokrokrit i feroksihit.

**Getit,  $\alpha\text{-FeOOH}$** , najzastupljeniji je oblik željezovog(III) oksihidroksida koji kristalizira u formi rompske jedinične ćelije, prostorne grupe  $Pnma$ . Pri sobnoj temperaturi getit je antiferomagnetičnog karaktera s Néelovom temperaturom prijelaza u paramagnetičnu fazu pri  $\sim 120$  °C. Termogravimetrijska i kalorimetrijska mjerenja [626] pokazala su da je pri atmosferskom tlaku prirodni getit stabilan sve do temperature od  $\sim 225$  °C, kad slijedi termički raspad i prijelaz u stabilniji  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Néelova temperatura prijelaza, kao i temperatura raspada podložni su varijaciji s obzirom na prisutnost nečistoća u prirodnom getitu, kao i veličini čestica u određenoj mjeri. Uz bogata prirodna geološka nalazišta [627,628], sinteza ovog oksihidroksida usavršena je do razine industrijske proizvodnje, pri čemu je karakteristična morfologija nastalih nanočestica štapićastog oblika, ovisno o parametrima postupka sinteze. Hidrotermički postupak sinteze je najčešći i odnosi se na hidrolizu vodenih otopina željezovih(III) soli. Ristić i suradnici su za sintezu duguljastih štapića getita u vrlo alkalnom mediju koristili amonijevu sol željezovog(III) kolin citrata uz dodatak do  $10 \text{ mol dm}^{-3}$  NaOH [629]. Zamiri i suradnici [630] su u hidrotermičkom postupku sinteze iskoristili  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  kao prekursor uz dodatak etilendiamina i tiouree, što je rezultiralo nastankom štapićastih, ali i nepravilnih sferičnih čestica getita. Encina i suradnici [631] pokazali su da morfološke osobine getita sintetiziranog iz vodene otopine  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  uz dodatak natrijevog hidroksida (NaOH) u visokoalkalnim uvjetima značajno ovise o pojavi intermedijalne faze  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . Pri sintezi getita iz intermedijalne  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  faze koja se dobiva reakcijom u inertnoj atmosferi dušika, nastaju deblje štapićaste čestice, dok se direktnom sintezom bez intermedijalne faze

dobivaju dulje, ali vrlo tanke nanožice getita, što se pojašnjava epitaksijalnim rastom getita na  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  predlošku koji također propuhivanjem zraka postupno oksidira i transformira u getit. Gilbert i suradnici [632] pritom su u ovom sustavu zamijetili značajan utjecaj omjera  $\text{Fe}^{2+}:\text{OH}^-$ , kao i temperature pri kojoj se reakcija odvija, a koja uvjetuje topljivost kisika, na finalni ishod reakcije. Pri temperaturama do  $20\text{ }^\circ\text{C}$  preferiran je nastanak lepidokrokita ( $\gamma$ - $\text{FeOOH}$ ), u temperaturnom području između  $20$  i  $60\text{ }^\circ\text{C}$  nastaje getit ( $\alpha$ - $\text{FeOOH}$ ), dok u temperaturnom području iznad  $60\text{ }^\circ\text{C}$  preferentno nastaje magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Carneiro i suradnici [633] su uspješno potvrdili taloženje getita iz sustava umjetne morske vode koja je sadržavala i amino kiseline simulirajući razdoblje prebiotičkog doba razvoja Zemlje.

U nerafiniranom prirodnom obliku nalazi primjenu kao žućkasti (oker) pigment u industriji boja i premaza. Za specifične, točno definirane primjene getita, vrlo je važna kontrola veličine i morfologija nastalih čestica, stoga su Kosmulski i suradnici [634] sumirali utjecaj parametara sinteze primarno iz vodenih sustava s  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  prekursorom na duljinu, debljinu i njihov omjer, te veličinu kao funkciju pH ili omjer  $\text{Fe}^{3+}:\text{OH}^-$ . Getit se vrlo često razmatra kao aktivna tvar za adsorpciju i uklanjanje nečistoća iz vodenih sustava [634,635], primjerice arsena [636], seleno [637], kroma [638], kobalta [639], kadmija [640], fosfata [641], sulfata [642], te drugih onečišćujućih tvari [643–647]. S ciljem poboljšanja adsorpcijskih, katalitičkih i drugih svojstava getita, u recetnim publikacijama se istražuje utjecaj dopiranja getita drugim kationima na ova svojstva, primjerice manganom [648], niklom [649], te kositrom [650].

**Akaganeit,  $\beta$ - $\text{FeOOH}$** , kristalizira u formi monoklinske jedinične ćelije, prostorne grupe  $I2/m$  (tablica 2.5), iako se u nekim radovima kao i u ICDD kartici br. 034-1266 bilježi tetragonska jedinična ćelija prostorne grupe  $I4/m$  s parametrima  $a = 10,535\text{ \AA}$ ;  $c = 3,030\text{ \AA}$ . Pomnija istraživanja kristalne strukture ukazala su na nužnost prisutnosti manjeg udjela  $\text{Cl}^-$  aniona za održavanje njene stabilnosti [330]. Kationi željeza ( $\text{Fe}^{3+}$ ) pritom su raspoređeni u dva neekvivalentna oktaedarska koordinacijska položaja pri čemu je kristalna struktura vrlo slična holanditu, gdje karakteristične tunele u strukturi djelomično ispunjavaju  $\text{Cl}^-$  anioni u dva od tri moguća položaja. Nominalni omjer  $\text{Cl}^-/\text{Fe}^{3+}$  jest oko 0,16. Kod prirodnog akaganeita  $\text{Fe}^{3+}$  katione u vrlo malom udjelu supstituira  $\text{Ni}^{2+}$ . Termogravimetrijska i kalorimetrijska mjerenja ukazala su na sličnost u ponašanju s getitom, ali i određene razlike [651,652]. Termogravimetrijska krivulja bilježi gubitak mase već ispod  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , što se



interpretira kao dehidracija i/ili gubitak drugih manjih molekulskih vrsta iz tunela u strukturi, te maksimalnu brzinu postiže pojavom endotermnog spektralnog vrha (250 – 310 °C) koji naznačava termički raspad i promjenu kristalne strukture pojavom slabo kristalne faze hematita prema *in situ* rendgenskim difrakcijskim mjerenjima [653–656]. Potvrdu strukturne promjene označava i gotovo trenutno značajan pad udjela Cl<sup>-</sup> aniona u istom temperaturnom području [653]. Magnetska svojstva akaganeita pri sobnoj temperaturi su relativno složena, budući da se Néelova točka promjene magnetskog uređenja nalazi pri vrlo bliskoj temperaturi od ~295 K, čija priroda još uvijek nije sasvim jasna. Ispod Néelove temperature uređeno magnetsko stanje se opisuje kao antiferomagnetsko (splet dva alternirajuća antiferomagnetska uređenja), dok iznad Néelove temperature postaje paramagnetik [657,658].

Visokotlačna i visokotemperaturna mjerenja u DAC ćeliji pokazala su da pri tlaku od 6 GPa i 100 °C β-FeOOH transformira u viokotlačnu ε-FeOOH fazu, koju karakterizira rompska jedinična ćelija prostorne grupa *Pmn*2<sub>1</sub>, s parametrima  $a = 3,002 \text{ \AA}$ ;  $b = 4,457 \text{ \AA}$ ;  $c = 4,953 \text{ \AA}$  [659]. Nova visokotlačna faza pokazala se metastabilnom, te se pri temperaturi od 400 °C i istom tlaku raspada na α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, dok je pri višem tlaku od 12 GPa stabilna do temperature 700 °C kad je produkt raspada samo α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

S obzirom na nužnu prisutnost Cl<sup>-</sup> aniona za stabilnost kristalne strukture, hidrotermičke metode sinteze akaganeita primarno su orijentirane na FeCl<sub>3</sub> kao prekursor [415,660–663] i pritom se ovisno o parametrima sinteze, dobivaju čestice u širokom rasponu veličina primarno štapićastog oblika ili u formi nanožica. Recentna literatura bilježi i slučajeve biosintetskih postupaka pripreve β-FeOOH primjenom mikroorganizama poput cijanobakterija ili algi u odgovarajućem mediju uz proces fotosinteze [664], oksidacijom FeCl<sub>2</sub> prekursora uz djelovanje *acidithiobacillus ferrooxidans* bakterije [665], ili primjenom biomolekula u taložnom sustavu [666].

**Lepidokrokit, γ-FeOOH**, kristalizira u formi rompske jedinične ćelije, prostorne grupe *Bbmm* (tablica 2.5) i izostrukturan je s bemitom (γ-AlOOH). U praškastom obliku je narančaste boje. Od svih polimorfa oksihidroksida željeza(III), lepidokrokit ima najnižu Néelovu temperaturu promjene magnetskog uređenja koja se nalazi pri ~77 K, međutim ona može varirati u širokom rasponu vrijednosti od 52 – 100 K, ovisno o prisutnosti nečistoća, morfologiji i veličini čestica. Ispod te temperature pojavljuje se u kolinearnom antiferomagnetskom uređenju, dok iznad te temperature kao i pri sobnoj se ponaša kao

paramagnetik [667]. Razlog niske Néelove temperature je alternirajuća slojevita kristalna struktura u kojoj spinovi  $\text{Fe}^{3+}$  leže na glavnoj kristalnoj osi, dok su kristalne ravnine međusobno vezane slabim vodikovim vezama.

Prema termičkim i gravimetrijskim mjerenjima lepidokrokit se od ostalih željezo(III) oksihidroksida razlikuje i po tome što se povišenjem temperature ne raspada direktno na  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  i vodu, već se taj proces odvija uz pojavu međufaze  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [668–671]. Endotermni proces raspada lepidokrokit na maghemit otpuštanjem vode odvija se u temperaturnom području od 200 do 250 °C, dok se daljnja transformacija u  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  odvija između 380 i 440 °C, pri čemu ovi temperaturni prijelazi značajno ovise o metodi sinteze  $\gamma\text{-FeOOH}$ .

Lepidokrokit se može sintetizirati na više različitih načina, no primarni prekursori za sintezu su najčešće hidratizirane željezove(II) soli poput  $\text{FeCl}_2$  ili  $\text{FeSO}_4$  koje u postupku pripreme prolaze kroz proces brze oksidacije  $\text{Fe}^{2+}$  kationa u  $\text{Fe}^{3+}$ , u relativno neutralnom pH području oko 7 [672]. Sinteza iz  $\text{FeCl}_2$  prekursora može se izvesti u vodenoj otopini uz reakciju s jakim oksidansom poput natrijevog nitrita uz dodatak urotropina [668,670] ili oksidacijom s NaOH ili KOH uz propuhivanje otopine zrakom [673,674]. Sinteza se na analogan način može provesti i iz  $\text{FeSO}_4$  prekursora [675] i u blago alkalnim uvjetima [676]. Majzlan i suradnici [677] pripremili su  $\gamma\text{-FeOOH}$  nanočestice precipitacijom iz vodene otopine  $\text{FeCl}_2$  uz dodatak NaCl, pri čemu je pH otopine u blago kiselom području s vrijednosti oko 6, održavan dodatkom  $\text{NH}_4\text{OH}$ . De Grave i suradnici [678] sintetizirali su čistu  $\gamma\text{-FeOOH}$  fazu koristeći  $\text{FeSO}_4$  prekursor u reakciji s kalijevim jodatom pri 45 °C uz dodatak natrijevog tiosulfata. Svim ovim postupcima pripreme lepidokrokita zajednička je pojava intermedijalne amorfne faze zelene hrđe, koja u daljnjem procesu transformacije u oksihidroksid mijenja boju u crvenkastu formirajući nanočestice najčešće štapičaste ili nanožičaste morfologije. Nastanak lepidokrokita uočen je također u procesu oksidacije nanočestica elementarnog željeza u kisikom zasićenoj vodi [679].

**Feroksihit,  $\delta\text{-FeOOH}$ ,** se pojavljuje kao praškasti materijal koji kristalizira u formi heksagonske jedinične ćelije, prostorne grupe  $P\bar{3}m1$  i izostrukturan je s  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  (tablica 2.5.). Smeđe je boje, gotovo istovjetne boji maghemita. Osim što je izostrukturan, feroksihit se vrlo često i sintetizira burnom reakcijom oksidacije istog hidroksida, dodatkom vodikovog peroksida u vodene sustave  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  prekursora [680]. Transformacija iz hidroksida u oksihidroksid je topotaktičkog karaktera pri čemu nominalna morfologija (oblik i

veličina) nastalih čestica bude u potpunosti očuvana. Sličnost u kristalnoj strukturi dijeli i s hematitom. Sintetski  $\delta$ -FeOOH pri sobnoj temperaturi pokazuje feromagnetična svojstva s kolinearnim antiferomagnetskim uređenjem, pri čemu se šupljine nalaze u alternirajućim kristalnim ravninama, međutim i neparan broj ploha uzrok je pojave feromagnetizma u ovom polimorfu željezovog(III) oksihidroksida. Model strukture temeljen na mjerenjima rendgenske i neutronske difrakcije, te Mössbauerove spektroskopije predviđa dva različita oktaedarska položaja  $\text{Fe}^{3+}$  kationa [681] u alternirajućim kristalnim ravninama. Magnetska svojstva značajno ovise o veličini čestica, pri čemu veće čestice pokazuju veći magnetski moment, dok se manje čestice ponašaju kao slabi feromagnetici [682]. Magnetski uređena faza postojana je sve do Curieve (Néelove) temperature od 440-460 K, kada nastaje prijelaz u paramagnetičnu fazu i određena je ekstrapolacijom mjerenja magnetske susceptibilnosti, budući da u temperaturnom području 100-150 °C transformira u hematit uz izlučivanje vode. Chukhrov i suradnici [683] sugeriraju pojavu feroksihit u dvije faze iste kristalne strukture, pri čemu je  $\delta$ -FeOOH sintetska uređena feromagnetična faza, dok se  $\delta'$ -FeOOH odnosi na magnetski slabije uređenu fazu iste, ali iskrivljene kristalne strukture kod koje u rendgenskim difraktogramima izostaje refleksija (001) kristalne ravnine i karakteristična je za feroksihit prirodnog porijekla.

Feroksihit je moguće sintetizirati iz vodenih otopina u širokom rasponu vrijednosti pH, uz brzu i intenzivnu oksidaciju, pri čemu se uz više pH vrijednosti formira bolje kristalizirana faza  $\delta$ -FeOOH. Huminske tvari, produkti dugotrajnog raspada biomase, pokazale su se kao ograničavajući faktor rasta nanočestica feroksihita u eksperimentu koji je imitirao uvjete prirodnog okoliša [684]. Majzlan i suradnici [685] sintetizirali su nanočestice  $\delta$ -FeOOH burnom reakcijom  $\text{FeCl}_2$  i  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  s vodikovim peroksidom, koji su prethodno bili čuvani u inertnim atmosferskim uvjetima. Sinteza s  $\text{FeCl}_2$  prekursorom rezultirala je pločastim nanočesticama slabe kristalnosti, dok su se čestice dobivene oksidacijom  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  pokazale stabilnije s boljom kristalnošću. Gotić i suradnici [686] pokazali su da je sinteza  $\delta$ -FeOOH moguća i primjenom  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  prekursora reakcijom s vodenom otopinom vodikovog peroksida, uz dodatak  $\text{NH}_3$  ili  $\text{NaOH}$  što je rezultiralo nastankom pločastih nanočestica veličine ispod 50 nm. Jurkin i suradnici [687] su u neobičnom eksperimentu proizveli nanodiskove  $\delta$ -FeOOH veličine do 250 nm izlaganjem visokim dozama  $\gamma$ -zračenja koloidne otopine koja je sadržavala  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  kao prekursor uz dodatak  $\text{NaOH}$ , dietilaminoetil-dekstran hidroklorid, izopropanol i vodu. U tom je reakcijskom procesu tijekom  $\gamma$ -ozračivanja

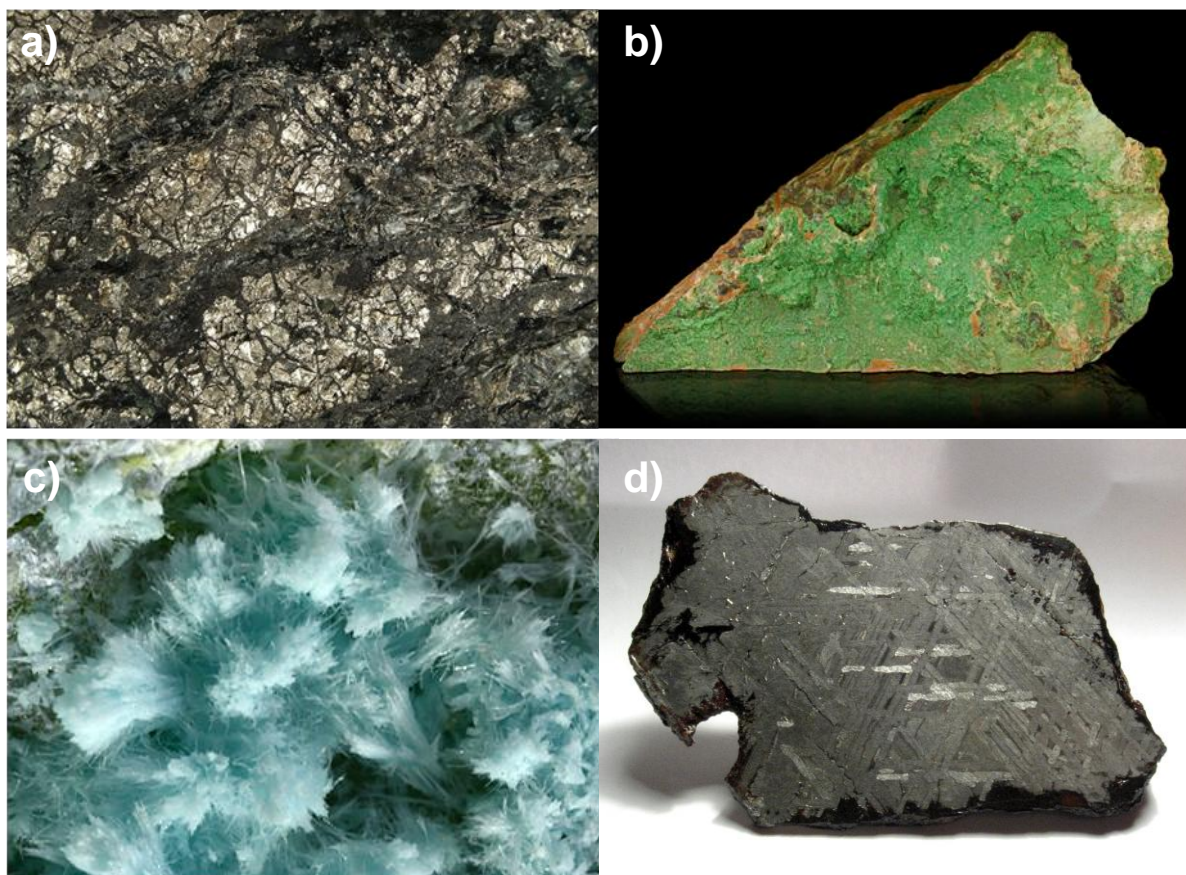
otopine u jakim redukcijskom uvjetima nastala  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  međufaza kao suspenzija koja je vrlo brzo oksidirala u  $\delta\text{-FeOOH}$  fazu.

Kao i u slučaju ostalih polimorfa željezovog(III) oksihidroksida, feroksihit se razmatra kao aktivna tvar za uklanjanje kroma(VI) [688], arsena [689] iz vodenih sustava, te razgradnju nekih umjetnih bojila [690]. Istražena su svojstva adsorpcije dušikovog monoksida (NO) na nanočestice  $\delta\text{-FeOOH}$  pri različitim atmosferskim uvjetima [691] u korelaciji s njihovim magnetskim svojstvima.

## 2.4. Nikal, niklovi oksidi i hidroksidi

Po zastupljenosti u litosferi nikal je 23ći po redu kemijski element s prosječnim udjelom od samo 80 ppm. Pretpostavlja se da jezgra Zemlje, a osobitno njen vanjski sloj sadrže značajne količine nikla, što recentna eksperimentalna laboratorijska mjerenja potkrepljuju [692,693]. Važno je također napomenuti da nikal i željezo predstavljaju kemijske elemente čije jezgre izotopa imaju najveću energiju vezanja po nukleonu [694–696], 8,7945 MeV za  $^{62}\text{Ni}$ , što znači da su to posljednji u nizu izotopi koji se mogu kreirati nuklearnom fuzijom u redovnim gorivnim ciklusima zvijezda. Svi izotopi kemijskih elemenata iza nikla nastaju sporijim sekundarnim nuklearnim procesima u znatno manjim količinama, ili u eksplozijama supernovih zvijezda, te fisijskim procesima težih elemenata.

Nikal se u prirodi pojavljuje u sastavu mnogih minerala u manjim udjelima. Primarne su dvije vrste naslaga minerala [697,698]: sulfidi i silikati. Nazivi minerala pritom su često vezani uz nalazište ili mineraloga. Kod sulfidnih minerala varira stehiometrijski omjer sumpora i nikla uz dodatak željeza, a najvažniji su: *pentlandit* ( $(\text{Ni,Fe})_9\text{S}_8$ ), niklom obogaćeni nestehiometrijski *pirit* ( $(\text{Ni,Fe})\text{S}_2$ ), *vaesit* ( $\text{NiS}_2$ ), *violarit* ( $\text{Ni}_2\text{FeS}_4$ ), *millerit* ( $\text{NiS}$ ) i *heazlewoodit* ( $\text{Ni}_3\text{S}_2$ ) (*slika 2.41.a*), te hidratizirani sulfat *morenosit* ( $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) (*slika 2.41.c*), koji nastaje oksidacijom sulfida. Silikatni minerali su serpentinskog karaktera, a najvažniji su *garnierit* ( $(\text{Ni,Mg})_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ ) (*slika 2.41.b*) [699,700]. i *genthit* ( $(\text{Ni,Mg})_4\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Osim primarnih nalazišta, nikal se može naći u raznim drugim mineralnim spojevima poput arsenida: *gersdorffit* ( $\text{NiAsS}$ ), *niccolit* ( $\text{NiAs}$ ), te hidratizirani arsenat *annabergit* ( $\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ); i antimonida: *breithauptit* ( $\text{NiSb}$ ) i *ullmannit* ( $\text{NiSbS}$ ). Industrijski potencijal za preradu i dobivanje čistog nikla imaju jedino nalazišta u kojima udio nikla prelazi 1,2 %, pa su ekonomski isplativa nalazišta primarno pentlandita i garnierita. Vrlo visok udio nikla može se naći u rijetkim željezovim meteoritima. Pritom je množinski udio željeza i do 65 %, a udio nikla do 35 % uz primjese kobalta. Budući da se radi o prirodnoj leguri željeza i nikla s povećim kristalima, u presjeku se jasno vide Widmanstättenove linije kao granice slučajno orijentiranih velikih kristalnih zrna, kao dokaz meteoritskog projekla (*slika 2.41.d*). Važan izvor nikla je i ruda *limonit*, hidratizirani željezov oksihidroksid ( $(\text{Ni,Fe})\text{O}(\text{OH}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) koja sadrži do 2 % nikla. Industrijskom preradom ruda elementarni nikal se najčešće izlučuje elektrolizom ili Mondovim postupkom [701–703], formiranjem niklovog tetrakarbonila,  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  koji se kasnije raspada na elementarni nikal i  $\text{CO}_2$ .

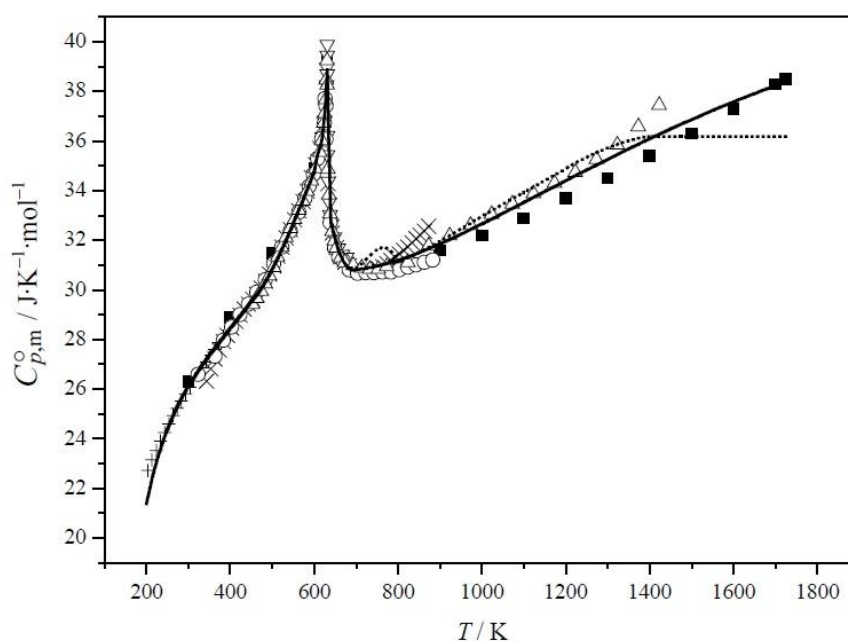


**Slika 2.41.** Prirodni minerali koji sadrže nikal: a) heazlewoodit [704], b) garnierit [705], c) morenosit [706], d) željezov meteorit, Toluca, Meksiko [707]

Polirani elementarni nikal je metalno-sive boje, pri čemu njegova površina u atmosferskim uvjetima s vremenom vrlo sporo tamni, formiranjem vrlo tankog površinskog oksidnog sloja, NiO. Površinski sloj oksida je kompaktan, te pasivizira nikal štiteći ga od daljnje dubinske oksidacije, zbog čega postaje korozijski vrlo inertan. Nešto više od tri četvrtine svjetske proizvodnje nikla koristi se u metalurgiji, od čega oko 80% za proizvodnju nerđajućih inox čelika, 10% na razne legure bez željeza, dok oko 10%, zbog antikorozivnih svojstva, otpada na presvlake drugih metala i legura, galvanskim postupkom. Oko jedne četvrtine svjetske proizvodnje nikla odnosi se na kemijsku industriju i keramike. Od industrijski važnijih metalnih legura vrijedi spomenuti *Duranikal* (93,9 % Ni; 4,5 % Al i primjese C, Ti, Fe i Cu), *Konstantan* (45% Ni, 55 % Cu) temperaturno vrlo linearnog i stabilnog ohmskog otpora koji se koristi u proizvodnji pasivnih elektroničkih komponenti (otpornika i termoparova), *Nicrom* (80% Ni, 20 % Cr) za proizvodnju električnih grijača, te *Invar* (36 % Ni, 64% Fe) – strukturno vrlo važna legura s iznimno malim koeficijentom

toplinskog rastezanja. Pritom treba posebno spomenuti leguru Monel (52-67 % Ni, 33-48% Cu) iznimnih antikorozijskih i mehaničkih svojstava koja se primjenjuje u ekstremnim plinovitim atmosferskim uvjetima i širokom rasponu tlakova.

Nikal je jedan od četiri kemijska elementa koji pri sobnoj temperaturi pokazuju feromagnetična svojstva (Fe, Co i Gd su ostali), pri čemu se prelazak u paramagnetsko stanje uočava pri temperaturi od oko 627 K (Curieva temperatura) i predstavlja vrlo oštar diskontinuitet u molarnom toplinskom kapacitetu [708] (*slika 2.42.*). Budući da nije popraćen strukturnom promjenom spada u kategoriju prijelaza drugog reda. Talište nikla nalazi se pri 1728 K. Elementarni nikal kristalizira u formi plošno centrirane kubične ćelije (fcc) prostorne grupe  $Fm\bar{3}m$ , s parametrom jedinične ćelije,  $a = 3,5238 \text{ \AA}$  i  $Z = 4$ ; prema ICDD kartici br. 04-0850. Međutim, pokazalo se da nikal ima izvanredne mogućnosti kristalizirati i u drugim kristalnim strukturama, koje nije moguće naći u prirodi. Metastabilne strukture nikla dobivene su u formi heksagonske jedinične ćelije (hcp) [709–711] kao i u formi volumno centrirane kubične ćelije (bcc) [712]. Heksagonska struktura nikla dobivena kao tanki film na NaCl podlozi, ili u formi vrlo sitnih nanočestica, koja nije feromagnetična, s porastom temperature iznad  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  transformira u stabilnu plošno centriranu jediničnu ćeliju [713,714]. Nikal, kristalne strukture s volumno centriranom jediničnom ćelijom ( $a = 2,82 \text{ \AA}$ ) je pripremljen kao tanki film na GaAs podlozi. Feromagnetičnog je karaktera s Curievom temperaturom prijelaza oko 456 K.



**Slika 2.42.** Molarni toplinski kapacitet nikla u ovisnosti o temperaturi [708].

Prema recentnoj literaturi raspon mogućih oksidacijskih stanja nikla u kemiji niklovih spojeva proteže se od -2 do +4. Pritom se pokazalo da je +2 najstabilnije oksidacijsko stanje nikla, dok su spojevi drugih oksidacijskih stanja malobrojni i vrlo često nestabilni. Za osnovno stanje nikla moguće su dvije elektronske konfiguracije  $[\text{Ar}]3d^84s^2$  i  $[\text{Ar}]3d^94s^1$ , pri čemu je  $[\text{Ar}]3d^94s^1$  energijski povoljnija, pa nikal odskakače od Hund'ovih empirijskih pravila. Elektronska konfiguracija osnovnog stanja nikla još uvijek je predmet debata [715,716]. Parametri niklovih iona relevantni za stabilnost kristalnih struktura i koordinacijskih kompleksa dani su u *tablici 2.6*. Pritom je vidljiv progresivan rast energije ionizacije i smanjenje polumjera (ionskog i kristalnog) s povećanjem oksidacijskog stanja.

**Tablica 2.6.** Parametri niklovih iona, energija ionizacije  $E_i$  [717], efektivni polumjer  $R_{eff}$  [109] i kristalni polumjer  $R_{ic}$  [109]; ns – niskospinski spojevi, vs – visokospinski spojevi.

Ion. stanje	$E_i / \text{eV}$	$R_{eff} / \text{pm}$	$R_{ic} / \text{pm}$
Ni	0	124	140
$\text{Ni}^+$	7,64	-	~ 100
$\text{Ni}^{2+}$	18,17	55 - 69	69 - 83
$\text{Ni}^{3+}$	35,32	56 (ns) 60 (vs)	70 (ns) 74 (vs)
$\text{Ni}^{4+}$	54,9	48	62

Kad je u pitanju reaktivnost nikla s vodom, iznimno je inertan i tek pri temperaturama iznad 500 °C reagira disocijacijom vode i nastankom niklovog(II) oksida i vodika, uz to vrlo je inertan u reakciji sa alkalnim medijima, te vrlo slabo topljiv u slabim i organskim kiselinama koje ne djeluju oksidativno. Dobro se topi u oksidirajućim kiselinama poput kloridne i sulfatne. Koncentrirana nitratna kiselina pasivizira površinu nikla, međutim duljim djelovanjem dolazi do otapanja.

Nikal u kemijskim reakcijama formira širok spektar koordinacijskih kompleksa [718–722] od linearnih (imidazola) s koordinacijskim brojem 2 do oktaedarskih s koordinacijskim brojem 6. Kompleksi koji sadrže nikal(IV) i nikal(III) općenito su nestabilni i vrlo jaki oksidansi koji brzo oksidiraju mnoge druge organske molekule, pri čemu nastaju spojevi nikla(II). Niklove soli i kompleksi općenito se smatraju toksičnima, te su dokazana njihova kancerogena svojstva, međutim pokazalo se također da nikal tvori minimalno četiri vrste enzima esencijalnih u metaboličkim procesima organizama [723,724]. Pritom je najvažniji primjer ureaza koja katalizira hidrolizu uree, pri čemu nastaje amonijak i ugljikov dioksid.



Nikal(I) formira najčešće tetraedarske i trigonske bipiramidalne koordinacijske komplekse. Budući da nikal(I) ima elektronsku konfiguraciju vanjske orbitale  $3d^9$ , pri čemu je jedan elektron nesparen u d orbitali, svi kompleksi nikla(I) su paramagnetični s magnetskim momentom u rasponu od 1,7 do 2,4 Bohrova magnetona. Vrlo slična situacija događa se i kod niklovih(III) kompleksa s elektronskom konfiguracijom vanjske orbitale  $3d^7$ , pri čemu su svi kompleksi također paramagnetični s magnetskim momentom u rasponu od 1,7 do 2,1 Bohrova magnetona.

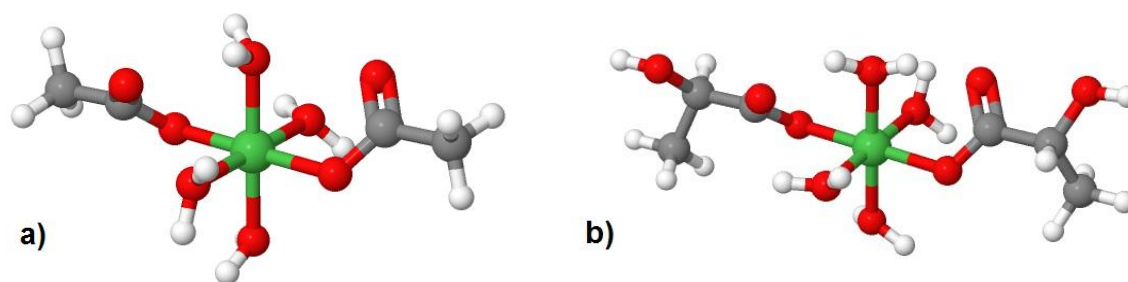
Kod niklovih(II) kompleksa magnetska svojstva značajno ovise o vrsti liganda, koordinacijskom poliedru te spinskom stanju niklovog(II) kationa. Visokospinski kompleksi koji imaju nesparene elektrone pritom su paramagnetični, dok su niskospinski kompleksi dijamagnetični. Magnetska svojstva niklovih(II) kompleksa dana su u *tablici 2.7*.

**Tablica 2.7.** Koordinacijski poliedri niklovih(II) kompleksa s obzirom na magnetska svojstva

Koordinacijski broj	Niskospinski kompleks (dijamagnetični)	Visokospinski kompleks (paramagnetični)
4	planarni	tetraedarski
5	trigonsko bipiramidalni tetragonski piramidalni	trigonsko bipiramidalni tetragonski piramidalni
6	oktaedarski izobličeni	oktaedarski

Visokospinski kompleksi nikla(II) koordinacijskog broja 5 imaju magnetski moment od 3,2 do 3,4 Bohrova magnetona. Pritom treba napomenuti da su niklovi kompleksi općenito podložni Jahn-Tellerovoj distorziji koordinacijskih poliedara, što utječe na njihova magnetska svojstva. Jahn-Tellerova distorzija osobito jako dolazi do izražaja kod niklovih(III) kompleksa  $3d^7$  elektronske konfiguracije.

Od važnijih koordinacijskih kompleksa koji su i korišteni za sintezu niklovih oksida u okviru ove doktorske disertacije treba spomenuti niklov(II) acetat tetrahidrat i niklov(II) laktat tetrahidrat, pri čemu je struktura njihovih trans izomera prikazana na *slici 2.43*. U oba slučaja radi se o oktaedarskim kompleksima nikla(II) stabiliziranim s 4 molekule vode, pri čemu je simetrija oktaedarskog ligandnog polja narušena pod utjecajem Jahn-Tellerovog efekta.

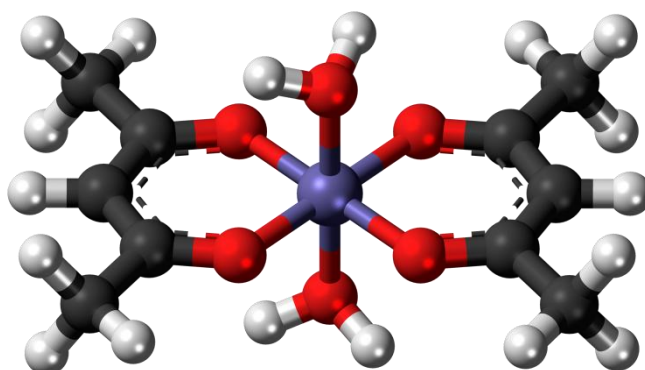


**Slika 2.43.** Oktaedarski koordinacijski kompleksi a) niklovog(II) acetata tetrahidrata [725] i b) niklovog(II) laktata tetrahidrata.

**Niklov(II) acetat tetrahidrat**,  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  kristalizira u monoklinskom kristalnom sustavu [725], prostorne grupe  $P2_1/c$  s parametrima jedinične ćelije:  $a = 4,764 \text{ \AA}$ ;  $b = 11,771 \text{ \AA}$ ;  $c = 8,425 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 90^\circ$ ;  $\beta = 93,6^\circ$ ;  $\gamma = 90^\circ$ . Pojavljuje se kao zelenkasti prah, sitnih dobro definiranih kristala, koji je topljiv u vodi i većini polarnih otapala, ali je slabo topljiv u dietil eteru. Zagrijavanjem u zraku se raspada zbog čega nema definirano talište. Može se pripremiti reakcijom niklovog(II) karbonata s razrijeđenom octenom kiselinom. Kao i većina niklovihi soli, klasificira se kao kancerogeni kemijski spoj koji izaziva iritaciju kože. Budući da se raspada prije taljenja, koristi se u postupcima galvanskog presvlačenja materijala s niklom, ili u sintezi čestica nikla i niklovihi oksida, katalizatora, te u sintezama niklovihi molekularnih magneta [726].

**Niklov(II) nitrat hidrat**,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  vrlo je zanimljiv koordinacijski kompleks nikla(II), koji se pojavljuje u raznim koordinacijskim konfiguracijama kao dihidrat, tetrahidrat, heksahidrat ili čak nonahidrat. Kod heksahidrata,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , prvu oktaedarsku koordinacijsku sferu čine molekule vode, dok se nitratni ligandi nalaze u drugoj koordinacijskoj sferi, neutralizirajući naboj cijelog kompleksa. Kristalizira u triklinskom kristalnom sustavu s parametrima jedinične ćelije:  $a = 7,699 \text{ \AA}$ ;  $b = 11,677 \text{ \AA}$ ;  $c = 5,799 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 98,56^\circ$ ;  $\beta = 102,22^\circ$ ;  $\gamma = 105,80^\circ$ . Tetrahidrat je zapravo polimorf za koji su poznate dvije kristalne forme [727,728]. Alfa faza kristalizira u formi monoklinske jedinične ćelije, prostorne grupe  $P2_1/n$ , s parametrima  $a = 5,305 \text{ \AA}$ ;  $b = 27,24 \text{ \AA}$ ;  $c = 5,705 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 114^\circ$  i  $Z = 4$ , dok  $\beta\text{-Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  kristalizira u formi triklinske jedinične ćelije s parametrima  $a = 7,484 \text{ \AA}$ ;  $b = 10,277 \text{ \AA}$ ;  $c = 5,476 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 101,06^\circ$ ;  $\beta = 101,53^\circ$ ;  $\gamma = 68,77^\circ$  uz  $Z = 2$ . Dihidrat kristalizira u monoklinskom kristalnom sustavu s parametrima jedinične ćelije:  $a = 5,766 \text{ \AA}$ ;  $b = 5,907 \text{ \AA}$ ;  $c = 8,468 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ;  $\beta = 90,966^\circ$ ; dok bezvodni kompleks kristalizira u kubičnom kristalnom sustavu s parametrima jedinične ćelije:  $a = b = c = 7,31 \text{ \AA}$ .

Niklov(II) nitrat heksahidrat,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  se dobiva kristalizacijom iz vodenih otopina oksida, hidroksida, hidroksikarbonata ( $\text{Ni}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ ) ili karbonata u nitratnoj kiselini [729,730]. Također, može se pripremiti izmjenom aniona u kemijskoj reakciji vodenih otopina soli kalcijevih ili olovnih nitrata s niklovim(II) kloridom ili niklovim(II) sulfatom. Kao i većina oktaedarskih kompleksa nikla(II), zelenkasta je krutina dobro definiranih kristala, bez mirisa. Talište se nalazi pri  $56,7\text{ }^\circ\text{C}$ , te se pri istoj temperaturi ujedno odvija fazna transformacija u tetrahidrat, otpuštanjem još dvije molekule vode [731]. Daljnjim grijanjem ne formira se bezvodni nitrat, već pri temperaturi od  $136,7\text{ }^\circ\text{C}$  počinje raspad dihidrata i formiranje niklovihi oksida i hidroksida. Bezvodni niklov(II) nitrat dobiva se termičkom reakcijom niklova karbonila ili niklova(II) nitrata dihidrata s oksidima dušika: didušikovim tetroksidom ( $\text{N}_2\text{O}_4$ ) ili dušikovim(V) oksidom ( $\text{N}_2\text{O}_5$ ). Primarnu primjenu nalazi u proizvodnji mehaničkih dijelova elektrokemijskim postupkom, galvanskom presvlačenju ploha s niklom, te u sintezi katalizatora baziranih na niklu.



Slika 2.44. Struktura oktaedarskog kompleksa niklovog(II) acetilacetonata dihidrata [732].

**Niklov(II) acetilacetonat**,  $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]_3$  je važan koordinacijski kompleks u kojem je acetilacetonat (acac) bidentantni, dvostrukovezan ligand na metalni centar. Kristalizira u rompskom kristalnom sustavu [733] s parametrima jedinične ćelije  $a = 23,23\text{ \AA}$ ;  $b = 9,64\text{ \AA}$ ;  $c = 15,65\text{ \AA}$ ;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . Oktaedarsko ligandno polje svakog  $\text{Ni}^{2+}$  iona pritom je izobličeno kao posljedica Jahn-Tellerovog efekta. Pri sobnoj temperaturi je paramagnetičnog karaktera. Pojavljuje se kao tamnozeleni prah koji je topljiv u vodi i nekim organskim otapalima, te ima talište pri  $229,5\text{ }^\circ\text{C}$ , dok se pri višim temperaturama raspada. Međutim, stabiliziran s molekulama vode, pojavljuje se u obliku oktaedarskog dihidratnog kompleksa (slika 2.44.). Dobiva se reakcijom niklovog(II) nitrata ili niklovog(II) klorida s

acetilacetonatom u alkalnom mediju, primjerice NaOH, pri čemu nastaje dihidrat plavo-zelene boje. Bezvodni acetilacetonati prijelaznih metala, pa tako i ovaj niklov nalaze primjenu u sintezi tankih filmova niklova(II) oksida, sol-gel i drugim postupcima, ili u obliku vrlo tankih oksidnih vlakana postupkom elektroispredanja, za razne industrijske primjene. Sinteze pritom rezultiraju nastankom vrlo sitnih monodisperznih nanočestica. Također nalazi primjenu u sintezi raznih katalizatora baziranih na niklu, metalo-organskih spojeva, i drugih niklovih kompleksa, ali se koristi i pri sintezi raznih ugljikovih nanostrukture, CVD metodom.

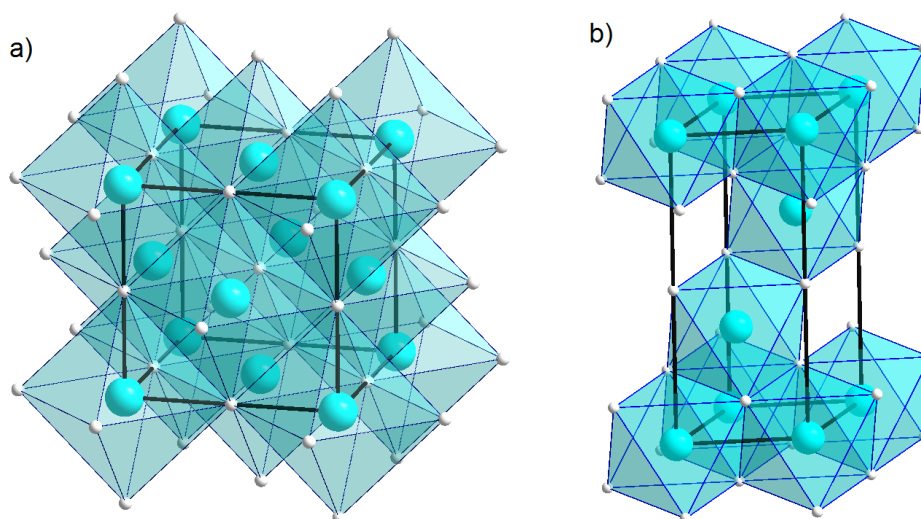
Kemija niklovih oksida i hidroksida naspram manganovih i željezovih je značajno jednostavnija. Posljedica je to manjeg raspona mogućih stabilnih oksidacijskih stanja nikla u oksidnim spojevima. Poznate kristalne faze niklovih oksida i hidroksida prikazane su u *tablici 2.8*. Referentna literatura primarno se odnosi na elektrokemijske i katalitičke primjene, dok je broj radova o sintezi tih spojeva i odgovarajućim kemijskim mehanizmima tek u posljednje vrijeme aktualan. Povod za njihovo intenzivnije istraživanje dolazi uglavnom zbog moguće optimizacije njihovih fizičkih i kemijskih svojstava vezanih uz primjenu pri čemu oblik i veličina čestica niklovih oksida i hidroksida predstavlja važan morfološki element.

**Tablica 2.8.** Kristalne faze i parametri niklovih oksida i hidroksida

Oksidna faza, naziv	Kristalog. sustav, prostorna grupa	Parametri jedinične ćelije	Z	ICDD kartica
NiO bunsenit	kubični, $Fm\bar{3}m$	$a = 4,1771 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4	47-1049
	romboedarski, $R\bar{3}m$	$a = 2,9552 \text{ \AA}; c = 7,2275 \text{ \AA};$ $\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$	3	44-1159
Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub> niklov(III) oksid	heksagonski, -	$a = 4,61 \text{ \AA}; c = 5,61 \text{ \AA};$ $\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$	2	14-0481
$\alpha$ -Ni(OH) <sub>2</sub> $\alpha$ -niklov(II) hidroksid	heksagonski, $P\bar{3}1m$	$a = 3,08; c = 8,0 \text{ \AA};$ $\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$	1	[734,735]
$\beta$ -Ni(OH) <sub>2</sub> theophrastit	heksagonski, $P\bar{3}m1$	$a = 3,126 \text{ \AA}; c = 4,605 \text{ \AA};$ $\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$	1	14-0117
$\alpha$ -NiOOH $\alpha$ -niklov(III) oksihidroksid	rompski, $P2_1nm$	$a = 4,7868 \text{ \AA}; b = 4,2232 \text{ \AA};$ $c = 2,9033 \text{ \AA}; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	2	27-0956
$\beta$ -NiOOH $\beta$ -niklov(III) oksihidroksid	heksagonski, $P\bar{3}m1$	$a = 2,81 \text{ \AA}; c = 4,84 \text{ \AA};$ $\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$	1	06-0141
$\gamma$ -NiOOH $\gamma$ -niklov(III) oksihidroksid	romboedarski, $R\bar{3}m$	$a = 2,818 \text{ \AA}; c = 20,569 \text{ \AA};$ $\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$	3	06-0075

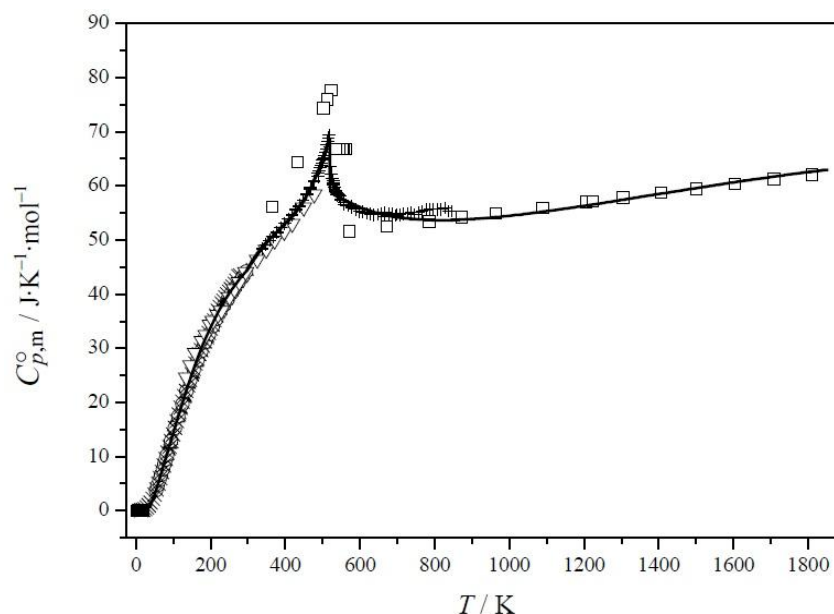
**Niklov(II) oksid, NiO (bunsenit)** je najstabilniji niklov oksid različitih primjena. U prirodi je iznimno rijedak, a prvi puta je nađen 1868. godine u Johanngeorgenstadtu (Saska

pokrajina, Njemačka) u rudniku nikla i urana. Nalazi se u obliku dobro definiranih kristala veličine oko 3 mm, proziran do potpuno neproziran, zelenkaste boje, pri čemu varijacije u boji i prozirnosti ovise o primjesama i strukturi. Kristalna struktura je tipa natrij-klorida (NaCl), međutim kao i većina monoksida prijelaznih metala često je nestehiometrijski, pri čemu je moguća pojava  $\text{Ni}^{3+}$  iona kao primjesa. Zabilježene su dvije kristalne forme niklovog(II) oksida (tablica 2.8.): kubična ( $Fm\bar{3}m$ ) prema ICDD kartici br. 47-1049 (slika 2.45.a)), i romboedarska ( $R\bar{3}m$ ) prema ICDD kartici br. 44-1159 (slika 2.45.b)). Međutim, ne radi se o dvije strukturno značajno različite faze niklovog(II) oksida, budući da je volumen jedinične ćelije po stehiometrijskoj jedinici gotovo identičan (18,22 Å), pri čemu romboedarska ( $R\bar{3}m$ ) prostorna grupa predstavlja uz određene transformacije podgrupu kubične ( $Fm\bar{3}m$ ) prostorne grupe.



**Slika 2.45.** Kristalna struktura NiO u a) kubičnoj ( $Fm\bar{3}m$ ) (ICDD kartica br. 47-1049) i b) romboedarskoj jediničnoj ćeliji ( $R\bar{3}m$ ) (ICDD kartica br. 44-1159)

Pri sobnoj temperaturi niklov(II) oksid je antiferomagnetik, koji povišenjem temperature do 523 K ima prijelaz u paramagnetsko stanje (Neélova temperatura) i predstavlja oksid metala prve prijelazne serije s najvišom temperaturom takve vrste prijelaza. Sam prijelaz osim promjene magnetskih svojstava materijala, manifestira se i diskontinuitetom u molarnom toplinskom kapacitetu (slika 2.46.), analogno feromagnetsko-paramagnetskom prijelazu u elementarnom niklu. Međutim, u odnosu na elementarni nikal, prijelaz je prvog reda popraćen blagim trigonskim izobličenjem jedinične ćelije [736,737].



Slika 2.46. Molarni toplinski kapacitet niklovog(II) oksida [708]

U paramagnetičnoj fazi, iznad Néelove temperature, NiO ima kubičnu strukturu ( $Fm\bar{3}m$ ), dok u antiferomagnetičnoj fazi pri sobnoj temperaturi ima romboedarsku ( $R\bar{3}m$ ) kristalnu strukturu. Blago narušenje kubične simetrije kontrakcijom duž  $\langle 111 \rangle$  kristalnih osi ima određene posljedice pri sintezi makroskopskih monokristala NiO koja se pokazala problematičnom. Néelova temperatura prijelaza, kao i optička svojstva (energijski procijep) nisu stalni, već značajno ovise o veličini čestica NiO [738] kada su one u području veličina ispod 10 nm. Izostrukturan CoO, ima za usporedbu Néelovu temperaturu od samo 291 K. Iz same kristalne strukture oba tipa rešetke (slika 2.45.) vidljiva je oktaedarska koordinacija  $\text{Ni}^{2+}$  kationa, kao i kisikovih aniona. NiO bi prema elektronskoj konfiguraciji nikla(II)  $[\text{Ar}]3d^8$  s nepopunjem 3d ljuskom trebao biti vodljiv, međutim zbog jake odbojne Coulombove interakcije među elektronima 3d ljuske, ponaša se kao tipičan Mottov izolator [153,739] s širokim energijskim procjepom od 4,3 eV [740], odnosno poluvodič p-tipa. Iako neka mjerenja spominju energijski procjep u rasponu od 3,2 do 3,8 eV. NiO je u vodi netopljiv, a talište mu se nalazi pri 1955 °C.

Dopirajući NiO s kobaltom, ili drugim metalima prve prijelazne serije, moguće je sintetizirati niklov(II) oksid s točno određenom Néelovom temperaturom u širem rasponu vrijednosti [741]. Ovo svojstvo koristi se u konstrukciji magnetnih solenoidnih ventila i drugih termički osjetljivih elektroničkih komponenata, odnosno senzora za temperaturnu regulaciju industrijskih proizvodnih procesa.

Nanočestice NiO mogu se sintetizirati mnogobrojnim kemijskim metodama pri čemu su žarenje hidroksida ili oksidhidroksida, te termički raspad koordinacijskih kompleksa ili anorganskih soli nikla(II) među najjednostavnijima. Morinova istraživanja električnih svojstava [673] upravo su izvedena na sinteriranim polikristalnim nanočestičnim materijalima dobivenim termičkim raspadom  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NiCO}_3$ , te  $\text{NiC}_2\text{O}_4$ , pri 1150 °C koji su rezultirali nestehiometrijskim sastavom NiO, sa suviškom kisika, osim u slučaju  $\text{NiCO}_3$  prekursora. Mjerenja električne vodljivosti ukazala su na materijal s pozitivnim temperaturnim koeficijentom u skladu s prepostavkom p-tipa poluvodiča, razmatrajući nekoliko teorijskih modela vodljivosti. Xiang i suradnici [742] su za sintezu nanočestica NiO koristili taložne sustave u kojima su kao prekursori poslužile niklove soli  $\text{NiCl}_2$  i  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_3$ , a  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ,  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  i  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  kao taložni reagensi. Kombinacije prekursora i taložnih reagensa pokazale su značajne razlike u nastalim precipitatima. U većini slučajeva nastali su aglomerati nanočestica NiO s širom ili užom raspodjelom veličina, međutim u sustavu  $\text{NiCl}_2 - \text{NH}_4\text{HCO}_3$  nastali precipitat bio je kompleks  $\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot \text{NiCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  koji je nakon žarenja pri 450 °C rezultirao nastankom NiO nanočestica s vrlo uskom raspodjelom veličina 10 – 15 nm.

Ghosh i suradnici [743] su s ciljem bolje kontrole veličine nanočestica koristili solvotermički postupak sinteze NiO iz niklovog(II) acetata tetrahidrata kao prekursora. Prvi korak bila je sinteza bidentantnog niklovog(II) kompleksa,  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2)_2$ , koji je potom uz dodatak toulena kao otapala poslužio za solvotermičku sintezu NiO u autoklavu pri 240 °C. Pažljivo varirajući omjere kompleksa i otapala, te parametre sinteze, dobivene su sferične nanočestice NiO, relativno uske raspodjele veličina prosječnih vrijednosti 3, 7, 12 i 24 nm. Nanočestice su pritom pokazale superparamagnetična svojstva u skladu sa svojom veličinom.

Niklov(II) nitrat heksahidrat poslužio je kao prekursor pri sintezi NiO nanočestica niskotlačnom sprej pirolizom sitnih kapljica otopine [744]. Pirolizom kapljica vodene otopine prekursora uz dodatak etanola pri temperaturi od 1100 °C i tlaku od 5 odnosno 10 kPa dobivene su gotovo monodisperzne nanočestice NiO do 30 nm u promjeru. Zaključeno je da izbor parametara sprejne pirolize (razina vakuuma, protočnost i izbor potisnog plina, koncentracija i sastav otopine) značajno utječu na dobivenu veličinu i morfološke osobine nanočestica, te omogućuju finu kontrolu i podešavanje procesa sinteze. U nekim su slučajevima zbog izbora potisnog plina stvoreni redukcijски uvjeti zbog čega su dobivene čiste elementarne čestice nikla, ili Ni/NiO kompoziti. Han i suradnici [745] primjenili su mikroemulzijsku ulje/voda metodu sinteze nanočestica NiO pokušavajući kontrolirati veličinu

nastalih nanočestica.  $\text{NiCl}_2$  u vodenoj otopini uz dodatak amonijaka korišten je kao prekursor, dok se uljna strana mikroemulzijske komponente sastojala primarno od cikloheksana ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ), te Trintona X-100 i n-heksanola kao površinski aktivnih tvari. Miješanjem dviju mikroemulzijskih komponenti u magnetskoj miješalici pri sobnoj temperaturi formiran je precipitat prekursora NiO nanočestica, koji je nakon sušenja podvrgnut žarenju pri  $450\text{ }^\circ\text{C}$ . Dobivene su monodisperzne nanočestice pločaste do sferične morfologije NiO u nanometarskom području, s time da se omjer vode i koncentracije površinski aktivnih tvari u mikroemulzijskom pripravku pokazao ključnim kontrolnim faktorom koji utječe na veličinu dobivenih nanočestica.

Utjecaj površinski aktivnih tvari na sintezu NiO nanočestica detaljnije su istraženi u radu Bahari Molla Mahaleh i suradnika [746], pri čemu su u taložnom sustavu korišteni PVP (polivinilpirolidon), PEG (polietilen glikol) i CTAB. PVP i PEG pritom su pokazali značajan pozitivan efekt na monodisperznost, odnosno usku raspodjelu veličina dobivenih nanočestica u području oko  $50\text{ nm}$  uz smanjenje njihove aglomeracije. Sol-gel tehnika pripreme nanočestičnog NiO [747,748] također je bila predmet brojnih istraživanja usmjerenih na potencijalnu primjenu. Nanočestice NiO pritom su se pokazale kao dobri katalizatori u nekim kemijskim reakcijama razgradnje bojila [749].

Li i suradnici pripravili su  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$  s hidrotalcitnom strukturom, metodom taloženja [750], a koji je kasnije poslužio kao polazna kemikalija za sintezu elementarnog nikla i NiO. Vlaknasti NiO promjera  $4\text{--}8\text{ nm}$  i duljine nekoliko stotina nm dobiven je žarenjem  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$  polazne kemikalije na temperaturama između  $573$  i  $1073\text{ K}$ . U reakciji redukcije vodika s dobivenim vlaknastim NiO na  $773\text{ K}$ , nastao je elementarni nikal s vlaknastom morfologijom. Tako pripremljeni elementarni nikal zbog svoje velike aktivne površine pokazao je visoku katalitičku aktivnost u procesu razgradnje metana na vodik i ugljikove nanostrukture. Nanokristalni NiO također je pripremljen taloženjem iz vodene otopine  $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  pomoću otopine NaOH pri temperaturi od  $70\text{ }^\circ\text{C}$ . Nastali gel potom je ispran i zatim zagrijavan na temperaturu od  $300\text{ }^\circ\text{C}$  [751] pri čemu je primijećena agregacija nanokristala NiO. Zhou i suradnici [752] taložnom metodom najprije su pripravili niklov hidroksid (theoprasit) u obliku nanopločica, koje su potom u procesu žarenja na  $400\text{ }^\circ\text{C}$  poslužile za sintezu NiO nanopločica iste morfologije. Nanočestice NiO veličine  $4\text{--}22\text{ nm}$  pripravljene su sol-gel postupkom iz  $\text{NiC}_2\text{O}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , nakon čega je nastali gel žaren na temperaturi između  $300$  i  $600\text{ }^\circ\text{C}$  tijekom perioda od 2 sata na zraku [753]. Nastale čestice karakterizirane su



magnetskim mjerenjima pri čemu su pokazala zanimljiva anomalna magnetska svojstva. Ni i suradnici [754] pripremili su NiO trake termičkim raspadom niklovog dimetilglioksima. Njihova veličina i morfologija ovisila je o uvjetima žarenja. Morfološke osobine i veličina čestica utjecali su na rezultate specifičnog kapaciteta pražnjenja u elektrokemijskim mjerenjima NiO/Li pripremljene elektrokemijske ćelije. Zhang i suradnici [755] pripravili su šuplje NiO sfere veličine ~ 100 nm termičkom razgradnjom niklovog acetata u etilen glikolu na 200 °C. Nastale sfere sastojale su se od nanolistića debljine 3–5 nm. Elektrokemijska ispitivanja u sustavu NiO/Li pokazala su visok specifični kapacitet pražnjenja šupljih NiO sfera. Tao i suradnici [756] su u sličnom procesu žarenja smjese niklovog(II) acetata i organskog polimera pripravili vrlo ujednačene nanočestice NiO. Pritom je osušena smjesa niklovog(II) acetata i polivinilpirolidona žarena tijekom vremena od 2 sata na temperaturi od 673 °C, čime su dobivene nanočestice NiO veličine od ~30 nm. Nanočestice NiO ujednačene morfologije, veličine ~ 40–50 nm također su pripremljene iz smjese niklovog(II) acetata i polivinil acetata u postupku žarenja na temperaturi od 450 K tijekom 3 sata na zraku [757].

Wu i suradnici [758] pripremili su NiO nanožice jednostavnom taložnom metodom koristeći NiSO<sub>4</sub> i ureu kao polazne kemikalije. Šuplje vlaknaste nanostrukture u formi NiO nanocjevčica pripremili su Li i Zhan [759] koristeći kodepozicijsku metodu elektroispredanja. Polazna viskozna otopina za elektroispredanje pripremljena je miješanjem niklovog(II) acetata tetrahidrata s limunskom kiselinom uz dodatak vode, nakon čega je ostavljena dok starenjem nije dobivena odgovarajuća viskoznost. U procesu elektroispredanja korišten je koaksijalni sustav igli, pri čemu je u unutarnju iglu ubrizgavano finomehaničko ulje, a u vanjsku, pripremljena viskozna otopina uz balansirani protok. Dobivena vlakna potom su podvrgnuta žarenju, te je dobivena čista anorganska faza strukturno vrlo stabilnih cjevčica NiO, debljine između 0,5 i 3,5 μm, te duljine 10 – 20 centimetara. Guan i suradnici [760] su za sintezu niklovog(II) oksida, žarenjem elektroispredanih vlakana, koristili sustav niklov(II) acetat tetrahidrat / polivinilni alkohol (PVA) u vodenoj otopini. Žarenjem (400–700 °C) su dobivena nanovlakna debljine 50 – 150 nm, te je istraživanjem zaključeno da kristalnost i mikrostruktura nastale oksidne faze uvelike ovisi o temperaturi žarenja pri čemu kristalnost raste s temperaturom žarenja, što je potvrđeno i u provedenim eksperimentima u okviru ovog doktorskog rada. Ren i suradnici [761] su sintetizirali NiO vlakna koristeći niklov(II) nitrat heksahidrat uz dodatak limunske kiseline, pri čemu je polivinilpirolidon (PVP) korišten za dobivanje viskozne otopine pogodne za elektroispredanje. Elektroispredena vlakna potom su

žarena, pri čemu je debljina vlakana NiO bila u rasponu između 100 – 120 nm. Mikroskopska istraživanja (SEM, TEM) pokazala su šupljikavu strukturu vlakana, odnosno nanocjevčice, pri čemu su sastavne NiO čestice pokazivale listićavu strukturu, dok je karakterizacija električnih svojstava pokazala iznimno visoki električni kapacitet pogodan za primjenu u konstrukciji električnih kondenzatora, što su u nezavisnom eksperimentu potvrdili Kolathodi i suradnici [762]. NiO nanoštapići promjera 30–80 nm i duljine do nekoliko desetaka mikrometra pripremljeni su u procesu termičkog raspada  $\text{NiCO}_3$  uz prisutnost NaCl-a [763]. Salavati-Niasari i suradnici istraživali su formiranje nanočestica NiO [764,765] i Ni+NiO [766,767] u procesu termičke razgradnje različitih niklovih organskih spojeva.

Osim u praškastoj formi nanočestica različitih morfologija, NiO se može pripremiti i u obliku tankih filmova kemijskim metodama poput sol-gel tehnike [768–770], uranjanja (eng. *dip coating*) i postupnog žarenja, ili fizičkim tehnikama poput magnetronskog naprašivanja [771–773]. Tanki sloj NiO na površini industrijskih čelika i limova pokazao se kao vrlo dobra antikorozivna zaštita, osobito u avio industriji, te kao ključni vezni sloj u postupku emajliranja ili keramičkog presvlačenja površine [774–777]. Elektrokromna svojstva karakteristična za niklove okside [778–780] primjenu nalaze kao indikatori kemijskih reakcija ili u proizvodnji pametnih prozora, ali ne i u industriji aktivnih zaslona zbog vrlo sporog odaziva. Tanki filmovi NiO su se pokazali izuzetno osjetljivim na izlaganje određenim atmosferskim tvarima, pa primjenu nalaze i u konstrukciji plinskih senzora [33,781,782].

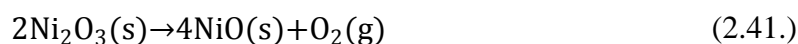
Dok su katalitička svojstva niklovog(II) oksida (bensenita, NiO) uvjetovana strukturnim svojstvima i morfologijom čestica, za širu industrijsku primjenu, osobito u elektroničkoj industriji, važnija su svojstva koje pokazuje kad se koristi u formi tankih slojeva, odnosno filmova. Ispostavilo se da tanki slojevi niklovog(II) oksida pokazuju dobra elektrokromna svojstva [779,783,784] pri čemu je moguće, pogodnom konstrukcijom višeslojnih struktura, napraviti materijal kojem optička svojstva ovise o primjeni električnog potencijala. Stoga se tanki slojevi NiO koriste u konstrukciji optičkih elemenata poput zaslona, aktivnih prozora u avioindustriji, infracrvenih i drugih senzora, ali i supravodljivih materijala. Zlatom dopirani NiO filmovi [785] nalaze primjenu kao prozirne elektrode u optoelektroničkim uređajima [786], dok čisti, litijem ili cinkom dopirani NiO filmovi nalaze primjenu kao senzori plinova [787–789], te elektroodni materijali u visokoučinkovitim litij-ionskim baterijama [790]. NiO u formi praha se također koristi i kao polazni materijal u proizvodnji feritnih materijala  $(\text{Ni}, \text{Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$  ili u proizvodnji poluvodičkih elemenata.

Postoji više različitih metoda kojima se mogu pripremiti tanki NiO filmovi. Hotový i suradnici [791] pripremili su tanke filmove NiO metodom magnetronskog raspršenja, pri čemu je korišten čisti elementarni nikal kao meta, a monokristalni silicij ili aluminijev oksid (korund) kao podloga. Proces depozicije se odvijao pri niskom tlaku od 0,5 Pa u atmosferi kisika i argona, pri čemu je karakter dobivenih tankih filmova (amorfni ili polikristalni) značajno ovisio o udjelu kisika u atmosferi. Sawaby i suradnici [792] su za pripremu tankih NiO filmova sol-gel postupkom na podlozi od ITO vodljivog stakla (ITO – Indij kositar oksid) koristili niklov(II) acetat tetrahidrat otopljen u etanolu, nakon čega je slijedio postupak žarenja pri temperaturi od 400 do 460 °C. Utvrđeno je da optička i elektrokromna svojstva dobivenih filmova značajno ovise o temperaturi žarenja. Tanki NiO filmovi pripremljeni su raspršivanjem [793] 0,05 mol dm<sup>-3</sup> vodene otopine NiCl<sub>2</sub> na prethodno zagrijanu amorfnu staklenu podlogu na 350 °C. Širina energijskog procijepa tako pripremljenih filmova bila je u rasponu od 3,4 do 3,58 eV. Dalavi i suradnici [794] istraživali su elektrokromna svojstva NiO filmova pripremljenih taloženjem na ITO-staklenoj podlozi iz vodene otopine koja je sadržavala smjesu NiSO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> i NH<sub>4</sub>OH, te zagrijavanjem podloge na 300 °C tijekom vremena od 90 min. Širina energijskog procijepa dobivenih filmova bila je u rasponu od 2,88 do 3,20 eV i pokazala je značajnu ovisnost o debljini filma, dok su elektrokromna svojstva mjereći CE (učinkovitost boje, *eng. Color efficiency*) tih filmova pokazala dva puta veću učinkovitost u LiClO<sub>4</sub>-PC elektrolitu nego u KOH elektrolitu. Sonavane i suradnici [784] pripremili su tanke NiO filmove elektrodepozicijom na FTO-staklenoj podlozi (FTO – Fluor kositar oksid). Tanki NiO filmovi pripremljeni kroz period od 20 minuta elektrodepozicije pokazali su finozrnatu ujednačenu poroznu strukturu te značajno veću učinkovitost boje (CE) u odnosu na filmove dobivene duljim periodom elektrodepozicije. Ti su filmovi ujedno pokazali i elektrokemijsku stabilnost pri mjerenju učinkovitosti boje do 104 ciklusa izmjene izbijeljenog i obojenog stanja, što se može pripisati njihovoj poroznoj mikrostrukturi. Porozna mikrostruktura je bolja za ionsku difuziju i pruža veću specifičnu aktivnu površinu od kompaktnih tankih filmova, što olakšava reakcije prijenosa naboja koje su važne za elektrokromni učinak. Sol-gel metoda korištena je u postupku sinteze tankog NiO filma debljine 445 nm na FTO staklenoj podlozi koji je poslužio za konstrukciju elektrokromnog uređaja [795]. Dobiveni NiO film vrlo sitnih kristalnih zrna (17 nm) pokazao je 84% propusnosti svjetla valne duljine 550 nm (zeleno), dok je izmjeren energijski procijep od 3,64 eV. Elektrokromni uređaj pritom je konstruiran kao višeslojna struktura

staklo/FTO/NiO/ZrO<sub>2</sub>/FTO/staklo, gdje je FTO sloj na staklu poslužio kao aktivna elektroda, a 550 nm debeli sloj ZrO<sub>2</sub> kao ionski vodič. Desai i suradnici [796] pripremili su nestehiometrijske NiO<sub>x</sub> tanke filmove metodom pirolitičkog raspada sitnih kapljica iz vodene otopine Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> na ITO staklenoj podlozi prethodno zagrijanoj na 330–420 °C. Aerosolno raspršenje otopine u sitne kapljice izvedeno je uz pomoć komprimiranog zraka. Rendgenska difrakcija dobivenih tankih filmova potvrdila je karakterističnu kubičnu strukturu niklova(II) oksida, dok je Augerova elektronska spektroskopija ukazala na nestehiometrijski odnos između nikla i kisika. Ozkan Zayim i suradnici [768] također su pripremili nestehiometrijske NiO<sub>x</sub> tanke filmove sol-gel postupkom na ITO staklenoj podlozi koristeći niklov(II) etilheksanoat otopljen u izopropanolu. ITO staklene podloge uranjane u otopinu potom su grijane na 350 °C tokom vremena od 60 minuta, dok su pri karakterizaciji dobivenih filmova korištene SEM, EDS i XRD tehnike. Metodu magnetronskog raspršenja koristili su također Gillaspie i suradnici [786] pripremajući nanokompozitne filmove niklova(II) oksida koristeći kompozitne keramičke mete litijevih, niklovih i volframovih oksida u procesu koji se može skalirati na razinu industrijske proizvodnje. Mjerenjem elektrokromnih svojstva dobivenih filmova utvrđena je značajnija prozirnost izbijeljenog stanja nanokompozitnog filma Li<sub>1,2</sub>NiW<sub>0,1</sub>O<sub>x</sub> u odnosu na stanje slično pripremljenog LiNiO<sub>x</sub> filma, pri čemu elektrokromna svojstva nisu pokazala znakove propadanja ili nestabilnosti tijekom 180 ciklusa. Zhou i suradnici [797] istraživali su utjecaj temperature žarenja na morfologiju i optička svojstva nestehiometrijskih tankih filmova NiO<sub>x</sub> dobivenih metodom reaktivnog DC-magnetronskog raspršivanja iz mete čistog nikla u atmosferi argona i kisika, s relativnim udjelom kisika od 5%. Udio kisika u dobivenim NiO<sub>x</sub> filmovima pokazao se većim od stehiometrijski predviđenog, te je uočeno otpuštanje kisika iz filmova s povećanjem temperature žarenja. XPS spektar NiO<sub>x</sub> filmova je osim Ni<sup>2+</sup> pokazao i prisutnost Ni<sup>3+</sup> iona, a žarenje tankih filmova na 400 °C pokazalo je značajnu promjenu prozirnosti filmova u odnosu na one koji nisu bili žareni. Berkat i suradnici [798] uspoređivali su karakteristike tankih filmova dobivenih aerosolnom pirolizom iz otopine niklova(II) klorida heksahidrata i kemijskim taloženjem u kupelji pri čemu je korištena vodena otopina niklovog(II) nitrata i uree. Dobiveni tanki filmovi su žareni pri temperaturi 350 °C, te je utvrđeno da veličina kristalnih zrna i njihova orijentacija ovisi o metodi pripreme. Metodu kemijskog taloženja iz kupelji vodene otopine niklovog(II) nitrata i uree također su koristili Vidales-Hurtado i Mendoza-Galván [799]. Istaloženi tanki filmovi prvobitno su ukazivali na strukturu α-

Ni(OH)<sub>2</sub> te su žarenjem iznad 300 °C transformirali u NiO. Analiza rendgenskom difrakcijom i FT-IR spektroskopijom pritom je pokazala da brzina procesa taloženja u značajnoj mjeri ovisi o koncentraciji nikla u vodenoj otopini.

**Niklov(III) oksid, Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**, predstavlja nestabilnu kristalnu strukturu, koja se zapaža kao dodatna kompozitna faza u sintezi tankih filmova niklovih oksida [800] ili u obliku hidrata [801]. Pokušaji izolacije iz hidrata kao samostalne faze rezultiraju disproportcioniranjem uz redukciju nikla kao (2.41.). Disproportcioniranje popraćeno redukcijom predstavlja obrnuti proces od onog što se uočava kod željezovog(II) oksida, vizita koji se kao nestabilna struktura oksidacijom u atmosferskim uvjetima disproportcionira na stabilniji oksid magnetita i elementarnog željeza. Pretpostavlja se da Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kristalizira u formi heksagonske jedinične ćelije (*tablica 2.8.*) i izostrukturnan je s kobalt(III) oksidom, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> s vrlo bliskim parametrima jedinične ćelije.



U hidrotermičkim sintezama pojavljuje se kao precipitat crne boje, a može se sintetizirati i oksidacijom niklovog(II) hidroksida uz hipoklorit u lužnatom mediju pri čemu kao produkti nastaju niklov(III) oksid hidrat ili niklov(III) oksihidroksid (NiOOH). Zhou i suradnici [802] sintetizirali su niklov(II) i niklov(III) oksid tako da su pirolizom niklovog karbonila najprije dobili nanometarske čestice čistog nikla koje su potom podvrgnuli visokotemperaturnoj oksidaciji u rasponu od 600 do 1100 °C proučavajući kinetiku oksidacije u kontroliranim uvjetima. Nastanak niklovog(II) i niklovog(III) oksida potvrđen je pomoću spektrometrije ionske mobilnosti u kombinaciji s masenom spektrometrijom. Pritom je utvrđen potencijalni strukturni prijelaz između ova dva oksida temeljem promjena u masi i morfologiji nastalih oksidnih nanočestica. U sintezi niklovog(III) oksida često se koristi hidratiziran niklov(II) nitrat zbog svojih jakih oksidacijskih svojstva. Bai i suradnici [803] su primijenili priolitički pristup sintezi niklovog(III) oksida koristeći niklov(II) nitrat heksahidrat kojeg su otopili u vodi uz dodatak glicina. Nastala otopina podvrgnuta je geliranju pri 400 °C nakon čega je slijedio termički raspad. Nastali prah analiziran je rendgenskom difrakcijom i FT-IR spektroskopijom te je nađeno da parametri jedinične ćelije odgovaraju Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uz raspon veličine nastalih kristala od 20 do 50 nm. Opisani postupak sinteze predstavljao bi zanimljivo otkriće stabilne Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> faze, međutim rezultati su se pokazali vrlo upitnima zbog

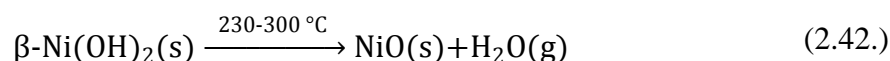
nereproducibilnosti. Zanimljivo jest da u svim dosad provedenim eksperimentima sinteze  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ , struktura ovog oksida nije direktno potvrđena rendgenskom difrakcijom, unatoč prvobitno određenoj kristalnoj strukturi metodom elektronske difrakcije. Problem nestabilnosti  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  najvjerojatnije je posljedica izrazito jakog Jahn-Tellerovog izobličenja oktaedarskog ligandnog polja karakterističnog za  $d^7$  elektronsku konfiguraciju kakvu imaju  $\text{Ni}^{3+}$  ioni.

**Niklov(II) hidroksid,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$** , vrlo je važan hidroksidni spoj nikla(II) polimorfnog karaktera. Poznate su dvije kristale faze ovog hidroksida:  $\alpha$ - $\text{Ni}(\text{OH})_2$  i  $\beta$ - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ .  $\alpha$ - $\text{Ni}(\text{OH})_2$  predstavlja hidratiziranu kristalnu strukturu  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , dok je  $\beta$ - $\text{Ni}(\text{OH})_2$  bezvodni. Hidratizirana  $\alpha$ - $\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  faza kristalizira u formi heksagonske jedinične ćelije, prostorne grupe  $P\bar{3}1m$  (tablica 2.8.), pri čemu množinski udio vode u strukturi,  $x$  varira između 0,41 i 0,7. Kristalna struktura je slojevita, s interkaliranim, neuređenim položajima vode, pa se pojavljuje u slabokristalnoj ili amorfnoj formi, te je strukturna analiza rendgenskom difrakcijom otežana. Parametri jedinične ćelije pobliske su određeni EXAFS spektroskopijom [734,804,805] određivanjem duljina kemijskih veza. Theoprastit kao prirodni bezvodni  $\beta$ - $\text{Ni}(\text{OH})_2$  je naziv dobio prema grčkom filozofu Theoprastosu (371-286 pr.n.e.), a kristalizira u formi heksagonske jedinične ćelije, prostorne grupe  $P\bar{3}m1$  (tablica 2.8.) i također je slojevite strukture. Transformacija  $\alpha$ - u  $\beta$ - polimorf odvija se prirodnim putem procesom starenja, odnosno istiskivanjem interkalirane vode. Obrnuti proces nije moguć prirodnim putem zbog čega  $\alpha$ - polimorf nema prirodnih nalazišta. Osim vode i druge kemijske vrste mogu interkalirati između kristalnih ravnina  $\alpha$ - polimorfa.  $\alpha/\beta$  interstratifikacija [735] je pojava unutar jednog monokristalnog zrna  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  kod koje su neki slojevi interkalirani vodom što je posljedica sinteze ili starenja pri prijelasku iz  $\alpha$ - u  $\beta$ - polimorf, čime dva polimorfa koegzistiraju unutar istog monokristalnog zrna. Transformacija se može ubrzati u vodenoj otopini KOH visoke koncentracije pri 70-80 °C [806,807].

Mjerenja magnetske susceptibilnosti  $\beta$ - $\text{Ni}(\text{OH})_2$  pokazuju paramagnetsko uređenje pri sobnoj temperaturi, dok oštar diskontinuitet u mjerenjima pri 26 K [808,809] ukazuje na Néelovu točku prelaska u antiferomagnetsko uređenje. Između 150 K i sobne temperature magnetska susceptibilnost pokazuje ponašanje u skladu s Curie-Weissovim zakonom, uz ekstrapolacijom dobivenu Curievu temperaturu između -22 K i 35 K, što daje efektivni paramagnetski moment  $\mu_{\text{eff}}$  u rasponu između 3,04 i 3,2  $\mu_{\text{B}}$  po niklovom kationu. Krivulja

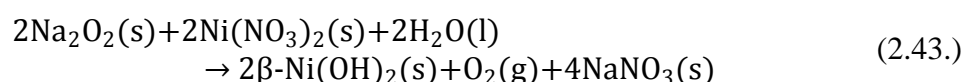
magnetizacije u visokom magnetskom polju pri 4,2 K i magnetizaciji od 5,5 T pokazuje promjenu antiferomagnetskog uređenja u feromagnetsko, odnosno metamagnetičan karakter.

U temperaturnom rasponu između 230 i 300 °C,  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> prolazi kroz endotermički proces raspada (2.42.) na NiO uz izlučivanje vode [735,810,811].



Rezultati mjerenja UV-Vis spektroskopijom ukazuju na p-tip poluvodiča (izolatora) s relativno širokim direktnim energijskim procjepom u rasponu od 3,0 do 3,5 eV [809].

$\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> kao najstabilniji polimorf hidroksida koji nalazi značajnu primjenu u elektrokemijskim procesima, može se sintetizirati raznim kemijskim postupcima pripreme [735]. Taložne metode poput hidrotermičke, solvotermičke ili sol-gel hidrolize rezultiraju dobro definiranom morfologijom pločastih heksagonskih mikro ili nanočestica koristeći niz niklovih(II) soli kao prekursore. Li i suradnici [812] sintetizirali su monodisperzne tanke heksagonske pločice  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> veličine 100 – 150 nm, hidrotermičkim postupkom pri 200 °C, koristeći Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O kao prekursor uz dodatak dodekanola i oleamina. U sličnom hidrotermičkom postupku pri 140 °C, uz isti prekursor, te dodatak NaOH i natrijev dodecilbensulfonat (SDBS) kao površinski aktivnu tvar, dobivene su mezoporozne pločaste nanočestice  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> s malo širim rasponom veličina 200 – 500 nm [811]. Fievet i Figlarz [813] sintetizirali su pločaste nanočestice  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> hidrotermičkim postupkom pri 200 °C uz Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O i NH<sub>4</sub>OH kao prekursore. Reakcijom smjese niklogov(II) nitrata heksahidrata i natrijeva peroksida (Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) pri sobnoj temperaturi (2.43.) tijekom jednog sata uspješno su prvotno istaložene heksagonske pločice  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> faze. Daljnjim starenjem otopine tijekom noći, uslijed Ostwaldovog dozrijevanja, uočena je morfološka promjena u kojoj su agregirane pločaste čestice rekristalizirale u koraljnu strukturu [814].

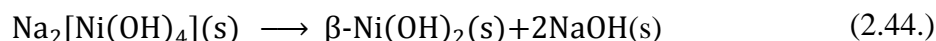


Grygar i suradnici [815] sintetizirali su  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> nanopločice taložnim postupkom iz vodene otopine NiSO<sub>4</sub> hidratiziranog prekursora dodatkom 50% otopine NaOH, pri 80 °C i pH između 8,0 i 8,5, dok je postupak izveden pri sobnoj temperaturi rezultirao nastankom  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> faze. Faure i suradnici [816] primjetili su precipitaciju  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> faze u vodenoj

otopini NiSO<sub>4</sub> hidratiziranog prekursora u postupku titracije s NH<sub>4</sub>OH pri sobnoj temperaturi i pH vrijednosti 10, dok je u obrnutom procesu titracije pri pH vrijednosti 13, nastajala isključivo β-Ni(OH)<sub>2</sub> polimorfna faza. Utvrđeno je da jaki alkalni uvjeti u tom taložnom sustavu pogoduju nastanku stabilnije β- faze kao i u hidrotermičkom procesu sinteze pri 60 °C [817]. Sinteza primjenom NiSO<sub>4</sub> hidratiziranog prekursora rezultira nastankom slabije kristalne i defektne strukture β-Ni(OH)<sub>2</sub>, dok α/β interstratifikacija i prisutnost α- faze podiže endotermnu točku raspada Ni(OH)<sub>2</sub> iznad 350 °C.

Osim navedenih i niklov(II) klorid može poslužiti za sintezu Ni(OH)<sub>2</sub> nanočestica. Chen i suradnici [818] pripremili su Ni(OH)<sub>2</sub> nanočestice precipitacijom iz otopine NiCl<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O koja je titrirana postupnim dodavanjem NH<sub>4</sub>OH do pH vrijednosti 8,5 pri sobnoj temperaturi. Analiza rendgenskom difrakcijom i TEM mikroskopom ukazala je nastanak poroznih pločastih nanočestica β-Ni(OH)<sub>2</sub> faze, dok je dopiranje aluminijem potaknulo formiranje nanočestica α-Ni(OH)<sub>2</sub> kristalne faze.

Koristeći vodenu otopinu niklova(II) perklorata heksahidrata, Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O kojom je titrirana vodena otopina NaOH, nastao je zeleni talog Na<sub>2</sub>[Ni(OH)<sub>4</sub>] ostavljen na starenje pri 140 °C. Tijekom procesa starenja oktaedarski kompleks Na<sub>2</sub>[Ni(OH)<sub>4</sub>] kao intermedijalna faza transformirao je u vrlo uređenu i monodisperznu β-Ni(OH)<sub>2</sub> kristalnu fazu (2.44.), koja je izolirana ispiranjem, te sušenjem. Daljnjom analizom potvrđen je nastanak pločastih makroskopskih kristala β-Ni(OH)<sub>2</sub> faze veličine i do 0,25 mm [819,820].

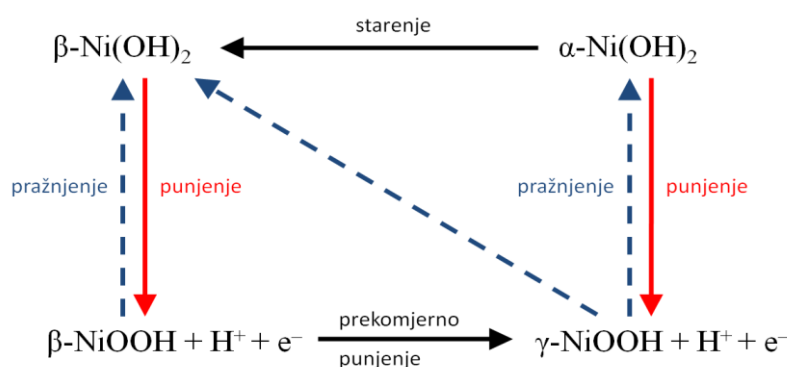


Kad je u pitanju moguća primjena Ni(OH)<sub>2</sub>, Krehula i suradnici [821] istražili su utjecaj dopiranja nanostrukturnog β-Ni(OH)<sub>2</sub> s Fe<sup>3+</sup> kationima na kristalnu strukturu, te elektrokemijska katalitička svojstva tog polimorfa Ni(OH)<sub>2</sub>. Referentni β-Ni(OH)<sub>2</sub> i dopirani β-Ni(OH)<sub>2</sub> priređeni su hidrotermičkim postupkom iz nitratnih otopina odgovarajućih soli. Ugradnja Fe<sup>3+</sup> iona u strukturu β-Ni(OH)<sub>2</sub> dovela je do stvaranja interstratifikacijske strukture s α-Ni(OH)<sub>2</sub> i β-Ni(OH)<sub>2</sub> strukturnim jedinicama unutar istih kristalnih zrna. Mössbauerovom spektroskopijom utvrđena je prisutnost Fe<sup>3+</sup> kationa u jako narušenim oktaedarskim položajima, koji se nalaze na granici između α-Ni(OH)<sub>2</sub> i β-Ni(OH)<sub>2</sub> strukturnih jedinica. Pritom su elektrokemijska mjerenja pokazala značajnu katalitičku aktivnost u reakcijama razvoja kisika (OER, eng. *Oxygen Evolution Reaction*) u odnosu na čistu β-Ni(OH)<sub>2</sub> fazu.



$\text{Ni}(\text{OH})_2$  se osim u praškastoj formi poznate pločaste morfologije može sintetizirati i u mnogim drugim oblicima, poput tankih filmova i presvlaka na drugim materijalima. Zbog svoje slabe topljivosti u vodi i stabilnosti u alkalnim medijima, te izostrukturalne sličnost s svojim analognim  $\text{NiOOH}$  oksihidroksidima u koje lako prelazi pod utjecajem vanjskog potencijala, primjenu nalazi u raznim elektrokemijskim procesima. Primjerice, u svojoj čistoj ili dopiranoj formi zbog visoke struje pražnjenja, istražuje se ili koristi kao pozitivna elektroda u Ni-Fe, Ni-Cd, Ni-MH, Ni- $\text{H}_2$  punjivim baterijskim člancima [822–825] ili električnim kondenzatorima visokog kapaciteta [814,818,826–828]. Temelj ove primjene je Bodeova shema međusobnih transformacija niklovih hidroksida i oksihidroksida (slika 2.47.) [806,807,823], pri čemu je uočena nešto veća struja pražnjenja kod  $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2/\gamma\text{-NiOOH}$  para u odnosu na  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2/\beta\text{-NiOOH}$  par. Fazna promjena  $\beta\text{-NiOOH}$  u  $\gamma\text{-NiOOH}$  popraćena je s 44% povećanja volumena zbog veće jedinične ćelije i kod baterijskih članaka može biti uzrok njihovog pucanja uslijed prekomjernog punjenja [825].

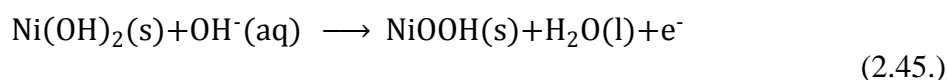
Mikrostrukturalna i morfološka svojstva  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  također su važan element za katalizu OER reakcije razvoja kisika redukcijom, odnosno elektrokemijske reakcije razdvajanja vode [76,77]. Tong i suradnici [829] pokazali su da se  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  čestice mogu iskoristiti za jednostavnu konstrukciju detektora glukoze baziranog na njegovom linearnom elektrokemijskom odazivu na koncentraciju. Elektrokemijski odaziv se temelji na katalizi oksidacije glukoze u glukonolakton u alkalnom mediju pod utjecajem  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$  redoks para (2.45.).



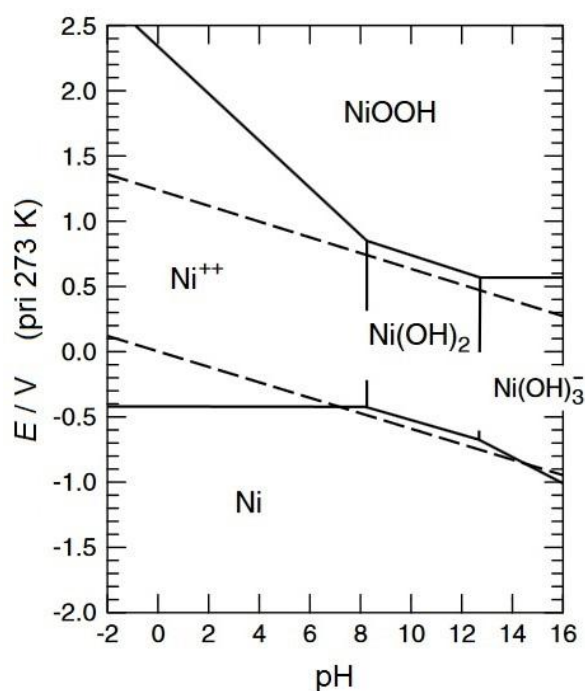
**Slika 2.47.** Bodeova shema transformacije niklovih hidroksida i oksihidroksida u elektrokemijskim reakcijama [806,807].

Ugljikova elektroda prekrivena tankim slojem nanostrukturiranih  $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$  čestica dobivenih hidrotermičkim postupkom iz  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  i uree,  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  kao prekursora

pokazala je osjetljivost s pragom detekcije ispod  $1 \text{ mmol dm}^{-3}$  glukoze. Slični rezultati osjetljivosti postignuti su i sa stabilnijim  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$  česticama dobivenim hidrotermičkim postupkom iz  $\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  i dicijandiamida [830].



Šurca i suradnici [831] istražili su elektrokromna svojstva  $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$  redoks para priredivši elektrokromne filmove  $\text{Ni(OH)}_2$  sol-gel postupkom. Zeleni precipitat formiran je koristeći niklov sulfat heptahidrat i LiOH pri pH vrijednosti 9, te je potom ispran vodom uz dodatak octene kiseline do pH 4,5. Tako pripremljena *gel* otopina uz dodatak stabilizirajućih tvari (formamid, glicerol i polivinilni alkohol) iskorištena je za pripravu tankih filmova na ITO staklu metodom uranjanja (eng. *dip-coating*). Žarenjem pri  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  nastao je  $\sim 100 \text{ nm}$  debeli film  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$  koji je postupno starenjem transformirao u  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$  prema mjerenjima FT-IR spektroskopijom. Cikličkom voltametrijom pokazalo se da film iz transparentne faze oksidacijom pri  $0,5 \text{ V}$  prelazi u obojenu slabije transparentnu fazu uslijed strukturne transformacije  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$  faze u  $\beta\text{-NiOOH}$ , pri čemu je promjena reverzibilna.



**Slika 2.48.** Pourbaixov dijagram stabilnosti nikla i niklovih oksida, hidroksida i oksihidroksida [832,833].

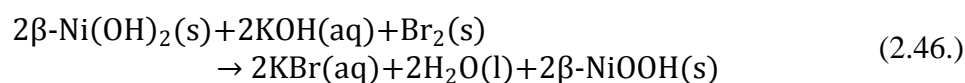
Područje primjene niklovihi hidrokrida i oksihidrokrida u vodenim sustavima elektrokemijskih i drugih reakcija ograničeno je njihovom stabilnošću koja se može definirati Pourbaixovim dijagramom (*slika 2.48.*) koje ujedno daje i informaciju o stabilnosti elementarnog nikla, niklovihi oksida hidrokrida i oksihidrokrida [832].

**Niklov(II) oksihidrokrid, NiOOH**, je  $\text{Ni}^{3+}$  stabilan oksihidrokridni spoj polimorfnoo karaktera kao i  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . Poznata su tri polimorfna oblika niklova oksihidrokrida:  $\alpha$ -NiOOH,  $\beta$ -NiOOH i  $\gamma$ -NiOOH, koje karakterizira često niska kristalnost i narušena (defektna) kristalna struktura.

**$\alpha$ -NiOOH** je sintetička visokotlačna oksihidrokridna fazu koja dosad nije uočena u prirodi. Kristalizira u formi rompske jedinične ćelije u okviru prostorne grupe  $P2_1nm$  (*tablica 2.8.*). Chenavas je nastanak ove faze hidrotermičkim putem prvi puta uočio pri tlaku od 8 GPa i temperaturi 600 °C [834] oksidacijom  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  prekursora u jako alkalnom mediju NaOH uz dodatak natrijevog persulfata,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ . Relativno je slabo istražena i postoji tek nekolicina radova u kojima se spominje. Pokazalo se da je rompsku  $\alpha$ -NiOOH fazu moguće sintetizirati iz  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  prekursora, sintezom  $\text{Ni}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  intermedijalne faze dodatkom dimetilglioksima,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$  i etanola [835]. Solvotermičkim postupkom u autoklavu, pri 200 °C tijekom 6 h iz pripremljene otopine prekursora, na podlozi od niklove pijene kristalizirala je lističava nanostruktura  $\text{Ni}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  intermedijalne faze, koja je potom žarenjem pri 150 °C transformirala u rompsku  $\alpha$ -NiOOH. Ovako pripremljena Ni/ $\alpha$ -NiOOH elektroda pokazala se kao vrlo učinkovit katalizator reakcije razvoja kisika (OER), kao i katalizator reakcije vodika (HER) pri elektrokemijskim procesima razdvajanja vode. Liu i suradnici [836] su s teorijskog stanovišta analizirali učinkovitost elektrokemijskim putem sintetiziranog litijem dopiranog Ni/ $\alpha$ -NiOOH katalizatora reakcije razvoja kisika (OER) kao i onog nedopiranog. Uočili su da smanjenje veličine nanočestica značajno povećava učinkovitost, pri čemu rompska  $\alpha$ -NiOOH faza ima bolju aktivnost zahvaljujući nezasićenim OH vrstama na površini u odnosu na  $\beta$ -NiOOH ili  $\gamma$ -NiOOH. Yang i suradnici [837] su istražujući elektrokemijsku transformaciju NiO/CeO<sub>2</sub> u  $\alpha$ -NiOOH katalizator reakcije razvoja kisika pokazali iznimnu cikličku izdržljivost i povećanu učinkovitost. Pritom je CeO<sub>2</sub> pokazao svojstvo inhibicije aglomeriranja  $\alpha$ -NiOOH tankih nanožičanih morfoloških struktura stvaranjem pseudoperiodičnih prenosnih Ce-O veza unutar  $\alpha$ -NiOOH kristalne strukture, te istodobno stvarajući šupljine na položajima kisika.

$\beta$ -NiOOH predstavlja najčešći Ni<sup>3+</sup> oksihidroksid koji kristalizira u formi heksagonske jedinične ćelije, prostorne grupe  $P\bar{3}m1$  (tablica 2.8.) i izostrukturnan je s  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>, budući da se često pojavljuje kao produkt oksidacije te strukturne faze hidroksida. Kao posljedica oksidacije  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> bazna ploha jedinične ćelije s duljinom brida  $a$  neznatno kontrahira, dok duž osi  $c$  ekspandira [838]. Ovakva kontrakcija kristalne strukture posljedica je jakog narušenja oktaedarskog položaja Ni<sup>3+</sup> kationa koji postaje izdužen uslijed Jahn-Tellerovog efekta, što je potvrđeno EXAFS spektroskopskim mjerenjima [734,839].  $\beta$ -NiOOH zajedno s  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> tvori redoks par koji primjenu nalazi u brojnim elektrokemijskim reakcijama, stoga nije neobično da se  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> kristalna faza pojavljuje kao međufaza u postupcima sinteze u blago alkalnim uvjetima, do oksidacije povišenjem pH. Pan i suradnici [840] opisali su sintezu sferičnih  $\beta$ -NiOOH čestica u taložnom sustavu putem kloriranja NaOH za sintezu NaClO otopine pri 0 °C koja je potom poslužila za oksidaciju  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>. Istaložene sferične čestice  $\beta$ -NiOOH zadržale su pritom osnovnu morfologiju hidroksidnog prekursora. Termogravimetrijska i diferencijalna termička analiza pokazale su da termički raspad ovog oksihidroksida počinje već pri 120 °C, kad se pojavljuje prvi endotermni vrh, kao posljedica gubitka djelomično interkalirane vode zadržane u strukturi, dok se intenzivniji raspad i redukcija u NiO odvija pri 260 °C.

Deklarirana temperatura tališta pri 230 °C ujedno je i točka termičkog raspada. Najjednostavnija metoda sinteze iz  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> prekursora, odnosi se na taložnu metodu s vodenom otopinom KOH i elementarnog broma pri sobnoj temperaturi. Reakcija se u tom slučaju odvija prema (2.46.), nakon čega se  $\beta$ -NiOOH precipitat odvaja centrifugiranjem, dekantiranjem i ispiranjem u destiliranoj vodi bez prisustva karbonata.

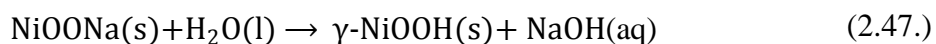


Teorijske analize stabilnosti  $\beta$ -NiOOH strukture pokazale su da je najpovoljnija elektronska konfiguracija  $d^7$  ljuske kod Ni<sup>3+</sup> zapravo niskospinska, što potvrđuje ranije opisani efek Jahn-Tellerovog narušenja oktaedarske koordinacije [841].  $\beta$ -NiOOH se pritom manifestira kao poluvodič s indirektnim energijskim procjepom od 1,96 eV prema DFT izračunima gustoće elektronskih stanja i u dobroj se mjeri poklapa s eksperimentalnim vrijednostima. Pri sobnoj temperaturi  $\beta$ -NiOOH ima antiferomagnetsko uređenje, međutim nedavna istraživanja vrlo tankih filmova debljine svega dvije do tri jedinične ćelije,

sintetiziran uz prisustvo površinski aktivnih tvari, upućuju na pojavu vrlo jakog feromagnetizma pri sobnoj temperaturi u takvim 2D strukturama [842].

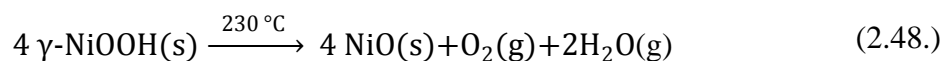
Kad su u pitanju katalitička svojstva za reakciju razvoja kisika, nedavna teorijska studija pokazala je da vanjske (0001), (10 $\bar{1}$ 0) i ( $\bar{1}$ 2 $\bar{1}$ 1) kristalne plohe nanočestica  $\beta$ -NiOOH pokazuju najjaču katalitičku aktivnost s najnižim potencijalom za oksidaciju Ni<sup>3+</sup> u Ni<sup>4+</sup> i time redukciju kisika [843]. To je u skladu s pojavom Ni<sup>4+</sup> domena u  $\beta$ -NiOOH strukturi i prosječnom određenom vrijednosti oksidacijskog stanja do +3,6, kao i kod  $\gamma$ -NiOOH.

$\gamma$ -NiOOH je Ni<sup>3+</sup> oksihidroksid koji nastaje najčešće kao rezultat oksidacije  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub>, ili  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> kroz elektrokemijsku reakciju u jako alkalnom mediju [804,806]. Glemser i Einerhard [844] sintetizirali su  $\gamma$ -NiOOH kemijskom reakcijom natrijevog peroksida (Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) i natrijevog hidroksida (NaOH) u niklovom lončiću. Žarenjem smjese pri 600 °C kemijska reakcija je zahvatila stijenske lončića pri čemu je nastao NiOONa talog. Hidrolizom nastalog taloga (2.47.) formirani su crni heksagonski pločasti kristali  $\gamma$ -NiOOH.



Sinteza iste faze moguća je hidrolizom taloga nastalog žarenjem smjese  $\beta$ -NiOOH i natrijevog peroksida (Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), ili hidrolizom taloga nastalog žarenjem smjese bezvodnog NaOH i nikla pri ~850 °C [810]. Heksagonske nanočestice  $\gamma$ -NiOOH dobivene su i hidrotermičkom metodom sinteze iz vodene otopine KOH i Ni(OH)<sub>2</sub> pri 240 °C tijekom 14 dana [838]. Rendgenskom difrakcijom utvrđeno je da  $\gamma$ -NiOOH kristalizira u formi heksagonske (romboedarske) jedinične ćelije prostorne grupe  $R\bar{3}m$  (tablica 2.8.). Uočljiva je značajna disproporcija između bridova jedinične ćelije  $a$  i  $c$  što upućuje na slojevit kristalnu strukturu. Sama kristalna struktura nije sasvim do kraja razjašnjena, budući da razmak između slojeva NiO<sub>2</sub> koji čini osnovnu planarnu strukturu, varira ovisno o metodi sinteze pri čemu nominalna vrijednost iznosi ~7 Å [845,846]. Značajan razmak između slojeva omogućuje interkaliranje raznih kemijskih vrsta unutar kristalne strukture što upravo ima posljedice na parametre jedinične ćelije (osobito na duljinu brida  $c$ ). Pri sintezi hidrolizom, interkalirana vrsta je voda s do dvije molekule po jediničnoj ćeliji. Dodatan problem u pojašnjenju strukture predstavlja i u prosjeku necijelobrojno oksidacijsko stanje nikla u rasponu između +3,30 i +3,67 [847].

Termogravimetrijska i kalorimetrijska [810,848,849] mjerenja ukazuju na izlučivanje interkalirane vode u temperaturnom području od 65 do 170 °C, dok iznad te temperature polako dolazi do raspada  $\gamma$ -NiOOH na NiO uz otpuštanje vode i kisika pri ~230 °C (2.48.).



Visoko necijelobrojno oksidacijsko stanje nikla u  $\gamma$ -NiOOH fazi uz slabu kristalnost koja rezultira velikom aktivnom površinom percipira ovaj materijal kao pogodan katalizator u elektrokemijskoj reakciji razdvajanja vode [835,850–854], odnosno izdvajanje kisika iz elektrolita kod baterija koje u ciklusima punjenja koriste atmosferski kisik.

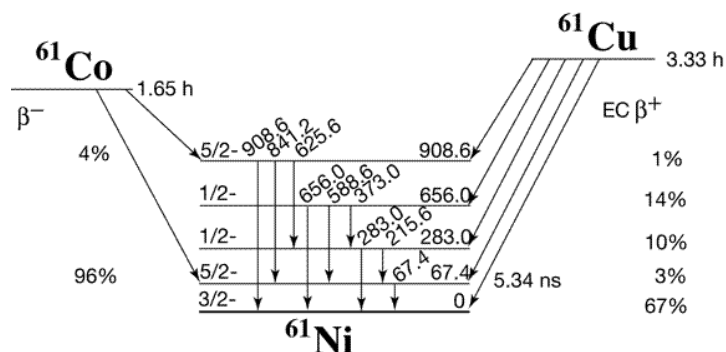
#### 2.4.1. Mössbauerova spektroskopija nikla i niklovi spojeva

Za Mössbauerovu spektroskopiju nikla, kao i za bilo koji drugi kemijski element, nužno je postojanje pogodnog radioaktivnog izotopa kod kojeg se može postići rezonantna apsorpcija/emisija visokoenergijskog gama zračenja bez uzmaka jezgre, točno određene energije. Izotopi polucijelobrojnog nuklearnog spina pritom su se pokazali najjednostavniji za realizaciju ove spektroskopske tehnike. U nuklearnim reakcijama uspješno su sintetizirani izotopi od  $^{48}\text{Ni}$  do  $^{80}\text{Ni}$ . Struktura zastupljenosti i parametri nekih stabilnijih izotopa nikla dana je u *tablici 2.9.*, pri čemu se spinsko stanje jezgre odnosi na najstabilnije i energijski najpopunjenije, osnovno stanje.

**Tablica 2.9.** Izotopi nikla i njihovi ključni parametri [320].

Izotop	Vrijeme poluraspada	Prirodna zastup. %	Spinsko stanje jezgre	Reakcija raspada	Produkt raspada
$^{56}\text{Ni}$	6,075 d	-	+0	$\beta^+$	$^{56}\text{Co}$
$^{57}\text{Ni}$	35,60 h	-	-3/2	$\beta^+$	$^{57}\text{Co}$
$^{58}\text{Ni}$	stabilan	68,077	+0	-	-
$^{59}\text{Ni}$	76 000 g	-	-3/2	EC	$^{59}\text{Co}$
$^{60}\text{Ni}$	stabilan	26,223	+0	-	-
$^{61}\text{Ni}$	stabilan	1,140	-3/2	-	-
$^{62}\text{Ni}$	stabilan	3,635	+0	-	-
$^{63}\text{Ni}$	100,1 g	-	-1/2	$\beta^-$	$^{63}\text{Cu}$
$^{64}\text{Ni}$	stabilan	0,926	+0	-	-
$^{65}\text{Ni}$	2,517 h	-	-5/2	$\beta^-$	$^{65}\text{Cu}$
$^{66}\text{Ni}$	54,6 h	-	+0	$\beta^-$	$^{66}\text{Cu}$
$^{67}\text{Ni}$	211 s	-	-1/2	$\beta^-$	$^{67}\text{Cu}$

Od pet stabilnih izotopa nikla, jedino  $^{61}\text{Ni}$  ima polucijelobrojno spinsko stanje jezgre  $-3/2$  i radioaktivne izotope drugih kemijskih elemenata, koji reakcijama raspada mogu proizvesti  $^{61}\text{Ni}$  u višim spinski pobuđenim stanjima. Dva su moguća izvora  $^{61}\text{Ni}$  izotopa:  $^{61}\text{Co}$  i  $^{61}\text{Cu}$  (slika 2.49.). Izotop  $^{61}\text{Co}$  ima vrijeme poluživota raspada od samo 99 minuta naspram 3,33 sata  $^{61}\text{Cu}$  izvora, međutim zbog povoljnije sheme raspada u kojoj s 96% vjerojatnosti producira  $^{61}\text{Ni}$  sa spinskim stanjem jezgre  $-5/2$ , češće se koristi od  $^{61}\text{Cu}$  izvora.

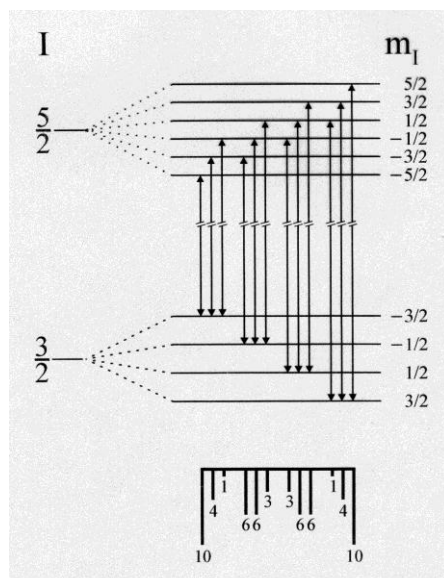


Slika 2.49. Shema raspada  $^{61}\text{Ni}$  Mössbauerovih izvora [321].

Obenshain i Wegener su prvi puta zabilježili Mössbauerov efekt u  $^{61}\text{Ni}$ , raspadom izotopa  $^{64}\text{Ni}$  [855], pri čemu je jedan od produkata raspada bio  $^{61}\text{Co}$  kao Mössbauerov izvor. Zbog relativno kratkog vremena poluraspada  $^{61}\text{Co}$ , sinteza izvora odvija se u neposrednoj blizini spektrometra. Jedna od najčešćih nuklearnih reakcija je ozračivanje  $^{62}\text{Ni}$  mete zakočnim  $\gamma$ -zračenjem energije od 25 do 100 MeV [856,857], pri čemu izbijanjem protona iz jezgre nastaje  $^{61}\text{Co}$  u pobuđenom stanju, što je energijski vrlo zahtjevan proces i može se izvesti jedino u čestičnom akceleratoru. Čisti nikal ima feromagnetična svojstva s relativno visokom Curievom temperaturom, te nije pogodan kao Mössbauerov izvor, budući da već pri niskim temperaturama pokazuje magnetsko cijepanje osnovne rezonantne linije. Zbog toga se kao meta za nuklearnu reakciju, odnosno sintezu Mössbauerovog izvora koristi legura kroma i nikla  $^{62}\text{Ni}_{0,85}\text{Cr}_{0,15}$  (~ 97% obogaćena izotopom  $^{62}\text{Ni}$ ), koja daje dovoljno usku osnovnu rezonantnu liniju, energije 67,4 keV s prijelazom između spinskih stanja jezgre  $-5/2$  i  $-3/2$ .

Pobuđeno spinsko stanje jezgre  $-5/2$  ima kratko vrijeme poluraspada od 5,34 ns, što je znatno kraće u odnosu na  $^{57}\text{Fe}$  pobuđeno spinsko stanje jezgre sa spinom  $-3/2$  koje se koristi u  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauerovoj spektroskopiji. Zbog toga je osnovna linija Mössbauerovog izvora  $^{61}\text{Ni}$  relativno široka i ima teorijski iznos od 0,76 mm/s (0,97 mm/s eksperimentalno pri temperaturi od 77 K). Relativno niski prirodni udio izotopa  $^{61}\text{Ni}$  od 1,14 %, uz rezonantni

efekt od samo 10 % pri sobnoj temperaturi, uslijed niskog Debye-Wallerova faktora zahtijevaju niskotemperaturna mjerenja Mössbauerovog spektra, istodobnim hlađenjem izvora i uzorka/apsorbera, pri čemu se koriste izvori visoke razine aktivnosti.



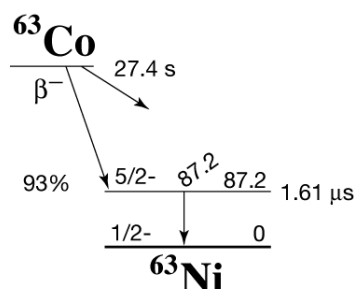
**Slika 2.50.** Struktura mogućih prijelaza u  $^{61}\text{Ni}$  Mössbauerovoj spektroskopiji [858].

Mössbauerov spektar  $^{61}\text{Ni}$  je značajno složeniji od spektra  $^{57}\text{Fe}$ , budući da osnovno stanje jezgre sa spinom jezgre  $-3/2$  može magnetski biti četverostruko rascijepljeno, dok se pobuđeno stanje sa spinom  $-5/2$  može magnetski šesterostruko rascijepiti (*slika 2.50.*).

U prisutnosti samo električne kvadrupolne interakcije, uočava se splet od 5 spektroskopskih linija koje se vrlo teško razdvajaju, budući da je prirodna širina  $\gamma$ -rezonantne linije najčešće veća od energije kvadrupolne interakcije, a koja ovisi o poliedarskoj strukturi ligandnog polja, kao i karakteristikama liganda. Primjenom vanjskog magnetskog polja oko 50 T moguće je magnetskim razdvajanjem (nuklearni Zeemanov efekt) u potpunosti razdvojiti 12 mogućih spektralnih linija (*slika 2.50.*). Gütlich i suradnici [859] su pokazali da u spinelnim strukturama, na primjeru  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ , gdje se  $\text{Ni}^{2+}$  nalazi u tetraedarskim položajima, vanjsko magnetsko polje doprinosi razdvajanju spektralnih linija, pojačavajući magnetsko razdvajanje spektra u smjeru internog hiperfinog magnetskog polja (44,5 T), međutim u slučaju  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , gdje je  $\text{Ni}^{2+}$  oktaedarski koordiniran, vanjsko magnetsko polje reducira interno hiperfino magnetsko polje (-9,1 T), te spektar kolabira u relativno široku spektralnu strukturu. Utvrđeni parametri internog hiperfinog magnetskog polja pritom omogućuju razlikovanje tetraedarskog od oktaedarskog položaja  $\text{Ni}^{2+}$  iona i u drugim spojevima.



Osim kod  $^{61}\text{Ni}$  izotopa, Mössbauerov efekt uočen je i kod  $^{63}\text{Ni}$  izotopa [860,861]. Kao Mössbauerov izvor pritom se koristi  $^{63}\text{Co}$  koji ima poluvrijeme raspada od 27,4 s, pri čemu  $\beta^-$  raspadom nastaje  $^{63}\text{Ni}$  izotop u pobuđenom stanju s nuklearnim spinom  $-5/2$  (slika 2.51.). Pobuđeno stanje s nuklearnim spinom  $-5/2$ , izotopa  $^{63}\text{Ni}$ , ima značajno duže vrijeme poluraspada ( $1,61 \mu\text{s}$ ) u odnosu na  $^{61}\text{Ni}$ , zbog čega je prirodna širina osnovne spektralne linije ( $1,9 \mu\text{m/s}$ )  $\sim 330$  puta uža i omogućuje visokorezolucijsku Mössbauerovu spektroskopiju niklovihi spojeva.



**Slika 2.51.** Shema raspada izotopnog izvora za  $^{63}\text{Ni}$  Mössbauerovu spektroskopiju [321].

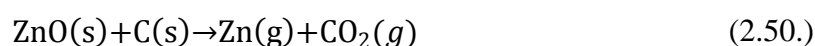
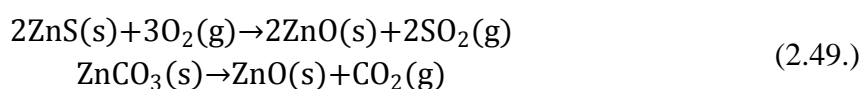
Relaksacija pobuđenog stanja  $\gamma$ -izvora  $^{63}\text{Ni}$  rezultira emisijom  $\gamma$ -zračenja energije 87,2 keV, koje se može rezonantno apsorbirati u uzorku unutar Mössbauerovog spektrometra. Mössbauerova spektroskopija nikla koristeći  $^{63}\text{Co}$  izvor pritom ima dva ključna problema: (i)  $^{63}\text{Ni}$  izotop nikla nije stabilan, te ima poluvrijeme raspada od 100,1 godinu, što znači da ga u prirodnim materijalima koji sadrže nikal nema, te je za samu spektroskopiju potrebno provesti postupak izotopnog obogaćivanja uzoraka. (ii) Vrlo kratko vrijeme poluživota  $^{63}\text{Co}$  izvora u kombinaciji s vrlo uskim spektralnim linijama, zahtijeva posebnu konstrukciju spektrometra u kojem je moguća brza izmjena  $\gamma$ -izvora, uz značajno prigušene mehaničke vibracije cijelog sistema. Mjerenja se pritom izvode samo na kriogenim temperaturama tekućeg helija (4,2 K) zbog termičkog efekta visokoenergijskog  $\gamma$ -zračenja, odnosno termičkih pobuđenja kristalne rešetke izvora.

Problem stabilnosti i dostupnosti pogodnih Mössbauerovih izvora u spektroskopiji nikla riješen je razvojem sinkrotronske Mössbauerove spektroskopije [862–869], pri čemu je klasični izotopni izvor  $\gamma$ -zračenja zamijenjen monokromatskim izvorom sinkrotronskog rendgenskog zračenja specifične energije [870,871].

## 2.5. Cink, cinkovi oksidi i hidroksidi

Cink, za razliku od opisanih iona metala mangana, nikla i željeza ima samo jedno stabilno oksidacijsko stanje,  $Zn^{2+}$ . Kako ima popunjenu 3d orbitalu (elektronska konfiguracija osnovnog stanja je  $[Ar]3d^{10}4s^2$ ), cink se uvjetno rečeno smatra prijelaznim metalom. Karakterizira ga značajno niže talište (692,68 K) i vrelište (1180 K) u odnosu na druge metale prve prijelazne serije, što je posljedica labilnijih međuatomskih veza zbog popunjenosti 3d orbitale. U elementarnom stanju, cink je plavkasto bijele boje, dobrih kovnih osobina i podložan plastičnim deformacijama. Kristalizira u formi heksagonske guste slagaline, prostorne grupe  $P6_3/mmc$ , s parametrima jedinične ćelije  $a = 2,665 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,947 \text{ \AA}$  i  $Z = 2$  (prema ICDD kartici 004-0831). Cink čini gotovo podjednaki udio Zemljine litosfere (75 ppm) kao i nikal, te predstavlja 24ti element po zastupljenosti u Zemljinoj kori. U prirodi se ne može naći u elementarnom stanju. Primarne rude za dobivanje cinka su sulfidni spoj *sfalerit* ((Zn,Fe)S) i karbonatni *smitsonit* ( $ZnCO_3$ ). U prirodi se može naći još u formi silikatnih minerala: *vilemit* ( $Zn_2SiO_4$ ) i *hemimorfit* ( $Zn_4(Si_2O_7)(OH)_2 \cdot H_2O$ ), te mješovitog cinkoferitnog oksida spinelne strukture: *franklinit* ( $ZnFe^{3+}_2O_4$ ). Prirodni sfalerit kristalizira u formi kubične kristalne rešetke sa strukturom analognom dijamantu, međutim poznata je i rjeđa modifikacija u formi heksagonske kristalne strukture *vurcita*.

Elementarni cink se dobiva u dva koraka. Žarenjem primarnih ruda najprije nastaje cinkov(II) oksid (2.49.), koji se potom u visokotemperaturnom postupku redukcije s koksom pretvara u elementarni cink (2.50.). Redukcijom dobiveni elementarni cink je zbog relativno niskog vrelišta u plinovitom stanju, te se ukapljuje, a pritom se zbog nečistoća drugih elemenata iz primarnih ruda poput kadmija, rafinira do odgovarajuće čistoće frakcijskom destilacijom, a potom elektrolizom. Alternativni proces dobivanja cinka sastoji se od izluživanja primarnih ruda sa sulfatnom kiselinom, nakon čega se dobivena otopina pročišćava, a elementarni cink izlučuje elektrolizom.



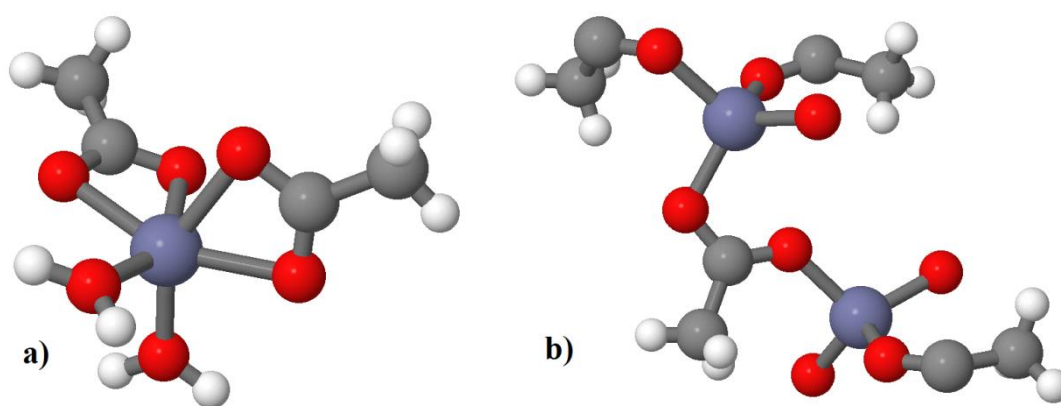
U elementarnom stanju cink je dijamagnetičan, ali pokazuje izvanredna električna svojstva, pri čemu od metala prve prijelazne serije jedino bakar ima bolju električnu

vodljivost. Zbog dobrih kovnih i antikorozivnih svojstava cink nalazi primjenu u građevinarstvu u obliku limova, kao krovni pokrov, te raznih nenosivih cijevnih struktura. Najvažnija legura cinka je mjed (CuZn) u kojoj cink može imati širok raspon udjela od 5 do 50 %, ovisno o namjeni i traženim fizičkim i/ili kemijskim svojstvima. Druga važna legura cinka je Zn-Al, koja se dobiva lijevanjem, pri čemu udio aluminija (do 25%) uz dodatak bakra i magnezija značajno poboljšava mehanička svojstva cinka, a primjenu nalazi u konstrukciji kugličnih i valjkastih ležajeva. Aluminij u Zn-Al leguri se može pojaviti u širokom rasponu udjela [872]. Više od polovice svjetske proizvodnje cinka koristi se u postupcima galvanizacije željeznih i čeličnih konstrukcijskih materijala (pocinčavanje) radi antikorozivne zaštite. Druga značajna primjena elementarnog cinka jest kao anodni materijal u galvanskim člancima (baterijama i akumulatorima) budući da ima povoljan negativni standardni redoks potencijal ( $Zn^{2+}/Zn$ ) od  $-0,763$  V.

Raspon oksidacijskih stanja cinka u spojevima kreće se od  $-2$  do  $+2$ , pri čemu je oksidacijsko stanje  $+2$  jedino stabilno. Po kemijskim svojstvima cink je vrlo sličan magneziju koji također ima jedino stabilno oksidacijsko stanje  $+2$  i sličnih su ionskih polumjera. Kemija cinkovih spojeva stoga se bazira primarno na stabilnom oksidacijskom stanju uz određene izuzetke. Visok negativni redoks potencijal cinka ukazuje na to da relativno lako oksidira u vodenim otopinama, ali u elementarnom stanju predstavlja i jače redukcijsko sredstvo od ostalih metala prve prijelazne serije. Zbog velikog afiniteta prema kisiku, cink burno reagira s oksidima ostalih metala. Čisti elementarni cink je amfoteričan i ne reagira u slabim kiselinama ili lužinama, ali se brzo otapa u jakim, stvarajući soli, odnosno cinkov hidroksid,  $Zn(OH)_2$  uz oslobađanje vodika. Dobra antikorozivna svojstva cinka posljedica su kompaktnog zaštitnog tankog sloja cinkovog oksida, ili karbonata koji nastaje na njegovoj površini pri atmosferskim uvjetima, sprječavajući daljnje korozivno propadanje. Cinkovi kompleksi su tetraedarski ili oktaedarski koordinirani, uz rjeđu pojavu koordinacijskog broja 5 u obliku kvadratno piramidalnog ili trigonsko bipiramidalnog koordinacijskog poliedra.

**Cinkov(II) acetat,  $Zn(CH_3COO)_2$**  je bezvodni tetraedarski cinkov kompleks koji se češće nalazi u obliku oktaedarskog dihidratnog kompleksa ( $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ). Oba kompleksa su bezbojne, gotovo prozirne, dijamagnetične krutine pri čemu se acetatni ligand bidentantno veže na metalni centar (*slika 2.52.a.*). Grijanjem na temperaturu od  $100$  °C dihidrat prelazi u tetraedarski bezvodni kompleks gubitkom koordinacijski vezane vode.

Dihidrat kristalizira u formi monoklinske jedinične ćelije, prostorne grupe  $C2/c$  s parametrima  $a = 14,394 \text{ \AA}$ ;  $b = 5,330 \text{ \AA}$ ;  $c = 10,962 \text{ \AA}$  i  $\beta = 99,88^\circ$ , pri čemu je oktaedarsko polje izobličeno [873,874]. Bezvodni acetat također kristalizira u formi monoklinske jedinične ćelije, ali je zapravo polimorfan, pri čemu se tetraedarski poliedri vežu na različite načine, te je ujedno podložan polimerizaciji. Pritom acetatni ligand premošćuje dva metalna centra (slika 2.52.b.), a poznate su kristalne strukture s jediničnom ćelijom prostorne grupe  $C2/c$  [875] i  $P2_1/c$  [876]. Dihidratni kompleks se raspada pri temperaturi od  $237 \text{ }^\circ\text{C}$  prije prelaska u tekuće stanje, pri čemu nastaje cinkov(II) oksid [877–879].



Slika 2.52. Strukturni modeli acetatnih cinkovih kompleksa:

a) cinkov(II) acetat dihidrat [874], b) bezvodni cinkov(II) acetat [876].

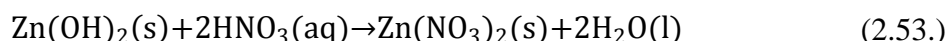
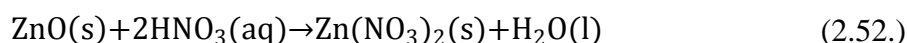
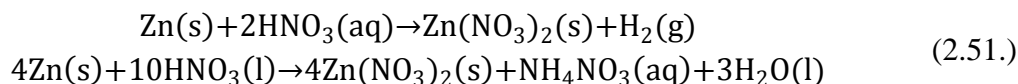
Cinkovi(II) acetati dobivaju se reakcijom octene kiseline s elementarnim cinkom ili s cinkovim karbonatom. U formi dihidratnog kompleksa, vrlo često se koristi kao polazna kemikalija u raznim kemijskim postupcima sinteze nanostrukture i nanočestica cinkovog(II) oksida, ZnO, te drugih cinkovih(II) kompleksa, međutim primjenu nalazi i kao aditiv u prehrani (E650), pri čemu ima ulogu pojačivača okusa. U medicini se koristi u terapijske svrhe u liječenju deficijencije cinka, te Willsonove bolesti, dok se u kemiji često koristi kao analitički reagens. Industrijske primjene protežu se od proizvodnje polimera, cinkovih soli, fiksatora boja, zaštite drvenih predmeta, do inhibitora korozije u rashladnim sustavima nuklearnih elektrana.

**Cinkov(II) acetylacetonat monohidrat,  $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,** rijedak je primjer cinkovog kompleksa s koordinacijskim brojem 5, koji ima geometrijsku strukturu kvadratne piramide. Kao krutina pojavljuje se u formi bijelih kristala, s talištem između  $138$  i  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  [880]. Taljenjem formira mliječnu difuznu tekućinu i nestabilan je s povišenjem temperature

[881], pri čemu termičkim raspadom iz tekućeg stanja u inertnom otapalu formira cinkov(II) acetat acetilacetonatni kompleks,  $Zn_2(CH_3CO_2)(C_5H_7O_2)_3$ . Cinkov(II) acetilacetonat monohidrat kristalizira u formi monoklinske jedinične ćelije, prostorne grupe  $P2_1$  [882], s parametrima  $a = 10,48 \text{ \AA}$ ;  $b = 5,37 \text{ \AA}$ ;  $c = 10,94 \text{ \AA}$  i  $\beta = 93^\circ 48'$ . Može se sintetizirati precipitacijom iz suspenzije nastale reakcijom cinkovog(II) sulfata heptahidrata u vodenoj otopini acetilacetona i natrijevog hidroksida. Otapa se u većini otapala. Bezvodni kompleks cinkovog(II) acetilacetonata nastaje pažljivom dehidracijom monohidrata, koji se prethodno otopi u metanolu, potom stabilizira pri temperaturi  $-50 \text{ }^\circ\text{C}$ , te isušuje pod vakuum, te postupnim zagrijavanjem do  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ . Bezvodni kompleks ima niže talište u odnosu na monohidrat ( $127 \text{ }^\circ\text{C}$ ) i vrlo je higroskopan, te se pri višim temperaturama raspada iz tekuće faze iznimno burnom reakcijom, tvoreći cinkov(II) oksid. Zbog brze reakcije raspada, često se i primjenjuje kao reaktant u sintezi tankih filmova i nanostrukture cinkova(II) oksida kao i u metalo-organskim sintezama. Kristalizira kao trimer  $[Zn(acac)_2]_3$  u formi monoklinske jedinične ćelije, prostorne grupe  $C2$  [883], s parametrima  $a = 18,63 \text{ \AA}$ ;  $b = 8,437 \text{ \AA}$ ;  $c = 12,20 \text{ \AA}$  i  $\beta = 112,68^\circ$ .

**Cinkov(II) nitrat,  $Zn(NO_3)_2$** , je lako topljiva bijela kristalna tvar bez mirisa, koja se češće može naći u hidratiziranom obliku heksahidrata. Heksahidrat, međutim nije jedina hidratna forma, te se  $Zn(NO_3)_2 \cdot nH_2O$  može naći koordiniran s  $n = 2, 3, 4, 6$  i  $9$  molekula vode [884], budući da je iznimno higroskopan, ali i lako topljiv u vodi i etanolu, pri čemu otapanje u vodi rezultira kiselom otopinom. Dijamagnetičan heksahidrat gotovo prozirnih kristala ima oktaedarski koordinirane  $Zn^{2+}$  ione s šest molekula vode, dok se dva nitratna liganda nalaze u drugoj koordinacijskoj sferi, analogno kao u slučaju niklovog(II) nitrata heksahidrata. Kristalizira u formi rompske jedinične ćelije, prostorne grupe  $Pnma$  [885], s parametrima:  $a = 12,34 \text{ \AA}$ ;  $b = 12,85 \text{ \AA}$ ;  $c = 6,29 \text{ \AA}$  i  $Z = 4$ . Tetrahidrat, također ima  $Zn^{2+}$  u oktaedarskoj koordinaciji, međutim oktaedarsko je polje narušeno zbog dva različita liganda u prvoj koordinacijskoj sferi (voda i nitrat). Kristalizira u formi monoklinske jedinične ćelije, prostorne grupe  $P2_1/n$  [886], s parametrima  $a = 5,321 \text{ \AA}$ ;  $b = 27,36 \text{ \AA}$ ;  $c = 5,730 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 113^\circ 40'$  i  $Z = 4$ . Dihidrat ima također  $Zn^{2+}$  u narušenoj oktaedarskoj koordinaciji, te kristalizira u formi monoklinske jedinične ćelije, prostorne grupe  $P2_1/c$  [887,888], s parametrima  $a = 5,754 \text{ \AA}$ ;  $b = 5,978 \text{ \AA}$ ;  $c = 8,557 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 91^\circ 2'$  i  $Z = 2$ . Za bezvodnu formu cinkovog(II) nitrata zbog iznimno jake higroskopičnosti dosad nije potvrđena kristalna struktura. Heksahidrat ima talište pri  $36,4 \text{ }^\circ\text{C}$ , dok se kod drugih hidrata s manjim brojem

vodenih liganda ono povisuje. Trihidrat tako ima tališta kod 45,5 °C, dok se bezvodni nitrat tali pri 110 °C. Heksahidrat nastaje reakcijom elementarnog nikla s dušičnom kiselinom (2.51.), pri čemu je reakcija ovisna o koncentraciji kiseline. U koncentriranoj dušičnoj kiselini formira se i amonijev nitrat.

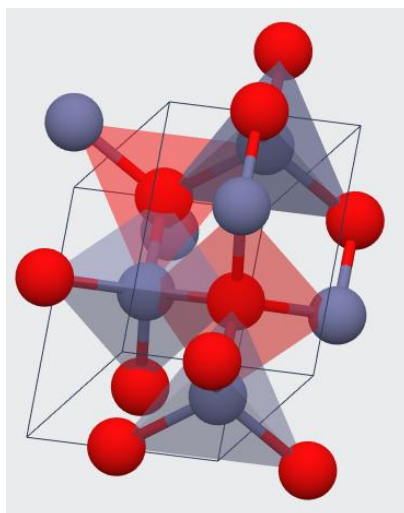


Također može nastati otapanjem cinkovog(II) oksida (2.52.), ili cinkovog(II) hidroksida (2.53.) u dušičnoj kiselini. Koristi se kao kiseli katalizator, analitički standard cinka u laboratoriju, ili u sintezi drugih cinkovih kompleksa. Kontroliranim termičkim raspadom nitrata nastaje cinkov(II) oksid [889–891], zbog čega se koristi u sintezi nanočestica u raznim mikrostrukturnim oblicima ZnO. Proces raspada se ovisno o hidratnoj formi odvija u dvije faze. U prvoj fazi do temperature od 125 °C odvija se dehidracija, nakon čega slijedi raspad i formiranje cinkovog(II) oksida u širem temperaturnom području do 350 °C.

**Cinkov(II) oksid, ZnO (cinkit)**, je bijela dijamagnetična praškasta tvar, koja kristalizira u formi heksagonske kristalne strukture tipa *vurcita* (slika 2.53.), prostorne grupe  $P6_3mc$  s parametrima jedinične ćelije,  $a = 3,2498 \text{ \AA}$ ;  $c = 5,2066 \text{ \AA}$  i  $Z = 2$  (ICDD kartica 036-1451). Iako su po svojstvima sasvim različiti, cinkov(II) oksid (ZnO) dijeli vrlo zanimljivo svojstvo s niklovim(II) oksidom (NiO), oba monoksida nasljeđuju kristalnu strukturu čistih metala i u dobroj mjeri dijele njihova svojstva, kao i odnos prema njima. ZnO je amfoternog karaktera, kao i čisti cink, te kemijski ne reagira sa slabim kiselinama i alkalnim medijima. Talište mu se nalazi pri 1974 °C i značajno je više u odnosu na elementarni cink, a pri istoj temperaturi se ujedno odvija i raspad na elementarni plinoviti cink i kisik. Netopljiv je u vodi kao i niklov(II) oksid.

Cinkov(II) oksid je polimorfnog karaktera, pri čemu je heksagonska kristalna struktura tipa *vurcita* njegovo najstabilnije stanje, u kojem je  $\text{Zn}^{2+}$  tetraedarski koordiniran s četiri atoma kisika. Osim u heksagonskoj, kristalizira i u plošno centriranoj kubičnoj formi tipa *sfalerita* ( $F\bar{4}3m$ ), te u jediničnoj ćeliji tipa *natrijevog klorida* ( $Fm\bar{3}m$ ). Četvrti polimorf, također plošno centrirane jedinične ćelije tipa *cezijevog klorida* ( $Pm\bar{3}m$ ) predviđen je u

mnogim *ab initio* računskim modelima stabilnosti kristalne strukture, međutim nikad nije eksperimentalno potvrđen. Visokotlačni prijelaz iz heksagonske( $P6_3mc$ ) u plošno centriranu jediničnu ćeliju tipa natrijevog klorida( $Fm\bar{3}m$ ) otkriven je pri tlaku od 9 GPa [892], pri čemu se ta struktura pokazala stabilnom do krajnjih granica mjerenja pri ~202 GPa. Strukturni prijelaz iz heksagonske( $P6_3mc$ ) u plošno centriranu jediničnu ćeliju tipa sfalerita( $F\bar{4}3m$ ) predviđen je teorijskim izračunima pri tlaku nešto nižem od 30 GPa, pri čemu se prijelaz odvija preko plošno centrirane rompske međufaze [893].



**Slika 2.53.** Strukturni model i jedinična ćelija cinkovog(II) oksida (ICDD kartica br. 036-1451)

Cinkov(II) oksid je višenamjenski materijal koji primjenu nalazi u elektronici, optoelektronici, senzorima, fotokatalizatorima ili raznim keramikama. Pritom ga karakterizira relativno široki energijski procijep između valentne i vodljive vrpce (3,37 eV), a uz to radi se o jeftinom, netoksičnom i kemijski stabilnom materijalu. Optička i fotokemijska svojstva ZnO nano/mikrostruktura značajno ovise o kvaliteti kristala, strukturnim defektima, veličini i morfologiji. ZnO u svojoj najstabilnijoj formi *vurcita* karakteriziraju dva glavna svojstva: ne-centrosimetrična tetraedarska koordinacija cinkovih kationa i kisika (*slika 2.53.*), te polarizirane plohe [894]. Struktura cinkovog(II) oksida se u tom smislu može opisati kao niz alternirajućih suprotno nabijenih ravnina koje nastaju kao posljedica alternirajućeg rasporeda tetraedarski koordiniranih cinkovih i kisikovih iona, a pritom cinkovi ioni čine pozitivno nabijenu Zn-(0001) ravninu, a kisikovi negativno nabijenu O-(000-1) ravninu. Posljedica takve strukture je pojava električnog dipolnog momenta u smjeru normale na opisane plohe, te spontana polarizacija ploha duž *c*-osi jedinične ćelije, što se u kombinaciji s fizičkim

svojstvima manifestira u pojavi vrlo različitih nano / mikrostrukturnih oblika cinkovog(II) oksida [895]. U praksi se modifikacije mikrostrukture i razni morfološki oblici ZnO dobivaju različitim metodama sinteze, te podešavanjem uvjeta sinteze odnosno fizičkih i kemijskih parametara.

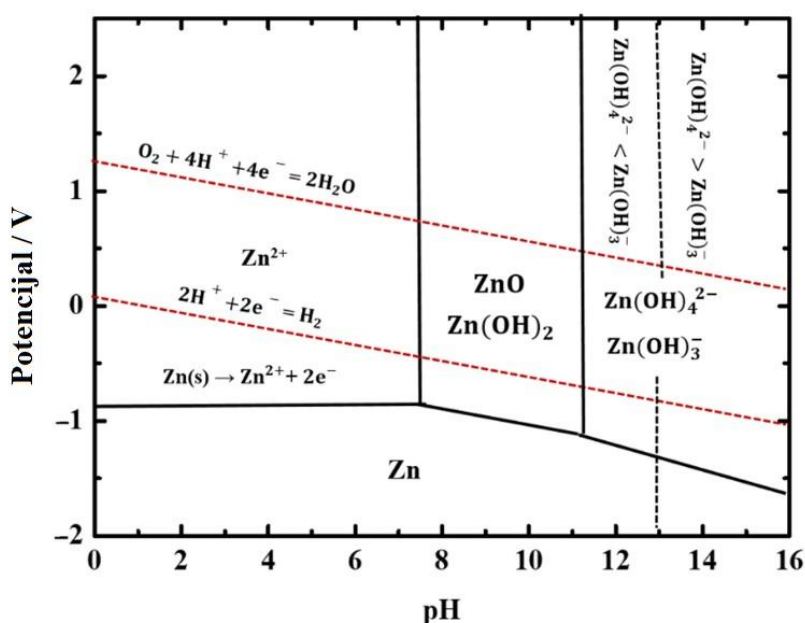
Dijamagnetični karakter cinkovog(II) oksida nije stalan, već se kod nanočestica pokazao uvjetovan mikrostrukturnim svojstvima. Niskotemperaturna mjerenja magnetske susceptibilnosti pokazala su da je ZnO pri temperaturi od 4 K paramagnetičnog karaktera s naznakama feromagnetizma [72]. Feromagnetično svojstvo ZnO zadržava sve do Curieve temperature prelaska u paramagnetsko stanje pri 90 K, dok se daljnji prijelaz u dijamagnetsko stanje povišenjem temperature odvija pri 100 K. Uvođenjem značajne količine strukturnih, te intersticijskih defekata ili šupljina u kristalnu strukturu ZnO nanočestica moglo bi povisiti Curievu točku prelaska u paramagnetsko stanje iznad sobne temperature, čime bi se mogle sintetizirati feromagnetične ZnO nanočestice pri sobnoj temperaturi [73]. Zhao i suradnici [896] su teorijskim izračunom pokazali da su magnetska svojstva nanočestica ZnO pri sobnoj temperaturi uvjetovana prvenstveno dominantnim svojstvima labilnog površinski vezanog kisika s dvije Zn-O veze, te njihovog stanja. Takve se veze mogu lako površinski pokidati i pasivizirati protoniranjem i time značajno promijeniti magnetsko stanje. Garcia i suradnici [897] su sol-gel metodom priredili nanočestice ZnO koristeći  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  prekursor u prisustvu dodecilamina, dodekantiola i 3-oktil-fosfana kao površinski aktivnih tvari. Rezultati mjerenja XANES spektrometrom pokazali su da ZnO nanočestice dobivene u prisustvu dodekantiola pokazuju najjače promjene u elektronskoj konfiguraciji površinskih atoma ZnO nanočestica, potpuno susprezanje fotoluminiscencijske emisije i najjače magnetske momente, te time površinski feromagnetičan karakter nanočestica iako su po prirodi dijamagnetične kao cjelina. U slučaju 3-oktil-fosfana taj je efekt bio najslabiji, iako su morfološke osobine i veličina nanočestica bile gotovo identične u sva tri slučaja.

Nanočestice cinkovog(II) oksida u odnosu na okside ranije opisanih metala značajno su fleksibilnije kad je u pitanju priprava raznih morfoloških oblika, veličina, odnosno nano/mikrostrukturnih formi, što značajno ovisi o vrsti metode, prekursoru, koncentraciji polaznih prekursora kao i uvjetima sinteze. Posljedica je to ranije opisanog efekt labilnih veza površinskih iona nanočestica ZnO na koje se može utjecati površinski aktivnim tvarima, ali i samim uvjetima sinteze. Wang i suradnici [898] su istražili utjecaj otapala u sustavu voda/glicerol i pritom otkrili značajan utjecaj koncentracije prekursora  $ZnCl_2$  na konačni



ishod morfologije i veličine nanočestica. Početna štapićasto-pločasta morfologija mikrometarskih nanočestica dobivena bez dodatka glicerola postupno se s povećanjem koncentracije promijenila u igličastu, a potom u nepravilne pseudosferne nanočestice veličine do 20 nm s postupnim povećanjem udjela glicerola u otopini taložnog sustava.

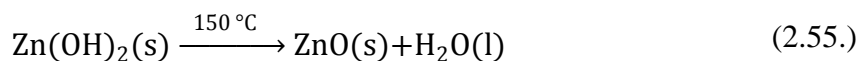
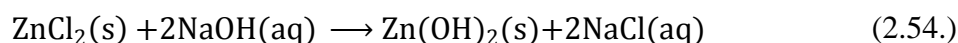
Ristić i suradnici [899] primijenili su sol-gel metodu sinteze ZnO nanočestica koristeći pritom cinkov(II) 2-etilheksanoat kao prekursor otopljen u 2-propanolu uz dodatak tetrametilamonijevog hidroksida (TMAH). Reakcija je izvedena pri sobnoj temperaturi, a analiza precipitata je pokazala nanoštapićaste čestice veličine 20 do 50 nm, pri čemu je veličina varirala ovisno o količini cinkovog prekursora u odnosu na predefimirane količine ostalih reaktanata. Sinteza nanočestica ZnO hidrotermičkim taložnim postupkom koristeći cinkov(II) acetat dihidrat kao prekursor uz  $\text{NH}_4\text{OH}$  kao reaktant pri  $160\text{ }^\circ\text{C}$  pokazala je značajan utjecaj parametara na morfologiju dobivenih precipitata [900]. Pritom su varirani parametri količine  $\text{NH}_4\text{OH}$  dodanog u otopinu prekursora što je rezultiralo promjenom finalne vrijednosti pH nakon procesa sinteze, te vrijeme starenja otopine. U području niske koncentracije  $\text{NH}_4\text{OH}$ , finalni pH bio je 7, a nastale nanočestice bile su heksagonske, pločaste morfologije. Povišenjem finalne pH vrijednosti na 8, pojavila se snopićasta intermedijalna faza mikrometarskih čestica, dok su se kod finalne vrijednosti pH od 10 pojavile dugačke štapićaste čestice duljine do  $10\text{ }\mu\text{m}$  s prizmatičnom bazom, debljine oko 300 nm.



Slika 2.54. Pourbaixov dijagram cinka pri sobnoj temperaturi [901]

Područja stabilnosti pojedine faze cinkovih oksida ili hidroksida definirana su Pourbaixovim dijagramom (*slika 2.54.*), pri čemu treba napomenuti da je izgled dijagrama također uvjetovan termodinamičkim parametrima [902] temperature i tlaka i drugim tvarima prisutnim u sustavu. U hidrotermičkom postupku sinteze koji su izveli Musić i suradnici [903] u vodenoj otopini  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  uz dodatak NaOH, pokazalo se da istaloženi precipitati pri rubnim vrijednostima pH ~6 i sobnoj temperaturi nemaju očekivani ZnO sastav, već se radilo o kompleksu  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ , dok je u sintezama pri istom sastavu prekursora, ali temperaturi od 160 °C dobivena morfologija izduženih mikrometarskih štapićastih čestica s heksagonskom bazom. Morfologija štapićastih čestica mijenjala se s produljenim starenjem otopine, dok je donja granica pH stabilnosti ZnO faze pri 160 °C proširena blago u kiselo područje i dublje u alkalno do pH 13.

Igličasta morfologija ZnO nanočestica dobivena je u jednostavnom taložnom procesu koristeći  $\text{ZnCl}_2$  kao prekursor uz dodatak NaOH, pri čemu se reakcija sinteze prekursora odvijala prema (2.54.) u uvjetima sobne temperature u jako alkalnom mediju [904].



Nakon što je izdvojen precipitat cinkovog(II) hidroksida i osušen, žarenjem pri 150 °C uslijedila je transformacija u ZnO (2.55.). Morfologija nastale faze sastojala se od iglica dobro debljine 10 nm i duljine 200 nm (očuvana morfologija hidroksida). U eksperimentu koji izveden direktnim termičkim raspadom cinkovog acetilacetonata monohidrata [905] pri temperaturi od 200 °C nastale su sitne pseudosferične nanočestice ZnO u rasponu veličina od 20 do 40 nm. DTA mjerenja pritom sugeriraju da raspad prekursora nije bio potpun, te povišenjem temperature do 500 °C nastaju krupnije čestice s rasponom veličina od 40 do 100 nm. Pri temperaturi od 600 °C uočen je nastanak mikrometarskih monokristalnih čestica jasno definiranih vanjskih kristalnih ploha. Famengo i suradnici [906] su koristeći isti prekursor, ali četiri različita otapala uz NaOH u taložnim sustavima pri 80 °C istraživali utjecaj otapala na morfologiju nastalih čestica ZnO. U slučaju etanola i 1,2-propandiola kao otapala rezultati su bili vrlo slični, a nastale su vrlo sitne pseudosferične nanočestice s neznom razlikom u veličini, u slučaju vode kao otapala nastale su dugačke nanožičani aglomerati, dok su pod utjecajem glicerola nastale zvjezdaste nakupine dobro definiranih ploha.

Osim taložnih metoda u sintezi ZnO primjenjuju se i druge metode pri čemu se pokazalo da je varijacijom parametara sinteze vrlo lako uspostaviti kontrolu nad veličinom i morfologijom nastalih ZnO struktura. Primjerice, Jiangfeng i suradnici [907] primijenili su elektrodepozicijsku metodu pri sintezi ZnO nanostrukture iz  $ZnCl_2$  prekursora, na različitim podlogama. Varirajući parametar napona u troelektrodnoj ćeliji, na radnoj elektrodi (taložnoj podlozi) uočen je rast ZnO štapičaste strukture s različitim omjerom duljine i debljine štapića i strogo usmjerene orijentacije. Ovakva mogućnost kontrole nastale morfologije u obliku tankih filmova omogućuje raznolike primjene nastalih ZnO struktura s zanimljivim piezoelektričnim, piroelektričnim i optoelektričnim svojstvima. Lee i suradnici [908] sintetizirali su ZnO nanovlakna koristeći metodu elektroispredanja, uz polivinilni alkohol (PVA) i cinkov(II) acetat kao prekursore. Dobivena nanovlakna cinkovog(II) oksida nakon žarenja testirali su kao potencijalne senzore za  $NO_2$ , CO ili NO plinove, pri čemu su utvrđena odlična senzorska svojstva, stabilnih i pouzdanih očitavanja. U vrlo sličnom eksperimentu, Kim i suradnici [909] su za sintezu ZnO nanovlakana koristili PVA i cinkov(II) nitrat heksahidrat, te također utvrdili vrlo dobru korelaciju između odaziva senzora i koncentracije NO plina. Zhao i suradnici [910] sintetizirali su tanka vlakna ZnO koristeći također PVA i cinkov(II) acetat kao prekursore, uz dopiranje s bakrom koji je u viskoznu otopinu za elektroispredanje dodan miješanjem u obliku bakar(II) klorida. Uspoređujući svojstva dopiranih i nedopiranih vlakana s obzirom na nisku koncentraciju sumporovodika, utvrđeno je da ZnO vlakna dopirana bakrom, pri koncentraciji od samo 10 ppm  $H_2S$  imaju značajno bolji senzorski odaziv. Vrlo sličan rezultat pokazala su i ZnO nanovlakna dopirana aluminijem, pri čemu su senzorska svojstva istraživana s obzirom na plinoviti etanol. Koristeći iste prekursore, Wang i suradnici [911] sintetizirali su niklom dopirana ZnO vlakna kako bi ispitali senzorska svojstva u odnosu na acetilen ( $C_2H_2$ ). Pokazalo se da vlakna dopirana s 5 % nikla imaju najbolja senzorska svojstva, pri čemu sam proces dopiranja ne utječe na morfološka obilježja dobivenih vlakana. Međutim, utvrđeno je i da specifična površina kao funkcija poroznosti značajno utječe na senzorska svojstva ZnO dopiranih nanovlakana. Ova svojstva mogu se optimizirati promjenom parametara u pripremi postupka izvlačenja nanovlakana metodom elektroispredanja.

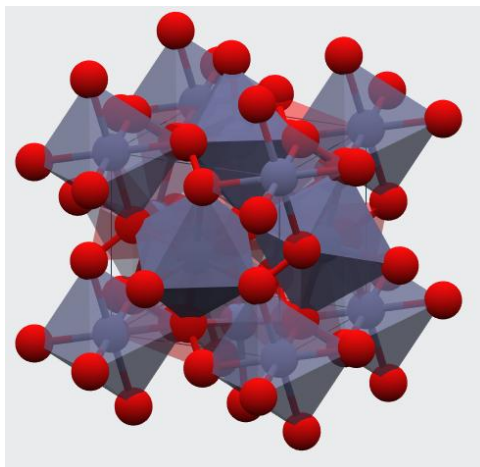
Park i suradnici [912] iskoristili su elektroispredena ZnO nanovlakna za konstrukciju tranzistora s efektom polja (FET). U tu su svrhu korištena pojedinačna ZnO vlakna kao glavni konstrukcijski dio kako bi se ispitala električna svojstva. Pokazalo se da ključni parametri

električnih svojstava ne ovise o atmosferi u kojoj se vlakna žare ( $O_2$ ,  $N_2$  ili vakuum), međutim efekt zatočenja naboja zbog relativno malih kristalnih zrna ZnO limitirao je  $\mu_e$  – mobilnost elektrona. Sugeriraju se znatno više temperature žarenja pri čemu nastaju veća kristalna zrna ZnO kako bi se ova svojstva poboljšala. Shmueli i suradnici [913] također su konstruirali tranzistor s efektom polja baziran na samo jednom ZnO vlaknu dobivenom postupkom elektroispredanja. ZnO vlakna su dopirana galijem, uz pojavu značajne poroznosti, shodno tome pokazala su veliku specifičnu površinu. Utvrđeno je da su optimalni uvjeti žarenja u procesu pripreme vlakana pri 400 °C tijekom vremena od 30 min. Visoki stupanj poroznosti je iskorišten za testiranje osjetljivosti funkcije FET tranzistora na okolinu, specifično vlažnost zraka, pri čemu je uočena dobra korelacija s koncentracijom vlage, uz iznimno niski prag detekcije. Tanveer i suradnici [914] pokazali su poboljšanje učinkovitosti organsko/anorganskih fotonaponskih ćelija primjenom elektroispredanih ZnO nanovlakana u njihovoj konstrukciji. Zhang i suradnici [915] su elektroispredanjem sintetizirali hibridna NiO/ZnO oksidna nanovlakna. Tako dobivena vlakna pokazala su značajno poboljšanu fotokatalitičku aktivnost u razgradnji rodamina B u odnosu na čista NiO ili ZnO elektroispredena vlakna, kao posljedica nastanka p-n spojeva na granici NiO/ZnO kristalnih zrna.

**Cinkov(II) peroksid,  $ZnO_2$** , je bijelo-žuta praškasta tvar koja se često koristi kao oksidans u pirotehnici. Osim toga primjenu nalazi i kao dezinficijens u medicini, te katalizator nekih organskih reakcija [916]. Kristalizira u formi kubične kristalne rešetke, prostorne grupe  $Pa\bar{3}$  s parametrima  $a = 4,871 \text{ \AA}$  i  $Z = 4$  [917], pri čemu je  $Zn^{2+}$  oktaedarski koordiniran sa susjednim atomima kisika, međutim, simetrija oktaedarskog ligandnog polja je narušena (slika 2.55.), budući da su veze između kisikovih atoma u perokso ligandu kraće (1,49 Å) u odnosu na Zn–O veze (2,13 Å) [918]. Također i međusobne udaljenosti kisikovih atoma u oktaedarskom polju  $Zn^{2+}$  nisu ekvivalentne, te zbog specifičnog kuta veza koje perokso ligandi tvore  $Zn^{2+}$  oktaedri nisu jednako orijentirani [919].

Narušenje oktaedarske simetrije i njihove orijentacije unutar jedinične ćelije ima posljedice na fizička svojstva cinkovog(II) peroksida, primjerice, apsorpcija u vidljivom području koja rezultira bijelo-žutom bojom posljedica je nastanka određenih prijelaznih elektronskih stanja. Također, talište  $ZnO_2$  pri 212 °C značajno je niže u odnosu na cinkov(II) oksid (1974 °C), koji ima stabilniju strukturu vrcita s tetraedarski koordiniranim  $Zn^{2+}$ . Pri temperaturi od ~228 °C, odmah iza tališta,  $ZnO_2$  prolazi proces termičkog raspada tvoreći

cinkov(II) oksid, otpuštanjem kisika [920,921]. Unatoč ovoj strukturnoj nestabilnosti pokazao se stabilnim u uvjetima visokog tlaka do 36 GPa, pri čemu je kristalna struktura ostala očuvana uz smanjenje volumena jedinične ćelije s porastom tlaka u skladu s Birch-Murnaghanovom izotermnom jednadžbom stanja [922].



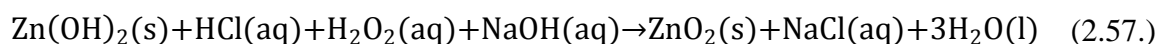
**Slika 2.55.** Strukturni model cinkovog(II) peroksida (ICDD kartica br. 01-077-2414).

Struktura elektronskih vrpci ukazuje na to da se  $\text{ZnO}_2$  ponaša kao poluvodič s relativno širokim indirektnim energijskim procijepom u rasponu od 3,3 – 4,6 eV [917]. Širina energijskog procijepa pritom značajno ovisi o mikrostrukturi i morfologiji nastalog  $\text{ZnO}_2$  [916,923–925], pri čemu eksperimentalna mjerenja krupnozrnate faze sugeriraju vrijednost oko 3,7 eV. Na širinu energijskog procijepa također značajno utječu defekti kristalne rešetke kao i dopiranje određenim kemijskim elementima, što ovaj materijal čini zanimljivim i za potencijalnu primjenu u poluvodičkoj industriji.

$\text{ZnO}_2$  se kao i većina  $\text{Zn}^{2+}$  spojeva smatra dijamagnetičnim materijalom, iako su Chen i suradnici [917] dokazali vrlo malu krivulju magnetizacije kao porijeklo paramagnetičnih svojstva, što se može uočiti tek pri niskim temperaturama od  $\sim 5$  K. Pitanje magnetskih svojstava  $\text{ZnO}_2$  s teorijskog aspekta *ab initio* računskim metodama obradili su Thapa i suradnici [918]. Pritom su došli do zaključka da točkasti defekti u vidu šupljina na regularnim položajima kisika ili cinkovih kationa formiraju određena nepopunjena energijska stanja u veznim orbitalama, te imaju značajan utjecaj na magnetska svojstva kisika u  $\text{ZnO}_2$  strukturi, što se pokazalo karakterističnim i u kod nekih drugih peroksida. Nistor i suradnici [926] su koristeći EPR spektroskopsku tehniku pokazali kako se magnetska svojstva  $\text{ZnO}_2$  mogu

kontrolirati stvaranjem male količine točkastih defekata u kristalnoj strukturi, pri čemu je korištena supstitucijska ugradnja  $Mn^{2+}$  u tragovima.

Sinteza  $ZnO_2$  može se najjednostavnije izvesti, reakcijom vodene otopine cinkovog(II) klorida s vodikovim peroksidom (2.56.) ili reakcijom cinkovog(II) hidroksida s miješavinom klorovodika i vodikovog peroksida, uz taloženje s NaOH (2.57.).



Sam proces sinteze pritom se može izvesti na više načina. Bai i suradnici [927] su tako nanočestice  $ZnO_2$  sintetizirali zelenom hidrotermičkom metodom u vodenoj otopini u čeličnom autoklavu s teflonskim uloškom, koristeći praškasti ZnO i 30% otopinu  $H_2O_2$  kao polazne kemikalije. Sintetizirane su nanočestice veličine oko 12 nm, pri čemu je reakcijska temperatura (od 80 do 140 °C) bila ključna za dobivanje nanočestica čiste kubične faze.

Rosenthal-Toib i suradnici [928] primijenili su jednostavan lančani postupak oksidacije-hidrolize i taloženja u pripremi nanočestica  $ZnO_2$ . Cinkov(II) acetat dihidrat, vodikov peroksid kao oksidans, te voda kao otapalo u procesu hidrolize bile su polazne kemikalije, uz polietilen glikol 200 (PEG 200) kao površinski aktivna tvar za stabilizaciju nanočestica. Postupak sinteze proveden je dodavanjem određenih količina polaznih kemikalija uz neprekidno miješanje u staklenoj čaši, pri sobnoj temperaturi tijekom dva sata. Potom je u nastalu bistru, bezbojnu do žućkastu otopinu dodan NaOH, uz stabilizaciju pri pH od 11,5 što je rezultiralo nastankom bijele neprozirne suspenzije, iz koje je potom centrifugiranjem izdvojen bijeli precipitat  $ZnO_2$ . Uočeno je da koncentracija PEG 200 značajno utječe na veličinu čestica  $ZnO_2$  u širokom rasponu (19 – 193 nm), međutim bez jasno definirane pravilnosti.

Sun i suradnici [929] upotrijebili su zelenu *sol-gel* metodu sinteze nanočestica  $ZnO_2$  uz primjenu dnevnog svjetla za aktivaciju procesa sinteze. Ksenonska svjetiljka snage 35 W sa spektralnom raspodjelom zračenja sličnom dnevnom svjetlu, korištena je u procesu sinteze, pri čemu su cinkov(II) acetat dihidrat otopljen u vodi i 30% otopina vodikovog peroksida bile polazne kemikalije. Otopina je osvijetljavana tijekom 6 sati uz neprekidno miješanje da bi se fotokemijskom reakcijom dobio bijeli *sol* prekursora  $ZnO_2$ , koji je nakon odležavanja i žarenja pri temperaturi od 40 °C rezultirao nastankom čestica  $ZnO_2$ , prosječne veličine 68 nm.

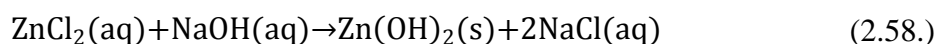
Gondal i suradnici [925] pokazali su da je ZnO<sub>2</sub> nanočestice moguće proizvesti metodom laserske ablacije. Sinteza je izvedena ozračivanjem cinkove ploče u 3 % otopini H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, koristeći Nd-YAG lasersku liniju u UV području, valne duljine 355 nm u pulsnom modu, što je rezultiralo nanočesticama ZnO<sub>2</sub> promjera između 3 i 5 nm. Drmosh i suradnici [930] su u povezanom eksperimentu koristili razne površinski aktivne tvari poput SDS-a, CTAB-a i OGM-a kako bi se istražio njihov utjecaj na veličinu i morfologiju čestica. Pritom su uočili da CTAB i OGM djeluju kao inhibitori rasta nanočestica, dok se SDS adsorbirao na površinu čestica.

Metal-organski prekursor korišten je u sintezi nanočestica ZnO<sub>2</sub> koju su pokazali Chen i suradnici [917]. U opisanom postupku prvo je ZnCl<sub>2</sub> otopljen u tetrahidrofuranu (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O, THF) pri sobnoj temperaturi pod vakuumom, a zatim je u nastalu otopinu zagrijanu na 50 °C dodana otopina magnezijevog cikloheksan klorida, Mg(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)Cl i 1-oktilamina, CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>NH<sub>2</sub>, također u THF-u. Otopina je držana na temperaturi od 50 °C tijekom vremena od 48 sati, nakon čega je dodan vodik peroksid za raspršivanje nastalog taloga. Nakon 6 sati otopina je postala poluprozirna, a precipitat je izdvojen centrifugiranjem i sušenjem na sobnoj temperaturi. Autori su utvrdili prosječnu veličinu čestica ZnO<sub>2</sub> iz profila difrakcijskih linija dobivenih rendgenskom difrakcijom na uzorku.

Zelenu metodu sinteze ZnO<sub>2</sub> primijenili su Yang i suradnici [931], pri čemu su koristili hidrocinokit, Zn<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>, karbonatni cinkov mineral koji se može naći u prirodi, kao prekursor. Praškasti hidrocinokit otopljen je u 30 % otopini vodikovog peroksida, nakon čega je otopina ostavljena da odleži u zatvorenoj staklenoj tikvici tijekom vremena od 24 do 72 sata. Dobiveni precipitat potom je odvojen centrifugiranjem. Raspon veličine dobivenih nanočestica ZnO<sub>2</sub> bio je u području između 3,1 i 4,2 nm, analizom profila rendgenskih difrakcijskih linija, pri čemu je elektronskom mikroskopijom uočeno da su nanočestice agregirale.

**Cinkov(II) hidroksid, Zn(OH)<sub>2</sub>**, je bijela praškasta tvar, gotovo netopljiva u vodi. Amfoteričnog je karaktera, te se otapa u razrijeđenim otopinama jakih kiselina (primjer HCl), ali i u razrijeđenim alkalnim medijima (primjer NaOH). Kristalografski je polimorf koji se u prirodi pojavljuje u obliku tri minerala, od čega dva imaju strukturu u formi tetragonske jedinične ćelije (eng. *ashoverite* [932], *sweetite* [933]), dok je treći (eng. *wülfingite*) rompski. *Sweetite* je optički dvolamac, s dva različita indeksa loma (1,635 i 1,628) koji se neznatno razlikuju. Osim tri kristalne faze poznate pod navedenim mineralnim imenima, nađene su još

dvije ( $\gamma$ -Zn(OH)<sub>2</sub> i  $\epsilon$ -Zn(OH)<sub>2</sub>) u formi rompske jedinične ćelije, pri čemu je  $\epsilon$ -Zn(OH)<sub>2</sub> najstabilnija, te kristalizira u rompskom sustavu s jediničnom ćelijom prostorne grupe  $P2_12_12_1$  [934], s parametrima  $a = 4,905 \text{ \AA}$ ;  $b = 5,143 \text{ \AA}$ ;  $c = 8,473 \text{ \AA}$ , te  $Z = 4$ . S obzirom na amfoteričan karakter, Zn(OH)<sub>2</sub> se dobiva iz vodenih otopina cinkovih soli, dodavanjem NaOH, ali ne u suvišku. Primjer takve pripreve jest dodatak NaOH u vodenu otopinu cinkovog(II) klorida (2.58.).



Dodavanje NaOH u suvišku rezultira otapanjem precipitata Zn(OH)<sub>2</sub>, te formiranjem cinkovog(II) kompleksa, Zn(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Saghatfroush i suradnici [935] pripremili Zn(OH)<sub>2</sub> iz vodene otopine cinkovog(II) klorida (ZnCl<sub>2</sub>) u koju je dodana razrijeđena otopina amonijaka, podešavanjem pH iznad 12. Tako pripremljena otopina sušena tijekom 48 sati iznad koncentrirane H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> rezultirala je nastankom nanokristalnog precipitata Zn(OH)<sub>2</sub>, što je potvrđeno rendgenskom difrakcijskom analizom. Električna svojstva Zn(OH)<sub>2</sub> ovise o kristalnom obliku, međutim na tankom filmu amorfne faze određena je širina energijskog procijepa od 4,4 eV na temelju UV-Vis spektroskopskih mjerenja [936].

Cinkov(II) hidroksid pri temperaturi oko 125 °C prolazi kroz proces termičkog raspada [926,937], pri čemu se postupno formira cinkov(II) oksid, što je njegova najčešća primjena. Termički raspad pritom nije jedina metoda formiranja cinkovog(II) oksida iz hidroksida [938–941]. Kao i cinkov(II) peroksid primjenu nalazi u proizvodnji medicinskih obloga i zavoja.



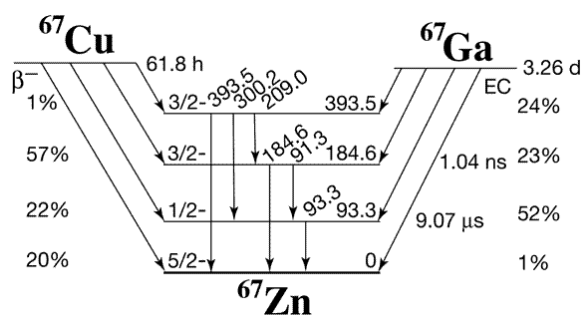
## 2.5.1. Mössbauerova spektroskopija cinka i cinkovih spojeva

Cink, kao i nikal može se nuklearnim reakcijama sintetizirati u vrlo velikom broju izotopa, u rasponu od  $^{54}\text{Zn}$  do  $^{83}\text{Zn}$ , međutim u prirodi postoji samo pet stabilnih izotopa:  $^{64}\text{Zn}$ ,  $^{66}\text{Zn}$ ,  $^{67}\text{Zn}$ ,  $^{68}\text{Zn}$ ,  $^{70}\text{Zn}$ , pri čemu su karakteristike najvažnijih dane u *tablici 2.10*.

**Tablica 2.10.** Izotopi cinka i njihovi ključni parametri [320].

Izotop	Vrijeme poluraspada	Prirodna zastup. %	Spinsko stanje jezgre	Reakcija raspada	Produkt raspada
$^{62}\text{Zn}$	9,186 h	-	+0	$\beta^+$	$^{62}\text{Cu}$
$^{63}\text{Zn}$	38,47 m	-	-3/2	$\beta^+$	$^{63}\text{Cu}$
$^{64}\text{Zn}$	stabilan	49,17	+0	-	-
$^{65}\text{Zn}$	243,67 d	-	-5/2	$\beta^+$	$^{65}\text{Cu}$
$^{66}\text{Zn}$	stabilan	27,73	+0	-	-
$^{67}\text{Zn}$	stabilan	4,04	-5/2	-	-
$^{68}\text{Zn}$	stabilan	18,45	+0	-	-
$^{69}\text{Zn}$	56,4 m	-	-1/2	$\beta^-$	$^{69}\text{Ga}$
$^{70}\text{Zn}$	stabilan	0,61	+0	-	-
$^{71}\text{Zn}$	2,45 m	-	-1/2	$\beta^-$	$^{71}\text{Ga}$
$^{72}\text{Zn}$	46,5 h	-	+0	$\beta^-$	$^{72}\text{Ga}$
$^{73}\text{Zn}$	23,5 s	-	-1/2	$\beta^-$	$^{73}\text{Ga}$
$^{74}\text{Zn}$	95,6 s	-	+0	$\beta^-$	$^{74}\text{Ga}$

Od stabilnih izotopa, za Mössbauerovu spektroskopiju cinka jedino je relevantan izotop s polucijelobrojnim spinskim stanjem jezgre  $^{67}\text{Zn}$ , kod kojeg je uočen Mössbauerov efekt [942–944]. Jedna od mogućih nuklearnih reakcija kojom nastaje jezgra  $^{67}\text{Zn}$  u pobuđenom stanju jest  $\beta^-$  raspad  $^{67}\text{Cu}$  jezgre, emisijom elektrona, dok je druga elektronski zahvat (EC) elektrona iz 1s ljuske kod izotopa  $^{67}\text{Ga}$ . Shematski prikaz raspada ovih izotopa uz vjerojatnost nastanka  $^{67}\text{Zn}$  s određenim pobuđenim stanjem jezgre, dan je na *slici 2.56*.

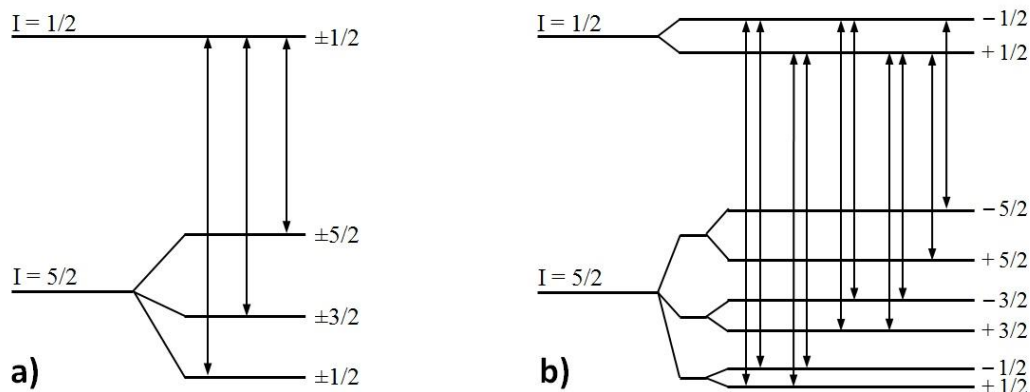


**Slika 2.56.** Shema raspada  $^{67}\text{Zn}$  Mössbauerovih izvora [321].

Mössbauerovom spektroskopijom  $^{67}\text{Zn}$  mjere se promjene rezonantne apsorpcijske linije, relativno visoke energije od 93,31 keV, između osnovnog spinskog stanja jezgre  $-5/2$  i pobuđenog stanja sa spinom  $-1/2$ . Pritom se  $^{67}\text{Ga}$  izotopni izvor pokazao kao pogodniji izbor, budući da s 52% vjerojatnosti producira  $^{67}\text{Zn}$  sa spinskim stanjem jezgre  $-1/2$ . Pobuđeno stanje  $-1/2$  je iznimno stabilno [945], s vremenom poluraspada od 9,07  $\mu\text{s}$ , zbog čega je prirodna širina spektralne linije iznimno uska  $2\Gamma = 0,32 \mu\text{m/s}$ . Relaksacija pobuđenog stanja  $^{67}\text{Zn}$  jezgre uz emisiju  $\gamma$ -zračenja energije 93,31 keV pritom pokazuje rezonantni efekt s najboljom dosad zabilježenom energijskom razlučivosti od  $\Gamma/E_\gamma = 5,2 \cdot 10^{-16}$ . Zbog vrlo uskog rezonantnog područja, snimanje Mössbauerovog spektra konvencionalnim mehaničkim oscilatorom priključenim na  $^{67}\text{Zn}$  izvor nije moguće [858], budući da su vibracije spektrometra uzrokovane čistim mehaničkim šumom približno dva reda veličine veće u odnosu na prirodnu širinu osnovne spektralne linije 93,31 keV u  $^{67}\text{Zn}$ , pri čemu se brzina gibanja izvora mjeri u  $\mu\text{m/s}$ . Mjerenja izvedena prvim kvarcnim piezoelektričnim oscilatorom [946] nisu urodila plodom. Prvi Mössbauerov spektar  $^{67}\text{Zn}$  snimili su de Waard i Perlow [947], pri čemu su izvor i uzorak pričvršćeni na piezoelektrični kvarcni kristal, uz istodobno hlađenje na temperaturu od 4,2 K (tekući helij) kako bi se pojačao rezonantni efekt, eliminirajući termički doprinos vibracija kristalne rešetke. Kao izvor  $\gamma$ -rezonantne 93,31 keV linije koristio se sinterirani prah cinkovog(II) oksida ( $\text{ZnO}$ ), pri čemu je cink 90% obogaćen izotopom  $^{66}\text{Zn}$ . Ozračivanjem  $^{66}\text{ZnO}$  mete s deuteronima energije 12 MeV, ili s 30 MeV  $^3\text{He}$ ,  $^{66}\text{Zn}$  nuklearnom reakcijom prelazi u  $^{67}\text{Ga}/\text{ZnO}$  izotopni izvor s vremenom poluraspada od 78,26 sati [947]. Budući da rezonantni efekt pri 4,2 K iznosi tek oko 2 %, nužno je koristiti izvore relativno visokog intenziteta, pri čemu kratko vrijeme poluraspada zahtijeva sintezu izotopnog izvora zračenja u blizini Mössbauerovog spektrometra kao i u slučaju  $^{61}\text{Ni}$  i drugih kratkoživućih  $\gamma$ -rezonantnih izvora.

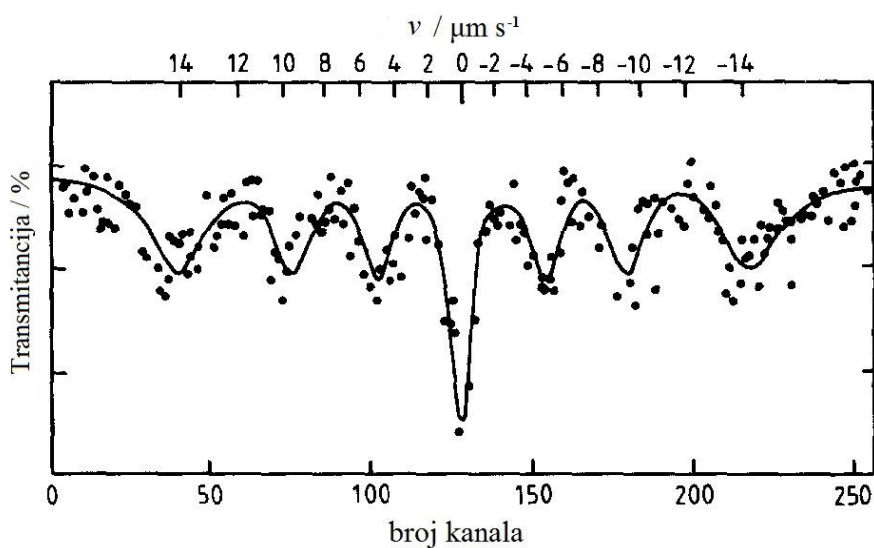
Mössbauerovi spektri cinkovih spojeva, koji se zbog niskog rezonantnog efekta moraju obogaćivati izotopom  $^{67}\text{Zn}$  i snimati pri vrlo niskim temperaturama (ispod 50 K), imaju vrlo složenu strukturu. Posljedica je to strukture dozvoljenih prijelaza između pobuđenog i osnovnoga stanja (*slika 2.57.*), ali i polikromatskog karaktera 93,31 keV  $\gamma$ -rezonantne linije  $^{67}\text{Ga}/\text{ZnO}$  izotopnog izvora, čiji uzrok je kvadrupolno razdvajanje energijskih nivoa osnovnog nuklearnog spinskog stanja [947]. Budući da izotopni izvor  $^{67}\text{Ga}/\text{ZnO}$  ima heksagonsku kristalnu strukturu u kojoj nuklearnom reakcijom dobiveni  $^{67}\text{Ga}$

ima tetraedarsku koordinaciju, efekt električnog kvadrupolnog razdvajanja u ne-centrosimetričnoj koordinaciji nije moguće izbjeći.



**Slika 2.57.** Dozvoljeni prijelazi između osnovnog i pobuđenog stanja jezgre  $^{67}\text{Zn}$  izotopa [948]:  
 a) uz električnu kvadrupolnu interakciju,  
 b) uz kombinaciju električne kvadrupolne i magnetske interakcije.

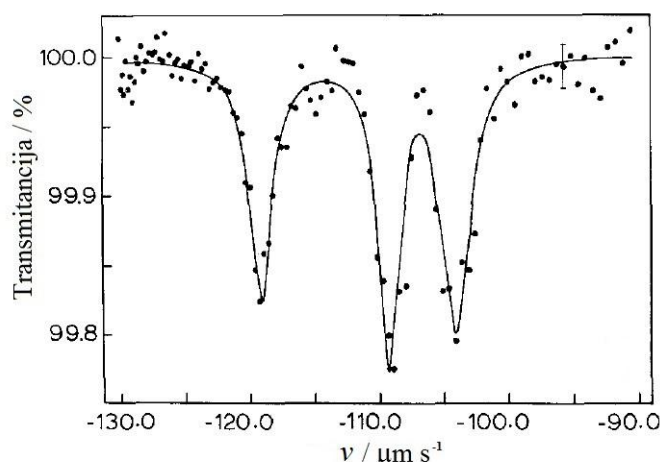
Mössbauerov spektar heksagonskog  $^{67}\text{ZnO}$  kao uzorka, uz efekt električnog kvadrupolnog razdvajanja u izvoru i apsorberu predviđa 7 rezonantnih spektralnih linija s omjerima intenziteta 1:1:1:3:1:1:1 [948,949], u skladu s 9 jednako vjerojatnih kvadrupolno rezonantnih komponenti (slika 2.58.). Tri od 9 kvadrupolnih komponenata su degenerirane te formiraju intenzivniju centralnu spektralnu liniju.



**Slika 2.58.** Mössbauerov spektar ZnO snimljen  $^{67}\text{Ga}/\text{ZnO}$  polikristalnim izvorom [948].

Mössbauerov spektar cinkovog(II) oksida značajno ovisi o kristalnom karakteru izotopnog izvora  $\gamma$ -zračenja, pri čemu se mijenjaju odnosi intenziteta spektralnih linija [950]. Spektar dobiven monokristalnim  $^{67}\text{Ga}/\text{ZnO}$  pritom značajno ovisi o orijentaciji kristala izvora naspram uzorka [951] kao i temperaturi.

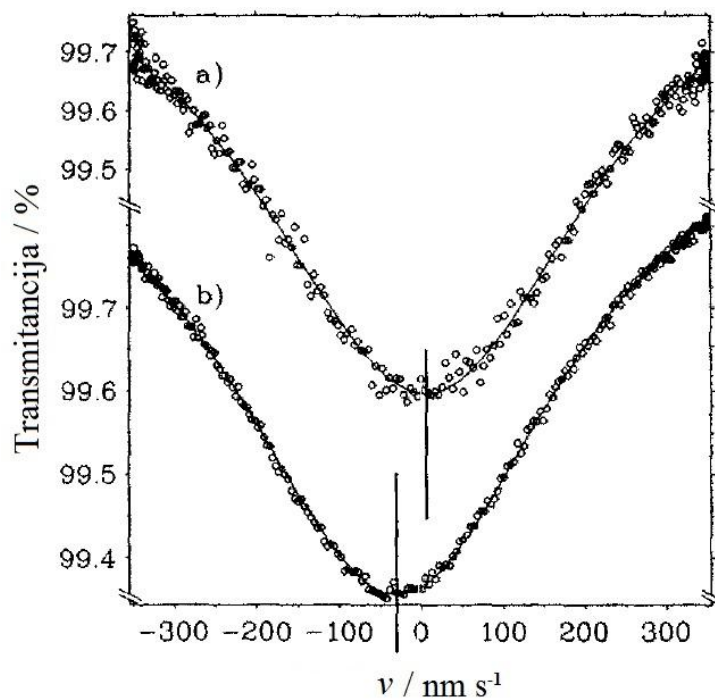
Radi boljeg razumijevanja kvadrupolne interakcije u ZnO, Perlow i suradnici [952] koristili su metodu modulacije osnovne frekvencije mehaničkih oscilacija  $^{67}\text{Ga}/\text{ZnO}$   $\gamma$ -izvora u  $^{67}\text{Zn}$  Mössbauerovoj spektroskopiji, za određivanje električne kvadrupolne konstante vezanja. Prvi čisti Mössbauerov spektar polikristalnog praškastog cinkovog(II) oksida (slika 2.59.), dobiven je konstrukcijom monokromatskog  $^{67}\text{GaCu}$   $\gamma$ -izvora [953] pri čemu je širina rezonantne linije vrlo blizu prirodne. Kristalna rešetka  $\gamma$ -izvora nije heksagonska, već plošno centrirana kubična (Cu) u kojoj  $^{67}\text{Ga}$  nastaje *in situ* ozračivanjem tanke folije bakra s 35 MeV izvorom  $\alpha$ -čestica ( $^4\text{He}$ ) u nuklearnoj reakciji spajanja s  $^{63}\text{Cu}$  jezgrom. Iznimno veliki izomerni pomak spektra posljedica je razlike u kristalnim strukturama između izvora i apsorbera (ZnO uzorka). Monokromatski  $^{67}\text{GaCu}$   $\gamma$ -izvor korišten je u karakterizaciji i drugih cinkovih spojeva ( $^{67}\text{ZnO}$ ,  $^{67}\text{ZnS}$ ,  $^{67}\text{ZnSe}$ ,  $^{67}\text{ZnTe}$ ,  $^{67}\text{ZnF}_2$ ) pri čemu je utvrđena izvrsna korelacija izomernog pomaka navedenih  $\text{Zn}^{2+}$  spojeva s Paulingovom elektronegativnosti.



**Slika 2.59.** Mössbauerov spektar ZnO snimljen  $^{67}\text{GaCu}$  monokromatskim izvorom [953].

Iznimna spektralna razlučivost  $^{67}\text{Zn}$  Mössbauerove spektroskopije iskorištena je kao neposredna eksperimentalna potvrda Einsteinove opće teorije relativnosti [954,955]. U posebnoj konfiguraciji spektrometra mjereno je gravitacijski crveni pomak kao razlika izomernog pomaka Mössbauerovih spektara snimljenih u slučaju kada je  $^{67}\text{ZnO}$  apsorber bio

udaljen 2 cm od  $\gamma$ -izvora i u slučaju kada je taj razmak iznosio 1 metar. Izmjerena je razlika izomernih pomaka reda veličine 5% prirodne širine rezonantne apsorpcijske linije energije 93,31 keV, što je u skladu s teorijskim predviđanjima (slika 2.60.).



**Slika 2.60.** Mössbauerov spektar središnje spektralne linije ZnO apsorbera  
a) 1 m udaljenog od  $\gamma$ -izvora i b) 2 cm udaljenog od  $\gamma$ -izvora  
u eksperimentu gravitacijskog crvenog pomaka [956].

## 2.6. Metode sinteze metalnih oksida

Izbor pogodne metode sinteze metalnog oksida primarno je određen namjenom i svojstvima takvog materijala koji se želi proizvesti, kao i finalnim oblikom, npr. prah, vlaknasti materijal, kompozit ili tanki film. Pritom razlikujemo nekoliko raznih metoda sinteze oksida:

- a) metoda termičke razgradnje,
- b) fazne transformacije, žarenje metalnih oksida,
- c) taložne metode,
- d) emulzijske metode,
- e) fizičke i kemijske depozicijske metode,
- f) površinska oksidacija metala,
- g) elektroispredanje.

### 2.6.1. Metoda termičke razgradnje

Sinteza metalnog oksida termičkom razgradnjom, odnosno pirolitička metoda, podrazumijeva izbor pogodnog prekursora koji se pod utjecajem topline u određenom temperaturnom području razgrađuje na plinovite i krute produkte. Plinoviti nusprodukti koji najčešće nisu predmetom interesa ventilacijom se odvođe van eksperimentalnog postava, dok se kruti produkti zadržavaju. Proces termičke razgradnje uobičajeno se odvija pri atmosferskom tlaku, na predodređenoj temperaturi koja se nalazi iznad točke stabilnosti prekursora. Međutim, atmosferske uvjete moguće je zamijeniti sintetičkima, ukoliko proces razgradnje zahtijeva redukcijske, oksidacijske ili inertne atmosferske uvjete, što se može izvesti propuhivanjem odgovarajućeg plina: dušik, argon ili kripton u slučaju inertnih uvjeta; razrijeđeni vodik u dušiku, CO<sub>2</sub> ili neki drugi plin koji daje redukcijske uvjete, odnosno povišena razina kisika ili nekog drugog plina koji djeluje oksidativno, za oksidacijske uvjete. Neki prekursori zahtijevaju sniženi tlak ili vakuumske uvjete.

Za procjenu temperature na kojoj će se razgradnja provoditi pogodno je napraviti prethodno termogravimetrijsku, te diferencijalnu termičku analizu kako bi se mogla utvrditi

temperatura na kojoj se točno razgradnja odvija. Sam proces razgradnje može se odvijati endotermno, pri čemu se toplina troši na proces reakcije razgradnje, ili egzotermno pri čemu kritična temperatura služi kao okidač za proces razgradnje koji se odvija vrlo bruno i može biti popraćen eksplozijom.

Razlikujemo dva režima na koji se kruti prekursor može termički razgraditi, a to su raspad iz tekuće, te raspad iz krute faze. Termički raspad iz tekuće faze odvija se na način da prije same reakcije razgradnje kruti prekursor prelazi u tekuće stanje, promjenom agregatnog stanja kod tališta, na temperaturi nešto nižoj od temperature raspada, nakon čega slijedi sama razgradnja i formiranje krutih produkata reakcije iz same tekuće faze. Suštinski ova se reakcija može promatrati kao vrsta taložne reakcije uz isparavanje nusprodukata razgradnje, nakon čega zaostaje samo konačni kruti produkt reakcije razgradnje. Na ovaj način se raspadaju pretežito metalo-organski kompleksi, te nitrati.

Drugi režim termičke razgradnje krute faze, odvija se neposrednom reakcijom raspada u krutoj fazi pri čemu nusprodukti reakcije prelaze u plinovito stanje i isparavaju, ostavljajući samo krutu fazu konačnog produkta reakcije razgradnje. Primjerice, spojevi sulfata i klorida metala najčešće se raspadaju ovim režimom.

Promjena režima termičke razgradnje moguće je samo ukoliko se uz temperaturu u samoj instrumentalnoj postavi za pirolitičku razgradnju može kontrolirati i tlak. Režim termičke razgradnje bitno utječe na morfološke osobine nastalih produkata razgradnje, te raspodjelu veličine nastalih čestica.

### 2.6.2. Fazne transformacije, žarenje metalnih oksida

Metoda fazne transformacije metalnih oksida se strogo fizički gledano odvija isključivo bez izmjene tvari s okolinom, a pritom se fazni prijelazi u smislu promjene stanja iz tekućeg u kruto, ili plinovito ne podrazumijevaju faznom transformacijom nastanka nove oksidne vrste specifičnih svojstava. Fazne transformacije se u tom slučaju isključivo razmatraju kao reakcije u čvrstom stanju. S druge strane, promjena kristalne strukture, odnosno kristalnog uređenja jest fazna transformacija nastanka nove vrste oksida. Takva vrsta transformacije je primjerice nastanak hematita kroz proces rekristalizacije ili reorganizacije kristalne strukture pri povišenoj temperaturi iz maghemita. U oba slučaja radi se o željezovom(III) oksidu s razlikom u kristalnom uređenju koje ima svoje posljedice na

magnetska, optička, električna i druga svojstva. S obzirom na strogu restrikciju izmjene tvari s okolinom, fazne transformacije ograničene su na polimorfne metalne okside koji mogu postojati u više kristalnih formi (različite jedinične ćelije).

Transformacija, odnosno prijelaz iz jednu faze u drugu može se inducirati na više načina. Osim toplinskog djelovanja (zagrijavanjem ili hlađenjem), ta se promjena može inducirati i promjenom tlaka, električnim potencijalom, magnetskim djelovanjem, svjetlom, zvukom, zračenjem, te promjenom okoline bez izmjene tvari.

Relaksira li se pravilo o izmjeni tvari s okolinom, primjerice u slučaju toplinskog djelovanja na okside, pri čemu može doći do otpuštanja ili apsorpcije kisika (žarenjem), ili kao što je to slučaj otpuštanja ili apsorpcije vode ili  $\text{OH}^-$  skupine u redoks baterijskim procesima, možemo govoriti o faznim transformacijama u proširenom kemijskom smislu. U tom slučaju fazne transformacije podrazumijevaju i oksidacijsko redukcijske parove poput  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2/\beta\text{-NiOOH}$ , kao i transformacijske lance (2.34.) ili (2.36.), pa čak i fazne dijagrame (slika 2.28.).

Same fazne transformacije osobito u ovo proširenom kemijskom smislu mogu biti reverzibilne i ireverzibilne, a nastale nove faze nisu nužno stabilne pri standardnim atmosferskim uvjetima (tlaku i temperaturi).

### 2.6.3. Taložne metode

Taložne metode za sinteze metalnih oksida prvenstveno se odnose na precipitaciju čvrste faze nastale kemijskom reakcijom između pogodnog prekursora i reaktanata. Pritom razlikujemo sljedeće taložne metode: taloženje pri atmosferskom tlaku (spora hidroliza), hidrotermičko taloženje [957,958] (ubrzana hidroliza), koprecipitacijsko taloženje, solvotermička i sol-gel [959] metoda. Prednost taložnih metoda ispred drugih tehnika sinteze metalnih oksida je mogućnost bolje kontrole veličine nastalih čestica s užom raspodjelom, pri čemu proces sinteze traje kraće i odvija se pri nižim temperaturama. Svim ovim metodama sinteze zajednička je voda kao otapalo, koja je potrebna za hidrolizu prekursora, osim kod solvotermičke metode koja umjesto vode koristi neko drugo otapalo.

Prekursor (organska ili anorganska sol metala) treba biti topljiva u vodi, dok se odgovarajući hidroksidni reagens dodaje da bi se iniciralo. Najvažniji sastojak procesa sinteze je voda koja je polarnog karaktera i time lako ulazi u interakciju s prekursorom, stvarajući



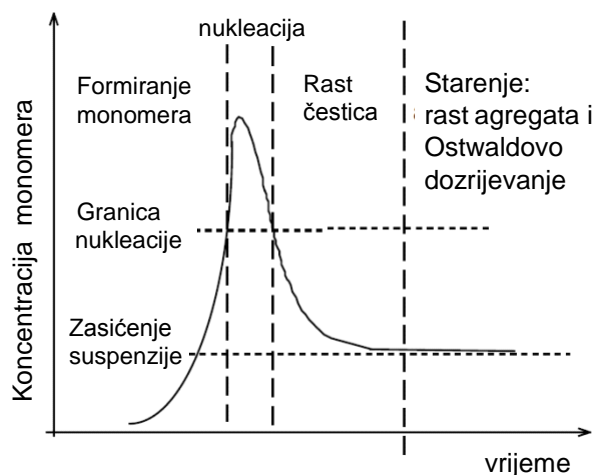
akva komplekse koji se mogu hidrolizirati. Nastali hidroksoakva kompleksi daljnjim odvijanjem reakcije lako mogu potom postati oksidi ili hidroksidi, što prvenstveno ovisi o pH otopine. Reakciju hidrolize pritom određuje Gibbsova slobodna energija koja za proces hidrolize treba biti manja od nule, a vjerojatnost i brzina odvijanja same reakcije definirana je ne samo koncentracijom reaktanata u otopini, već i svojstvima vode. Porastom temperature raste konstanta disocijacije vode  $K_w$ , a smanjuje se dielektrična konstanta vode  $\epsilon_r(\text{H}_2\text{O})$  koja pri standardnim uvjetima ima vrijednost 78 [960–968]. Uvjete spore hidrolize uz koncentraciju prekursora i reaktanta pri atmosferskom tlaku definira samo još temperatura pri kojoj se reakcija odvija, a koja ne prelazi vrelište vode. Kod hidrotermičke sinteze reakcija se odvija u čeličnoj zatvorenoj posudi (autoklavu), pri čemu se uz temperaturu koja prelazi standardno vrelište vode, značajno povisuje i tlak, budući da se reakcija odvija u stalnom ograničenom volumenu posude. Tlak pri kojoj se reakcija odvija određen je osim karakteristikama same reakcije, temperaturom i razinom popunjenosti autoklava. Temperature pri kojima se hidrotermičke reakcije odvijaju dosežu 250 – 300 °C, kada ravnotežna konstanta vode postiže svoju maksimalnu vrijednost, te se ne prelazi kritična točka vode koja se nalazi pri temperaturi od 374 °C i tlaku 22,1 MPa [958]. U hidrotermičkim uvjetima sinteze uz značajno viši tlak od atmosferskog, te temperaturu, promjena ravnotežne konstante vode kao i dielektrične konstante ubrzavaju reakciju hidrolize i do tisuću puta, pa i više zbog čega se to naziva reakcija ubrzanom hidrolizom. Pri takvim, gotovo superkritičnim uvjetima relativna dielektrična konstanta vode ima vrijednost oko 10.

Uz Gibbsovu slobodnu energiju manju od nule reakcija hidrolize se odvija spontano. Proces taloženja iz vodene otopine soli metala može se podijeliti u četiri ključne vremenski razlučive faze (*slika 2.61.*) sljedećim redom:

- 1) formiranje monomera
- 2) nukleacija – nagla pojava nukleusa kad zasićenje otopine reaktantima postigne granicu prezasićenosti
- 3) rast čestica difuzijom tvari iz otopine
- 4) starenje (proces aglomeracije i Ostwaldovog dozrijevanja) i sedimentacija

Faza nukleacije nastupa nakon što se iz hidroksoakva kompleksa u sudarnim procesima s reaktantima formiraju monomeri u tolikoj koncentraciji da prelaze kritičnu razinu granice nukleacije, prezasićenje ( $S$ ). Formiranje nukleusa se odvija sve dok koncentracija

monomera ne padne ispod granice nukleacije, što može nastupiti prirodnim tijekom reakcije ili vanjskom intervencijom (npr. promjenom kemijskih uvjeta reakcije). Proces nukleacije je vrlo spontan i dinamičan uz stalno formiranje i otapanje nukleusa, pri čemu formiranje dominira.



**Slika 2.61.** Prikaz vremenski razlučivih faza odvijanja taložnog procesa s obzirom na koncentraciju monomera [969].

Nukleacija kao vrlo važan preduvjet svakog taložnog procesa može biti homogena ili heterogena [970]. Spontanost procesa nukleacije kad se steknu uvjeti za to, glavna je značajka homogene nukleacije, a brzina odvijanja same nukleacije pritom ovisi o međupovršinskoj energiji i razini koncentracije monomera u otopini. Ako je kemijski potencijal krute faze  $\mu_s$  (nukleusa) (2.59.), a otopljene faze  $\mu_l$  (2.60.),

$$\mu_s = \mu_s^\ominus + RT \ln x_s \quad (2.59.)$$

$$\mu_l = \mu_l^\ominus + RT \ln \frac{c_l}{\gamma_l c^\ominus} \quad (2.60.)$$

a pritom vrijedi pretpostavka da su koeficijenti aktiviteta  $\gamma_s$  i  $\gamma_l$  za obje faze jednaki jedinici,  $R$  je opća plinska konstanta,  $T$  – termodinamička temperatura,  $c_l$  – koncentracija otopljenih monomera, a  $x_s$  množinski udio krute faze, tj koncentracija krute faze. Odnos kemijskih potencijala krute i tekuće faze može se definirati kao (2.61.).

$$\mu_s - \mu_l = \mu_s^\ominus - \mu_l^\ominus - RT \ln \frac{c_l}{x_s c^\ominus} = -RT \ln S \quad (2.61.)$$

Definira li se pritom prezasićenje  $S$  kao u odnosu kemijskih potencijala prema (2.61), slobodna Gibbsova energija formiranja nukleusa  $\Delta G$  se može iskazati izrazom (2.62.), pri čemu je  $\sigma$  – faktor koji modelira međupovršinsku energiju na granici čvrste/tekuće faze, dok  $A=4\pi r^2$  predstavlja površinu sferičnog nukleusa polumjera  $r$ .

$$\Delta G = n(\mu_s - \mu_l) + A\sigma = n(\mu_s - \mu_l) + 4\pi r^2 \sigma \quad (2.62.)$$

Pritom  $n$  – čini množinu tvari sadržanih u nukleusu, odnosno množinu potrebne otopljene tvari da se formira nukleus. Jednostavnom kombinacijom izraza (2.61.) i (2.62.), Gibbsova slobodna energija formiranja nukleusa postaje (2.63.).

$$\Delta G = -nRT \ln S + 4\pi r^2 \sigma \quad (2.63.)$$

Izrazi li se množina tvari  $n$  potrebna za formiranje jednog nukleusa putem volumena ( $n = V/V_m$ ), pri čemu je  $V_m$  jedinični molarni volumen tvari od koje je sačinjen, uz uvjet ( $\partial(\Delta G)/\partial r = 0$ ) može se odrediti kritični minimalni polumjer nukleusa  $r^*$  (2.64.) koji se u dinamičnom procesu nukleacije može formirati i opstati. Shodno tome, Gibbsova slobodna energija formiranja takvog nukleusa,  $\Delta G^*$  bit će (2.65.).

$$r^* = \frac{2\sigma V_m}{RT \ln S} \quad (2.64.)$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma^3 V_m^2}{(RT \ln S)^2} \quad (2.65.)$$

Ovaj pojednostavljeni klasični model teorije nukleacije daje osnovne parametre taložnog procesa prema kojem se nukleusi budućeg precipitata formiraju. Model pritom ukazuje na jaku ovisnost Gibbsove slobodne energije formiranja nukleusa o međupovršinskoj energiji  $\sigma$  i prezasićenju  $S$ , te temperaturi  $T$  koja predstavlja kontrolni faktor. Uz pretpostavku da je Gibbsova slobodna energija barijera koja se savladava pri svakom formiranju nukleusa, odnosno aktivacijska energija za taj proces, brzina formiranja nukleusa  $J_n$ , u taložnom sustavu može se izraziti Arrheniusovim izrazom (2.66.).

$$J_n = J_0 e^{-\frac{\Delta G^*}{RT}} \quad (2.66.)$$

Pri čemu prefaktor  $J_0$  definira kinetičke elemente reakcije u taložnom sustavu, poput učestalosti sudara reaktanata. Povećanje razine prezasićenja  $S$  dovodi do smanjenja kritičnog polumjera nukleusa, time i Gibbsove slobodne energije formiranja, čime se i jako ubrzava proces nukleacije.

Heterogena nukleacija je proces koji se odvija u prisutnosti čvrste faze u otopini. Čvrsta faza kao kristalno sjeme na kojoj se nukleacija odvija može biti u obliku čestica ili podloge. Kako spontanost same nukleacije u ovom slučaju nije ključna, faza nukleacije u tom se slučaju može odvijati i pri nižim razinama prezasićenja u odnosu na onu koja je nužna za aktivaciju faze homogene nukleacije. Posljedica je to prisutnosti čvrste faze koja snižava energiju aktivacije za formiranje nukleusa. Kristalno sjeme, koje se u sam taložni proces može ubaciti i na početku faze nukleacije nije nužno ista kemijska vrsta, već je dovoljno da strukturno, u smislu međuatomskih razmaka ili parametara jedinične ćelije odgovara produktu, za koji se očekuje da će taložiti na površini zrna kristalnog sjemena. Ta se čvrsta faza u taložnom sustavu može pojaviti i kao nečistoća zbog čega idealni proces homogene nukleacije može odstupati od očekivanog tijeka taložnog procesa.

Nakon nukleacije odvija se rast formiranih nukleusa u veće čvrste čestice/kristale i ta se faza odvija sve dok se ne uspostavi ravnotežno stanje između otopljene tvari i taloga. Čestice pritom mogu biti monokristalne ili polikristalne. Dva su mehanizma rasta kristala:

- a) rast kristala kontroliran procesima na površini materijala, te
- b) rast kristala kontroliran difuzijom materijala.

Ovisno o tome koji mehanizam rasta kristala dominira, na kraju ove faze se dobivaju različite raspodjele veličine. U slučaju rasta kristala kontroliranog procesima na površini, očekuje se brzina rasta proporcionalna površini, što vodi ka bržem rastu većih kristala. Pritom treba napomenuti da ovaj proces ovisi o načinu uključivanja površinski adsorbiranog materijala u strukturu kristala (mononuklearni nasuprot polinuklearnom načinu rasta). Kod polinuklearnog načina, očekivana brzina rasta kristala neovisna je o njihovoj veličini. Nerijetko se u reakcijske smjese dodaju površinski aktivne tvari koje adsorpcijom na površinu rastućeg kristala mogu kontrolirati dinamiku rasta. Pritom brzinu rasta kod određenih ploha inhibiraju, dok kod drugih kristalnih ploha taj rast ubrzavaju. Takva reakcijska aktivnost značajno utječe na konačnu morfologiju rastućih kristala.

Kod difuzijski kontroliranog rasta kristala, brzina rasta je određena procesom difuzije prema modelu difuzije iz otopine na površinu vrlo malog sferičnog objekta. Difuzijska konstanta pritom je proporcionalna recipročnoj vrijednosti polumjera kristala, te je brzina rasta veća za manje kristale. Takav način rasta vodi ka užoj raspodjeli veličine kristala, budući da manji kristali rastu brže i sustižu veće koji rastu sporije. Difuzijski kontroliran mehanizam rasta kao dominantan proces se općenito očekuje kod sinteza metalnih oksida zbog njihovih kemijskih svojstava.

Po završetku faze rasta, formiranje novih čestica je zaustavljeno, međutim prosječna veličina čestica, te raspodjela njihovih veličina kao i morfologija, može se promijeniti tokom faze starenja nastale suspenzije. U toku faze starenja otopine odvijaju se dva dominantna procesa: formiranje aglomerata kroz proces agregacije čestica, te Ostwaldovo dozrijevanje. Konačna veličina čestica određena je brzinom i vremenom odvijanja pojedinih faza stvaranja čestica (formiranje monomera, nukleacije i rasta, te starenja), te interakcije tih faza. Što je proces Ostwaldovog dozrijevanja dulji, to će raspodjela veličina čestica biti uža, odnosno više težiti monodisperznosti. Posljedica je to dinamičkog procesa u kojem se manje čestice otapaju na račun rasta većih čestica, a one najveće čestice se raspadaju zbog fizičke nestabilnosti u otopini, te raspodjela veličine čestica postaje uža.

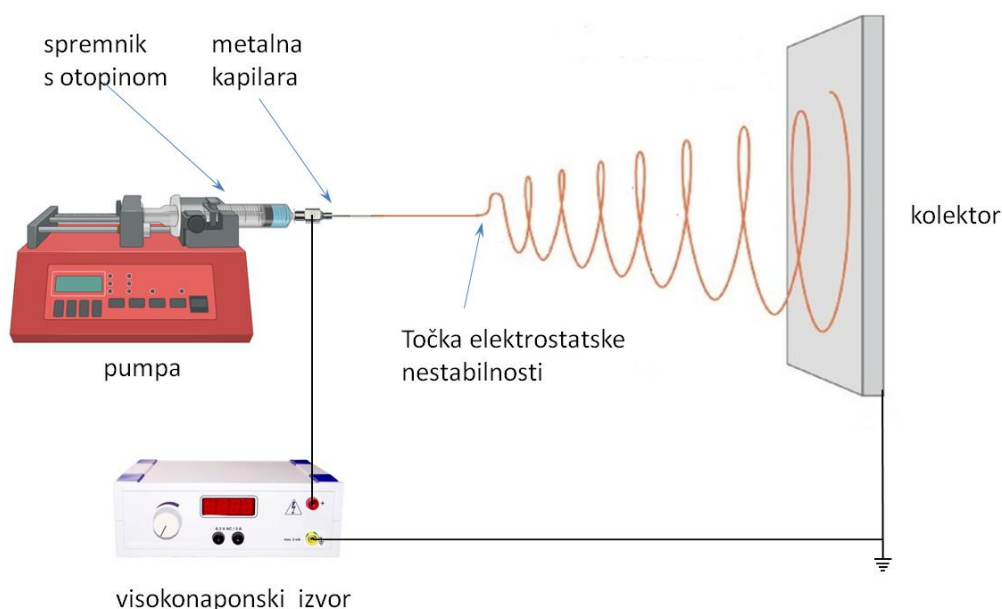
#### 2.6.4. Elektroispredanje

Elektroispredanje predstavlja metodu sinteze vlaknastih materijala s dugačkim tankim nitima iz odgovarajuće otopine ili taline u visokom elektrostatskom polju. Sustav za elektroispredanje je u osnovi vrlo jednostavan i prvenstveno je osmišljen za proizvodnju niti iz polimernih materijala s dugačkim polimernim lancima u tekstilnoj industriji.

Kao metoda sinteze, elektroispredanje je predmet brojnih patenata od kojih neki datiraju još s početka prošlog stoljeća, međutim u bliži fokus istraživanja i industrijske eksploatacije dolazi tek u recentnom periodu zbog mogućnosti sinteze netkanih kompozitnih vlaknastih materijala koji primjenu nalaze u različitim industrijskim granama [971]. Pritom se ključna prednost elektroispredanih niti nad drugim vlaknastim materijalima nalazi u vrlo tankom promjeru, čija debljina se prilikom sinteze može dobro kontrolirati, a počinje već od nekoliko desetaka nanometara do skale mikrometarskog područja. Takva karakteristika

nastalih niti osigurava vrlo veliku specifičnu površinu, a fleksibilnost pri sintezi kompozitnih materijala daje mogućnost funkcionalizacije za najraznovrsnije primjene. Jedina mana sinteze vlaknastih niti ovom metodom leži u vrlo niskom prinosu materijala po jediničnom uređaju zbog čega zahtijeva pomniju strategiju i osmišljavanje tehnički i ekonomski održivog postrojenja, što je potaknulo razvoj raznih naprednih varijanti aparature na temelju osnovnog principa metode elektroispredanja [972–974].

Osnovni postav aparature za elektroispredanje sastoji se od spremnika s otopinom, tanke metalne kapilare, pumpe za istiskivanje otopine, visokonaponskog izvora, te vodljivog zastora kao kolektora elektroispredanih niti (slika 2.62.).



**Slika 2.62.** Shematski prikaz aparature za elektroispredanje

Iz praktičnih razloga, pumpa za istiskivanje otopine najčešće je titracijska pumpa s koračnim motorom kod koje je moguće vrlo točno podesiti volumni protok otopine, dok se kao spremnik koristi medicinska štrcaljka (injekcija). Kod vrlo niskih protoka i relativno rijetkih otopina, doziranje je moguće izvesti i tlačnim potiskom iz spremnika. Kao metalna kapilara pritom se koristi šuplja metalna igla s ravnim završetkom, određenog promjera, te s Luerovim nastavkom za medicinsku štrcaljku, dok se kao kolektor najčešće koristi aluminijska folija kojom se prekriva vodljivi zabor, no moguće je koristiti i druge materijale kao kolektore osobito ako služe kao podloge za tanke filmove elektroispredanih vlakana ili predlošci za specifične vlaknaste konstrukcije.

Unatoč jednostavnom postavu aparature, elektroispredanje je vrlo složen proces tijekom kojeg se odvija nekoliko fizičkih efekata iz domene elektrostatičke, mehanike fluida, ali i kemije, a na koje utječe veći broj parametara, što je istaknuo još Simons u svojoj patentnoj prijavi [975]. U samom opisu procesa elektroispredanja razlikujemo tri vrste parametara koji imaju utjecaj na svojstva i nastanak tankih niti ovom metodom sinteze:

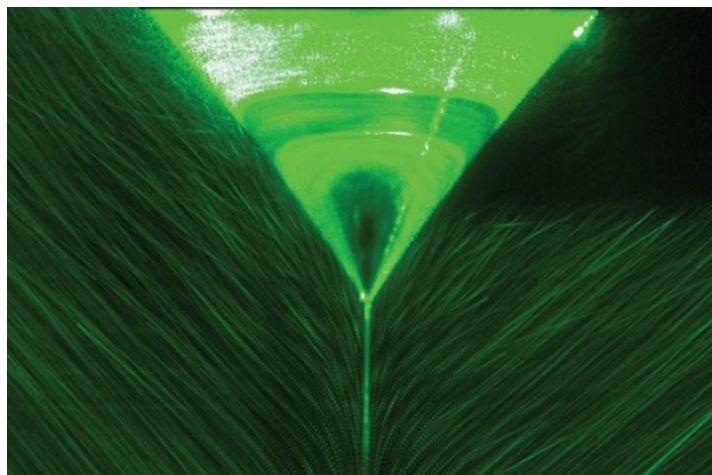
- a) **svojstva otopine** (koncentracija, viskoznost, vodljivost, površinska napetost, vrsta polimera, molekulska masa polimera, vrsta otapala, tlak para otapala )
- b) **procesni parametri** (elektrostatski potencijal, udaljenost kapilare od kolektora, promjer kapilare, protok otopine, geometrija kolektora)
- c) **atmosferski uvjeti** (temperatura, relativna vlažnost atmosfere, sastav, tlak)

Neki od navedenih parametara su međusobno zavisni. Izbor vrste otapala primjerice, uvelike utječe na vodljivost otopine i površinsku napetost što su parametri koji imaju ključnu ulogu tijekom elektroispredanja.

Proces elektroispredanja započinje uspostavom nehomogenog visokog elektrostatskog polja između vrha kapilare i kolektora. Istiskivanjem otopine kroz kapilaru pod utjecajem jakog elektrostatskog polja na početnom meniskusu izlazne kapi, formira se vrlo tanki mlaz otopine, značajno tanji od promjera kapilare. Deformacija meniskusa izlazne kapi na vrhu kapilare je stožastog oblika (Taylorov stožac, *slika 2.63.*) i predstavlja mjesto na kojem elektrostatsko polje nadjačava površinsku napetost otopine u procesu elektroispredanja [976]. Stožasta deformacija meniskusa predstavlja vanjsku ekvipotencijalnu plohu određenu površinskom napetosti otopine,  $\gamma$ . Za takav elektrostatski slučaj u osnovnoj geometriji aparature, radijalna komponenta električnog potencijal  $V(r)$  može se izraziti u obliku (2.67.).

$$V(r) = V_0 + Ar^{1/2}P_{1/2}(\cos \theta) \quad (2.67.)$$

pri čemu je  $P_{1/2}(\cos \theta)$  Legendrova funkcija reda  $1/2$ , a  $\theta$  predstavlja vanjski kut između ekvipotencijalne plohe i glavne osi kapilare. Da bi ekvipotencijalna stožasta ploha imala stalnu vrijednost potencijala neovisnu o radijalnoj komponenti  $r$ , Legendrova funkcija reda  $1/2$  mora imati nultočku, koja se u rasponu između  $0$  i  $\pi$  nalazi pri kutu  $\theta = 130,7^\circ$  i jedinstvena je. Kritični potencijal  $V_c$  kod kojeg je površinska napetost otopine nadjačana, pri čemu se pojavljuje vrlo tanki mlaz, prema Taylorovim razmatranjima [977] određen je izrazom (2.68.).



**Slika 2.63.** Taylorov stožac na vrhu kapilare s formiranim tankim mlazom otopine [978]

$$V_c = \frac{2d}{l} \sqrt{\left(\ln \frac{2l}{R} - \frac{3}{2}\right) 2\pi R \gamma \cos \alpha_T} \quad (2.68.)$$

Pri čemu su  $d$  – udaljenost između kolektora i vrha kapilare,  $l$  – duljina kapilare,  $R$  – unutarnji polumjer kapilare, te  $\alpha_T$  – Taylorov unutarnji kut stošca, koji pri nultočki Legendrove funkcije reda  $\frac{1}{2}$ , ima vrijednost ( $\alpha_T = \pi - 130,7^\circ = 49,3^\circ$ ). Smith [979] je Taylorovo rješenje kritičnog potencijala koje ima singularitet kao posljedicu oštrog vrha stošca dodatno pojednostavio izrazom (2.69.), uz  $\epsilon_0$  kao konstantu permitivnosti vakuuma.

$$V_c \approx \ln \frac{4l}{R} \sqrt{\frac{2\gamma R \cos \alpha_T}{\epsilon_0}} \quad (2.69.)$$

S ciljem izbjegavanja singulariteta, Spivak i Dzenis [980] predložili su paraboličnu aproksimaciju stožastog profila meniskusa izlazne kapi, dok su Yarin i Reneker [981,982] rješenje pronašli u hiperboličnoj aproksimaciji uz dobro eksperimentalno slaganje, pri čemu je Taylorov unutarnji kut pokazivao eksperimentalno utvrđene vrijednosti između 26 i 35°. Elektrostatski pristup problemu elektroispredanja vrijedi samo za početnu pojavu Taylorovog stošca. Međutim, pojavom vrlo tankog mlaza nakon nadjačavanja površinske napetosti otopine, elektroispredanje postaje složeni elektrohodinamički proces s više kompetitivnih fizičkih pojava koje u konačnici definiraju mehanizam njegovog odvijanja. Taylorov stožac pritom, ovisno o dinamičkim parametrima koji definiraju proces elektroispredanja, može izgubiti prvobitni oblik. Temelje elektrohodinamičkog pristupa formiranju Taylorovog

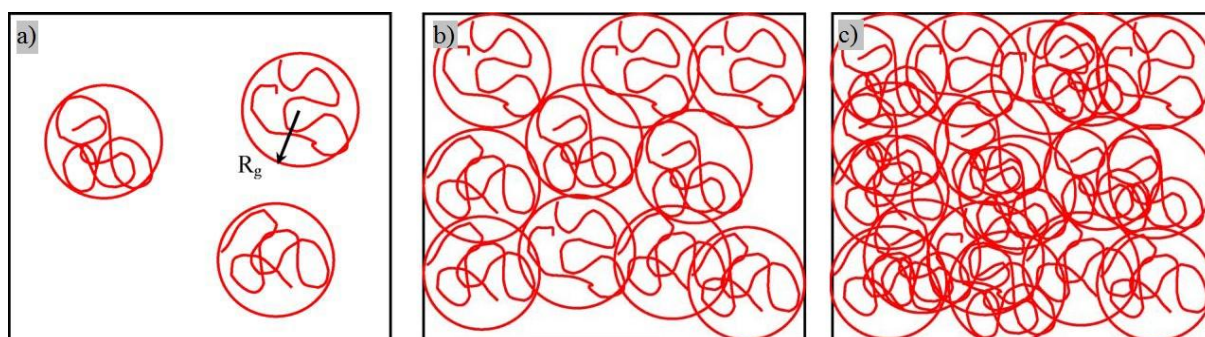


stošca u okviru Navier-Stokesovih jednadži hidrodinamike i Maxwellovih jednadžbi elektrodinamike pomnije su opisali Subbotin i Semenov [1983], dok su Gupta i suradnici [1978] eksperimentalno oslikali Taylorov stožac (*slika 2.63.*) raspršenjem laserskog zračenja, uočivši snažne turbulencije otopine unutar samog stošca.

Koncentracija otopine za elektroispredanje, koja sadrži polimer jedan je od ključnih procesnih parametara. Pritom razlikujemo razrijeđenu, polurazrijeđenu i koncentriranu otopinu (*slika 2.64.*) [1984,1985]. Kriterij koji određuje u kojem se koncentracijskom području polimerna otopina nalazi definiran je dvjema graničnim vrijednostima:  $c_e$ , čija je vrijednost definirana Berryjevim bezdimenzijskim brojem  $B_e$  [1986], koji je određen produktom intrinzične viskoznosti otopine i njezine koncentracije ( $B_e = [\eta]c$ ), tako da je  $B_e = 1$ , i kritičnom koncentracijom  $c^*$  koja proizlazi iz fizičkih svojstava samog polimera (2.70.). Kritična vrijednost koncentracije  $c^*$  definirana je specifičnim volumenom  $V_p$  i molarnom masom  $M_p$  polimera, te Avogadrovom konstantom  $N_A$  (2.68.), odnosno karakterističnim polumjerom  $R_g$ , koji je definiran strukturnim svojstvima jediničnog polimernog lanca u otopini (*slika 2.64.*).

$$c^* = \frac{M_p}{V_p N_A} = \frac{3M_p}{4\pi R_g^3 N_A} \quad R_g = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n m_i r_i^2}{\sum_{i=1}^n m_i}} \quad (2.70.)$$

Karakteristični polumjer  $R_g$  koji definira okvirni interakcijski volumen jediničnog polimernog lanca danog polimera moguće je odrediti i eksperimentalno, mjerenjem hidrodinamičkog polumjera  $R_h$ , pri čemu je  $R_g = R_h / 0,875$  [1984]. Polumjer  $R_g$  pri kritičnoj koncentraciji  $c^*$  definira mjeru interakcije, odnosno preklapanja polimernih lanaca u otopini.



**Slika 2.64.** Koncentracije polimerne otopine: **a)** razrijeđena otopina ( $c < c^*$ ), **b)** polurazrijeđena otopina ( $c^* < c < c_e$ ) i **c)** koncentrirana otopina ( $c > c_e$ ) [1984,1985]

Viskoznost otopine vrlo je usko vezana uz koncentraciju otopine,  $c$ . U vrlo razrijeđenim otopinama, viskoznost otopine proporcionalna je koncentraciji, i takva se viskoznost u skladu s Hugginsovom modelom naziva instrinzičnom viskoznosti. Kod koncentracija koje su bliske kritičnoj koncentraciji  $c^*$  i većima od te, viskoznost otopine  $\eta$  poprima nelinearan odnos oblika (2.71.) [987], pri čemu je  $\eta_s$  – viskoznost čistog otapala, a  $\nu$  je Floryjev eksponent koji poprima vrijednost između 0,5 i 0,6 ovisno o otapalu. Značajan doprinos istraživanju razrijeđenih otopina polimera, te utjecaju koncentracije na viskoznost u statičkim i dinamičkim uvjetima pritom su dali Papanagopoulos i Dondos [988–990].

$$\eta = \eta_s \left( \frac{c}{c^*} \right)^{3/(3\nu-1)} \quad (2.71.)$$

Kod elektroispredanja, viskoznost i koncentracija otopine definiraju daljni tijek odvijanja procesa nakon točke elektrostatske nestabilnosti. Kod niskih koncentracija, u području razrijeđene otopine ( $c < c^*$ ), prekrivanje polimernih lanaca nedostavno je za njihovo zapetljavanje i kohezijsko očuvanje strukture tankog mlaza, te uslijed jake elektrostatske interakcije površinskog naboja nastupa kidanje u vrlo sitne kapljice, pa govorimo o tehnici elektrospreja umjesto elektroispredanja. U graničnom području polurazrijeđene otopine ( $c^* < c < c_e$ ), tek dostatne koncentracije za kohezijsko očuvanje tankog mlaza, konačni produkt elektroispredanja su perlaste vlaknaste strukture u obliku niza povezanih kuglica [991], dok kod viših koncentracija ( $c > c_e$ ) nastaju kontinuirane tanke i najčešće glatke niti čija je debljina uvjetovana i drugim parametrima elektroispredanja.

Protok otopine kroz kapilaru vrlo je važan procesni parametar koji utječe na stabilnost procesa elektroispredanja, kao i na konačnu debljinu elektroispredanih vlakana. Scheideler i Chen [992] utvrdili su mjeru minimalnog nivoa protoka otopine  $q_{min}$  kroz kapilaru koji je nužan za stabilno odvijanje procesa elektroispredanja u obliku aproksimativnog izraza (2.72.). Pritom su  $\varepsilon$  – električna permitivnost,  $\gamma$  – površinska napetost,  $\sigma$  – električna vodljivost, a  $\rho$  – gustoća otopine.

$$q_{min} \sim \frac{\varepsilon\gamma}{\sigma\rho} \quad (2.72.)$$

Protok otopine, kada viskoznost nije dominantni kontrolni element procesa elektroispredanja, u području dobre vodljivosti otopine ima značajni utjecaj na karakteristike

elektroispređenih niti. Ako se nalazi ispod minimalne vrijednosti  $q_{min}$  za održavanje procesa u danim uvjetima, može rezultirati nastankom već spomenutih perlastih vlakana. Međutim, u uvjetima u kojima je viskoznost otopine  $\eta$  relativno visoka, uz koncentraciju otopine  $c$  iznad graničnih vrijednosti, minimalni protok otopine poprima aproksimativnu vrijednost (2.73.), uz  $R$  kao polumjer kapilare.

$$q_{min} \sim \frac{4\gamma R^2}{\eta} \quad (2.73.)$$

Budući da je protok otopine u procesu elektroispređenja jedan od ključnih limitirajućih faktora za količinu elektroispređenih vlakana, što je relevantno za industrijsko skaliranje procesa, Morad i suradnici [993] su značajno povećali protok otopine u zoni stabilnosti, primjenom jednostavnog zaobljenog dodataka na kapilari uz virtualno značajno proširenje baze Taylorovog stošca.

Tok otopine, definirane električne vodljivosti  $\sigma$  u elektrostatskom polju uz nabijanje same otopine, rezultirat će pojavom električne struje [994], koja se približno može opisati izrazom (2.72.), pri čemu je  $E$ , lokalno električno polje. Relacija (2.74.) je dobivena empirijski na temelju pokusa s mnogim polimernim otopinama.

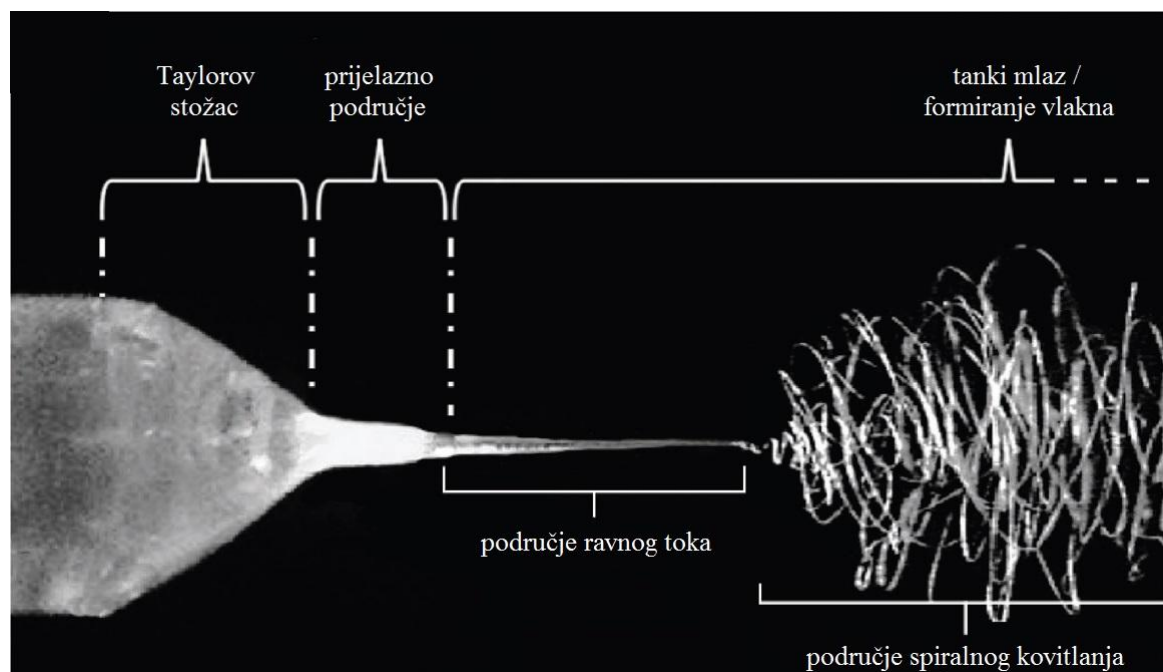
$$I \sim E q^{0.5} \sigma^{0.4} \quad (2.74.)$$

Teorijska razmatranja, međutim, predviđaju opći oblik (2.75.), pri čemu se mogu razlikovati dva doprinosa ukupnoj struji  $I$ . Prvi član u tom izrazu posljedica je vodljivosti otopine koja predstavlja ohmski otpor, dok drugi član predstavlja struju nastalu površinskim nabijanjem putujućeg mlaza otopine, što su dva paralelna mehanizma toka naboja koji se odvijaju tijekom elektroispređenja [995]. Struja  $I$  je mjerljiv parametar koji se nalazi u nanoamperskom ili mikroamperskom području.

$$I = \pi r_d^2 \sigma E + \frac{2Kq}{r_d} \quad (2.75.)$$

Pritom su, uz poznate veličine,  $r_d$  – lokalni polumjer tankog mlaza otopine, a  $K$  – površinska gustoća naboja. Mjerenjem strujnih karakteristika postupka elektroispređenja, u ovisnosti o drugim parametrima, primjerice protoku otopine, moguće je utvrditi stabilnost samog procesa kao i mehanizam, tj. radi li se o elektroispređenju ili elektrospreju. Budući da

se polumjer tankog mlaza  $r_d$  smanjuje tokom procesa elektroispredanja uslijed isparavanja otapala, drugi član u izrazu (2.75.) koji opisuje površinsko nabijanje putujućeg mlaza, teorijski dominira u opisu struje  $I$ , što nije slučaj s eksperimentalnog stajališta. Subbotin i Semenov [983] su u elektrohodinamičkom opisu formiranja tankog mlaza iz Taylorovog stošca došli do zaključka da Taylorov kut ima značajan utjecaj na samu struju  $I$ , dok sam Taylorov kut, odnosno profil stošca ovisi o narinutoj razlici potencijala između kolektora i vrha kapilare. Također, Yalcinkaya i suradnici [995] uočili su kontradiktorne rezultate u eksperimentima elektroispredanja u odnosu na (2.74.) i (2.75.). Primjerice, nominalno se povećanjem viskoznosti otopine, odnosno koncentracije polimera, vodljivost otopine smanjuje zbog smanjenja mobilnosti nosioca naboja. Međutim, pokazalo se da se ukupna struja u eksperimentima elektroispredanja povećavala s povećanjem viskoznosti otopine, što upućuje na neke dodatne faktore i mehanizme koji utječu na odvijanje samog procesa. Također, izmjerene su značajno više vrijednosti struje u odnosu na proporcionalno povećanje potencijala na kapilari, nego što to predviđa (2.74.) i (2.75.). Pokazalo se da polarnost otapala, te vodljivost, viskoznost i površinska napetost otopine definiraju kompetitivne procese koji značajno utječu na vrijednost struje, zbog čega su razmatrani različiti fizički modeli opisa struje [996–1000]. Utjecaj izbora samog otapala na proces elektroispredanja pobliže su opisali Yang i suradnici [1001] na primjeru PVP (polivinil pirolidon) polimera.



Slika 2.65. Tijek odvijanja i faze elektroispredanja tankih vlakana [974].

Cjelokupni tijek odvijanja elektroispredanja prikazan je na *slici 2.65*. Nakon formiranja Taylorovog stošca, daljnji tok tankog mlaza otopine odvija se u dvije odvojene faze koje slijede jedna iza druge; s područjem ravnog toka, te područjem spiralnog kovitlanja.

Prva faza toka otopine odvija se u domeni relativno malih brzina mlaza, pri čemu on ima stalni gotovo pravocrtni oblik u smjeru djelovanja električnog polja do točke elektrostatske nestabilnosti savijanja tankog mlaza. Tokom te faze dolazi do značajnog isparavanja otapala, zbog čega je tlak para otapala važan procesni parametar, a naboj koji se prenosi na otopinu polako migrira na površinu, uz relativno brzo smanjivanje polumjera mlaza u tanko vlakno u nastajanju. Duljina područja ravnog toka ovisi o već spomenutim karakteristikama otopine, ali ponajviše o potencijalu između vrha kapilare i kolektora.

U točki elektrostatske nestabilnosti mlaz otopine mijenja način odvijanja procesa elektroispredanja pojavom spiralnog kovitlanja. Ta se točka pojavljuje kao uzrok malih perturbacija u samom mlazu otopine, a čemu jako doprinosi nadjačavanje elektrostatskih sila površinskog naboja nad mehaničkim karakteristikama tog mlaza, zbog čega se odvijaju plastično-elastične deformacije izduživanja, do konačne debljine kojom se taloži na kolektoru kao tanko vlakno. Bezdimenzijska veličina koja opisuje pojavu turbulentnih strujanja je Reynoldsov broj koji ovisi o dinamičkoj i kinematičkoj viskoznosti otopine, te gustoći. Više vrijednosti Reynoldsovog broja pogoduju turbulentnom strujanju otopine i time ranijoj pojavi nestabilnosti. Budući da je isparavanjem otapala viskoznost otopine podložna promjeni, nije pitanje hoće li nestabilnost nastupiti, već u kojem trenutku i koje vrste. Barrero i suradnici [1002] istražili su stoga pojavu turbulentnih strujanja za visoke i niske vrijednosti Reynoldsovog broja već u samom Taylorovom stošcu, kako bi pobliže odredili brzinu toka tankog mlaza. Ako viskoznost otopine nije dostatna za očuvanje integriteta, odnosno polimerni lanci se ne prekrivaju u dostatnoj mjeri zbog preniske koncentracije, dolazi do raspršenja tankog mlaza u kapljice i pojave elektrospreja, a sama elektrostatska nestabilnost se može opisati u okviru elektrostatski potpomognute Plateau-Rayleighove nestabilnosti [1003,1004], koja ujedno definira i uvjete formiranja sitnih kapi.

Za teorijsku podlogu daljnjeg odvijanja procesa nakon točke nestabilnosti potreban je odgovarajući fizički model. U slučaju elektrospreja, skup točkastih naboja umjesto sitnih kapi predstavlja prikladan model, pri čemu je Earnshawov teorem, koji kaže da skup slobodnih točkastih naboja u prostoru ne može zadržati stabilnu ravnotežnu konfiguraciju samo pod utjecajem elektrostatskih interakcija, ograničavajući faktor. U slučaju faze spiralnog

kovitlanja, teorijski opis zasniva se na fizičkom modelu niza lančano vezanih točkastih naboja, kao odvojenih segmenata tankog mlaza. Najjednostavniji model razvio je Yarin [1005–1010], opisujući interakciju električno nabijenih susjednih ravnih cilindričnih segmenata tankog mlaza skupom diferencijalnih relacija (2.76.-2.78.).

$$\frac{d\sigma_e}{dt} = G \frac{dl}{ldt} - \frac{G}{\eta} \sigma_e \quad (2.76.)$$

$$m \frac{dv}{dt} = -\frac{1}{4\pi\epsilon} \left( \frac{e^2}{l^2} + \frac{eV_0}{d} \right) + \pi a^2 \sigma_e \quad (2.77.)$$

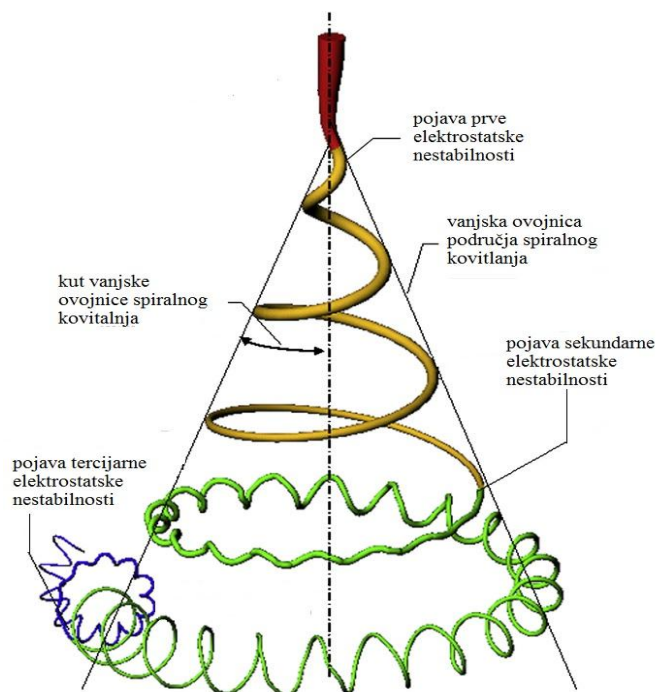
$$\frac{dl}{dt} = -v \quad (2.78.)$$

Tanki cilindrični segment modeliran je kao Maxwellova viskoelastična tvar, pri čemu je  $\sigma_e$  – mehaničko naprezanje,  $l$  – duljina cilindričnog segmenta,  $m$  – njegova masa,  $G$  – Youngov modul elastičnosti,  $e$  – elementarni naboj,  $v$  – relativna brzina segmenta,  $a$  – početni polumjer segmenta,  $V_0$  – potencijal,  $d$  – udaljenost između vrha kapilare i kolektora, a  $\epsilon$  – konstanta permitivnosti otopine.

Skup diferencijalnih relacija (2.76.-2.78.) zapravo opisuje stanje sugibajućeg elementa tankog viskoznog mlaza. Samo mehaničko naprezanje segmenta opisano je s (2.76.), dok (2.75.) opisuje balans sila koje djeluju na njega uz kinematički uvjet (2.78.). U ovom pojednostavljenom modelu zanemaren je utjecaj gravitacije, kao i utjecaj atmosferskog trenja koje nastoji stisnuti tanki segment u smjeru suprotnom od njegovog gibanja, dok je mehaničko naprezanje ograničeno na elastične deformacije. Također, model je pojednostavljen očuvanjem mase, pri čemu je zanemareno isparavanje otapala, koje je ipak razmatrano u složenijem Yarinovom modelu [1011].

Elektrostatska nestabilnost u Yarinovom modelu simulirana je uvođenjem male transverzalne elektrostatske perturbacije, koja se gotovo eksponencijalno širila razvojem u vremenu, što se pokazalo u skladu s viđenim eksperimentalnim ponašanjem spiralnog kovitlanja tankog mlaza u procesu elektroispredanja (slika 2.66.). Međutim, osim pojave primarne, model je predvidio i pojavu sekundarnih i tercijarnih elektrostatskih nestabilnosti uz dodatno spiralno kovitlanje, što je i eksperimentalno potvrđeno u nekim slučajevima elektroispredanih materijala. Većina drugih predloženih modela u literaturi temelji se na osnovnim postavkama Yarinovog modela, uz određene varijacije, ili su razvijeni empirijski na ograničenom setu podataka s numeričkim rješenjima [1012–1016]. Hohman i suradnici

[1017,1018] su razvili fizički model u općenitijoj formi uvodeći perturbacije osnovnih veličina razvojem u Taylorov red, dok temelji tog modela počivaju na sličnim pretpostavkama.



**Slika 2.66.** Elektrostatske nestabilnosti u području spiralnog kovitlanja tankog mlaza [982]

Spiralno kovitanje tijekom elektroispredanja ključna je faza i prednost tog procesa sinteze u kojem se pod utjecajem elektrostatskog odbijanja tankog mlaza odvija izduživanje i značajno stanjivanje do formiranih tankih niti u nanometarskom području.

Kad je u pitanju primjena, elektroispredanje se u industrijskim razmjerima najviše koristi u biomedicini i farmaciji. Razvoj i konstrukcija predložaka za regenerativnu i restorativnu medicinu metodom elektroispredanja od iznimne je važnosti za uzgoj tkiva [1019,1020], primjerice kože za transplantacijske zahvate, ili tkiva matičnih stanica koja se kasnije mogu funkcionalizirati [1021]. Pritom se kao biopolimeri za elektroispredanje koriste celuloza, kolagen, hitin, kitozan, prirodna svila i drugi, kojima se dodaju hranjive tvari za rast stanica tkiva. Stitzel i suradnici [1022] u tom kontekstu su uspješno demonstrirali mogućnost sinteze biokompatibilnih krvožilnih premosnica za primjenu u kardiokirurgiji, elektroispredanjem iz kolagena kao polimernog prekursora. Za primjenu u farmaciji moguće je sintetizirati vlaknaste materijale za kontrolirano ispuštanje i doziranje lijekova [1023], a u tu se svrhu najčešće koristi polikaprolakton (PCL), kao biorazgradivi i biokompatibilan

polimer. Luong-Van i suradnici [1024] uspješno su sintetizirali kompozitna tanka vlakna polikaprolaktona s dodatkom heparina kao poznatog antikoagulanta. Istraživanja su pokazala bolje i potpunije zacjeljivanje površinskih rana obloženih slojem ovakvog vlaknastog materijala uz kontinuirano ispuštanje heparina tokom 14-dnevnog perioda, tijekom kojeg se polikaprolakton razgradio [1025].

Zbog svoje poroznosti i relativno visoke specifične površine, elektropredeni vlaknasti materijali nalaze primjenu kao filtracijski mediji u vodenim, ali i zračnim sustavima [971,1026]. Takvi su primjerice, kompozitni vlaknasti materijali s antimikrobnim učinkom istraživani i za proizvodnju učinkovitih zaštitnih respiratornih maski za lice u jeku nedavne COVID-19 pandemije [1027].

Relativno velika specifična aktivna površina elektroispredjenih vlakana uz mogućnost funkcionalizacije u obliku kompozita pokazala se važnom i pri konstrukciji biosenzora u kojima imaju aktivnu ulogu [1028]. Pritom ih karakterizira, visoka osjetljivost i relativno brz odaziv, a primjenu nalaze kao senzori prisutnosti i mjerenja koncentracije različitih biomolekulskih tvari, primjerice glukoze u krvi, kortizola, vitamina, biomarkera, enzima, ili nekih specifičnih proteina. Kowalczyk i suradnici [1029] su koristeći goveđi serum albumin kao prekursor u postupku elektroispredanja, uspješno demonstrirali mogućnost konstrukcije pH osjetljivog biosenzora, dok su Aussawasathien [1030] i suradnici demonstrirali mogućnost konstrukcije senzora vlage na temelju elektroispredjenih vlakana polietilen oksida (PEO) dopiranih s  $\text{LiClO}_4$ , te senzora vodikovog peroksida i glukoze na temelju dopiranih kompozitnih vlakana polianilina(PANI)/polistirena(PS).

Elektroispredena vlakna nalaze također primjenu u energetici pri konstrukciji elektrokemijskih izvora električne energije, gdje mogu poslužiti kao anodni ili katodni materijali ili separatori, ovisno o vrsti materijala/kompozita koji je korišten pri sintezi. Primjerice, Tran i suradnici [1031] su pripremili  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  kompozitne anodne materijale, elektroispredanjem u polivinilpirolidonu(PVP), za konstrukciju litij ionskih baterija, pri čemu je PVP prethodno uklonjen žarenjem pri 450 °C, ostavljajući samo karakterističnu vlaknastu morfologiju anorganskog materijala. S druge strane pokazalo se kako bi elektroispredanjem dobiveni tanki ugljični vlaknasti materijali, ili kompoziti polimera s dodatkom nanostrukture grafena/grafita kao anode u punjivim litij-ionskim baterijama mogli značajno poboljšati njihov kapacitet i učinkovitost [1032].



## § 3. METODE KARAKTERIZACIJE UZORAKA

### 3.1. Rendgenska difrakcija u prahu

Difrakcija rendgenskog zračenja na materijalima, bilo praškastim, tankim filmovima ili ravnim ploham, jedna je od temeljnih analitičkih metoda određivanja i provjere strukturnih svojstava, te faznog sastava. Kad se kristalni materijal ozrači uskim snopom monokromatskog rendgenskog zračenja točkastog izvora, rezultirajuća slika koja nastaje tako da detektor rendgenskog zračenja bilježi intenzitet raspršenog zračenja ovisno u upadnom kutu  $\theta$  između izvora i ravnine ozračene plohe, odnosno reflektiranog zračenja i ozračene plohe, sastoji se od niza difrakcijskih linija. Uočeni profil nastalih linija upućuje na to da se radi o fenomenu koji se može objasniti jedino pojavom konstruktivne interferencije uzevši pritom u obzir strukturne značajke ozračenog materijala, odnosno difrakcijom.

Opisujući strukturu materijala kao niz diskretnih ploha međusobno razmaknutih za udaljenost  $d$ , konstruktivna interferencija nastat će uz uvjet (3.1.) ako je fazni pomak interferirajućeg zračenja između susjednih ploha višekratnik od  $2\pi$ , odnosno ako je razlika u putevima interferirajućih zraka cjelobrojni višekratnik ( $n$ ) valne duljine rendgenskog zračenja ( $\lambda$ ), a  $\theta$  – kut pri kojem interferencija nastaje (Braggov kut).

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (3.1.)$$

Navedeni izraz predstavlja Braggov uvjet konstruktivne interferencije, ako se ozračeni materijal promatra kao uređena točkasta rešetkasta struktura na kojoj je moguće definirati set različitih prostorno orijentiranih ravnina [1033], te danas služi kao temelj rendgenske strukturne analize materijala.

Valna duljina rendgenskog zračenja  $\lambda$  pritom je sumjerljiva s razmacima među ravninama odnosno međuatomskim udaljenostima u kristalnoj strukturi koje one predstavljaju. Braggov uvjet konstruktivne interferencije, koji ujedno predstavlja specijalan slučaj generalnih Laueovih jednadžbi [1033,1034] difrakcije rendgenskog zračenja na

kristalima, uvelike je pojednostavio rješavanje kristalnih struktura i određivanje parametara jedinične kristalne ćelije. Navedena razmatranja opisana su za slučaj monokristalnog materijala, ali su primjenjiva i na polikristalne (praškaste) materijale, budući da u mnoštvu kristala koji čine praškasti materijal, statistički gledano, jedan njihov dio bude uvijek tako orijentiran da zadovoljava Braggov uvjet (3.1.), što čini temelj Debye-Scherrerove metode [1035] dobivanja difrakcijske slike, a koja predstavlja temeljni princip rada svih modernih difraktometara rendgenskog zračenja u prahu.

Kristalni materijali prirodno se mogu naći u formi 7 osnovnih kristalnih sustava odnosno 14 jediničnih Bravaisovih kristalnih rešetki: *kubična*(3), *tetragonska*(2), *rompska*(4), *trigonska*(1), *heksagonska*(1), *monoklinska*(2) i *triklinska*(1) koje karakterizira periodičnost s translacijskom simetrijom, odnosno uređenje dugog dosega. Osim prema translacijskoj simetriji, kristalne strukture pobliže se klasificiraju u okviru 230 poznatih prostornih grupa simetrije, pri čemu svaku pojedinu grupu čini kombinacija simetrijskih elemenata (rotacijskih, inverzijskih i vijčanih osi) na koju je jedinična ćelija invarijantna. Izuzetak od tih klasifikacijskih pravila predstavljaju kvazikristali [1036–1039] koji po prirodi pokazuju određeno prostorno (strukturno) uređenje, ali bez translacijske simetrije.

Veza međuravninskih razmaka  $d_{hkl}$ , označenih cjelobrojnim Millerovim indeksima ( $h$ ,  $k$ ,  $l$ ) za pojedinu klasu ravnina, s parametrima jedinične ćelije omogućuje identifikaciju kristalne strukture i određivanje parametara jedinične ćelije primjenom Braggovog uvjeta na izmjerene vrijednosti kutova  $\theta$  pri kojima se pojavljuju maksimumi difrakcijskih linija za pojedini kristalni materijal [1035]. Na difrakcijskoj slici se nužno ne pojavljuju linije svih klasa kristalnih ravnina, zbog destruktivne interferencije, odnosno sistematskog gašenja pojedinih difrakcijskih linija. Izuzetak je primitivna kubična ćelija čiji predstavnik je kristalna struktura polonija, kod koje se pojavljuju linije svih klasa ravnina, dok za ostale vrijede izborna pravila.

Kod višefaznih polikristalnih materijala, difrakcijska slika je superpozicija specifičnih difrakcijskih linija pojedine faze.

### 3.1.1. Kvalitativna i kvantitativna analiza rendgenskih difrakcijskih slika

S obzirom na to da materijali kristaliziraju u strukture s jediničnim ćelijama jedinstvenih parametara (osim malog broja izostrukturalnih slučajeva s identičnim parametrima)

te time na difrakcijskoj slici ostavljaju vrlo specifičan trag, metoda difrakcije rendgenskih zraka pogodna je za kvalitativnu i kvantitativnu analizu složenih uzoraka s više kristalnih faza. Cilj kvalitativne analize difrakcijskih slika jest utvrditi o kojim se kristalnim fazama u analiziranom uzorku radi. S obzirom na to da je difrakcijska slika polifaznog kristalnog uzorka superpozicija skupa difrakcijskih linija pojedine kristalne faze, kvalitativna analiza temelji se na usporedbi parametara difrakcijskih linija s parametrima poznatih kristalnih faza spremljenim u kristalografskim bazama podataka. Kvalitativna analiza provodi se računalnim putem uz odgovarajući program s pristupom bazi podataka, usporedbom parametara 3 do 5 najintenzivnijih difrakcijskih linija. Najpoznatije kristalografske baze podataka koje se koriste u tu svrhu su:

- *Powder Diffraction File (PDF)* [22], Međunarodnog centra za difrakcijske podatke (*International Centre for Diffraction Data, ICDD*) – sadrži više od 442 000 difrakcijskih slika anorganskih kristalnih struktura.
- *Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)* [1040,1041], Leibnitzovog instituta za infrastrukturu podataka (*FIZ Karlsruhe - Leibniz Institute for Information Infrastructure*) – sadrži podatke o više od 300 000 poznatih snimljenih difrakcijskih slika, ali i difrakcijskih slika teorijskih kristalnih struktura anorganskih materijala.
- *The Cambridge Structural Database (CSD)* [1042,1043], Kristalografskog podatkovnog centra iz Cambridgea, (*The Cambridge Crystallographic Data Centre, CCDC*) – sadrži preko 1 250 000 poznatih rendgenskih i neutronske difrakcijske slika organskih i anorganskih kristalnih struktura.
- *Crystallography Open Database (COD)* [1044,1045], sa sveučilišta u Vilniusu, Litva (*Vilnius University*) – sadrži podatke o preko 514 000 difrakcijskih slika organskih, anorganskih i metalo-organskih kristalnih struktura, te kristalnih struktura minerala.

Nakon što se kvalitativnom analizom identificiraju kristalne faze u uzorku, kvantitativna analiza pruža informacije o udjelu pojedine kristalne faze. Proporcionalnost intenziteta pojedine difrakcijske linije s masenim udjelom kristalne faze kojoj ona odgovara predstavlja temelj kvantitativne analize prema izrazu (3.2.),

$$I_{\alpha,i} = \frac{K_{\alpha,i} X_{\alpha}}{\rho_{\alpha} \mu_{\alpha}} \quad (3.2.)$$

gdje  $I_{\alpha,i}$  predstavlja integralni intenzitet  $i$ -te difrakcijske linije kristalne faze  $\alpha$  u uzorku.  $X_{\alpha}$  je maseni udio te faze u uzorku,  $\rho_{\alpha}$  je gustoća čiste kristalne faze  $\alpha$ , a  $\mu_{\alpha}$  maseni apsorpcijski koeficijent te faze.  $K_{\alpha,i}$  pritom predstavlja konstantu proporcionalnosti koja opisuje svojstva specifične difrakcijske linije, koji se odnose na strukturne parametre kristalne faze  $\alpha$ , instrumentalne parametre difrakcijskog sustava i geometriju, te uvjete u kojima je difrakcijska slika nastala. Izraz (3.2.) nije direktno primjenjiv za kvantitativnu analizu, budući da apsorpcijski koeficijenti  $\mu_{\alpha}$  pojedine faze u uzorku nisu jedinstveni i točno poznati [1046] te također ovise o svojstvima uzorka i nekim parametrima koje opisuje konstanta  $K_{\alpha,i}$ , ali predstavlja osnovu nekoliko kvantitativnih metoda analize difrakcijskih slika složenih uzoraka:

- metoda unutarnjeg standarda [1046–1048],
- metoda dopiranja [1046,1049–1052],
- metoda vanjskog standarda ili Chungova metoda [1053,1054].

*Metoda vanjskog standarda (eng. Reference intensity ratio, RIR)* u suštini je poopćena metoda unutarnjeg standarda, te se oslanja na poznate vrijednosti već izmjerenih kalibracijskih konstanti za svaku kristalnu fazu u odnosu na univerzalni vanjski standard uz maseni omjer 50/50. To rezultira isključivanjem svih masenih apsorpcijskih koeficijenata iz jednadžbi za kvantitativnu analizu (3.2.), što ponovno određivanje difrakcijske slike uz dodatak standarda čini nepotrebnim, već se udjeli pojedine faze određuju direktno iz osnovne difrakcijske slike. Kao univerzalni vanjski difrakcijski standard pritom se koristi korund ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), a kalibracijski faktor određuje se omjerom integralnih intenziteta najintenzivnije difrakcijske linije uzorka, odnosno standarda,  $I/I_c$ . Ova metoda kvantitativne analize difrakcijskih slika predstavlja standard, te sve veće baze kristalografskih podataka sadrže pored difrakcijskih i strukturnih parametara pojedine kristalne faze, također i kalibracijski faktor  $I/I_c$ .

Budući da se kvantitativne analize temelje na usporedbi parova najintenzivnijih difrakcijskih linija pojedine kristalne faze, one ne zahtijevaju poznavanje njihovih struktura. Takav pristup analizi može pokazivati značajna odstupanja, jer sama analiza ne uzima u obzir detalje o morfološkim osobinama, prirodi i veličini čestica. Problem pritom može predstavljati pojava preferencijalne orijentacije kristalita, te preklapanje difrakcijskih linija. Pritom su igličaste i pločaste čestice kristalnih faza podložnije preferencijalnoj orijentaciji i

narušenih odnosa intenziteta difrakcijskih linija u svom difrakcijskom odazivu. Točnije rezultate stoga daju kvantitativne metode analize koje uzimaju u obzir cjelokupni difrakcijski profil pojedine kristalne faze [1055].

*Rietveldova metoda utočnjavanja* [23,1056] za kvantitativnu analizu difrakcijske slike polikristalnog uzorka zahtijeva poznavanje ili pretpostavku strukturnih modela svih kristalnih faza u uzorku za razliku od *metode raščlanjivanja difrakcijske slike (Whole Powder Pattern Decomposition, WPPD)* [1057] gdje je potrebno samo okvirno poznavanje strukture pojedine faze za koju se pretpostavlja isti oblik kutne ovisnost. Postupak utočnjavanja kod Rietveldove metode se provodi tako da se pretpostavljeni strukturni parametri pojedine faze, nizom korekcija uz modeliranje i variranje parametara vezanih uz svojstva samog uzorka, uvjeta snimanja i instrumentalnih postavki, prilagođavaju eksperimentalnoj difrakcijskoj slici, minimizirajući odstupanja. Izraz (3.3.) predstavlja temeljni parametarski model [1056] kojim se nastoji opisati eksperimentalnu difrakcijsku sliku, odnosno svaku njenu točku  $y_{ci}$ .

$$y_{ci} = I_0 \left( \sum_{\varphi} S_{\varphi} \sum_k M_{\varphi,k} L_{\varphi,k} |F_{\varphi,k}|^2 P_{\varphi,k} A_{\varphi,k} G_{\varphi,k} (2\theta_i - 2\theta_{\varphi,k}) + y_{bi} \right) \quad (3.3.)$$

Pri čemu  $I_0$  predstavlja intenzitet upadnog zračenja, dok indeks  $\varphi$  predstavlja kristalnu fazu unutar uzorka koja se modelira, a indeks  $k$  difrakcijsku liniju pojedine kristalne faze. Pritom su pojedini parametrički faktori funkcije  $2\theta$  upadnog kuta. Elementi izraza (3.3.) su:

$S_{\varphi}$  – skalirajući faktor proporcionalan udjelu pojedine faze u uzorku, ne ovisi o  $2\theta$

$M_{\varphi,k}$  – faktor multipliciteta predstavlja broj ekvivalentnih difrakcijskih ravnina unutar klase koje doprinose intenzitetu  $k$ -te difrakcijske linije pri istom Braggovom kutu.

$L_{\varphi,k}$  – Lorentzov polarizacijski faktor

$F_{\varphi,k}$  – Strukturni faktor koji proizlazi iz pretpostavljenog strukturnog modela pojedine kristalne faze te modelira amplitudu raspršenog zračenja i sistematsko gašenje pojedinih difrakcijskih linija zbog destruktivne interferencije

$P_{\varphi,k}$  – Faktor usmjerene orijentacije kristala

$A_{\varphi,k}$  – Apsorpcijski koeficijent

$G_{\varphi,k}(2\theta_i - 2\theta_{\varphi,k})$  – Profilna funkcija pojedine difrakcijske linije

$y_{b,i}$  – Pozadinski doprinos intenzitetu

Efekt usmjerene orijentacije kristala u slučaju monokristalnih pločastih ili igličastih čestica može se modelirati March-Dolase funkcijom [1058,1059] funkcijom, ili u formi sfernih harmonika [1035], zbog čega neke difrakcijske linije imaju veći intenzitet a neke slabiji.

Zbog velikog broja parametara postupak utočnjavanja i prilagođavanja teorijske difrakcijske slike eksperimentalnoj provodi se na računalo, pri čemu postoji nekoliko programskih rješenja [1060–1062]. Utočnjavanje svih parametara istovremeno nije moguće, budući da takav pristup vrlo često vodi ka divergirajućim rezultatima, već se ono provodi u koracima, te je potrebna izvjesna strategija [1063,1064] i iskustvo u kombiniranju parametara u svakom koraku da bi se došlo do prihvatljivog rješenja.

### 3.1.2. *Određivanje veličine kristalita i mikronaprezanja polikristalnih materijala analizom profila difrakcijskih linija*

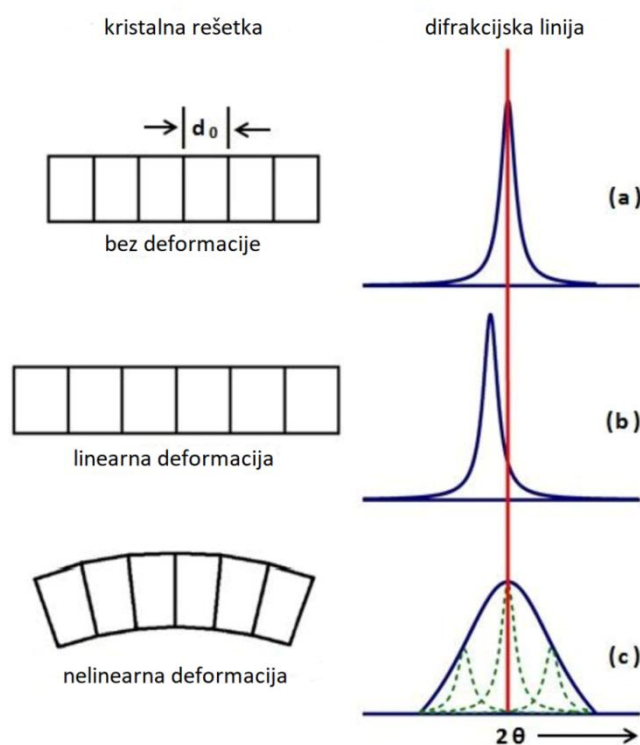
Iz prethodnih razmatranja kvalitativne i kvantitativne analize difrakcijskih slika uzoraka uz Rietveldovo utočnjavanje, moguće je polučiti velik broj informacija o karakteru samog uzorka. Zvonoliki profil difrakcijske linije opisuje se najčešće Voightovom funkcijom (kombinacija Gaussove i Lorentzove funkcije). Gaussova komponenta pritom je posljedica valnih svojstava izvora rendgenskog zračenja, te defekata uslijed prirode kristala samog uzorka, dok je Lorentzova komponenta kao tipični rezonantni oblik – posljedica doprinosa veličine kristalita (koherentnih kristalnih domena). Eksperimentalno snimljen profil difrakcijske linije uzorka predstavlja konvoluciju dviju osnovnih komponenata na koje se može razlučiti: instrumentalni profil i difrakcijski profil samog uzorka. Instrumentalna komponenta posljedica je instrumentalnih doprinosa poput prirodne širine monokromatske valne duljine izvora, odnosno njegovih polikromatskih osobina ( $K_{\alpha 1}$ ,  $K_{\alpha 2}$ ,  $K_{\beta}$ ), fokusiranja, geometrije i detektora, te se određuje snimanjem dobro kristalnog difrakcijskog standarda pri istim uvjetima pri kojima je snimljen i analizirani uzorak materijala. Kao difrakcijski standard koriste se mikrometarski prahovi lantanovog heksaborida, silicija ili korunda točno određene veličine kristala. Ukupno proširenje difrakcijskih linija (3.4.) tretira se kao superpozicija spomenutih doprinosa:  $\beta_u$  – proširenja zbog samog uzorka i  $\beta_{inst}$  – instrumentalnog profila.

$$\beta_{tot} = \beta_u + \beta_{inst} \quad (3.4.)$$

Uzroci proširenja i odstupanja od izračunatog profila pojedine kristalne faze na temelju poznate kristalne strukture mogu bit sljedeći: veličina kristala, defekti usljed mikronapreznja, linijski defekti (vijčana i bridna dislokacija), plošni i volumni defekti, točkasti defekti (Frenkelov, Schottkyjev), granice kristala, intersticijske nečistoće, te razni drugi. Kod praškastih uzoraka, primarni doprinos proširenju difrakcijskih profila zbog veličine kristala  $\beta_D$  se opisuje Scherrerovom [24] relacijom (3.5.).

$$\beta_D = \frac{K\lambda}{D \cos \theta} \quad (3.5.)$$

Pritom su  $\lambda$  - valna duljina rendgenskog zračenja,  $\theta$  – Braggov kut,  $D$  – prosječna veličina kristala, a  $K$  – konstanta proporcionalnosti. Konstanta proporcionalnosti ovisi o geometrijskim osobinama kristala i poprima vrijednosti u rasponu od 0,62 do 2,08. Za sferične kristale s kubičnom simetrijom tipično se uzima vrijednost 0,94 uz  $\beta_D$  kao proširenje difrakcijske linije na polovici visine. Koristi li se integralno proširenje difrakcijske linije u određivanju veličine kristala, uzima se vrijednost 0,89. Vrijednosti konstante proporcionalnosti  $K$  još uvijek su predmet rasprave [1065].



**Slika 3.1.** Utjecaj deformacije na profil i položaj difrakcijske linije [1066]

Određivanje veličine kristala Scherrerovom metodom (3.5.) može imati značajna odstupanja od vrijednosti koje se mogu dobiti drugim metodama, poput elektronske mikroskopije ili metodama raspršenja svjetla, obzirom da drugi spomenuti defekti mogu značajno utjecati na rezultat.

Naprezanje kristalne strukture koje rezultira deformacijom može imati dva različita efekta na difrakcijsku sliku kristalne faze. Ujednačeno naprezanje kristalne strukture rezultira pomakom Braggovog kuta, što se uočava kao odstupanje parametara jedinične ćelije od nominalnih, bez dodatnog proširenja difrakcijskih linija (*slika 3.1.*), dok nejednoliko naprezanje proširuje profile difrakcijskih linija. Proširenje difrakcijskih linija uslijed nejednolikog mikronaprezanja  $\beta_e$  može se opisati izrazom (3.6.).

$$\beta_e = 4\varepsilon \tan \theta \quad (3.6.)$$

Pri čemu je  $\varepsilon$  – deformacija uslijed naprezanja, a  $\theta$  – Braggov kut. Obzirom da veličina kristala (3.5.) i nejednoliko mikronaprezanje (3.6.) pokazuju različitu ovisnost o Braggovom kutu, a time i drukčiji utjecaj na proširenje profila difrakcijske linije, to omogućuje razdvajanje utjecaja ta dva efekta. Ako je profil difrakcijskih linija opisan Lorentzovom funkcijom, ukupno proširenje difrakcijskog profila linije može se promatrati kao superpozicija (3.5. i 3.6.), što predstavlja Williamson-Hallovu [25,1067,1068] metodu analize profila (3.7.).

$$\beta_u = \beta_D + \beta_e = \frac{K\lambda}{D \cos \theta} + 4\varepsilon \tan \theta \quad (3.7.)$$

Linearizacijom izraza (3.7.) te primjenom metode najmanjih kvadrata, moguće je odrediti prosječnu veličinu kristala kao i deformaciju uslijed nelinearnog naprezanja. Mikronaprezanje pritom neće podjednako djelovati na sve kristalne ravnine, odnosno difrakcijske linije, stoga iscrtavanjem Williamson-Hallovog grafa mogu se uočiti tendencije naprezanja kod pojedine klase difrakcijskih linija.

Ukoliko mikronaprezanje značajno dominira u samoj kristalnoj fazi, profil difrakcijskih linija imat će izraženiji oblik Gaussove funkcije. Aproksimacijom profila difrakcijskih linija čistom Gaussovom funkcijom ukupni doprinos proširenju može se promatrati kao (3.8.),

$$\beta_u^2 = \beta_D^2 + \beta_e^2 \quad (3.8.)$$



što se može tretirati kao kvadratni oblik Williamson-Hallove metode analize proširenja difrakcijskih linija. Međutim, kako opisu profila difrakcijske linije više odgovara Voightova funkcija, pri čemu se Lorentzova komponenta može tretirati kao doprinos proširenju uslijed veličine kristala, a Gaussova komponenta isključivo zbog mikronaprezanja, integralno proširenje difrakcijske linije može se opisati izrazom (3.9.).

$$\beta_u^2 = \beta_u \beta_D + \beta_e^2 \quad (3.9.)$$

Uzevši u obzir (3.5.) i (3.6.), dolazimo do izraza (3.10.), koji predstavlja Halder-Wagnerov [26,27] pristup analizi proširenja profila difrakcijskih linija, s nešto nižim procjenama vrijednosti veličine kristala, ali s gornjom procjenom deformacije uslijed naprezanja.

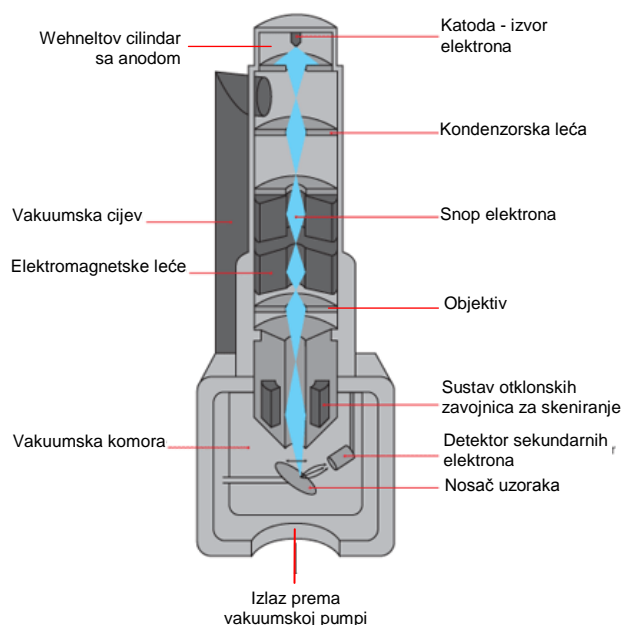
$$\left( \frac{\beta_{tot} \cos \theta}{\sin \theta} \right)^2 = \frac{K\lambda \beta_{tot} \cos \theta}{D \sin^2 \theta} + 16\varepsilon^2 \quad (3.10.)$$

Složenije metode analize proširenja difrakcijskih linija poput Warren-Averbachove [1069,1070] koje analiziraju komponente Fourierove transformacije profila linije omogućuju dodatne informacije o prirodi uzorka, poput raspodjele veličine kristala, te prirode defekata kristalne rešetke.

### 3.2. Pretražna elektronska mikroskopija

Nanočestice metalnih oksida mogu se pojaviti u različitim morfološkim oblicima, veličinama, te mogu imati različite površinske teksture poput poroznosti i površinskih defekata. Da bi se njihove fizičke karakteristike mogle opisati potrebno ih je identificirati optičkim putem. Za praškaste nanomaterijale čije čestice imaju dimenzije reda veličine nekoliko desetaka nanometara ili manje, svjetlosni mikroskopi nisu pogodni za karakterizaciju budući da valna duljina svjetlosti koja se koristi za osvjetljavanje ograničava njihovu razlučivost. Znatno bolja razlučivost u tu svrhu postiže se primjenom elektronskih mikroskopa, koji za osvjetljavanje uzorka umjesto svjetlosti koriste uski snop elektrona.

U odnosu na valnu duljinu svjetlosti koja se u vidljivom području kreće od 400 do 700 nm, valna duljina elektrona prema de Broglievoj [1071] interpretaciji valne dualnosti materije uz ubrzanje razlikom potencijala od 10 kV iznosi svega 0,0122 nm, što elektronskom mikroskopu teorijski daje nesrazmjerno bolju razlučivost u odnosu na njegovog svjetlosnog parnjaka. Razlučivost elektronskog mikroskopa (slika 3.2.) pritom nije određena isključivo valnom duljinom elektrona, već i njegovom konstrukcijom.



**Slika 3.2.** Komponente tipičnog pretražnog elektronskog mikroskopa (SEM)

Ključni element svakog elektronskog mikroskopa koji ima najveći utjecaj na razlučivost jest izvor elektrona, a koji na temelju najčešćih emisijskih procesa [1072] može

biti izveden kao klasični termionski izvor s vrućom katodom, kao hladni izvor zasnovan na emisiji visokim električnim poljem, ili kao Schottkyjev izvor koji kombinira prednosti dva prethodno navedena. Termionski izvori elektrona su stabilni, uz vrlo male fluktuacije struje elektrona, ali su zbog visokih temperatura grijanja katode kratkog radnog vijeka (50-500 radnih sati) uz ograničenu svjetlinu i kontrast slike. Relativno široka disperzija energije elektrona u snopu uslijed visoke temperature katode pritom ograničava razlučivost mikroskopa s izvorom ovog tipa. Kod izvora elektrona s emisijom polja, svjetlina i kontrast slike su značajno bolji zbog jače struje elektrona, dugotrajniji zbog niske radne temperature, ali su istovremeno jako podložni nestabilnosti i fluktuacijama struje elektrona. Za razliku od termionskih izvora, zahtijevaju veću razinu vakuuma u kojem rade, te samo povremeno zagrijavanje katode na visoku temperaturu. Karakterizira ih puno manja disperzija energije elektrona i znatno manji promjer izlaznog snopa, što značajno poboljšava razlučivost elektronskog mikroskopa.

Schottkyjev izvor elektrona koristi grijanu katodu niže temperature, čime je disperzija energije elektrona neznatno veća u odnosu na izvor elektrona s hladnom emisijom polja, dok je gustoća struje koju emitira značajno veća od termionskog izvora, uz vrlo mali promjer izlaznog snopa elektrona. Ukupna struja i stabilnost elektronskog snopa pritom je ekvivalentna termionskom izvoru. Karakteristike ovog izvora omogućuju rad elektronskog mikroskopa u vrlo širokom rasponu parametara od proučavanja morfologije površina vrlo osjetljivih uzoraka, pri visokim povećanjima uz niske emisijske struje i niske potencijale katode, do primjene analitičkih metoda poput elektronske difrakcije i spektroskopije rendgenskog zračenja koje zahtijevaju značajno veće i stabilne struje elektrona.

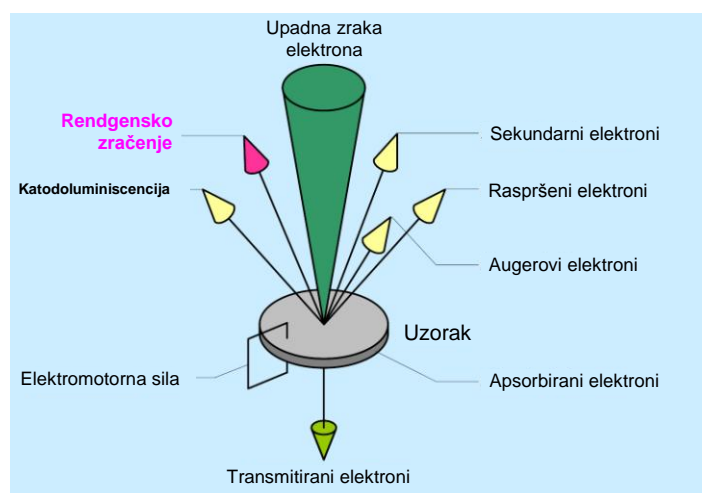
Nakon izlaska iz izvora snop elektrona prolazi kroz optički sustav mikroskopa koji se sastoji od niza elektromagnetskih leća sve dok se ne rasprši na uzorku. Kondenzorske leće imaju ulogu sažimanja, usmjeravanja i definiranja promjera elektronskog snopa. Promjer snopa kojeg stvara optički sustav elektronskog mikroskopa primarni je faktor koji određuje razlučivost pretražnog elektronskog mikroskopa.

Leće elektronskog mikroskopa konstrukcijski su izvedene u obliku magnetskih leća. Optička svojstva pritom se podešavaju promjenom struje kroz elektromagnetsku zavojnicu koja emisijom magnetskog polja formira magnetsku leću. Simetrično rotacijsko magnetsko polje, koje se pritom formira ima fokusirajući efekt na snop elektrona. Magnetske leće kao i kod svjetlosnih instrumenata nisu savršene, te se i kod njih pojavljuju efekti izobličenja koje

je potrebno korigirati na najmanju moguću mjeru. Ti efekti izobličenja u elektronskoj optici [1073] su *sferna i kromatska aberacija, difrakcijska aberacija te astigmatizam*. Korekcije ovih efekata kod elektronskog mikroskopa izvode se promjenom parametara struje višesegmentnih zavojnica koje formiraju magnetske leće, uz promjenu aperturnih otvora po potrebi.

Interakcija elektronskog snopa s molekulama zraka na optičkoj osi elektronskog mikroskopa ima kroz sudarne procese negativan disperzijski utjecaj na njegova svojstva, stoga se cijeli optički sistem od izvora elektrona uključujući i analitičku komoru s uzorcima izolira u visoki ili ultravisoki vakuum.

Sustav pretražnih otklonskih zavojnica povezan s vanjskom jedinicom za upravljanje koji bilježi i definira položaj elektronskog snopa na uzorku u kombinaciji s odazivom uzorka koji se bilježi na detektoru, odgovoran je za konstrukciju mikroskopske slike.



**Slika 3.3.** Efekti interakcije visokoenergijskog snopa elektrona s uzorkom

Uski snop visokoenergijskih elektrona u interakciji s uzorkom izaziva nekoliko fizičkih efekata koji nam omogućuju osim dobivanja slike u elektronskom mikroskopu i dodatne informacije o svojstvima uzorka ako je instrument opremljen odgovarajućim detektorima (*slika 3.3.*).

Pri interakciji s uzorkom, neki od visokoenergijskih elektrona raspršuju se elastičnim sudarnim procesima, što rezultira pojavom *povratno raspršenih elektrona* relativno visoke energije sumjerljive s energijom izvora elektrona. Kut njihovog raspršenja i energija jako ovise o strukturi uzorka i kemijskom sastavu. Intenzitet im raste s atomskim brojem elementa o koji se raspršuju, čime daju povratnu informaciju o položaju težih kemijskih elemenata na

topološkoj slici uzorka, te omogućuju analizu njihove rasprostranjenosti. Obzirom da kut raspršenja također ovisi o strukturi uzorka, koriste se i za lokalno utvrđivanje kristalne strukture, *elektronskom difrakcijom*.

*Sekundarni elektroni* emitirani s površine uzorka do dubine od nekoliko nanometara, čija energija ne prelazi ~50 eV, a koji nastaju neelastičnim sudarnim procesima uz višestruko raspršenje (*slika 3.3.*), se zbog svoje brojnosti koriste kao primarni izvor signala za konstrukciju slike morfoloških i topoloških osobina. S obzirom na površinske karakteristike uzorka, najveća emisija sekundarnih elektrona nastaje kada snop elektrona pada okomito na samu površinu uzorka. Ako elektronski snop padne na površinu pod nekim manjim kutom, dio sekundarnih elektrona bit će apsorbiran površinskim defektima i strukturama uzorka, pa će intenzitet emisije sekundarnih elektrona biti manji. Ovako uvjetovan intenzitet emitiranih sekundarnih elektrona predstavlja osnovu za konstrukciju slike površine uzorka. Detektor sekundarnih elektrona koji se pritom koristi radi na Everhart-Thornleyevom principu [1074].

*Augerovi elektroni* vrlo diskretnog spektra energija emitiraju se iz atoma uzorka u interakciji s elektronskim snopom putem rekombinacijskog procesa. Nastaju tako da visokoenergijski elektron iz elektronskog snopa izvora izbija dubokovezani elektron u atomu, pri čemu neki od elektrona iz viših elektronskih ljusaka popunjava nastalu šupljinu. Ta pojava može biti popraćena emisijom diskretnog rendgenskog zračenja, čime se bavi *spektroskopija karakterističnog rendgenskog zračenja*, međutim ta energija može biti dostatna i za izbijanje drugog (Augerovog) elektrona iz elektronske strukture atoma. Diskretni spektar energija Augerovih elektrona jedinstven je za pojedini kemijski element, te se koristi u analizi karakteristika uzorka *Augerovom elektronskom spektroskopijom* (AES).

### 3.2.1. *Predispozicije i priprema uzoraka za pretražnu elektronsku mikroskopiju*

Elektronska mikroskopija spada u kategoriju neinvazivnih tehnika analize materijala. Kako bi se karakteristike uzorka mogle analizirati elektronskim mikroskopom trebaju udovoljavati određenim uvjetima. Budući da je jedna od posljedica izlaganja uzorka elektronskom zračenju mikroskopa električno nabijanje uzorka poželjno je da uzorak bude vodljiv, kako bi se izbjeglo nakupljanje naboja na njegovoj površini, što remeti samu analizu uzorka. Uzorci se radi osiguranja odvodnje viška naboja fiksiraju na nosače dvostrano

ljepljivom karbonskom trakom, kako bi se ostvario dobar električni kontakt s ostatkom okvira mikroskopa i uzemljenjem. Ukoliko uzorak nije vodljiv, prije same analize pod elektronskim mikroskopom može se podvrgnuti napanavanju nanometarski tankog sloja visokovodljivog metala poput zlata, paladija, kroma, ugljika ili platine, kako bi površina postala vodljiva. Ovaj postupak pripreme uzorka treba pažljivo razmotriti, budući da može otežati analizu površinskih karakteristika uzorka zbog zasjenjenja naparenim slojem, kao što može otežati i analizu karakterističnog rendgenskog zračenja uzorka, zbog spektralnog doprinosa tog sloja.

Pod elektronskim mikroskopom mogu se analizirati samo kruti uzorci koji su postojani i nemaju izražen efekt isplinjavanja u uvjetima visokog vakuuma, što je nužno za neometanu analizu uzorka. Određenim tehnološkim modifikacijama danas je moguće promatrati uzorke i pod atmosferskim uvjetima (eng. *Environmental SEM*), ili se osjetljivi hlapljivi uzorci mogu pripremiti u kriostatskoj ćeliji. Za sam postupak analize kod praškastih uzoraka uzima se samo nekoliko zrnaca praha koji se nanose na dvostrano ljepljivu karbonsku traku na nosač uzoraka koji ulazi u mikroskop.

Analiza samog uzorka pod elektronskim mikroskopom, tj. slike nam prvenstveno otkriva morfološka obilježja i uređenost površinske strukture. U slučaju praškastih uzoraka to se odnosi na oblik i karakter čestica od kojih se sastoji. Čestice pritom mogu imati vrlo uređen i specifičan oblik čije dimenzije mogu biti ujednačene pri čemu se govori o monodisperznom karakteru uzorka, a mogu se sastojati i od neuređenih aglomerata, odnosno agregata. Izmjerene dimenzije individualnih čestica pritom mogu približno odgovarati veličini kristala dobivenom putem rendgenske difrakcije, te se u tom slučaju može govoriti o monokristalnom prahu. No, ukoliko su zamjetno veće govorimo o prahu polikristalnog karaktera.

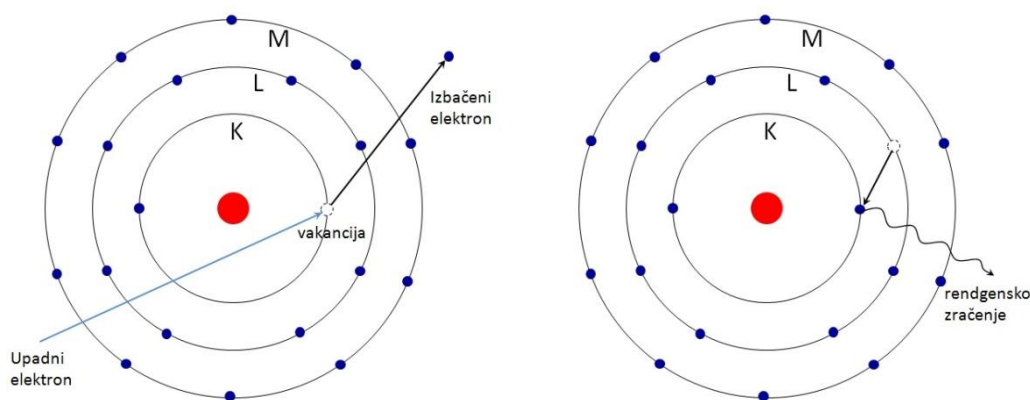
Kvantitativna analiza slike uzorka podrazumijeva određene postupke mjerenja vidljivih morfoloških obilježja za što se koriste specijalizirana softverska rješenja [1075] koja se najčešće nalaze u sklopu mikroskopa. Pritom se može mjeriti veličina čestica, omjeri primarnih osi morfoloških elemenata ili površina, nakon čega se može odrediti određena statistička raspodjela zastupljenosti koja kvantitativno karakterizira uzorak. Kod heterogenih uzoraka kvantitativno se kroz raspodjelu uz razlikovanje pojedinih vrsta može utvrditi zastupljenost i raspodjela pojedine faze unutar uzorka. Međutim, nužan je oprez pri interpretaciji rezultata jer karakter uzorka na njegovom vrlo malom mikroskopskom djelu ne mora se nužno odražavati kao njegovo makroskopsko svojstvo, što je najčešće posljedica nehomogenosti materijala na većoj skali.

### 3.3. Spektroskopija karakterističnog rendgenskog zračenja

#### 3.3.1. Diskretno rendgensko zračenje

Interakcijom elektronske zrake unutar elektronskog mikroskopa s materijalom uzorka može nastati rendgensko zračenje (*slika 3.3.*), kao posljedica visokoenergijskih sudarnih procesa i raspršenja elektrona na uzorku, koje se uz odgovarajući detektor može analizirati. Nastalo rendgensko zračenje može biti *kontinuirano* ili *diskretno*. *Kontinuirano rendgensko zračenje* posljedica je zakočnog zračenja elektrona na atomima odnosno njihovim jezgrama, a nastaje i u neelastičnim sudarnim procesima sa slobodnim elektronima u uzorku, dok *diskretno rendgensko zračenje* nastaje kao posljedica visokoenergijskih prijelaza elektrona u duboko vezanim energijskim stanjima atoma uzorka.

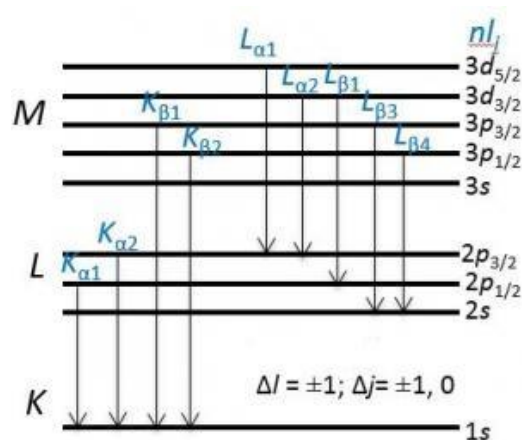
*Diskretnim rendgenskim zračenjem* – njegovim otkrićem i razvojem rendgenske spektroskopije bavili su se Henry Moseley i Charles Glover Barkla [1033]. Moseley je diskretni karakter rendgenskog zračenja povezao s periodnim sustavom elemenata te utvrdio da predstavlja specifičan i jedinstven trag pojedine vrste atoma odnosno kemijskih elemenata.



**Slika 3.4.** Nastanak diskretnog rendgenskog zračenja

Teorijsko pojašnjenje diskretnog rendgenskog spektra može se opisati u okviru Bohrovog modela atoma (*slika 3.4.*). Kad se sudarnim procesom visokoenergijskog elektrona iz elektronskog snopa mikroskopa s atomom uzorka izbije duboko vezani elektron u elektronskoj ljusci bližoj jezgri, nastaje šupljina. Nastala šupljina se popunjava jednim od

elektrona s viših energijskih nivoa u atomu, što je popraćeno emisijom visokoenergijskog fotona čija energija odgovara razlici dvaju energijskih nivoa. Budući da je diskretan spektar rendgenskog zračenja vrlo karakterističan za pojedini kemijski element, ovo se svojstvo koristi u spektroskopiji karakterističnog rendgenskog zračenja za kvalitativnu i kvantitativnu analizu sastava uzorka. Karakteristične linije diskretnog rendgenskog spektra označene su slovima K, L, M, N ovisno o tome u kojoj je elektronskoj ljusci nastala šupljina, a dodatnom oznakom  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  i brojčanom oznakom (Siegbahnova notacija [1076]) – iz koje je više ljuske elektron popunio nastalu šupljinu (slika 3.5.). Svi mogući elektronski prijelazi pritom nisu dopušteni, već podliježu kvantnomehaničkim izbornim pravilima.



Slika 3.5. Nomenklatura oznaka diskretnog rendgenskog zračenja uz izborna pravila

Energijski spektar nastalog diskretnog rendgenskog zračenja opisan je Moseleyevim zakonom [1077,1078] prema Bohrovom modelu atoma (3.11.).

$$E = E_i - E_f = A(Z - b)^2 = \frac{m_e e^4}{8h^2 \varepsilon_0^2} \left( \frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) (Z - b)^2 \quad (3.11.)$$

$$A = \frac{m_e e^4}{8h^2 \varepsilon_0^2} \left( \frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) = Ry \left( \frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right)$$

Pri čemu su  $A$ , i  $b$  parametri koji ovise o spektralnoj liniji odnosno vrsti elektronskog prijelaza,  $n_i$  i  $n_f$  – glavni kvantni brojevi početnog odnosno konačnog stanja pri prijelazu,  $Z$  – atomski broj (nabojni broj jezgre), a  $Ry$  je Rydbergova konstanta ( $Ry \approx 13,605$  eV). Parametar  $A$  definira između koje dvije elektronske ljuske se odvija prijelaz te za  $K_\alpha$  seriju spektralnih linija ima vrijednost  $\frac{3}{4}Ry$ , dok parametar  $b$  definira efektivno zasjenjenje naboja jezgre drugim elektronima u atomu, te za  $K_\alpha$  liniju ima vrijednost 1. Za  $L_\alpha$  liniju parametar



$A = 5/36 Ry$ , dok je  $b = 7,4$ . Moseleyev zakon međutim nemože objasniti vrlo složeni karakter rendgenskog spektra atoma budući da uzima u obzir samo glavni kvantni broj, stoga su nužne korekcije, budući da su L i M linije višestruko rascijepljene. Standardne vrijednosti energija spektralnih linija koje se danas koriste određene su *ab initio* numeričkim izračunima temeljenim na Dirac-Fockovoj teoriji [1079] uz kvanto-elektrodinamičke korekcije [1080–1083].

Intenzitet rendgenskih spektralnih linija  $I$ , ovisi o vjerojatnosti sudarnog procesa kojim se izbija elektron iz dubokovezanog stanja i o vjerojatnosti spomenutog elektronskog prijelaza koji rezultira emisijom rendgenskog zračenja. Vjerojatnost sudarnog procesa funkcija je udarnog presjeka atoma, ekscitacijskog potencijala, te struje elektrona i dana je na temelju Castaingove [1084,1085] empirijske relacije (3.12.).

$$I = C i_b (E_0^{1,68} - E_C^{1,68}) \frac{A}{Z\rho} \quad (3.12.)$$

gdje  $C$  predstavlja konstantu proporcionalnosti,  $A$  i  $Z$ , su maseni te redni broj kemijskog elementa, dok je  $\rho$  gustoća analiziranog uzorka materijala.  $E_0$  predstavlja energiju emitiranih elektrona shodno potencijalu katode, dok je  $E_C$  – energija karakteristične spektralne linije, a  $i_b$  struja elektrona. S obzirom na različitu vjerojatnost sudarnog procesa i elektronskog prijelaza između pojedinih energijskih stanja elektrona u atomu, spektralne linije pojedinog različitog su intenziteta. Ako je potencijal katode dostatan da inicira pojavu  $K_\alpha$  linije, koja je najintenzivnija, u spektru atoma pojavit će se i  $K_\beta$ , te L i M serije linija ukoliko su relevantne elektronske ljuske popunjene. Odnos intenziteta spektralnih linija unutar serija dan je *tablicom 3.1.* [1086].

**Tablica 3.1.** Odnos intenziteta karakterističnih spektralnih linija unutar serija [1086]

Seriya	Odnos intenziteta spektralnih linija unutar serije
K serija	$K_\alpha : K_\beta = 10 : 1$
L serija	$L_\alpha : L_{\beta 1} : L_{\beta 2} : L_\gamma : L_1 : L_\eta = 10 : 7 : 2 : 0,8 : 0,4 : 0,1$
M serija	$M_\alpha : M_\beta : M_\zeta : M_\gamma = 10 : 6 : 0,6 : 0,5$

Obzirom da se radi o visokoenergijskim prijelazima u elektronskom omotaču atoma, između vrlo stabilnih elektronskih stanja, emitirano diskretno rendgensko zračenje ima uske spektralne linije Lorentzovog rezonantnog profila pri čemu su prirodne širine spektralnih linija K serije [1087] lakših kemijskih elemenata od 1 do 20 eV.

Za mjerenje i analizu karakterističnog rendgenskog zračenja unutar pretražnog elektronskog mikroskopa koristi se više vrsta detektorskih sustava ovisno o eksperimentalnom postavu i analitičkoj metodi. Poznate su sljedeće metode:

- *Energijski razlučujuća rendgenska spektroskopija*  
(EDS, eng. *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*)
- *Mikrokalorimetrijska energijski razlučujuća spektroskopija*  
( $\mu$ -cal EDS, eng. *Microcalorimeter Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*)
- *Valno disperzivna rendgenska spektroskopija*  
(WDS, eng. *Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy*)
- *Spektroskopija mekog emisijskog rendgenskog zračenja*  
(SXES, eng. *Soft X-ray Emission Spectroscopy*)
- *Mikro rendgenska fulorescencijska spektroskopija*  
( $\mu$ -XRF, eng. *Micro X-ray Fluorescence*)

*Energijski razlučujuća rendgenska spektroskopija* standardna je metoda mjerenja i analize karakterističnog rendgenskog zračenja koju karakterizira vrlo brza detekcija i analiza rendgenskog zračenja uz relativno nisku energijsku razlučivost. Detektorski sustav je takav da se spektralni odaziv uzorka mjeri istovremeno duž cijelog spektralnog područja, paralelno, pri čemu glavni element detektora koji je izložen upadnom rendgenskom zračenju čini vrlo čisti silicij hlađen na vrlo nisku temperaturu.

Kao standard za određivanje spektralne razlučivosti detektora uzima se manganova  $K_{\alpha}$  linija energije 5,89 keV, pri čemu je izmjerena razlučivost u području između 125 – 150 eV, što znači da se bliske spektralne linije iste serije poput  $K_{\alpha 1}$  i  $K_{\alpha 2}$  ili  $L_{\alpha 1}$  i  $L_{\alpha 2}$  ne mogu razlučiti.

## 3.3.2. Kvantitativna analiza spektra diskretnog rendgenskog zračenja

Kvantitativna analiza EDS spektra temelji se na sličnim principima kao i Chungova metoda kvantitativne analize rendgenskih difraktograma. Za kvantitativnu analizu složenih uzoraka nužno je imati bazu referentnih spektralnih linija kemijskih elemenata s pripadnim koeficijentima njihovih intenziteta, temeljem kojih se određuje sastav. Udio pojedinog kemijskog elementa u uzorku bit će proporcionalan relativnom intenzitetu karakteristične emisijske linije odabrane za analizu, uzevši u obzir o kojoj se seriji radi i specifičnim parametrima te linije.

*EDS spektroskopija* je za razliku od rendgenske difrakcije neosjetljiva na kristalnost uzorka, a kvantitativni rezultati udjela pojedinih kemijskih elemenata u uzorku neovisni su o tome jesu li dio kristalne ili amorfne faze. Pritom se radi o lokalnoj metodi određivanja sastava uzorka koja može dati različite rezultate udjela kemijskih elemenata ovisno o veličini analiziranog područja, odnosno karakterističnoj skali homogenosti uzorka. Energije karakterističnih emisijskih rendgenskih linija prve grupe prijelaznih elemenata uz dodatak ugljikovih, dušikovih i kisikovih linija koje su u EDS spektroskopiji korištene za određivanje množinskih udjela pojedinog kemijskog elementa pri analizi u okviru ove doktorske disertacije dane su u *tablici 3.2.*

**Tablica 3.2.** Karakteristične emisijske rendgenske linije prve grupe prijelaznih elemenata uz dodatak C, N i O, ključnih za kvantitativnu analizu [1088]

Element	$K_{\alpha 1}$	$K_{\alpha 2}$	$K_{\beta 1}$	$L_{\alpha 1}$	$L_{\alpha 2}$	$L_{\beta 1}$
6 C	277					
7 N	392,4					
8 O	524,9					
21 Sc	4090,6	4086,1	4460,5	395,4	395,4	399,6
22 Ti	4510,84	4504,86	4931,81	452,2	452,2	458,4
23 V	4952,20	4944,64	5427,29	511,3	511,3	519,2
24 Cr	5414,72	5405,51	5946,71	572,8	572,8	582,8
25 Mn	5898,75	5887,65	6490,45	637,4	637,4	648,8
26 Fe	6403,84	6390,84	7057,98	705,0	705,0	718,5
27 Co	6930,32	6915,30	7649,43	776,2	776,2	791,4
28 Ni	7478,15	7460,89	8264,66	851,5	851,5	868,8
29 Cu	8047,78	8027,83	8905,29	929,7	929,7	949,8
30 Zn	8638,86	8615,78	9572,00	1011,7	1011,7	1034,7

### 3.4. Mössbauerova spektroskopija

Mössbauerova spektroskopija je eksperimentalna metoda karakterizacije materijala kojom se mogu dobiti vrlo precizne informacije o kemijskim, strukturnim, magnetskim, te vremenski ovisnim svojstvima materijala [1089–1091]. Temelj ove tehnike leži u otkriću efekta emisije i apsorpcije gama zračenja bez uzmaka jezgre, koja se prema znanstveniku koji je taj efekt otkrio naziva Mössbauerov efekt.

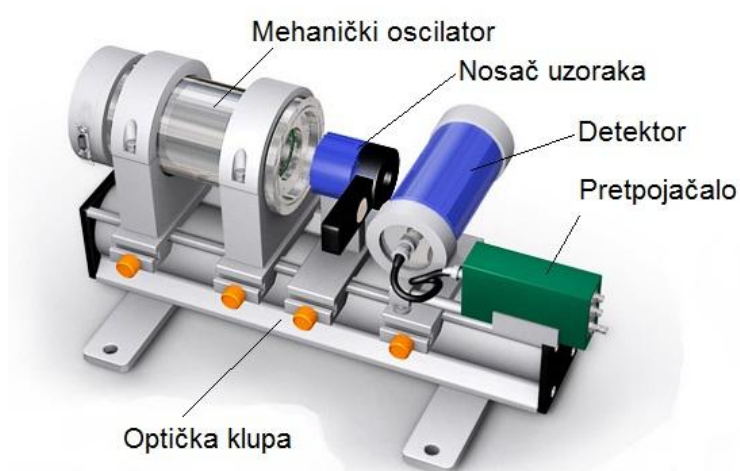
Kao što se elektroni vezani u atomima mogu naći samo u diskretnim energijskim stanjima kao posljedica kvantnog zatočenja u električnom potencijalu jezgre, slično i jezgre atoma posjeduju skup diskretnih energijskih stanja u kojima se mogu naći. Dok je za prijelaz elektrona između dva energijska stanja u atomu potrebna emisija ili apsorpcija fotona relativno niske energije (ovisno o vrsti pobude i o kojim stanjima se radi), prijelaz iz jednog u drugo energijsko stanje kod jezgre atoma rezultira apsorpcijom ili emisijom fotona gama zračenja nekoliko redova veličine veće energije od fotona vidljive svjetlosti. Osim svojstava same jezgre, na spektar diskretnih energijskih stanja utječe također i okolina u kojoj se atom, odnosno atomska jezgra nalazi. To mogu biti električna ili magnetska polja koja mogu promijeniti položaj ili rascijepiti energijske nivoe mogućih stanja atomske jezgre. Navedene promjene u energijskim nivoima mogu pružiti informacije o lokalnoj okolini unutar sistema u kojoj se atomska jezgra nalazi.

Promjene energijskih stanja jezgre uzrokovane hiperfinim interakcijama su iznimno male i odvijaju se na skali reda veličine oko  $10^{-8}$  eV. Kako se rezonantna apsorpcija javlja samo u slučajevima kada se energije prijelaza emitirajuće i apsorbirajuće jezgre vrlo blisko poklapaju, odnosno zbog izuzetno male prirodne širine spektralne linije i njene visoke energije, Mössbauerov efekt je specifičan do na pojedini izotop kemijskog elementa. Stoga je osnovni preduvjet za Mössbauerovu spektroskopiju da izvor gama zračenja sadrži isti izotop kemijskog elementa u pobuđenom stanju jezgre, kao i apsorber kod kojeg se ta jezgra nalazi u nižem (osnovnom) stanju.

Varijacije energije osnovne linije izvora gama zračenja mogu se postići primjenom Dopplerovog efekta. Na isti način kao što se može postići povišenje frekvencije izvora akustičnog tona približavajući ga, ili smanjenje frekvencije udaljavajući ga određenom brzinom od detektora, može se utjecati i na promjenu frekvencije (energije) gama zračenja, približavanjem ili udaljavanjem izvora od uzorka koji to zračenje apsorpira.

Takve oscilacije energije izvorne spektralne linije, postižu se montažom izvora na mehanički oscilator, pri čemu periodičko gibanje mijenja frekvenciju emitiranog  $\gamma$ -zračenja da bi se ostvarila rezonantna apsorpcija. Promjene brzine gibanja izvora od samo nekoliko  $mm/s$  dostatne za promjenu osnovne frekvencije izvora  $\gamma$ -zračenja u praksi se izvode sinusnom ili trokutastom pobudom. Korelirajući brzinu i broj detekcija na detektoru za svaki događaj rezonantne apsorpcije, dobiva se spektar koji se bilježi na višekanalnom analizatoru.

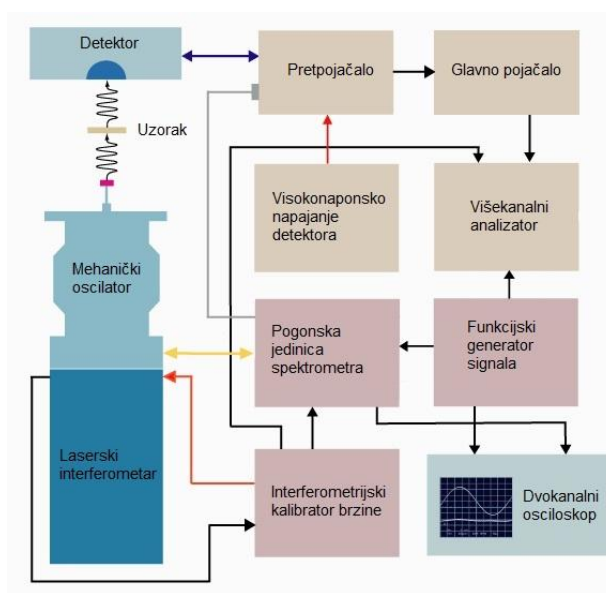
Konstrukcija Mössbauerovog spektrometra koji omogućuje detekciju takvih hiperfinskih interakcija u tipičnoj *Wissel* transmisijskoj konfiguraciji s ključnim elementima prikazana je na slici 3.6.



Slika 3.6. Osnovna shema Mössbauerovog spektrometra [1092]

Diskretni koraci promjene brzine  $\gamma$ -izvora, koji su reda veličine nekoliko desetinki ili stotinki  $mm/s$  u odnosu na brzinu svjetlosti ( $3 \times 10^{11} mm/s$ ) rezultiraju s izuzetno malim promjenama energije gama zračenja koje su dostatne za promatranje hiperfinskih interakcija jezgre atoma s okolinom. Izvor  $\gamma$ -zračenja rezonantne gama spektralne linije montiran je na pomični dio mehaničkog oscilatora iza kojeg slijedi nosač s uzorkom, te detektor zračenja u obliku proporcionalnog ionizacijskog brojača. Frekvencija, oblik i amplituda oscilacijskog signala definirana funkcijskim generatorom ujedno definira širinu spektralnog područja koje se mjeri kao i broj mjernih kanala. Izlaz funkcijskog generatora spojen je s pogonskom jedinicom i višekanalnim analizatorom (slika 3.7.). Pogonska jedinica pretvara signal iz funkcijskog generatora u odgovarajuću pobudu mehaničkog oscilatora, te pritom mjeri brzinu gibanja izvora putem povratnog signala i minimalizira odstupanja u odnosu na pobudni signal. Mjerenje i kalibracija skale brzine gibanja izvora po pojedinom kanalu izvodi se

laserskim interferometrom priključenim na mehanički oscilator (slika 3.7.), a može se izvesti i pomoću referentnog uzorka. Dvokanalnim osciloskopom spojenim na izlaz pogonske jedinice na jednom kanalu, te izlazom iz funkcijskog generatora na drugom kanalu, moguće je promatrati i korigirati pogrešku mjerenja odnosno podesiti parametre pobudnog signala na pogonskoj jedinici i funkcijskom generatoru.



Slika 3.7. Shema elemenata Mössbauerovog spektrometra

Višekanalni analizator koji je spojen s izlazom pojačala, funkcijskog generatora i pogonske jedinice ili kalibracijskog interferometra pritom skuplja podatke i generira rezonantni Mössbauerov spektar. Dobiveni spektar je zrcalno simetričan, s obzirom na dvije poluperiode oscilatornog signala funkcijskog generatora. Preklapanjem dvaju zrcalno simetričnih spektara s obzirom na dvije poluperiode pobudnog signala u kojima se odvija rast, odnosno pad brzine gibanja  $\gamma$ -izvora poboljšava se statistika snimljenog spektra koristeći  $\chi^2$ -testa.

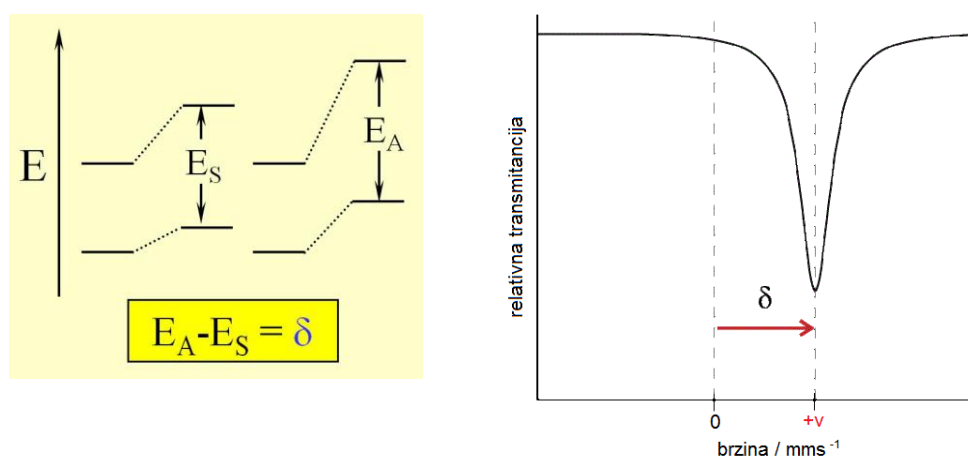
U onim područjima u kojima se modulirana energija gama zračenja poklapa precizno s energijom nuklearnog prijelaza jezgre apsorbera iz nižeg u više stanje, uočava se pojava rezonantne apsorpcije s oštrom spektralnom linijom (apsorpcijski maksimum). Efekt apsorpcije uočava se i mjeri na osnovi  $\gamma$ -zračenja koje je prošlo kroz uzorak, stoga uzorak mora biti dovoljno tanak da bi dio  $\gamma$ -zračenja potreban za mjerenje mogao proći kroz njega. Priprema uzoraka za mjerenje zahtjeva posebna pozornost, pri čemu praškasti uzorci trebaju biti dobro homogenizirani te jednoliko dispergirani po površini nosača, da ne bi bili suviše

tanki ili suviše debeli. Preporučena količina praškastog uzorka za pripremu jest oko  $15 \text{ mg/cm}^2$  u slučaju  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauerove spektroskopije kod uzorka s visokim udjelom željeza.

Spektralna slika s jednom ili spletom više rezonantnih spektralnih linija posljedica je određenih interakcija jezgre apsorbera s okolinom (hiperfine interakcije). Utjecaj okoline u različitim kemijskim uvjetima na karakteristike hiperfinskih interakcija jezgre predstavlja mjerljiv efekt. Energijski nivoi apsorberajuće jezgre koji se manifestiraju kao spektralna slika posljedica su tri osnovna oblika hiperfinskih interakcija koje se korištenjem Mössbauerove spektroskopije mogu promatrati: *izomerni pomak*, *nuklearni zeemanov efekt* (magnetsko razdvajanje energijskih nivoa) i *električno kvadrupolno razdvajanje* energijskih nivoa..

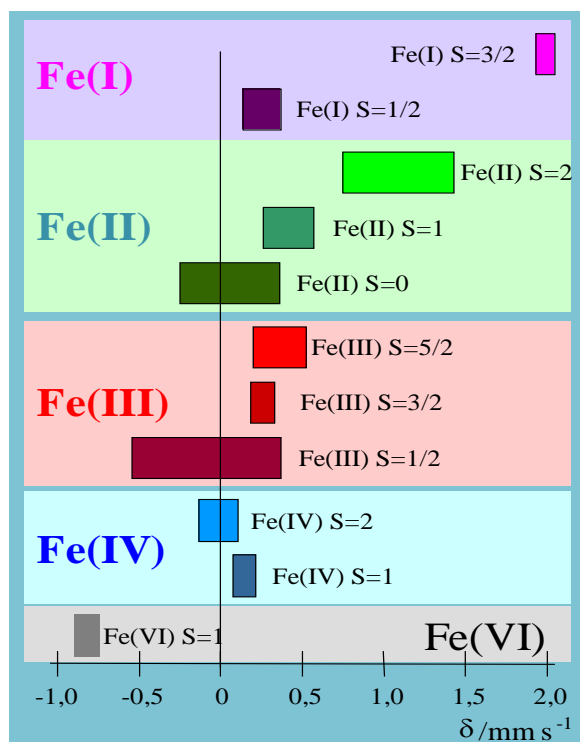
### 3.4.1. Izomerni pomak

Pojava izomernog pomaka  $\delta$ , nastaje zbog činjenice da volumen jezgre atoma nije zanemariv, te elektronski omotač koji okružuje jezgru ulazi u određene interakcije s njom (primarno s elektronima u  $1s$  ljusci). Monopolna električna interakcija (Coulombova interakcija) jezgre s raspodjelom gustoće naboja elektronskog oblaka u području volumena jezgre kod izvora, odnosno apsorbera u različitom omjeru utječe na položaje energijskih nivoa kod osnovnog i pobuđenih stanja u kojima se jezgra može nalaziti. Izomerni pomak  $\delta E$  predstavlja razliku u energijama između osnovnog i pobuđenog stanja referentnog apsorbera u odnosu na uzorak.



**Slika 3.8.** Mehanizam nastanka izomernog pomaka s pripadnim Mössbauerovim spektrom [858].

Polumjeri jezgre u osnovnom ( $R_g$ ) i pobuđenom stanju ( $R_e$ ) nisu jednaki, međutim ne ovise o okolini u kojoj se nalaze. U slučaju željeza  $^{57}\text{Fe}$ , polumjer jezgre u pobuđenom stanju manji je od polumjera jezgre u osnovnom stanju i daje negativni doprinos izomernom pomaku. *slika 3.9.* ilustrira karakteristična područja vrijednosti izomernog pomaka iona željeza  $^{57}\text{Fe}$  za razna spinska i oksidacijska stanja, te predstavlja temelj za analizu karakteristika mjenenog uzorka.



**Slika 3.9.** Izomerni pomaci za razna oksidacijska i spinska stanja željeza [858].

### 3.4.2. Električna kvadrupolna interakcija

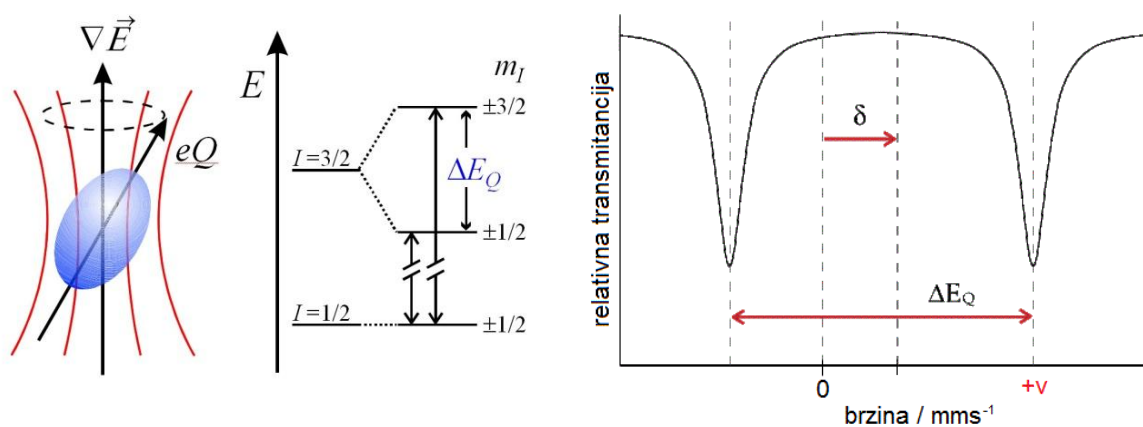
Električna kvadrupolna interakcija jezgre s električnim poljem okoline nastaje kao posljedica ne-homogene raspodjele naboja elektronskog oblaka na položaju jezgre. Pritom jezgra uz spinski kvantni broj  $I > \frac{1}{2}$  ima nuklearni električni kvadrupolni moment  $eQ$ . U prisutnosti nehomogenog električnog polja kao posljedice ne-simetrične raspodjele elektronskog naboja ili primjerice liganada oko atoma, električni kvadrupolni moment jezgre  $eQ$  ulazi u interakciju s *gradijentom električnog polja (EFG)*, pri čemu energijske razine nuklearnih stanja jezgre postaju degenerirane. *Gradijent električnog polja*, pritom je veličina



koja opisuje kako prostorna raspodjela naboja generira nehomogeno električno polje u kojem se jezgra atoma nalazi.

Važno je istaknuti da se uz kvadrupolno razdvajanje pri Mössbauerovoj spektroskopiji umjesto divergencije veže „*gradijent električnog polja*“. Za razliku od potencijala koji je skalarna veličina (skalarno polje), na koje se može primijeniti operacija gradijenta jer mu je u svakoj točki prostora definirana samo vrijednost, električno polje je vektorska veličina, koja osim vrijednosti u svakoj točki prostora ima i određen smjer. Međutim, zbog složenosti električnog potencijala preko kojeg se određuje električno polje u ovom slučaju, koristi se operacija gradijenta nad vektorskim poljem, koje kao rezultat nije skalarna funkcija položaja u prostoru (primjerice raspodjela gustoće naboja, prema 1. Maxwelllovoj jedandžbi klasične elektrodinamike), već Jacobijeva matrica – tenzor drugog reda (9-komponenta veličina) koja indicira kako se električno polje može mijenjati i u kojem smjeru u prostoru. Određuje se primjenom operacije gradijenta nad sve 3 komponente električnog polja zasebno.

U slučaju izotopa kod kojeg pobuđeno stanje jezgre ima spinski kvantni broj  $I = 3/2$  poput  $^{57}\text{Fe}$  ili  $^{119}\text{Sn}$ , pobuđeno stanje jezgre bit će dvostruko degenerirano s magnetskim spinskim kvantnim brojevima  $m_I = \pm 3/2$ . U izmjenama s osnovnim stanjem jezgre koje ima spinski broj  $I = 1/2$  manifestirat će se kao dvolinijski Mössbauerov spektar *dubleta* (slika 3.10.). Pritom osnovno stanje nema kvadrupolni električni moment, iako je također dvostruko degenerirano, s magnetskim spinskim kvantnim brojevima  $m_I = \pm 1/2$ . Daljnja degeneracija osnovnog stanja, kao i dva podnivoa pobuđenog stanja mogu se detektirati tek kroz magnetsku dipolnu interakciju jezgre s okolinom (*nuklearni Zeemanov efekt*).



**Slika 3.10.** Električna kvadrupolna interakcija ne-sferične jezgre s nehomogenim električnim poljem uz pripadni Mössbauerov spektar [858].

Električna kvadrupolna interakcija može se vizualizirati kao precesija vektora električnog kvadrupolnog momenta jezgre oko glavne osi u prostoru u kojem djeluje nehomogeno električno polje s opisanim gradijentom (*slika 3.10.*).

Za opisani slučaj kvadrupolne interakcije izotopa između osnovnog i prvog pobuđenog stanja, koristeći relaciju (3.70.) može se odrediti energija razdvajanja između dva podstanja pobuđenog stanja s nuklearnim spinskim brojem  $I = 3/2$ . Ova energija razdvajanja  $\Delta E_Q$ , koja se može izmjeriti iz Mössbauerovog spektra kao razlika između linija dubleta, dana je izrazom (3.13.).

$$\Delta E_Q = E_Q(3/2, \pm 3/2) - E_Q(3/2, \pm 1/2) = eQ \frac{V_{zz}}{2} \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}} \quad (3.13.)$$

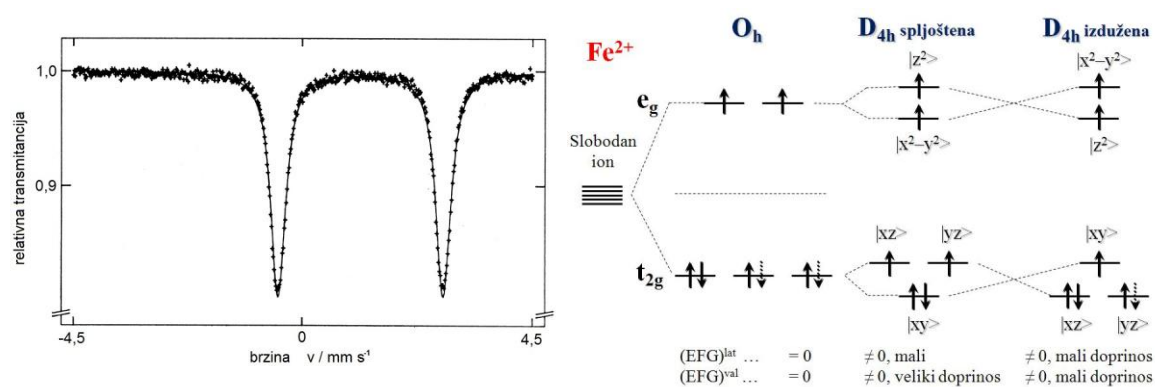
Za slučaj simetričnog električnog polja s obzirom na os  $z$ , gdje je parametar asimetrije  $\eta = 0$ , energija razdvajanja  $\Delta E_Q$  dana je jednostavnim izrazom (3.14.).

$$\Delta E_Q = eQ \frac{V_{zz}}{2} \quad (3.14.)$$

Obzirom da je električni kvadrupolni moment jezgre veličina koja je ovisna samo o nuklearnom spinskom stanju jezgre i njenim geometrijskim svojstvima, električna kvadrupolna interakcija prvenstveno će biti određena faktorima koji se odnose na okolno električno polje. Na koji način spinsko stanje i koordinacija Mössbauerovog atoma utječe na Mössbauerov spektar kroz efekt kvadrupolnog razdvajanja, može se pokazati na primjeru kationa  $\text{Fe}^{2+}$ .

Primjerice, Mössbauerov spektar  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  u kojem se željezo nalazi u oksidacijskom stanju  $\text{Fe}^{2+}$ , pokazuje izrazito kvadrupolno razdvajanje [1093,1094]. U normalnim uvjetima visokospinski kompleks  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  nalazi se u oktaedarskoj koordinaciji uz spinsko stanje iona željeza  $S = 2$ , pri čemu se zbog simetričnog razmještaja liganada vode ( $\text{H}_2\text{O}$ ) u danoj koordinaciji ne očekuje kvadrupolno razdvajanje, budući da je i doprinos valentnih elektrona i liganada tenzoru gradijenta električnog polja jednak nuli. Dodatkom sulfatnog liganada oktaedarska koordinacija se blago narušava te deformira duž glavne osi sustava u stisnuti ili izduženi oktaedar (ovisno o izomeru), narušavajući orbitale valentnih elektrona (*Jahn-Tellerova deformacija*). Simetrija se iz oktaedarske ( $O_h$ ) spušta u tetraedarsku ( $D_{4h}$ ) zbog čega nastaje jaki doprinos valentnih elektrona i u Mössbauerovom

spekttru se uočava spektralni dublet kao posljedica jake električne kvadrupolne interakcije. Od dvije moguće koordinacijske konfiguracije kao posljedica *Jahn-Tellerove deformacije*, preferira se spljoštena oktaedarska konfiguracija koja je energijski povoljnija i u kojoj kvadrupolno razdvajanje dolazi jako do izražaja. Kada bi sve d-orbitale bile singletno popunjene kao u slučaju  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  kompleksa s 5 elektrona u valentnoj ljusci, doprinos valentnih elektrona gradijentu električnog polja bio bi nula, međutim u ovom slučaju dodatni 6-ti elektron u  $|xy\rangle$  orbitali predstavlja višak naboja u xy ravnini u odnosu na z-os zbog čega nastaje nehomogeno električno polje koje uzrokuje električnu kvadrupolnu interakciju s jakim kvadrupolnim razdvajanjem od  $\sim 3 \text{ mms}^{-1}$  (slika 3.11.).

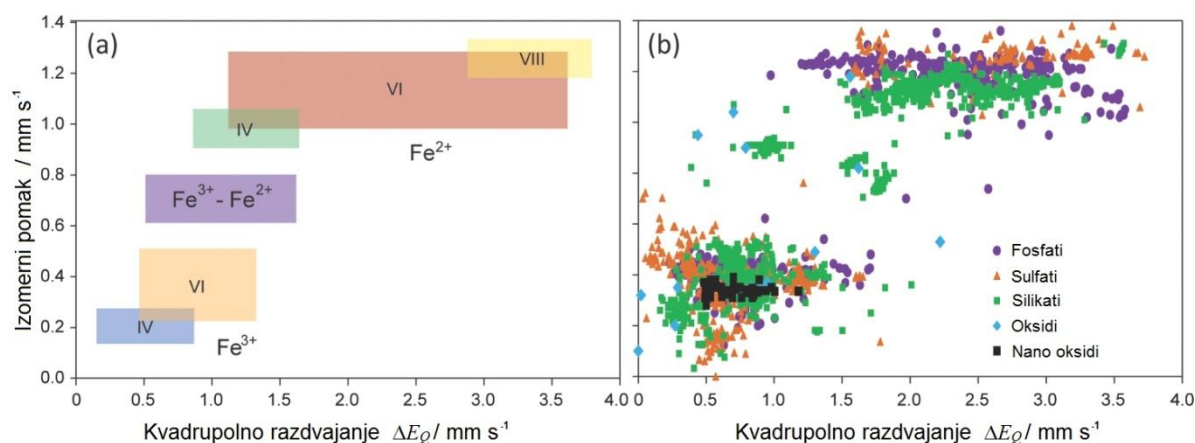


**Slika 3.11.** Mössbauerov spektar kvadrupolnog razdvajanja u  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [1093,1094] i shematski prikaz  $\text{Fe}^{2+}$  konfiguracije valentne ljuske u teoriji kristalnog polja.

Kod niskospinskih ( $S = 0$ ) kompleksa željeza  $\text{Fe}^{2+}$  oktaedarske koordinacije, električna kvadrupolna interakcija prvenstveno će biti određena ligandima koji okružuju Mössbauerov atom. Kalijev hekscijanoferat(II) ima 6 identičnih liganada postavljenih u oktaedarskom razmještaju oko atoma željeza zbog čega nema doprinosa strukture gradijentu električnog polja. Valentni elektroni su svi sparni u  $t_{2g}$  zbog čega čine potpuno simetričnu raspodjelu naboja pa je njihov doprinos gradijentu električnog polja također nula zbog čega Mössbauerov spektar ne pokazuje kvadrupolno razdvajanje.

Električna kvadrupolna interakcija dakle može dati informacije o oksidacijskom stanju, kao i koordinacijskom, te spinskom stanju Mössbauerovog atoma. Izomerni pomak  $\delta$  u takvim spektrima određuje se kao pomak središta kvadrupolog dubleta u odnosu na kalibriranu skalu brzina mehaničkog oscilatora – referentnim uzorkom, koji je najčešće  $\alpha\text{-Fe}$ .

Odnos energije kvadrupolnog razdvajanja  $\Delta E_Q$  i izomernog pomaka  $\delta$  za minerale koji sadrže željezo u različitim koordinacijskim položajima [1095] prikazan je na slici 3.12. Relativna dobra korelacija za različite koordinacije željezovog izotopa i oksidacijska stanja (+2, +3) pritom već može biti indikativna za vrstu spoja/kompleksa o kojem se radi.



**Slika 3.12.** Odnos kvadrupolnog razdvajanja  $\Delta E_Q$  i izomernog pomaka  $\delta$  pri raznim koordinacijama u mineralima koji sadrže željezo [1095]

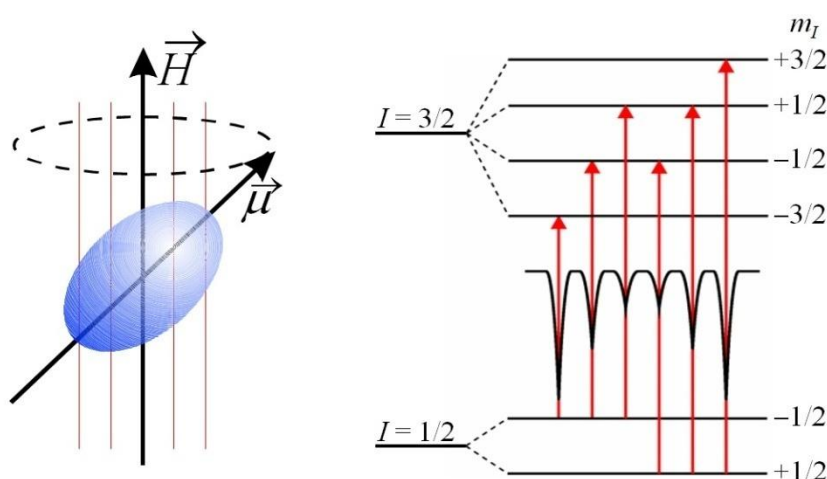
### 3.4.3. Magnetska dipolna interakcija

U prisutnosti magnetskog polja, jezgra atoma posredstvom nuklearnog magnetskog dipolnog momenta ulazi u dipolnu interakciju s magnetskim poljem. Uvjet za pojavu magnetske dipolne interakcije (*nuklearni Zeemanov efekt*) jest da kvantna stanja jezgre uključena u interakciju posjeduju magnetski dipolni moment i da vanjsko magnetsko polje bude prisutno na položaju jezgre atoma. Jezgre sa spinskim kvantnim brojem  $I > 0$  posjeduju magnetski dipolni moment  $\mu$ , kao primjerice jezgra izotopa željeza <sup>57</sup>Fe koja magnetski dipolni moment ima u osnovnom stanju ( $I = 1/2$ ), kao i u prvom pobuđenom stanju ( $I = 3/2$ ).

Magnetska dipolna interakcija može se zamisliti kao precesija vektora magnetskog dipolnog momenta oko glavne osi magnetskog polja (*slika 3.13.*) što dovodi do razdvajanja stanja jezgre  $|I, m_I\rangle$  na  $(2I + 1)$  podstanja opisanih magnetskim spinskim kvantnim brojem  $m_I$ . Podstanja nastala razdvajanjem spinskih stanja jezgre nisu više degenerirana kao kod kvadrupolnog razdvajanja. Osnovo stanje željeza <sup>57</sup>Fe sa spinskim stanjem  $I = 1/2$  će biti razdvojeno na 2 podstanja, dok će prvo pobuđeno stanje ( $I = 3/2$ ) biti razdvojeno na 4 podstanja. Mogući prijelazi između stanja definirani su izbornim pravilima (3.15.).

$$\Delta I = \pm 1 \quad \text{i} \quad \Delta m_I = 0, \pm 1 \quad (3.15.)$$

Obzirom na kvatnomehanička izborna pravila, između pobuđenog stanja sa spinskim kvantnim brojem jezgre  $I = 3/2$  i osnovnog stanja s  $I = 1/2$ , postoji samo 6 mogućih prijelaza, koja rezultiraju karakterističnom spektralnom kompozicijom *seksketa* u Mössbauerovom spektru (slika 3.13.). Razmak između spektralnih linija (bez kvadrupolne električne interakcije) je ekvidistantan i definiran efektivnom vrijednošću magnetske indukcije  $B_{eff}$ .



**Slika 3.13.** Magnetska dipolna interakcija i karakteristični Mössbauerov spektrar [858].

Dok je položaj spektralnih linija u Mössbauerovom spektru vezan uz razdvajanje energijskih nivoa, relativni intenzitet spektralnih linija određen je relevantnim Clebsh-Gordanovim koeficijentima [858] i za slučaj izotropne raspodjele hiperfinog magnetskog polja poprima prepoznatljiv odnos 3:2:1:1:2:3. Međutim, kada hiperfino magnetsko polje nije sasvim izotropno, već raspodjela polja ima određenu sumarnu orijentaciju u prostoru, te je vezano uz kut  $\theta$  između Mössbauerovog  $\gamma$ -zračenja i nuklearnog spinskog momenta, taj omjer nije stalan. U tom slučaju omjer intenziteta vanjskih srednjih i unutarnjih spektralnih linija seksketa definiran je izrazom (3.16.), pod pretpostavkom da je magnetska anizotropna interakcija dominantna.

$$3 : \frac{4 \sin^2 \theta}{1 + \cos^2 \theta} : 1 : 1 : \frac{4 \sin^2 \theta}{1 + \cos^2 \theta} : 3 \quad (3.16.)$$

#### 3.4.4. Primjena $^{57}\text{Fe}$ Mössbauerove spektroskopije u analizi metalnih oksida

Tri opisane vrste interakcija: *izomerni pomak*, *kvadrupolno razdvajanje* i *Zeemanovo magnetsko razdvajanje (hiperfino magnetsko polje)*, u kombinaciji ili pojedinačno su primarne karakteristike Mössbauerovih spektara. Na temelju tih karakteristika osim što se jednoznačno može identificirati oksidacijsko i spinsko stanje Mössbauerovog izotopa u kemijskom spoju, može se odrediti i o kojem oksidu se radi, te napraviti kvantitativna analiza sastava heterogenih smjesa s obzirom na oksidne faze koje sadrže Mössbauerov izotop.

Važan faktor zbog specifičnosti Mössbauerove spektroskopije jest prirodna zastupljenost Mössbauerovog izotopa u uzorcima koji se analiziraju. Ako pojedine faze u heterogenoj smjesi uzorka nemaju podjednaku prirodnu zastupljenost karakterističnog izotopa, zbog različitog izvora ili načina dobivanja faze u smjesi, rezultati kvantitativne analize neće biti reprezentativni. Nekih izotopa u prirodnim materijalima nema zbog nestabilnosti i podložnosti brzom radioaktivnom raspadu, pa se za potrebe Mössbauerove spektroskopije kod primjene specifičnog izotopa provodi umjetno obogaćivanje materijala.

Za spojeve metala za koje nema pogodnih Mössbauerovih aktivnih izotopa također postoji mogućnost analize Mössbauerovom spektroskopijom pod uvjetom da se provede adekvatna kationska zamjena metalnih centara s Mössbauerovim izotopima. Izotop željeza  $^{57}\text{Fe}$  najzastupljeniji je kod primjene Mössbauerove spektroskopije zbog svojih pogodnih karakteristika (poluvremena raspada i Lamb-Mössbauerovog faktora).

Pregled Mössbauerovih parametara željezovih oksida i hidroksida koji mogu poslužiti kao temelj spektroskopske identifikacije dan je u *tablici 3.3*. Pojedini spojevi i oksidi pritom imaju istaknuto više parametara pri istoj temperaturi, što odgovara različitim ne-ekvivalentnim koordinacijskim položajima u kristalnoj strukturi u kojima se izotop željeza nalazi, ali i oksidacijskom stanju. Primjerice u magnetitu ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) željezovi kationi koje se nalazi u tetraedarskim položajima ima sasvim drukčiji set parametara od onih u oktaedarskim položajima, pri čemu na sam spektar ima utjecaj i oksidacijsko stanje željeza, pa Mössbauerov spektar u tom slučaju karakterizira superpozicija dviju odgovarajućih spektralnih komponenata.

Tablica 3.3. Mössbauerovi parametri oksida i hidroksida željeza

Željezov oksid	Položaj željeza	Temperatura mjerjenja $T / K$	$\delta / \text{mm s}^{-1}$	$E_Q / \text{mm s}^{-1}$	$B_{\text{hf}} / T$	
$\alpha$ -FeOOH	-	10	0,48	- 0,24	50,6	
		79	0,48	- 0,28	50,1	
		sobna	0,37	- 0,26	38,0	
		298	0,37	- 0,28	38,1	
		374	0,32	- 0,24	24,2	
$\beta$ -FeOOH	-	80	0,47	0,11	47,6	
		sobna	0,38	0,55	-	
			0,37	0,95	-	
$\delta$ -FeOOH	-	4,2	0,45	0,12	52,5	
		300	0,35	0,60	-	
$\gamma$ -FeOOH	-	4,2	0,47	0,02	45,8	
		sobna	0,37	0,53	-	
Fe(OH) <sub>2</sub>	-	95	1,36	3,13	-	
Fe(OH) <sub>3</sub>	-	300	0,37	0,51	-	
			0,37	0,85	-	
Fe(OH) <sub>3</sub> ·nH <sub>2</sub> O	-	300	0,37	0,64	-	
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sup>3+</sup> (tetr.)	FeO	295	0,93	0,80	-
		sobna	0,26	≤  0,02	49,2	
		77	0,44	0,00	51,4	
		4,2	0,042	- 0,06	51,6	
		sobna	0,67	≤  0,02	46,1	
		Fe <sup>2+/3+</sup> (okt.)	77	0,94	0,76	49,9
		4,2	0,99	- 0,89	51,0	
Fe <sub>3-x</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sup>3+</sup> (tetr.)	300	0,39	0,11	50,3	
		Fe <sup>2+/3+</sup> (okt.)	300	0,78	0,28	46,5
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	sobna	0,37	- 0,20	51,8	
		83	-	- 0,06	54,2	
		4,2	0,49	0,41	54,2	
$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	295	0,32	0,02	45-52	
		4,2	0,40	-	50,2	
		4,2	0,48	-	51,7	

### 3.5. Infracrvena spektroskopija

Infracrvena spektroskopija je neinvazivna tehnika karakterizacije materijala pri čemu se uzorak izlaže vrlo širokom spektru infracrvenog zračenja. U odnosu na vidljivi dio elektromagnetskog spektra infracrveno spektralno područje [1096] proteže se odmah u nastavku, valnih duljina od 0,78  $\mu\text{m}$  pa sve do 1000  $\mu\text{m}$  i dijeli se u tri manja područja:

- **Blisko infracrveno područje** (eng. *NIR – Near Infrared*) s rasponom valnih duljina od 0,78  $\mu\text{m}$  do 2,5  $\mu\text{m}$  (13000 – 4000  $\text{cm}^{-1}$ ).
- **Srednje infracrveno područje** (eng. *MIR – Mid Infrared*) s rasponom valnih duljina od 2,5  $\mu\text{m}$  do 50  $\mu\text{m}$  (4000 – 200  $\text{cm}^{-1}$ ).
- **Daleko infracrveno područje** (eng. *FIR – Far Infrared*) s rasponom valnih duljina od 50  $\mu\text{m}$  do 1000  $\mu\text{m}$  (200 – 10  $\text{cm}^{-1}$ ).

U infracrvenoj i Ramanovoj spektroskopiji uobičajeno je da se spektroskopski podaci prikazuju u frekvencijskom zapisu, u obliku valnih brojeva  $\tilde{\nu}$ , u jedinicama obrnutih centimetara ( $\text{cm}^{-1}$ ) (3.17.).

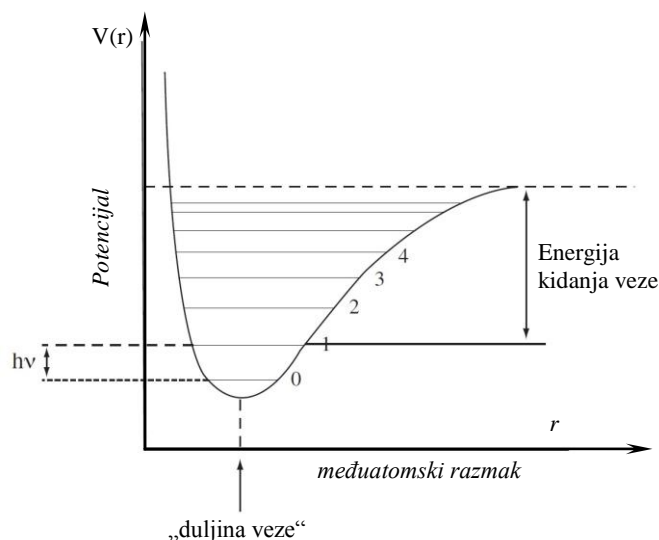
$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (3.17.)$$

Pobuđenje zračenjem iz infracrvenog dijela spektra može rezultirati promjenom vibracijskih stanja međuatomskih veza, ali i rotacijskih stanja molekula, ako se radi o fluidima. Vibracijska stanja međuatomskih veza, odnosno rotacijska stanja molekula su kvantizirana, te su prijelazi iz nižeg u više stanje popraćeni apsorpcijom infracrvenog zračenja točno određene energije, odnosno emisijom u slučaju prijelaza iz višeg u niže stanje.

Kemijska veza između dva atoma nije kruta već dinamička i može se u gruboj aproksimaciji modelirati kao harmonički oscilator. Realniji opis kemijske veze može se dobiti primjenom modela anharmoničkog oscilatora (*slika 3.14.*). Energijska stanja u takvom modelu nisu ekvidistantna, pa se umjesto jedinstvene spektralne linije u spektrima pojavljuje njihov splet koji nosi naziv spektralne vrpce.

Dva su osnovna vibracijska moda u koje se neka kemijska veza može pobuditi (istezanje i savijanje), a time i registrirati u infracrvenom spektru. Istezanje ili savijanje molekule podrazumijevaju se kao jedan od stupnjeva slobode gibanja molekule.





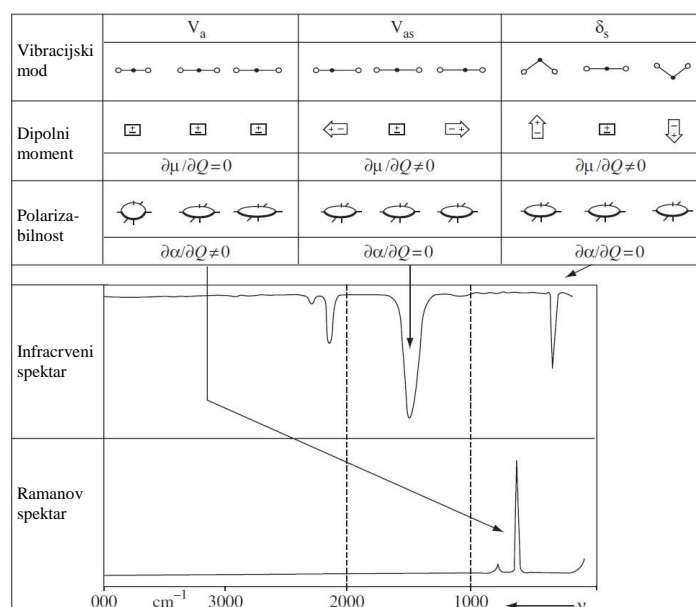
**Slika 3.14.** Anharmonični model energijskog spektra kemijske veze

Općenito, molekula koja se sastoji od  $n$  atoma imat će  $3n$  stupnjeva slobode gibanja, pritom 3 stupnja slobode otpadaju na rotacijska gibanja molekule, dok 3 stupnja slobode otpadaju na translacijska gibanja molekule, dok su preostali stupnjevi slobode – vibracijska titranja molekule. Linearne molekule – molekule koje imaju simetričnu strukturu po jednoj od osi rotacije, imaju općenito  $3n-5$  vibracijskih stupnjeva slobode gibanja, dok preostale, nelinearne molekule imaju  $3n-6$  vibracijskih stupnjeva slobode gibanja, što predstavlja bazu temeljnih vibracijskih pobuđenja molekule. Osnovni vibracijski modovi titranja molekule (savijanje i istezanje) mogu se kombinirati u složenije modove da bi tvorili druge vibracijske stupnjeve slobode gibanja. Svaki takav vibracijski mod kojeg karakterizira energija veze definirana sastavnim atomima, te mod titranja u kombinaciji s drugim modovima, će se u spektralnoj slici kao stupanj slobode gibanja pojaviti s karakterističnom spektralnom vrpcom, različitom od drugih modova.

Rotacijski stupnjevi slobode gibanja koji su svojstveni fluidima leže u dalekom infracrvenom području, a njihovi karakteristični vrpčasti spektri kombiniraju se s vibracijskim prijelazima tvoreći *vibronske prijelaze* s finom podstrukturom.

Svi prijelazi vibracijskih modova u viša pobuđena stanja u infracrvenom području ne mogu se detektirati apsorpcijskom infracrvenom spektroskopijom. Osnovni preduvjet aktivnosti vibracijskog moda u infracrvenoj spektroskopiji jest promjena električnog dipolnog momenta molekule [1097] uslijed apsorpcije elektromagnetskog zračenja određene energije u

promatranom spektralnom području. Intenzitet apsorpcijske vrpce u infracrvenoj spektroskopiji ovisi o kvadratu promjene električnog dipolnog momenta, dok je širina spektralne vrpce definirana termičkim pobuđenjem i doprinosima rotacijskih prijelaza ukoliko se radi o fluidima.



**Slika 3.15.** Razlike između Ramanovog i infracrvenog spektra ugljikovog disulfida ( $\text{CS}_2$ ) [1098]

Kod nekih vibracijskih prijelaza uzrokovanih apsorpcijom elektromagnetskog zračenja, poput simetričnih istežanja i savijanja, ili zbog simetričnosti molekule ( $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ), ne dolazi do promjene električnog dipolnog momenta, pa se takvi vibracijski modovi ne mogu registrirati infracrvenom apsorpcijskom spektroskopijom. Iako takvi prijelazi nisu popraćeni promjenom dipolnog momenta, promjena polarizabilnosti molekule čini ih Raman aktivnima, pa se mogu detektirati Ramanovom spektroskopijom (slika 3.15.). Općenito vibracijski modovi mogu biti Raman-aktivni, infracrveno-aktivni ili aktivni u oba slučaja, zbog čega su Ramanova i infracrvena spektroskopija komplementarne tehnike koje se međusobno nadopunjuju.

Interakcija elektromagnetskog zračenja s krutim polikristalnim uzorcima manifestira se s više različitih efekata. Vibracijska stanja kristalne rešetke su kvantizirana i ovise o strukturnim svojstvima materijala. U dielektričnom polarnom mediju, elektromagnetsko zračenje reagira sa slobodnim nosiocima naboja, te optičkim fononskim pobuđenjima. Pri čemu odaziv materijala ovisi o kompleksnoj dielektričnoj funkciji materijala koja ima nekoliko različitih doprinosa [1099–1101].

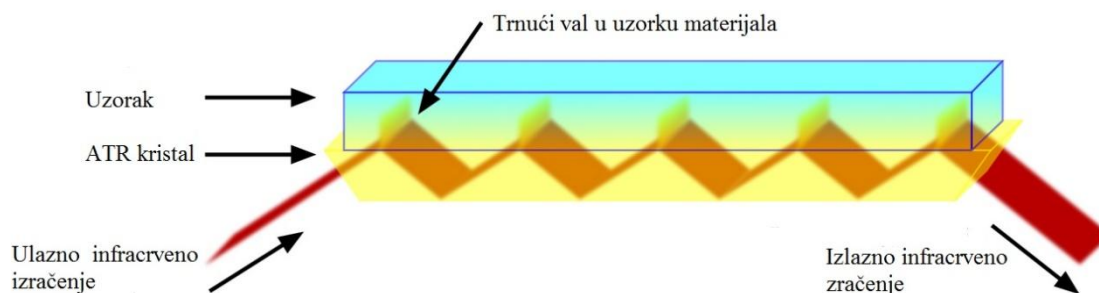
Infracrveni spektrometri za mjerenje vrpčastih spektara najčešće se konstruiraju kao apsorpcijski spektrometri – disperzijski ili FT-IR spektrometri.

*FT-IR spektrometar* čiju osnovu čini najčešće Michelsonov interferometar temelji se na snimanju interferencijske slike dviju zraka istog izvora zračenja, nastale zbog razlike u optičkim putevima, pri čemu interferencijsku sliku određuju optička svojstva uzorka kroz koji prolaze, nakon čega se resultantni intenzitet registrira na detektoru u obliku interferograma. Metodom Fourierove transformacije potom se iz dobivenog interferograma rekonstruira infracrveni spektar zračenja.

### 3.5.1. Infracrvena spektroskopija metalnih oksida

S obzirom da su oksidi metala u osnovi krutine, koje su najčešće neprozirne za infracrveno zračenje – ne mogu se kao cjeloviti uzorci snimati u FT-IR spektrometru u transmisijskom modu, stoga se postupak snimanja najčešće svodi na usitnjavanje uzorka u fini prah koji se potom u vrlo razrijeđenom omjeru 1:100 (težinski omjer) miješa s dobro propusnom matricom u danom infracrvenom području, i potom preša u krutu pastilu dimenzijama prilagođenu uvjetima snimanja i zahtjevima instrumenta. Za relativno široko područje snimanja kao IR-propusna matrica najčešće se koristi kalijev bromid (KBr) ili u rijetkim slučajevima kalijev klorid (KCl).

Prigušena totalna refleksija (eng. *Attenuated Total Reflectance*, ATR) novija je alternativa klasičnom mjerenju infracrvenih spektara FT-IR spektrometrom. Za razliku od klasične FT-IR spektroskopije u transmisiji koja zahtijeva pripremu uzorka razrjeđivanjem u optički prozirnoj matrici u širokom spektralnom području, u ovom slučaju nije potrebna nikakva posebna priprema uzorka. Princip rada ATR [1102] aktivnog elementa temelji se na primjeni optički gustog monokristalnog materijala, visokog refrakcijskog indeksa u koji se usmjerava infracrveno zračenje (*slika 3.16.*) pod određenim kutem. Infracrveno zračenje u takvom se optički gustom sredstvu propagira internom refleksijom, pri čemu se vanjska ploha nalazi u kontaktu s uzorkom materijala. Infracrveno zračenje pritom djelomično zadire u tanki sloj materijala (1 do 2  $\mu\text{m}$ ) u kojem eksponencijalno trne ovisno o optičkim svojstvima materijala u određenom spektralnom području, što rezultira prigušenjem izlaznog infracrvenog zračenja iz ATR kristala.



Slika 3.16. Prigušena totalna refleksija (ATR) u infracrvenoj spektroskopiji

Identifikacija pojedinih faza metalnih oksida u infracrvenoj spektroskopiji temelji se na identifikaciji karakterističnih spektralnih vrpca. Za metalne okside karakteristične spektralne vrpce, koje se pojavljuju pobuđenjem kristalne rešetke nalaze se u području između  $300$  i  $1200\text{ cm}^{-1}$ , a nastaju kao posljedica složenih vibracijskih dinamika koordinacijskih poliedara koje tvore kationi metala sa susjednim ionima. Međutim, ako se radi o hidroksidima i oksihidroksidima, u širem spektralnom području pojavljuju se i spektralne vrpce istezanja i savijanja OH skupina, koje mogu biti strukturno vezane ili površinske.

Kod željezovih oksida i hidroksida detaljan pregled spektralnih vrpca dali su Cornell i Schwertmann [20]. Primjerice u infracrvenom spektru getita, istezanje strukturno vezanih OH skupina zabilježeno je kod  $\sim 3140\text{ cm}^{-1}$ , dok se dva moda savijanja tih skupina pojavljuju pri  $892\text{ cm}^{-1}$  i  $795\text{ cm}^{-1}$ . Intenzivnije istezanje Fe-O veza zabilježeno je vrpcom pri  $630\text{ cm}^{-1}$ , dok se vrpca asimetričnog istezanja Fe-O veze nalazi pri  $397\text{ cm}^{-1}$ .

Infracrveni spektar hematita je složeniji, pri čemu je moguće uočiti 6 različitih mogućih modova vibracije Fe-O veze, koji mogu biti s obzirom na kristalnu rešetku longitudinalni ili transverzalni. Sferne čestice hematita primjerice pokazuju izražene spektralne vrpce pri  $575$ ,  $485$ ,  $385$  i  $360\text{ cm}^{-1}$  karakteristične za vibracijske modove Fe-O veza, dok se spektralne vrpce vezane uz površinski vezane hidroksilne skupine kod hematita u otopinama mogu pojaviti u području između  $3400$  i  $3700\text{ cm}^{-1}$ .

Spektralni odaziv magnetita je jednostavniji budući da kristalizira u vrlo simetričnoj kubičnoj jediničnoj ćeliji pa se dominantne i relativno oštre spektralne vrpce istezanja Fe-O veza pojavljuju pri  $580$  i  $400\text{ cm}^{-1}$ . Maghemit koji posjeduje vrlo sličnu kubičnu jediničnu ćeliju kao i magnetit pokazuje sličan spektralni odaziv, međutim zbog šupljina u kristalnoj strukturi prisutan je i veći broj karakterističnih spektralnih vrpca Fe-O istezanja, kao i  $\text{FeO}_4$  i  $\text{FeO}_6$  poliedara, koje se nalaze pri  $700$ ,  $640$ - $600$ ,  $620$ ,  $580$ ,  $560$ ,  $460$ ,  $430$ ,  $390$  i  $305\text{ cm}^{-1}$ .

U infracrvenom spektru hausmanita ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ) primarne spektralne vrpce pojavljuju se pri 612 i 502  $\text{cm}^{-1}$ , te predstavljaju modove istežanja  $\text{MnO}_4$  tetraedra, odnosno  $\text{MnO}_6$  oktaedra, dok su spektralne vrpce pri 412, 352 i rame pri 320  $\text{cm}^{-1}$  vezane uz neposredno istežanje Mn-O veza u različitim koordinacijskim položajima manganovih kationa [1103,1104]. Sepktralna vrpca pri 245  $\text{cm}^{-1}$  opisuje relativno gibanje  $\text{Mn}^{2+}$  u odnosu na  $\text{Mn}^{3+}$  kationa u različitim koordinacijskim položajima, dok tri spektralne vrpce u dalekom infracrvenom području pri 188, 165 i 124  $\text{cm}^{-1}$  opisuju različite modove savijanja O-Mn-O veza. Kubična kristalna struktura manganovog(II) oksida pokazuje vrlo jednostavan infracrveni apsorpcijski spektar s tri karakteristične vrpce pri 473, 329 i 258  $\text{cm}^{-1}$  [1105], dok je spektar biksbiita ( $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$ ) koji također kristalizira u kubičnoj jediničnoj ćeliji nešto složeniji, pri čemu se karakteristične vrpce pojavljuju pri 672, 602, 576, 533, 453, 408 i 300  $\text{cm}^{-1}$  [1105], sa sličnim vrijednostima položaja primarnih vrpce i u [1104].

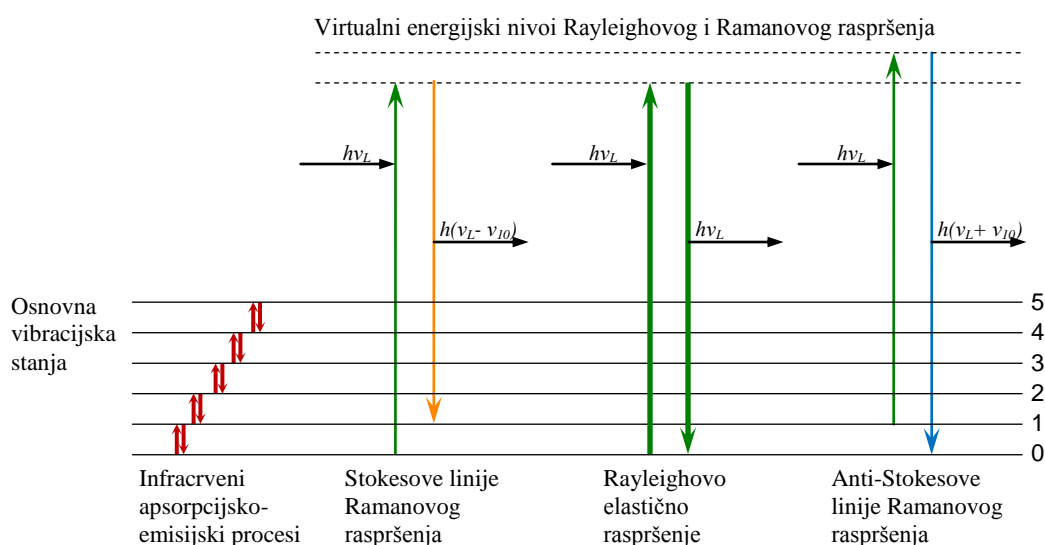
Piroluzit ( $\beta\text{-MnO}_2$ ), koji kristalizira u kubičnoj jediničnoj ćeliji iste prostorne grupe kao i magnetit pokazuje vrlo sličan infracrveni apsorpcijski spektar s primarnim spektralnim vrpcoma pri 661, 623 i 536  $\text{cm}^{-1}$  [1104], dok su slične vrijednosti položaja uz dodatne spektralne vrpce pri 387 i 329  $\text{cm}^{-1}$  nađene u [1105].

Infracrveni apsorpcijski spektar niklovog(II) oksida vezan uz istežanje Ni-O veza je relativno jednostavan zbog visokosimetrične kubične jedinične ćelije u kojoj kristalizira. Primarna apsorpcijska vrpca kao posljedica transverzalnog optičkog fononskog pobuđenja pritom se pojavljuje pri  $\sim 420 - 440 \text{ cm}^{-1}$  uz dodatnu vrpcu pri  $\sim 530 - 550 \text{ cm}^{-1}$  [1106–1109], odnosno pri 445 i 490  $\text{cm}^{-1}$  u slučaju NiO čestica sintetiziranih u prisutnosti oleamina [767]. Smanjenjem veličine čestica, ove spektralne vrpce pokazuju plavi pomak pa se kod vrlo malih čestica mogu naći u području između 500 i 700  $\text{cm}^{-1}$  [1110–1114].

Cinkov oksid koji kristalizira u heksagonskoj jediničnoj ćeliji pokazuje relativno jednostavan apsorpcijski spektar u infracrvenom području, budući je većina spektralnih vrpce aktivna u komplementarnom Ramanovom spektralnom području. Dominantna spektralna vrpca ukazuje se u području između 430 i 440  $\text{cm}^{-1}$ , te predstavlja transverzalni optički vibracijski mod  $\text{ZnO}_4$  tetraedra, koji je ujedno aktivan i u Ramanovom spektru. Ta je spektralna vrpca popraćena s drugom spektralnom vrpcom u području između 500 i 580  $\text{cm}^{-1}$  [899,1115–1121], te njen intenzitet i položaj variraju ovisno o morfološkim osobinama ZnO čestica, kao i strukturnim defektima kristalne rešetke.

### 3.6. Ramanova spektroskopija

Dok je FT-IR spektroskopija zasnovana na apsorpciji infracrvenog zračenja te osjetljiva prvenstveno na promjene dipolnog momenta molekula, Ramanova spektroskopija je ekscitacijska spektroskopska tehnika koja se temelji na efektu neelastičnog raspršenja svjetlosti iz vidljivog dijela spektra na materijalima, pri čemu je osjetljiva na promjene polarizabilnosti u molekulama odnosno krutim materijalima.



**Slika 3.17.** Rayleighovo i Ramanovo raspršenje svjetlosti, te usporedba s infracrvenom apsorpcijom

Osnovni princip Ramanove spektroskopije i pojava Ramanovog efekta, te usporedba s apsorpcijskim infracrvenim prijelazima slikovito je opisan na *slici 3.17*. Pritom debljina linija koje predstavljaju energijske prijelaze kod Ramanovog i Rayleighovog raspršenja ujedno sugerira učestalost i intenzitet navedenih prijelaza u usporedbi.

Za Ramanov efekt karakteristično je postojanje virtualnih energijskih nivoa koji se nalaze na znatno višim energijama u odnosu na vibracijska stanja kemijskih veza i molekula. Ako se uzorak materijala izloži iznimno visokom intenzitetu koherentnog monokromatskog izvora svjetlosti, frekvencije  $\nu_L$ , pojavit će se emisijske vrpce u re-emitiranoj (reflektiranoj svjetlosti) kao posljedica kratkotrajnih prijelaza iz osnovnih vibracijskih stanja kemijskih veza u virtualna energijska stanja, nakon čega slijedi relaksacija emisijom, pri čemu su moguća tri slučaja:

- **Rayleighovo elastično raspršenje**, koje je dominantna pojava u prijelazima između osnovnih vibracijskih i virtualnih energijskih stanja. U ovom se procesu većina molekula koja budu kratkotrajno pobuđene, monokromatskim izvorom svjetlosti u virtualno energijsko stanje, vraća natrag u osnovno stanje emitirajući foton iste energije  $E = h\nu_L$  kojim su i bile pobuđene.
- **Stokesove vrpce Ramanovog neelastičnog raspršenja**, pri kojem se molekule pobuđene svjetlošću iz osnovnog vibracijskog stanja u virtualne energijske nivoe vraćaju natrag u jedno od pobuđenih osnovnih vibracijskih stanja, umjesto u najniže osnovno vibracijsko stanje, emitirajući pritom foton niže energije  $E = h(\nu_L - \nu_{10})$ , od energije kojom je molekula pobuđena. Pri tome razlika energije između upadnog i emitiranog fotona odgovara točno razlici energija između osnovnog vibracijskog stanja i prvog pobuđenog vibracijskog stanja, u koje se molekula vraća, dok je emitirano zračenje nakon raspršenja pomaknuto prema crvenom dijelu spektra.
- **Anti-Stokesove vrpce Ramanovog neelastičnog raspršenja**, koje nastaju kada se molekule iz viših vibracijskih stanja pobuđuju pod utjecajem monokromatske svjetlosti u virtualne energijske nivoe, ali se potom vraćaju natrag u niža vibracijska stanja od onog s kojeg su bile pobuđene, emitirajući pritom foton veće energije  $E = h(\nu_L + \nu_{10})$ , od energije kojom je molekula bila pobuđena. Pri tome razlika energije između upadnog i emitiranog fotona odgovara točno razlici energija između pobuđenog vibracijskog stanja i prvog nižeg u koje se molekula vratila, dok je rezultatno zračenje nakon raspršenja pomaknuto prema plavom dijelu spektra.

Pri sobnim temperaturama, kemijske veze molekula najčešće se nalaze u najnižem vibracijskom energijskom stanju. Sam Ramanov efekt koji je okosnica ove spektroskopske metode, nastaje neelastičnim raspršenjem visokoenergijskog fotona na elektronskom omotaču koji prati molekulu, a kojeg pritom i deformira. Virtualna energijska stanja pritom se formiraju upravo kao posljedica deformacije elektronskog oblaka, a u koja se molekula kratkotrajno pobuđuje. Takvo pobuđenje ujedno mijenja i polarizabilnost molekule. Virtualna energijska stanja nisu stabilna i po prirodi su vrlo kratkotrajna, pa se ubrzo molekula vraća u neko od nižih vibracijskih stanja, kao što je opisano.

Ramanov efekt može se postići s upadnim zračenjem bilo koje frekvencije (valne duljine) veće od razlike energije između dva prijelaza, ukoliko je ono dostatnog intenziteta da inicira samu pojavu. Moguće je razlikovati tri vrste Ramanovog raspršenja, ovisno o virtualnim energijskim prijelazima koje upadno zračenje inicira, pa ono može biti:

- elektronsko Ramanovo raspršenje,
- vibracijsko Ramanovo raspršenje,
- rotacijsko Ramanovo raspršenje.

Odnos između Stokesovih i Anti-Stokesovih spektralnih vrpca te njihovih intenziteta, ovisan je o tome kako su vibracijski energijski nivoi popunjeni u odnosu na osnovna vibracijska stanja pod utjecajem termičkog pobuđenja ili nekih drugih ekscitacijskih procesa. Popunjenost vibracijskih energijskih nivoa slijedi jednostavnu Boltzmannovu statističku raspodjelu. Obzirom da se pri sobnim temperaturama, molekule pretežito nalaze u svojim najnižim vibracijskim stanjima, spektar Stokesovih vrpca značajno je izraženiji od Anti-Stokesovih vrpca, budući da intenzitet spektralnih vrpca jako ovisi o broju molekula u pojedinim vibracijskim stanjima. Stokesov dio Ramanovog spektra je primarno spektralno područje koje se razmatra u analizi spektroskopskih svojstava materijala. Odnos intenziteta između Rayleighovog i Ramanovog raspršenja je reda veličine između  $10^6$  i  $10^8$ , što Ramanovo raspršenje čini izuzetno rijetkim procesom. Zbog toga Ramanova spektroskopija zahtijeva monokromatske pobudne izvore zračenja vrlo visokog intenziteta, vrlo oštre i dobro definirane spektralne linije.

Kao izvori monokromatskog koherentnog zračenja visokog intenziteta za Ramanovu spektroskopiju koriste se laseri iz UV spektralnog područja od 244 nm do bliskog infracrvenog područja, pri čemu su najčešće spektralne linije koje se koriste 488; 514,5; 780 i 1064 nm., dok se kao detektori koriste visoko osjetljivi CCD senzori, koji mogu ovisno o širini odabranog spektralnog područja na monokromatoru pokriti cijeli opseg Ramanovog spektra. Ramanov spektar se na detektoru bilježi kao intenzitet spektralnog odaziva uzorka u ovisnosti o Ramanovom pomaku u odnosu na frekvenciju monokromatskog pobudnog izvora.

Najveći doprinos intenzitetu spektralnih vrpca daju simetrični vibracijski modovi na kojima je raspršenje upadne svjetlosti najveće, odnosno efekt promjene polarizabilnosti najveći, što je u kontrastu prema infracrvenoj spektroskopiji u kojoj najveći doprinos apsorpcijskim spektralnim vrpcama daju asimetrični vibracijski modovi, koji najjače utječu na promjenu električnog dipolnog momenta molekule.



Asimetrični vibracijski modovi molekula poput asimetričnog istežanja ili savijanja molekule će raspršenje upadnog svjetla kompenzirati jačim oscilacijama dipolnog momenta i time umanjiti promjenu polarizabilnost molekule. Dok će u slučaju simetričnog vibracijskog moda deformacije elektronskog oblaka biti jače i time Ramanove spektralne vrpce intenzivnije, a promjena električnog dipolnog momenta slabija, pa time i spektralne vrpce u infracrvenoj spektroskopiji u takvim vibracijskim modovima slabijeg intenziteta.

Klasična elektromagnetska teorija predviđa profil Ramanovih spektralnih vrpce Lorentzovog oblika  $\Gamma_0$  širine (3.18.), međutim njihov intenzitet i profil najviše ovise o porijeklu.

$$I_{Raman}(\tilde{\nu}) \propto \frac{1}{(\tilde{\nu}_L - \tilde{\nu}_{vib})^2 + \left(\frac{\Gamma_0}{2}\right)^2} \quad (3.18.)$$

Problem vrlo niskog intenziteta Ramanovih spektralnih vrpce zbog čega su potrebni izvori svjetlosti monokromatskog koherentnog karaktera visokog intenziteta ograničava primjenjivost spektroskopije u analizi kemijskih vrsta niske koncentracije. To ograničenje efektivno je eliminirano razvojem podloga s efektom površinski pojačanog Ramanovog raspršenja [1122–1125] (SERS), kroz površinske plazmonske rezonancije, pri čemu je osjetljivost spektroskopske tehnike podignuta do nivoa detekcije svega nekoliko molekula specifične kemijske vrste u uzorku.

Kod Ramanove spektroskopije krutih materijala, kao i kod apsorpcijske infracrvene spektroskopije, osim pretežito simetričnih vibracijskih modova kristalne rešetke u spektru se mogu pojaviti i vrpce koje mogu imati i drugo porijeklo, poput kolektivnih magnetskih pobuđenja kristalne rešetke (magnoni). Također, pri niskim valnim brojevima u Ramanovim spektrima moguća je pojava sfernih vibracijskih modova [1126–1128] karakterističnih za vrlo sitne čestice nanometarskih dimenzija. Analizom spektralnih vrpce u tom spektralnom području moguće je odrediti i raspodjelu veličine čestica, obzirom na specifična svojstva tih vibracijskih modova [1129–1131].

Inovativnim rješenjem, osjetljivost Ramanove spektroskopije iskorištena je kako bi se omogućilo *in situ* praćenje tijeka mehanokemijskih reakcija [1132,1133].

### 3.7. UV/Vis/NIR spektroskopija

UV/Vis/NIR spektroskopija pokriva područje elektromagnetskog spektra od ~200 do ~800 nm, (1,5 – 6,2 eV) u UV i vidljivom dijelu, te blisko infracrveno područje do ~3600 nm, pri čemu u tom rasponu spektra dominiraju efekti apsorpcije svjetlosti kojom se vezani elektroni pobuđuju u viša kvantna stanja u atomima i molekulama. Također, pri odgovarajućim valnim duljinama u UV području elektromagnetskog spektra dolazi i do ionizacije atoma i kidanja molekulskih veza. Elektronska pobuđenja nisu jedina vrsta pobuđenja koje se u tom spektralnom području mogu promatrati, sa širokim nizom mogućih uzroka.

Intenzitet propuštenog svjetla određene valne duljine u UV/Vis/NIR spektroskopiji, određen je Beer Lambertovim zakonom. Molarni apsorpcijski koeficijent  $\varepsilon(\lambda)$  u osnovi predstavlja kompletni spektralni odaziv pojedine optički aktivne tvari u promatranom dijelu spektra čiji je intenzitet proporcionalan koncentraciji  $c$ . Kod smjese više optički aktivnih tvari vrijedi načelo superpozicije spektralnih doprinosa, što omogućuje uz dostatan niz mjerenja u određenom spektralnom području i pri više različitih koncentracija pojedine optički aktivne vrste, određivanje spektralnih karakteristika (molarnih apsorpcijskih koeficijenata  $\varepsilon_i(\lambda)$ ) pojedine tvari, pod uvjetom da one kemijski međusobno ne reagiraju. Ukoliko pojedine tvari kemijski reagiraju može se pratiti nastanak novih spektralnih vrpca koje se ne mogu pridjeliti niti jednoj poznatoj vrsti u smjesi, te se praćenjem njihovih intenziteta može pratiti kinetika kemijske reakcije.

Elektronski prijelazi u UV/Vis/NIR području pokazuju vrlo široke spektralne linije što je posljedica sprege između elektronskih, vibracijskih i rotacijskih prijelaza, pa se zapravo radi o spektralnim vrpcama.

Opaženi elektronski prijelazi mogu se odnositi na:

- elektronski prijelaz iz  $\sigma$ -vezne u  $\sigma^*$ -protuveznu orbitalu (alkeni)
- elektronski prijelaz iz  $\pi$ -vezne u  $\pi^*$ -protuveznu orbitalu (alkeni, karbonilne skupine, alkini, azeotropni spojevi)
- elektronski prijelaz iz n-nevezne u  $\sigma^*$ -veznu orbitalu (kisik, dušik, sumpor, i spojevi halogenih elemenata)
- elektronski prijelaz iz n-nevezne u  $\pi^*$ -veznu orbitalu (karbonilne skupine)

U području malih valnih duljina (UV područje) moguća je pojava spektralnih linija vezanih uz prijenos naboja u kompleksima s metalnim centrima, odnosno izmjena elektrona između liganda i metalnog centra. Mogući elektronski prijelazi manifestiraju se kao:

- Prijenos naboja s liganda na metal (LMCT – eng. *ligand-to-metal-charge-transfer*)
- Prijenos naboja s metala na ligand (MLCT – eng. *metal-to-ligand-charge-transfer*)
- Prijenos naboja s metala na metal (MMCT – eng. *metal-to-metal-charge-transfer*)

Boja kompleksa s metalnim centrima pritom je definirana elektronskim prijelazima u nepopunjenim 3d orbitalama metala prve prijelazne, odnosno 4f orbitala lantanoidne/aktinoidne skupine metala, a posljedica je specifične koordinacije (tetraedarska, pravokutna, oktaedarska, ...) i spinskog stanja metalnih centara (visokospinski ili niskospinski kompleksi) koji rezultiraju energijskim procijepima u 3d / 4f orbitalama. Energija potrebna za prijelaz između procijepa u orbitalama upravo leži u vidljivom području spektra, pa otuda i specifične boje kompleksa. Energija procijepa pritom ovisi i o vrsti (prirodi) liganda, odnosno oksidacijskom stanju metalnog centra.

Za pojedini metalni centar spektrokemijski niz liganda zapravo određuje koliki će se energijski procijep pojaviti. Elektronski prijelazi pritom se odvijaju prema selekcijskim pravilima: mogu biti spinski dozvoljeni ili zabranjeni (elektron pri prijelazu ne može mijenjati spinsko stanje), te Laporte dozvoljeni ili zabranjeni (kod centralno-simetričnih molekula ili oktaedarskih koordinacijskih spojeva). Prema Laporteovom pravilu dozvoljeni su prijelazi uz promjenu orbitalnog kvantnog broja između elektronskih orbitala:  $s \rightarrow p$ ,  $p \rightarrow d$ ,  $d \rightarrow f$ , a zabranjeni  $s \rightarrow s$ ,  $p \rightarrow p$ ,  $d \rightarrow d$ ,  $s \rightarrow d$ ,  $s \rightarrow f$  i  $p \rightarrow f$ . Tetraedarski koordinacijski spojevi ne podliježu Laporteovom pravilu, budući da nemaju centar simetrije.

Kod krutih polikristalnih uzoraka u koje spadaju i oksidi metala moguće je uočiti, prijelaze između elektronskih vrpca u metalima, te utvrditi energijski procijep između elektronskih vrpca (valentne i vodljive).

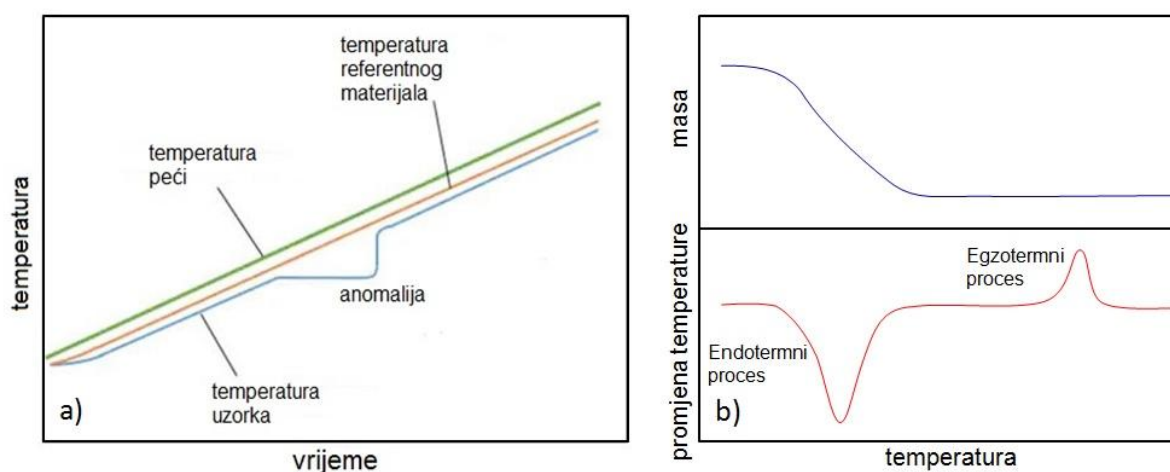
Struktura UV/Vis/NIR spektara, te optička svojstva i pomaci spektralnih vrpca metalnih oksida uvelike ovise o veličini, morfologiji, koncentraciji i stupnju aglomeracije čestica analiziranog uzorka.

### 3.8. Diferencijalna termička analiza i termogravimetrija (DTA/TGA)

Diferencijalna termička analiza u kombinaciji s termogravimetrijom predstavlja splet termičkih analitičkih tehnika koje kvalitativno karakteriziraju termičku stabilnost uzoraka, odnosno fazne, strukturne ili kemijske promjene koje se događaju u uzorku pri promjeni temperature. Princip diferencijalne termičke analiza sastoji se od paralelnog grijanja male količine uzorka i referentnog inertnog materijala uz konstantni porast temperature, pri čemu se prate njihovi temperaturni odzivi, a ono što se bilježi je razlika u tim odzivima. Umjesto u standardnim jedinicama temperature ( $^{\circ}\text{C}$ ), budući da temperaturni odaziv kako referentnog materijala tako i uzorka kasni za temperaturom peći (*slika 3.18.a*), razlika se najčešće mjeri u  $\mu\text{V}$  jer se kao kontaktni elementi koriste bimetalni senzori (termoparovi) čiji se odaziv registrira na osnovi Seebeckovog efekta, kao razlika potencijala. Inertni referentni materijali koji se koriste su alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), silicijev karbid (SiC) ili magnezijev oksid (MgO), ovisno o temperaturnom rasponu u kojem instrument vrši mjerenja. Referentni materijali pritom nesmiju imati nikakve fazne, strukturne, ili kemijske promjene u mjernom području. Tijekom mjerenja temperatura se mijenja u linearnom režimu s konstantnim porastom tijekom vremena, pri čemu se kao standard koristi brzina od  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

Termogravimetrija se vrlo često kombinira s diferencijalnom termičkom analizom u istom instrumentu. U tom slučaju vrlo precizna vaga Robervalovog tipa koristi se za mjerenje promjene mase uzorka podvrgnutog termičkom tretmanu u navedenom linearnom režimu, pri čemu se proces može odvijati u atmosferskim uvjetima uz protok zraka, ili u posebnim uvjetima uz protok specifičnih plinskih smjesa.

U nominalnim uvjetima kod diferencijalne termičke analize materijala bez ikakvih promjena u uzorku, krivulja grijanja uzorka slijedi krivulju grijanja referentnog materijala. Kad se dogodi određena strukturna, kemijska ili fizička promjena u uzorku materijala može se uočiti jedna od dvije vrste anomalija (*slika 3.18.*). *Endotermni proces* u uzorku nastaje kada porast temperature uzorka zaostaje za porastom temperature referentnog materijala (*slika 3.18.a*), pri čemu uzorak troši toplinsku energiju za određeni fizički/kemijski proces, što se na DTA krivulji manifestira kao lokalni minimum (*slika 3.18.b*), dok u slučaju *egzotermnog procesa* porast temperature uzorka ide ispred porasta temperature referentnog materijala, pri čemu se kod određenog fizičkog/kemijskog procesa odvija oslobađanje toplinske energije što se na DTA krivulji manifestira kao lokalni maksimum.



**Slika 3.18.** Shematski prikaz krivulja i procesa u DTA/TGA analizi

Korelirajući DTA krivulju s termogravimetrijskim mjerenjima (*slika 3.18.b*), moguće je pobliže odrediti o kakvoj vrsti fizičkog ili kemijskog procesa s promjenom temperature se radi. Ukoliko DTA krivulja nije popraćena promjenom mase uzorka, radi se o nekoj vrsti fizičke promjene odnosno faznog prijelaza, poput taljenja uzorka, kristalizacije iz amorfne faze ili neke druge vrste strukturne reorganizacije u krutim materijalima, koji se ne manifestiraju promjenom mase, već promjenom nekih drugih svojstava. Termički procesi na DTA krivulji popraćeni s promjenom mase uzorka upućuju na fizičke procese evaporacije, odnosno sublimacije uzorka ili adsorpcije odnosno desorpcije plinova, dok kemijski procesi koji uzrokuju promjenu mase mogu biti: termički raspad uzorka, kemijska adsorpcija plinova, oksidacija, strukturna promjena otpuštanjem vezane vode i drugi.

Površina lokalnog minimuma, odnosno maksimuma ispod ili iznad bazne linije DTA krivulje povezana je s entalpijom određenog fiziklanog/kemijskog procesa koji se odvija pri danoj temperaturi. Pritom karakter DTA krivulje lokalnog minimuma ili maksimuma dodatno karakterizira vrstu fizičkog/kemijskog procesa:

- Uske, jasno izražene endotermne krivulje naznaka su taljenja čistih kristalnih tvari, gubitka solvacijske sfere ili relaksacije naprežanja kristalne strukture.
- Plitke i široke endotermne linije naznake su sporih procesa poput gubitka vlage ili zaostalog otapala u uzorku, sublimacije ili djelomičnog taljenja heterogenih materijala.

- Uske i dobro definirane egzotermne krivulje naznake su procesa kristalizacije iz tekućeg stanja, rekristalizacije ili termičkog raspada vrlo nestabilnih spojeva ili kompleksa.
- Plitke i široke egzotermne krivulje naznaka su sporih egzotermnih procesa poput oksidacije, sporih procesa termičkih raspada stabilnih tvari i procesa čija kinetika značajno ne ovisi o temperaturi.

Procesi kristalizacije i rekristalizacije vrlo često su asimetričnog karaktera, što je posljedica činjenice da kristal i talina ostaju u toplinskoj ravnoteži do završetka procesa taljenja, dok asimetričnost nagiba odražava brzinu promjene okolne temperature. Prilikom analize DTA krivulje uzorka česta je pojava superpozicije lokalnih minimuma i maksimuma različitih termičkih procesa koji se vrlo teško razdvajaju i zbog asimetričnih karaktera temperaturnih odaziva, pa je konkretnu kvantitativnu termičku analizu teže provesti. U tom slučaju prva i druga derivacija DTA krivulje po temperaturi koriste se za preciznije određivanje položaja i granica endotermnih, odnosno egzotermnih procesa i njihovih karakteristika.

U istraživanju metalnih oksida DTA/TGA ima vrlo važnu ulogu u procesima njihova nastanka kroz termičke raspade organskih i anorganskih soli, ali i u istraživanju njihove termičke stabilnosti, procesa daljnje oksidacije, faznih promjena i rekristalizacije. Od posebne važnosti su fazne promjene drugog reda, kod kojih se ne mijenjaju strukturne osobine uzoraka, poput magnetskih prijelaza iz antiferomagnetskog u paramagnetsko uređenje, koje rezultira često diskontinuitetima u promjeni specifičnog toplinskog kapaciteta.

## § 4. EKSPERIMENTALNI DIO

### 4.1. Materijali korišteni u postupcima sinteze i analize uzoraka

Popis korištenih kemikalija:

- manganov(II) klorid tetrahidrat, 99%, Isocommerz, Njemačka
- manganov(II) sulfat monohidrat, 99%, LOT: 10172949, Alfa-Aesar, Njemačka
- manganov(II) nitrat, 99%, Kemika, Zagreb
- manganov(II) nitrat hidrat, 99,98%, LOT: 61500682, Alfa-Aesar, Njemačka
- manganov(II) acetat tetrahidrat, 99,98%, LOT: J18Z038, Alfa-Aesar, Njemačka
- manganov(II) acetilacetonat, 99,98%, LOT:10213427, Alfa-Aesar, Njemačka
- željezov(III) acetilacetonat, 99%, LOT 03920-026, Sigma-Aldrich, Njemačka
- niklov lim, 6990, Merck AG Darmstadt, Njemačka
- željezov lim, Alfa-Aesar, Njemačka
- cinkov lim, Alfa-Aesar, Njemačka
- cinkov glukonat hidrat, 97%, LOT: 10183147, Alfa-Aesar, Njemačka
- cinkov acetat dihidrat, 98%, Kemika, Zagreb
- niklov(II) oksid, Kemika, Zagreb
- niklov(II) acetat tetrahidrat, 99%, LOT: B17K51, Alfa-Aesar, Njemačka
- niklov(II) laktat tetrahidrat, 98%, LOT: 10132331, Alfa-Aesar, Njemačka
- niklov(II) nitrat heksahidrat, Kemika, Zagreb
- PVP, Poli(vinil-pirolidon), LOT: M10D006, Alfa-Aesar, Njemačka
- kalijev bromid, FT-IR spektroskopske čistoće, LOT: SZBD0300V, Sigma-Aldrich, Njemačka
- Barijev sulfat, BaSO<sub>4</sub>, 99,99%, LOT: M6P1749, Nacalai Tesque, Kyoto, Japan
- Aluminijev oksid,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 99.9%, LOT: X21A019, Alfa-Aesar, Njemačka
- Lantanov heksaborid, LaB<sub>6</sub>, 99,5%, LOT: 1305196, Alfa-Aesar, Njemačka
- Aceton, *pro analysis (p.a.)*, Kemika, Zagreb

- Etanol, *pro analysis (p.a.)*, Kemika, Zagreb
- Etanol, *pro analysis (p.a.)*, Karlo Erba, Zagreb

## 4.2. Instrumentacija za sintezu uzoraka

- Peći za sintezu uzoraka:
  - Model *Yamato DX 300*, sljedećih karakteristika:
    - temperaturni raspon: 5 – 300 °C, s prirodnom gravitacijskom konvekcijom topline
    - preciznost:  $\pm 1$  °C
    - grijači snage 0,9 kW (slitina željeza i kroma)
  - Model *Demiterm Easy 6*, sljedećih karakteristika:
    - temperaturni raspon: 20 – 1150 °C,
    - preciznost:  $\pm 5$  °C
    - aktivno grijanje uzoraka s 4 plohe, grijačima ukupne snage 2,5 kW
    - programabilni kontroler s više mogućih krivulja grijanja uzoraka



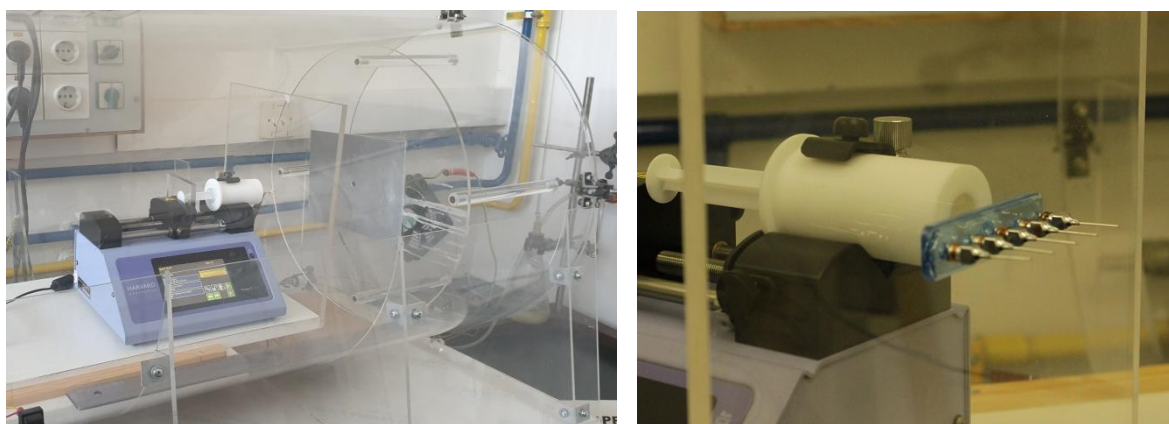
Slika 4.1. Peći za sintezu uzoraka a) Yamato DX 300 i b) Demiterm Easy 6



- Liofilizator, model *HETO PowerDry LL1500*
  - temperatura sušenja:  $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,
  - vakuum razine: 1 Pa



Slika 4.2. Liofilizator, HETO PowerDry LL1500



Slika 4.3. Uređaj za elektroispredanje izgrađen za potrebu eksperimenata

- Uređaj za elektroispredanje
  - Izvor visokog napona: *Spellman CZE1000R* generator
    - Raspon visokog napon: 0 – 30 kV
    - Raspon struje: 0 – 300  $\mu$ A (uz maksimalnu snagu, 9 W)
    - Reverzibilni visoki potencijal (pozitivan ili negativan)
  - Pumpa za doziranje otopine: *Harvard Apparatus, Pump 11 Elite*
    - Protok otopine: 1,26 pl/min – 88,6 ml/min
  - Multiplet adapteri za više igli
  - Metalne igle za elektroispredanje, debljine 0,4 do 1 mm
  - Zaštitno kućište od plexiglasa
- Magnetska miješalica, model *Ika RCT basic*
  - Brzina miješanja: 50 – 1500 okretaja po minuti
  - Temperaturni raspon: 20 – 310 °C
- Vakuumski sušionik, *Cole Parmer*
- Centrifuga, *Labogene ScanSpeed 2236R*
  - Rotor: 6 x 50 ml
  - Brzina rotacije: od 50 do 22000 okretaja po minuti
- Autoklav, *Paar Instruments 4744*, čelični autoklav s teflonskim uloškom

### 4.3. Analitička instrumentacija

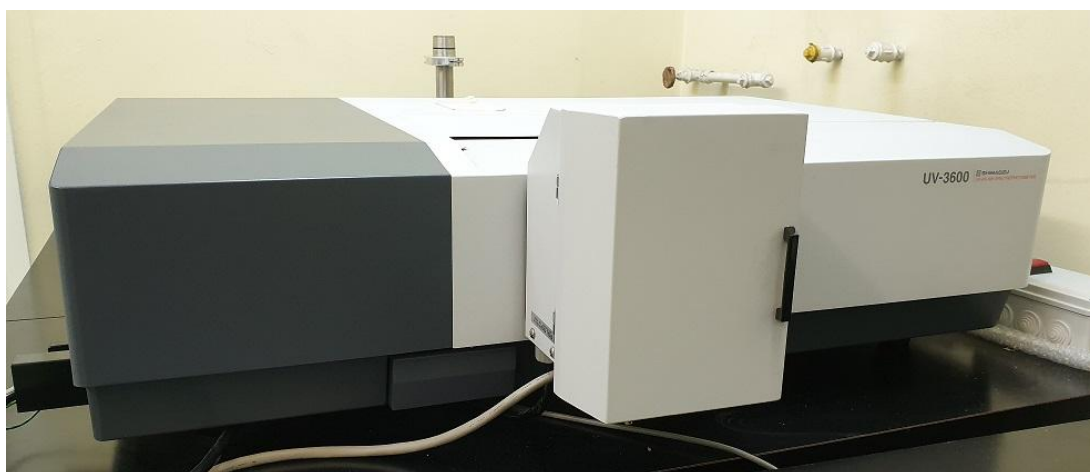
- Pretražni elektronski mikroskop (SEM), model *JEOL JSM-7000F*
  - Izvor elektrona: W/ZnO katoda sa Schottkyjevom emisijom polja
  - Razlučivost: 0,7 nm (30kV), 1.2 nm (15kV), 3.0 nm (1 kV)
  - Povećanje: 10 – 500 000 puta,
  - Manipulacija uzorcima: motorizirano postolje s 5 stupnjeva slobode kretanja (X,Y,Z translacija, nagib i rotacija)
  - Detektori: SEI – detektor sekundarnih niskoenergijskih elektrona;  
BEI – detektor povratno raspršenih elektrona;  
EDS – detektor energijski razlučujuće rendgenske spektroskopije.



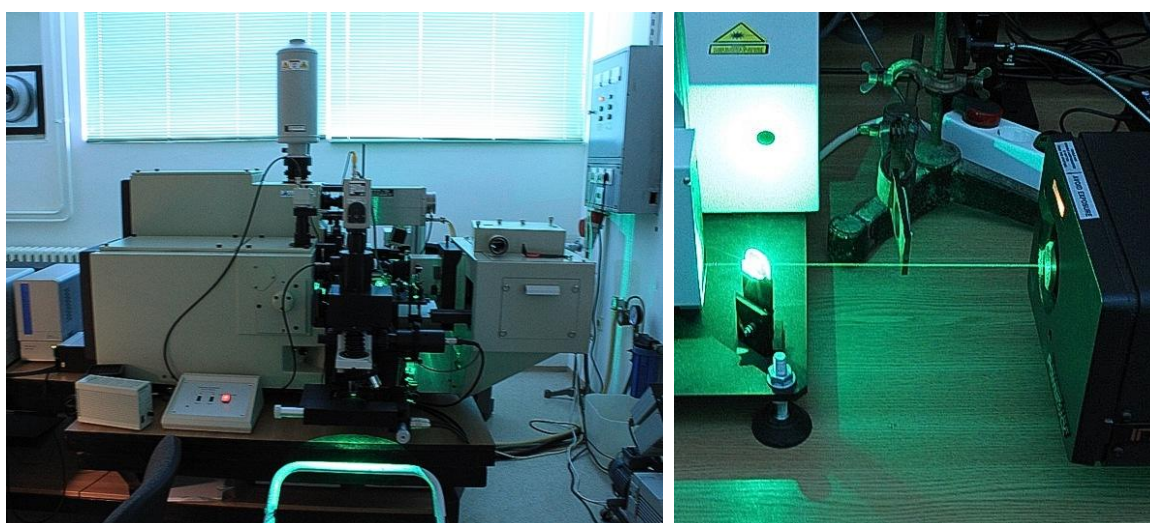
**Slika 4.4.** Pretražni elektronski mikroskop JEOL JSM-7000F

- Diferencijalna termička analiza i termogravimetrija, model *Shimadzu DTG-60H*
  - Temperaturni raspon: 20 – 1500 °C
  - Atmosfera: sintetički zrak ili inertni plinovi (argon, dušik)

- UV/Vis/NIR spektrofotometar, model *Shimadzu UV-3600*,
  - Spektralno područje: 165 – 3600 nm (u transmisiji),  
200 – 2400 nm (u refleksiji s integrirajućom sferom)
  - Preciznost: 0,1 nm
  - Izvori svjetlosti: UV područje – deuterijeva žarulja,  
Vis/NIR područje – volframova žarulja
  - Detektori: fotomultiplikator s fotiodom (UV i Vis područje),  
InGaAs (infracrveno područje, 700 – 1800 nm)  
PbS (infracrveno područje, 1600 – 3600 nm)



**Slika 4.5.** UV/Vis/NIR spektrometar, Shimadzu UV-3600 s integrirajućom sferom



**Slika 4.6.** Ramanov spektrometar Horiba Jobin Yvon T64000, s laserskom pobudom od 514,5 nm



- Ramanov spektrometar, model: *Horiba Jobin Yvon T64000*
  - Symphony CCD detektor
  - Laserska pobuda: Ar<sup>+</sup> 514,5 nm, (*Coherent INNOVA 400-10*), snaga: 2W
  - Termostatirana ćelija: *Linkam THMS600*
    - Temperaturni raspon: -195 – 600 °C , uz preciznost 0,01 °C
  - Mikro- i makro Ramanova komora
  
- Infracrveni spektrometar, FT-IR, model: *Perkin Elmer Frontier*
  - spektralno područje: 8300 – 350 cm<sup>-1</sup> (srednje i blisko IR područje)
  - preciznost: 0,1 cm<sup>-1</sup>
  - ATR dijamantni dodatak



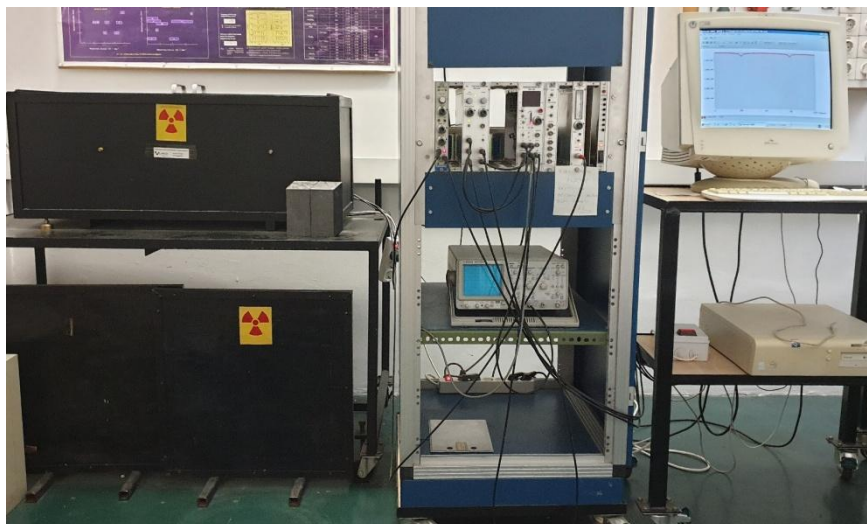
Slika 4.7. FT-IR infracrveni spektrometar, Perkin Elmer Frontier, s dijamantnim ATR dodatkom

- Rendgenski difraktometar, model *Italstructures APD 2000*
  - Bakrena rendgenska cijev, Cu K $\alpha$  linija ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ )
  - Radni uvjeti: 40kV / 30 mA
  - Bragg–Brentano  $\theta - 2\theta$  geometrija difraktometra ( $5^\circ - 135^\circ$ )
  - NaI(Tl) – scintilacijski detektor s Ni monokromatorom ispred detektora



**Slika 4.8.** Rendgenski difraktometar Italstructures APD 2000

Svi rendgenski difraktogrami uzoraka snimljeni su koristeći silicijevu monokristalnu pločicu kao podlogu (nosač praškastih uzoraka) pri standardnim atmosferskim uvjetima i temperaturi od  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , te Cu-K $\alpha$  izvor rendgenskog zračenja u spomenutoj Bragg–Brentano geometriji difraktometra. Silicijeva monokristalna pločica (*Zero diffraction plate, MTI Corporation*) orijentirana je tako da nije bilo vidljivih difrakcijskih odaziva u području mjerenja. Fazni sastav i profili difrakcijskih linija određeni su uz pomoć *Crystal Impact Match! v3* softverskog paketa.



**Slika 4.9.** Mossbauerov spektrometar u *Wissel* konfiguraciji

- Mössbauerov spektrometar, *Wissel* konfiguracija
  - Radioaktivni izvor:  $^{57}\text{Co}$  u Rh matrici za  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauerovu spektroskopiju u transmisiji
  - Detektor: proporcionalni brojač punjen argonom (plin) s berilijevim prozorom
  - Elektromehanički oscilator sa sinusnom pobudom

#### 4.4. Sinteza manganovih oksida termičkim raspadom 4 različite soli

Uzorci manganovih oksida pripremljeni su termičkim raspadom određenih odvaga hidrata manganovih soli:  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  i  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Za sam proces sinteze korišteni su porculanski (keramički) lončići za žarenje u koje su stavljene odvage  $m$  danih hidratiziranih soli. Tako pripremljeni uzorci su podvrgnuti termičkom raspadu (žarenjem) u visokotemperaturnoj peći pri različitim temperaturama i za predefinirano vrijeme od  $t = 4$  h. Prije samog procesa žarenja, DTA/TGA analizom uzoraka hidratiziranih soli okvirno su procjenjeni potencijalni produkti sinteze koji bi mogli nastati u postupku žarenja. Parametri sinteze termičkih raspada, pri čemu je  $\theta$  – temperatura žarenja,  $t$  – vrijeme žarenja, te  $m_1$  – dobivena masa oksidnog produkta nakon žarenja, dani su u sljedećim tablicama:

**Tablica 4.1.** Parametri sinteze uzoraka manganovih oksida uz mase oksidnog produkta dobivene termičkim raspadom  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Uzorak	$\theta / ^\circ\text{C}$	$t / \text{h}$	$m / \text{g}$	$m_1 / \text{g}$
A1	300	4	3,005	0,943
A2	400	4	3,002	0,989
A3	500	4	3,008	0,983
A4	600	4	3,000	0,968
A5	700	4	3,002	0,992
A6	800	4	3,002	0,975
A7	1000	4	3,001	0,951

**Tablica 4.2.** Parametri sinteze uzoraka manganovih oksida uz mase oksidnog produkta dobivene termičkim raspadom  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .

Uzorak	$\theta / ^\circ\text{C}$	$t / \text{h}$	$m / \text{g}$	$m_1 / \text{g}$
B1	300	4	3,005	1,043
B2	400	4	3,013	1,044
B3	500	4	3,003	0,962
B4	600	4	3,003	0,942
B5	700	4	3,007	0,945
B6	800	4	3,008	0,948
B7	1000	4	3,001	0,926



**Tablica 4.3.** Parametri sinteze uzoraka manganovih oksida uz mase oksidnog produkta dobivene termičkim raspadom  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Uzorak	$\theta / ^\circ\text{C}$	$t / \text{h}$	$m / \text{g}$	$m_1 / \text{g}$
C1	300	4	3,004	2,689
C2	400	4	3,000	2,697
C3	500	4	3,001	2,677
C4	600	4	3,003	2,682
C5	700	4	3,005	2,673
C6	800	4	3,008	2,413
C7	1000	4	3,008	1,371

**Tablica 4.4.** Parametri sinteze uzoraka manganovih oksida uz mase oksidnog produkta dobivene termičkim raspadom  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Uzorak	$\theta / ^\circ\text{C}$	$t / \text{h}$	$m / \text{g}$	$m_1 / \text{g}$
D1	300	4	3,006	1,890
D2	400	4	3,020	1,974
D3	500	4	3,012	1,742
D4	600	4	3,011	1,428
D5	700	4	3,004	1,373
D6	800	4	3,007	1,063
D7	1000	4	3,006	0,983

Dobiveni uzorci potom su homogenizirani u ahatnom tarioniku, te karakterizirani pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM), energijski razlučujućom rendgenskom spektroskopijom (EDS), te rendgenskom difrakcijom u prahu.

DTA/TGA mjerenja uzoraka manganovih soli provedena su na *Shimadzu DTG-60H* uređaju u temperaturnom rasponu od 20 do 1000 °C u struji sintetičkog atmosferskog zraka (ekvivalentni sastav) kao i u inertnoj atmosferi ( $\text{N}_2$ ) uz standardnu brzinu promjene temperature od 10 °C po minuti.

#### 4.5. Sinteza i analiza uzoraka $Mn_3O_4$ i $MnOOH$ pripremljenih hidrotermičkom metodom

Proces hidrotermičke sinteze uzoraka S1-S4 poveljen je najprije intenzivnim miješanjem 40 ml  $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$  otopine  $Mn(NO_3)_2$  s 4 ml vode i vodene otopine amonijaka koncentracije  $13,4 \text{ mol dm}^{-3}$ . Uzorci S1–S3 su potom podvrgnuti hidrotermičkom procesu u čeličnom autoklavu tijekom određenog vremena i temperature, odnosno u slučaju uzorka S4, uzorak je ostavljen pri sobnoj temperaturi ( $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) također u autoklavu za period dozrijevanja od 24 h. Parametri sinteze navedeni su u *tablici 4.5*. Pritom je  $t$  – vrijeme dozrijevanja,  $\theta$  – temperatura sinteze, a pH vrijednost koja je izmjerena po isteku vremena, odnosno nastale suspenzije.

**Tablica 4.5.** Parametri hidrotermičke sinteze manganovih oksida

Uzorak	$\theta / ^\circ\text{C}$	$t / \text{h}$	pH
S1	160	0,33	8,54
S2	160	4	8,58
S3	160	24	8,59
S4	20	24	8,58

Uzorci S5–S8 pripremljeni su taložnim postupkom miješajući pritom predodređene volumene vodenih otopina prekursora, čije su koncentracije redom iznosile  $c(MnCl_2) = 0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $c(NH_3) = 13,4 \text{ mol dm}^{-3}$  i  $c(H_2O_2) = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ . Dobivene otopine su nakon miješanja ostavljene na starenje za predodređeno vrijeme  $t$ , pri čemu su parametri sinteze koji se odnose na korišteni volumen otopina  $V$ , te temperatura  $\theta$ , dani u *tablici 4.6*.

**Tablica 4.6.** Parametri sinteze manganovih oksida taložnim postupkom

Uzorak	$V(MnCl_2) / \text{ml}$	$V(H_2O_2) / \text{ml}$	$V(NH_3) / \text{ml}$	$\theta / ^\circ\text{C}$	$t / \text{d}$
S5	250	5*	5	90	1
S6	250	5	5*	90	1
S7	250	2	20	20	4
S8	250	20	20	20	4

Kod uzorka S5 najprije je u pripremljenu vodenu otopinu manganovog(II) klorida dodano 5 ml vodene otopine vodikovog peroksida gore definirane koncentracije, a potom 5 ml vodene otopine amonijaka, također ranije navedene koncentracije, dok je kod uzorka S6 taj redoslijed dodavanja zamijenjen tako da je najprije u pripremljenu vodenu otopinu manganovog(II) klorida dodano 5 ml vodene otopine amonijaka, a potom 5 ml vodene otopine vodikovog peroksida. Po isteku vremena starenja svi precipitati su odvojeni od matičnice koristeći ultracentrifugu te dekantirani, a nakon odvajanja su isprani vodom kako bi se odvojio suvišak matičnice i ostalih aktivnih tvari. Precipitati uzoraka S5–S8 potom su podvrgnuti nepotpunom sušenju pri temperaturi od 60 °C. Nakon sušenja dio uzoraka S5–S8 spremljen je u kivete koje nisu bile u potpunosti zatvorene i ostavljene na dulje vrijeme starenja od 10 godina pri temperaturi okoline od 20 °C, dozvoljavajući kontakt s vanjskom atmosferom koja je kemijski reagirala s uzorcima. Uzorci podvrgnuti starenju dobili su oznake S5-10, S6-10, S7-10, S8-10.

Uzorci su karakterizirani kao svježi i kao stareni pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM) i rendgenskom difrakcijom.

Infracrveni spektri uzoraka snimljeni su FT-IR spektrometrom pri standardnim uvjetima (20 °C) u transmisijskom modu, koristeći KBr matricu spektroskopske čistoće miješanjem u omjeru 1:100 te prešanjem u pastile uz opterećenje po površini ekvivalentno 5000 kg. Ramanovi spektri su snimljeni pri standardnim atmosferskim uvjetima u mikroramanskoj konfiguraciji spektrometra, uz ekscitaciju argonskim laserom valne duljine 514,5 nm.

UV-Vis-NIR spektri snimljeni su koristeći spektrometar s integrirajućom sferom u refleksijskom modu, uz potpuni odaziv uzorka (direktna + indirektna refleksija) pri standardnim atmosferskim uvjetima i temperaturi od 20 °C. Spektroskopski čisti barijev sulfat ( $\text{BaSO}_4$ ) korišten je kao referentna matrica za pripremu spektroskopskih uzoraka, miješanjem u omjeru 1:20, te laganim utiskivanjem u odgovarajući kružni nosač uzoraka, promjera 4 cm.

#### 4.6. Sinteza željezovih oksida površinskom oksidacijom čistog željeza ( $\alpha$ -Fe)

Uzorci željezovih oksida na površini čistog željeza sintetizirani su suhim kemijskim procesom žarenja pločica čistog željeza (*NEWMET Koch, UK*) debljine 1 mm u visokotemperaturnoj peći u atmosferskim uvjetima (tlak i sastav atmosfere) na predefiniranim temperaturama  $\theta$  i za predodređena vremena  $t$ . Pločice željeza su za postupak žarenja izrezane u dimezije 2 cm  $\times$  5 cm. Prije samog procesa žarenja površina pločica je očišćena acetonom čistoće *p.a.* u ultrazvučnoj kupelji (5 min) i osušena u struji plinovitog dušika. Parametri sinteze uzoraka prikazani su u sljedećoj *tablici 4.7.*

**Tablica 4.7.** Parametri sinteze uzoraka željezovih oksida površinskom oksidacijom  $\alpha$ -Fe pločica

Uzorak	$\theta / ^\circ\text{C}$	$t / \text{h}$
M1	300	24
M2	300	72
M3	300	96
M4	300	144
M5	400	24
M6	400	96
M7	500	24
M8	500	96
M9	600	24
M10	600	96
M11	800	24
M12	800	96

Morfološke osobine nastalih površinskih struktura karakterizirane su pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM), a sastav određenih dijelova uzoraka analiziran je energijski razlučujućom rendgenskom spektroskopijom (EDS) i rendgenskom difrakcijom .

Ramanovi spektri su također snimljeni pri standardnim atmosferskim uvjetima i temperaturi od 20  $^\circ\text{C}$  u makro komori, uz pobudu argonskim laserom valne duljine 514,5 nm. Mössbauerovi spektri snimljeni su u transmisijskom modu pri standardnim atmosferskim uvjetima i temperaturi od 20  $^\circ\text{C}$  samo za odabrane uzorke s dostatnom količinom površinskog oksidnog sloja koji je oprezno skinut s površine uzorka i usitnjen u

tarioniku. Kao izvor gama zračenja Mössbauerovog spektrometra (*Wissel GmbH*) korišten je  $^{57}\text{Co}$  u Rh matrici, pri čemu se skala brzina i referentni parametri odnose na  $\alpha$ -Fe fazu. Analiza Mössbauerovih spektara napravljena je *MossWin* programskim paketom.

#### 4.7. Sinteza manganom dopiranih željezovih oksida termičkim raspadom smjese organskih soli

Uzorci željezovih oksida dopiranih manganom sintetizirani su termičkim raspadom iz smjese željezovog(III) acetilacetona i manganovog(II) acetilacetona. Odvage navedenih soli koje odgovaraju određenim množinskim udjelima mangana pomiješane su i usitnjene u ahatnom tarioniku i stavljene u porculanske (keramičke) lončice za žarenje. Tako pripremljeni uzorci potom su podvrgnuti termičkom raspadu (žarenjem) u visokotemperaturnoj peći pri temperaturi od 300 °C za vrijeme od 8 h. Prije samog procesa žarenja, DTA/TGA analizom termičkih krivulja uzoraka danih soli okvirno su procijenjeni parametri sinteze uzoraka manganom dopiranih željezovih oksida. Parametri pripreme uzoraka žarenjem, te upotrebljene i dobivene odvage uzoraka dani su u *tablici 4.8*. Odvaga  $m_1$  odnosi se na željezov(III) acetilacetona, a  $m_2$  na manganov(II) acetilacetona prije miješanja u ahatnom tarioniku, dok se  $m_3$  odnosi na masu dobivenog oksidnog produkta nakon termičkog raspada. Odvage dodanog manganovog(II) acetata su određene tako da odgovaraju množinskom udjelu mangana  $x(\text{Mn})$  u odnosu na željezo u konačnom produktu dopiranog željezovog oksida, maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), kako je i prikazano u *tablici 4.8*.

**Tablica 4.8.** Parametri sinteze uzoraka manganom dopiranog željezovog oksida

Uzorak	$x(\text{Mn}) / \%$	$\theta / ^\circ\text{C}$	$t / \text{h}$	$m_1 / \text{g}$	$m_2 / \text{g}$	$m_3 / \text{g}$
U1	0	300	8	2,002	-	0,423
U2	1	300	8	2,000	0,0147	0,431
U3	3	300	8	2,001	0,0449	0,443
U4	5	300	8	2,003	0,0763	0,457
U5	10	300	8	2,001	0,1602	0,469
U6	20	300	8	2,005	0,3572	0,551

Uzorci dobiveni nakon žarenja potom su homogenizirani u ahatnom tarioniku, te je oko 250 mg odvage pojedinog uzorka izdvojeno za dodatni proces dožarivanja na temperaturi od 500 °C za vrijeme od 4 h. Parametri za postupak dožarivanja izveden u porculanskim (keramičkim) lončicama i odvage uzoraka  $m$  – prije, te  $m_1$  – nakon žarenja iskazani su u *tablici 4.9*.

Nakon postupka sinteze, uzorci su karakterizirani pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM), energijski razlučujućom rendgenskom spektroskopijom (EDS) i rendgenskom difrakcijom u prahu.

**Tablica 4.9.** Parametri dožarenih uzoraka manganom dopiranog željezovog oksida pri temperaturi od 500 °C, uz iskazane mase uzoraka prije i poslije žarenja

Uzorak	$x(\text{Mn}) / \%$	$t / \text{h}$	$m / \text{g}$	$m_1 / \text{g}$
U1-500	0	4	0,250	0,241
U2-500	1	4	0,253	0,245
U3-500	3	4	0,258	0,248
U4-500	5	4	0,249	0,242
U5-500	10	4	0,252	0,241
U6-500	20	4	0,251	0,244

Infracrveni spektri snimljeni su FT-IR spektrometrom pri standardnim uvjetima (20 °C) uz uporabu ATR modula, gdje je kao ATR kristal poslužio dijamant.

Mössbauerovi spektri snimljeni su u transmisijskom modu pri standardnim atmosferskim uvjetima i temperaturi od 20 °C. Kao izvor specifične linije 14,4 keV gama zračenja Mössbauerovog spektrometra (*Wissel GmbH*) korišten je  $^{57}\text{Co}$  u Rh matrici, pri čemu su skala brzina i referentni parametri kalibrirani u odnosu na standardni apsorber  $\alpha\text{-Fe}$ . Analiza Mössbauerovih spektara napravljena je *MossWin* programskim paketom.

#### 4.8. Sinteza niklovih oksida termičkim raspadom hidratiziranih soli niklovog(II) acetata i niklovog(II) laktata

Za proces termičkog raspada hidratiziranih organskih soli nikla korišteni su porculanski (keramički) lončići u koje su stavljene točne odvage niklovog(II) acetata tetrahidrata, odnosno niklovog(II) laktata tetrahidrata. Pritom je za sintezu pojedinog uzorka korišteno 4 grama niklovog(II) acetata tetrahidrata, odnosno 3 grama niklovog(II) laktata tetrahidrata. Pripremljeni uzorci potom su podvrgnuti termičkom raspadu u visokotemperaturnoj peći pri različitim temperaturama  $\theta$  i predefiniranim vremenima žarenja  $t$ . Parametri termičkih raspada, uz dobivene mase oksidnog produkta  $m_1$  po raspadu, dani su u *tablicama 4.10 i 4.11*.

**Tablica 4.10.** Parametri sinteze uzoraka niklovog oksida uz mase oksidnog produkta dobivene termičkim raspadom 4 g niklovog(II) acetata tetrahidrata

Uzorak	$\theta / ^\circ\text{C}$	$t / \text{h}$	$m_1 / \text{g}$
A1	300	4	1,191
A2	400	2	1,189
A3	400	4	1,169
A4	400	24	1,197
A5	500	4	1,139
A6	600	4	1,156
A7	700	4	1,143
A8	800	4	1,185

**Tablica 4.11.** Parametri sinteze uzoraka niklovog oksida uz mase oksidnog produkta dobivene termičkim raspadom 3 g niklovog(II) laktata tetrahidrata

Uzorak	$\theta / ^\circ\text{C}$	$t / \text{h}$	$m_1 / \text{g}$
L1	300	4	0,651
L2	400	4	0,667
L3	500	4	0,692
L4	600	4	0,736
L5	800	4	0,732



Dobiveni uzorci potom su homogenizirani u ahatnom tarioniku te su karakterizirani pretražnim elektronskim mikroskopom (FE SEM), energijski razlučujućom rendgenskom spektroskopijom (EDS) i rendgenskom difrakcijom u prahu.

DTA/TGA snimka na uzorcima niklovog(II) acetata tetrahidrata i niklovog(II) laktata tetrahidrata provedena je na *Shimadzu DTG-60H* uređaju u temperaturnom rasponu od 20 do 800 °C u struji sintetičkog atmosferskog zraka (ekvivalentni sastav) uz standardnu brzinu promjene temperature od 10 °C po minuti.

Ramanovi spektri su snimljeni pri standardnim atmosferskim uvjetima u mikroramanskoj konfiguraciji spektrometra, uz ekscitaciju argonskim laserom valne duljine 514,5 nm, pri čemu je snaga probne zrake limitirana u području između 1,5 i 2,3 mW s ciljem izbjegavanja pretjeranog lokalnog zagrijavanja uzorka. Prilikom snimanja spektara korištena je termostatirana ćelija *THMS600 (Lincam Scientific Instruments)* za snimanje pri različitim temperaturama uzorka, dok je hlađenje uzorka na niske temperature izvedeno konstantnim strujanjem tekućeg dušika.

UV/Vis/NIR spektri snimljeni su koristeći spektrometar s integrirajućom sferom u refleksijskom modu, pri čemu je sniman potpuni odaziv uzorka (direktna + indirektna refleksija) pri standardnim atmosferskim uvjetima i temperaturi od 20 °C. Spektroskopski čisti barijev sulfat ( $\text{BaSO}_4$ ) korišten je kao referenca za pripremu uzoraka za spektroskopska mjerenja. Uzorci su za spektroskopska mjerenja pripremljeni miješanjem 250 mg uzorka s 6,5 g  $\text{BaSO}_4$ , te laganim utiskivanjem u odgovarajući kružni nosač uzorka, promjera 4 cm.

#### 4.9. Sinteza tankih slojeva niklovih oksida

Prvi set uzoraka tankih slojeva niklovog(II) oksida formiran je suhim kemijskim procesom žarenja pločica čistog nikla (*Merck*) debljine 1 mm u visokotemperaturnoj peći na predefiniranim temperaturama  $\theta$ . Prije samog procesa žarenja, površina pločica nikla obrađena je lagano brusnim papirom (korund) gradacije P400, a potom očišćena acetonom čistoće *p.a.* u ultrazvučnoj kupelji (5 min) i osušena u struji plinovitog dušika. Parametri tako pripremljenih uzoraka potom podvrgnutih žarenju, prikazani su u *tablici 4.12*.

**Tablica 4.12.** Parametri sinteze uzoraka niklovog oksida dobivenih žarenjem niklovih pločica

Uzorak	$\theta / ^\circ\text{C}$	$t / \text{h}$
N1	300	4
N2	400	4
N3	500	4
N4	600	4
N5	600	48
N6	600	120
N7	800	4
N8	800	48
N9	800	120

Drugi set uzoraka pripremljen je tako da su površine pločica čistog nikla (*Merck*) prvo lagano obrađene brusnim papirom (korund) gradacije P400, a potom očišćene acetonom čistoće *p.a.* u ultrazvučnoj kupelji (5 min) i osušene u struji plinovitog dušika. Pločice su potom uronjene u 2% vodenu otopinu nikolovog(II) acetata, zadržane u njoj predefinirano vrijeme i potom osušene. Nakon sušenja povrgnute su procesu žarenja pri čemu su svi relevantni parametri sinteze iskazani u *tablici 4.13*. Za treći set uzoraka, umjesto niklovih pločica korišteno je mikroskopsko stakalce dimenzija 76 x 26 mm, debljine 1 mm. Mikroskopska stakalca su također očišćena acetonom *p.a.* čistoće tretmanom u ultrazvučnoj kupelji (5 min) te osušena u struji plinovitog dušika, a potom uronjena u 2% vodenu otopinu nikolovog(II) acetata u kojoj su zadržana određeno vrijeme i potom osušena. Nakon sušenja mikroskopska stakalca podvrgnuta su žarenju u visokotemperaturnoj peći prema parametrima navednim u *tablici 4.13*.

**Tablica 4.13.** Parametri sinteze uzoraka niklovog oksida žarenjem podloge nakon uranjanja u 2% vodenu otopinu niklovog(II) acetata

Uzorak	Materijal podloge	$t_u$ / min	$\theta$ / °C	$t_h$ / h
M1	Ni	60	400	4
M2	Ni	60	500	4
M3	Ni	60	600	4
M4	Ni	60	700	4
S1	mikroskopsko stakalce	15	400	1
S2	mikroskopsko stakalce	15	500	1
S3	mikroskopsko stakalce	15	600	1
S4	mikroskopsko stakalce	15	700	1
S5	mikroskopsko stakalce	15	800	1

Pritom je  $t_u$  –vrijeme koje su pločice odnosno stakalca provela uronjena u otopini,  $\theta$  – temperatura žarenja, a  $t_h$  – vrijeme žarenja pripremljenog uzorka. Mikrostrukturne osobine i površinska morfologija dobivenih uzoraka karakterizirana je pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM), te je sastav određen energijski razlučujućom rendgenskom spektroskopijom (EDS). Uzorci su također karakterizirani i rendgenskom difrakcijom.

Ramanovi spektri su snimljeni također pri standardnim atmosferskim uvjetima i temperaturi od 20 °C, uz ekscitaciju argonskim laserom valne duljine 514,5 nm.

UV/Vis/NIR spektri snimljeni su koristeći spektrometar s integrirajućom sferom u refleksijskom modu, pri čemu je sniman potpuni odaziv uzorka (direktna + indirektna refleksija) pri standardnim atmosferskim uvjetima i temperaturi od 20 °C, pri čemu je spektroskopski čisti barijev sulfat ( $\text{BaSO}_4$ ) korišten kao referenca.

#### 4.10. Sinteza niklovih oksida metodom elektroispredanja

U okviru ovih pokusa pripravljena su dva uzorka otopina različitog sastava. Za pripremu prvog uzorka N1, osnovna viskozna otopina za elektroispredanje vlakana pripravljena je otapanjem 3 g polivinil pirolidona (PVP) u 50 ml etanola čistoće *p.a.* uz kontinuirano miješanje otopine koristeći magnetsku miješalicu pri brzini od 350 okretaja po minuti uz stalnu temperaturu od 60 °C tijekom vremena od 3 sata. Potom je 2 grama niklovog(II) nitrata heksahidrata otopljeno u 5 ml vode. Nastala otopina dodana je osnovnoj viskoznoj otopini PVP-a uz daljnje kontinuirano miješanje magnetskom miješalicom pri brzini od 350 okretaja po minuti i temperaturi od 60 °C tijekom vremena od 9 sati.

Priprema viskozne otopine za elektroispredanje uzorka N2 napravljena je na sličan način otapanjem 3 g PVP-a u 50 ml etanola, čistoće *p.a.* uz miješanje magnetskom miješalicom pri brzini od 350 okretaja po minuti i temperaturi od 60 °C tijekom vremena od 7 sati. Potom je 3g niklovog(II) nitrata heksahidrata otopljeno u 5 ml vode, a nastala otopina dodana je osnovnoj viskoznoj otopini PVP-a u etanolu, te je dobivena otopina bila kontinuirano miješana magnetskom miješalicom pri brzini od 350 okretaja po minuti i temperaturi od 60 °C tijekom vremena od 7 sati.

Pripremljene svježe otopine uzorka N1 i N2 potom su iskorištene za sintezu kompozitnih vlakana metodom elektroispredanja.

Postupak elektroispredanja izveden je tako da su svježe viskozne otopine puštene u staklenu cijev promjera 5 mm, koristeći hidrostatski tlak od 20 mbar za N1 uzorak, odnosno 30 mbar za N2 uzorak. Zbog vidljive razlike u viskoznosti pripremljenih otopina, koja nije mjerena, a uzrokovane različitim sastavom, otopine su u postupku elektroispredanja bile istiskivane različitim tlakom. Na kraju staklene cijevi nalazila se metalna igla od medicinskog kirurškog čelika, izlaznog promjera 0,8 mm. Metalna igla spojena je na negativni potencijal visokonaponskog generatora od 20 kV, dok je pozitivni kraj uzemljen i spojen s aluminijskom plohom dimenzija 15 cm x 20 cm koja je poslužila kao protuelektroda za skupljanje nastalih vlakana u postupku elektroispredanja. Ploha aluminijske protuelektrode postavljena je tako da njenim središtem prolazi okomica koja ujedno prolazi duž osi igle, pri čemu je vrh igle udaljen 20 cm. Kao kolektor elektroispredenih vlakana korištena je tanka aluminijska folija debljine 10 µm kojom je prekrivena aluminijska protuelektroda, dok je stalni hidrostatski tlak osiguravao stalni priljev viskozne otopine. Za dobivanje tankih slojeva uzoraka

elektroispredenih vlakana iz N1 i N2 otopine, postupak je proveden u periodu od 10 min, dok je za dodatnu obradu žarenjem, elektroispredanje debljih slojeva vlakana trajalo 8 sati.

Dobiveni elektroispredeni uzorci kompozitnih vlakana potom su podvrgnuti sušenju u vakuumskom sušioniku, te su tanji uzorci dobiveni za kraće vrijeme elektroispredanja analizirani pretražnim elektronskim mikroskopom, dok su deblji slojevi vlakana podvrgnuti procesu termičkog raspada u visokotemperaturnoj peći. Termičkim procesom pripremljeni su sljedeći uzorci:

**Tablica 4.14.** Parametri sinteze uzoraka niklova(II) oksida dobivenih žarenjem elektroispredenih kompozitnih vlakana

Uzorak	$\theta / ^\circ\text{C}$	$t / \text{h}$
N1-400	400	1
N1-500	500	1
N1-600	600	1
N2-400	400	1
N2-500	500	2
N2-800	800	2

Uzorci dobiveni žarenjem potom su karakterizirani pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM), energijski razlučujućom rendgenskom spektroskopijom (EDS). Statistička obrada slika napravljena je *ImageJ* softverskim paketom, a infracrveni spektri snimljeni su FT-IR spektrometrom pri standardnim uvjetima (20 °C) u transmisijskom modu razrjeđivanjem uzoraka s KBr matricom spektroskopske čistoće u omjeru 1:100 te prešanjem u pastile. Uzorci su karakterizirani i rendgenskom difrakcijom u prahu.

### 4.11. Sinteza nanostrukturnih vlakana cinkovog oksida elektroispredanjem

Osnovna viskozna otopina za elektroispredanje vlakana pripravljena je otapanjem 3 g PVP-a u 50 ml etanola čistoće *p.a.* uz dodatak 5 ml vode. Postupak otapanja proveden je kontinuiranim miješanjem otopine magnetskom miješalicom pri brzini od 350 okretaja po minuti uz stalnu temperaturu od 70 °C tijekom vremena od 2 sata. Ovako pripravljena svježa viskozna otopina iskorištena je za sintezu referentnog uzorka S1 elektroispredanjem.

Priprema viskozne otopine za elektroispredanje uzorka S2 napravljena je na sličan način: 3 g PVP-a otopljeno je u 50 ml etanola, čistoće *p.a.* uz miješanje magnetskom miješalicom pri brzini od 250 okretaja po minuti i temperaturi od 60 °C tijekom vremena od 2 sata. Potom je 1,2 g cinkovog(II) acetata dihidrata zasebno otopljeno u 5 ml vode. Ova otopina cinkovog(II) acetata dihidrata potom je dodana viskoznoj otopini PVP-a u etanolu. Dobivena otopina potom je dodatno miješana radi homogenizacije magnetskom miješalicom pri brzini od 250 okretaja u minuti i temperaturi od 60 °C tijekom perioda od 3 sata. Pripremljena svježa otopina iskorištena je za sintezu uzoraka kompozitnih vlakana koja sadrže cink metodom elektroispredanja.

Postupak elektroispredanja izveden je pri istim uvjetima za uzorke S1 i S2. Svježe viskozne otopine puštene su u staklenu cijev promjera 4 mm, koristeći hidrostatski tlak od 15 mbar, na kraju koje se nalazila metalna igla od medicinskog kirurškog čelika, izlaznog promjera 0,8 mm. Metalna igla spojena je na negativni potencijal visokonaponskog generatora od 20 kV, dok je pozitivni kraj uzemljen i spojen s aluminijskom plohom dimenzija 15 cm x 20 cm koja je poslužila kao protuelektroda u postupku elektroispredanja. Ploha aluminijske protuelektrode postavljena je okomito na os koja prolazi iglom na udaljenosti od 20 cm od vrha igle, a kao kolektor elektroispredenih vlakana korištena je tanka aluminijska folija debljine 10 µm kojom je prekrivena aluminijska protuelektroda, dok je tlak od 15 mbara tijekom cijelog vremena postupka osiguravao stalni priljev viskozne otopine. Za dobivanje tankih slojeva uzoraka elektroispredenih vlakana S1 i S2 postupak je proveden u periodu od 30 min, dok je za dodatnu obradu žarenjem, elektroispredanje uzorka S2 trajalo 25 sati.

Tanki slojevi uzoraka elektroispredenih vlakana (S1 i S2) potom su analizirani pretražnim elektronskim mikroskopom, da bi se utvrdila morfologija i odredile fizičke karakteristike dobivenih vlakana.

Deblji sloj uzorka S2 podvrgnut je postupku žarenja u visokotemperaturnoj peći da bi se uklonila organska komponenta uzorka i sintetizirao cinkov(II) oksid. Parametri sinteze uzorka žarenjem prikazani su u *tablici 4.15*.

**Tablica 4.15.** Tablica sintetiziranih uzoraka cinkovog oksida dobivenih žarenjem elektroispredenih kompozitnih vlakana

<b>Uzorak</b>	<b><math>\theta / ^\circ\text{C}</math></b>	<b><math>t / \text{h}</math></b>
S2-300	300	1
S2-400	400	1
S2-500	500	1
S2-600	600	6

Uzorci dobiveni žarenjem karakterizirani su potom pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM) i energijski razlučujućom rendgenskom spektroskopijom (EDS). Statistička obrada slika napravljena je *ImageJ* softverskim paketom. Infracrveni spektri snimljeni su pri standardnim uvjetima (20 °C) u transmisijskom modu razrjeđivanjem uzoraka s KBr matricom spektroskopske čistoće u omjeru 1:100 te prešanjem u pastile.

Uzorci su karakterizirani i rendgenskom difrakcijom u prahu. Ramanovi spektri također su snimljeni pri standardnim atmosferskim uvjetima koristeći mikroramansku konfiguraciju spektrometra, uz argonski laser valne duljine 514,5 nm kao ekscitacijski izvor. Prilikom snimanja spektara, zbog jakog fokusiranja laserskog snopa, korištena je termostatirana ćelija (*Lincam Scientific Instruments*) za regulaciju i stabilizaciju temperature uzorka pri temperaturi od 20 °C.

## 4.12. Hidrotermičko procesiranje elektroispredjenih vlakana pri sintezi nanočestica ZnO

Kao podloga za depoziciju elektroispredjenih vlakana korištena su mikroskopska stakalca (*VEB Kombinat Technisches Glas, Ilmenau, Njemačka*). Mikroskopska stakalca očišćena su prvo u vodi, a potom dva puta po 10 minuta tretirana acetonom *p.a.* čistoće u ultrazvučnoj kupelji, te osušena u struji plinovitog dušika.

Viskozna otopina za elektroispredanje uzoraka S1-S4 napravljena je otapanjem 3 g PVP-a u 50 ml etanola, čistoće *p.a.* uz miješanje magnetskom miješalicom pri brzini od 250 okretaja po minuti i temperaturi od 60 °C, tijekom vremena od 2 sata. 1,2 g cinkovog(II) acetata dihidrata otopljeno je zasebno u 5 ml vode. Ova otopina cinkovog(II) acetata dihidrata potom je dodana viskoznoj otopini PVP-a u etanolu. Dobivena otopina dodatno je miješana miješalicom brzinom od 250 okretaja u minuti pri temperaturi od 60 °C tijekom 3 sata. Tako pripremljena otopina iskorištena je za elektroispredanje kompozitnih vlakana koja sadrže cink.

Postupak elektroispredanja izveden je na sljedeći način: svježa viskozna otopina puštena je u staklenu cijev promjera 5 mm primjenom hidrostatskog tlaka od 20 mbar, na kraju koje se nalazila metalna igla od medicinskog kirurškog čelika, izlaznog promjera 0,8 mm. Metalna igla spojena je na negativni potencijal visokonaponskog generatora od 20 kV, dok je pozitivni kraj uzemljen i spojen s aluminijskom plohom koja je poslužila kao protuelektroda u postupku elektroispredanja. Ploha aluminijske protuelektrode prekrivena ranije očišćenim i pripremljenim mikroskopskim stakalcem postavljena je okomito na os koja prolazi iglom na udaljenosti od 20 cm od vrha igle, dok je tlak od 20 mbara tijekom cijelog vremena postupka osiguravao stalni priljev viskozne otopine. Postupak elektroispredanja za uzorke S1-S4 trajao je različito predefinirano vrijeme.

Elektroispredjeni uzorci S1-S4 na mikroskopskim stakalcima potom su podvrgnuti žarenju pri temperaturi od 400 °C za vrijeme od 30 min uz prisutnost atmosferskog zraka. Nakon žarenja, ovako dobivene podloge poslužile su kao nosači kristalnih zrna za daljnje hidrotermičko procesiranje čestica cinkovih(II) oksida.

Hidrotermički tretman izveden je u čeličnim autoklavima s teflonskim uloškom (*Paar Instruments*) u koje su stavljani prethodno žareni uzorci na stakalcu. Otopina za hidrotermički tretman pripremljena je otapanjem 0,4 g cinkovog(II) acetilacetonata hidrata u 40 ml vode, te



su autoklavi s uzorcima stavljeni u predgrijanu peć na temperaturi od 160 °C za predodređeno vrijeme. Parametri sinteze uzoraka iskazani su u *tablici 4.16.* pri čemu  $t_1$  predstavlja vrijeme elektroisrepanja kompozitnih vlakana,  $t_2$  – vrijeme žarenja pri temperaturi od 400 °C, dok je  $t_3$  – vrijeme hidrotermičkog tretmana uzoraka u autoklavu. Nakon definiranog vremena hidrotermičkog tretmana, autoklavi su izvađeni iz peći te ostavljeni da se ohlade prirodnim putem. Stakalca s uzorcima potom su izvađena iz autoklava, isprana tri puta u vodi i dva puta u etanolu, čistoće *p.a.* i potom osušeni u vakuum sušioniku.

**Tablica 4.16.** Vremenski parametri sinteze, žarenja i hidrotermičkog tretmana pri pripremi uzoraka cinkovog oksida

Uzorak	$t_1$ / min	$t_2$ / min	$t_3$ / h
S1	1	30	1
S2	2	30	2
S3	10	30	2
S4	1	30	8

Dobiveni uzorci karakterizirani su pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM), te energijski razlučujućom rendgenskom spektroskopijom (EDS).

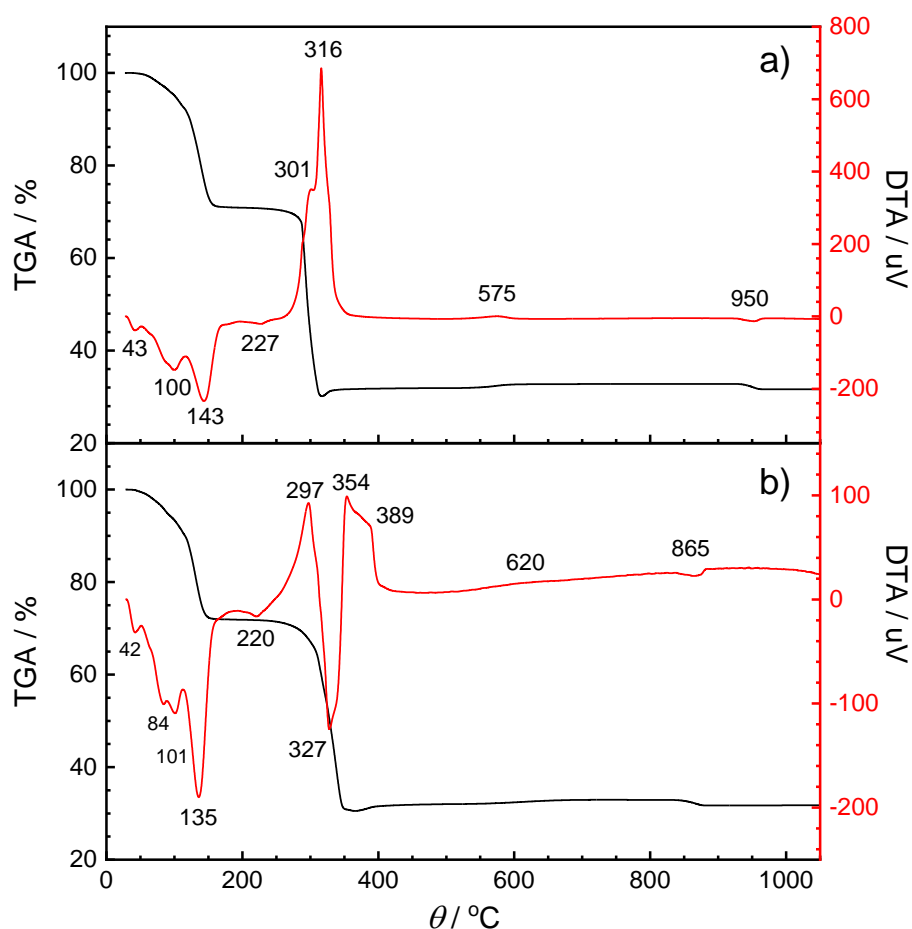
Uzorci su karakterizirani i rendgenskom difrakcijom u prahu, a Ramanovi spektri su snimljeni pri standardnim atmosferskim uvjetima koristeći mikroramansku konfiguraciju spektrometra, uz argonski laser valne duljine 514,5 nm kao ekscitacijski izvor.

## § 5. REZULTATI I RASPRAVA

### 5.1. Sinteza manganovih oksida termičkim raspadom 4 različite soli

Uzorci manganovih oksida pripremljeni su termičkim raspadom određenih odvaga hidrata manganovih soli:  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  i  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , kao što je to opisano u *odjeljku 4.4*.

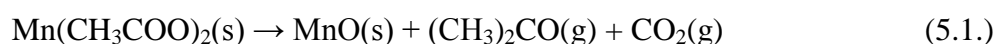
Rezultati DTA/TGA analize manganovog(II) acetata tetrahidrata u sintetskom zraku kao i u inertoj atmosferi (*slika 5.1.*) poslužili su kao orijentacijske informacije za daljnje istraživanje procesa termičke razgradnje.



Slika 5.1. DTA/TGA analiza  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  u a) sintetskom zraku b) inertoj atmosferi  $\text{N}_2$ .

Iz samih rezultata vidljiva je složena struktura termičke razgradnje manganovog(II) acetata tetrahidrata koja se odvija u nekoliko faza prije nastanka manganovog oksida. Endotermni vrhovi pri 43 i 100 °C (*slika 5.1.a*) uz gubitak inicijalne mase prema TGA krivulji, već pri ~50 °C naznačavaju da se termički raspad ovog kompleksa počeo odvijati dehidracijom pri relativno niskim temperaturama. Početni vrh pri 43 °C može se povezati s gubitkom adsorbirane vode u uzorku, dok vrhovi pri 100 °C, odnosno 143 °C ukazuju na prvu fazu raspada u kojem se gubi koordinacijski vezana voda i nastaje bezvodni  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  pri ~150 °C. Ovi rezultati su u skladu s literaturnim podacima [112–114,1134], pri čemu se dehidracija odvija u dvije faze, najprije nastankom relativno nestabilnog dihidrata pri ~100 °C, koji se u nastavku pri 143 °C raspada u stabilan bezvodni manganov(II) acetat, što i odgovara gubitku 29,2% inicijalne mase uzorka prema stehiometrijskoj analizi TGA krivulje.

Daljnji raspad nastalog bezvodnog kompleksa zabilježen je s dva egzotermna vrha pri 301 °C i 316 °C, uz značajno smanjenje mase uzorka. Mohamed i Halawy [114] predložili su na temelju svojih istraživanja alternativni mehanizam raspada ovog kompleksa, pri čemu je intermedijalna faza raspada manganov(II) acetat hidroksid, međutim termogravimetrijska mjerenja u ovom slučaju to ne potvrđuju. Kod egzoternog vrha pri 316 °C, TGA krivulja pokazuje značajan gubitak mase uzorka ~41 %, što stehiometrijski upućuje na nastanak najlakšeg manganovog(II) oksida, manganosita ( $\text{MnO}$ ). Takav mehanizam raspada sugeriraju Afzal i suradnici [1135], pri čemu se bezvodni manganov(II) acetat raspada prema izrazu (5.1.).



Nastala  $\text{MnO}$  oksidna faza potom u vrlo kratkom temperaturnom području pri daljnjem povećanju temperature od ~20 °C, vjerojatno parcijalnom oksidacijom  $\text{Mn}^{2+}$  u  $\text{Mn}^{3+}$ , transformira u stabilniji oksid hausmanit,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , što je na TGA krivulji vidljivo blagim povećanjem mase do 31,8% inicijalne, što stehiometrijski i odgovara toj oksidnoj fazi. Jedva uočljivi endotermni vrh pri 575 °C, upućuje na postupni proces oksidacije  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  faze, pri čemu blago povećanje mase uzorka prema TGA krivulji indicira nastanak nove faze, koja prema stehiometrijskoj analizi odgovara  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , odnosno manganovom(III) oksidu. U konačnici slabo zamjetljiv egzotermni vrh pri 950 °C, popraćen odgovarajućim smanjenjem mase registrirane na TGA krivulji sugerira redukciju manganovog(III) oksida u  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , što

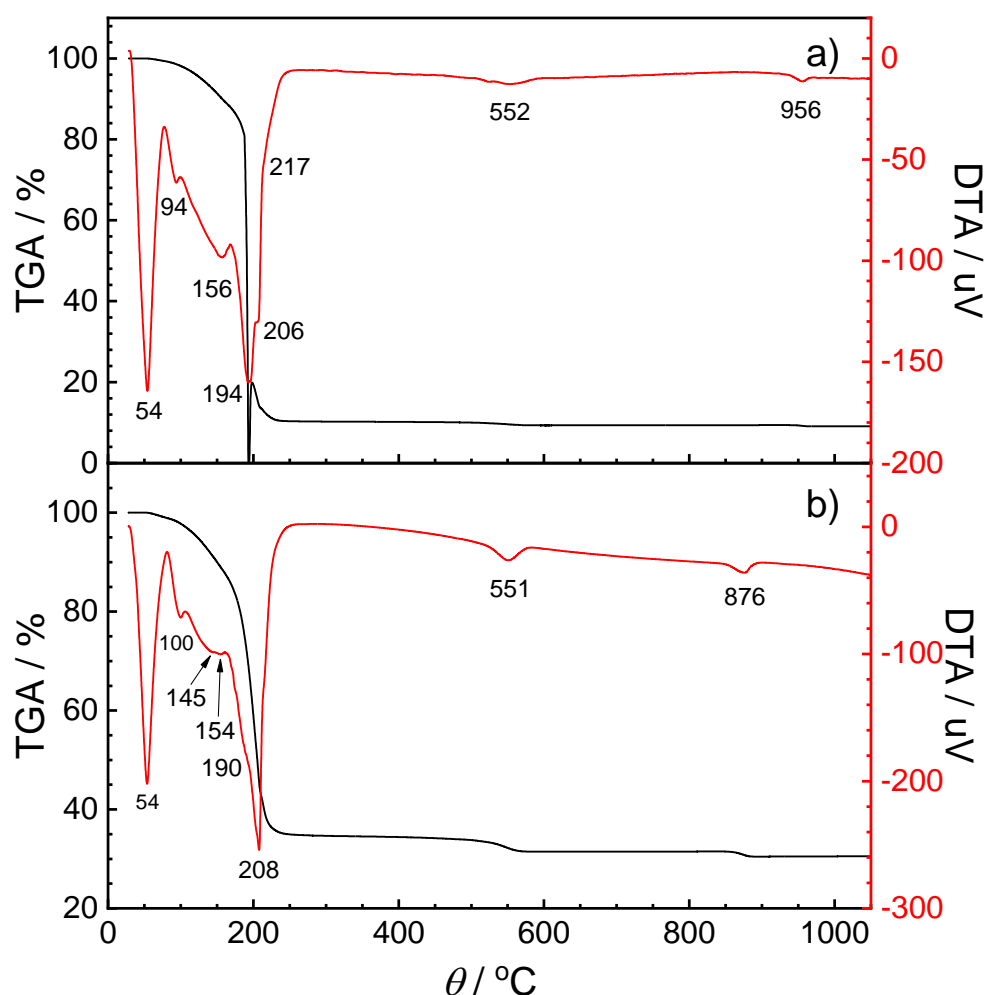
odgovara i rezultatima nađenim u literaturi, kod lančanih transformacija manganovih oksida (2.17. i 2.18.). Pritom treba napomenuti da položaj vrhova, odnosno temperaturna točka pojedine faze raspada pri DTA/TGA mjerenjima uvelike ovisi i o brzini promjene temperature, kao što su to utvrdili Hussein i suradnici na primjeru termičkog raspada niklovog(II) acetata tetrahidrata [1136], gdje je utvrđeno da se vrhovi pri nižim brzinama pomiču ka nižim temperaturama.

Kad je u pitanju raspad manganovog(II) acetata tetrahidrata u inertnoj atmosferi dušika (*slika 5.1. b*) vidljivo je da se proces dehidracije do bezvodnog kompleksa odvija gotovo na isti način i u istim fazama kao i pri sintetičkom zraku. Međutim, proces raspada bezvodnog manganovog(II) acetata kao međufaze značajno je drukčiji. Točka raspada, odnosno formiranja oksida pomaknuta je za ~30 °C na višu temperaturu, a osim endotermnog raspada s vrhovima pri 297 i 354 °C vidljiva je i dominantna egzotermna reakcija pri 327 °C.

Takva složena struktura termičkog raspada posljedica je reakcije u kojoj se acetatni ligand ponaša kao oksidacijsko sredstvo (izvor kisika) zbog čega i u inertnim uvjetima dušikove atmosfere nastaju manganovi oksidi. Prema analizi TGA krivulje (*slika 5.1. b*), kao krajnji oksidni produkt netom nakon raspada bezvodnog manganovog(II) acetata pri 354 °C, vjerojatno nastaje manganosit, MnO. Do zaključka da je MnO preferirani produkt raspada bezvodnog manganovog(II) acetata u inertnoj atmosferi, a Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> oksidna faza koja nastaje raspadom bezvodnog manganovog(II) acetata u sintetičkom zraku, došli su i Mohamed i Halawy [114], sugerirajući također nastanak manganovog(II) acetata hidroksida kao međufaze. Međutim, nejasan je daljnji mehanizam oksidacije do manganovog(III) oksida pri ~630 °C, kako sugerira TGA krivulja, budući da se proces odvija u inertnoj atmosferi dušika. Endotermni vrh pri ~630 °C je pritom neobično širok. Endotermna redukcija Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> odvija se pri temperaturi od 865 °C i pomaknuta je u niže temperaturno područje u odnosu na isti redukcijski proces u sintetičkom zraku pri 950 °C.

DTA/TGA analiza raspada manganovog(II) nitrata hidrata, pri čemu koordinacijska sfera vode varira od tetrahidrata do heksahidrata dana je na *slici 5.2*. Struktura prema snimljenim krivuljama ukazuje na sličan mehanizam kao u slučaju raspada manganovog(II) acetata tetrahidrata, međutim postoje i bitne razlike. Proces termičkog raspada u sintetskom zraku (*slika 5.2. a*) započinje vrlo izraženim endotermnim vrhom pri 54 °C. Prema TGA krivulji masa uzorka se gotovo ne mijenja što ukazuje na promjenu agregatnog stanja iz krutog u tekuće, što je u skladu s literaturnim podacima pri čemu se za bezvodni

manganov(II) nitrat navodi talište pri  $\sim 37^\circ\text{C}$ , dok je za tetrahidrat kao i heksahidrat ta vrijednost  $\sim 27^\circ\text{C}$ . Kod endoternog vrha od  $94^\circ\text{C}$  uočljiv je postupni ali progresivni gubitak mase uzorka na TGA krivulji slijedom povećanja temperature, koji završava gotovo potpunim gubitkom mase pri  $194^\circ\text{C}$ . U skladu s literaturnim podacima gdje je zabilježeno vrelište manganovog(II) nitrata hidrata pri  $\sim 100^\circ\text{C}$ , endoterni vrh pri  $94^\circ\text{C}$  naznačava tu drugu promjenu agregatnog stanja iz tekućeg u plinovito. Budući da uzorak ubrzano isparava, analiza TGA krivulje u daljnjem procesu raspada nije od pomoći, dok uočljivi endoterni vrhovi pri  $156^\circ\text{C}$  i  $194^\circ\text{C}$  najvjerojatnije predstavljaju gubitak koordinacijski vezane vode do bezvodnog manganovog(II) nitrata. Ubrzano isparavanje uzorka potaknuto je upravo transformacijom u bezvodni manganovog(II) nitrat koji ima nižu molekulsku masu u odnosu na hidrat.



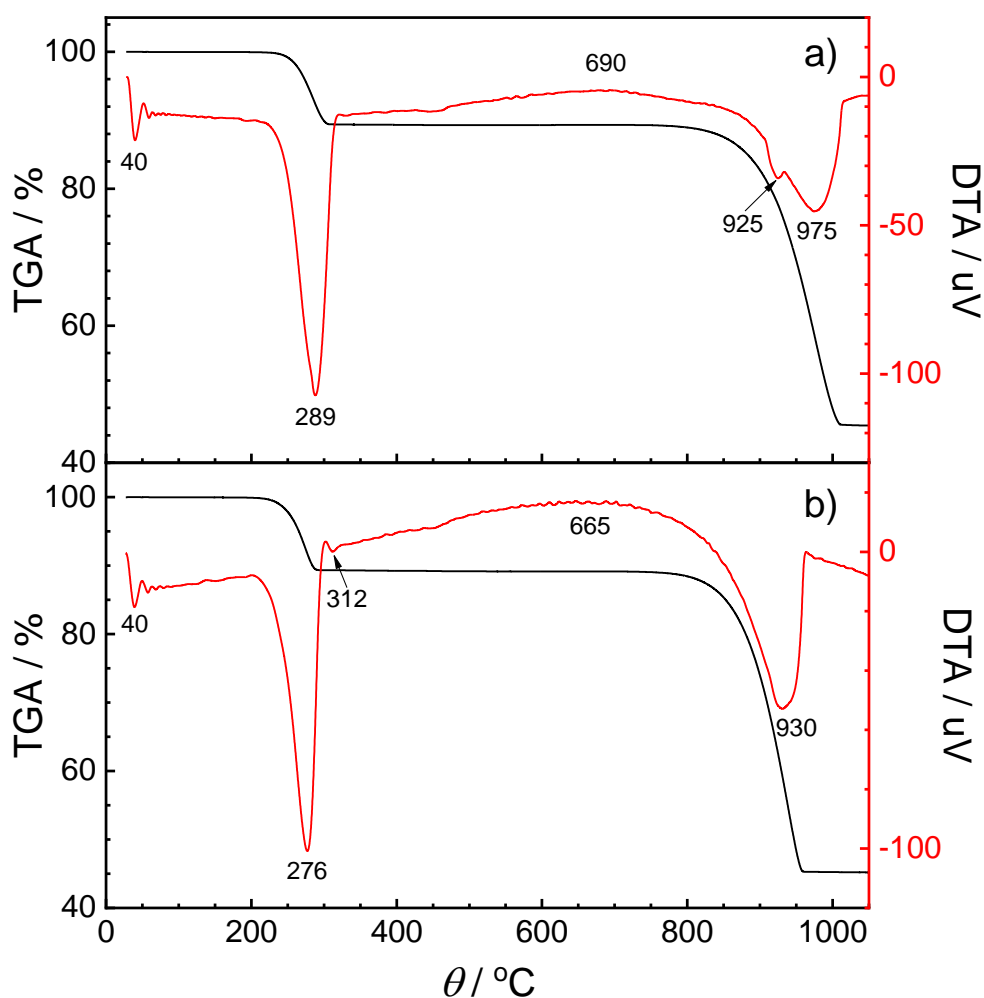
Slika 5.2. DTA/TGA analiza  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$  u a) sintetskom zraku b) inertnoj atmosferi  $\text{N}_2$ .

Međutim, pri temperaturi od 198 °C, nakon što je uzorak već prešao u plinovito stanje, TGA krivulja iznenađujuće bilježi porast mase sugerirajući termički raspad bezvodnog manganovog(II) nitrata pri endotermnom vrhu od 194 °C, te njegovu brzu oksidaciju. Takva reakcija je moguća, ako uzorak u plinovitom stanju nije u potpunosti napustio DTA/TGA uređaj. Nagli porast pa ponovno smanjenje mase sugerira nastanak međufaze u procesu raspada koji prate dva slabo vidljiva endotermna vrha pri 206 °C i 217 °C. Gallagher i Johnson [1137,1138] na temelju svojih mjerenja predlažu model raspada u kojem kao međufaza u raspadu nastaje  $MnONO_3$ , dok kao konačni produkt raspada nastaje manganov(IV) oksid. Slabo izraženi endotermni vrh pri 552 °C, sugerira faznu transformaciju nastalog manganovog (IV) oksida u drugu oksidnu fazu, dok endotermni vrh pri 956 °C sugerira daljnju postupnu faznu transformaciju.

DTA krivulja raspada manganovog(II) nitrata hidrata u inertnoj atmosferi dušika (*slika 5.2. b*) gotovo je identična krivulji raspada u sintetskom zraku, međutim razlika je vidljiva kod TGA krivulje istog raspada koja ne upućuje na fazni prijelaz u plinovito stanje. Identični endotermni vrh pri 54 °C ukazuje na talište, dok endotermni vrh pri 100 °C ukazuje na vrelište u inertnoj atmosferi, nakon koje TGA krivulja pokazuje progresivan gubitak mase s povišenjem temperature, pri čemu se isparavanje, gubitak mase i termički raspad ipak odvijaju nešto sporijim tempom nego u slučaju sintetskog zraka. Endotermni vrhovi pri 145 i 154 °C vjerojatno su vezani uz gubitak koordinacijski vezane vode i nastanak bezvodnog manganovog(II) nitrata, dok endotermni vrh pri 190 °C u procesu raspada nitrata vjerojatno sugerira nastanak međufaze, a onaj pri 208 °C formiranje konačnog oksidnog produkta. Stehiometrijska analiza TGA krivulje nakon tog vrha, kada se progresivni pad mase zaustavlja, pokazuje ukupni gubitak od ~65,3%, što ukazuje na to da je inicijalni manganov(II) nitrat hidrat u stvarnosti bio gotovo stehiometrijski idealan tetrahidrat, ako se uzme u obzir Gallagherova ranija pretpostavka da je krajnji oksidni produkt raspada manganov(IV) oksid. Međutim, iz oblika TGA krivulje u području između 180 °C i 220 °C nije moguće zaključiti da li se i u inertnoj atmosferi tijekom faze raspada bezvodnog manganovog(II) nitrata pojavila  $MnONO_3$  međufaza. Endotermni vrh pri 551 °C ukazuje na redukciju  $MnO_2$  u  $Mn_2O_3$ , što i stehiometrijska analiza TGA krivulje potvrđuje gubitkom inicijalne mase uzorka s 34,7% na 31,4%. Pojava endotermnog vrha pri 876 °C, kao i u slučaju raspada manganovog(II) acetata tetrahidrata u inertnoj atmosferi dušika, upućuje na isti proces redukcije  $Mn_2O_3$  u  $Mn_3O_4$ , prema stehiometrijskoj analizi TGA krivulje u tom

području uz daljnji gubitak mase s 31,4% na 30,5%. I u ovom slučaju, temperatura fazne transformacije  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  u  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  u inertnoj atmosferi je pomaknuta na nižu temperaturu u odnosu na isti proces u sintetskom zraku. Ovom analizom termičkog raspada manganovog(II) nitrata hidrata jasno se pokazuje jako oksidacijsko djelovanje nitratnog liganda, čak i u slučaju termičkog raspada u inertnoj atmosferi dušika.

Termički raspad manganovog(II)sulfata monohidrata također je istražen u uvjetima sintetskog zraka, te u inertnoj atmosferi dušika (*slika 5.3.*). DTA/TGA krivulje raspada pritom pokazuju značajno jednostavniji i drugačiji mehanizam raspada nego u prethodnim slučajevima nitrata i acetata. DTA krivulja raspada u sintetskom zraku (*slika 5.3.a*) pokazuje mali endotermni vrh pri 40 °C, pri čemu TGA krivulja u tom području ne pokazuje nikakvu promjenu mase. Takav endotermni vrh u tom slučaju može samo ukazivat na promjenu agregatnog stanja uzorka.



**Slika 5.3.** DTA/TGA analiza  $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  u a) sintetskom zraku b) inertnoj atmosferi  $\text{N}_2$ .

Međutim, kako je talište manganovog(II)sulfata monohidrata prema literaturnim podacima relativno visoko ( $\sim 710$  °C) ova endotermna pojava je nejasna, no moguća je naznaka možebitne promjene agregatnog stanja malog udjela manganovog(II)sulfata tetrahidrata ukoliko je bio prisutan u formi nečistoće, budući da se talište tetrahidrata nalazi pri 27 °C. Intenzivan endotermni vrh pri 289 °C, uz kojeg je vezan pad mase uzorka od ( $\sim 10,6$  %) naznačava gubitak koordinacijski vezane vode, te nastanak bezvodnog manganovog(II) sulfata prema analizi TGA krivulje u tom temperaturnom području. Mu i Perlmutter u procesu termičke razgradnje manganovog(II) sulfata monohidrata navode temperaturni raspon od 150 do 238 °C [1139] povezan s gubitkom koordinacijski vezane vode, što je u skladu s dobivenim rezultatima mjerenja u ovom slučaju. Relativno široki egzotermni vrh s maksimumom oko 690 °C, mogao bi ukazivati na promjenu agregatnog stanja bezvodnog manganovog(II) sulfata, budući da se u tom temperaturnom području ne pojavljuju promjene mase uzorka prema TGA krivulji. Spori početak gubitka mase uzorka pri  $\sim 800$  °C, mogao bi upućivati na drugu agregatnu promjenu uzorka, tj. točku vrelišta koja nije vidljiva s jasnim vrhom na DTA krivulji. Tagawa [1140] prema svojim DTA/TGA mjerenjima termičkog raspada manganovog(II) sulfata pentahidrata sugerira da se termički raspad bezvodne  $\text{MnSO}_4$  faze počinje odvijati u temperaturnom rasponu između 687 i 717 °C, ovisno o brzini grijanja uzorka. Endotermni vrhovi pri 925 i 975 °C koje prati progresivni gubitak mase na TGA krivulji mogli bi ukazivati na složeni termički raspad bezvodnog manganovog(II) sulfata. Gubitak mase uzorka završava pri  $\sim 1010$  °C, s preostalom razinom od  $\sim 45,4\%$  inicijalne mase uzorka. Stehiometrijska analiza ukazuje da takav gubitak mase približno odgovara formiranju  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  oksidne faze. Mu i Perlmutter [1139] za slučaj termičkog raspada bezvodne faze  $\text{MnSO}_4$  sugeriraju temperaturni raspon od 735 do 940 °C prema DTA mjerenjima, uz hausmanit ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ) kao konačni produkt raspada. Međutim, donji temperaturni prag za početak raspada ovog bezvodnog kompleksa može se spustiti do 440 °C dodatkom ugljika, pri čemu je konačni produkt raspada manganov(II) oksid. Warner i suradnici [1141] su promjenom brzine grijanja u rasponu od 0,25 do 10 °C/min zamjetili značajne pomake temperaturnih područja završetka termičkog raspada bezvodne faze  $\text{MnSO}_4$ , pri čemu su pokazali da je uz brzinu grijanja od 0,25 °C/min završetak termičkog raspada bio pri  $\sim 800$  °C, dok je uz brzinu grijanja od 10 °C/min završetak termičkog raspada bio pri  $\sim 970$  °C. Atmosfera u kojoj se odvija termički raspad značajno utječe na tijek i konačnu fazu kojom termički raspad završava. McWilliams i Hixson [1142] su istražili utjecaj redukcijskih

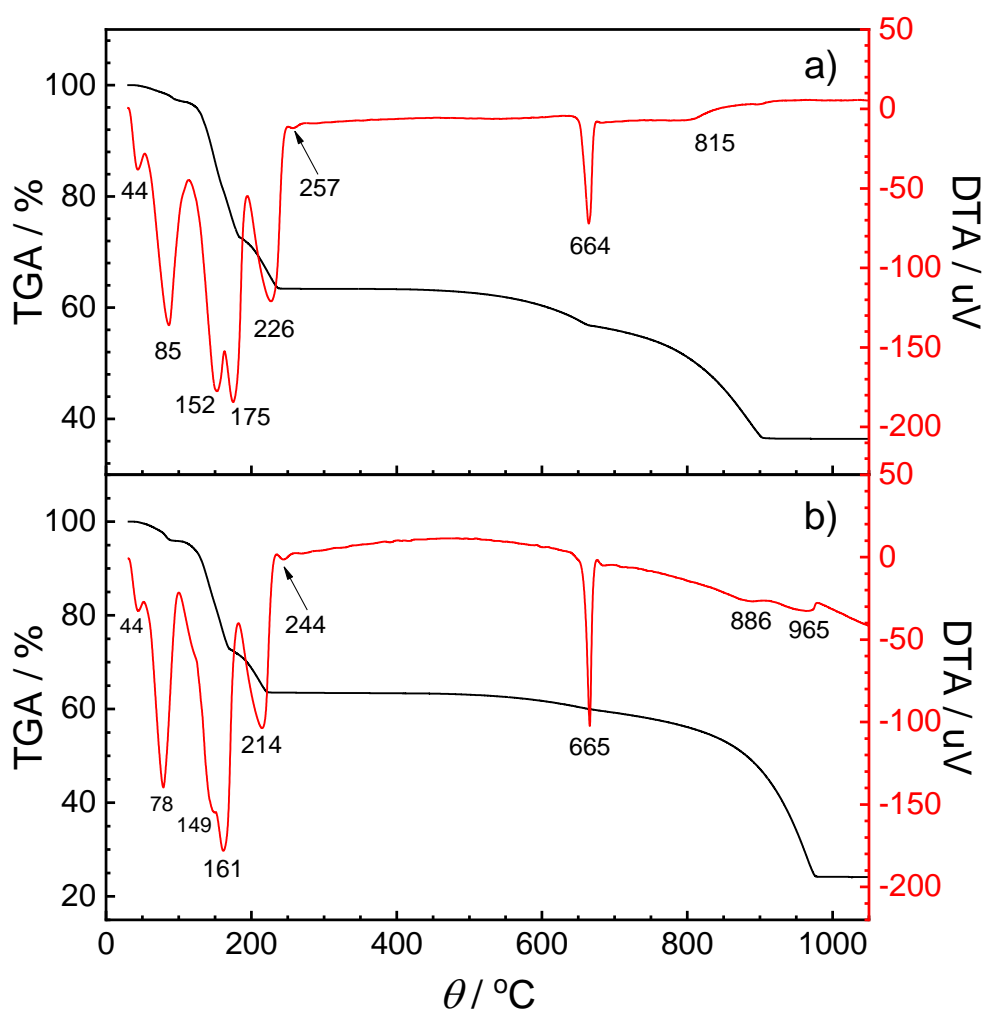


atmosfera CO, CH<sub>4</sub> i C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> na termički raspad manganovog(II) sulfata monohidrata. Osim što se završna faza termičkog raspada odvijala pri nižoj temperaturi, konačni produkt reakcija termičkog raspada nije bio elementarni mangan, već smjesa Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, MnO i MnS, uz MnS kao dominantnu fazu.

Termička analiza raspada manganovog(II)sulfata monohidrata u uvjetima inertne atmosfere dušika (*slika 5.3.b*)), ne pokazuje značajnije razlike u ponašanju DTA/TGA krivulja u odnosu na proces raspada u sintetskom zraku. Pritom je zamjećen isti endotermni vrh pri 40 °C, bez promjena na TGA krivulji u istom temperaturnom području, što bi se moglo povezati s istom promjenom agregatnog stanja u manjim količinama prisutnog manganovog(II) sulfata tetrahidrata. Endotermni vrh pri 276 °C povezan je s faznom transformacijom manganovog(II)sulfata monohidrata u bezvodni manganovog(II)sulfata, odnosno koordinacijski vezane vode, što je potvrđeno istim gubitkom mase od ~10,7%, kao i u slučaju termičkog raspada u uvjetima sintetskog zraka. Pritom se primjećuje da se ta fazna transformacija u uvjetima inertne atmosfere odvija pri ~15 °C nižoj temperaturi. Široki endotermni vrh, kojem je maksimum relativno teško procijeniti nalazi, a nalazi se približno kod temperature od 665 °C i vjerojatno je uzrok promjene agregatnog stanja bezvodnog manganovog(II)sulfata iz krutog u tekuće, dok se točka vrelišta koja nastupa pri nešto višoj temperaturi ne može točno odrediti. Takva situacija korelira s termičkim karakteristikama raspada bezvodnog manganovog(II)sulfata u uvjetima sintetskog zraka. Također, početak gubitka mase uzorka usljed isparavanja i termičkog raspada, prema TGA krivulji (*slika 5.3. b*)), započinje pri istoj temperaturi (~800 °C), međutim nešto je strmiji i progresivniji te završava pri temperaturi od ~960 °C. Taj se gubitak mase od ~44% osim isparavanju bezvodnog manganovog(II) sulfata može pripisati i njegovom termičkom raspadu, te formiranju Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> oksidne faze, a sama je pojava pritom popraćena asimetričnim endotermnim vrhom čiji maksimum leži pri ~930 °C. Točka formiranja Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> faze pritom je ~50 °C niže nego u slučaju raspada u uvjetima sintetskog zraka, te je i u ovom slučaju sulfatni ligand djelovao oksidativno u inertnoj atmosferi dušika.

Kad je u pitanju termički raspad manganovog(II) klorida tetrahidrata (*slika 5.4.*), situacija je znatno složenija što je vidljivo iz samih DTA/TGA krivulja. Pritom je jasno da raspad ovog manganovog kloridnog spoja ne može rezultirati nastankom oksida u uvjetima inertne atmosfere dušika. DTA krivulja termičkog raspada manganovog(II) klorida tetrahidrata u uvjetima sintetskog zraka (*slika 5.4.a*)) pokazuje mali endotermni vrh pri 44 °C

uz blagi gubitak mase, koji može biti povezan s gubitkom adsorbirane vode u uzorku, pritom se gubitak mase prema TGA krivulji istom blagom brzinom odvija sve do temperature od  $\sim 100$  °C. Idući endotermni vrh u tom području se nalazi pri 85 °C i može se povezati s talištem manganovog(II) klorida tetrahidrata, koje se prema literaturnim podacima proizvođača nalazi pri 87,5 °C.



**Slika 5.4.** DTA/TGA analiza  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  u a) sintetskom zraku b) inertnoj atmosferi  $\text{N}_2$ .

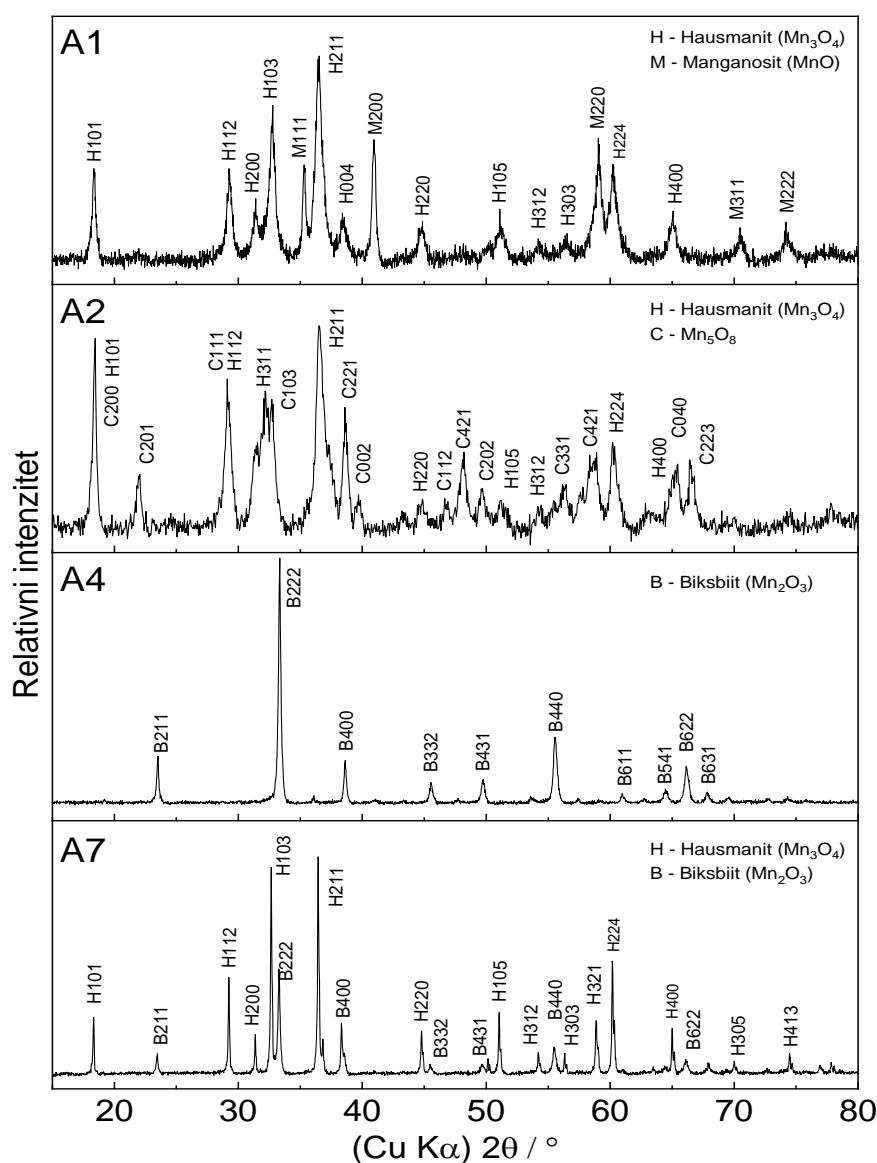
Gubitak koordinacijski vezane vode stehiometrijskom analizom TGA krivulje najvjerojatnije se odvija u 3 koraka. Endotermni vrh pri 152 °C uz gubitak mase od  $\sim 18,2\%$  rezultira nastankom manganovog(II) klorida dihidrata, što se na TGA krivulji pri toj temperaturi zamjećuje kao blaga infleksija krivulje, potom daljnji gubitak mase od idućih  $\sim 19\%$  s vidljivijom infleksijom na TGA krivulji i endotermnim vrhom pri 175 °C odgovara nastanku manganovog(II) klorida monohidrata. Nastali monohidrat potom uz gubitak idućih

~18 % mase prema TGA krivulji kod endotermnog vrha od 226 °C prelazi u bezvodni manganov(II) klorid. U tom temperaturnom području tokom gubitka koordinacijski vezane vode bez vidljivo razlučivog vrha do nastanka bezvodnog manganovog(II) klorida odvija se i prijelaz iz tekućeg ponovno u kruto stanje. Vrlo oštar endotermni vrh koji se na DTA krivulji pojavljuje se pri 664 °C mogao bi biti povezan s talištem bezvodnog manganovog(II) klorida, pri čemu se nazire progresivni gubitak mase uzorka do temperature od ~906 °C, kada gubitak mase staje. U tom se temperaturnom području odvija i raspad bezvodnog manganovog(II) klorida, pri čemu kod temperature ~906 °C prema stehiometrijskoj analizi TGA krivulje nastaje  $Mn_3O_4$ , što i odgovara ~36,4 % inicijalne mase uzorka. Ovaj je reakcijski proces prema DTA krivulji popraćen s nejasnim i relativno širokim egzotermnim vrhom pri temperaturi od 851 °C. Sam proces termičkog raspada manganovog(II) klorida tetrahidrata u atmosferi sintetskog zraka se odvija na sličan način kao i raspad ranije opisanog sulfata uz isti konačni produkt raspada, hausmanit ( $Mn_3O_4$ ). Treba napomenuti da se u recentnoj literaturi može pronaći vrlo malo podataka o termičkom raspadu ovog manganovog koordinacijskog spoja. Rezultati DTA/TGA analize sukladni su onima koje su dobili i Polyachenok i suradnici [1143] pri čemu su razmatrali mogućnost hidrolize manganovog(II) klorida s vodenom parom nastalom u procesu termičke razgradnje manganovog(II) klorida monohidrata, kao jedno od mogućih pojašnjenja složene strukture DTA krivulje.

Termički raspad manganovog(II) klorida tetrahidrata u inertnim uvjetima dušikove atmosfere (*slika 5.4.b*) pokazuje vrlo sličan mehanizam raspada kao i u uvjetima sintetskog zraka. Gubitak adsorbirane vode odvija se s identičnim endotermni vrhom pri 44 °C, dok endotermni vrh pri 78 °C upućuje na talište manganovog(II) klorida tetrahidrata u uvjetima inertne atmosfere. Pretpostavljeni proces gubitka koordinacijski vezane vode odvija se pri sličnim ili nešto nižim temperaturama. Pritom endotermni vrhovi pri 149, 161 i 214 °C popraćeni s odgovarajućim gubitkom mase pream TGA krivulji odgovaraju redom transformaciji manganovog(II) klorida tetrahidrata u manganov(II) klorid dihidrat, potom monohidrat, da bi pri 214 °C u konačnici nastao bezvodni manganov(II) klorid. Gotovo istovjetne rezultate gubitka koordinacijski vezane vode u termičkom raspadu manganovog(II) klorida tetrahidrata u inertnoj atmosferi dušika dobili su Yi i suradnici [1144] prema izvedenim DSC/TGA mjerenjima pri čemu je brzina grijanja za mjerenje DSC krivulje bila 0,2 °C/min, u odnosu na brzinu grijanja za TGA krivulju od 10 °C/min. Relativno uzak endotermni vrh pri ~851 °C mogao bi se pripisati talištu bezvodnog manganov(II) klorid, a

splet endotermnih vrhova pri 886 i 965 raspadu manganova(II) klorida s nejasnim krajnjim produktom koji nastaje pri  $\sim 977$  °C i stehiometrijski najbolje odgovara elementarnom manganu.

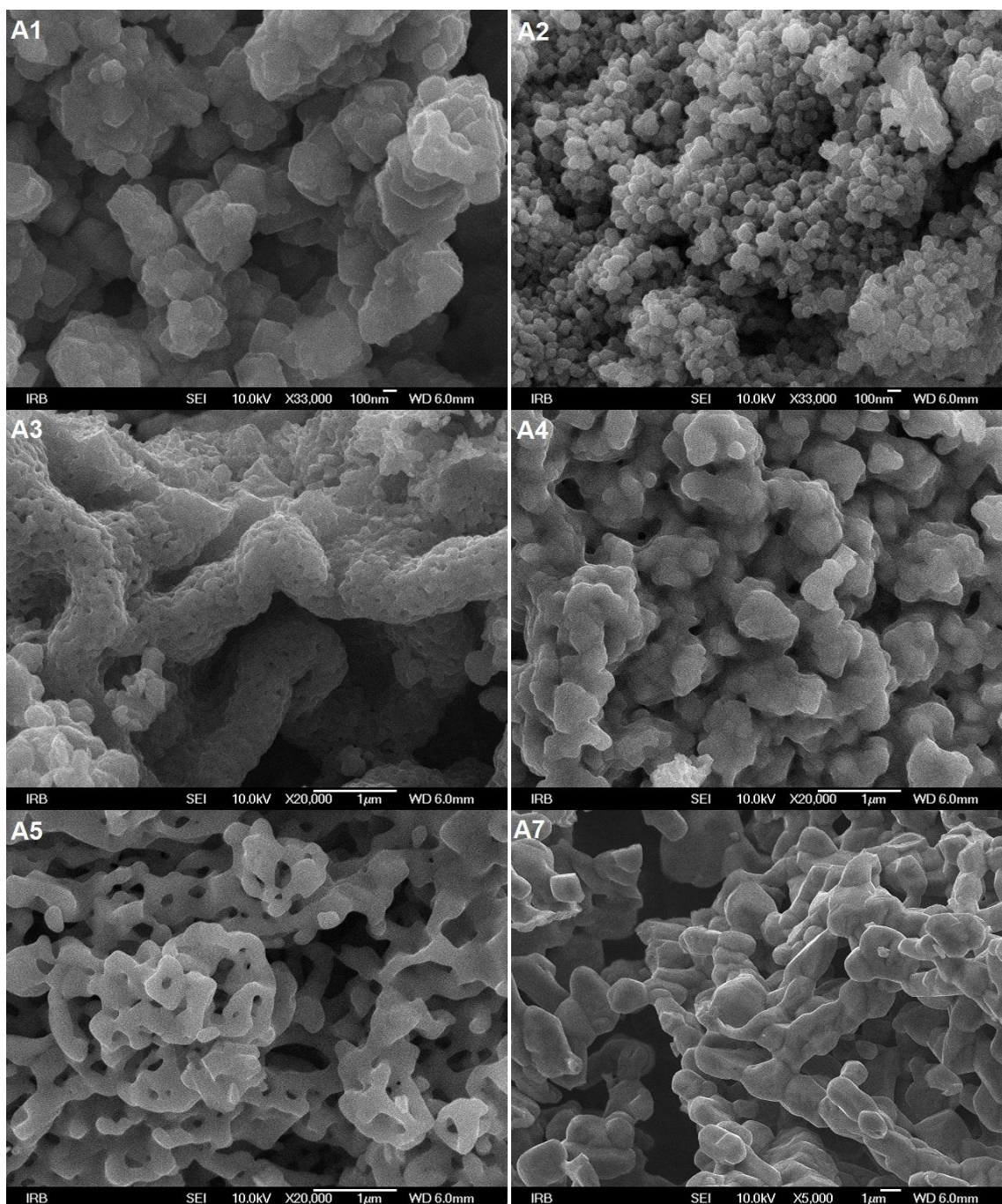
Analiza rendgenskih difraktograma (*slika 5.5.*) uzoraka produkata termičkog raspada manganovog(II) acetata tetrahidrata dobivenih žarenjem u temperaturnom rasponu od 300 do 1000 °C iznad temperaturnog područja gubitka koordinacijski vezane vode, potvrđuje rezultate analize DTA/TGA krivulja mjerenja termičkih karakteristika tog acetatnog kompleksa mangana(II) (*slika 5.1.*).



**Slika 5.5.** Rendgenski difraktogrami uzoraka nastalih termičkim raspadom manganovog(II) acetata tetrahidrata.

Inicijalna oksidna faza nastala u redukcijским uvjetima koje tvori acetatni ligand bio je MnO (manganosit). Ovaj manganov(II) oksid koji kristalizira u kubičnom sustavu s jediničnom ćelijom prostorne grupe  $Fm\bar{3}m$  identificiran je prema ICDD kartici 007-0230. Kod uzorka A1 dobivenog pri 300 °C utvrđen je tek manji udio ove oksidne faze od 18 %, koja je daljnjom oksidacijom transformirala u hausmanit ( $Mn_3O_4$ ) s udjelom od 82 % u spomenutom uzorku, identificiran prema ICDD kartici 024-0734. Analizom proširenja profila difrakcijskih linija pojedine kristalne faze nađena je kod tog uzorka veličina kristalita prema Scherrerovom izrazu (3.5.) od 40 nm za MnO fazu, odnosno 19 nm za tek nastalu  $Mn_3O_4$  oksidnu fazu. Kod uzorka A2 dobivenog žarenjem pri 400 °C istog acetatnog kompleksa, uočen je nastanak relativno nestabilne oksidne faze  $Mn_5O_8$ , koja je identificirana prema ICDD kartici 01-072-1427 s monoklinskom jediničnom ćelijom prostorne grupe  $C2/m$ . Udio te faze u uzorku A2 iznosio je 61,9 %, dok se ostatak od 38,1 % odnosio na hausmanit, pri čemu je veličina kristalita u obje oksidne faze bila  $\sim 24$  nm. Uzorci A3 – A6 sintetizirani žarenjem pri 500, 600, 700, odnosno 800 °C prema rezultatima analize rendgenskih difrakcijskih mjerenja pokazali su se monofaznima, a jedina kristalna faza koja se mogla utvrditi bio je biksbiit, manganov(III) oksid ( $\beta$ - $Mn_2O_3$ ) koji kristalizira u kubičnom kristalnom sustavu s jediničnom ćelijom prostorne grupe  $Ia\bar{3}$ , te je identificiran prema ICDD kartici 041-1442.  $Mn_5O_8$  oksidna faza očito je poslužila kao međuprodukt pri daljnjjoj oksidaciji mangana u  $Mn_2O_3$  oksidnu fazu biksbiita, te njeni tragovi u potonjim uzorcima nisu zamijećeni. Kristalnost oksidne faze biksbiita rasla je s temperaturom žarenja pri kojoj je dobiven, pri čemu se veličina kristalita kretala u rasponu od 36 nm kod najniže temperature sinteze, do 116 nm kod najviše temperature od 1000 °C (uzorak A7) kada ponovno parcijalnom redukcijom mangana prelazi u hausmanit.

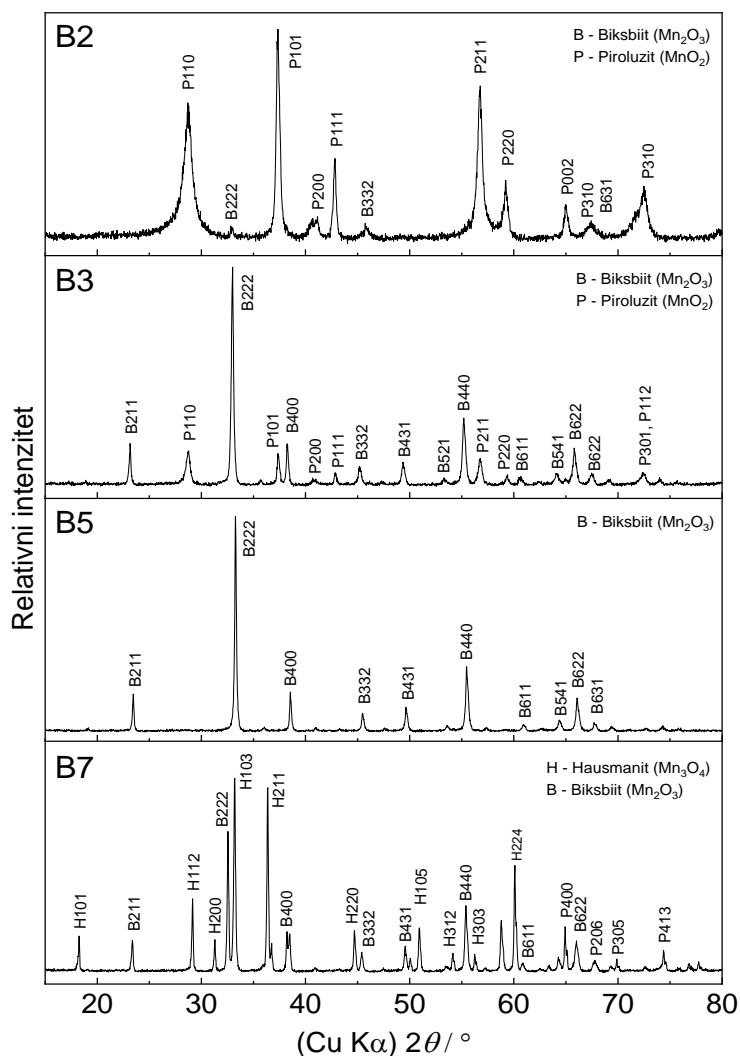
FE SEM mikrografije (slika 5.6.) pritom pokazuju mikrostrukturu, odnosno morfološka obilježja pojedine oksidne faze iz spomenutih uzoraka. Nejasno definirane čestice hausmanita s oštrim bridovima i plohama u blago sinteriranoj strukturi karakteriziraju uzorak A1. Kristalnost tih čestica pada u postupku prelaska u relativno nestabilnu oksidnu fazu  $Mn_5O_8$  kod uzorka A2. Mikrografije uzoraka A3, A4 i A5 pokazuju transformacijski put biksbiita kao najstabilnije oksidne faze, od porozne spužvaste morfologije pri 500 °C s vrlo sitnim kristalitim, do sinterirane i razgranate strukture koja nastaje kod 700 °C. Sinterirane čestice hausmanita ( $Mn_3O_4$ ) kao dominantne faze vidljive su na mikrografiji uzorka A7 s obrisima ploha karakteristične oktaedarske morfologije te oksidne faze.



**Slika 5.6.** FE SEM mikrografije uzoraka manganovih oksida nastalih termičkim raspadom manganovog(II) acetata tetrahidrata.

Rendgenski difraktogrami uzoraka nastalih žarenjem  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  prikazani su na *slici 5.7*. Za razliku od prethodno analiziranog koordinacijskog kompleksa u kojem je acetatni ligand tvorio redukcijisku atmosferu oko kationa mangana, ali nedostatnu za redukciju samog mangana u elementarno stanje, u nitratnom kompleksu, nitratni ligand ponašao se kao jak oksidans, pa je prva oksidna faza mangana koja je pritom nastala, nakon gubitka

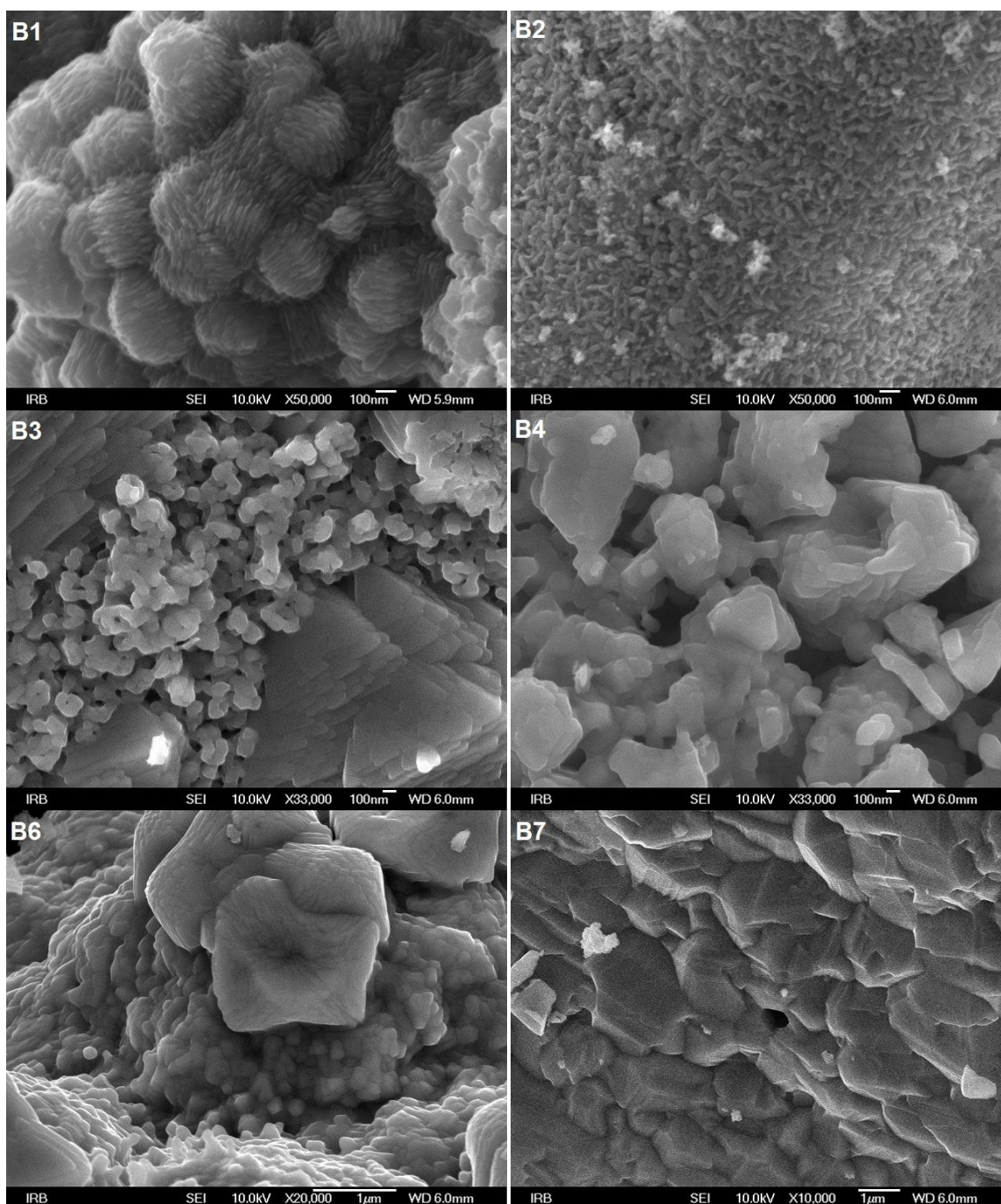
koordinacijski vezane vode bila manganov(IV) oksid, piroluzit. Piroluzit koji se kod uzorka B1 nastalog žarenjem nitratnog kompleksa pri 300 °C uočava gotovo kao jedina kristalna faza u difraktogramu s udjelom od 94 %, kristalizira u tetragonskom kristalnom sustavu s jediničnom ćelijom prostorne grupe  $P4_2/mnm$  i identificiran je prema ICDD kartici 024-0735. S udjelom od preostalih 6% u sastavu uzorka B1 nalazio se manganov(III) oksid, biksbiit u koji manganov(IV) oksid sporom redukcijom postupno prelazi. Veličina kristalita kod uzorka B1 za piroluzit iznosila je 32 nm, dok je biksbiit bio nešto manji (19 nm). Manganov(IV) oksid pritom se pokazao stabilnim sve do temperature od 500 °C, kad u potpunosti reakcijom redukcije na zraku pri povišenoj temperaturi transformira u stabilniji manganov(III) oksid, biksbiit. S postupnim rastom temperature, rasla je kristalnost piroluzita, te je kod uzorka B3 dosegla veličinu od ~70 nm.



Slika 5.7. Rendgenski difraktogrami uzoraka nastalih termičkim raspadom  $Mn(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ .



Biksbiit,  $Mn_2O_3$  se pokazao kao jedina i najstabilnija oksidna faza kod uzorka B4, B5 i B6, sintetiziranih žarenjem nitratnog kompleksa pri 600, 700 i 800 °C, nakon čega u skladu s zaključcima temeljenim na DTA/TGA mjerenjima termičkih karakteristika, daljnjom parcijalnom oksidacijom mangana(III) u toj oksidnoj fazi prelazi u stabilniji hausmanit, pri višim temperaturama.

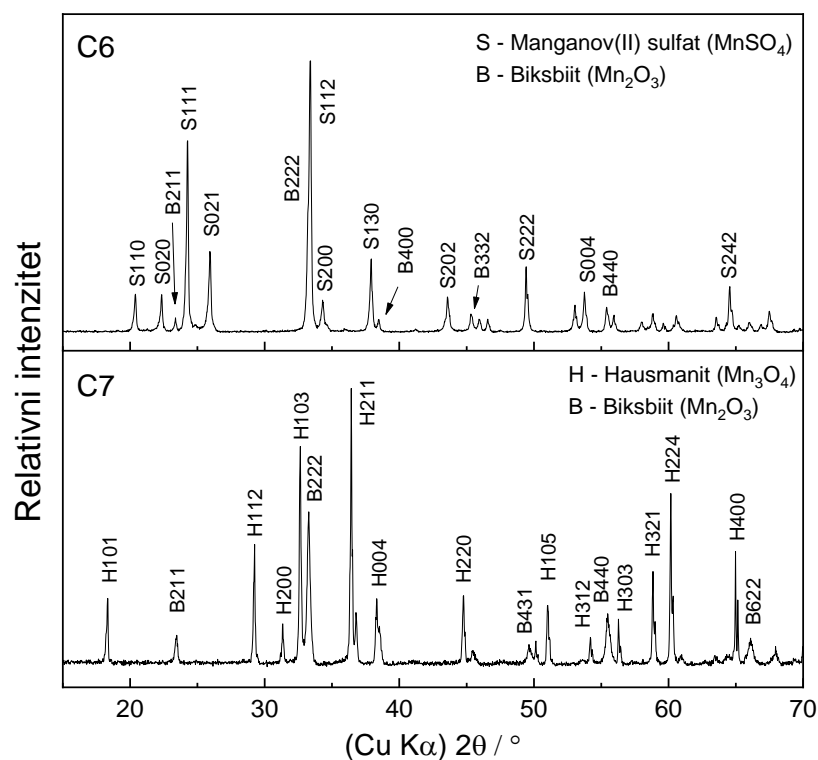


Slika 5.8. FE SEM mikrografije uzorka manganovih oksida nastalih termičkim raspadom  $Mn(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ .



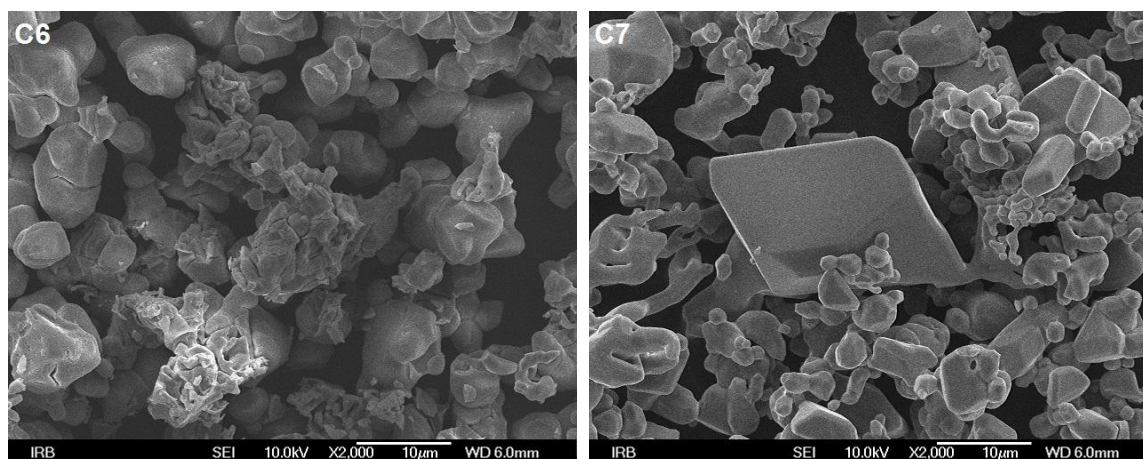
FE SEM mikrografije uzoraka nastalih žarenjem  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , prikazane su na slici 5.8. Kod uzoraka B1 zapaža se uzdužna pravilna lističava struktura krupnijih čestica nedefinirane morfologije karakteristična za piroluzit, dok se kod uzorka B2 vide jasno definirani pojedinačni izduženi kristaliti. Lističav karakter te oksidne faze ujedno je uzrok anomalnom proširenju difrakcijske linije (110) te nekih drugih u difrakcijskoj slici uzorka B1 i B2 gdje čini dominantnu komponentu. Ta morfologija postupno prelazi u veće čestice s trokutastom bazom kod uzorka B3, pri čemu su vidljive nakupine sitnijih čestica dominantne oksidne faze bixbiita. Kod uzorka B4 vidljiva je porozna, a kod B5 relativno kompaktna morfologija sraslih većih kristalita  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  oksidne faze, dok oštri bridovi sraslih kristalita kod uzorka B7 ukazuju na pojavu hausmanita.

Bezvodni manganov(II) sulfat pokazao se termički izuzetno stabilan nakon gubitka koordinacijski vezane vode. Nastanak manganovih oksidnih faza u ovom slučaju praćen je rendgenskom difrakcijom kod uzoraka sintetiziranih u visokotemperaturnom području termičkog raspada tog sulfatnog kompleksa (slika 5.9.). Pritom je bezvodna faza manganova(II) sulfata koja kristalizira u rompskom sustavu s jediničnom ćelijom prostorne grupe  $AmAm$  identificirana prema ICDD kartici 035-0751. Kod uzorka C6 nastalog žarenjem pri temperaturi od 800 °C analiza difraktograma pokazala je značajnu prisutnost neraspadnutog  $\text{MnSO}_4$  s udjelom od 68,3 %, dok se ostatak od 31,7 % odnosio na manganov(III) oksid. Veličina kristalita manganovog(III) oksida određena prema Scherrerovom izrazu (3.5.) pritom je iznosila 93 nm, dok su kristaliti manganovog(II) sulfata bili znatno veći (~230 nm), na granici primjene ove metode određivanja veličine kristalita. Pojava manganovog(III) oksida pritom je iznenađujuća, budući da ne slijedi iz analize DTA/TGA krivulja (slika 5.3.). Zbog brzine grijanja uzorka pri toj analitičkoj metodi, pojava te oksidne faze mangana u raspadu sulfatnog kompleksa nije registrirana, budući su temperaturne točke nekih promjena pomaknute u viša temperaturna područja pri čemu ni TGA krivulja nema tipične oštre obrise u tom visokotemperaturnom području. Međutim, kako se za raspad ovog sulfatnog kompleksa navode temperature pri ~ 700 °C, nastanak bixbiita koji je najstabilnija oksidna faza mangana u tom temperaturnom području je moguć, budući se visokotemperaturna reakcija parcijalne redukcije mangana u bixbiitu pri čemu nastaje hausmanit odvija pri nešto višoj temperaturnoj točki (~ 900 °C).



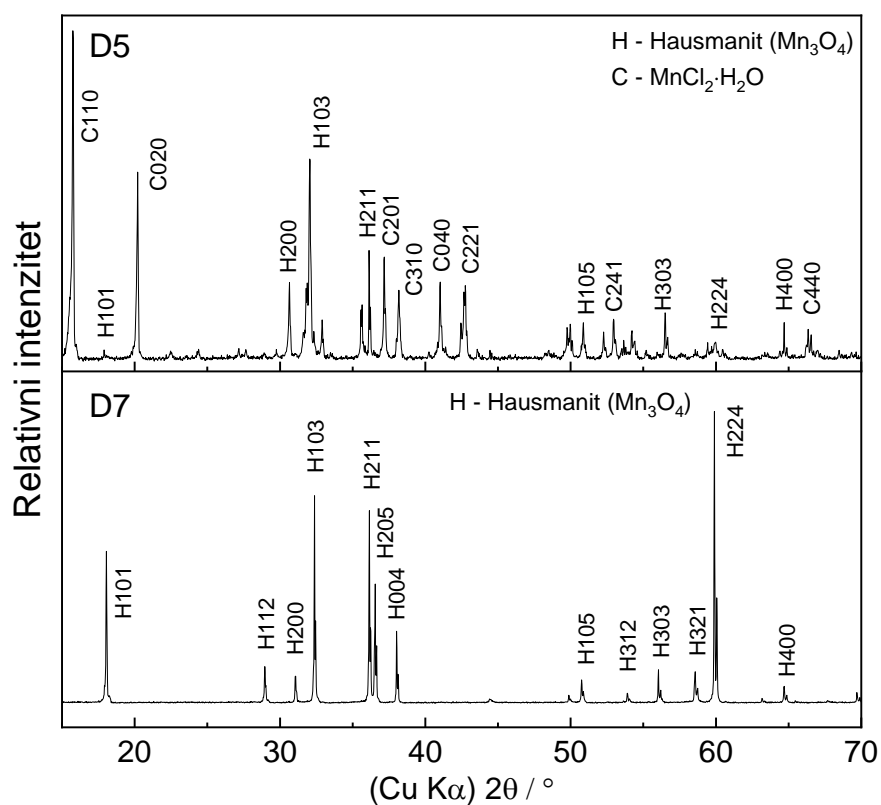
**Slika 5.9.** Rendgenski difraktogrami uzoraka C6 i C7 nastalih termičkim raspadom  $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Za uzorak C7 nastalog žarenjem pri  $1000^\circ\text{C}$  termički raspad manganovog(II) sulfata bio je potpun te su jedino manganove oksidne faze biksiit i hausmanit identificirane u rendgenskom difraktogramu. Biksiit ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ) nastao direktnim raspadom manganovog(II) sulfata evidentno je parcijalnom redukcijom mangana(III) u mangan (II) prešao u oksidnu fazu hausmanita ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ) koji predstavlja dominantu fazu u sastavu ovog uzorka s udjelom od 76,4%. Udio preostale  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  faze u danom je uzorku bio 23,6 %. FE SEM mikrografije uzoraka C6 i C7 prikazane su na *slici 5.10*. Dok je kod uzorka C6 vidljiva još uvijek dominantna faza bezvodnog manganovog(II) sulfata u obliku relativno krupnih i nepravilnih čestica hrapave površine, polako se nazire raspad te kristalne faze u čijoj se unutrašnjosti nazire nastanak sitnih čestica manganovog(III) oksida. FE SEM mikrografija uzorka C7 sintetiziranog pri  $1000^\circ\text{C}$  otkriva vrlo krupne monokristalne čestice oblika spljoštenog oktaedra manganovog(II,III) oksida, hausmanita ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ), dok manje prizmatične čestice odgovaraju manganovom(III) oksidu, biksiitu ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ). Kontrast u veličini čestica potonjeg uzorka u potpunosti je u skladu s rezultatima rendgenske difrakcije pri čemu su kod hausmanita uočene iznimno uske difrakcijske linije sugerirajući krupniju kristalnu fazu mikrometarskih dimenzija, dok su za oksidnu fazu biksiita te linije bile nešto uže.



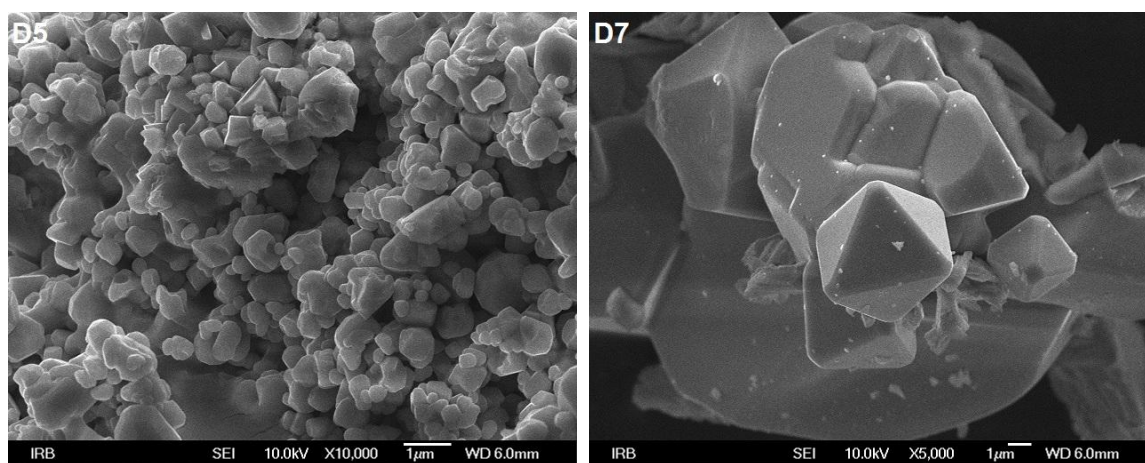
**Slika 5.10.** FE SEM mikrografije uzoraka C6 i C7 nastalih termičkim raspadom  $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Rendgenski difraktogrami odabranih ključnih uzoraka D5 i D7 termičkog raspada manganovog(II) klorida tetrahidrata sintetizirani žarenjem pri  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , odnosno  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  prikazani su na *slici 5.11*. Analizirajući ove difraktograme, uočava se da je kod uzorka D5 još uvijek prisutan manganov(II) klorid monohidrat koji kristalizira u monoklinskom sustavu s jediničnom ćelijom prostorne grupe  $C2/m$ , te je ova faza identificirana prema ICDD kartici 025-1043. Stabilnost manganovih klorida nije neobična, uzme li se u obzir njegova vrlo velika Paulingova elektronegativnost, koja je odmah iza fluora i kisika s vrijednošću od 3,16. Međutim, iznenađujuća je prisutnost hidrata pri tako visokoj temperaturi žarenja, koja potvrđuje pretpostavku Polyachenoka i suradnika [1143] da je moguća ponovna hidroliza manganovog(II) klorida s vodenom parom koja je oslobođena u ranijoj fazi termičkog raspada. Udio manganovog(II) klorida monohidrata u tom je uzorku bio 80,2 %, dok se ostatak og 19,8 % odnosio na fazu manganovog(II,III) oksida, hausmanita. Ovaj podatak ujedno pokazuje da je pod utjecajem kloridnog liganda na proces termičkog raspada kloridnog kompleksa preferiran nastanak  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  oksidne faze kao konačnog produkta reakcije raspada, iako je pri tom temperaturnom području najstabilnija oksidna faza biksbit ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ). Analiza rendgenskog difraktograma uzorka D7 nastalog žarenjem kloridnog kompleksa pri  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  otkriva isključivo čistu fazu hausmanita vrlo uskih difrakcijskih linija, sugerirajući dobru kristalnost s mikrometarskim česticama hausmanita. Iako je prema DTA/TGA krivuljama termičkog raspada ovog kloridnog kompleksa mangana (*slika 5.4*), predviđen nastanak hausmanita, ali tek pri  $\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ , ova su mjerenja pokazala da se taj proces raspada direktnim nastankom  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  odvija već pri znatno nižoj temperaturi ( $\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ ).



**Slika 5.11.** Rendgenski difraktogrami uzoraka D5 i D7 nastalih termičkim raspadom manganovog(II) klorida tetrahidrata.

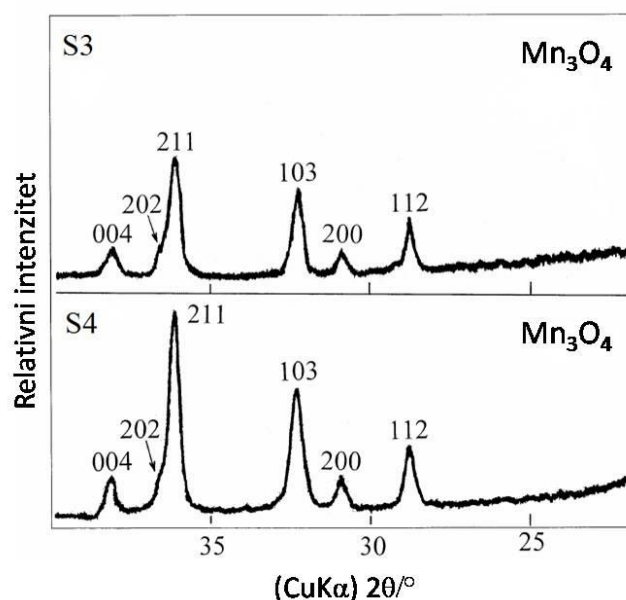
FE SEM mikrografije uzoraka D5 i D7 prikazane su na *slici 5.12*. Kod uzorka D5 sintetiziranog pri 700 °C vidljiva je još uvijek mikrostruktura koja prema rendgenskim difrakcijskim mjerenjima odgovara mangan(II) kloridu hidratu kao fazi nepotpunog raspada manganovog(II) klorida tetrahidrata, uz vidljive trokustaste plohe nastalog hausmanita. Međutim, FE SEM mikrografija uzorka D7 sintetiziranog pri 1000 °C otkriva kao i u slučaju uzorka C7 vrlo krupne monokristalne čestice manganovog oksida, hausmanita(Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), Pritom su za razliku od uzorka C7 čestice hausmanita u uzorku D7 oblika pravilnog oktaedra, te prisutne kao jedina oksidna faza mangana, što čini razliku u odnosu na uzorke termičkog raspada ostalih istraživanih soli u okviru ovog eksperimenta, sintetiziranih pri istoj temperaturi žarenja od 1000 °C tokom 4 sata. Kod ostalih uzoraka pri istim uvjetima termičkog tretmana dobivena je smjesa hausmanita i biksbita, što vodi zaključku da prisutnost spojeva sumpora tijekom visokotemperaturne reakcije parcijalne redukcije mangana u biksbitu pri čemu nastaje hausmanit djeluje blago katalitički i možebitno kao površinski aktivna tvar, što je vidljivo iz morfoloških osobina uzorka.



**Slika 5.12.** FE SEM mikrografije uzoraka D5 i D7 nastalih termičkim raspadom  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

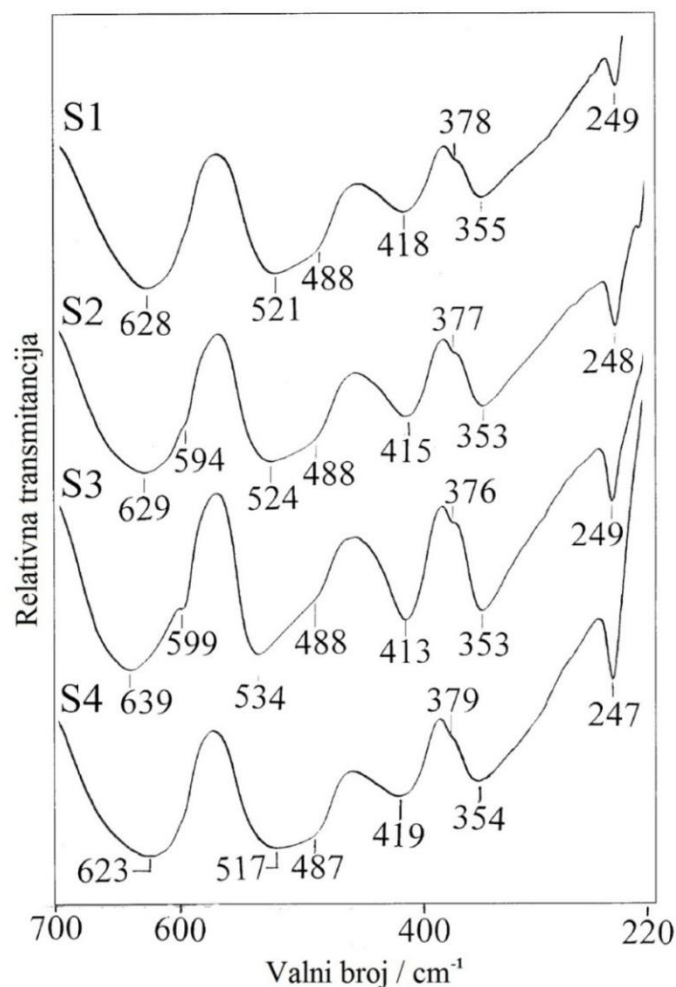
## 5.2. Sinteza i analiza uzoraka $Mn_3O_4$ i $MnOOH$ pripremljenih hidrotermičkom metodom

Hausmanit ( $Mn_3O_4$ ) vrlo je važan sastojak tla i sedimenata [1145,1146]. Veličina, morfološki oblici, i poroznost su faktori koji utječu na primjenu čestica hausmanita, ali ujedno i faktori koji definiraju njihovu stabilnost. Navedena svojstva pritom značajno utječu na izbor metode sinteze, pri čemu se zbog pojavnosti raznih morfoloških oblika čestica, uvjeta sinteze, te stabilnosti hausmanita mogu pojaviti fazne transformacije u druge oksidne i (oksi)hidroksidne faze. Karakteristike i metode sinteze  $Mn_3O_4$  i  $MnOOH$  opširnije su opisane u *odjeljku 2.2.*, dok su postupci pripreme uzoraka u ovoj studiji hidrotermičke sinteze  $Mn_3O_4$  i  $MnOOH$  dani su u *odjeljku 4.5.*



**Slika 5.13.** Karakteristični dio rendgenskih difraktograma uzoraka S3 i S4, prikazuju prisutnost čiste  $Mn_3O_4$  faze.

Analiza uzoraka S1–S4 rendgenskom difrakcijom pokazala je prisutnost  $Mn_3O_4$  kao jedine faze. Karakteristični dio rendgenskih difraktograma odabranih uzoraka S3 i S4 prikazan je na *slici 5.13.*  $Mn_3O_4$  faza identificirana je prema podacima u kristalografskoj bazi ICDD pod karticom br. 024-0734, kao hausmanit ( $Mn_3O_4$ ) s tetragonalnom, iskrivljenom spinelnom strukturom, prostorne grupe  $I4_1/amd$  (141), s parametrima jedinične ćelije  $a = 5,7621 \text{ \AA}$ ;  $c = 9,4701 \text{ \AA}$ , pri sobnoj temperaturi i  $Z = 4$ . Ovi podaci također odgovaraju i kartici br. 080-0382.



**Slika 5.14.** Karakteristični dio FT-IR spektra uzoraka S1-S4, snimljen pri sobnoj temperaturi.

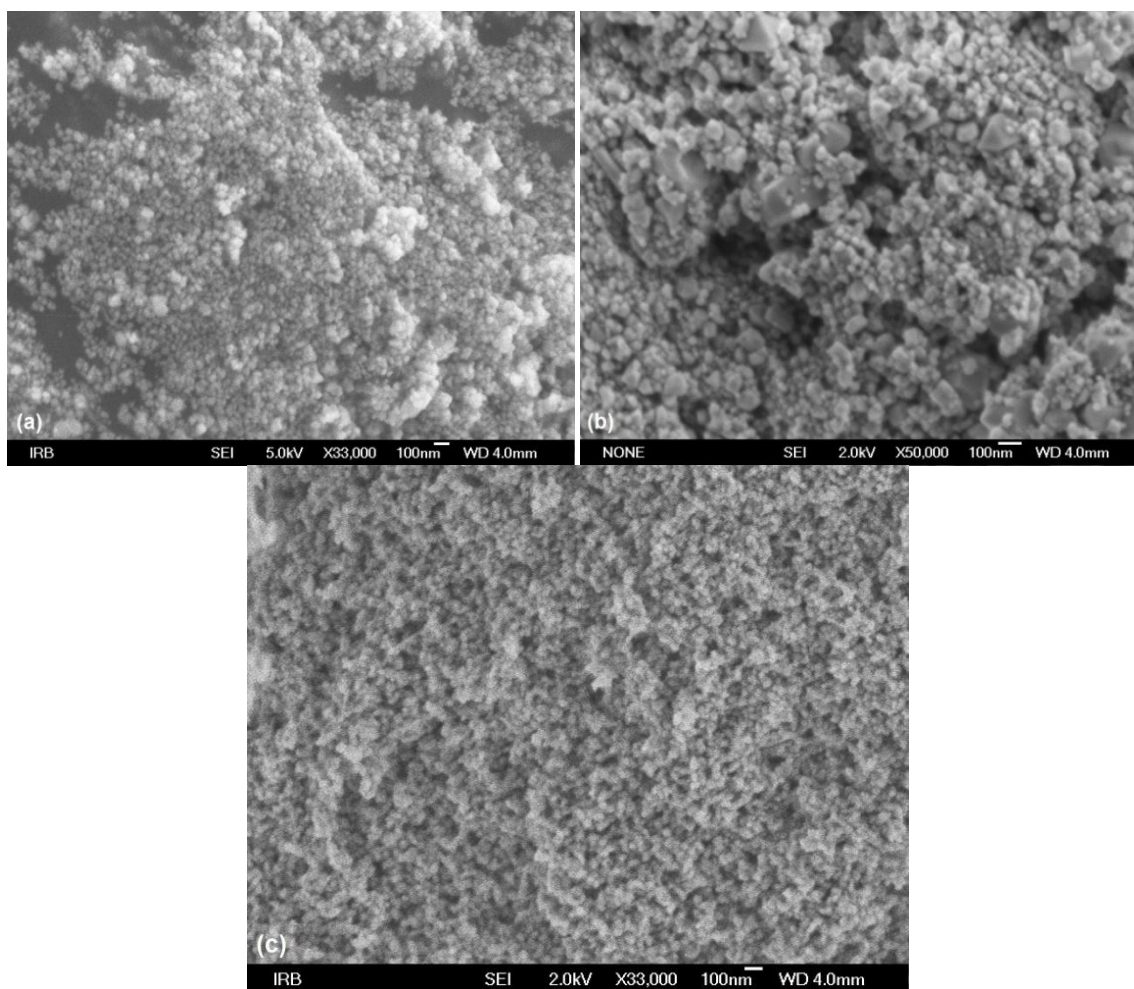
FT-IR spektri uzoraka S1 – S4 prikazani su na *slici 5.14*. Uzorak S1 pritom karakteriziraju dobro definirane infracrvene vrpce na  $628\text{ cm}^{-1}$ ,  $521\text{ cm}^{-1}$  s ramenom na  $488\text{ cm}^{-1}$ ,  $418\text{ cm}^{-1}$  i  $355\text{ cm}^{-1}$  s ramenom na  $378\text{ cm}^{-1}$ . Ove infracrvene spektralne vrpce odgovaraju  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  fazi, u skladu s rezultatima koje su objavili Julien i suradnici [1105], te Lutz i suradnici [1147]. Analizom vibracijskih svojstava kristalne strukture hausmanita, predviđeno je deset infracrvenih aktivnih modova ( $4A_u + 6E_u$ ), te 14 Raman-aktivnih modova ( $2A_{1g} + 2B_{1g} + 4B_{2g} + 6E_g$ ). Spektri na *slici 5.14*. pokazuju postupni porast intenziteta ramena na  $599\text{ cm}^{-1}$  pri čemu je ono najizraženije kod uzorka S3. Također, intenzitet ramena na  $378\text{ cm}^{-1}$  najizraženije je kod uzorka S3 u odnosu na S1, dok je spektar uzorka S4 najbliži uzorku S1. Ishii i suradnici [1103] istraživali su infracrveni spektar hausmanita ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ), te su zaključili da dvije infracrvene vrpce pri  $612$  i  $502\text{ cm}^{-1}$  predstavljaju odnos između Mn-O vibracijskih modova u tetraedarskom i oktaedarskom položaju Mn iona. Dvije infracrvene

vrpce na 412 i 352  $\text{cm}^{-1}$ , te slaba vrpca oko 320  $\text{cm}^{-1}$  mogu se povezati s modovima istezanja kemijskih veza mangana u oktaedarskim položajima, dok se pomaci  $\text{Mn}^{2+}$  iona u teraedarskim položajima mogu zanemariti. Apsorpcijska vrpca na 245  $\text{cm}^{-1}$  može se povezati s gibanjem iona  $\text{Mn}^{2+}$  u tetraedarskim položajima prema položajima  $\text{Mn}^{3+}$  iona u oktaedarskim položajima. Pomicanja i manje promjene intenziteta infracrvenih vrpce koje su vidljive na spektrima uzoraka S1-S4 mogu se interpretirati kao posljedica nestehiometrijskih odnosa u dobivenim uzorcima  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . U nestehiometrijskom  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  neki  $\text{Mn}^{2+}$  ioni u tetraedarskim položajima oksidiraju u  $\text{Mn}^{3+}$  ione, te kao rezultat tog procesa infracrvene vrpce vezane uz tetraedarske položaje Mn iona pokazuju pomak prema većima valnim brojevima. Primjerice, infracrvena vrpca na 613  $\text{cm}^{-1}$  može se pomaknuti i do  $\sim 20 \text{ cm}^{-1}$  pri čemu taj pomak ovisi o stupnju nestehiometrije  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Osim stehiometrije pokazalo se da značajan utjecaj na položaj infracrvenih vrpca u  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  spektrima ima metoda sinteze i temperatura pripreme uzoraka. Do takvog su zaključka došli Marbán i suradnici [1104], proučavajući katalitička svojstva  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Također se pokazalo da  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  pripremljen žarenjem na visokoj temperaturi (1000 °C i više) je gotovo stehiometrijski, dok su  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  čestice pripremljene na niskim temperaturama u vodenom mediju osjetljive na oksidaciju  $\text{Mn}^{2+}$  iona. FT-IR spektri uzoraka S2 i S3 pokazali su prisutnost slabe vrpce (ramena) na 394 odnosno 399  $\text{cm}^{-1}$ .

Morfološki oblici nano/mikrostruktura uzoraka S1, S3 i S4 dobiveni SEM-om prikazani su na *slici 5.15*. Pritom je uočljiva morfologija vrlo sitnih nanočestica  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  kod uzorka S1 koje su dobivene taloženjem na 160 °C tijekom vremena od 20 minuta. Veličina ovih čestica varirala je u rasponu od  $\sim 20 \text{ nm}$  do  $\sim 50 \text{ nm}$ . Nakon produljenog perioda sinteze u istom taložnom sustavu na 160 °C tijekom 24 sata (uzorak S3), veličina čestica varirala je u rasponu od  $\sim 40 \text{ nm}$  do  $\sim 80 \text{ nm}$ . Međutim, uočena je pojava agregata nanočestica kod uzorka S3, veličine 200 nm i veće. Kod taložnog sustava u kojem se proces odvijao pri temperaturi od 20 °C tijekom 24 sata, precipitat uzorka S4 sadržavao je vrlo ujednačene nanočestice  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , veličine  $\sim 30 \text{ nm}$ .

Tijekom taloženja uzoraka S1-S4, ioni  $\text{Mn}^{2+}$  u suspenzijama oksidiraju se s kisikom iz atmosfere. U postupku pripreme uzoraka S5-S8 glavni izvor kisika za oksidaciju  $\text{Mn}^{2+}$  iona bio je vodikov peroksid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) koji se razgradio u kontaktu sa suspenzijom. Analiza rendgenskih difraktograma uzoraka S5, S7 i S8 pokazala je također prisutnost  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  kao jedine faze u uzorku, dok je kod uzorka S6 uočena smjesa dviju faza:  $\gamma\text{-FeOOH}$  (0,9) +  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (0,1) s množinskim udjelima navedenim u zagradama.

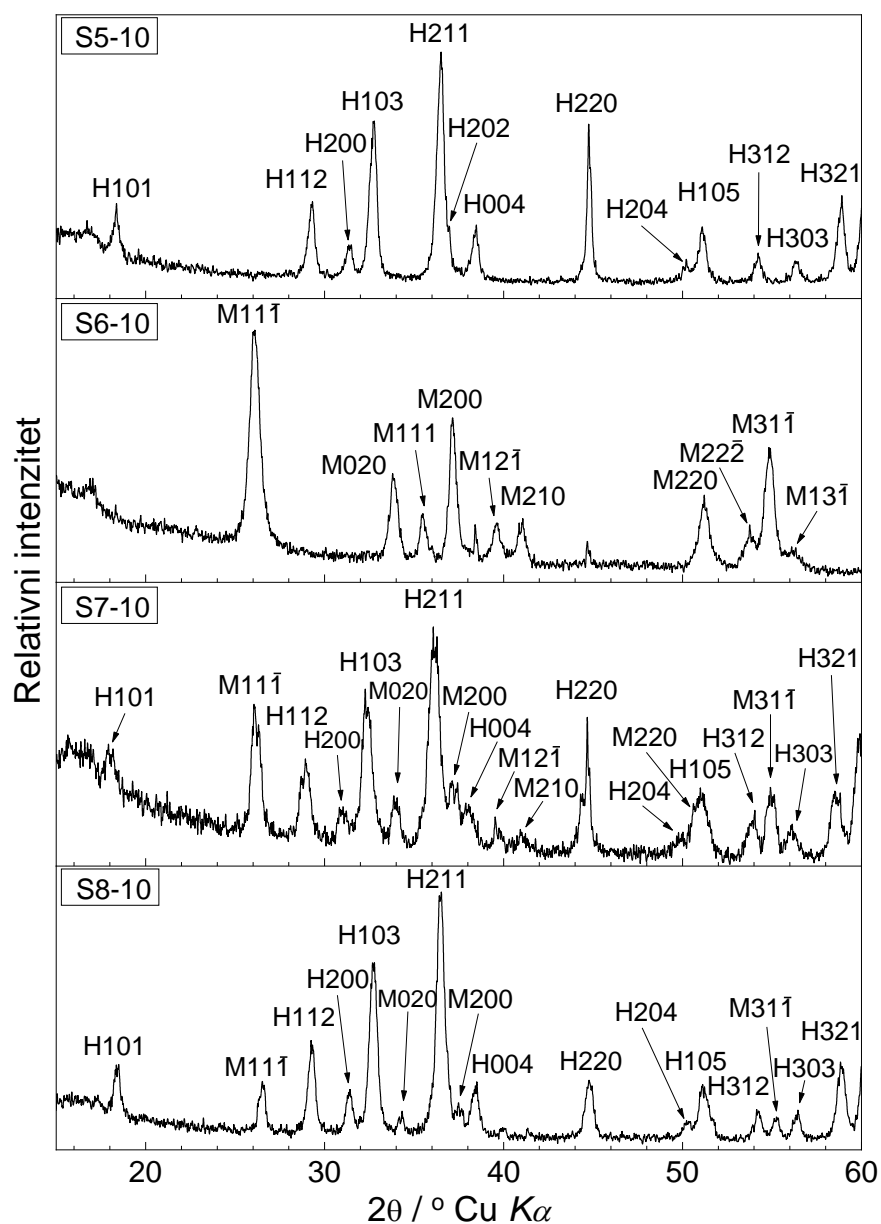




Slika 5.15. FE SEM slike uzoraka (a) S1, (b) S3 i (c) S4

Veličine kristala  $Mn_3O_4$  u tim su uzorcima određene primjenom Scherrerovog izraza (3.5.), a iznosile su: 20 nm za uzorak S5, 15 nm za S6, 20 nm za S7 i 16 nm za S8. Također je utvrđeno da fazni sastav dobivenih uzoraka značajno ovisi o redosljedu dodavanja vodenih otopina vodikovog peroksida, odnosno amonijaka, što je došlo do izražaja u opisanom sastavu uzoraka S5 i S6. Ti su uzorci pripremljeni u istim eksperimentalnim uvjetima, osim kod uzorka S6 s obrnutim redosljedom dodavanja vodenih otopina vodikovog peroksida i amonijaka (*tablica 4.6.* i pojašnjenje u pripremi uzoraka u *odjeljku 4.5.*).

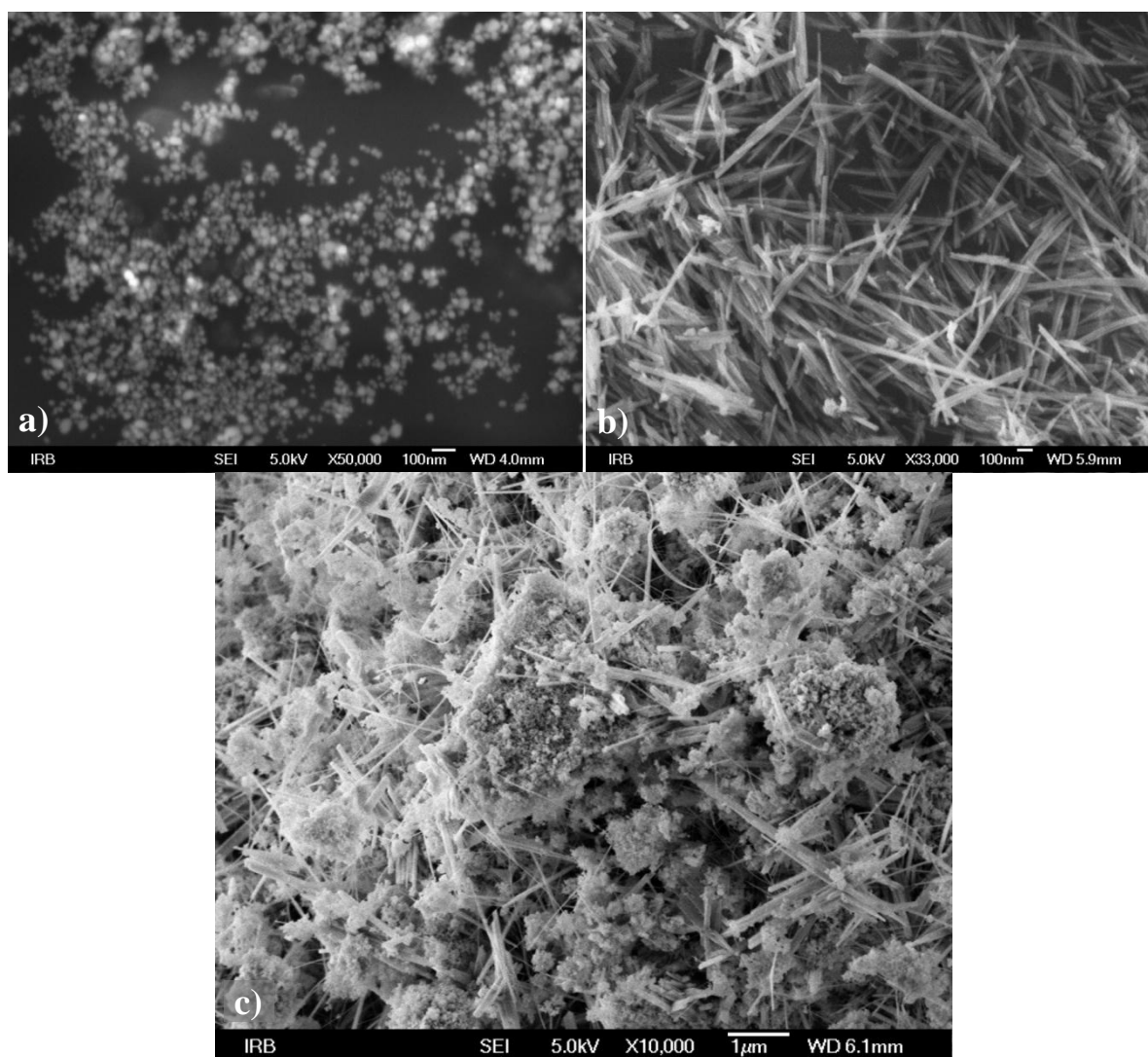
Praškasti uzorci S5 – S8, ostavljeni su u zatvorenim epruветama kroz razdoblje od 10 godina. Nakon proteka tog vremena uzorci S5-10 do S8-10 ponovo su analizirani kako bi se provjerila njihova dugoročna fazna stabilnost. Ovo se može pokazati kao vrlo važan parametar u primjeni  $Mn_3O_4$ , kada je u pitanju dugoročna industrijska eksploatacija, u katalizi, procesima adsorpcije i slično.



**Slika 5.16.** Rendgenski difraktogrami uzoraka S5-10 do S8-10 nakon dugotrajnog dozrijevanja od 10 godina. (H = hausmanit, M = manganit)

Rezultati XRD analiza uzoraka S5-10 do S8-10, nakon 10 godina starenja uzoraka S5 – S8, prikazani su na *slici 5.16*. U skladu s rezultatima tih analiza može se utvrditi da se uzorak S5-10 sastoji od samo jedne  $Mn_3O_4$  faze, dok se uzorak S6 sastoji od  $\gamma$ -MnOOH (manganita) kao jedine faze. Nakon dugog razdoblja starenja uzorka S6, ioni  $Mn^{2+}$  u

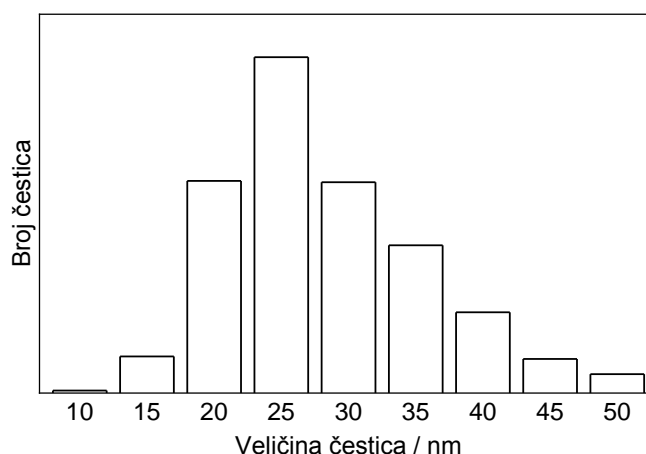
potpunosti se oksidiraju pri čemu je došlo do transformacije preostalog udjela  $Mn_3O_4$  u  $\gamma$ - $MnOOH$ .



**Slika 5.17.** FE SEM slike uzoraka (a) S5-10, (b) S6-10 i (c) S7-10

Analize rendgenskih difraktograma uzoraka S7-10 i S8-10 također su pokazale djelomičnu transformaciju  $Mn_3O_4$  u  $\gamma$ - $MnOOH$  pri čemu je udio  $\gamma$ - $MnOOH$  bio znatno manji u uzorku S8-10, nego u uzorku S7-10. *Slika 5.17.* prikazuje FE SEM mikrografije uzoraka S5, S6 i S7 nakon 10 godina starenja. Pseudosferne čestice kao jedina faza nađene su u uzorku S5-10 (*slika 5.17. a*). Raspodjela veličina tih nanočestica prikazana je na *slici 5.18*, pri čemu se maksimum raspodjele javlja pri 25 nm. Taj rezultat se dobro poklapa s rezultatima određivanja veličine kristala iz rendgenskog difraktograma (20 nm) Schererovom metodom (3.11.) za isti uzorak, što ukazuje da je u ovom slučaju većina kristala jednaka veličini

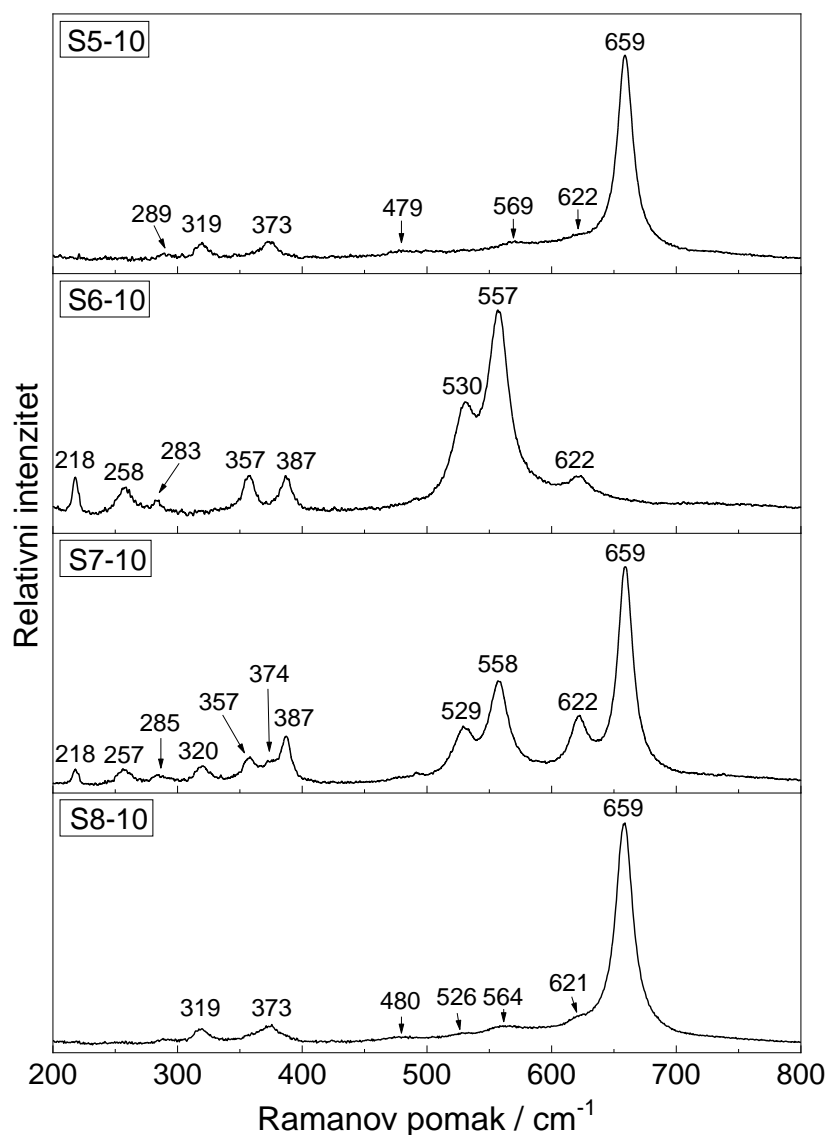
pojedine čestice, odnosno da su monokristalne. Raspodjela veličina čestica dobivena je analizom SEM mikrografija uzorka, pri čemu je korišten ekvivalentni Feretov promjer [1148] pojedine čestice kao mjera veličine. Scherrerova metoda općenito daje nešto manje veličine kristala, jer su zanemareni neki drugi čimbenici koji doprinose proširenju profila difrakcijske linije, poput niske kristalnosti, deformacija kristala i slično. SEM *slika 5.17. b)* prikazuje nanožice karakteristične za  $\gamma$ -MnOOH fazu, dok *slika 5.17. c)* prikazuje smjesu pseudosfernih nanočestica  $Mn_3O_4$  i nanožica  $\gamma$ -MnOOH.



**Slika 5.18.** Raspodjela veličine  $Mn_3O_4$  čestica na osnovi FE SEM slike uzorka S5-10

Ramanovi spektri uzoraka S5 – S8 nakon njihovog dugog perioda starenja prikazani su na *slici 5.19*. Spektar uzorka S5-10 može se identificirati kao  $Mn_3O_4$  faza, dok je spektar uzorka S6-10 karakterističan za  $\gamma$ -MnOOH fazu. Ramanov spektar uzorka S5-10 također pokazuje dvije vrlo slabe Ramanove vrpce na  $622$  i  $289\text{ cm}^{-1}$ , koje bi mogle biti indikacija  $\gamma$ -MnOOH faze, iako ne s velikom sigurnošću, dok spektri uzoraka S7-10 i S8-10 pokazuju prisutnost smjese  $Mn_3O_4$  i  $\gamma$ -MnOOH faza s znatno nižim udjelom  $\gamma$ -MnOOH faze u uzorku S8-10. Julien i suradnici [1105] u svom su radu opisali Ramanove vrpce za  $Mn_3O_4$  na  $310$ ,  $357$ ,  $485$ ,  $579$  i  $653\text{ cm}^{-1}$  i za  $\gamma$ -MnOOH na  $142$ ,  $352$ ,  $384$ ,  $528$ ,  $552$  i  $615\text{ cm}^{-1}$ . Sampanthar i suradnici [1149] također su izvijestili o Ramanovim vrpcama za  $\gamma$ -MnOOH na  $142$ ,  $216$ ,  $355$ ,  $386$ ,  $525$ ,  $554$  i  $620\text{ cm}^{-1}$ , što je u skladu sa zapažanjima u spektru uzorka S6-10 i S7-10. Ramanove vrpce na  $554$  i  $620\text{ cm}^{-1}$  opisane su pritom kao modovi istežanja  $MnO_6$  oktaedra. Mironova-Ulmane i suradnici [1150] sintetizirali su  $Mn_3O_4$  žarenjem manganovog karbonata ( $MnCO_3$ ). Ramanov spektar tako pripremljenog tetragonalnog  $Mn_3O_4$  pokazao je vrlo oštru

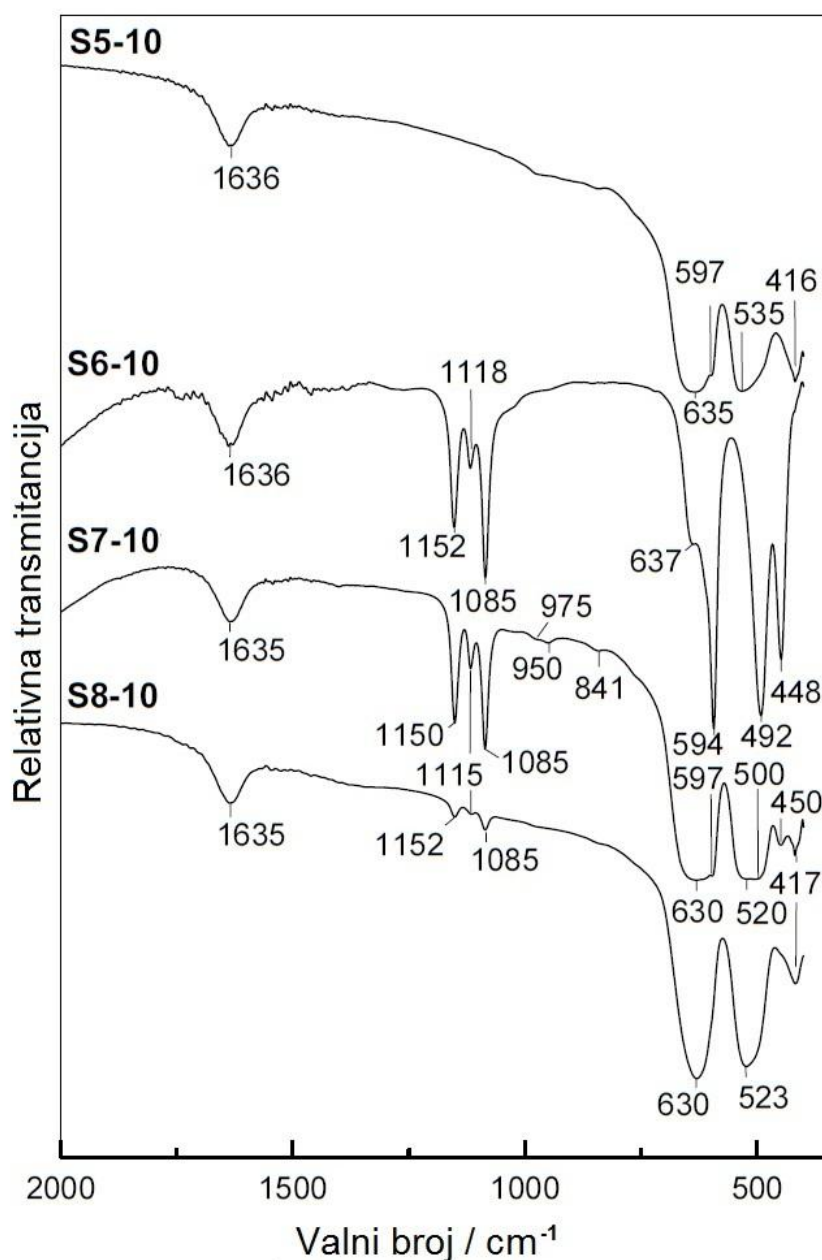
Ramanovu vrpca na  $660\text{ cm}^{-1}$  i dvije vrpce niskog intenziteta na  $318$  i  $370\text{ cm}^{-1}$  što je u skladu s mjerenjima uzoraka S5-10 i S8-10.



**Slika 5.19.** Ramanovi spektri uzoraka S5-10 – S8-10 uz identificirane spektralne vrpce, snimljeni pri sobnoj temperaturi.

Karakteristični dijelovi FT-IR spektra uzoraka S5-10 - S8-10 prikazani su na *slici* 5.20. Spektar uzorka S5-10 može se identificirati kao spektar  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . U spektru se također pojavljuje vibracija savijanja  $\text{-OH}$  veze pri  $1636\text{ cm}^{-1}$ , zbog adsorbiranih  $\text{H}_2\text{O}$  molekula (vlaga). Također je vidljiva spektralna vrpca na  $597\text{ cm}^{-1}$  kao rame, pritom se slično rame može vidjeti i u FT-IR spektrima uzoraka S2 i S3, što odgovara karakterističnoj spektralnoj

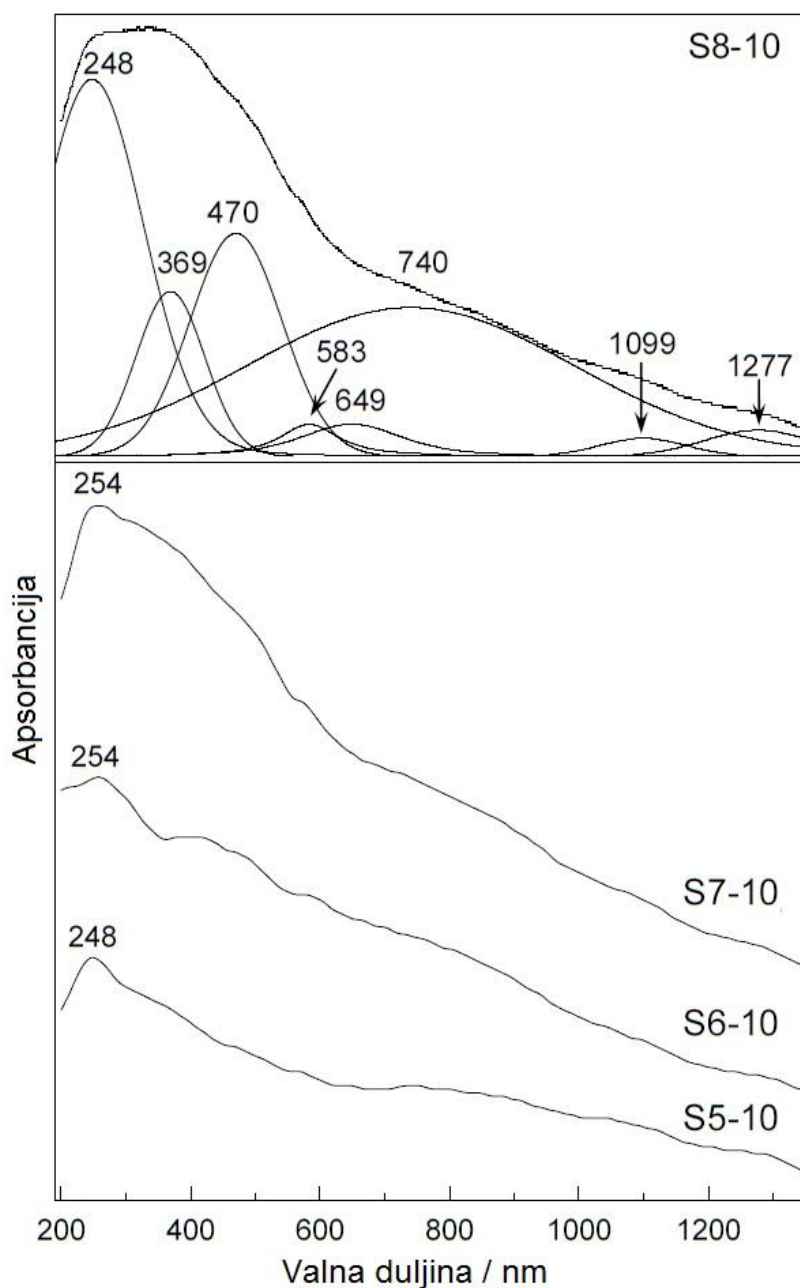
vrpci  $\gamma$ -MnOOH ( $594\text{ cm}^{-1}$  kod uzorka S6-10). Ova spektralna vrpca također je prisutna na  $597\text{ cm}^{-1}$  u spektru uzorka S7-10.



**Slika 5.20.** Karakteristični FT-IR spektri uzorka S5-10 – S8-10 uz identificirane spektralne vrpce snimljeni pri sobnoj temperaturi.

Uzimajući u obzir FT-IR spektar uzorka S6-10, koji se u ovom radu može upotrijebiti kao referentni spektar  $\gamma$ -MnOOH, može se sugerirati da je rame na  $597\text{ cm}^{-1}$ , primjećeno kod uzorka S5-10, posljedica tragova vrlo sitnih čestica  $\gamma$ -MnOOH koje bi se mogle naći na površini  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  nanočestica. Također se može primijetiti da IR vrpce niskog intenziteta pri

1152, 1115 i 1085  $\text{cm}^{-1}$  uočene kod uzorka S8-10, nisu vidljive u spektru uzorka S5-10, međutim, IR vrpca na 397  $\text{cm}^{-1}$  nije vidljiva kao rame u FT-IR spektru uzorka S8-10.



**Slika 5.21.** UV/Vis/NIR spektri uzoraka S5-10 – S8-10 snimljeni pri sobnoj temperaturi.

Folch i suradnici [1151] pripremili su  $\gamma$ -MnOOH nanoštapiće koristeći  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ili  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  kao prekursore u hidrotermičkom procesu sinteze pri niskoj temperaturi. U infracrvenom

spektru  $\gamma$ -MnOOH uočene su vrpce u području između 400 i 700  $\text{cm}^{-1}$ , što odgovara vibracijskim modovima istežanja Mn-O veze, te su također uočene i IR vrpce na 1089, 1120 i 1153  $\text{cm}^{-1}$  karakteristične za savijanje  $\text{OH}^-$  grupe karakterizirane kao  $\gamma$ -OH,  $\delta$ -2-OH i  $\delta$ -1-OH, modovi savijanja. U Ramanovom spektru istog uzorka uočene su karakteristične vrpce na 354, 385, 526, 554 i 620  $\text{cm}^{-1}$ . Ti su rezultati u skladu s istraživanjima Kohler i suradnici [135].

*Slika 5.21.* prikazuje UV/Vis/NIR spektre uzoraka S5-10 – S8-10 nakon starenja inicijalnih praškastih uzoraka S5 – S8 tijekom 10 godina. Spektar uzorka S8-10 koji sadrži  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  i malu količinu  $\gamma$ -MnOOH podvrgnut je raščlanjivanju na komponente kao što je prikazano na gornjoj *slici 5.21*. Dekonvolucijom uočene spektralne vrpce na 248 i 367 nm identificirane su prema referentnoj literaturi [1152–1154] kao  $\text{O}_2^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$  i  $\text{O}_2^- \rightarrow \text{Mn}^{3+}$  transferi naboja (elektrona) u  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Međutim, u ovom radu UV/Vis/NIR spektar uzorka S6-10, koji odgovara  $\gamma$ -MnOOH kao jedinstvenoj fazi, pokazuje jaku spektralnu vrpcu centriranu na 254 nm, te spektralni minimum u području u kojem se nalazi  $\text{O}_2^- \rightarrow \text{Mn}^{3+}$  transfer naboja vidljiv kod spektra  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  faze. Spektralna vrpca centrirana na 464 nm, koja se uočava kod prijelaza u  $\text{Mn}^{4+}$  prema objavljenim radovima [1153,1154], u ovom se slučaju ne može identificirati s  $\text{MnO}_2$  fazom, budući da ta faza nije potvrđena drugim metodama karakterizacije uzorka, dok se spektralne vrpce na 585 i 740 nm mogu povezati s d-d prijelazima  $\text{Mn}^{3+}$  iona u oktaedarskoj koordinaciji  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  faze.

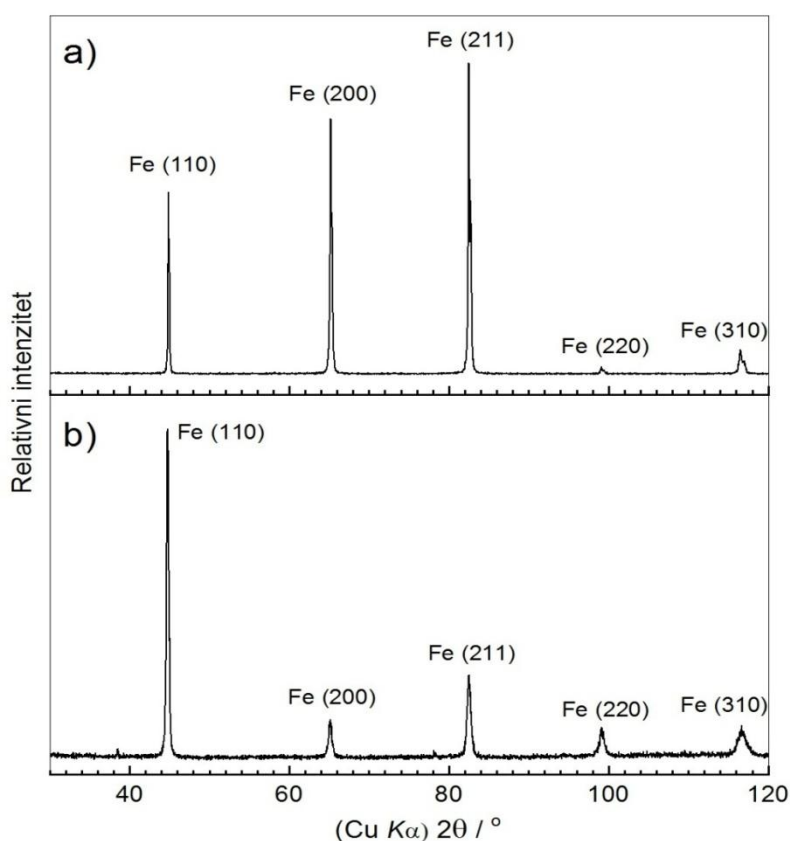
Uočena prisutnost infracrvenih vrpce pri 1085, 1115 i 1150  $\text{cm}^{-1}$ , koje odgovaraju opisanim OH-vibracijama u određenim uzorcima, može se interpretirati i kao znak fazne transformacije  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  u  $\gamma$ -MnOOH fazu što je potvrđeno i komplementarnim tehnikama poput Ramanove spektroskopije, te rendgenskom difrakcijom, dok se infracrvene spektralne vrpce u području između 623 i 635  $\text{cm}^{-1}$  mogu pripisati nestehiometrijskom  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ .



### 5.3. Sinteza željezovih oksida površinskom oksidacijom čistog željeza

Izlaganje metalne površine povišenoj temperaturi uz atmosferske uvjete, kao što je opisano u drugom poglavlju predstavlja najjednostavniju metodu sinteze željezovih oksida koja je korištena u ovom slučaju. Dani pregled istraživanja površinske oksidacije željeza u drugom poglavlju, pokazao je s jedne strane složenost procesa oksidacije na površini željeza i čelika, međutim s druge strane uočen je nedostatak istraživanja morfoloških osobina oksidacijskih produkata uz suženi broj parametara.

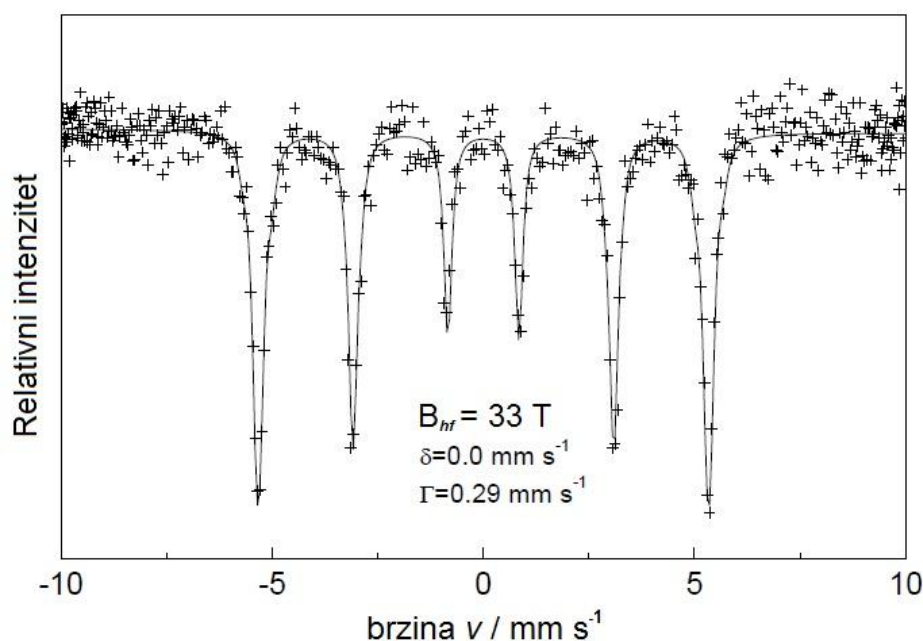
Oksidacijske produkte, kako se pokazalo, na površini željeza nije jednostavno analizirati zbog složenosti faznog sastava, nestehiometrije oksidacijskih produkata, ograničenja analitičkih metoda, te zbog nastanka vrlo tankih slojeva i slojevite strukture sastavljene ponekad od vrlo sitnih čestica ili kristalita. Iz tog razloga nužan je bio multidisciplinarni pristup uz primjenu različitih ranije opisanih analitičkih tehnika za karakterizaciju nastalih oksidnih slojeva nakon termičkog tretmana površine željeza.



**Slika 5.22.** Rendgenski difraktogrami netretirane željezove ploče (a) i piljevine željezove ploče (b) korištene u procesu oksidacije.

U opisanim eksperimentima (odjeljak 4.6.) korišten je jednostavan modelni sustav oksidacije  $\alpha$ -Fe željezove ploče povišenjem temperature u atmosferskim uvjetima, pri čemu su parametri sinteze uzoraka opisani u *tablici 4.7.*

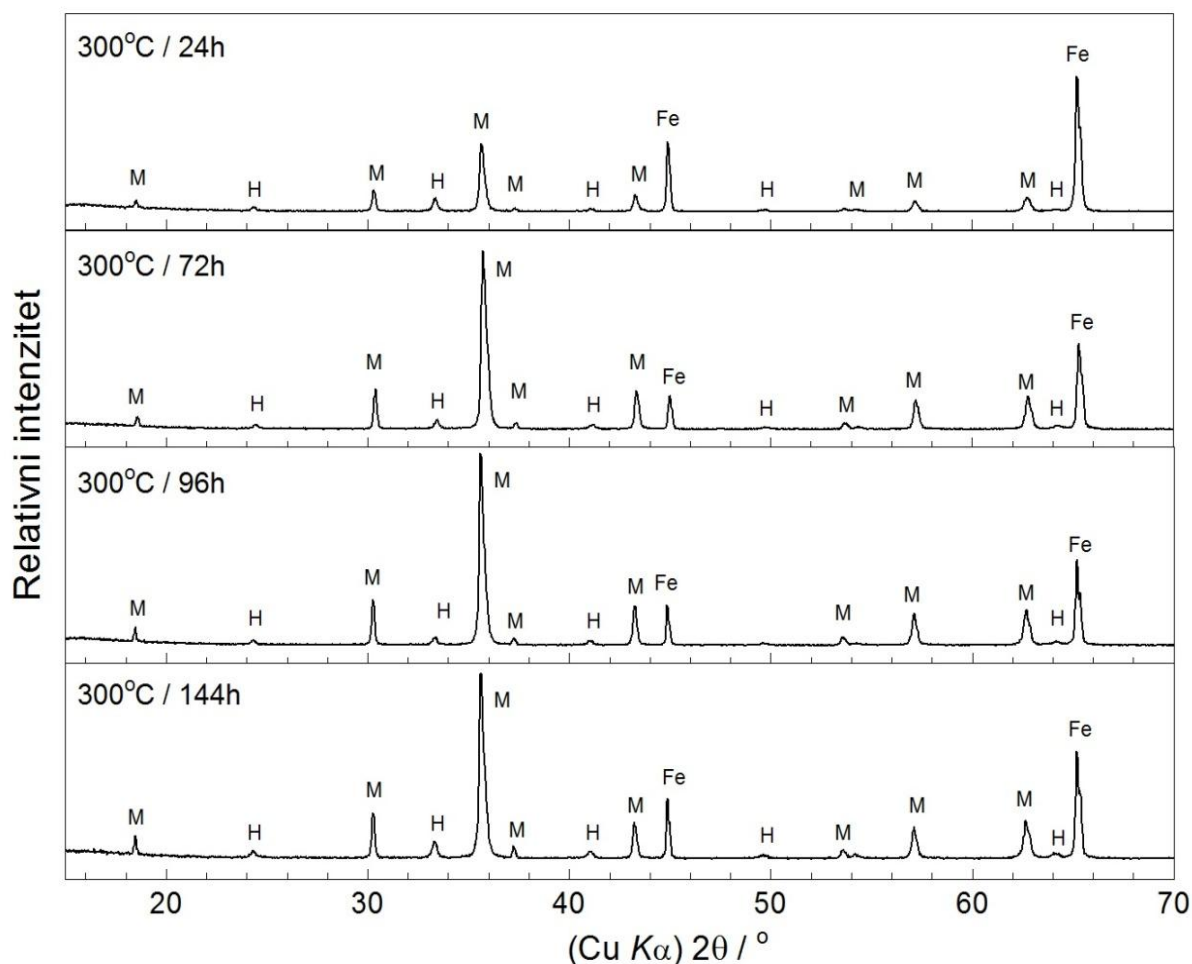
*Slika 5.22.* prikazuje rendgenske difraktograme (a) željezove ploče korištene u eksperimentu i (b) sitnozrnate piljevine te iste ploče. Dobiveni difraktogrami odgovaraju  $\alpha$ -fazi željeza pri čemu su izražene značajne razlike u relativnom intenzitetu difrakcijskih linija kao posljedica usmjerene orijentacije kristalnih zrna. Usmjerena orijentacija odnosno reorijentacija nasumično orijentiranih kristalnih zrna željeza uslijed mehaničke obrade i formiranja željezovih i čeličnih limova (plastične deformacije hladnim ili toplim valjanjem limova) poznati je fenomen [1155–1159], istraživani također i na drugim metalima [1160–1162]. Da se doista radi o  $\alpha$ -fazi željeza, kao podlozi na kojoj su rađeni eksperimenti visokotemperaturne oksidacije željeza, potvrđeno je pomoću Mössbauerove spektroskopije na uzorku sitnozrnate željezove piljevine korištenog materijala (*slika 5.23.*).



**Slika 5.23.** Mössbauerov spektar netretirane piljevine željezove ploče korištene u procesu oksidacije s relevantnim parametrima analize spektra.

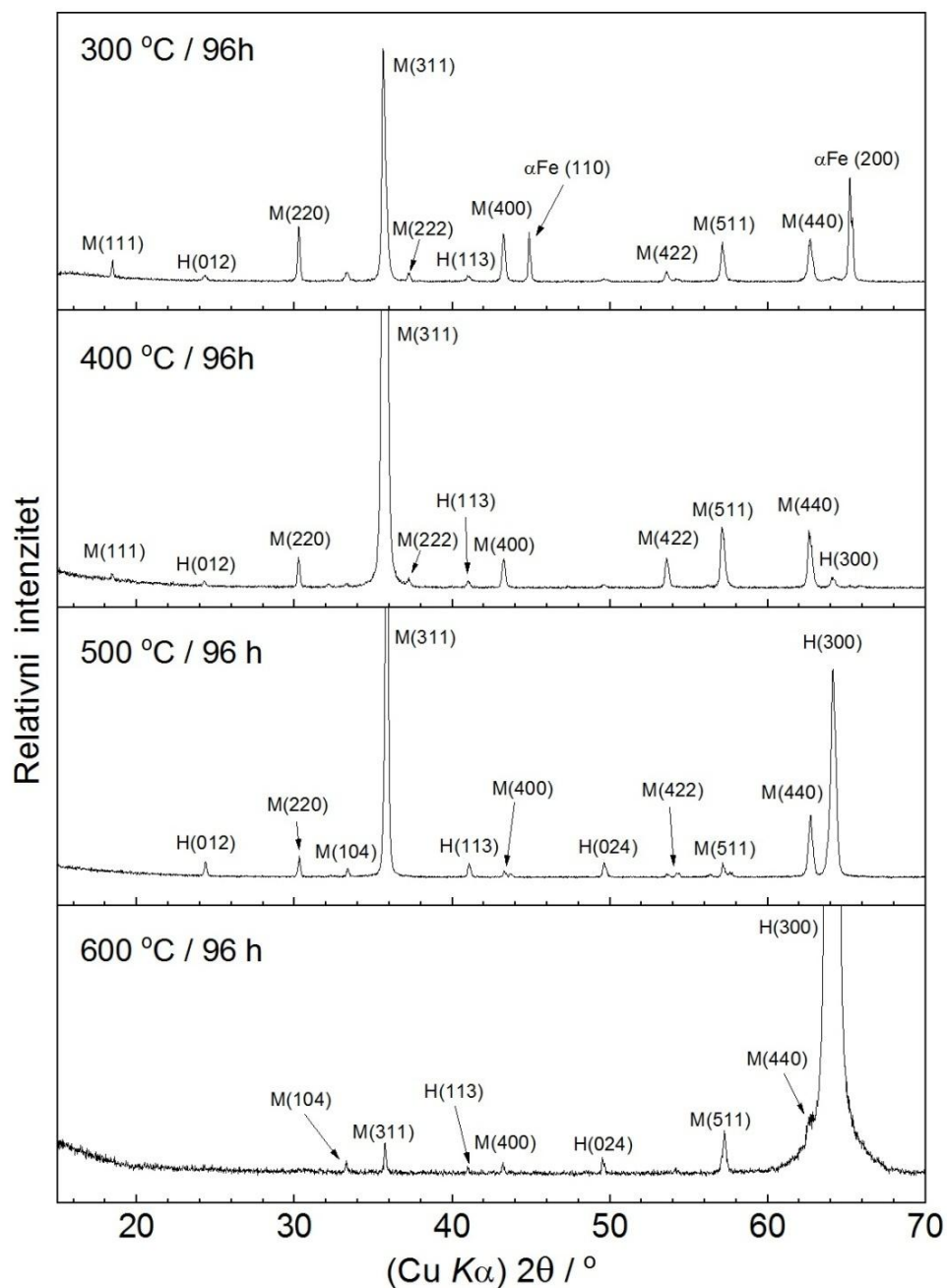
*Slika 5.24.* prikazuje rendgenske difraktograme oksidnih faza nastalih na površini željezovih pločica pri temperaturi od 300 °C za predefinirana vremena oksidacije između 24 i 144 h. Glavna kristalna faza odgovara magnetitu (M), dok je hematit (H) prisutan u manjem udjelu. Intenzitet difrakcijskih linija magnetita nauštrb ostalih faza pokazuje porast njegova

udjela u nastalim oksidnim produktima s produljenim vremenom oksidacije. Istovremeno, relativni intenzitet difrakcijskih linija ( $\alpha$ -Fe) željeza se smanjila, što ukazuje na porast debljine nastalog oksidnog sloja. Slika 5.25. pokazuje rendgenske difraktograme oksidnih produkata nastalih na površini željezovih pločica na temperaturama od 300, 400, 500 i 600 °C tijekom vremena oksidacije od 96 h. Difrakcijska slika oksidnog sloja nastalog pri temperaturi od 400 °C pokazuje najintenzivniju difrakcijsku liniju pri  $2\theta$  kutu od 35,42° koja odgovara M(311) oksidnoj fazi magnetita, dok je oksidni sloj formiran pri temperaturi od 500 °C pokazao značajan porast H(300) difrakcijske linija koja odgovara hematitu. Za oksidni sloj formiran pri temperaturi od 600 °C uz značajan porast intenziteta H(300) difrakcijske linije hematita, difrakcijska slika pokazala je i značajno smanjenje difrakcijske linije M(311) magnetita, sugerirajući značajno smanjenje udjela te oksidne faze.



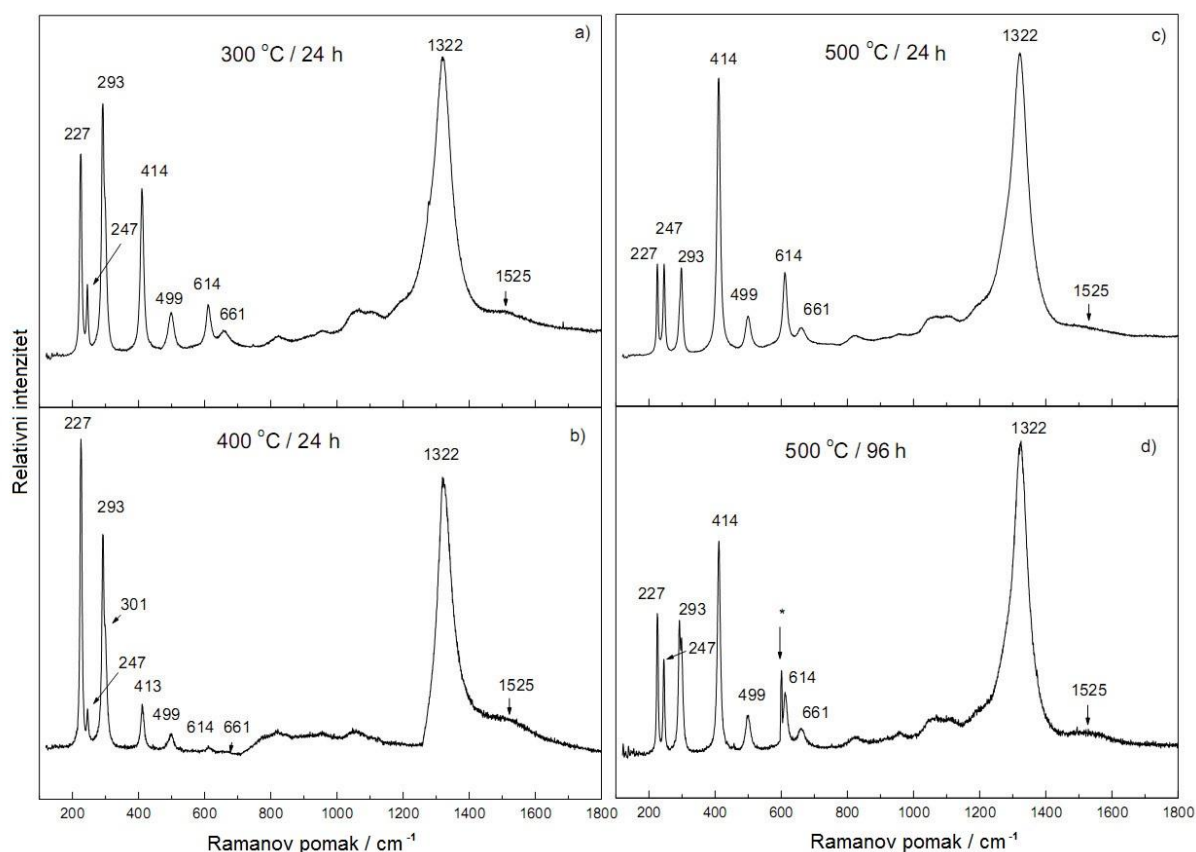
**Slika 5.24.** Rendgenski difraktogrami uzoraka oksida pri temperaturi od 300 °C tijekom vremena od 24 do 144 h. Difrakcijske linije: Fe – željezo ( $\alpha$ -Fe), M – magnetit, H – hematit

Ovi rezultati mogu se objasniti jedino usmjerenim rastom najprije magnetita kao oksidne faze na površini usmjerenom orijentirane ( $\alpha$ -Fe) faze željeza pri nižim oksidacijskim temperaturama (400 i 500 °C), a potom usmjerenim rastom oksidne faze hematita iznad ili u nastalom sloju magnetita u oksidacijskom procesu koji počinje pri temperaturi od 500 °C.



**Slika 5.25.** Rendgenski difraktogrami površinskih oksidnih produkata nastalih u temperaturnom rasponu od 300 do 600 °C za 96 sati. Difrakcijske linije: Fe – željezo ( $\alpha$ -Fe), M - magnetit, H – hematit

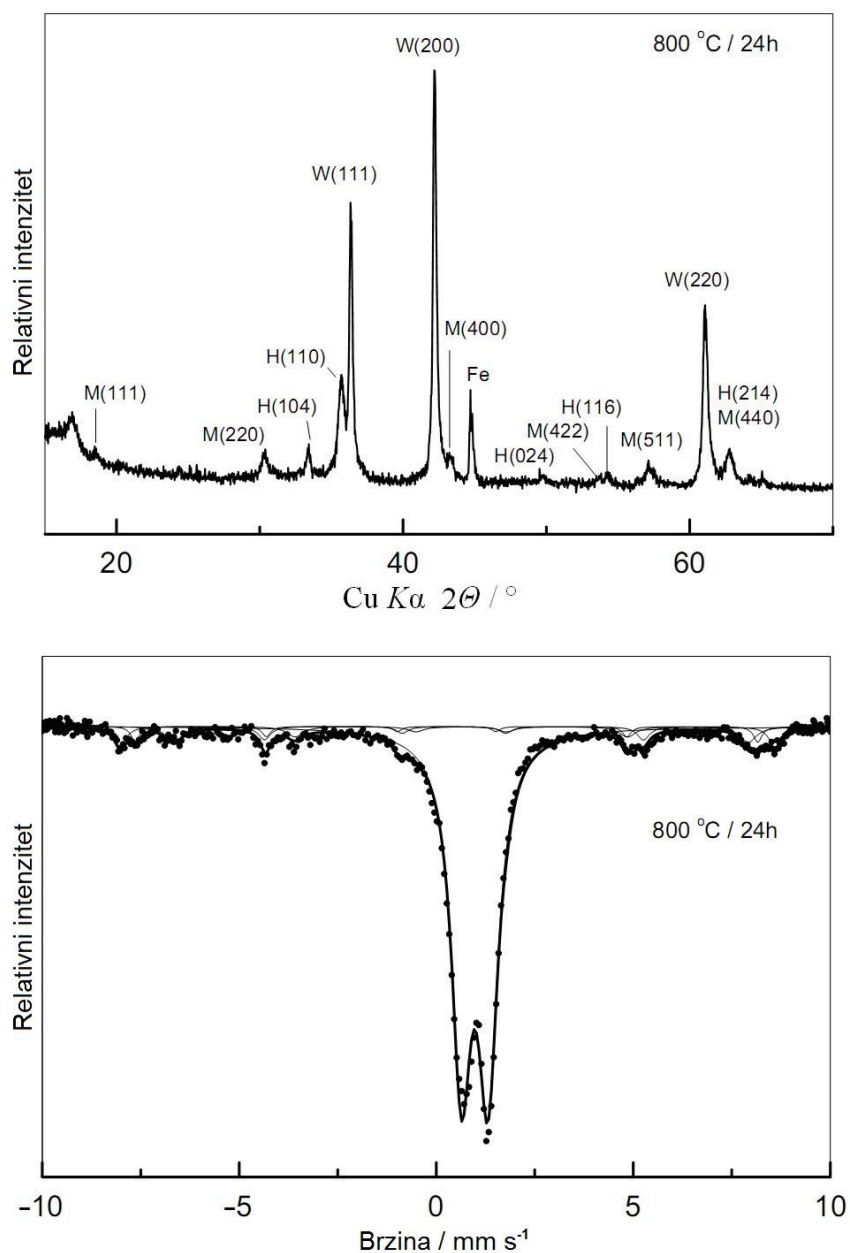
Ramanova spektroskopija pokazala se kao vrlo korisna tehnika u analizi površinskih svojstava dobivenih uzoraka. *Slika 5.26.* prikazuje Ramanove spektre snimljene na površini uzoraka M1, M5, M7 i M8 nastalih pri temperaturama od 300, 400 i 500 °C tijekom vremena od 24 sata, odnosno pri temperaturi od 500 °C / 96 sati. Dominantne uske spektralne vrpce relativno oštrog karaktera koje se pojavljuju u dalekom i srednjem infracrvenom području spektra tih uzoraka na sljedećim valnim brojevima: 227 cm<sup>-1</sup> (A<sub>1g</sub>), 247 cm<sup>-1</sup> (E<sub>g</sub>), 293 cm<sup>-1</sup> (E<sub>g</sub>), 301 cm<sup>-1</sup> (E<sub>g</sub>), 414 cm<sup>-1</sup> (E<sub>g</sub>), 499 cm<sup>-1</sup> (A<sub>1g</sub>), 614 cm<sup>-1</sup> (E<sub>g</sub>) mogu se identificirati s oksidnom fazom hematita, što je u skladu s podacima nađenim u literaturi [1163–1167] i odgovara vibracijskim modovima D<sub>3d</sub><sup>6</sup> prostorne grupe hematita u Schoenfliesovoj notaciji koja predviđa 7 Raman aktivnih spektralnih vrpce. Ovi Ramanovi spektri također pokazuju i spektralnu vrpcu pri 661 cm<sup>-1</sup>, te vrlo intenzivnu i široku spektralnu vrpcu na 1322 cm<sup>-1</sup>, kao i vrlo široku vrpcu, ali slabijeg intenziteta pri 1525 cm<sup>-1</sup>.



**Slika 5.26.** Ramanovi spektri oksida na površini željeza formiranih pri (a) 300 °C tijekom 24 h, (b) 400 °C tijekom 24 h, (c) at 500 °C tijekom 24 h, i (d) 500 °C tijekom vremena 96 h.

McCarty [1168] je pretpostavio da bi spektralna vrpca pri  $\sim 1320 \text{ cm}^{-1}$  mogla biti povezana s dvofononskim raspršenjem u hematitu kao overton Ramanski-spektralno zabranjenog longitudinalno–optičkog fononskog pobuđenja ( $\text{LO } E_u$ ) oko  $661 \text{ cm}^{-1}$  (uočena s vrlo niskim intenzitetom), a ne kao posljedica magnonskog raspršenja, budući da je spektralna vrpca postojana oko i iznad Néelove temperature prijelaza u paramagnetično stanje pri 960 K, ali s nešto nižim intenzitetom i ne pokazuje temperaturnu ovisnost promjene položaja. Međutim, Marshall i suradnici [1167] utvrdili su da pojava ove spektralne vrpce jako ovisi o geometriji između monokristalnog uzorka hematita i polariziranog zračenja laserskog izvora. Massey i suradnici [1169] identificirali su dvomagnonsko raspršenje u hematitu u valnom području  $\sim 1525 \text{ cm}^{-1}$ , kao široku spektralnu vrpcu slabog intenziteta, koja pokazuje temperaturnu ovisnost u skladu s magnetskim podrijetlom, te predviđenim položajem na temelju Isingova modela [1170] magnetskog uređenja u hematitu. Oblik i položaj Ramanovih spektralnih vrpce ovisi o veličini čestica i njihovoj kristalnoj formi kao što je to pokazano na primjeru cinkovog(II) oksida [899]. Također, pokazalo se da struktura Ramanovog spektra ovisi i o pobudnoj valnoj duljini laserske zrake [1171], koja se koristi u Ramanovoj spektroskopiji. Zanimljivo je također da Ramanovi spektri (*slika 5.26.*) ne pokazuju karakteristične spektralne vrpce pri  $307 \text{ cm}^{-1}$  ( $T_{2g}$ ) i  $538 \text{ cm}^{-1}$  ( $T_{2g}$ ) i  $670 \text{ cm}^{-1}$  ( $A_{1g}$ ) koje odgovaraju magnetitu [1172,1173], iako je značajna količina magnetita utvrđena rendgenskom difrakcijom. Donekle, uočena spektralna vrpca slabog intenziteta na  $661 \text{ cm}^{-1}$  mogla bi se interpretirati kao  $A_{1g}$  vibracijski mod, odnosno blago pomaknuta spektralna vrpca magnetita, a koja se interpretira kao dvofononsko pobuđenje hematita.

Međutim, značajna razlika između rezultata dobivenih rendgenskom difrakcijom i analize Ramanovih spektara može se objasniti činjenicom da rendgensko zračenje prodire znatno dublje ispod površine, te uzima u obzir veći analitički volumen uzorka, dok je Ramanova spektroskopija doista površinska analitička tehnika s vrlo plitkim prodiranjem u uzorak, reda veličine  $\sim 500 \text{ nm}$ , pa je neslaganje u rezultatima posljedica slojevite, vertikalno-nehomogene strukture mjenjenih uzoraka. Ramanovi spektri (*slika 5.26.*) pokazuju također značajne promjene intenziteta određenih spektralnih vrpce. Na primjer, relativni intenziteti spektralnih vrpce pri  $227$  i  $293 \text{ cm}^{-1}$  su značajno niži, dok su intenziteti spektralnih vrpce pri  $247$  i  $414 \text{ cm}^{-1}$  značajno veći u odnosu na intenzitete u spektrima iz referentne literature. Taj efekt može se povezati s uočenim usmjerenim rastom hematita iz kristalita magnetita tijekom visokotemperaturne oksidacije željeza, kao što je to utvrđeno rendgenskom difrakcijom.



**Slika 5.27.** Rendgenski difraktogram (gore) i  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauerov spektar (dolje) M11 uzorka delaminiranog oksida nastalog pri 800 °C / 24 h. (W = vistit; M = magnetit; H = hematit)

Rendgenski difraktogram i Mössbauerov spektar s površine sastruganog oksidnog sloja koji je nastao na uzorku M11, oksidacijskim procesom pri temperaturi od 800 °C tijekom vremena od 24 h, prikazani su na *slici* 5.27. Difrakcijske linije željezovog(II) oksida, vistita na rendgenskom difraktogramu dominiraju intenzitetom nad ostalim oksidnim fazama, dok difrakcijske linije magnetita i hematita ukazuju na prisutnost navedenih oksidnih faza u manjem udjelu. Ova analiza upućuje na prisutnost vistita (željezo(II) oksida) koji predstavlja

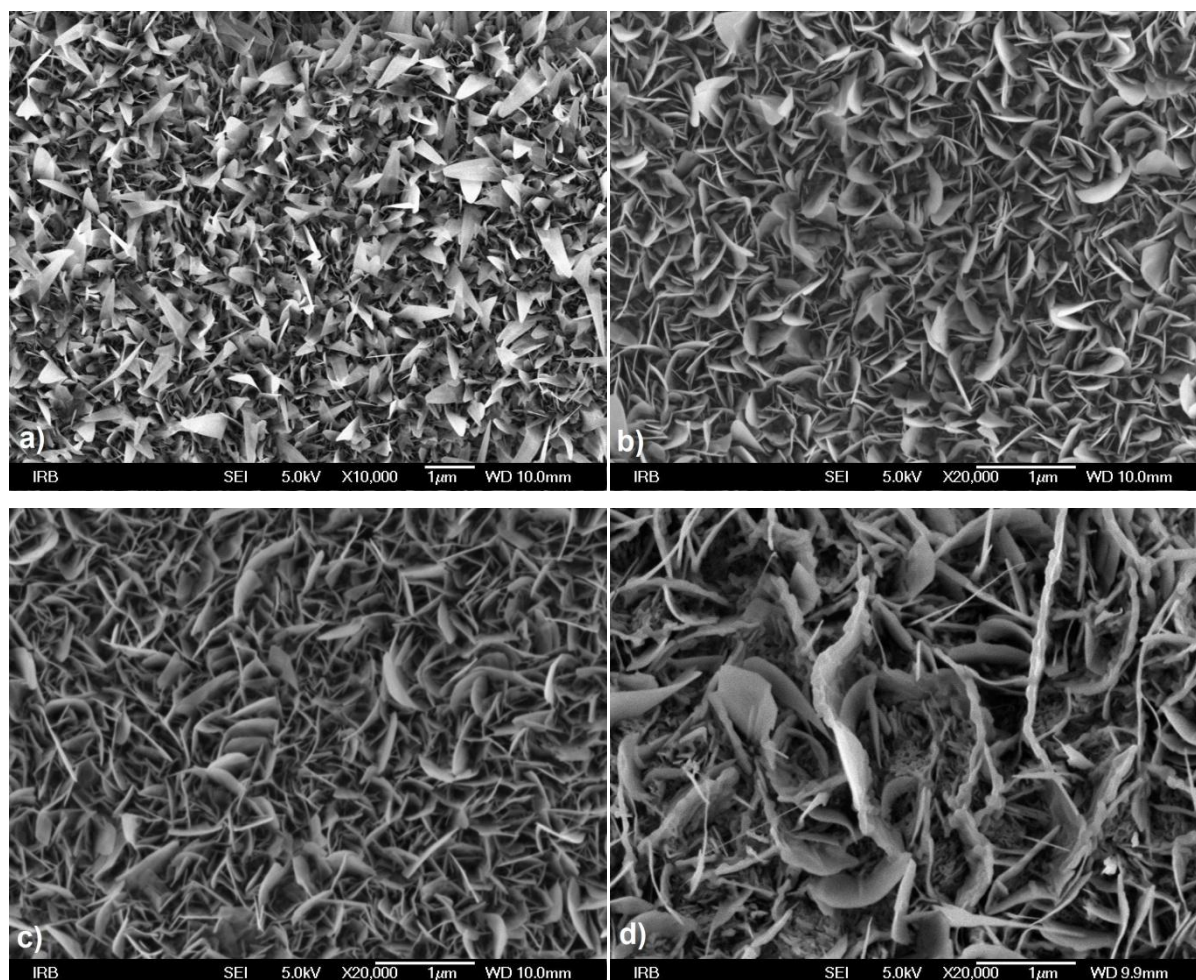
međufazu u oksidacijskom procesu željeza pri nastanku magnetita. Rezultat analize uzorka rendgenskom difrakcijom potvrđen je Mössbauerovom spektroskopijom. Mössbauerov spektar raščlanjen je s obzirom na prisutne oksidne faze kao superpozicija jednog centralnog kvadrupolnog dubleta, te tri magnetske komponente koje se manifestiraju kao seksteti. Izračunati Mössbauerovi parametri prikazani su u *tablici 5.1*. Središnji centralni kvadrupolni dublet Q, odgovara nestehiometrijskom vistitu ( $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ ), parametri magnetskog seksteta  $M_1$  odgovaraju hematitu ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), dok parametri magnetskih seksteta  $M_2$  i  $M_3$  odgovaraju nestehiometrijskom magnetitu ( $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ). Dvije magnetske komponente u spektru magnetita posljedica su dva neekvivalentna koordinacijska položaja željezovih kationa u kristalnoj strukturi koje željezovi ioni okupiraju, a koji su izloženi različitim magnetskim okolinama.

**Tablica 5.1.** Mössbauerovi parametri za uzorak sloja željezovih oksida skinutih s površine uzorka, koji su nastali pri temperaturi od 800 °C tijekom vremena od 24 h.

Spektralna linija	$\delta_{Fe}/ \text{mms}^{-1}$	$E_Q/ \text{mms}^{-1}$	$B_{hf} / \text{T}$	$\Gamma / \text{mms}^{-1}$	Površina / %	Oksidna faza
Q	0,99	0,67	-	0,53	74	vistit
$M_1$	0,37	-0,22	51,4	0,63	10	hematit
$M_2$	0,67	0,04	45,5	0,58	10	magnetit
$M_3$	0,27	0,01	48,8	0,49	6	magnetit

U analiziranim uzorcima uočene su različite morfologije oksidnih produkata željeza u ovisnosti o temperaturi i vremenu. Na *slikama 5.28. – 5.32.* prikazani su najzanimljiviji rezultati dobiveni pretražnim elektronskim mikroskopom (FE SEM). *Slika 5.28. a)* prikazuje površinu uzorka M3, oksidiranog željeza dobivenu nakon 96 sati izlaganja temperaturi od 300 °C pri atmosferskim uvjetima. Nanostrukture hematita koje se nalaze na površini izduženog su oblika, vrlo tanke (nanometarskih dimenzija) te sugeriraju oblik lišća biljke kukuruza. Povećanjem temperature žarenja na 400 °C pri istim atmosferskim uvjetima, te za vrijeme oksidacije od 24 i 96 h (*slika 5.28. b) i c)*), uzorci M5 i M6, uočene nanostrukture su narasle u lateralnom smjeru i gotovo okomito na površinu, ali su ostale vrlo tanke. Promjena morfologije u lateralnom smjeru bila je izraženija pri sintezi uzorka M7, zagrijavanjem plohe željeza na temperaturu od 500 °C, tijekom vremena od 24 h (*slika 5.28. d)*), pri čemu se ujedno uočava i zadebljanje listićave morfološke strukture, ali i pojava tankih igličastih nanostrukture.

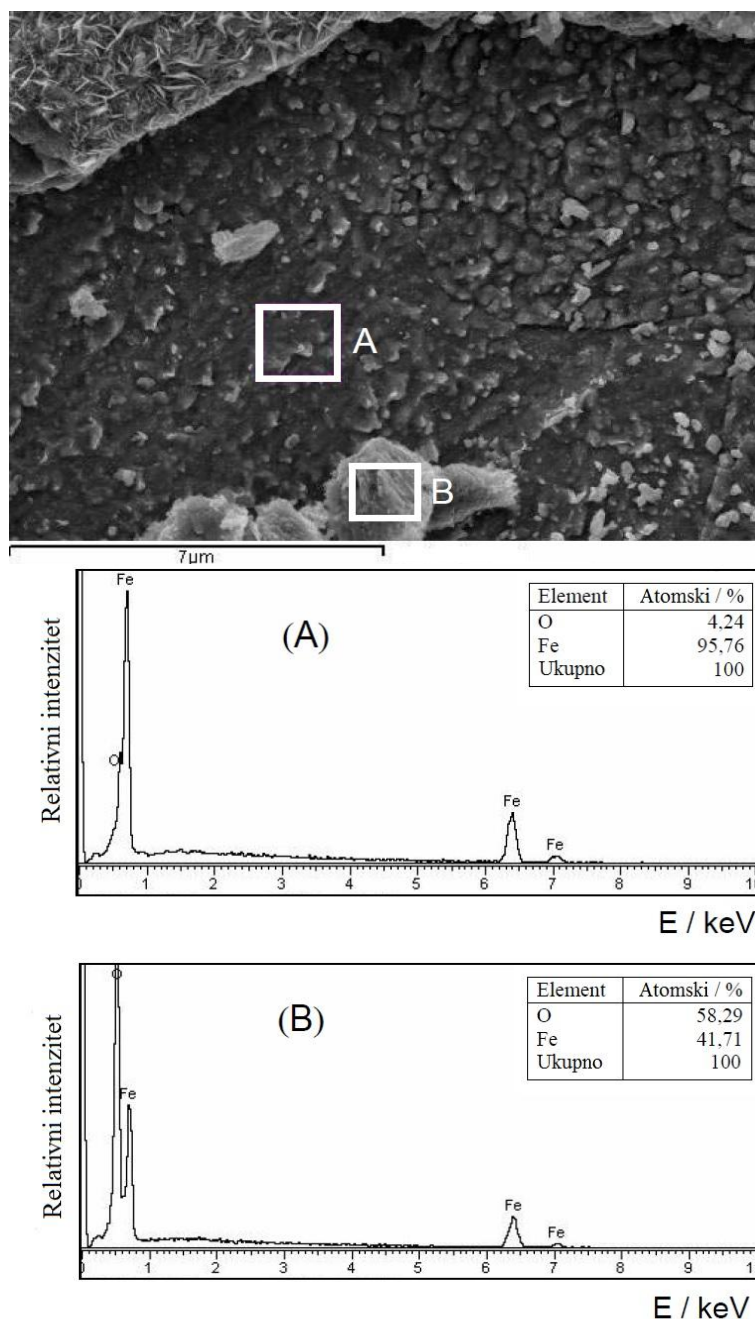




**Slika 5.28.** FE SEM slike oksidnih produkata na površini željeza za uzorke a) M3 - 300 °C / 96 h, b) M5 - 400 °C / 24 h, c) M6 - 400 °C / 96 h i d) M7 - 500 °C / 24 h

Slika 5.29. prikazuje rezultate EDS analize nakon uklanjanja slabo vezanog površinskog oksidnog sloja uzorka M6, dobivenog nakon 96 sati žarenja na temperaturi od 400 °C. EDS analiza područja A pokazala je dominantan množinski udio željeza i vrlo mali udio kisika, što kazuje na vrlo slabo površinsko vezanje oksidnog sloja s podlogom željeza na kojoj je narastao. Ovo slabo vezanje oksidnog sloja za površinu željeza uz relativno razvedenu i nanostrukturiranu površinsku morfologiju razlog je ujedno progresivne oksidacije/korozije čistog željeza u prirodnoj, odnosno specifičnoj industrijskoj okolini. Dobiveni rezultat je ujedno i posljedica opisanih karakteristika EDS analitičke metode i svojstva samog analiziranog područja. Vrlo tanki površinski sloj vistita ( $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ ) ili nestehiometrijskog magnetita ( $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ) na analitičkom području A, razlog je utvrđenog malog udjela kisika, pri čemu treba napomenuti da EDS metoda znatno dublje prodire u uzorak u kojem se nalazi još neoksidirano željezo, što je razlog značajnog doprinosa udjelu željeza u

dobivenom spektru. EDS analiza područja B pokazala je atomski omjer Fe prema O vrlo blizu stehiometrijskog omjera hematita.

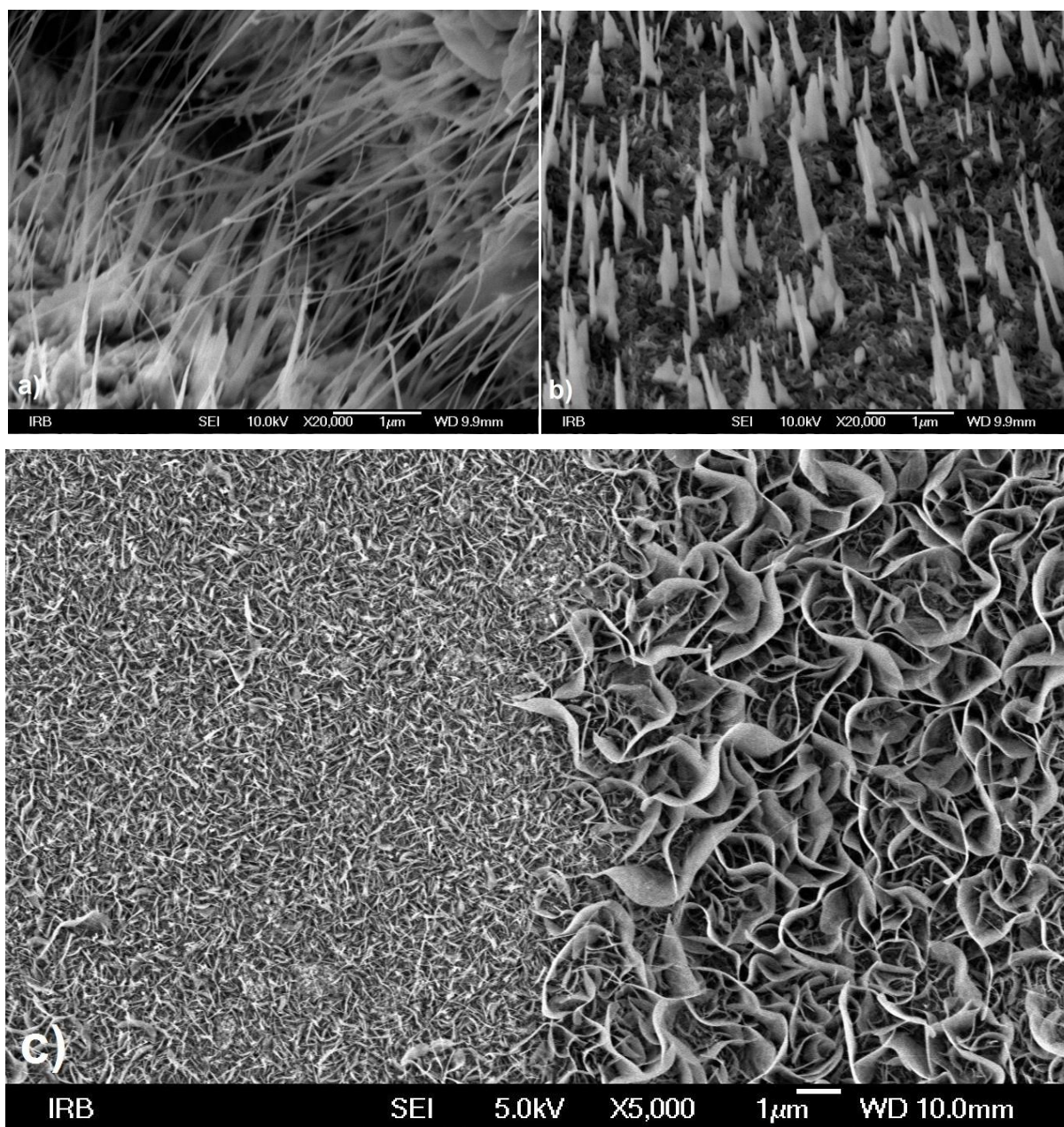


**Slika 5.29.** EDS analiza površine nakon (A) odstranivanja jednog dijela oksidnog sloja; (B) neodstranjenog dijela, za uzorak dobiven pri 400 °C / 96 h.

Pomnijim pregledavanjem uzorka M8, izloženog temperaturi od 500 °C tijekom vremena od 96 sati, utvrđen je nastanak vrlo tankih hematitnih nanožica (*slika 5.30.a*) duljine nekoliko nanometara. Njihov nastanak može se objasniti procesom rekristalizacije lisnate



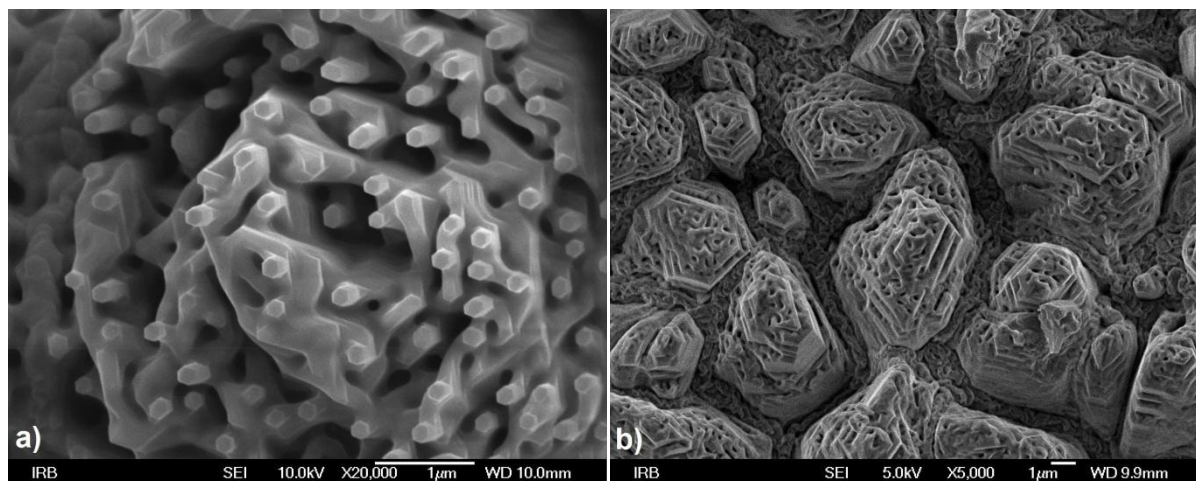
strukture hematita, rastom u longitudinalnom smjeru okomito na podlogu u određenom kristalnom smjeru. Površinski rast nanožica hematita u jednom smjeru osobito dolazi do izražaja kod uzorka M10, pri uvjetima oksidacije od 600 °C, tijekom vremena od 96 h (*slika 5.30. b*)) kad dolazi do njihovog uspravljanja i zadebljavanja u bazi.



**Slika 5.30.** Usmjereni rast hematita na površini kristalnih zrna željeza kod uzoraka:  
(a) M8 - 500 °C / 96 h (b) M10 - 600 °C / 96 h i (c) M7 - 500 °C / 24 h

Ovi rezultati mogu se povezati s prethodnim zaključcima dobivenim na temelju rezultata rendgenske difrakcije i Ramanove spektroskopije. Kod uzorka sintetiziranog pri

uvjetima 500 °C, tijekom vremena od 24 h (*slika 5.30. c*)), uočavaju se lokalno vrlo različite površinske morfologije oksidnog sloja hematita, iako se radi o istom kemijskom sastavu. Jasno vidljiva anomalija prikazana na *slici 5.30. c*) posljedica je rasta oksidnog sloja na površini različito orijentiranih kristalnih zrna  $\alpha$ -Fe podloge, sugerirajući da usmjerena orijentacija kristalnih zrna podloge značajno utječe na rast i morfologiju oksidnog sloja na površini. Pokušaji Rietveldovog utočnjavanja rendgenske difrakcijske slike (*slika 5.22. a*) korištene  $\alpha$ -Fe željezove ploče uz primjenu jednostavne March-Dolasse funkcije usmjerene orijentacije [1058,1059] s jednim dominantnim smjerom nije urodilo plodom, sugerirajući složeno uređenje alternirajućih smjerova usmjerene orijentacije kristalnih zrna  $\alpha$ -Fe u danom materijalu, što pojašnjava nastanak raznolikih morfologija na površini uzoraka (*slika 5.30. a*) i *b*) i *slika 5.31*) kao i anomalija u procesu oksidacije videne na *slici 5.30. c*).



**Slika 5.31.** FE SEM slike oksidnih slojeva na površini uzorka M11 (800 °C / 24 h) pri čemu je vidljiva a) morfologija heksagonskih štapića hematita i b) razvoj hijerarhijske mikrostrukture

Vrlo zanimljivi morfološki oblici pojavljuju se u oksidnim slojeva uzorka M11 nastalog žarenjem površine željeza pri 800 °C, tijekom vremena od 24 sata. *Slika 5.31.a*) prikazuje pojavu heksagonskih štapića hematita, ujednačene debljine koji rastu okomito na površinu podloge, dok *slika 5.31.b*) prikazuje rast i stvaranje hijerarhijske morfološke strukture nepravilnih heksagonskih osobina.

Na temelju provedenih analiza mjerenja rendgenske difrakcije na sintetiziranim uzorcima može se zaključiti da su magnetit i hematit bili dominantni produkti površinske oksidacije ploče željeza u temperaturnom rasponu između 300 i 600 °C. Kod uzoraka pripremljenih pri 500 do 600 °C uočljiv je efekt usmjerenog rasta nano i mikrostrukture

hematita na vanjskim slojevima same površine uzoraka. Ramanovom spektroskopijom kao tipičnom površinskom analitičkom tehnikom uočena je prisutnost samo hematita kao produkta oksidacije. Relativni intenziteti Ramanovih vrpca koje odgovaraju hematitu razlikuju se za uzorke pripremljene na 300 i 400 °C u odnosu na one pripremljene na 500 i 600 °C. Analiza rendgenskom difrakcijom i Mössbauerovom spektroskopijom uzorka M11 formiranog žarenjem željeza pri 800 °C tijekom 24 sata ukazala je na prisutnost vistita kao dominantne oksidne faze, dok je prisutnost magnetita i hematita bila tek u manjim udjelima. Može se zaključiti da površinska oksidacija željeza pri visokim temperaturama u atmosferskim uvjetima započinje s formiranjem vistita, nestehiometrijskog sastava ( $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ ) koji postupno prelazi u nestehiometrijski magnetit. Nestehiometrijsko obilježje magnetita pritom varira ovisno o dubini na kojoj se oksidni sloj promatra i njegovoj debljini, dok na vanjskoj plohi oksidnog sloja dolazi do faznog prijelaza magnetita u hematit uz pojavu maghemita kao međufaze, iako sama faza maghemita nije direktno uočena. Površinski oksidni sloj kod uzorka M11 također je pokazao formiranje hijerarhijskih mikrostrukture s izraženim rastom šesterokutnih hematitnih nanostrukture i nanoštapića, okomito usmjerenih u odnosu na podlogu, a također je uočljiva i njihova poroznost.

#### 5.4. Sinteza manganom dopiranih željezovih oksida termičkim raspadom smjese organskih soli

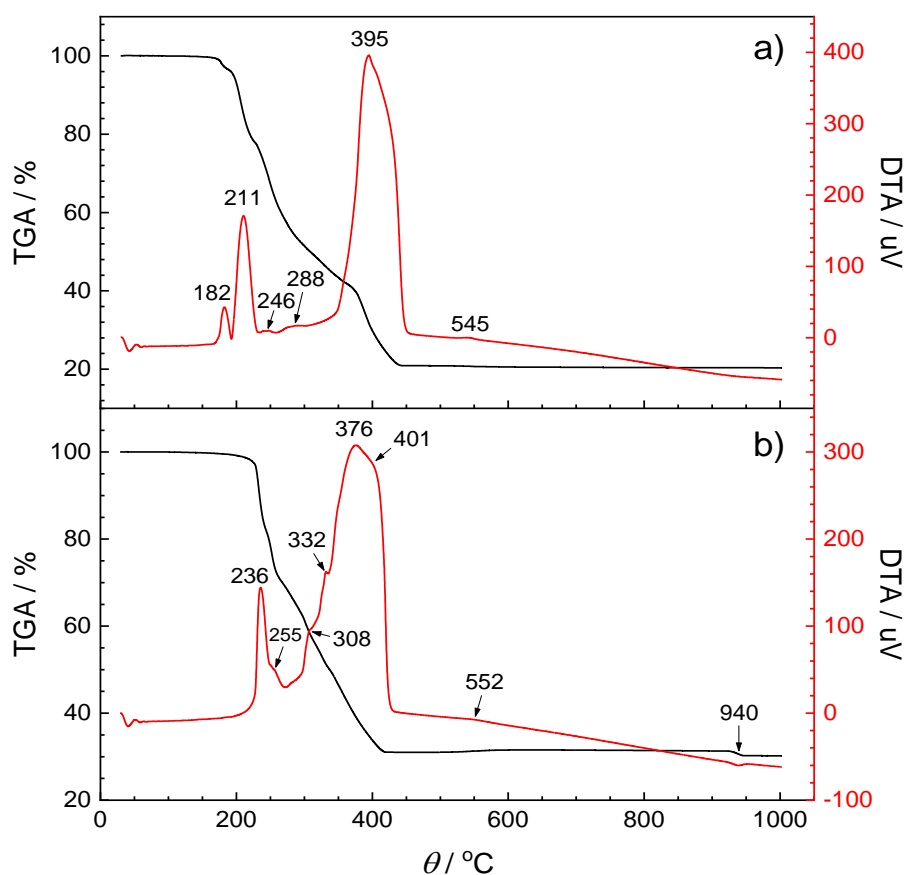
Iako nestabilan pri višim temperaturama, gdje lako transformira u najstabilniji polimorf željezovog(III) oksida – hematit, maghemit ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) koji je ferimagnetičan pri sobnim temperaturama nailazi na široku primjenu kao magnetski materijal primjerice u ferrofluidima, magnetooptičkim ili senzorskim uređajima, ali i u medicinskoj dijagnostici magnetskom rezonancom kao kontrastno sredstvo, te u hipertermijskoj terapiji karcinoma. Pritom je bitno ovaj nanočestični magnetski materijal pripremiti s vrlo uskom raspodjelom veličina čestica, ujednačene morfologije, što značajno utječe na njegova specifična svojstva.

U pregledu dostupnih recentnih istraživanja sinteze  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanočestica koristeći željezov(III) acetilacetonat kao prekursor nema poznatih zapisa o mogućnosti vrlo jednostavnog pristupa sintezi termičkim raspadom ovog koordinacijskog kompleksa. Eksperimentalni parametri samog postupka sinteze i analize  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanočestica opisani su u *odjeljku 4.7.* kao i modifikacija njihovih svojstava dopiranjem manganom koristeći manganov(II) acetilacetonat kao prekursor.

Na *slici 5.32.* prikazane su DTA/TGA krivulje raspada čistih prekursora željezovog(III) acetilacetonata i manganovog(II) acetilacetonata u atmosferi sintetičkog zraka. U slučaju  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  (*slika 5.32. a*) DTA krivulja ukazuje na proces raspada koji se odvija kroz nekoliko koraka počevši s karakterističnim egzotermnim maksimumom pri 182 °C. Talište tog kompleksa, koje je endotermni proces, nalazi se u području 182-185 °C i u potpunosti je zasijenjeno intenzivnijom egzotermnom reakcijom raspada koja se nastavlja maksimumom pri 211 °C, uz dva slabija pri 246 i 288 °C. U tom širokom temperaturnom području od ~ 180 °C do ~ 350 °C zabilježen je i intenzivan gubitak mase uzorka od 60%. Vrlo intenzivan egzotermni proces uočava se s maksimumom pri 395 °C i dodatnim ramenom pri nešto višoj temperaturi, te relativno široki maksimum slabog intenziteta pri 545 °C koji označava ujedno nastanak konačnog produkta raspada. U području od 350 do 430 °C na termogravimetrijskoj krivulji zabilježen je dodatan gubitak mase uzorka od 20 %. Lyadov i suradnici [1174] došli su do sličnih zaključaka proučavajući DTA/TGA krivulje raspada. Prema njihovim rezultatima proces termičkog raspada željezovog(III) acetilacetonata započinje pri 169 °C, te je uočen gubitak mase od 60% u temperaturnom području između 169 i 295 °C. DTA/TGA krivulju termičkog raspada željezovog(III) acetilacetonata



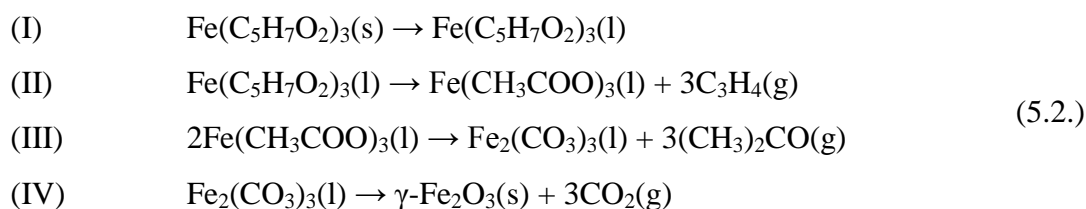
najsličniju dobivenoj u ovom eksperimentu (slika 5.32. a)) dobili su Ianasi i suradnici [1175]. Obzirom da se vrelište acetilacetona nalazi pri 140 °C, na temelju složene strukture raspada pri kojoj je vidljiv kontinuirani gubitak mase u širokom temperaturnom području do 361 °C, Pal i Sharon [1176] su zaključili da se termički raspad ovog kompleksa odvija postupnim otpuštanjem acetilacetonatnih skupina do nastanka  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Međutim, takav je proces vrlo malo vjerojatan, budući da je acetilacetonatni ligand bidentantnog karaktera, pri čemu bi njegovo jednostavno otpuštanje značajno narušilo oktaedarsku koordinacijsku sferu Fe<sup>3+</sup> i moralo rezultirati umrežavanjem, odnosno polimerizacijom, potencijalno redukcijom dimenzije koordinacijskog poliedra i/ili redukcijom u Fe<sup>2+</sup>, te ponovnom oksidacijom u Fe<sup>3+</sup>.



**Slika 5.32.** DTA/TGA krivulje termičkog raspada a) Fe(acac)<sub>3</sub> i b) Mn(acac)<sub>2</sub> u temperaturnom rasponu od 20 do 1000 °C.

Takav je zaključak vjerojatno posljedica prebrzog grijanja u postupku DTA/TGA analize, budući da su korištene brzine grijanja od 40 °C/min, dok je standardna brzina 10 °C/min, a pojava Fe(II) drugim analitičkim metodama također nije uočena.

U jednoj od prvih analiza plinovitih produkata nastalih pirolizom  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  kompleksa, pri stalnoj temperaturi od  $194\text{ }^\circ\text{C}$  i inertnoj atmosferi tijekom 20 sati, Hoene i suradnici [1177] uočili su pojavu  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  i  $\text{CO}_2$  kao primarne komponente termičkog raspada. Detaljniju analizu kombinacijom DTA/TGA/MS mjerenja s FT-IR spektroskopijom i rendgenskom difrakcijom u inertnoj atmosferi proveo je Ismail [1178], te pritom uočio da su plinoviti produkti raspada: propin, aceton, izobuten, metan i  $\text{CO}_2$ . Predložena je sljedeća shema raspada  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  (5.1.), koja u dobroj mjeri odgovara i drugim rezultatima mjerenja DSC/TGA/MS krivulja nađenim u literaturi [1179,1180]. Pritom je pojava nekih manjih molekula i radikala posljedica daljnjeg složenog raspada acetilacetonatnog liganda.



DTA/TGA krivulje termičkog raspada  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  u inertnoj atmosferi i na zraku prikazuju vrlo slične karakteristike za prva tri koraka prema (5.2.), budući da se termički raspad odvija u talini, međutim temperaturno područje iznad  $300\text{ }^\circ\text{C}$  pokazuje znatno drugačije ponašanje. Termički raspad metastabilnog željezovog(III) karbonata koji se u inertnim uvjetima odvija iznad  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , pri atmosferskim uvjetima u prisutnosti kisika potisnut je na nižu temperaturu, te pokazuje maksimum na DTA krivulji pri  $395\text{ }^\circ\text{C}$ . Treba napomenuti da se raspad krute faze željezovog(II) karbonata u atmosferskim uvjetima prema DTA mjerenjima odvija s maksimumom u temperaturnom području između  $520$  i  $560\text{ }^\circ\text{C}$  [1181,1182]. Stoga raspad željezovog(II) karbonata u atmosferskim uvjetima i metastabilnog željezovog(III) karbonata u inertnoj atmosferi rezultira nastankom stabilnije željezo(III) oksidne faze (hematita), dok raspad željezovog(III) karbonata koji se u atmosferskim uvjetima odvija pri nižoj temperaturi rezultira s ferimagnetskom oksidnom fazom maghemita,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Vrlo širok egzotermni maksimum pri  $545\text{ }^\circ\text{C}$  mogao bi biti posljedica spore fazne transformacije željezovog(III) oksida iz  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  u stabilinju  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  fazu.

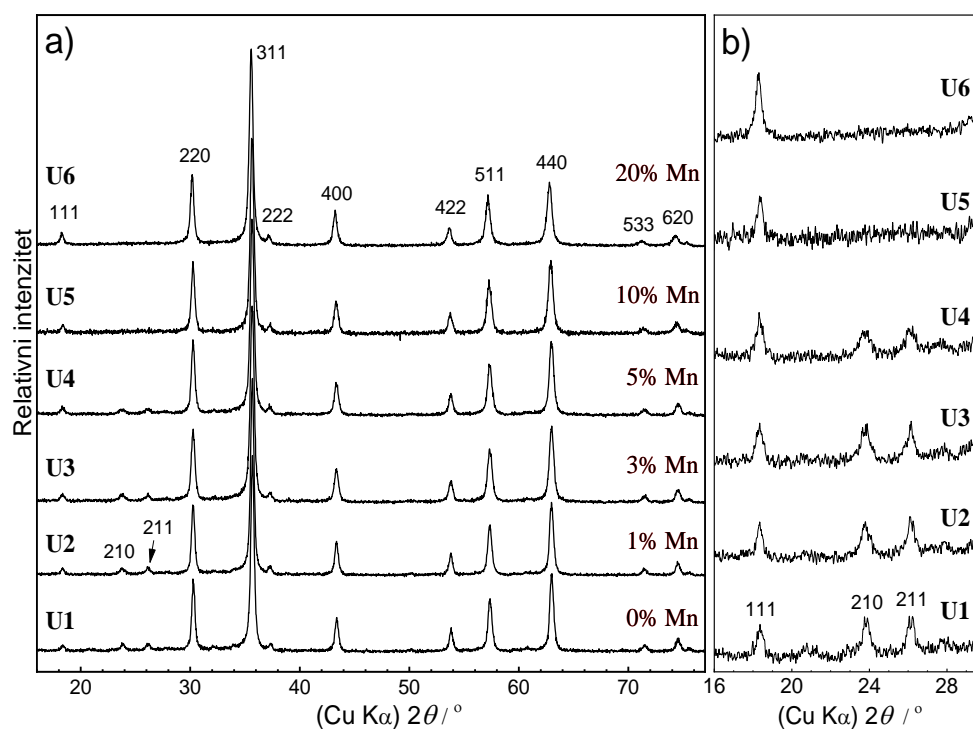
Termički raspad manganovog(II) acetilacetonata (*slika 5.32. b*) pokazuje vrlo slične karakteristike kao i željezov prekursor, s time da se talište nalazi pri temperaturi između  $260$  i  $262\text{ }^\circ\text{C}$  (*Alfa Aesar*), dok se kod nekih drugih proizvođača navode i niža tališta. Može se



pretpostaviti da prvi egzotermni maksimum pri 236 °C na DTA krivulji korelira s talištem i početkom raspada koordinacijskog kompleksa, budući da je zamjećen nagli gubitak mase u tom temperaturnom području. Kako je fazni prijelaz iz krutog u tekuće stanje endoterman proces, u tom je temperaturnom području zasijenjen s značajno intenzivnijim maksimumima egzotermnih procesa ovog termičkog raspada kao i u analognom opisanom slučaju željezovog(III) kompleksa. Formiranje manganovog(II) karbonata kao međufaze nije moguće analogno formiranju željezovog(III) karbonata pri raspadu željezovog kompleksa, budući da se  $\text{MnCO}_3$  raspada već pri 200 °C. Analizirajući DTA/TGA krivulje, te istodobno rezultate *in situ* XRD mjerenja, Schubert i suradnici [1183] zaključili su da je konačni produkt raspada  $\text{Mn}(\text{acac})_2$  – hausmanit ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ). U visokotemperaturnom području iznad 400 °C, DTA/TGA krivulje raspada pokazuju iznimnu sličnost s krivuljama raspada manganovog(II) acetata tetrahidrata (slika 5.1.). U oba slučaja vidljiv je nastanak najvjerojatnije nestehiometrijskog  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , koji potom u slabo izraženom egzotermnom procesu oksidacije  $\text{Mn}^{2+}$  u  $\text{Mn}^{3+}$ , s maksimumo pri ~ 552 °C ukazuje na faznu transformaciju u stabilniji biksbit ( $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ ), da bi se potom parcijalnom redukcijom  $\text{Mn}^{3+}$  u  $\text{Mn}^{2+}$  u temperaturnom području ~ 940 °C slabo izraženim endotermnim procesom ponovno transformirao u hausmanit ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ).

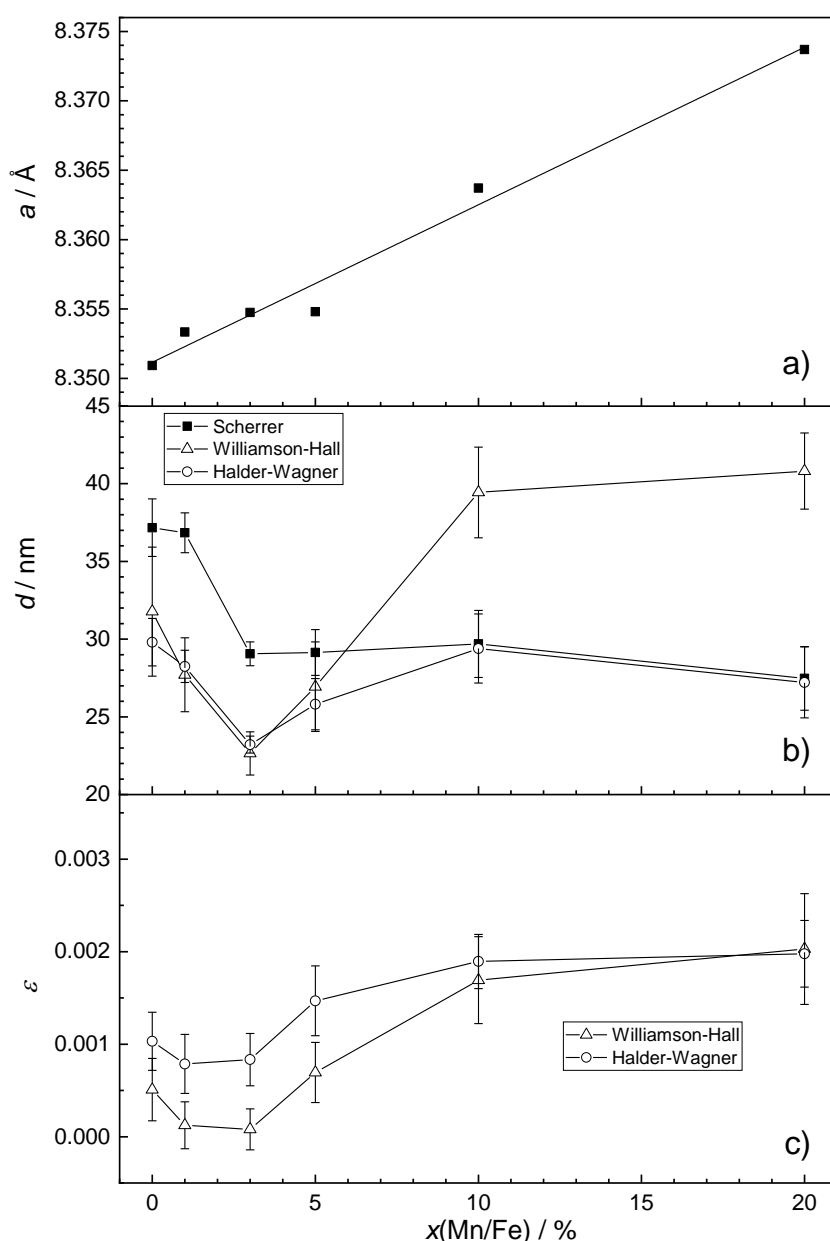
Sličnost u DTA/TGA krivuljama raspada željezovog(III) i manganovog(II) acetilacetonata i činjenici da se radi o istom ligandu, poslužila je u odabiru manganovog prekursora u postupku dopiranja maghemita. Parametri sinteze manganom dopiranog maghemita termičkim raspadom smjese prekursora dani su u tablici 4.8. (odjeljak 4.7.). Na slici 5.33. prikazani su rendgenski difraktogrami sintetiziranih uzoraka uz dopiranje s  $\text{Mn}^{2+}$  kationima do množinskog udjela od 20 % u odnosu na željezo. Karakteristične difrakcijske linije odgovaraju kubičnoj jediničnoj ćeliji, koja za slučaj čistog nedopiranog uzorka odgovara prostornoj grupi  $P4_132$ , te ICDD kartici br. 00-039-1346 oksidne faze maghemita. Pojava ove prostorne grupe ujedno sugerira da je opisanim postupkom sinteze dobivena kristalna struktura maghemita s djelomično uređenim rasporedom šupljina. Postupnim dopiranjem s manganom uočljivo je isčezavanje karakterističnih difrakcijskih linija 210 i 211 u području između 22 i 28° kuta  $2\theta$  uz udio  $\text{Mn}^{2+}$  dopanta između 5 i 10 % u odnosu na Fe (slika 5.33. b)), što upućuje na promjenu prostorne grupe unutar kubične jedinične ćelije iz  $P4_132$  u  $Fd\bar{3}m$ . Prostorna grupa  $Fd\bar{3}m$  uz vrlo sličan parametar duljine brida kubične jedinične ćelije odgovara oksidnoj fazi magnetita,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (ICDD kartica br. 00-019-0629), kao i mangan feritnoj fazi oksida – jakobsita,  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  (ICDD kartica br. 01-074-2403).

U maghemitu kao željezo(II) deficijantnoj spinelnoj fazi magnetita,  $Mn^{2+}$  kationi postupnim dopiranjem popunjavaju oktaedarske šupljine inducirajući promjenu kristalne strukture i gašenje spomenutih difrakcijskih linija 210 i 211. Budući da su kristalni ionski polumjeri željeza(II) i mangana(II) vrlo slični, od tri moguće strukturne konformacije koje mogu nastati dopiranjem manganom ( $MnFeO_3$  (*biksbit*, ICDD 01-075-0894),  $MnFe_2O_4$  (*Ivakit*, ICDD 00-038-0430) i  $MnFe_2O_4$  (*jakobsit*, ICDD 01-074-2403)) potonja struktura jakobsita u smjeru koje se transformacija odvija je energijski najpovoljnija. Stehiometrijskom analizom kristalne strukture maghemita, popunjavanje šupljina dopiranjem moguće je do razine 12,5 % množinskog udjela mangana u odnosu na željezo, dok daljnje dopiranje u smjeru stehiometrijskog odnosa mangana i željeza karakterističnog za jakobsit zahtijeva strukturnu promjenu djelomičnom supstitucijom  $Fe^{3+}$  s  $Mn^{2+}$  kationima.



**Slika 5.33.** Rendgenski difraktogrami pripremljenih uzoraka U1 – U6 termičkim raspadom smjese  $Fe(acac)_3$  i  $Mn(acac)_2$  uz naznačeni množinski udio mangana u odnosu na željezo  $x(Mn/Fe)$ .

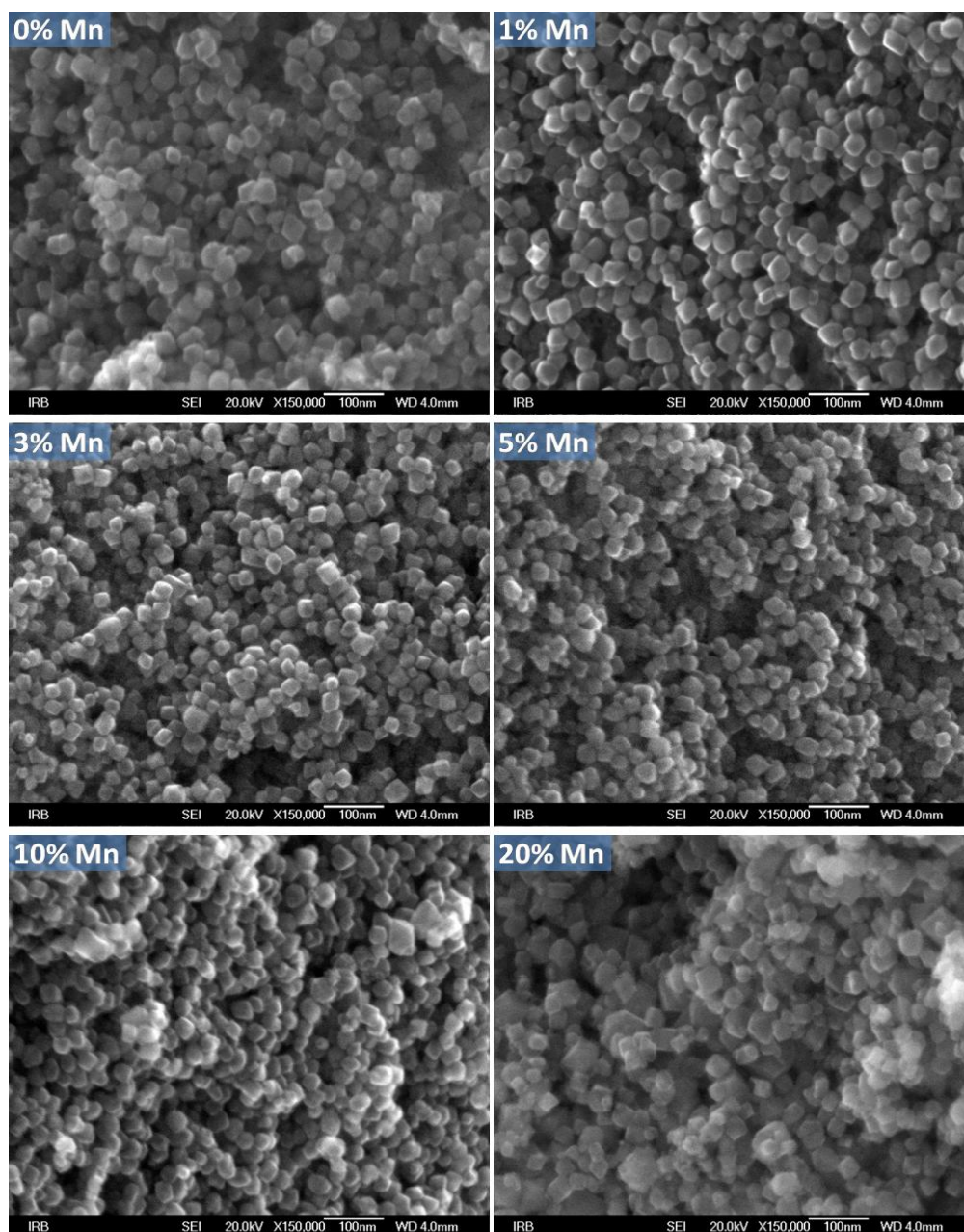
Detaljnija analiza snimljenih rendgenskih difraktograma upravo ide u prilog toj tvrdnji (*slika 5.34.*). Parametar jedinične ćelije nedopiranog  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  prema referentnoj literaturi ima vrijednost  $a = 8,3515 \text{ \AA}$ , dok je taj parametar jedinične ćelije jakobsita ( $MnFe_2O_4$ ),  $a = 8,511 \text{ \AA}$ , pri čemu su obje jedinične ćelije u kubičnom kristalnom sustavu.



**Slika 5.34.** Utjecaj dopiranja mangana na kristalnu strukturu maghemita, a) parametar jedinične ćelije, b) veličinu kristala i c) nelinearnu deformaciju kristala

Dok se proces dopiranja odvija u režimu popunjavanja šupljina u  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , do 10% udjela mangana u odnosu na željezo, promjena položaja difrakcijskih linija, odnosno promjena parametra jedinične ćelije  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  je vrlo mala, gotovo na razini statističke pogreške (slika 5.34.a)). Dopiranjem s 10% udjela mangana i iznad te vrijednost u odnosu na željezo, kada počinje supstitucijska ugradnja mangana u kristalnu strukturu, parametar jedinične ćelije počinje rasti u smjeru kristalne strukture jakobsita, međutim ne slijedi sasvim Vegardov zakon [1184–1186]. Nelinearna deformacija kristalne strukture  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (slika

5.34.c)) uzrokovana naprežanjem uslijed dopiranja manganom pokazuje karakteristike u skladu s prethodnim zaključkom. U režimu popunjavanja šupljina vrlo je mala, gotovo na razini statističke pogreške, te se čak i smanjuje, ukazujući na relaksaciju nelinearnog naprežanja dopiranjem, dok u režimu supstitucije željezovih kationa pokazuje porast, sugerirajući nastanak intersticijskih defekata ugradnjom  $Mn^{2+}$  kationa, naspram supstitucije  $Fe^{3+}$  kationa.



**Slika 5.35.** SEM mikrografije nedopiranog i dopiranih uzoraka maghemita s manganom uz naznačeni množinski udio  $x(Mn/Fe)$  u lijevom gornjem kutu.

Veličina kristala, kao i nelinearna deformacija kristalne strukture (*slika 5.34.b*) i *c*) pritom je određivana s više metoda koje istodobno procjenjuju oba parametra. Scherreova metoda (3.5.) korištena je kao osnovna mjera procjene veličine kristala, te ne uzima u obzir druge faktore koji utječu na proširenje difrakcijskih linija, dok su Williamson-Hallove (3.7.) i Halder-Wagnerova metoda (3.10.) korištene u detaljnijoj analizi. Analiza rezultata dobivenih rendgenskom difrakcijom sažeta je u *tablici 5.2.*, pri čemu je  $a$  – parametar jedinične ćelije,  $d_S$  – veličina kristala određena Sherrerovom metodom,  $d_{W-H}$  veličina kristala određena Williamson-Hallovom metodom, a  $\varepsilon_{W-H}$  nelinearna deformacija kristalne rešetke.

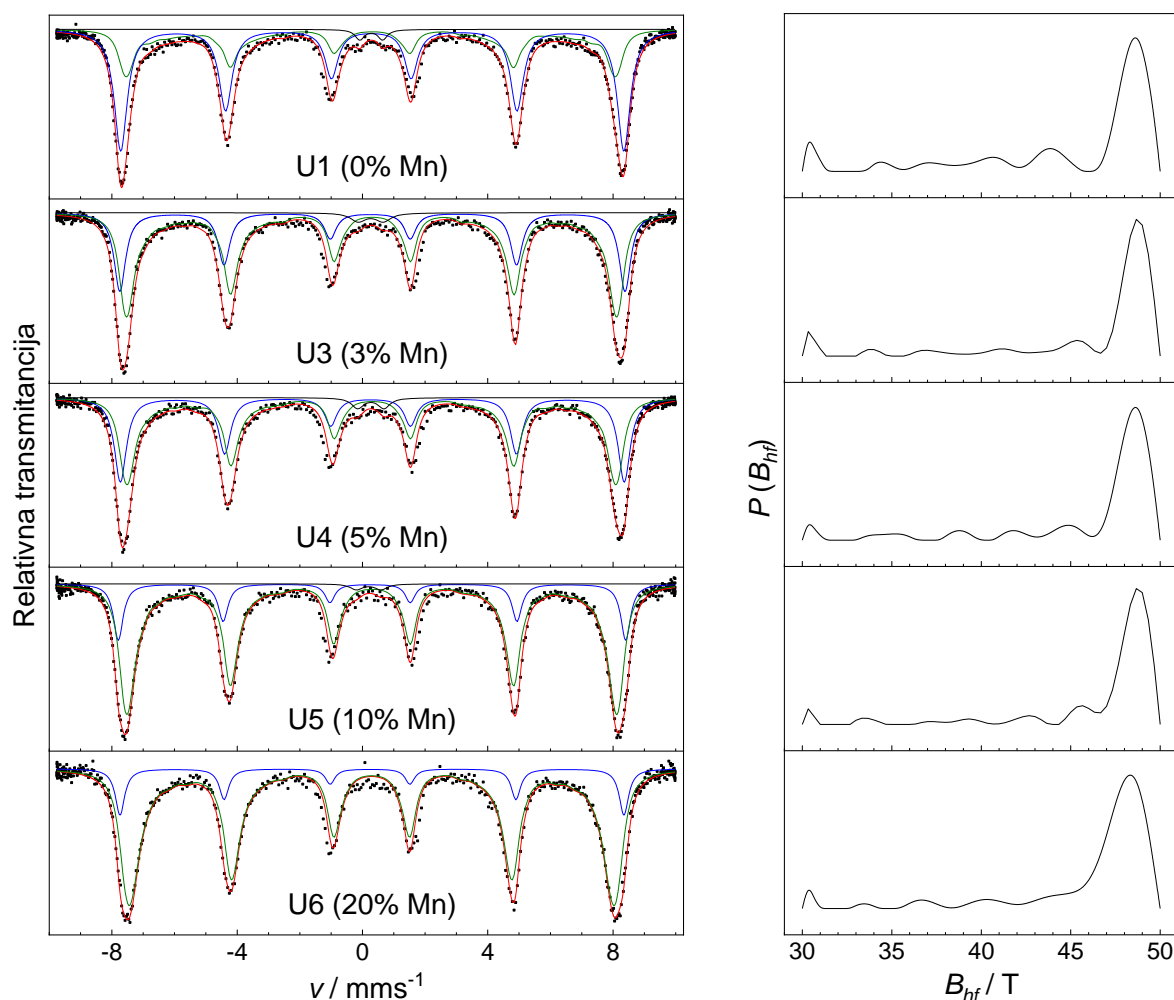
**Tablica 5.2.** Sumirani rezultati analize sintetiziranih uzoraka manganom dopiranog maghemita.

Uzorak	x(Mn/Fe) / %	$a$ / Å	$d_S$ / nm	$d_{W-H}$ / nm	Deformacija $\varepsilon_{W-H}$ ( $\Delta a/a$ )
U1 – 0% Mn	-	8,351	$35,8 \pm 4,6$	$31,8 \pm 4,1$	$0,00051 \pm 0,00036$
U2 – 1% Mn	$1,1 \pm 0,3$	8,353	$35,0 \pm 5,4$	$27,7 \pm 2,4$	$0,00012 \pm 0,00025$
U3 – 3% Mn	$3,4 \pm 0,5$	8,355	$28,2 \pm 6,1$	$22,6 \pm 1,4$	$0,00008 \pm 0,00022$
U4 – 5% Mn	$5,7 \pm 1,2$	8,355	$27,5 \pm 5,7$	$26,9 \pm 2,8$	$0,00069 \pm 0,00032$
U5 – 10% Mn	$10,6 \pm 2,3$	8,364	$31,5 \pm 8,7$	$39,4 \pm 2,9$	$0,00169 \pm 0,00047$
U6 – 20% Mn	$20,8 \pm 3,1$	8,375	$27,5 \pm 6,5$	$40,8 \pm 2,4$	$0,00203 \pm 0,00059$

Scherrerova metoda pokazala je vrijednosti veličine kristalita između 27 i 36 nm za uzorke s udjelom mangana naspram željeza u rasponu od 0 do 20%, dok je u slučaju Williamson-Hallove metode taj raspon između 22 i 41 nm (*tablica 5.2.*). Rezultati veličine kristalita dobiveni Halder-Wagnerovom metodom s malim odstupanjima prate rezultate Scherrerove metode (*slika 5.34.b*). Williamson-Hallove metoda daje nešto veće vrijednosti veličine kristalita kao posljedica procjene većeg utjecaja nelinearnih deformacija kristalne strukture na profile difrakcijskih linija, kao što je to već diskutirano. SEM mikrofografije (*slika 5.35.*) pritom ne pokazuju značajniju ovisnost veličine čestica kao efekt dopiranja što je u skladu s rezultatima Williamson-Hallove metode. Mjerenja su pokazala monokristalni karakter uočenih nanočestica uzoraka, budući da veličinom odgovaraju rezultatima rendgenske difrakcijske analize. Međutim, uočljiva je promjena morfologije s porastom dopiranja, pri čemu kod niskodopiranih uzoraka prevladava kockasti oblik nanočestica koji porastom dopiranja transformira u okatedarske nanočestice koje ukazuju na dobru ujednačenost s uskom raspodjelom veličine čestica i neznatan efekt sinteriranja. EDS mjerenjem određen je i sastav pojedinog uzorka pri čemu je dobiveni množinski udio mangana u odnosu na željezo iskazan u *tablici 5.2.* koji ujedno i dobro korespondira s

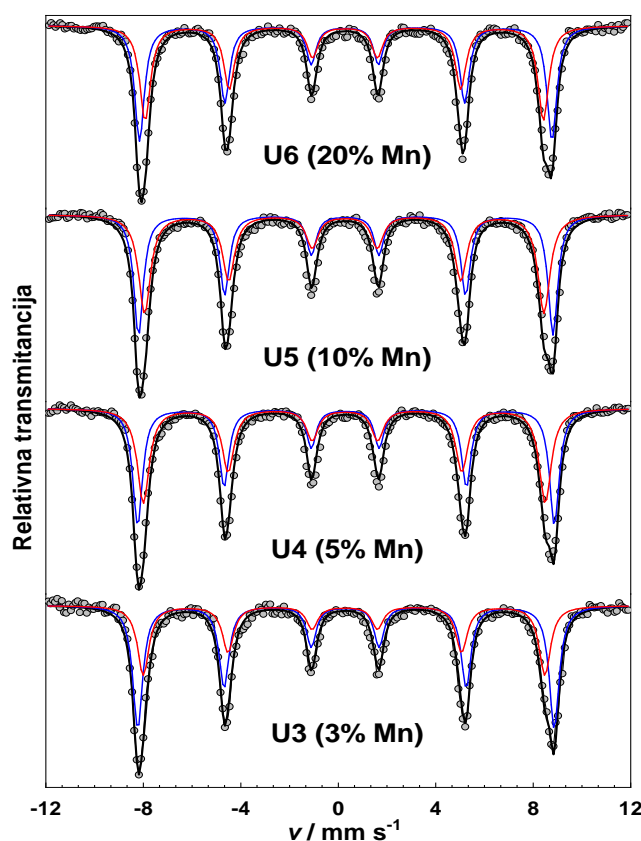
izračunatim odvagama acetilacetonatnih prekursora (*tablica 4.8.*). Statistička pogreška pritom se odnosi na prosjek pet pojedinačnih mjerenja.

Detaljniji uvid u magnetsko uređenje i promjenu kristalne strukture  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  kroz proces dopiranja, te potvrda rendgenskih difrakcijskih mjerenja pokušalo se dobiti Mössbauerovom spektroskopijom pri sobnoj temperaturi (*slika 5.36.*). Međutim, pokazalo se da je spektre dobivene pri sobnoj temperaturi vrlo teško razdvojiti na dvije karakteristične komponente koje karakteriziraju pojedini koordinacijski položaj željeza(III), osobito kod dopiranih uzoraka zbog vrlo bliskih parametara. Tuček i suradnici [493] uspjeli su odrediti Mössbauerove parametre tih spektralnih komponenti u dobro kristalnim uzorcima  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , pri sobnoj temperaturi.



**Slika 5.36.** Mössbauerovi spektri sintetiziranih uzoraka željezovih oksida dopiranih manganom uz pripadnu raspodjelu hiperfinog magnetskog polja druge šestetne komponente (desno), snimljeni pri sobnoj temperaturi.

Tetraedarski položaj željeza(III) prema tim rezultatima karakterizira vrijednosti  $B_{hf,A} = 50,0$  T i  $\delta_A = 0,25$  mm/s, dok za oktaedarski položaj vrijedi  $B_{hf,B} = 50,5$  T i  $\delta_B = 0,35$  mm/s, pri čemu parametri električnog kvadrupolnog razdvajanja pojedine komponente imaju gotovo zanemarive vrijednosti od  $\pm 0,03$  mm/s. Parametri koje su zabilježili Murad i Cashion [1187] ukazuju na slične vrijednosti i nalaze se u rasponu parametara u *tablici 3.7*. Značajan doprinos razumijevanju utjecaja veličine nanočestica, strukture površine i njihove aglomeracije na Mössbauerov spektar  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dali su Tronc i suradnici [492,1188–1192].



**Slika 5.37.** Mössbauerovi spektri uzoraka manganom dopiranog maghemita, snimljeni pri temperaturi od 77 K.

Obzirom na relativno nepoznati učinak dopiranja  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> manganom, Mössbauerovi spektri snimljeni pri sobnoj temperaturi (*slika 5.36.*) rastavljeni su na dvije komponente pri čemu je druga komponenta modelirana s raspodjelom hiperfinog magnetskog polja. Porastom dopiranja primijećeno je smanjenje prosječne vrijednosti hiperfinog magnetskog polja cijelog spektra, a površina koja predstavlja drugu komponentu spektra, odnosno tetraedarske položaje željeza, značajno raste, što implicira prijelaz oktaedarski koordiniranog željeza(III) u

tetraedarsku koordinaciju u značajnom udjelu, odnosno moguće supstitucijsko dopiranje na strani oktaedarskih položaja, pri čemu mangan(II) ima jaču preferenciju oktaedarske koordinacije pa potiskuje željezo(III) u tetraedarske položaje kod uzoraka s većim udjelom mangana. Mössbauerovi spektri odabranih uzoraka  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopiranih s 3, 5, 10 i 20 % mangana u odnosu na željezo snimljeni su pri temperaturi od 77 K (*slika 5.37.*), dok su parametri spektralnih komponenti te serije spektara sažeti u *tablici 5.3.* Pojedine komponente spektra imaju bolje izražene profile pri niskim temperaturama zbog čega se lakše razdvajaju, pri čemu kod vrlo sitnih čestica nije izražen efekt superparamagnetske relaksacije. Parametri spektralnih komponenti koje odgovaraju A (tetraedarskom) i B (oktaedarskom) položaju željeza(III), općenito odgovaraju  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oksidnoj fazi prema rezultatima u referentnoj literaturi [1193–1195] za mjerenja izvedena pri 77 K, međutim kao i kod mjerenja pri sobnoj temperaturi, izražen je efekt smanjenja prosječnog hiperfinog magnetskog polja s porastom dopiranja (*slika 5.38.*), dok je uočljiva promjena odnosa tetraedarskih i oktaedarskih komponenti spektra. Rezultati su pritom u skladu s pretpostavkom o dva različita režima dopiranja maghemita manganom. U niskodopiranom području (do 10% Mn u odnosu na Fe) Mössbauerova spektroskopija je potvrdila već razmatrane rezultate rendgenske difrakcije, strukturne analize i FE SEM mikroskopije, pri čemu nisu zapažene značajne varijacije izomernog pomaka i kvadruponog razdvajanja spektralnih komponenti, dok se narušenje odnosa tetraedarskih i oktaedarskih položaja željeza, kao i smanjenje hiperfinog magnetskog polja može pripisati ugradnji Mn<sup>2+</sup> u šupljine  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Međutim, u visokodopiranom području (iznad 10% Mn), kao kod uzorka U6, uočljiva je promjena izomernog pomaka druge sekstetne komponente spektra S<sub>2</sub> prema vrijednostima karakterističnim za jakobsit (MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) [1196–1198], kao posljedica supstitucije Fe<sup>3+</sup> u oktaedarskim položajima s Mn<sup>2+</sup>, te postupne promjene parametara jedinične ćelije.

Kristalna struktura, odnosno osnovni model maghemita počiva na pretpostavci da se šupljine nalaze isključivo na strani oktaedarskih položaja željeza, (Fe<sup>3+</sup>)<sub>A</sub>(Fe<sup>3+</sup><sub>5/3</sub>□<sub>1/3</sub>)<sub>B</sub>O<sub>4</sub>, prema rezultatima istraživanja Haneda i Morrish [1199]. Međutim, Takei i Chiba [1200] utvrdili su da 20% šupljina može zauzimati i tetraedarske položaje željeza u kristalnoj strukturi. Potonji rezultat raspodjele šupljina odražava se i u strukturi jakobsita, MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, pri čemu 20% Fe<sup>3+</sup> iona zauzima tetraedarske položaje, što su potvrdili Makovec i suradnici [1201], unatoč Mn<sup>2+</sup> preferenciji tih položaja, koji zbog toga u proporcionalnom udjelu zauzimaju oktaedarske položaje. Raspodjela šupljina utječe i na strukturu Mössbauerovih

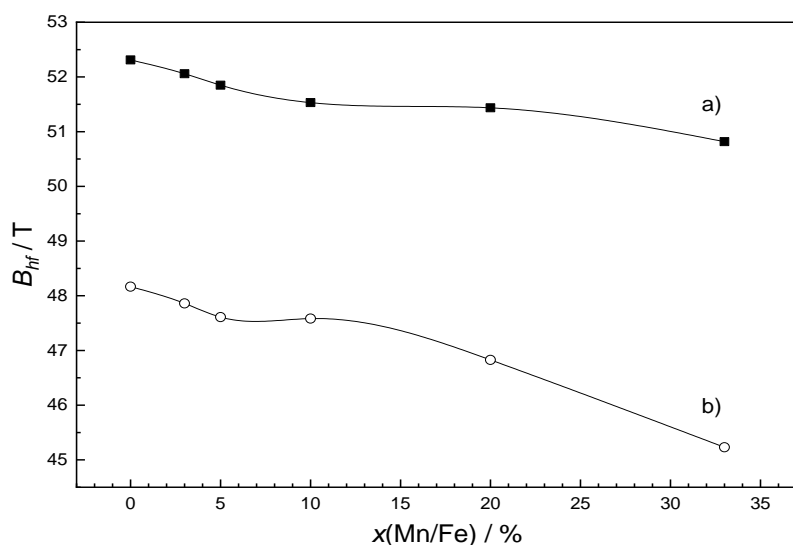


spektara kao posljedica kristalnog uređenja maghemita, zbog čega nema jedinstvenih vrijednosti Mössbauerovih parametara, već se one nalaze u širem rasponu.

**Tablica 5.3.** Mössbauerovi parametri za pripremljene uzorke željezovih oksida dobiveni snimanjem Mössbauerovog spektra pri 77 K.

Uzorak	Komponenta	$\delta / \text{mm s}^{-1}$	$E_q / \text{mm s}^{-1}$	$B_{hf} / \text{T}$	$A / \%$
U3 – 3% Mn	S <sub>1</sub>	0,49	0,03	52,8	61
	S <sub>2</sub>	0,57	-0,03	50,9	39
U4 – 5% Mn	S <sub>1</sub>	0,48	0,03	52,8	50
	S <sub>2</sub>	0,60	-0,03	50,9	50
U5 – 10% Mn	S <sub>1</sub>	0,47	0,02	52,5	49
	S <sub>2</sub>	0,60	-0,02	50,6	51
U6 – 20% Mn	S <sub>1</sub>	0,48	0,04	52,3	52
	S <sub>2</sub>	0,54	-0,03	50,5	48

$\delta$  – Izomerni pomak u odnosu na  $\alpha$ -Fe standardni apsorber;  
 $E_q$  – kvadrupolno razdvajanje;  $B_{hf}$  – hiperfino magnetsko polje,  
 S – komponenta spektra (sekstet),  
 A – relativna površina spektralne komponente S  
 Pogreške:  $\delta$  i  $E_q = \pm 0,01 \text{ mm s}^{-1}$ ;  $B_{hf} = \pm 0,2 \text{ T}$



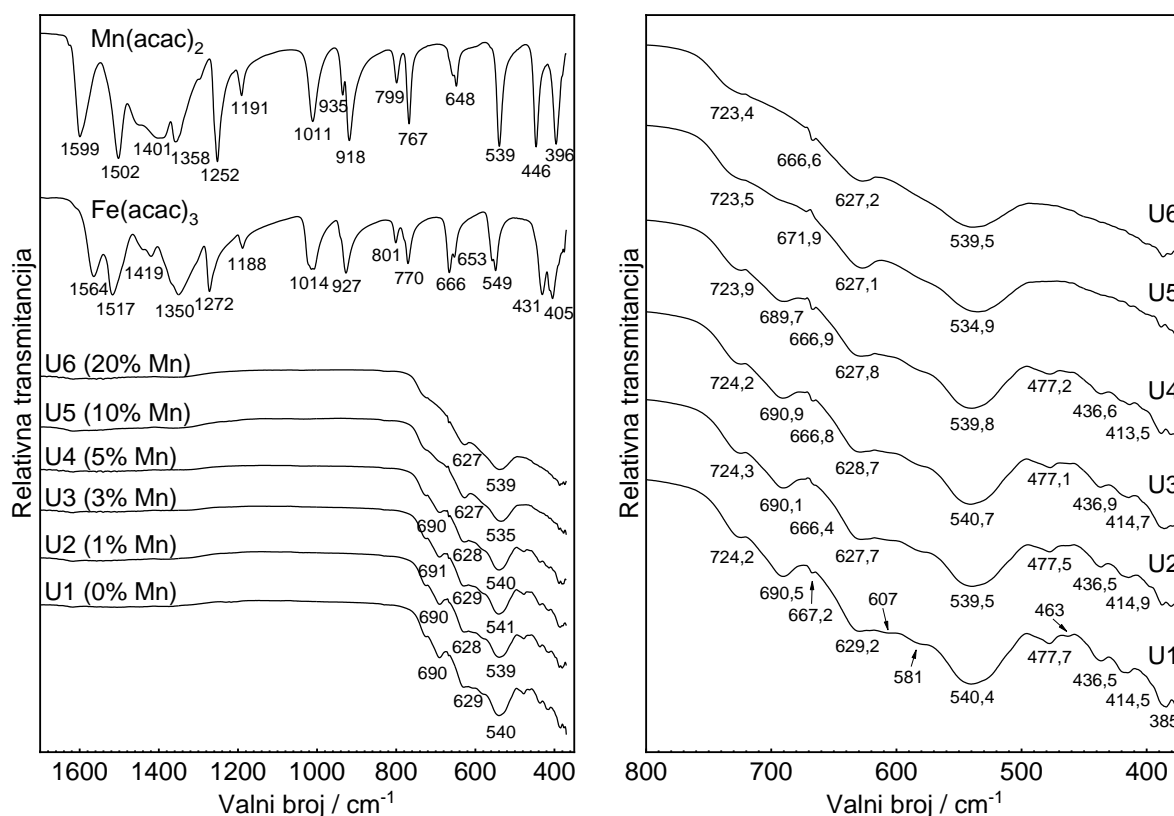
**Slika 5.38.** Hiperfino magnetsko polje u Mössbauerovim spektrima uzoraka manganom dopiranog maghemita a) pri 77 K i b) pri 300 K.

Šupljine u strukturi maghemita su nužne kako bi s obzirom na dva koordinacijska položaja željezovih(III) kationa bio ispunjen uvijet električne neutralnosti strukturne jedinice, za razliku od kristalne strukture hematita u kojoj su svi željezo(III) ioni u istim ekvivalentnim oktaedarski koordiniranim položajima. Prostorna grupa  $P4_132$  karakteristična je za

asimetričan Mössbauerov spektar maghemita u kojem su sve šupljine oktaedarski koordinirane, a koji se može sintetizirati pažljivom oksidacijom magnetita nastalog termičkim tretmanom željezovih hidroksida getita ( $\alpha$ -FeOOH) ili lepidokrokita ( $\gamma$ -FeOOH) [20].

Spiers i suradnici [1202] modelirajući visokouređenu strukturu maghemita asimetričnog Mössbauerovog spektra zaključili su da bi se takav spektar najbolje mogao opisati s 9 sekstetnih komponenata, a koje je mjerenjem nemoguće razlučiti. Prema modelu strukture s točkastim nabojima, spektralne komponente trebale bi se razlikovati u vrijednostima parametra električnog kvadrupolnog razdvajanja, međutim tako male promjene navedenog parametra nisu mjerljive.

Kod niskotemperaturnog Mössbauerovog mjerenja nedopiranog uzorka (*slika 5.37.*), jasno je vidljiva asimetrija spektra, što upućuje na relativno visok stupanj uređenja šupljina, termičkim raspadom nastalog  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u okviru izvedenih eksperimenata.



**Slika 5.39.** FT-IR ATR spektri uzorka manganom dopiranog maghemita snimljeni pri sobnoj temperaturi.

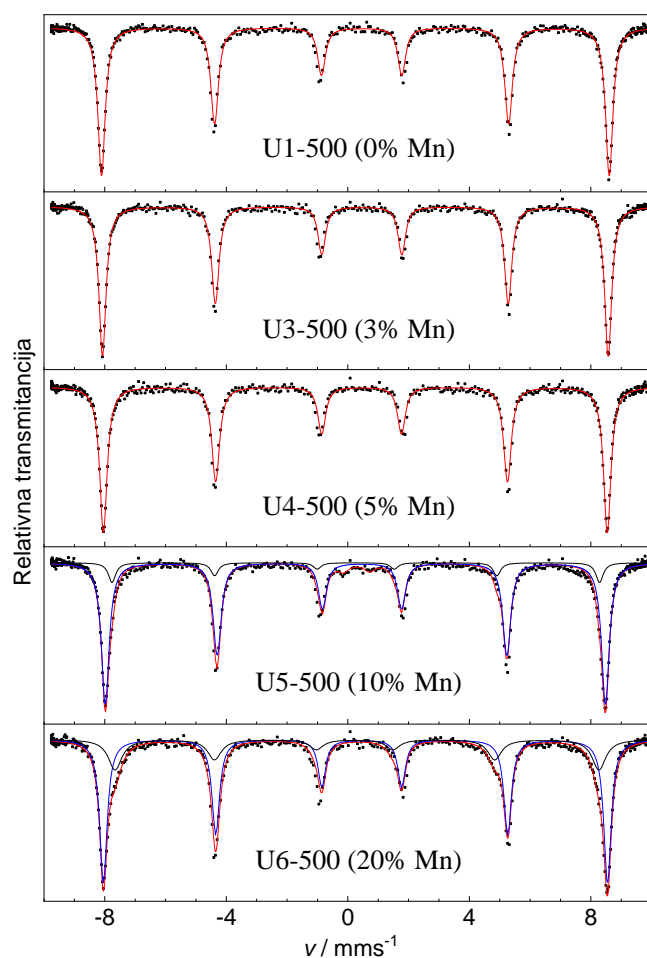
Djelomično ili potpuno narušenje položaja šupljina u maghemitu u pravilu rezultira s relativno simetričnim Mössbauerovim spektrom kod kojeg je spektralne komponente teže razlučiti. U rendgenskim difraktogramima pritom je moguće iščezavanje karakterističnih difrakcijskih linija za  $P4_132$  prostornu grupu, s narušenjem do te mjere da se jedinična ćelija identificira kao  $Fd\bar{3}m$ , karakteristična za magnetit, iako  $Fe^{2+}$  ioni nisu prisutni. Pokazalo se da je problem razdvajanja bliskih spektralnih komponenti koje predstavljaju različite koordinacijske položaje željeza u Mössbauerovom spektru  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  moguć primjenom visokog vanjskog magnetskog polja jačeg od 6 T [1203], što ujedno omogućuje i pobliže određivanje njihovog odnosa. Takva mjerenja na sintetiziranim uzorcima u okviru ovog eksperimenta provode se u IMMM institutu dr. Grenèchea u Francuskoj, što će biti predmet daljnje analize i kasnije objave rezultata.

FT-IR spektri manganom dopiranih  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  uzoraka dani su na *slici 5.39*. Iz dobivenih infracrvenih apsorpcijskih spektara vidljivo je da reakcijski prekursori,  $Mn(acac)_2$  i  $Fe(acac)_3$  imaju vrlo sličnu spektralnu sliku uz neznatne pomake spektralnih vrpca, koje dominantno opisuju vibracijske modove acetilacetonatnog liganda. Razlike u spektrima posljedica su različitog metalnog centra u kompleksu (Fe u odnosu na Mn), te vezanja liganda. Lawson [1204] je proučavajući acetilacetonatne komplekse različitih metala zaključila da su varijacije položaja triju spektralnih vrpca ispod  $600\text{ cm}^{-1}$ : pri  $\sim 510\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 400\text{--}490\text{ cm}^{-1}$  i  $\sim 290\text{--}400\text{ cm}^{-1}$  posljedica različitog ionskog polumjera metalnih centara, dok vrpce iznad  $1300\text{ cm}^{-1}$  nastaju isključivo kao posljedica vibracijskih modova ugljikovih veza: C-C, C-O i C-H, na koje promjena metalnog centra ima manji utjecaj. Na položaj spektralnih vrpca također utječe i pojava Jahn-Tellerovog efekta distorzije koordinacijskog poliedra kod centara prijelaznih metala u specifičnom oksidacijskom stanju, a kod kojih je prisutna  $d^4$  ili  $d^8$  konfiguracija 3d elektronske ljuske kod prijelaznih metala prve periode u slučaju oktaedarske koordinacije, odnosno  $d^4$ ,  $d^5$ ,  $d^8$  ili  $d^9$  konfiguracije kod tetraedarske koordinacije.

Poling [1205], te Taylor i Schwertmann [505,507] identificirali su specifične spektralne vrpce sintetskog maghemita u infracrvenom području pri 700, 640-660, 620, 580, 560, 460, 430, 390 i  $305\text{ cm}^{-1}$ , dok su Musić i suradnici [510] za slučaj vrlo čistog maghemita sintetiziranog iz željezovog(II) i željezovog(III) oksalata primarne spektralne vrpce pronašli pri 727, 696, 641, 609, 589, 559, 510, 482, 463, 444, 423, 396, 328 i  $313\text{ cm}^{-1}$ . Veliki broj nađenih spektralnih vrpca direktna je posljedica prisutnih šupljina u strukturi maghemita, pri čemu njihovo uređenje utječe na pojavu, položaj i intenzitet. Oksidacijom spektroskopski

čistog magnetita u maghemit, Gotić i suradnici [366] uočili su neznatno pomaknute spektralne vrpce maghemita pri 726, 695, 638, 684, 565, 481, 465, 448, 426 i 400  $\text{cm}^{-1}$ , vjerojatno kao rezultat neznatno drukčijeg uređenja šupljina u kristalnoj strukturi. FT-IR mjerenja nedopiranog uzorka U1, sintetiziranog iz acetilacetonatnog prekursora željeza(III), pokazala su spektralne vrpce pri 724, 690, 667, 629, 607, 581, 540, 477, 463, 436, 414 i 384  $\text{cm}^{-1}$ , koje usporedbom s literaturnim podacima odgovaraju maghemitu, uz očekivane varijacije položaja i intenziteta. Dopiranje maghemita s manganom pritom ne ukazuje znatnije promjene u spektru u području niskog dopiranja od 1% do 5%, pri čemu su spektri dopiranih uzoraka gotovo istovjetni nedopiranom maghemitu. Međutim, značajnije promjene u infracrvenim spektrima vidljive su u visokodopiranom području kod uzoraka s 10% i 20% udjela mangana u odnosu na željezo. Sve spektralne vrpce slabijeg intenziteta, karakteristične za maghemit iščezavaju, nakon što su šupljine u maghemitu popunjene s  $\text{Mn}^{2+}$  kationima, te započinje supstitucija  $\text{Fe}^{3+}$  s  $\text{Mn}^{2+}$ , pri čemu nastaje i rendgenskom difrakcijom utvrđena promjena kristalne strukture kubične jedinične ćelije u  $Fd\bar{3}m$  prostornu grupu.

Najznačajnija promjena uočljiva je kod niskih valnih brojeva u dijelu spektra ispod 500  $\text{cm}^{-1}$ , pri čemu sve karakteristične vrpce maghemita iščezavaju, a preostaje vrpca pri 386  $\text{cm}^{-1}$ . Uzorak U6 dopiran s 20% mangana u odnosu na željezo karakteriziraju spektralne vrpce pri 723, 667, 627, 540 i 386  $\text{cm}^{-1}$ , pri čemu je spektralna vrpca pri 667  $\text{cm}^{-1}$  s obzirom na karakter najvjerojatnije instrumentalna pogreška vidljiva u svim spektrima. Spektralna slika magnetita kao predstavnika  $Fd\bar{3}m$  prostorne grupe kubične jedinične ćelije je značajno jednostavnija u odnosu na maghemit, te predviđa dvije relativno široke spektralne vrpce pri 580 i 400  $\text{cm}^{-1}$  [1205,1206]. Gotić i suradnici [366] su na FT-IR spektru spektroskopski čistog magnetita uočili primarne spektralne vrpce pri 586 i 397  $\text{cm}^{-1}$ . Ishii i suradnici [1103] su modelirajući vibracijske modove kristalne rešetke magnetita zaključili da spektralna vrpca pri višim valnim brojevima ( $\sim 565 \text{ cm}^{-1}$ ) pripada  $\nu_1$  modu istezanja Fe–O veza tetraedarski i oktaedarski koordiniranog željeza, dok druga spektralna vrpca pri  $\sim 360 \text{ cm}^{-1}$  pripada  $\nu_2$  modu istezanja Fe–O veza isključivo oktaedarski koordiniranog željeza. Do sličnih zaključaka došli su i Chamritski i Burns [1172], te Testa-Anta i suradnici [1207] proučavajući FT-IR i Ramanov spektar magnetita s teorijskog stanovišta. Budući da je FT-IR spektar ujedno i odraz vibracijskih modova kristalne strukture, iste spektralne vrpce nalaze se i u infracrvenim apsorpcijskim spektrima jakobsita ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ) [1208,1209], prema kojoj teži kristalna struktura manganom visokodopiranog maghemita.



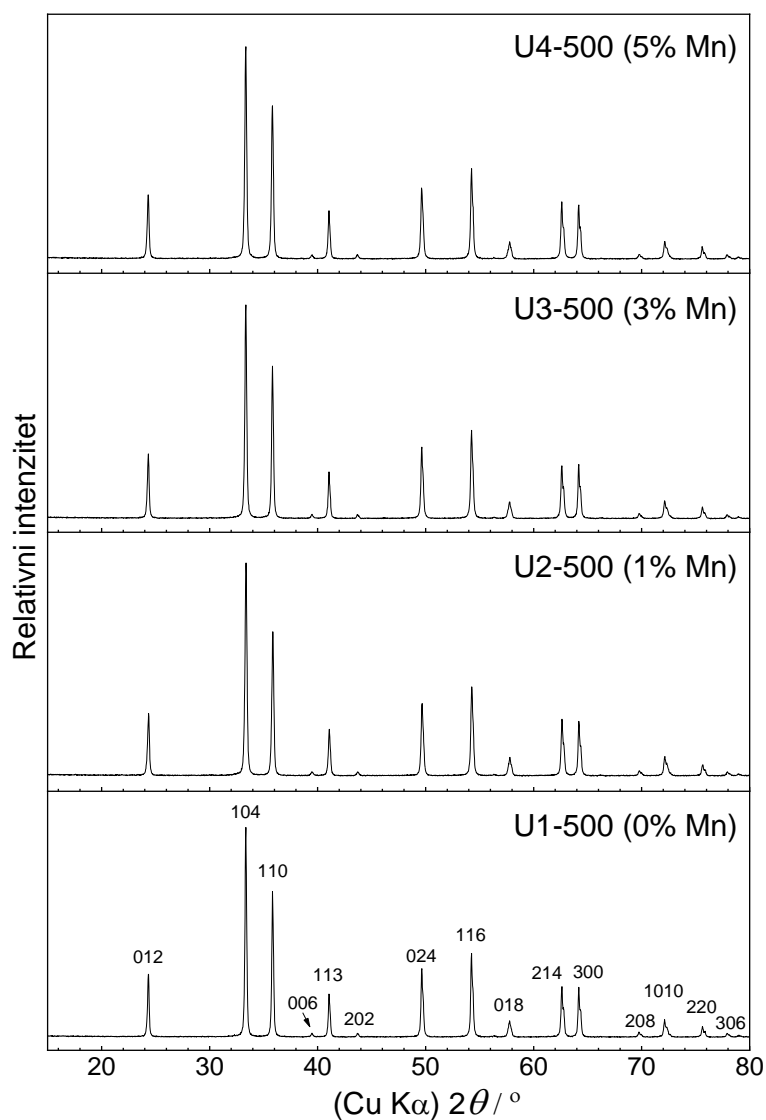
**Slika 5.40.** Mössbauerovi spektri manganom dopirang maghemita, nakon žarenja pri 500 °C / 1 h (snimljeni pri sobnoj temperaturi).

**Tablica 5.4.** Mössbauerovi parametri iz spektara uzoraka manganom dopiranog maghemita nakon žarenja pri 500 °C/ 1 h, dobiveni snimanjem pri sobnoj temperaturi

Uzorak	Komp.	$\delta / \text{mm s}^{-1}$	$E_q / \text{mm s}^{-1}$	$B_{hf} / \text{T}$	$A / \%$
U1-500 – 0% Mn	S <sub>1</sub>	0,35	-0,205	51,94	100
U3-500 – 3% Mn	S <sub>1</sub>	0,35	-0,212	51,74	100
U4-500 – 5% Mn	S <sub>1</sub>	0,35	-0,207	51,55	100
U5-500 – 10% Mn	S <sub>1</sub>	0,35	-0,208	51,57	85,9
	S <sub>2</sub>	0,26	0,001	49,88	14,1
U6-500 – 20% Mn	S <sub>1</sub>	0,36	-0,219	51,16	72,1
	S <sub>2</sub>	0,26	0,008	49,50	27,9

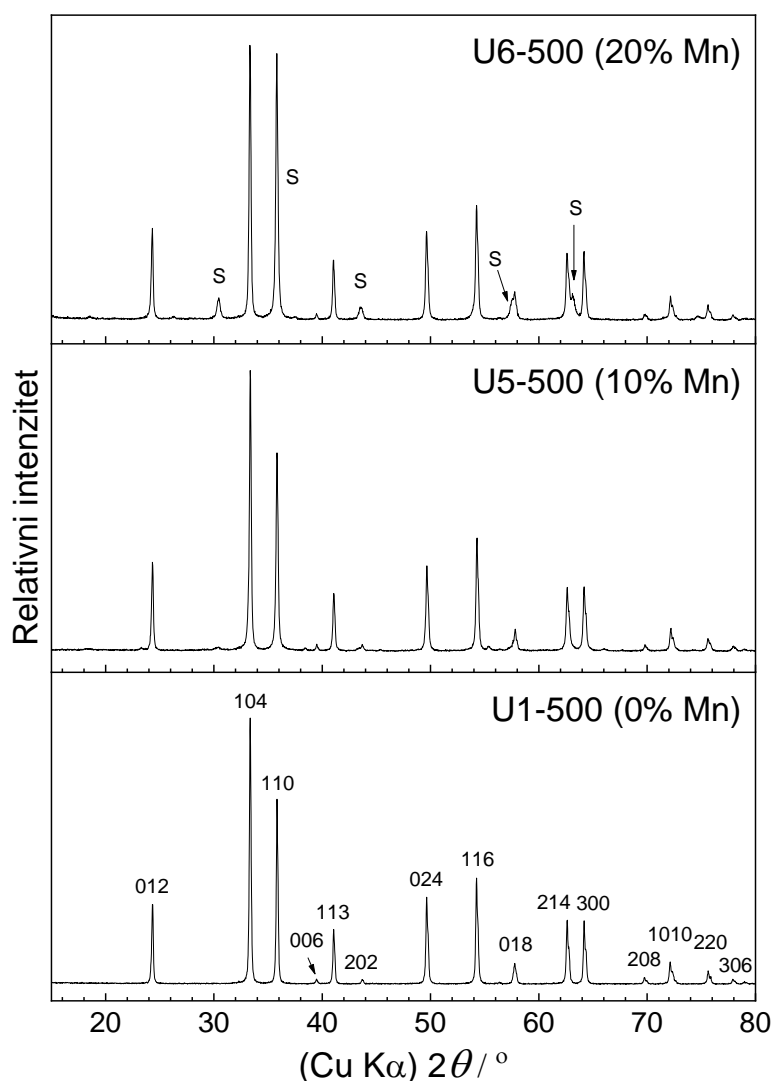
$\delta$  – Izomerni pomak u odnosu na  $\alpha$ -Fe standardni apsorber;  
 $E_q$  – kvadrupolno razdvajanje;  $B_{hf}$  – hiperfino magnetsko polje,  
 S – komponenta spektra (sektet)  
 A – relativna površina spektralne komponente S  
 Pogreške:  $\delta$  i  $E_q = \pm 0,01 \text{ mm s}^{-1}$ ;  $B_{hf} = \pm 0,2 \text{ T}$

Mössbauerovi spektri uzoraka manganom dopiranog maghemita nakon žarenja u atmosferskim uvjetima pri 500 °C tijekom jednog sata, a snimljeni pri sobnoj temperaturi, prikazani su na slici 5.40. Parametri tih spektara (tablica 5.4.) općenito ukazuju na faznu transformaciju u stabilniju oksidnu fazu hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) i u skladu su s parametrima u tablici 3.7. Uočljivo je smanjene hiperfinog magnetskog polja, analogno kao kod maghemitne faze (slika 5.38.), te se za niske koncentracije dodavanja mangana (do 10% Mn) može tvrditi da se dopiranje manganom zadržalo i u oksidnoj fazi hematita nakon fazne transformacije. Međutim, kod uzoraka dopiranih s 10% mangana i više (tablica 5.4.) vidljiv je nastanak drugog seksteta u spektrima koji ukazuje na pojavu nove oksidne faze, te je analizom tih parametara utvrđeno da odgovaraju jakobsitu.



**Slika 5.41.** Rendgenski difraktogrami manganom dopiranog maghemita, nakon žarenja pri 500 °C / 1 h uz naznačeni množinski udio  $x(\text{Mn}/\text{Fe})$  u niskodopiranom području.

Analiza tih uzoraka rendgenskom difrakcijom (slika 5.41. i 5.42.) ukazuje na iste zaključke. U niskodopiranom području (do 10% Mn) karakteristične difrakcijske linije ukazuju na kristalnu strukturu koja odgovara heksagonskoj jediničnoj ćeliji, prostorne grupe  $R\bar{3}c$ , pri čemu parametri jedinične ćelije  $a = 5,032 \text{ \AA}$  i  $c = 13,740 \text{ \AA}$  odgovaraju parametrima hematita prema ICDD kartici br. 00-033-0664. Bez značajnije varijacije tih parametara, dopiranjem s manganom, može se zaključiti da je transformacija dopiranog maghemita u hematit, potpuna. Međutim, u visokodopiranom području s udjelom mangana od 10 % i 20 % u odnosu na željezo, u snimljenim difraktogramima uočljiva je pojava dodatnih difrakcijskih linija, karakterističnih za spinelnu kristalnu strukturu (S), prostorne grupe  $Fd\bar{3}m$  koja bi mogla odgovarati jakobsitu (ICDD kartica br. 01-074-2403) (slika 5.42.).



**Slika 5.42.** Rendgenski difraktogrami manganom dopirang maghemita, nakon žarenja pri 500 °C / 1 h uz naznačeni množinski udio  $x(\text{Mn}/\text{Fe})$  u visokodopiranom području.

Dobiveni rezultati sugeriraju da u visokodopiranom području žarenje manganom dopiranog maghemita pri 500 °C, potiskuje potpunu faznu transformaciju u hematit. Međutim, kako se radi o spinelnoj kristalnoj strukturi, odnosno difrakcijskim linijama koje bi mogle odgovarati i kubičnoj strukturi magnetita, ili dopiranog maghemita, nije moguće, uz relativno niske intenzitete difrakcijskih linija i udio do ~5% nove faze prema rendgenskim difrakcijskim mjerenjima jednoznačno utvrditi o kakvoj se pojavi radi, odnosno o kojoj se kristalnoj fazi u ovom slučaju radi.

**Slika 5.43.** SEM mikrografije manganom dopirang maghemita, nakon žarenja pri 500 °C / 1 h uz naznačeni množinski udio  $x(\text{Mn}/\text{Fe})$ .



Difraktogrami uzoraka pritom pokazuju vrlo uske profile difrakcijskih linija kao posljedica nastanka većih kristala hematita u odnosu na izvorni manganom dopirani maghemit, te nije moguća detaljnija analiza veličine i naprezanja kristalne strukture. SEM mikrografije tih uzoraka (*slika 5.43.*) idu tome u prilog. Nastale čestice hematita pritom pokazuju vrlo zaobljenu morfologiju i značajno su veće u odnosu na čestice maghemita (*slika 5.35.*) uz vrlo izraženi efekt sinteriranja, kao posljedica fazne transformacije u novu oksidnu fazu pri višoj temperaturi.

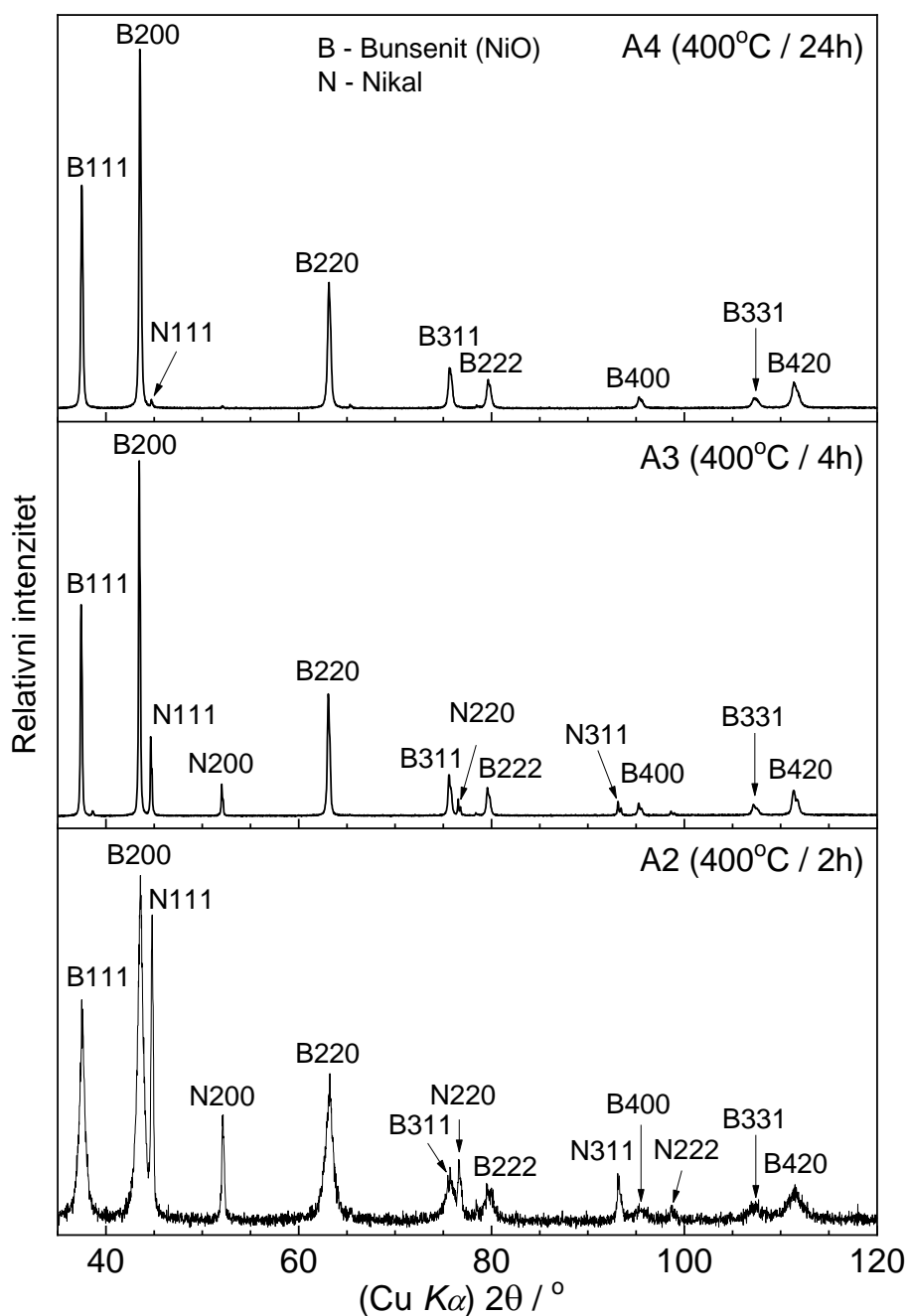
## 5.5. Sinteza niklovih oksida termičkim raspadom hidratiziranih soli niklovog(II) acetata i niklovog(II) laktata

Niklov(II) oksid (bunsenit) kao važan anorganski industrijski materijal može se pripremiti različitim kemijskim postupcima. Eksperimentalni dio pripreme uzoraka procesom termičke razgradnje soli niklovog(II) laktata tetrahidrata i niklovog(II) acetata tetrahidrata opisan je u odjeljku 4.8. pri čemu su uvjeti procesa razgradnje za sintezu uzoraka dani u *tablicama 4.10. i 4.11.* pa u nastavku slijedi rasprava o rezultatima analize.

Rendgenski difraktogrami produkata termičkog raspada niklovog(II) acetata tetrahidrata prikazani su na *slikama 5.44. i 5.35.* Elementarni nikal u tim je difrakcijskim slikama identificiran prema ICDD kartici br. 04-0850, a niklov(II) oksid (bunsenit) prema ICDD kartici br. 00-44-1159. *Slika 5.42.* prikazuje kinetiku termičke razgradnje niklovog(II) acetata tetrahidrata pri 400 °C, kroz uzorke dobivene pri različitim vremenima žarenja. Analizom difraktograma uzoraka dobiveni množinski udjeli Ni i NiO faza iskazani su u *tablici 5.5.* Rezultati pritom ukazuju da dulje vrijeme žarenja pri temperaturi od 400 °C dovodi do smanjenja udjela kristalne faze elementarnog nikla, te se nakon 24 h dobije samo mala količina elementarnog nikla od 0,8%. *Slika 5.45.* prikazuje difrakcijske slike žarenjem dobivenih uzoraka produkata termičkog raspada niklovog(II) acetata tetrahidrata pri različitim temperaturama za isto vrijeme žarenja. Prema rezultatima analize u *tablici 5.5.* vidljiv utjecaj temperature žarenja na fazni sastav produkata. Očito je smanjenje množinskog udjela dobivene faze elementarnog nikla postupnim povećanjem temperature žarenja u rasponu između 300 i 800 °C tokom 4 sata, dok je niklov(II) oksid druga fazna komponenta tog procesa termičke razgradnje. Kod uzorka A8, mjerenja pokazuju da pri 800 °C udio nastalog elementarnog nikla iznosi samo 1,5%.

Nastanak faze elementarnog nikla tijekom termičkog raspada niklovog(II) acetata tetrahidrata posljedica je aktivnosti acetatnih ligandnih skupina kao reducensa. Slični rezultati nedavno su dobiveni u istraživanju Kremenovića i suradnika [1210]. S druge strane, zanimljivo je da postoje radovi koji ne prijavljuju nastanak elementarnog nikla u sličnim uvjetima termičkog raspada niklovog(II) acetata tetrahidrata u prisutnosti dodatnih organskih prekursora [756,757]. Musić i suradnici [1211] pripremili su tako bunsenit (NiO) kao

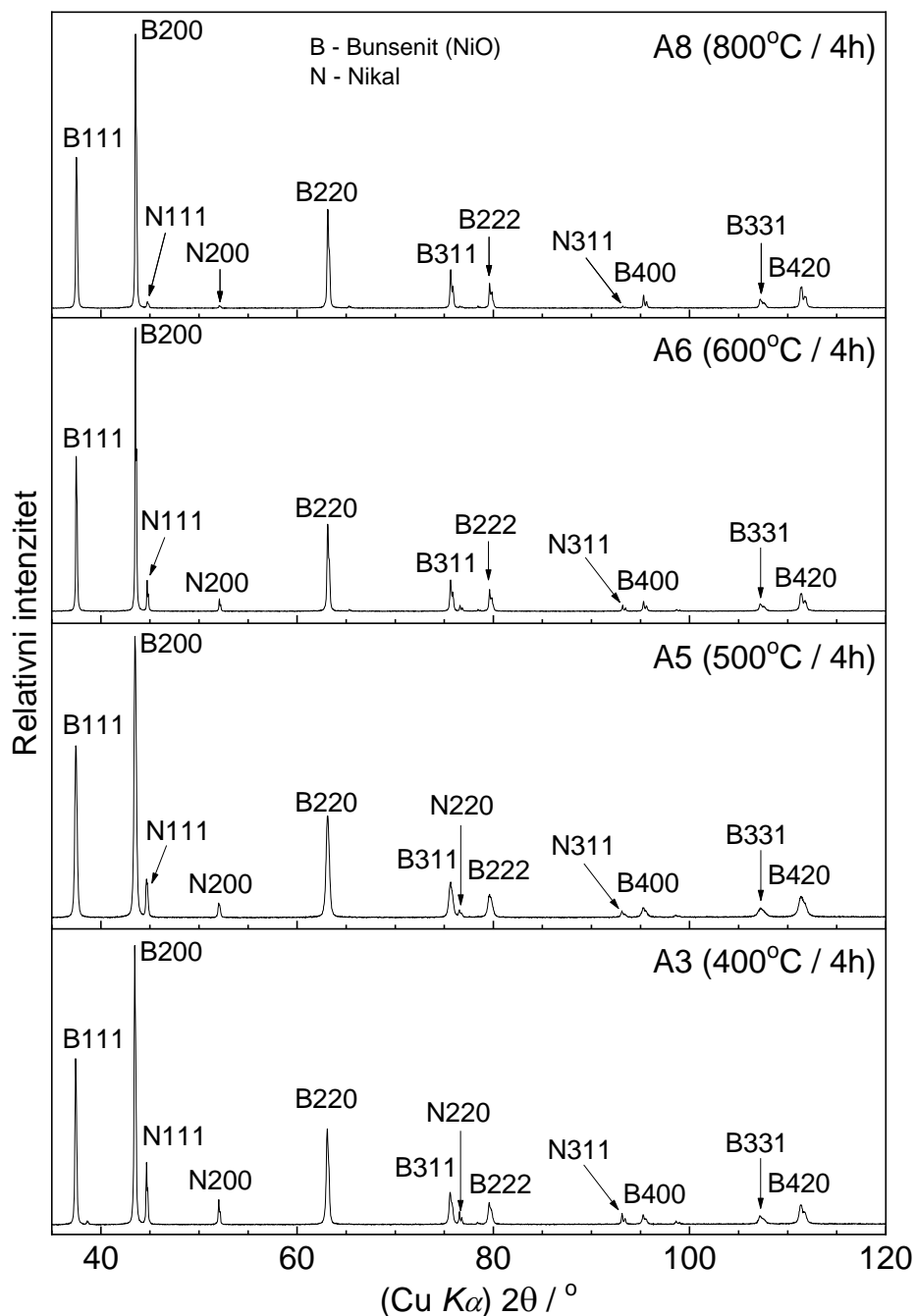
jednofazni sustav precipitacijom niklovog hidroksida iz otopine  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  koji je potom podvrgnut žarenju na temperaturama do  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ .



**Slika 5.44.** Rendgenski difraktogrami uzoraka A2, A3 i A4 dobivenih termičkim raspadom niklovog(II) acetata tetrahidrata pri temperaturi od  $400\text{ }^\circ\text{C}$  za vremena žarenja od 2, 4 i 24 h

Grafički prikaz množinskog udjela dobivene faze elementarnog nikla u ovisnosti o temperaturi žarenja za temperaturni raspon između  $300$  i  $800\text{ }^\circ\text{C}$  dan je na *slici 5.46. a)*, dok je veličina kristalnih zrna te iste faze, kao i bunsenita ( $\text{NiO}$ ) dobivenih termičkim raspadom

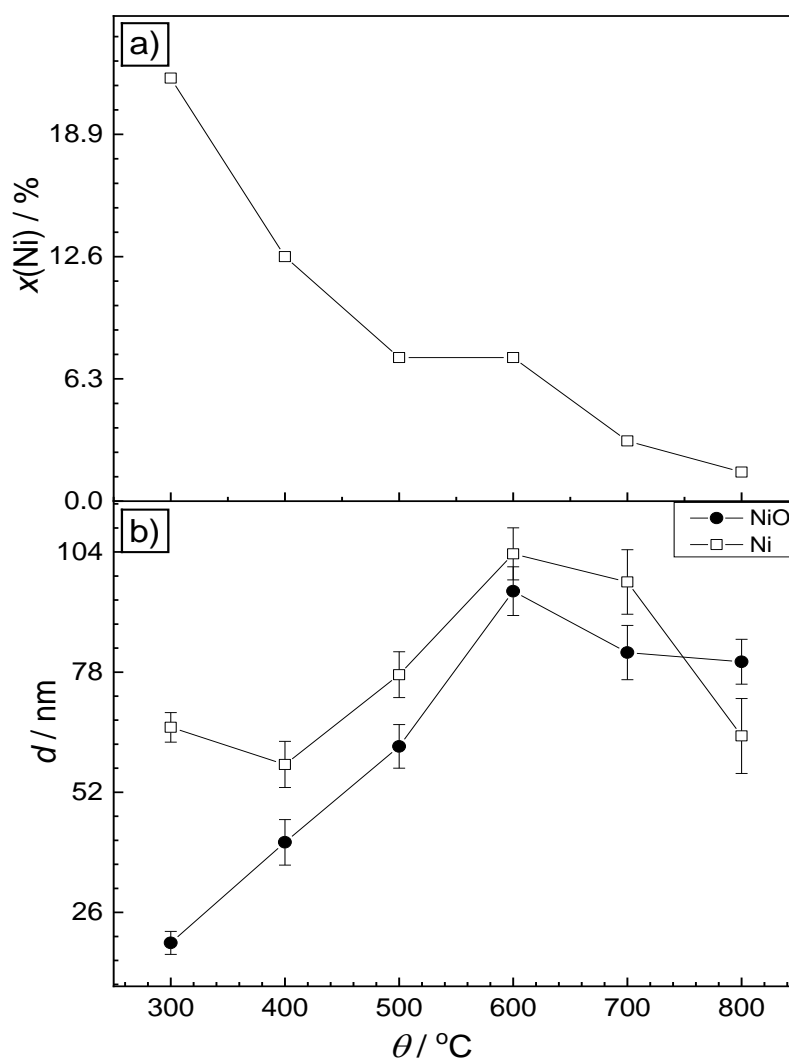
niklovog(II) acetata tetrahidrata u istom temperaturnom rasponu dana na slici 5.46. b). Veličine kristalita određene su koristeći Scherrerov izraz (3.5.). Uočljiva je značajna razlika u veličini kristalita metalne Ni faze u odnosu na NiO kod uzorka A1, dobivenog pri temperaturi žarenja od 300 °C.



Slika 5.45. Rendgenski difraktogrami uzorka termičkog raspada niklovog(II) acetata tetrahidrata pri temperaturama od 400 do 800 °C za vrijeme žarenja od 4 h.

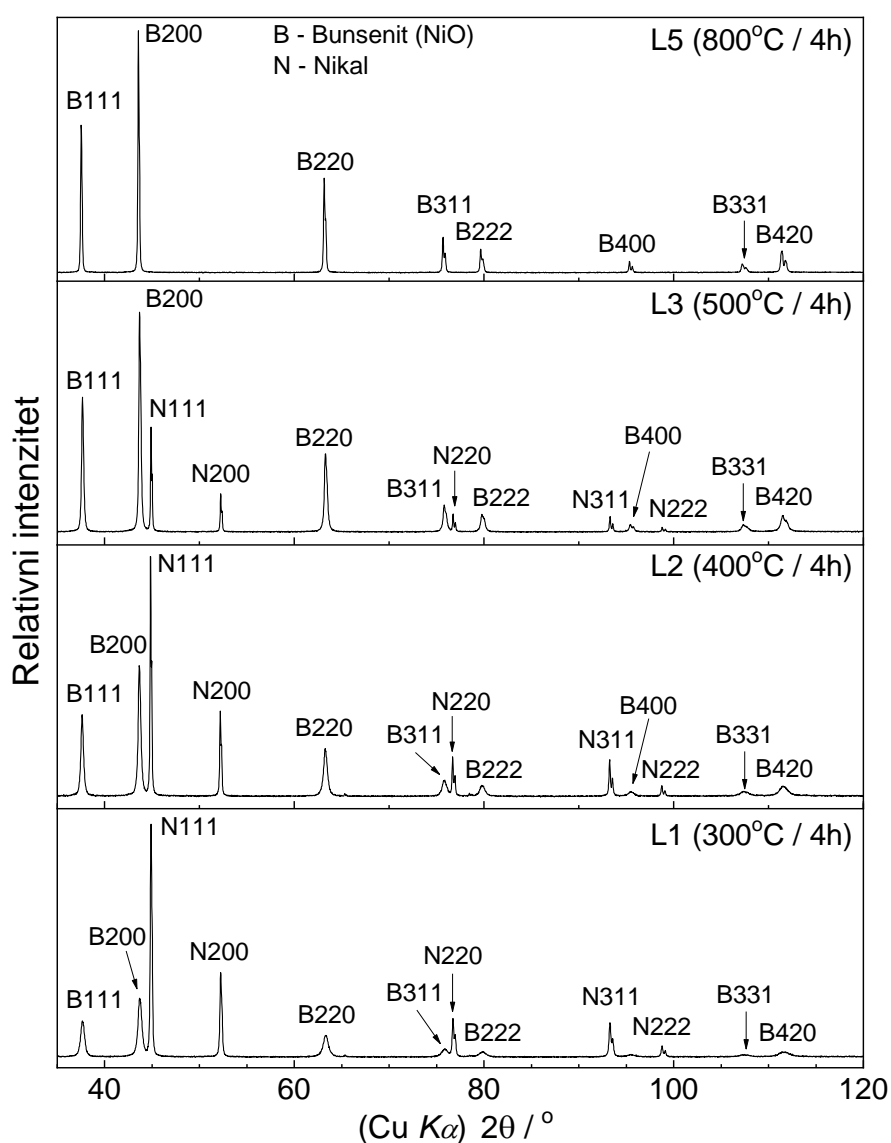
**Tablica 5.5.** Rezultati analize difrakcijskih slika uzoraka termičkog raspada niklovog(II) acetata tetrahidrata s izračunatim množinskim udjelima nastalih kristalnih faza (slika 5.44. i 5.45.).

Uzorak	$\theta / ^\circ\text{C}$	$t / \text{h}$	$x(\text{NiO}) / \%$	$x(\text{Ni}) / \%$
A1	300	4	78,2	21,8
A2	400	2	79,4	20,6
A3	400	4	87,4	12,6
A4	400	24	88,2	0,8
A5	500	4	92,6	7,4
A6	600	4	92,6	7,4
A7	700	4	96,9	3,1
A8	800	4	98,5	1,5



**Slika 5.46.** a) Možinski udio nastale Ni faze u procesu termičkog raspada niklovog(II) acetata tetrahidrata u ovisnosti o temperaturi, b) veličine kristalita korespondentnih Ni i NiO faza na temelju XRD mjerenja.

Prema slici 5.46. uočljiv je rast veličine kristalita faze elementarnog nikla, kao i veličine kristalita bunsenita (NiO) do temperature od 600 °C, međutim istodobno se odvija i porast udjela faze bunsenita nauštrb udjela faze elementarnog nikla, kroz proces oksidacije. Mjerenja su također pokazala da veličina kristalita pritom ne ovisi o vremenu žarenja, već vrijeme žarenja isključivo utječe na udio pojedine faze, što upućuje na činjenicu da je promjenom vremena žarenja moguće utjecati na fazni sastav kompozitnog Ni – NiO sustava dobivenog termičkim raspadom niklovog(II) acetata tetrahidrata. Maksimalne veličine kristalita objiju kristalnih faza dobiju se žarenjem pri 600 °C (uzorak A6), pri čemu su kristaliti elementarnog nikla veličine 103 nm, a bunsenita 95 nm.



**Slika 5.47.** Rendgenski difraktogrami uzoraka nastalih produkata termičkog raspada niklovog(II) laktata tetrahidrata u temperaturnom rasponu od 300 do 800 °C za vrijeme žarenja od 4 h.

U temperaturnom rasponu od 600 do 800 °C vidljiv je pad veličine kristalita. Promjenom temperature žarenja očito je moguće utjecati na veličinu kristalita pojedine faze, ali i fazni sastav. Pri temperaturi žarenja od 800 °C (uzorak A8) dobiveni su kristaliti elementarnog nikla veličine 64 nm, a bunsenita veličine 80 nm.

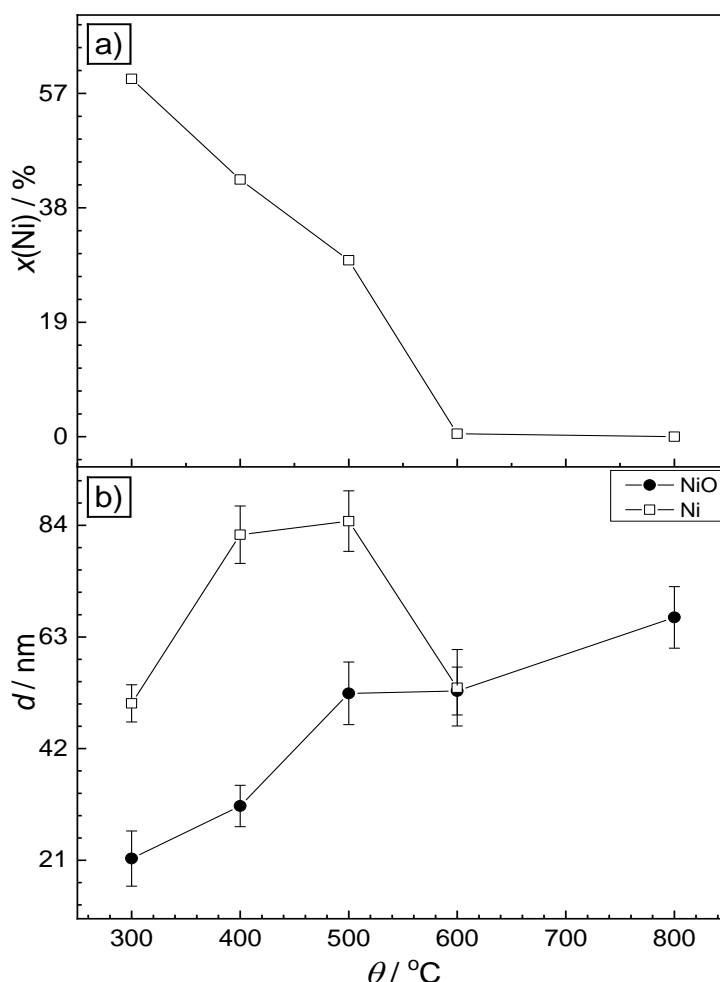
*Slika 5.47.* prikazuje rendgenske difraktograme uzoraka produkata termičkog raspada niklovog(II) laktata tetrahidrata dobivenih u temperaturnom rasponu između 300 i 800 °C tijekom vremena žarenja od 4 h. Pri 300 °C (uzorak L1) nastaje značajan udio faze elementarnog nikla (59,4%), koji porastom temperature žarenja brzo pada, te se pri 600 °C (uzorak L4) dobije samo 0,5% elementarnog nikla. Pad udjela elementarnog nikla prema rezultatima analize difraktograma (*tablica 5.6.*) značajno je brži s porastom temperature nego u slučaju termičkog raspada niklovog(II) acetata tetrahidrata. Tako je kod uzorka L5, dobivenog pri temperaturi žarenja od 800 °C prisutna samo čista NiO faza. Može se zaključiti da su laktatni ligandi kod nižih temperatura žarenja uspostavili značajno bolje redukcijske uvjete za prijelaz nikla(II) u elementarni nikal, nego što je to slučaj kod acetatnog kompleksa. Međutim, nastala faza elementarnog nikla značajno brže oksidira u bunsenit s porastom temperature.

*Slika 5.48.a)* prikazuje udio dobivene faze elementarnog nikla u uzorcima nastalim raspadom niklovog(II) laktata tetrahidrata u ovisnosti o temperaturi žarenja, dok *slika 5.48.b)* prikazuje promjene u veličini kristalita Ni i NiO faza u ovisnosti o temperaturi žarenja. Jasno je vidljivo da veličina kristalita NiO raste s temperaturom žarenja i gotovo je linearana, dok je kod elementarnog nikla taj rast puno brži, te veličina kristalita Ni faze pri 500 °C (uzorak L3) iznosi 85 nm, odnosno 52 nm pri 600 °C (uzorak L4), nakon čega ta faza iščezava, oksidacijom. Najveći zabilježeni kristaliti bunsenita dobivaju se termičkim raspadom niklovog(II) acetata tetrahidrata pri 800 °C (uzorak L5), te njihova veličina iznosi 66 nm.

**Tablica 5.6.** Rezultati analize difrakcijskih slika uzoraka termičkog raspada niklovog(II) laktata tetrahidrata s izračunatim udjelima pojedine kristalne faze (*slika 5.47.*).

Uzorak	$\theta / ^\circ\text{C}$	$t / \text{h}$	$x(\text{NiO}) / \%$	$x(\text{Ni}) / \%$
L1	300	4	40,6	59,4
L2	400	4	57,3	42,7
L3	500	4	70,7	29,3
L4	600	4	99,5	0,5
L5	800	4	100	0,0

Kao i u slučaju termičkog raspada niklovog(II) acetata tetrahidrata, promjenom vremena i temperature žarenja moguće je utjecati na veličinu kristalita, kao i na fazni sastav kompozitnog Ni – NiO sustava dobivenog termičkim raspadom niklovog(II) laktata tetrahidrata.



**Slika 5.48.** a) Množinski udio Ni faze u procesu termičkog raspada niklovog(II) laktata tetrahidrata u ovisnosti o temperaturi, b) veličine kristala korespondentnih Ni i NiO faza na temelju XRD mjerenja.

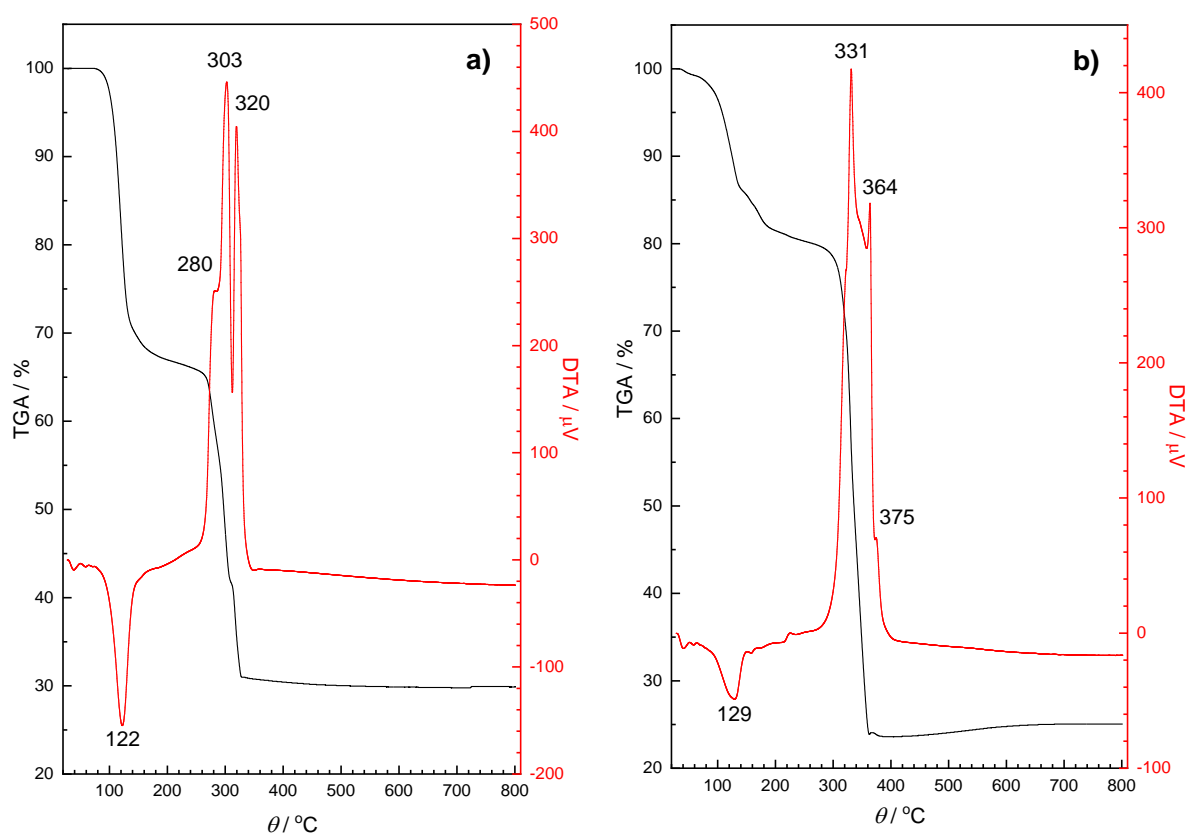
DTA/TGA analiza termičkog raspada niklovog(II) acetata tetrahidrata bila je predmet nekoliko istraživačkih studija. Leicester i Redman [1212] su istražujući termički raspad niklovog(II) acetata tetrahidrata uočili da proces gubitka koordinacijski vezane vode započinje već pri temperaturi od 70 °C, dok termički raspad bezvodnog acetatnog kompleksa započinje pri temperaturi od 260 °C, te pri višim temperaturama nastaje niklov(II) oksid. Proces gubitka koordinacijski vezane vode pritom je završio nastankom slabo kristalnog kompleksa niklovog(II) acetata. Proučavajući krivulje kinetike raspada bezvodnog kompleksa u vremenskom rasponu do 100 minuta pri različitim temperaturama zaključeno je da se radi o



kemijskoj reakciji nultog reda pri čemu veličina čestica samog kompleksa ne utječe na kinetičke parametre reakcije. Na temperaturama žarenja ispod 450 °C uočen je vrlo blagi porast mase iznad vrijednosti karakteristične za nastanak NiO, pri čemu je kisik interpretiran u suvišku, te se pretpostavilo da površinski sloj NiO dodatno oksidira i rezultira nastankom Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, međutim ta oksidna faza nije potvrđena rendgenskim difrakcijskim mjerenjima. Mjerenja koja je proveo Baraldi [1213] utvrdila su da gubitak koordinacijski vezane vode na zraku počinje pri temperaturi od 95 °C, dok se termički raspad kompleksa odvija u temperaturnom području između 160 i 230 °C i također završava nastankom NiO oksidne faze. Pritom se proces raspada odvijao pri nižoj temperaturi nego u vakuumu (275 – 300 °C), te završio nastankom Ni – NiO kompozita. Afzal i suradnici [1135] su istražujući raspad bezvodnog niklovog(II) acetata termogravimetrijskim mjerenjima došli do zaključka da se termički raspad tog kompleksa odvija u dvije faze. Niklov(II) acetat se u temperaturnom području između 250 i 360 °C najprije raspada na diacetil (CH<sub>3</sub>COCOCH<sub>3</sub>) i NiO<sub>2</sub>, ili na aceton, ugljični monoksid i NiO<sub>2</sub>, dok se u idućem koraku između 390 i 420 °C odvija raspad niklovog(II) peroksida (NiO<sub>2</sub>) otpuštanjem kisika, tvoreći niklov(II) oksid, bunsenit. Galwey i suradnici [1214] su analizirajući pobliže izotermne krivulje termičkog raspada bezvodnog niklovog(II) acetata utvrdili da se radi o pomalo neodređenom termičkom raspadu u kojem se pojavljuju i drugi nusprodukti raspada kao: CO<sub>2</sub>, octena (acetatna) kiselina, aceton i keteni. Također je utvrđeno da u završnoj fazi termičkog raspada nastaje niklov karbid (Ni<sub>3</sub>C), koji se reducira u elementarni nikal da bi vrlo brzo potom oksidirao u niklov(II) oksid. Ovaj mehanizam raspada potvrdili su Mohamed i suradnici [1215] kombinirajući DTA/TGA mjerenja s rezultatima dobivenim metodom plinske kromatografije, pri čemu je rendgenskom difrakcijom utvrđeno da u završnoj fazi raspada nastaje smjesa niklovog karbida (Ni<sub>3</sub>C) i niklovog(II) karbonata (NiCO<sub>3</sub>), koji potom oksidiraju u NiO. Potonji rezultati potvrđeni su kombinacijom DTA/TGA mjerenja s FT-IR spektroskopijom [1136] i XPS spektroskopijom [1216]. DTA/TGA mjerenja pokazala su također da proces gubitka koordinacijski vezane vode ne završava isključivo nastankom bezvodnog niklovog(II) acetata [1217,1215,1216], budući da termogravimetrijska mjerenja ukazuju na nastanak produkta manje mase od predviđene, kao smjese bezvodnog acetata s manjim udjelom Ni(OH)<sub>2</sub>.

Krivulje DTA/TGA mjerenja termičkog raspada niklovog(II) acetata tetrahidrata u ovom slučaju (*slika 5.49. a*) pokazuju jak endotermni proces s minimumom pri temperaturi od 122 °C što je u skladu s mjerenjima u referentnoj literaturi i može se opisati gubitkom

koordinacijski vezane vode, pri čemu termogravimetrijska mjerenja pri 200 °C pokazuju gubitak mase od 33,1%, što odgovara ekvivalentnom sastavu 88% niklovog(II) acetata i 12% Ni(OH)<sub>2</sub>. Tri jasno vidljive egzotermne reakcije s maksimumima pri temperaturama od 280, 303 i 320 °C ukazuju na daljnji složeni proces raspada produkata nastalih gubitkom vode, što je popraćeno i značajnim gubitkom mase prema rezultatima termogravimetrijskih mjerenja. Proces raspada pritom završava s gubitkom oko 70% inicijalne mase pri temperaturi od 350 °C, što ukazuje na to da je završni produkt termičkog raspada gotovo čisti niklov(II) oksid, nakon čega nije zabilježena značajnija promjena mase nastalog produkta s porastom temperature. Dobiveni rezultat oprečan je rezultatima analize termičkih raspada dobivenih rendgenskom difrakcijom (*tablica 5.5.*) pri čemu je kod nižih temperatura žarenja dobivena značajna količina elementarnog nikla, što bi prema termogravimetrijskim mjerenjima trebalo rezultirati većim gubitkom inicijalne mase uzorka niklovog(II) acetata tetrahidrata



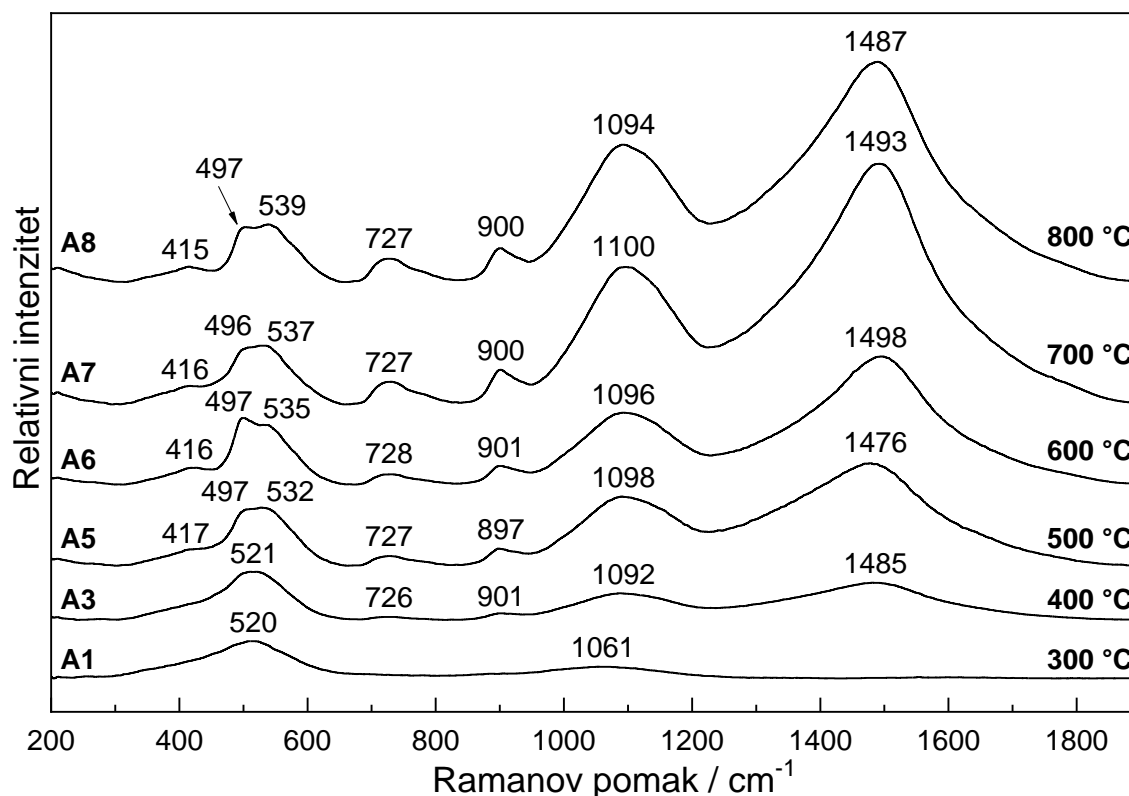
**Slika 5.49.** DTA/TGA krivulje termičkog raspada a) niklovog(II) acetata tetrahidrata i b) niklovog(II) laktata tetrahidrata u temperaturnom rasponu od 20 do 800 °C.

Gadalla i Yu [1217], te Hussein i suradnici [1136] zamijetili su da promjenom brzine grijanja kod DTA/TGA mjerenja se temperaturno područje dehidracije niklova(II) acetata tetrahidrata i egzotermne reakcije raspada preostalog kompleksa pomiču ka nižim temperaturama, dok termogravimetrijska mjerenja pokazuju veći gubitak inicijalne mase uzorka pri završetku raspada kompleksa. Pritom je utvrđen nastanak elementarnog nikla koji povišenjem temperature polako oksidira u NiO, što je u skladu s rezultatima (*tablica 5.5.*), te objašnjava razliku u odnosu na rezultate DTA/TGA mjerenja (*slika 5.49. a*)).

Termički raspad niklovog(II) laktata tetrahidrata (*slika 5.49. b*)) pokazuje vrlo slične krivulje raspada DTA/TGA mjerenja kao i raspad niklovog(II) acetata tetrahidrata. Proces gubitka koordinacijski vezane vode započinje pri 50 °C, te endotermna reakcija postiže svoj maksimum pri 129 °C i završava gubitkom mase od 18,5% pri temperaturi od 200 °C, što je manje od predviđenog za dobivanje bezvodnog kompleksa (23,2%), ukazujući na složeni proces endotermne reakcije. Proces raspada bezvodnog produkta započinje pri temperaturi od 270 °C, te se odvija kroz niz egzotermnih reakcija, koje pokazuju svoje maksimume pri 331, 364 i 375 °C, popraćen značajnim gubitkom mase u termogravimetrijskim mjerenjima i završava pri 400 °C s 23,6 % mase inicijalnog uzorka. Kao i u slučaju termičkog raspada niklovog(II) acetata tetrahidrata, termogravimetrijska mjerenja konačnog produkta pri 400 °C sugeriraju nastanak gotovo čistog niklovog(II) oksida, što je suprotno rezultatima provedenih eksperimenata termičkog raspada (*tablica 5.6.*), te se može objasniti na isti način. Međutim, blagi porast mase konačnog produkta termičkog raspada u području između 400 i 800 °C je ipak vidljiv i može se interpretirati oksidacijom nastalog elementarnog nikla, što bi bilo u skladu s mjerenjima prema *tablici 5.6.* budući da u konačnoj fazi termičkog raspada niklovog(II) laktata tetrahidrata nastaje značajno veća količina elementarnog nikla nego u slučaju raspada niklovog(II) acetata tetrahidrata. U dostupnoj literaturi nisu nađeni podaci o studiji termičkog raspada ovog hidratnog kompleksa, osim niklovog(II) laktata trihidrata [1218], koji pokazuje neke sličnosti i karakteristike DTA krivulja kao u provedenom mjerenju.

Uzorci dobiveni termičkim raspadom niklovog(II) acetata tetrahidrata i niklovog(II) laktata tetrahidrata također su analizirani Ramanovom spektroskopijom (*slika 5.50.*). Općenito, efekti Ramanovog raspršenja na NiO rezultat su jednofononskog (TO pri 400–440  $\text{cm}^{-1}$  i LO pri 560  $\text{cm}^{-1}$ ), dvofononskog (2 TO pri 740  $\text{cm}^{-1}$ , TO + LO pri 925  $\text{cm}^{-1}$  i 2 LO pri 1100  $\text{cm}^{-1}$ ) pobuđenja, kao i jednostrukog ( $\sim 40 \text{ cm}^{-1}$ ), dvostrukog ( $\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ ) i

četverostrukog ( $\sim 2800 \text{ cm}^{-1}$ ) magnonskog pobuđenja [737]. Na sobnoj temperaturi jednostruko magnonsko pobuđenje nalazi se vrlo blizu slabašne elastične vrpce ( $\sim 30 \text{ cm}^{-1}$ ), dok je četvero-magnonska vrpca vrlo široka ( $\text{FWHM} \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ ). Dvo-magnonska vrpca pri  $\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$  lako je uočljiva i razlikuje se od fononskih doprinosa. Vibracijsku dinamiku kristalne rešetke niklovog(II) oksida i povezanost s Ramanovim spektrima istraživali su Reichardt i suradnici [1219] i Upadhyaya i suradnici [1220].



**Slika 5.50.** Ramanovi spektri uzoraka termičkog raspada niklovog(II) acetata tetrahidrata dobiveni u temperaturnom rasponu od  $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$  uz vrijeme žarenja 4 h.

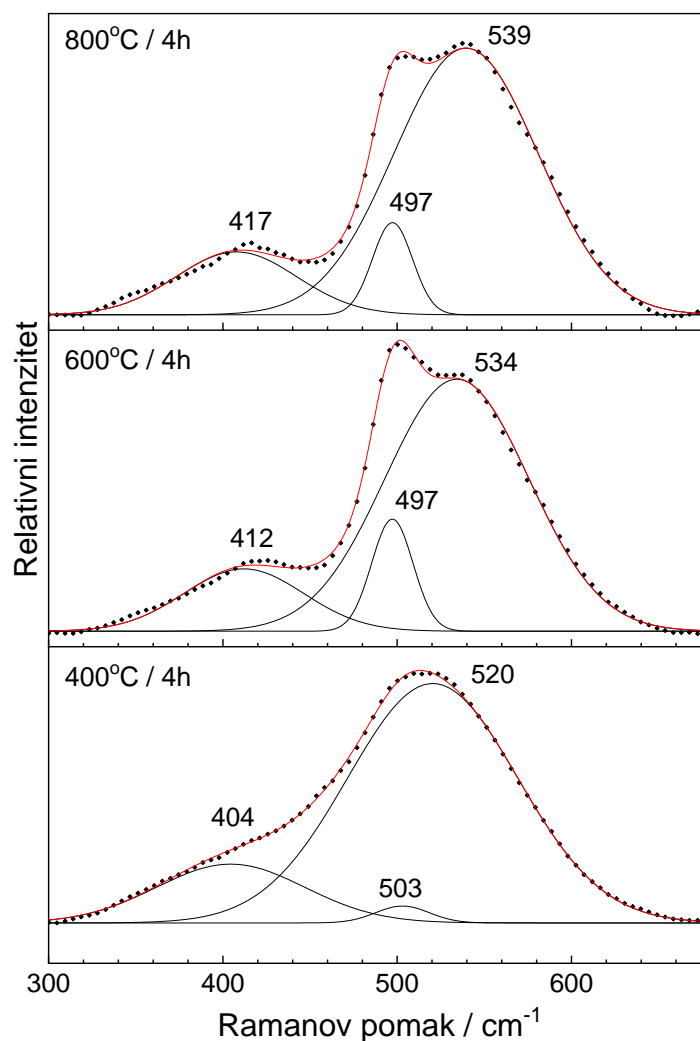
Ishida i suradnici [1221] interpretirali su Ramanovu vrpca na  $500 \text{ cm}^{-1}$  kao posljedicu kristalnih defekata u strukturi niklovog(II) oksida. Wang i suradnici [763] su pripravili NiO nanoštapiće debljine 30–80 nm i duljine do nekoliko desetaka milimetara. Na dobivenim strukturama su zabilježili pojavu Ramanovih vrpca pri  $420$ ,  $546$ ,  $712$  i  $1092 \text{ cm}^{-1}$ , pri čemu su Ramanove vrpce pri  $420$  i  $546 \text{ cm}^{-1}$  interpretirane kao poprečni (TO) i uzdužni (LO) fononski modovi, dok su Ramanove vrpce na  $712$  i  $1092 \text{ cm}^{-1}$  interpretirane kao kombinacija optičkih modova 2TO i 2LO u NiO. Xu i suradnici [1222] pripravili su NiO nanoštapiće termičkom razgradnjom soli niklovog oksalata, pri čemu su analizom Ramanovog spektra uočili pet karakterističnih Ramanovih vrpca NiO pri  $422,2$ ;  $500,6$ ;  $546,5$ ;  $713,7$  i  $1082,9 \text{ cm}^{-1}$ . Kim i

Hwang [1223] su u *in situ* sustavu za praćenje procesa oksidacije Ramanovom spektroskopijom istraživali zeleni praškasti produkt oksidacije nikla, te zabilježili Ramanove vrpce pri 400, 532, 725, 910 i 1074  $\text{cm}^{-1}$ . Ramanove vrpce pri 400 i 532  $\text{cm}^{-1}$  interpretirane su kao distorzijom aktivirani fononski modovi titranja koji su pobuđenjem prvog reda, simetrični i zabranjeni, dok su Ramanove vrpce na 725, 910 i 1074  $\text{cm}^{-1}$  dodijeljene dozvoljenom fononskom pobuđenju drugog reda.

*Slika 5.50.* prikazuje Ramanove spektre uzoraka produkata termičkog raspada niklovog(II) acetata tetrahidrata nastalih u temperaturnom rasponu između 300 i 800 °C. Ramanova vrpca smještena između 1485 i 1487  $\text{cm}^{-1}$ , koja odgovara dvo-magnonskom pobuđenju, pokazala je izraziti rast intenziteta s temperaturom žarenja uzoraka, kao i Ramanove vrpce smještene pri 1061–1094  $\text{cm}^{-1}$ , 901–900  $\text{cm}^{-1}$  i 726–727  $\text{cm}^{-1}$ . Uočene vrpce položajem odgovaraju opisanim fononskim i magnonskim pobuđenjima niklovog(II) oksida prema dostupnim literaturnim podacima. Široka Ramanova vrpca pri 520  $\text{cm}^{-1}$ , uočena u spektru uzorka A1 dobivenog žarenjem pri 300 °C postupno se razvila u vrpcu s dva vidljiva spektralna doprinosa, te je prisutna i kod uzorka A8 dobivenog žarenjem pri 800 °C.

Dekonvolucija ovog dijela Ramanovog spektra, koja uključuje i vrpcu smještenu blizu 400  $\text{cm}^{-1}$  za uzorke A3, A6 i A8 dobivene termičkim raspadom pri 400, 600 i 800 °C prikazana je na *slici 5.51*. Dekonvolucija je izvedena uzimajući u obzir superpoziciju tri podspektralne vrpce u području jednofonskih modova pobuđenja, što je u skladu s referentnom literaturom [737,1221]. Vrlo široka i intenzivna vrpca smještena pri 520  $\text{cm}^{-1}$ , zabilježena kod uzorka dobivenog na 400 °C, uočava se kao pomaknuta vrpca na 539  $\text{cm}^{-1}$  za uzorak A8 dobiven termičkim raspadom pri 800 °C. Također, spektralna vrpca slabog intenziteta pri 503  $\text{cm}^{-1}$ , zabilježena kod uzorka A3 dobivenog termičkim raspadom pri 400 °C, uočava se pomaknuta na niže vrijednosti valnih brojeva od 497  $\text{cm}^{-1}$  s povećanim relativnim intenzitetom. Uzrok ovakvog spektralnog odaziva kod uzoraka dobivenih pri nižim temperaturama žarenja može biti posljedica već spomenutih defekata u kristalnoj strukturi niklovog(II) oksida, vrlo malih čestica te faze, ili površinskih interakcija na česticama elementarnog nikla. Međutim, same čestice elementarnog nikla pritom nemaju vlastiti odaziv u Ramanovom spektru. Ramanovi spektri uzoraka produkata termičkog raspada niklovog(II) laktata tetrahidrata nastali u temperaturnom rasponu između 300 i 800 °C, nisu se značajno razlikovali od onih dobivenih termičkim raspadom niklovog(II) acetata tetrahidrata, te su pokazivali promjenu intenziteta istih spektralnih vrpce u korelaciji s porastom temperature

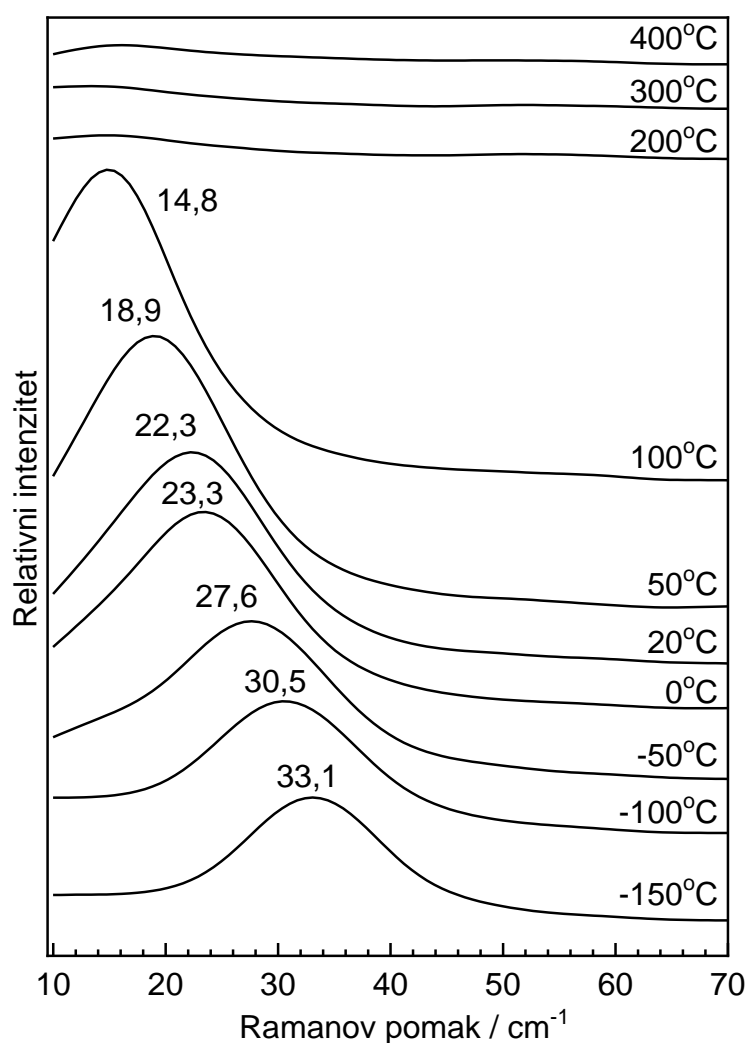
žarenja uzoraka. Značajna razlika se pritom pokazala u vidu izraženijeg uskog profila i intenziteta spektralne vrpce pri  $497\text{ cm}^{-1}$ .



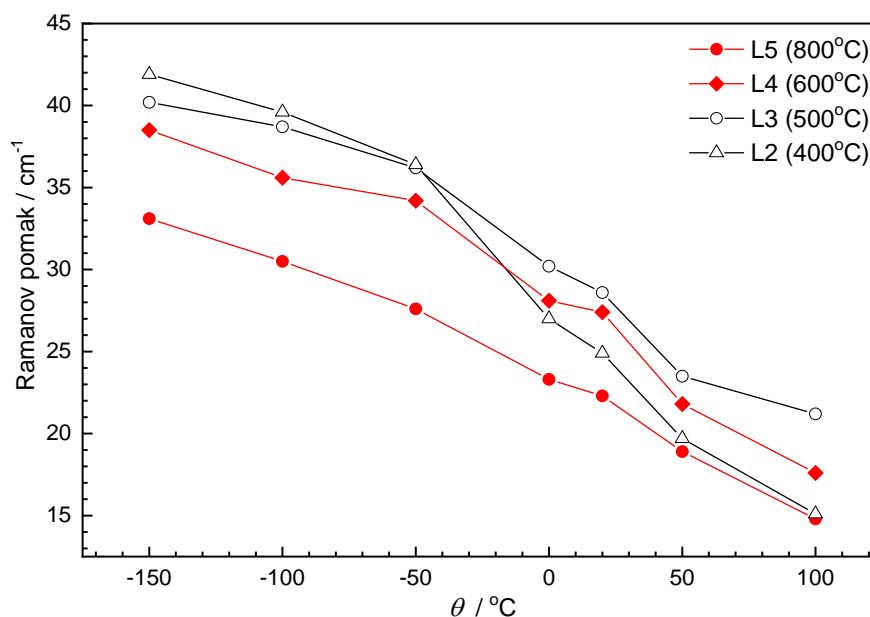
**Slika 5.51.** Dekonvolucija Ramanovih vrpce centriranih oko  $400$  i  $500\text{ cm}^{-1}$  za produkte termičkog raspada niklovog(II) acetata tetrahidrata pri naznačenim temperaturama i vremenu raspada  $4\text{ h}$ .

Niskofrekventni dio Ramanovog spektra uzorka L5, dobivenog termičkom razgradnjom niklovog(II) laktata tetrahidrata pri  $800\text{ °C}$  prikazan je na slici 5.52. Spektri ovog uzorka mjereni su u temperaturnom rasponu između  $-150$  i  $400\text{ °C}$ . Pritom je jasno vidljivo pomicanje položaja magnonske vrpce k nižim valnim brojevima (crveni pomak) s porastom temperature u području između  $-150$  i  $100\text{ °C}$ , (slika 5.52.). U Ramanovim spektrima snimljenim između  $200$  i  $400\text{ °C}$  (slika 5.52.) ova Ramanova vrpca iščezava, iz čega se može zaključiti da učinak toplinskog pobuđenja kristalne rešetke NiO u ovom temperaturnom području dolazi značajno do izražaja. Iščezavanje ove Ramanove vrpce pri  $\sim 200\text{ °C}$  direktna

je posljedica promjene magnetskog uređenja niklovog(II) oksida iz antiferomagnetskog u paramagnetsko pri Néelovoj temperaturi ( $T_N = 523$  K). Taj prijelaz popraćen je i s blagim strukturnim narušenjem odnosno relaksacijom kristalne strukture, koje je diskutirano u *odjeljku 2.4*. U antiferomagnetskom uređenju pri temperaturama ispod  $T_N$  kristalna struktura lagano je stegnuta duž jedne od četiri  $\langle 111 \rangle$  osi uslijed čega je jedinična ćelija niklovog(II) oksida romboedarska, dok je iznad te temperature jedinična ćelija kubična. Pomaci magnonske spektralne vrpce u niskofrekventnom dijelu Ramanovog spektra u ovisnosti o temperaturi pri kojoj je spektar mjeran, vidljivi su i kod uzoraka L2, L3 i L4 dobivenih pri 400, 500 odnosno 600 °C, te je ovisnost položaja te vrpce o temperaturi prikazan na *slici 5.53*.



**Slika 5.52.** Niskofrekventni dio Ramanovog spektra uzorka L5 nastalog termičkim raspadom niklovog(II) laktata tetrahidrata pri 800 °C snimljen u temperaturnom rasponu između -150 °C i 400 °C.



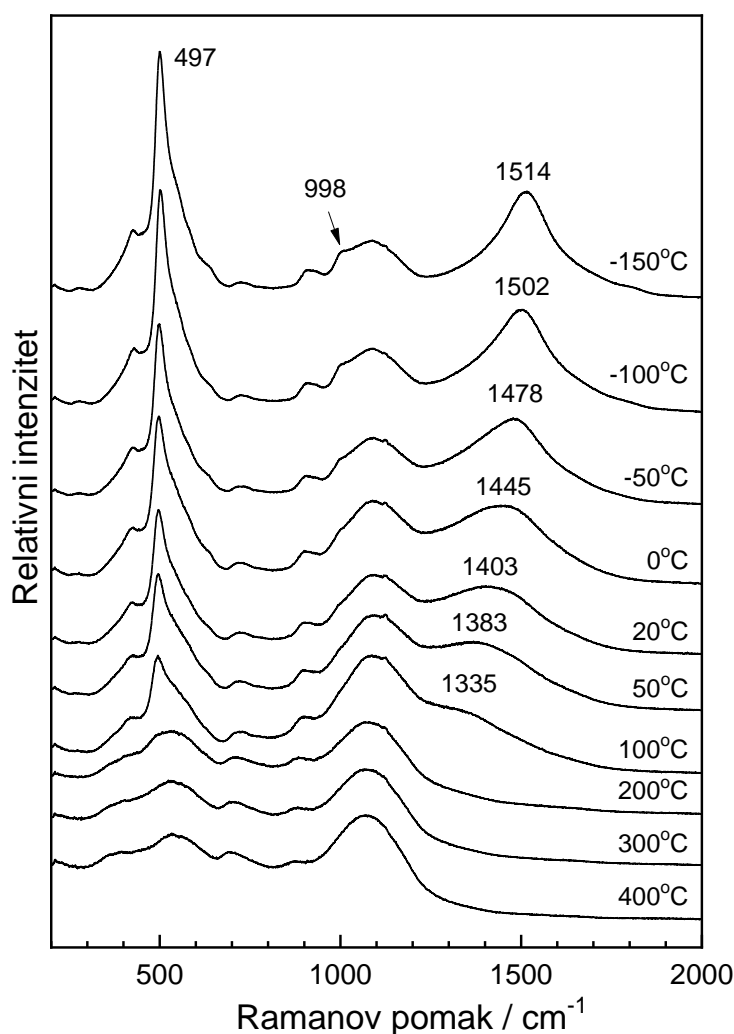
**Slika 5.53.** Temperaturna ovisnost položaja magnonske vrpce u niskofrekventnom dijelu Ramanovog spektra uzoraka (L2-L5) (u temperaturnom rasponu mjerenja između -150 °C i 400 °C).

Šire područje Ramanovog spektra, u rasponu od 300 do 2000  $\text{cm}^{-1}$ , produkata termičkog raspada niklovog(II) laktata tetrahidrata dobvenog žarenjem pri 800 °C (uzorak L5), snimljeno je u temperaturnom rasponu od -150 do 400 °C, te prikazano na *slici 5.54*. Glavna karakteristika ovih spektara je uočljiva temperaturna ovisnost položaja Ramanove vrpce (1335 – 1514  $\text{cm}^{-1}$ ), koja odgovara dvo-magnonskom pobuđenju. Kod Néelove temperature promjene magnetskog uređenja (iznad ~200 °C) vidljivo je da iščezavaju i ostale spektralne vrpce magnetskog porijekla, inicijalno na položajima pri ~1514, 998 i 497  $\text{cm}^{-1}$ . U prikazanim spektrima dvo-magnonsko pobuđenje pri ~1514  $\text{cm}^{-1}$  pokazuje izrazit pomak prema nižim vrijednostima valnih brojeva (crveni pomak), dok vrpca kod 497  $\text{cm}^{-1}$  ne pokazuje taj pomak već samo promjenu intenziteta s porastom temperature. Magnonska pobuđenja koja se kao lokalna spinska uređenja gibaju kroz kristalnu strukturu kao kvazičestice, su temperaturno ovisni fenomeni zbog temperaturne ovisnosti magnetnih svojstava cijele kristalne strukture, te pri određenim temperaturama iščezavaju za razliku od fononskih pobuđenja koja su stabilna, dok je kristalna struktura stabilna i očuvana.

Karakteristični dijelovi optičkih apsorpcijskih spektara produkata termičkog raspada niklovog(II) acetata tetrahidrata prikazani su na *slici 5.55*. U vidljivom dijelu spektra (400–720 nm) i bliskom infracrvenog dijelu spektra (900-1400 nm) karakteristične vrpce niklovog(II) oksida identificirane su temeljem Tanabe-Sugano dijagrama [1224–1228] za  $\text{Ni}^{2+}$  ( $3d^8$ ) elektronsku konfiguraciju u oktaedarskoj koordinaciji pri čemu je uočeno nekoliko

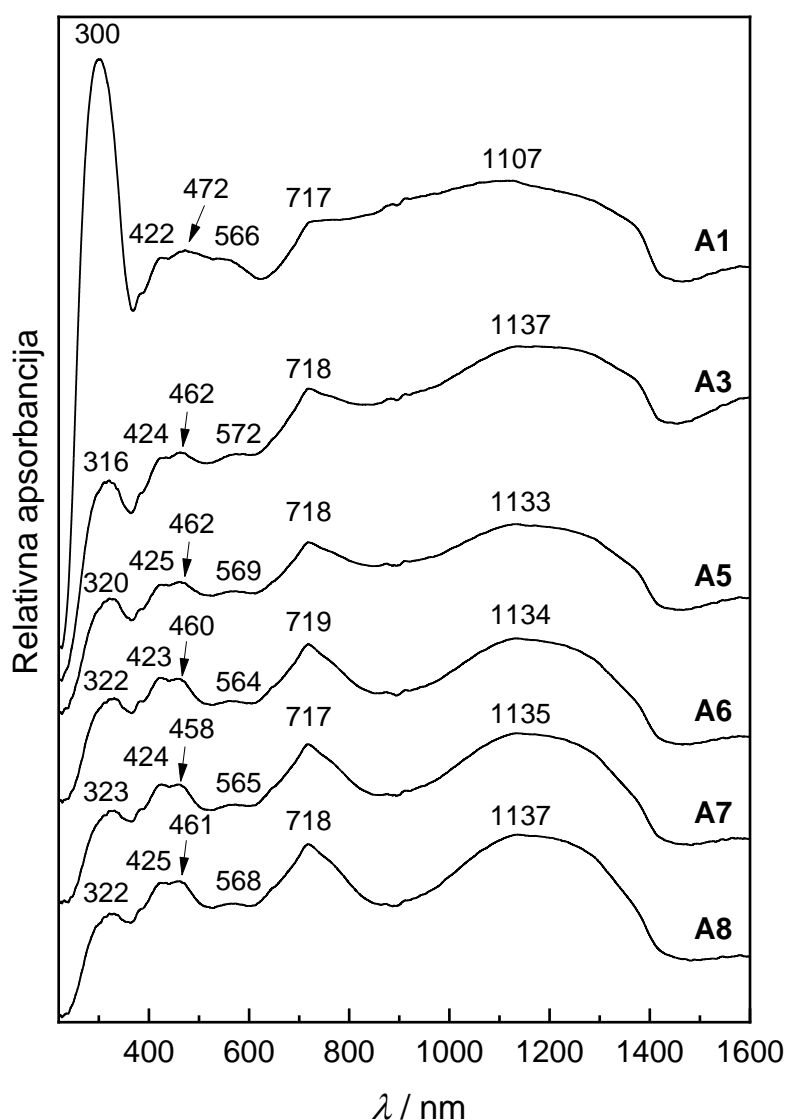


spinski dozvoljenih elektronskih prijelaza. Prijelazi karakteristični za tetraedarsku koordinaciju nisu uočeni, kao ni prijelazi koji bi bili karakteristični za  $\text{Ni}^{3+}$ .



**Slika 5.54.** Temperaturna ovisnost Ramanovog spektra uzorka L5 (800 °C / 4 h) u mjerenom temperaturnom rasponu između -150 °C i 400 °C.

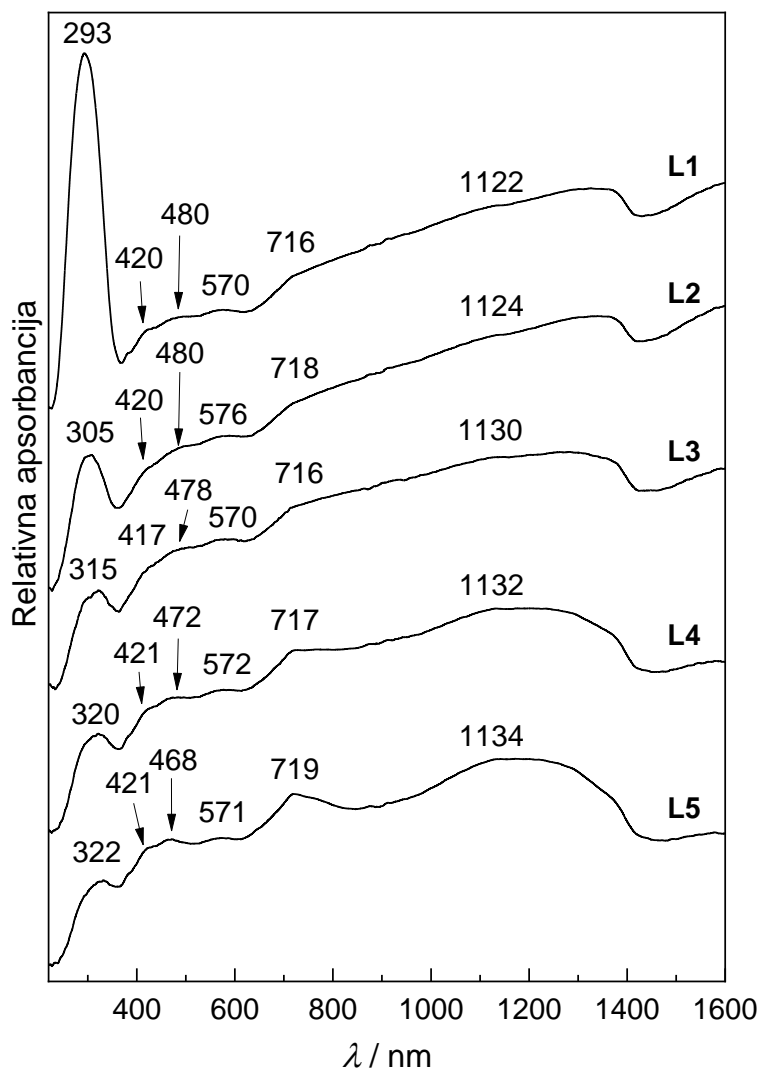
Apsorpcijska vrpca u području 422-425 nm, snimljena za uzorke termičkog raspada dobivene žarenjem u području od 300 do 800 °C, može se interpretirati kao  ${}^3\text{A}_{2g}({}^3\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}({}^3\text{P})$  prijelaz. Elektronski prijelaz indiciran sa spektralnom vrpcom između 458 i 472 nm niskog intenziteta zapravo je indikacija spleta 2 moguća elektronska prijelaza  ${}^3\text{A}_{2g}({}^3\text{F}) \rightarrow {}^1\text{T}_{2g}({}^1\text{D})$  i  ${}^3\text{A}_{2g}({}^3\text{F}) \rightarrow {}^1\text{A}_{1g}({}^1\text{G})$ . Također, vrpca relativnog niskog intenziteta u području između 564 i 572 nm može se interpretirati kao  ${}^3\text{A}_{2g}({}^3\text{F}) \rightarrow {}^1\text{E}_g({}^1\text{D})$  prijelaz, dok intenzivna oštra spektralna vrpca između 717 i 719 nm odgovara  ${}^3\text{A}_{2g}({}^3\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}({}^3\text{F})$  prijelazu. Relativno široka spektralna vrpca u području između 1100 i 1300 nm posljedica je  ${}^3\text{A}_{2g}({}^3\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}({}^3\text{F})$  elektronskog prijelaza u skladu s literaturom [1225].



**Slika 5.55.** UV/Vis/NIR spektri uzoraka (A1-A8) produkata termičkog raspada niklovog(II) acetata tetrahidrata nastalih u temperaturnom rasponu od 300 - 800 °C.

Optički apsorpcijski spektri produkata termičkog raspada niklovog(II) laktata tetrahidrata prikazani su na *slici* 5.56. Relativno oštra spektralna vrpca koja pokazuje značajne promjene u intenzitetu i položaju u području između 293 i 323 nm može se povezati s prijenosom naboja, odnosno sa spektralnim prijelazom  ${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^1T_{1g}({}^1G)$ , dok se pojačani relativni intenzitet i crveni pomak te vrpce može pripisati i plazmonsom pojačanju usljed dodatnog spektralnog ramena vrpce zbog značajnije većeg udjela čestica elementarnog nikla prisutnih kod uzoraka dobivenih pri nižim temperaturama žarenja, te efektu sinteriranja, kako u slučaju niklovog(II) laktata tetrahidrata tako i kod niklovog(II) acetata tetrahidrata. Preostale uočene apsorpcijske vrpce pokazuju slične osobine kao spektri produkata termičkog

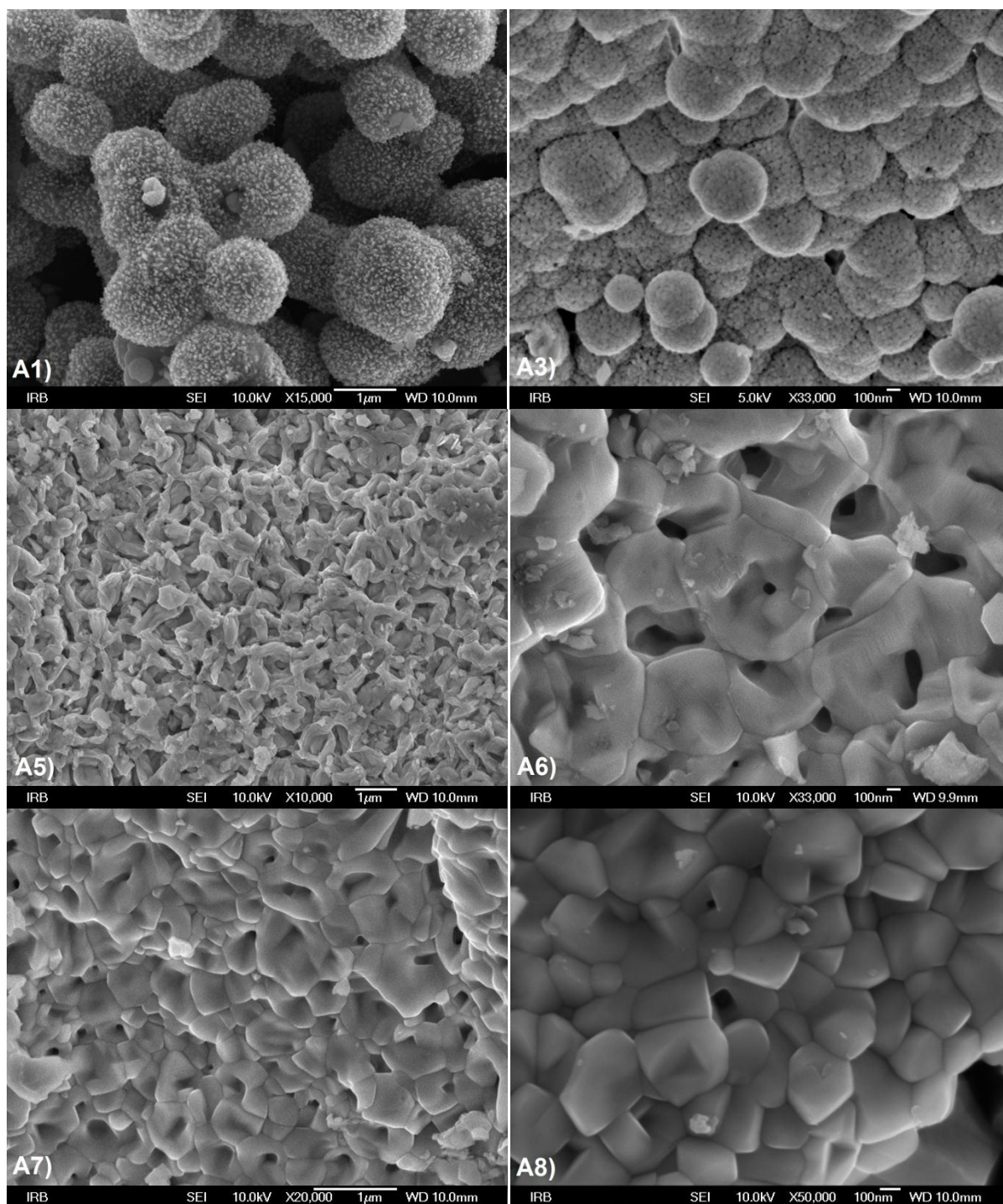
raspada niklovog(II) acetata tetrahidrata uz manje promjene položaja i intenziteta pojedinih apsorpcijskih vrpci koje mogu biti posljedica veličine nastalih oksidnih čestica te interakcije s nastalim elementarnim niklom. Dobiveni rezultati u dobroj su korelaciji s rezultatima koje su dobili Boschloo i Hagfeldt [1229] elektrokemijskim postupkom oksidacije nikla.



**Slika 5.56.** UV/Vis/NIR spektri uzoraka termičkog raspada niklovog(II) laktata tetrahidrata nastalih u temperaturnom rasponu od 300 - 800 °C tijekom vremena raspada od 4 h.

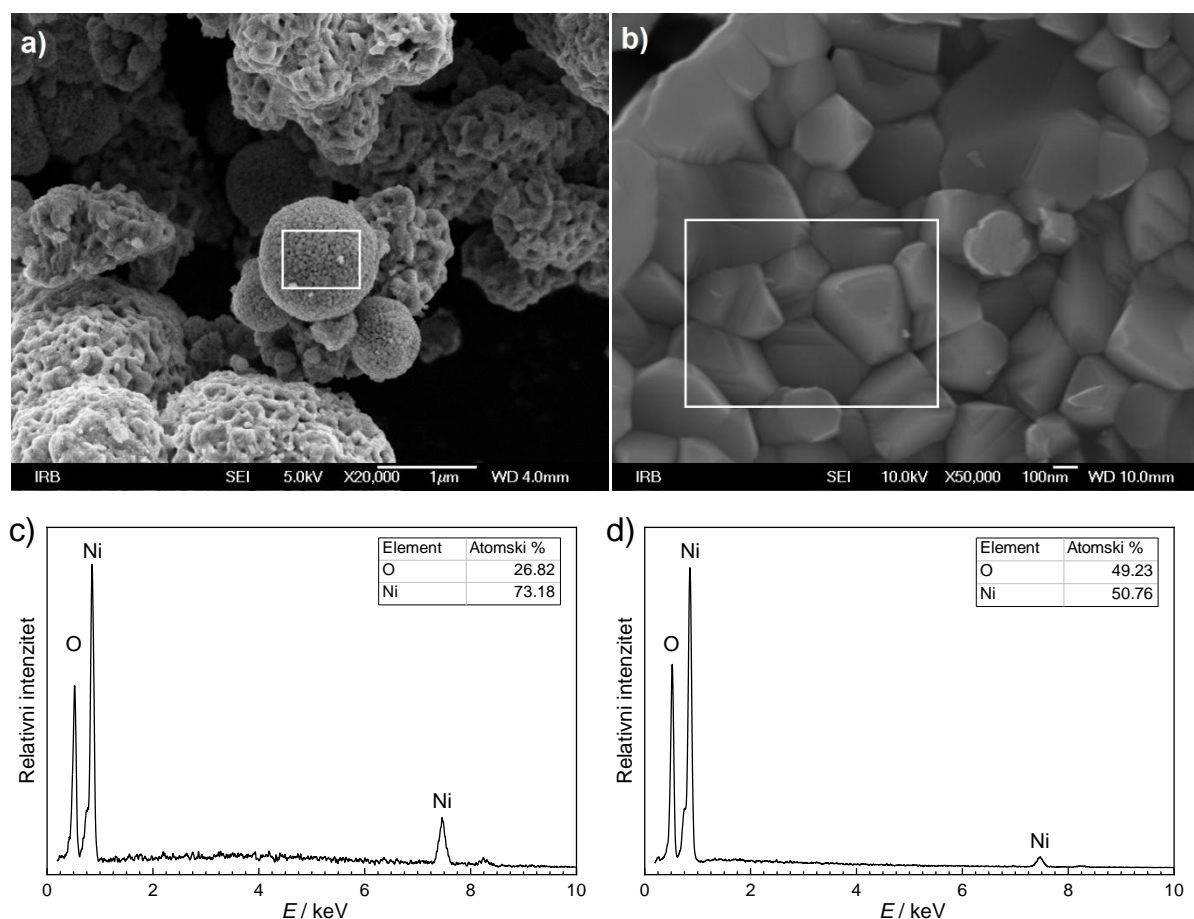
Na *slici 5.57.* prikazane su mikrografije uzoraka termičkog raspada niklovog(II) acetata tetrahidrata dobivene FE SEM mikroskopom. Pri temperaturi od 300 °C / 4 h (uzorak A1) uočava se nastanak relativno velikih čestica karakteristične ljuskaste morfologije s jezgrom. Sitne čestice na površini takvih ljuskastih struktura uključujući i same ljuske odgovaraju sastavu karakterističnom za bunsenit (NiO), dok se jezgra koju obavijaju sastoji od elementarnog nikla, što je potvrđeno EDS spektroskopijom. Povišenjem temperature na

400 °C (uzorak A3) ljuskaste strukture ukazuju na rast površinskih vidljivih čestica niklovog(II) oksida. Pri temperaturi od 500 °C (uzorak A5) uočava se proces sinteriranja pri čemu ljuskaste strukture pucaju i tvore neuređenu poroznu strukturu, uz vidljiv rast čestica NiO, dok izložene čestice elementarnog nikla oksidiraju.



**Slika 5.57.** FE SEM mikrografije uzoraka produkata termičkog raspada niklovog(II) acetata tetrahidrata. (Oznake slika odgovaraju oznakama uzoraka u *tablici 5.5.*)

Pri 600 °C (uzorak A6), uz prisutan efekt sinteriranja i nastanka većih polikristalnih čestica vidljivi su ostaci ljuskaste strukture, u formi porozne strukture, pri čemu porozna struktura rekristalizacijom polako nestaje pri 700 °C kao što je to vidljivo kod uzorka A7, te gotovo u potpunosti nestaje pri temperaturi od 800 °C (uzorak A8), kada su vidljivi isključivo glatki sinterirani kristali niklova(II) oksida.

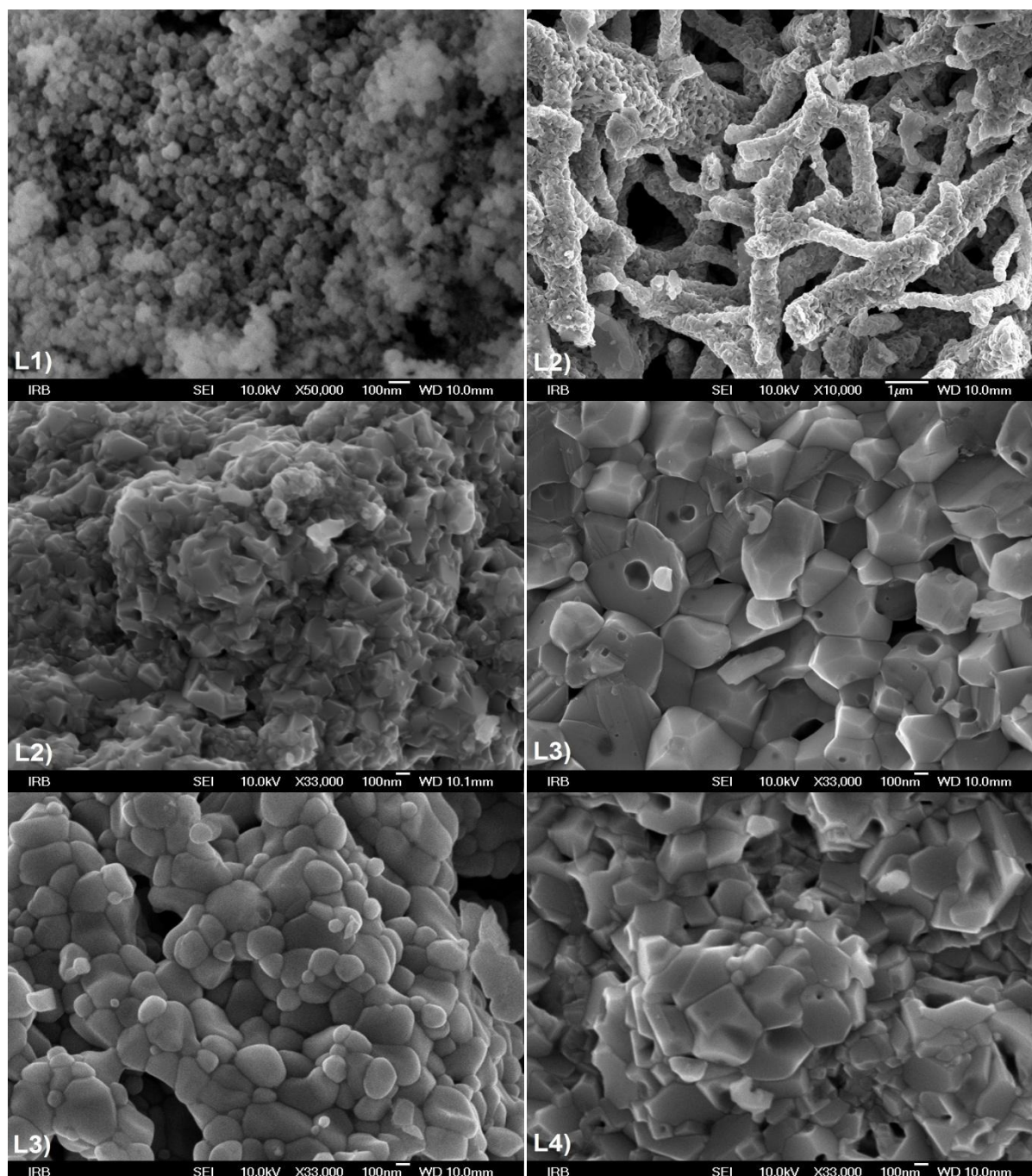


**Slika 5.58.** FE SEM mikrografije uz pripadne EDS spektre produkata termičkog raspada niklovog(II) acetata tetrahidrata a) i c) uzorka A3, b) i d) uzorka A8

*Slika 5.58.* prikazuje FE SEM mikrografije produkata termičkog raspada niklovog(II) acetata tetrahidrata nastalih pri a) 400 °C (uzorak A3), i b) 800 °C (uzorak A8). Vrlo male čestice dobivene kod uzorka A3 pokazuju visoku tendenciju formiranja sferičnih agregata. EDS analiza nastalih agregata pokazuje veći atomski udio nikla u mjerenom području (*slika 5.58.c*)), što ukazuje na kompozitne čestice elementarnog nikla i NiO oksidne faze. Kod uzorka A8 dobivenog žarenjem pri 800 °C odvija se rast pojedinačnih čestica, međutim prvobitno uočeni sferični agregati tvore kompaktne sinterirane sraslace. EDS analiza čestica

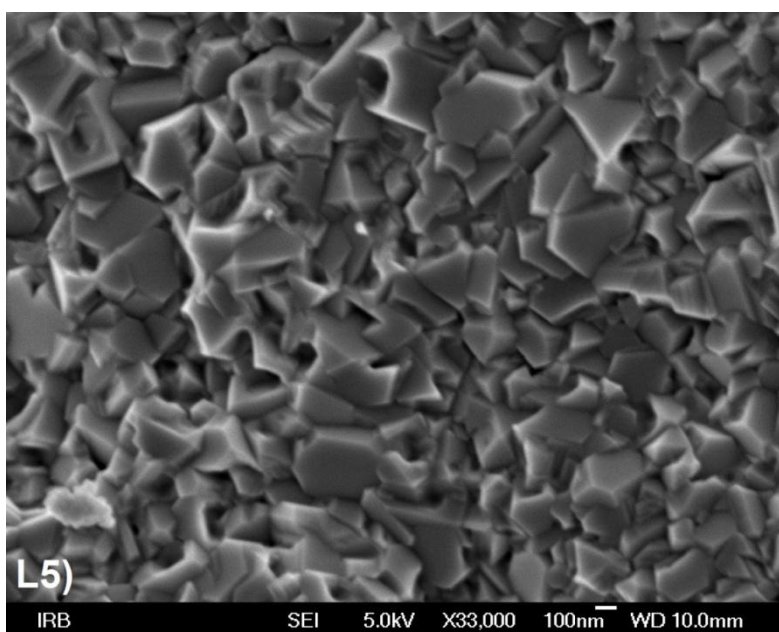


nastalih pri 800 °C / 4 h (*slika 5.58.d*)) pokazuje gotovo stehiometrijski omjer Ni:O blizu 1:1, što također odgovara i rezultatima analize difrakcijskih mjerenja (*tablica 5.5.*) istog uzorka. Mikrografije uzoraka nastalih produkata termičkog raspada niklovog(II) laktata tetrahidrata dane su na *slici 5.59.*



**Slika 5.59.** FE SEM mikrografije uzoraka produkata termičkog raspada niklovog(II) laktata tetrahidrata. (Oznake slika odgovaraju oznakama uzoraka u *tablici 5.6.*)

Pri temperaturi žarenja od 300 °C u periodu od 4 sata (uzorak L1), nastaju vrlo sitne pseudosferične čestice, dok se pri uvjetima 400 °C / 4 h (uzorak L2) uočava nastanak mrežaste strukture aglomerata sitnih kompozitnih čestica elementarnog nikla i NiO. S porastom temperature grijanja na 600 °C (uzorak L4) učinak sinteriranja NiO čestica postaje jako vidljiv, pri čemu je uočen nastanak dviju morfološki različitih vrsta sinteriranih čestica, porozne strukture. Rendgenska difrakcija potonjeg uzorka (*tablica 5.6.*) pokazala je sastav gotovo čiste NiO oksidne faze. Pri temperaturi od 800 °C (uzorak L5), morfologija nastalih sinteriranih čestica (*slika 5.60.*) ukazuje na oštre kristalne bridove dobro definiranih ploha, pri čemu sastav uzorka u potpunosti odgovara čistom NiO prema rezultatima EDS mjerenja i rendgenskoj difrakciji.



**Slika 5.60.** FE SEM mikrografija uzorka L5 (800 °C / 4 h).

Iz provedenog se istraživanja može zaključiti da su produkti termičkih raspada niklovog(II) acetata tetrahidrata i niklovog(II) laktata tetrahidrata u zraku, čestice elementarnog nikla i niklovog(II) oksida, pri čemu je prisutnost organskih produkata pogodovala nastanku ljuskastih struktura u kojima su vladali uvjeti pogodni za redukciju elementarnog nikla. Veličina kristalnih zrna elementarnog nikla i NiO kretale su se u području nanodimenzija, tvoreći aglomerate kao i sinterirane polikristalne sraslace pri višim temperaturama. S porastom temperature zagrijavanja, veličina NiO kristalita je rasla zbog rekristalizacije i procesa oksidacije Ni čestica.

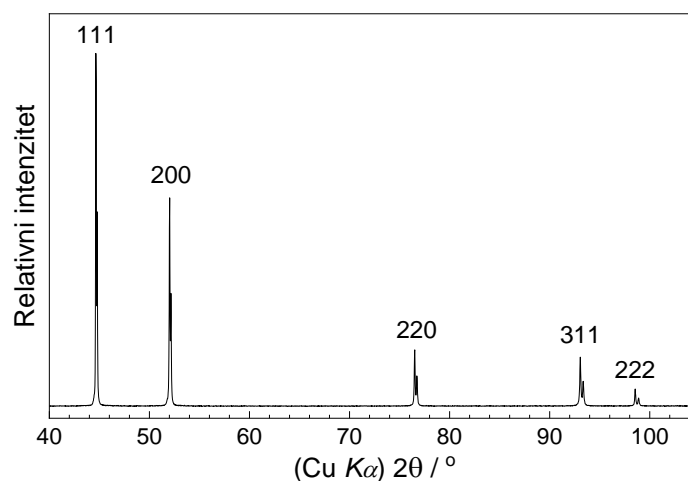
Ramanovi spektri nastalih produkata pokazali su razlike s obzirom na vrstu korištenog organskog liganda, te s obzirom na mikrostrukturu čestica NiO. Uočena je temperaturna ovisnost pojedinih karakteristika Ramanovog spektra osobito onih, magnetnog porijekla. UV/Vis/NIR spektri nastalih produkata također su pokazali značajnu ovisnost o sastavu i prirodi uzoraka.



## 5.6. Sinteza tankih slojeva niklovih oksida

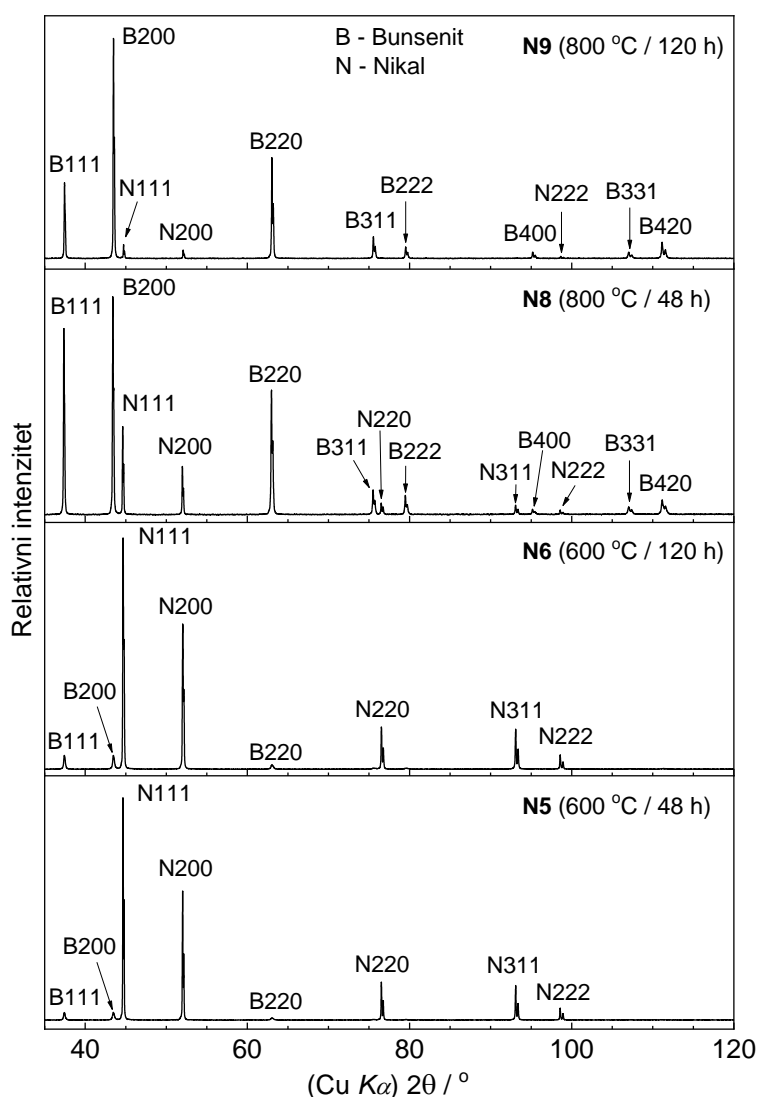
Nastanak, te strukturna i morfološka svojstva NiO filmova i njihova usporedba u ovim su eksperimentima istraživana u procesima površinske oksidacije ploče čistog nikla, termičkim raspadom filmova niklovog(II) acetata na podlozi od čistog nikla, te na staklenoj podlozi, pri čemu je posebna pažnja posvećena analizi rezultata metodom Ramanove spektroskopije. Postupak pripreve tankih filmova, odnosno uzoraka prikazan je u *odjeljku 4.9.* pri čemu su uvjeti postupka sinteze dani u *tablicama 4.12. i 4.13.* pa u nastavku slijedi rasprava o rezultatima analize.

Rendgenski difraktogram uzorka neobrađene niklove ploče kao podloge prikazan je na *slici 5.61.* Kristalna struktura elementarnog nikla identificirana je ICDD karticom br. 04-0850. Pri višim kutevima difrakcije uočljiva je pojava sporednih difrakcijskih linija kao posljedica nefiltriranog  $\text{Cu K}\alpha_2$  zračenja budući da je prikazan neobrađeni difraktogram. Difraktogram pritom indicira kubičnu strukturu, prostorne grupe  $Fm\bar{3}m$  relativno krupnih dobro definiranih kristalnih zrna, bez usmjerene orijentacije, za razliku od željeza (*slika 5.22.*) gdje je uočljiv značajan efekt usmjerene orijentacije.



**Slika 5.61.** Rendgenski difraktogram termički neobrađene niklove podloge.

Rendgenski difraktogrami uzoraka dobivenih žarenjem niklovih podloga u procesu oksidacije u visokotemperaturnoj peći uz različita vremena trajanja procesa, prikazani su na *slici 5.62.* Uzorak N5 nastao žarenjem niklove podloge pri 600 °C tijekom vremena od 48 sati pokazao je prisutnost vrlo male količine niklovog oksida (NiO) na površini (*tablica 5.7.*).



**Slika 5.62.** Rendgenski difraktogrami uzoraka visokotemperaturne oksidacije niklove podloge pri 600 °C i 800 °C.

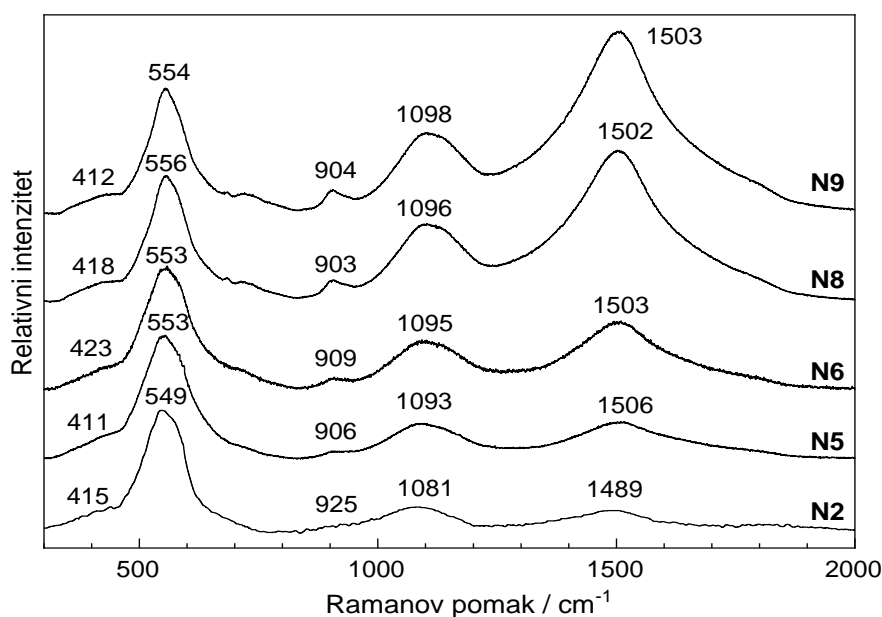
Niklov(II) oksid (NiO, bunsenit) identificiran je prema ICDD kartici br. 44-1159, kao romboedarska jedinična ćelija prostorne grupe  $R\bar{3}m$ , strukture slične elementarnom niklu, ali s različitim parametrom jedinične ćelije. Prema snimljenim difraktogramima s duljim vremenima žarenja niklove podloge pri istoj temperaturi raste i debljina oksidnog sloja bunsenita na površini uzoraka, što upućuje na vrlo spor proces oksidacije podloge. Udio niklovog(II) oksida u analiziranim difraktogramima (*tablica 5.7.*) uz poznati signal podloge pritom služi kao okvirna mjera debljine oksidnog sloja na površini uzoraka, budući da rendgenska difrakcija zadire relativno duboko ispod površine uz dobro definirani doseg. Pritom je vidljiv i utjecaj temperature žarenja niklove podloge, budući se pri višim

temperaturama žarenja dobivaju deblji oksidni slojevi. Nastanak značajne količine niklova(II) oksida uočen je kod uzorka N8, žarenjem niklove podloge pri 800 °C tokom 48 sati, dok je produljenim vremenom žarenja od 120 sati (uzorak N9) pri istoj temperaturi uočena tek neznatna količina elementarnog nikla u difrakcijskoj slici, ukazujući na nastanak značajno debljeg sloja NiO.

**Tablica 5.7.** Rezultati analize rendgenske difrakcije na uzorcima dobivenim oksidacijom niklove podloge pri navedenim uvjetima

Uzorak	$\theta / ^\circ\text{C}$	$t / \text{h}$	$x(\text{Ni}) / \%$	$x(\text{NiO}) / \%$	$d(\text{NiO}) / \text{nm}$
N5	600	48	96	4	~ 44
N6	600	120	94	6	~ 56
N8	800	48	17	83	~ 250
N9	800	120	5	95	~ 850

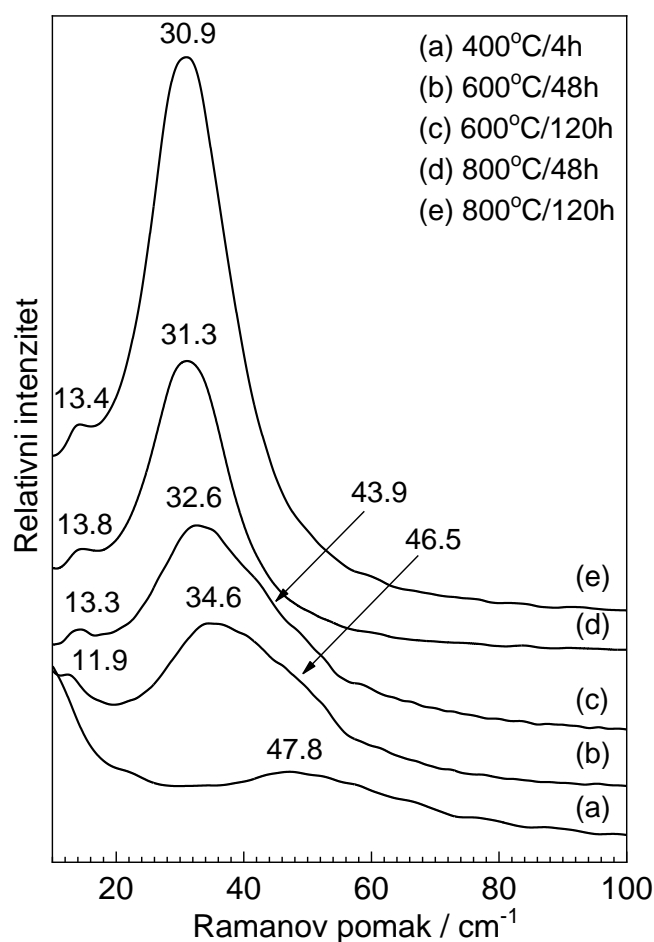
Također je određena i veličina kristalnih zrna niklova oksida,  $d(\text{NiO})$  (tablica 5.7.) koristeći Scherrerov izraz (3.5.) pri čemu se vidi da oba faktora; temperatura i vrijeme zagrijavanja značajno utječu na veličinu nastalih kristalnih zrna NiO. Kao referentna vrijednost instrumentalnog proširenja difrakcijskih linija uzet je u obzir difraktogram lantanovog heksaborida ( $\text{LaB}_6$ ), veličine kristalnih zrna oko 10  $\mu\text{m}$ . Kod prve serije uzoraka N1-N4 (tablica 4.12.) zbog očite inertnosti nikla u procesu oksidacije, nastali oksidni sloj bio je suviše tanak da bi se detektirao metodom rendgenske difrakcije.



**Slika 5.63.** Ramanovi spektri uzoraka dobivenih visokotemperaturnom oksidacijom niklove podloge

Ramanova spektroskopija također je korištena pri analizi dobivenih oksidnih filmova na niklovoj podlozi, a spektri oksidiranih niklovih podloga snimljeni pri sobnoj temperaturi (20 °C) prikazani su na *slici 5.63*. Spektar uzorka N2 s oksidnim slojem formiranim pri 400 °C tijekom 4 sata pokazuje intenzivnu Ramanovu vrpcu centriranu oko 549 cm<sup>-1</sup>, dvije vrpce nižeg intenziteta na 1081 i 1489 cm<sup>-1</sup>, te dvije vrpce vrlo niskog intenziteta pri 415 i 925 cm<sup>-1</sup>. Povišenjem temperature žarenja niklove podloge do 800 °C, vidljiv je značajan porast relativnih intenziteta Ramanovih vrpca magnetskog porijekla pri 1081 i 1489 cm<sup>-1</sup>, pritom je primijećen i rast intenziteta Ramanovih vrpca pri ~415 i ~925 cm<sup>-1</sup>. Osim promjene intenziteta, karakteristične Ramanove vrpce pokazale su i pomak u svojim položajima. Dominantne Ramanove vrpce pri 549, 1081 i 1489 cm<sup>-1</sup> su se pomaknule na 554, 1098 i 1503 cm<sup>-1</sup> kod uzorka N9 dobivenog pri 800 °C / 120 h. Parametri uočenih Ramanovih vrpca u skladu su s podacima za NiO prema istraživanjima iz recentne literature [737] navedene u raspravi o termičkim raspadima organskih soli NiO u prethodnom *odjeljku 5.5*. Opažene promjene u Ramanovim spektrima (*slika 5.63.*) među uzorcima dobivenim žarenjem niklove podloge, mogu se interpretirati kao posljedica poboljšanja kristalnosti, odnosno rasta kristala u nastalim NiO oksidnim slojevima, kao i zbog rasta debljine oksidnog sloja s porastom temperature i vremena zagrijavanja. Također, vidljiva je značajna razlika u Ramanovim spektrima dobivenim oksidacijom niklove podloge u odnosu na spektre niklovog(II) oksida dobivenog termičkim raspadom niklovog(II) acetata tetrahidrata (*slike 5.51. i 5.63.*), primjerice odsutnost spektralne vrpce pri 497 cm<sup>-1</sup>, te iznimno nizak intenzitet vrpce centrirane oko ~727 cm<sup>-1</sup>, kao i pomak spektralnih vrpca magnetskog porijekla ka višim valnim brojevima. Ove razlike također se mogu interpretirati kao posljedica razlika u kristalnosti uzoraka, prisutnosti strukturnih defekata, ali i površinskih mikrostrukture formiranih u tankim NiO filmovima.

Niskofrekventni dio Ramanovih spektara oksidiranih niklovih podloga dan je na *slici 5.64.* pri čemu se zamjećuje značajan rast relativnog intenziteta i pomaka Ramanove vrpce na 30,9 – 47,8 cm<sup>-1</sup>, koja odgovara jedno-magnonskom modu, a može se objasniti poboljšanjem kristalnosti uzorka što utječe na kolektivna magnetska pobuđenja u kristalnoj strukturi oksidnog sloja pri sobnoj temperaturi. Također je uočena prisutnost Ramanove vrpce slabijeg intenziteta u rasponu od 11,9 – 13,4 cm<sup>-1</sup>. Odgovarajuća diskusija o porijeklu i svojstvima Ramanovih vrpca koje se pojavljuju u spektrima niklovog(II) oksida prikazana je u analizi rezultata termičkih raspada niklovih soli u prethodnom odjeljku.



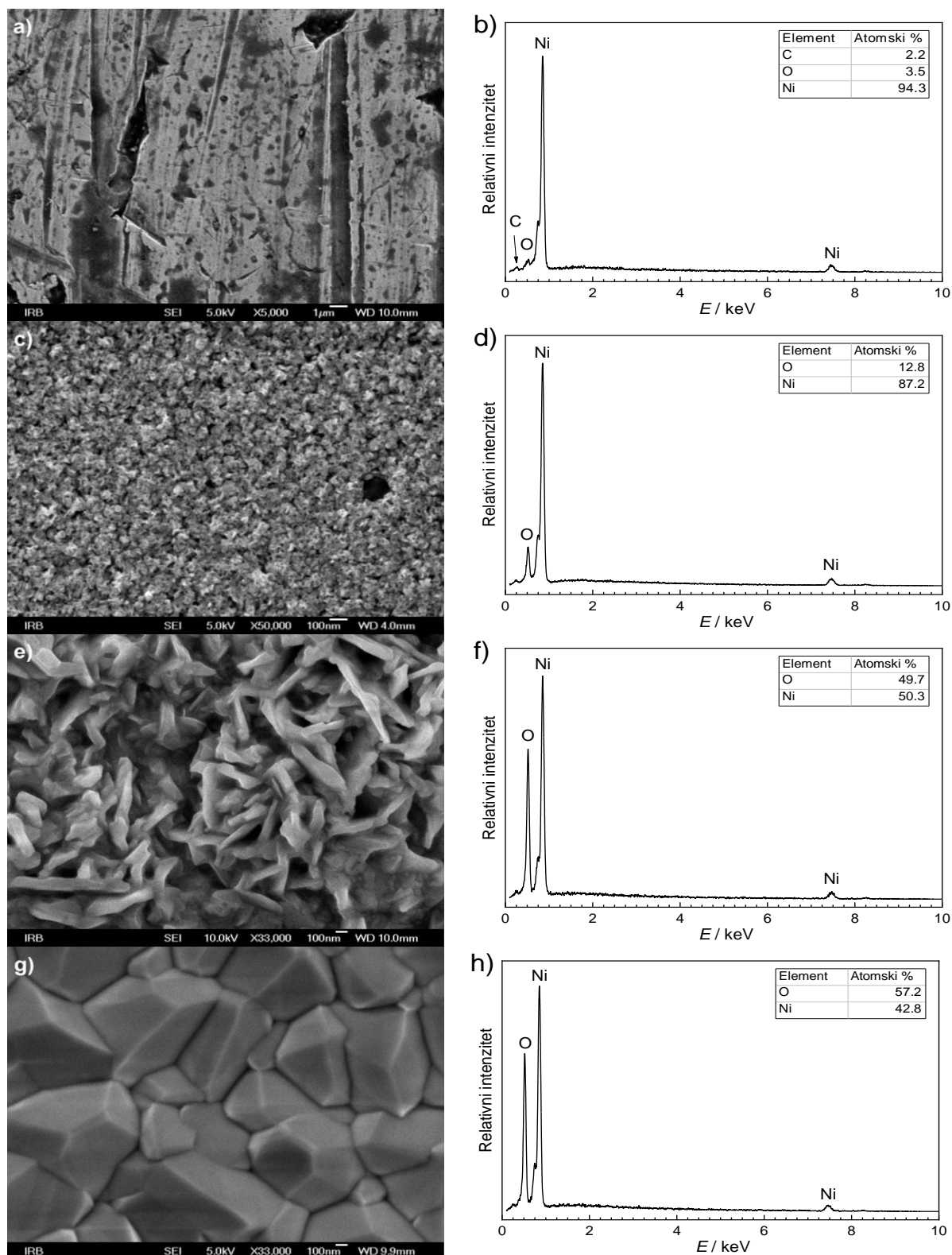
**Slika 5.64.** Niskofrekventni dio Ramanovih spektara visokotemperaturne oksidacije niklove podloge

Valja još izdvojiti da su Mironova – Ulmane i suradnici [737] istraživali Ramanove spektre monokristala niklova(II) oksida s orijentacijama (100), (110) i (111) dobivenih epitaksijalnim rastom na monokristalnim MgO podlogama istih korespondentnih orijentacija kristalnih ravnina. Omjer intenziteta dvo-magnonske ( $1500\text{ cm}^{-1}$ ) i dvo-fononske (2LO pri  $1100\text{ cm}^{-1}$ ) Ramanove vrpce bio je osjetljiv na strukturu i uređenje površinske morfologije naraslih kristala. Uočena osjetljivost posljedica je antiferomagnetskog uređenja NiO ispod Néelove temperature ( $T_N = 523\text{ K}$ ) pri čemu nastaje već opisana lagana romboedarska deformacija kubične strukture uzrokovana antiferomagnetskom interakcijom između (111) ravnina i feromagnetski uređenih spinova [1230]. Kao rezultat navedene interakcije i deformacije monokristali NiO pucaju, odnosno lome se duže jedne od četiri  $\langle 111 \rangle$  osi, tvoreći sraslace s karakterističnom površinom uočljivog mozaika ponavljajućeg motiva. Uočeno narušenje kubične simetrije u NiO Mironova-Ulmane i suradnici [1231] potvrdili su

istraživajući svojstva nanometarskih čestica NiO dimenzije 13-23 nm dobivenih precipitacijom iz vodene otopine niklova(II) nitrata heksahidrata i NaOH, te NiO čestica dobivenih evaporacijom i depozicijom krupnijih čestica niklova(II) oksida u radiofrekventnoj plazmi. Strukturna i magnetska svojstva ispitana su rendgenskom difrakcijom, SQUID magnetometrijom, te Ramanovom spektroskopijom. Utvrđeno je da dobivene nanometarske čestice NiO imaju antiferomagnetsko uređenje, te da je kubična kristalna struktura  $Fm\bar{3}m$  blagim narušenjem prešla u romboedarsku kristalnu strukturu prostorne grupe  $R\bar{3}m$ .

Za Ramanovu vrpce pri  $\sim 500\text{ cm}^{-1}$  predloženo je magnetsko porijeklo, kao relativno snažna interakcija jedno-fononske vrpce na  $\sim 440\text{ cm}^{-1}$  i jedno-magnonske vrpce na  $\sim 40\text{ cm}^{-1}$  (1P+1M), a pomak kao posljedica opisanih defekata u kristalnoj strukturi NiO. U Ramanovim spektrima NiO nanočestica također dobivenih metodom evaporacije i depozicije u radiofrekventnoj plazmi, koji su snimljeni u temperaturnom rasponu od 10-300 K [1232], uočeno je da se intenzitet dvo-magnonske vrpce pri  $\sim 1550\text{ cm}^{-1}$  puno brže smanjivao s porastom temperature za nanometarske čestice, naspram krupnih mikrometarskih čestica NiO. Efekt je pojašnjen smanjenjem antiferomagnetskih spinskih korelacija kod sitnijih čestica, koji je doveo do prijelaza iz antiferomagnetskog u paramagnetsko uređenje. Alternativno efekt bi se mogao objasniti kao posljedica superparamagnetske relaksacije vrlo sitnih kristalita ili čestica niklovog(II) oksida što se može utvrditi mjerenjem magnetnih svojstava uzorka u širem temperaturnom području. Utjecaj tlaka na monokristale NiO istraživan je u području do 25 GPa [1221]. Ramanova spektroskopija pritom je pokazala da defekti kristalne rešetke uslijed tlačenja uzorka značajno utječu na porast intenziteta defektima inducirane Ramanove vrpce oko  $500\text{ cm}^{-1}$ . Međutim, nakon popuštanja tlaka, intenzitet Ramanove vrpce ostao je nepromijenjen sugerirajući trajne deformacije kristalne rešetke.

FE SEM mikrografije niklove podloge i uzoraka NiO filmova nastalih na površini te podloge nakon žarenja pri 400, 600 i 800 °C prikazane su na *slici 5.65.* s odgovarajućim EDS spektrima. Morfološke strukture na SEM slikama pritom dobro korespondiraju Ramanovim spektrima (*slika 5.63.* i *5.64.*), te je vidljiva određena korelacija između veličine nastalih NiO čestica i Ramanovih spektralnih vrpce kao što je to ranije opisano. Podloga od čistog nikla (*slika 5.65. a*) pokazuje manje mehaničke defekte nastale u proizvodnom procesu, te predtretmanom brusnim papirom, dok su EDS mjerenja ove površine (*slika 5.65. b*) pokazala očekivano dominantni udio nikla uz manji udio kisika i ugljika uslijed površinske oksidacije pri sobnim uvjetima na zraku, te manjeg udjela neuklonjenih površinskih nečistoća.



**Slika 5.65.** FE SEM mikrografije uz pripadne EDS spektre a) i b) niklove podloge, c) i d) uzorka N2 (400 °C/ 4 h), e) i f) uzorka N5 (600 °C/ 48 h), g) i h) uzorka N8 (800 °C/ 48 h).

Nakon žarenja Ni podloge pri 400 °C tijekom 4 h (uzorak N2), na površini se uočavaju nanočestice NiO koje imaju tendenciju formiranja agregata u obliku nano prstenova. U elementnom sastavu utvrđenom EDS spektroskopijom (*slika 5.65. d*) dominira udio nikla kao posljedica doprinosa podloge, dok je koncentracija kisika neznatno veća u odnosu na spektar čiste niklove podloge, što je posljedica nastanka vrlo tankog oksidacijskog sloja. Uzevši u obzir gustoću nikla (8,908 g/cm<sup>3</sup>) prema Castaingovoj empiričkoj relaciji [1084,1085] maksimalna analitička dubina iz koje se generira karakteristično rendgensko zračenje La linije nikla u EDS spektru iznosi ~360 nm, pa se može zaključiti da je nastali oksidni sloj značajno tanji od navedene analitičke dubine.

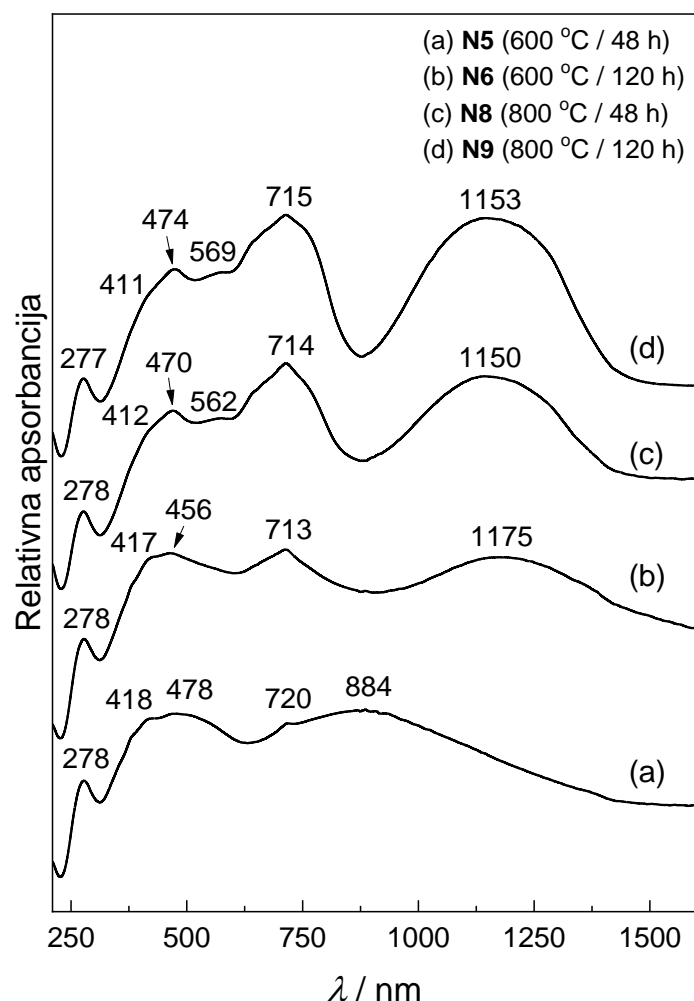
Čestice NiO formirane pri 600 °C tijekom 48 sati (*slika 5.65. e*) na površini niklove podloge pokazuju pločastu morfologiju u nastanku koja ima tendenciju usmjerenog rasta okomito na podlogu, međutim relativno tanak sloj nastalog oksida na površini nije pokazao dostatan signal u rendgenskom difraktogramu (*slika 5.62.*) da bi se to potvrdilo pojavom usmjerene orijentacije. Odgovarajući EDS spektar (*slika 5.65. f*) pokazuje gotovo stehiometrijski odnos između udjela atoma nikla i kisika, karakterističan za NiO, ukazujući na to da je nastali oksidni sloj deblji od ranije spomenute karakteristične analitičke dubine za nikal u EDS spektroskopiji.

Žarenjem niklove podloge pri 800 °C tijekom 48 sati (uzorak N8) nastaju dobro definirani NiO kristali pravilnih ploha i bridova (*slika 5.65. g*), koji tvore kompaktan relativno debeli oksidni sloj. EDS analiza tog oksidnog sloja pokazala je nešto veći udio kisika nego što je potrebno za stehiometrijski NiO. Pritom postoje dva moguća razloga za uočeni suvišak kisika; površinski adherirani kisik na oksidnom sloju, te daljnja oksidacija nikla u Ni<sup>3+</sup> zbog čega bi mogla nastati Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oksidna faza, međutim treba napomenuti da rendgenskom difrakcijom nije uočen nastanak te faze. Uzrok tome može bit suviše tanak sloj Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oksidne faze da bi se mogla uočiti na rendgenskom difraktogramu, odnosno iznimno sitne čestice ili amorfni karakter nastale oksidne faze. Također treba napomenuti da je prema recentnoj literaturi postojanje Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oksidne faze još uvijek vrlo upitno i diskutabilno bez direktne potvrde eksperimentalnim podacima.

UV/Vis/NIR spektri uzoraka oksidnih NiO filmova formiranih na površini niklove podloge pri temperaturama od 600 i 800 °C prikazani su na *slici 5.66*. Porijeklo pojedinih spektralnih vrpca dano je uz određenu diskusiju u prethodnom *odjeljku 5.5*. u analizi rezultata termičkog raspada organskih soli nikla, pri čemu su vrpce identificirane na temelju



spomenutih Tanabe-Sugano dijagrama za  $\text{Ni}^{2+}$  ( $d^8$ ) elektronsku konfiguraciju u oktaedarskoj koordinaciji (*tablica 5.8.*).



**Slika 5.66.** UV/Vis/NIR spektri uzoraka oksidirane niklove podloge pri danim temperaturnim parametrima za predodređenim vremenima.

U UV području svi spektri su pokazali prisutnost intenzivne apsorpcijske vrpce pri 277, odnosno 278 nm, koja se općenito može interpretirati kao prijenos naboja između nikla i kisika, odnosno kao spektralni prijelaz  ${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^1T_{1g}({}^1G)$ . Uočljiva su tri spinski dozvoljena elektronska prijelaza karakteristična za ( $d^8$ ) elektronsku konfiguraciju  $\text{Ni}^{2+}$ , koji pokazuju relativno intenzivne spektralne vrpce, te nekoliko slabijih spinski zabranjenih prijelaza. Međutim, uzorak N5 s oksidnim slojem pripremljenim pri 600 °C tijekom 48 sati pokazao je dominantnu široku spektralnu vrpcu oko 875 nm, koja se ne može pripisati  $\text{Ni}^{2+}$  u oktaedarskom položaju. Ova spektralna vrpca mogla bi se objasniti pojavom  $\text{Ni}^{3+}$  na površini

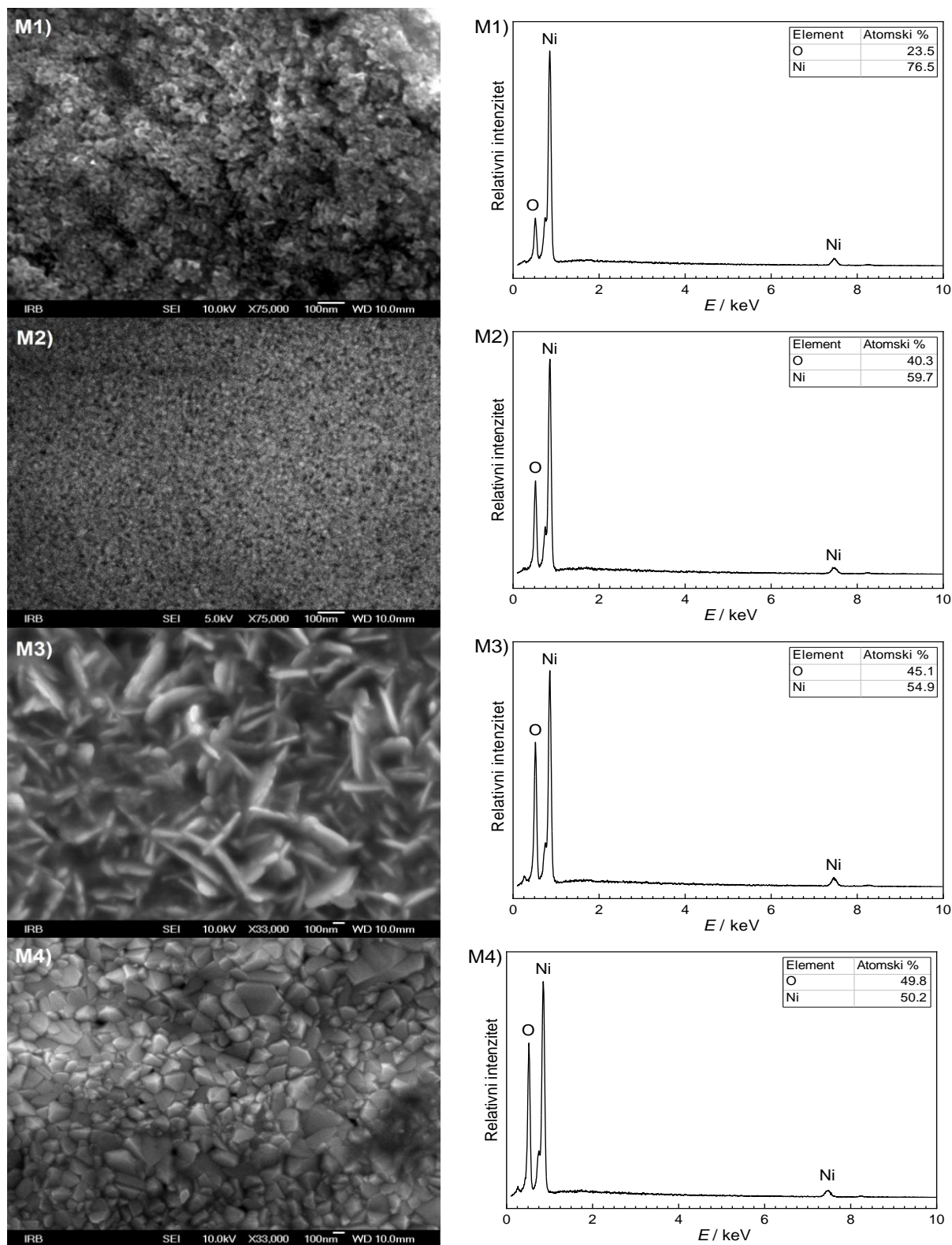
NiO faze [800,1233] ili pojavom dominantnih površinskih deformacija oksidnog sloja pri čemu bi se  $\text{Ni}^{2+}$  mogao naći i u tetraedarskoj koordinaciji zbog narušene strukture [1234], budući da niklov(II) oksid u antiferomagnetnoj fazi kristalizira u  $R\bar{3}m$  romboedarskoj jediničnoj ćeliji, u odnosu na kubičnu  $Fm\bar{3}m$  jediničnu ćeliju paramagnetne faze.

**Tablica 5.8.** Identifikacija uočenih spektroskopskih vrpca u UV/Vis/NIR spektrima NiO (slika 5.66.).

Vrsta prijelaza	Valna duljina / nm	Spektroskopska oznaka prijelaza
Prijenos naboja, nikal – ligand	277 – 278	${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^1T_{1g}({}^1G)$
Oktaedarski, spinski dozvoljen	411 – 418	${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3P)$
Oktaedarski, spinski zabranjen	456 – 478	${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^1T_{2g}({}^1D)$
		${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^1A_{1g}({}^1G)$
Oktaedarski, spinski zabranjen	562 – 569	${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^1E_g({}^1D)$
Oktaedarski, spinski dozvoljen	713 – 720	${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3F)$
	885	
Oktaedarski, spinski dozvoljen	1150 – 1175	${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{2g}({}^3F)$

Usporedbom dobivenih rezultata s recentnom literaturom uočava se pomak položaja apsorpcijskih vrpca za  $\text{Ni}^{2+}$  u odnosu na one zabilježene u fosfatnim staklima [1235–1237]. Razlika u pomaku posljedica je različite kemijske okoline u kojoj se  $\text{Ni}^{2+}$  ioni nalaze što utječe na parametre oktaedarskog  $d^8$  polja, a time i na optička svojstva uzoraka. Međutim, spektralne karakteristike navedene u *tablici 5.8.* u skladu su s rezultatima koje su dobili Mironova i suradnici [1225] za niklov(II) oksid. Optičke karakteristike tankih  $\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  filmova odnosno njihovih spektara vrlo su važne u konstrukciji elektrokromnih uređaja kao što su to pokazali Šurca i suradnici [1238].

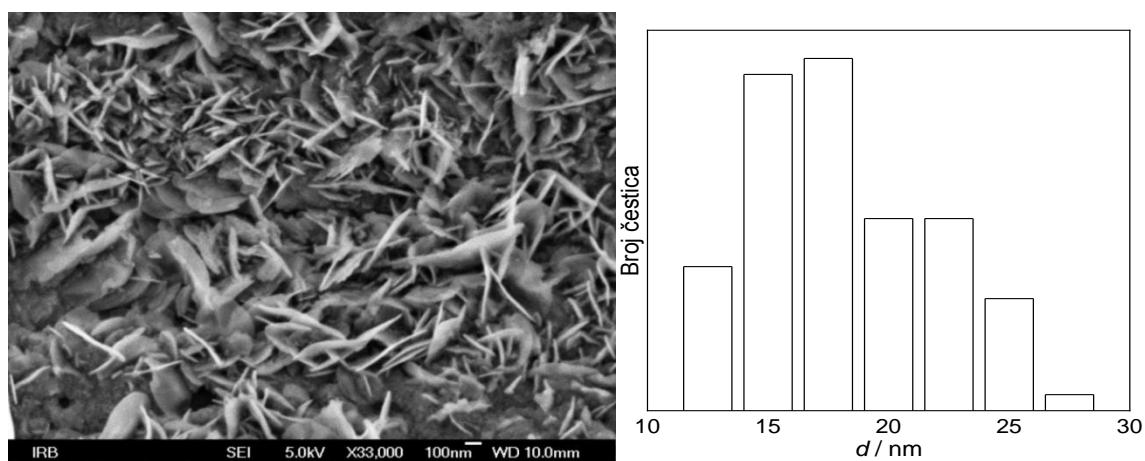
Osim postupka površinske oksidacije nikla, tanki filmovi niklovog oksida sintetizirani su i termičkim raspadom tankog sloja metalo-organskog filma nastalog na površini čistog nikla iz vodene otopine  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , uranjanjem niklove podloge u pripremljenu odgovarajuću otopinu. Postupak sinteze pritom je opisan u *odjeljku 4.9.*, a parametri sinteze dani su u *tablici 4.13.* Rendgenska strukturna analiza, te analiza mikrostruktura pretražnom elektronskom mikroskopijom oksidnih slojeva nastalih termičkim raspadom pri visokim temperaturama pokazale su vrlo slične karakteristike kao i kod tankih filmova nastalih termičkom oksidacijom čistog nikla (*slika 5.67.*).



**Slika 5.67.** FE SEM mikrografije oksidnih filmova nastalih termičkim raspadom tankog sloja  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  na površini niklove podloge uz pripadne EDS spektre.

(Oznake uzoraka odgovaraju tablici 4.13.)

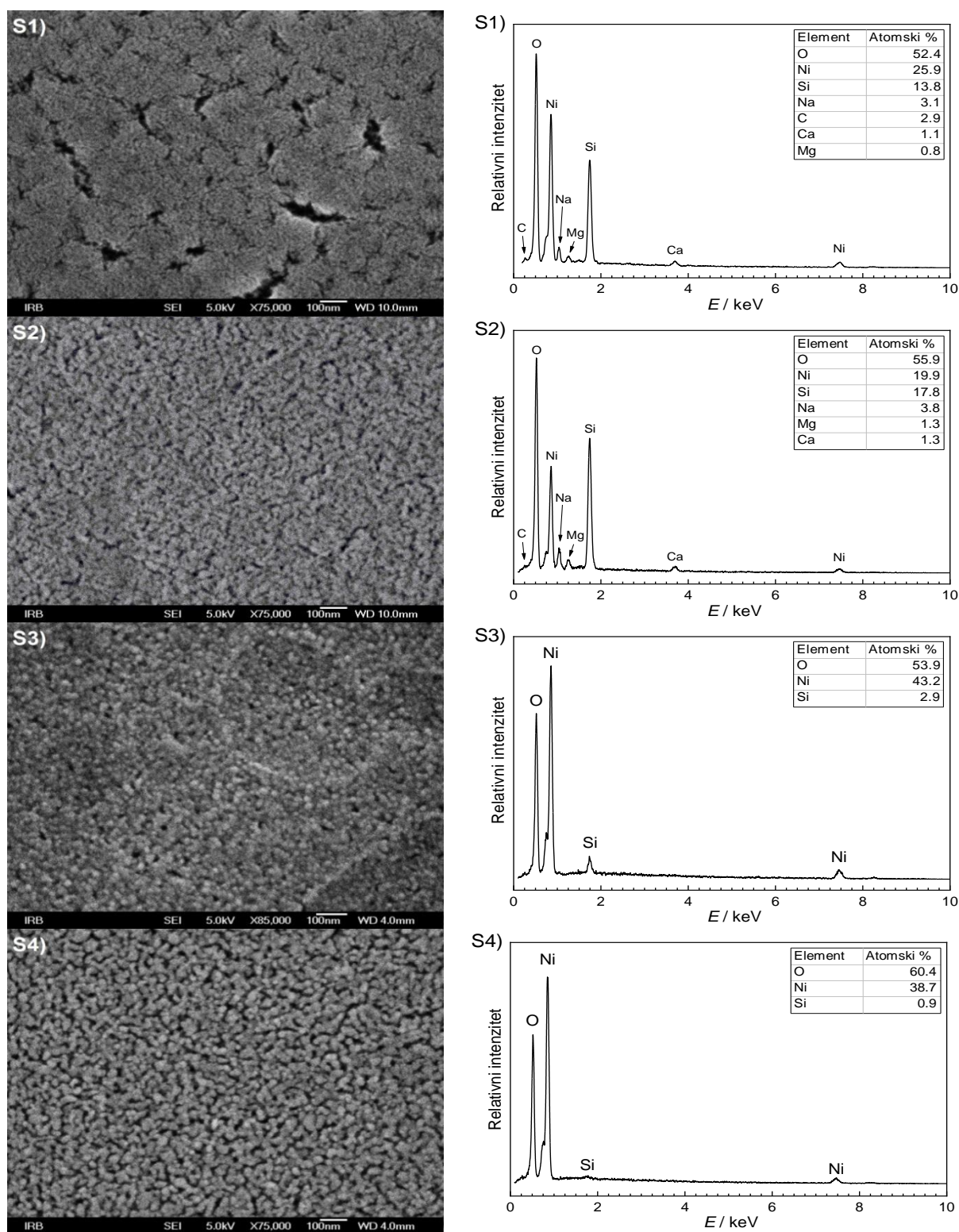
Termičkim raspada tankog filma niklovog(II) acetata na niklovoj podlozi nastaju nanočestice NiO koje služe kao oksidacijski centri, te potiču daljnju oksidaciju niklove podloge kao katalizatori. Pri višim temperaturama žarenja uočava se rast veličine nanočestica NiO pri čemu do izražaja dolazi i do promjene morfologije iz sferičnih čestica najprije u pločaste s mjestimično lokaliziranim usmjerenim rastom (*slika 5.67. M3*) kod uzorka M3, da bi potom pri višoj temperaturi oksidacije došlo do pojave kompaktnog oksidnog sloja jasno vidljivih kristalita kod uzorka M4 (*slika 5.67. M4*), karakterističnog za visokotemperaturne oksidacijske slojeve na površini niklove podloge (*slika 5.65. g*). Lističava struktura (*slika 5.67. M3*) sličnih karakteristika, ali znatno izraženija uočena je i u procesu visokotemperaturne oksidacije  $\alpha$ -Fe [1239]. Popratna mjerenja EDS spektroskopijom (*slika 5.67.*) pritom pokazuju postupni rast udjela kisika s porastom temperature žarenja pri kojoj je pripremljen oksidni sloj termičkim raspadom niklovog(II) acetata na površini podloge, što se može objasniti procesom daljnje oksidacije niklove podloge nakon nastanka tankog oksidnog sloja. Mjerenja EDS spektroskopijom ujedno pokazuju da je film niklovog(II) acetata na površini bio vrlo tanak s obzirom na vidljivi množinski udio kisika u oksidnim filmovima nastalim kod nižih temperatura sinteze, kod kojih je niklova podloga značajno manje podložna oksidaciji.



**Slika 5.68.** FE SEM mikrografija oksidnog filma pri 500 °C/ 4 h uz pripadnu raspodjelu debljina nastalih nanopločica NiO

Za uzorak M2 nastao pri temperaturi od 500 °C tijekom vremena žarenja od 4 h, određena je raspodjela debljine nastalih nanopločica (*slika 5.68.*), pri čemu je utvrđena prosječna vrijednost debljine od 17 nm. Nastanak tankih slojeva niklovog oksida istraživao je također na površini staklene podloge (predmetno mikroskopsko stakalce), pri čemu su uvjeti

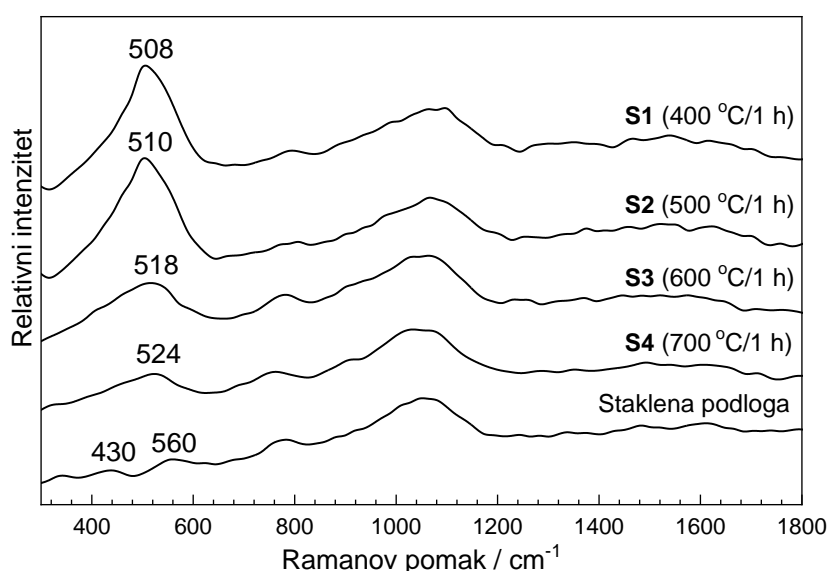
sinteze opisani u *odjeljku 4.9.*, a parametri sinteze dani su u *tablici 4.13.* Na *slici 5.69.* prikazana je struktura nastalih oksidnih filmova, uz popratne EDS spektre.



**Slika 5.69.** FE SEM mikrografije uzorka oksidnih filmova nastalih termičkim raspadom tankog sloja niklovog(II) acetata na površini staklene podloge uz pripadne EDS spektre.  
(Oznake uzorka odgovaraju *tablici 4.13.*)

FE SEM mikrografije uzoraka (*slika 5.69.*) pokazuju nastanak vrlo sitnih pseudosferičnih čestica niklovog(II) oksida, pri čemu njihova veličina raste s porastom temperature žarenja. Iste mikrografije također su pokazale vrlo poroznu strukturu nastalih filmova niklovog(II) oksida, uz pojavu aglomerirajućih nakupina pri višim temperaturama. EDS spektri otkrivaju značajan doprinos silicija, natrija i magnezija koji se mogu pripisati staklenoj podlozi, što je ujedno indicacija da su nastali vrlo tanki filmovi niklovog(II) oksida. Debljina nastalih oksidnih filmova nije ujednačena što se odražava u varijabilnom doprinosu kemijskih elemenata podloge u EDS spektrima.

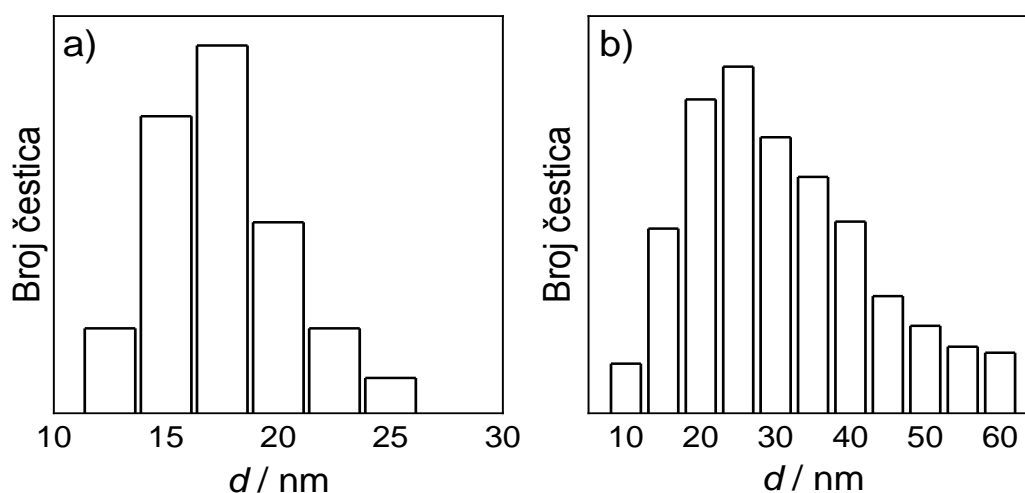
Ramanovi spektri uzoraka NiO tankih filmova formiranih na staklenim podlogama pri 400, 500, 600 i 700 °C prikazani su na *slici 5.70.* Intenzivna Ramanova vrpca smještena pri 508 – 524  $\text{cm}^{-1}$  predstavlja longitudinalni optički vibracijski mod (LO) u kombinaciji s dodatnom komponentom magnonskog pobuđenja pri  $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$  NiO tankog filma i direktan je pokazatelj prisutnosti niklovog(II) oksida u skladu s [1231], a njezin intenzitet pritom može varirati kao posljedica strukturnih defekata te oksidne faze [1221]. Naznačene dvije slabe Ramanove vrpce u istom području kod čiste staklene podloge pri 430 i 560  $\text{cm}^{-1}$  različite su u odnosu na preostale karakteristike Ramanovih spektara NiO filmova, dok se ostatak spektara jako dobro slaže s podlogom. To se može interpretirati kao posljedica vrlo tankih NiO filmova pri čemu intenzivniji doprinos podloge u Ramanovim spektrima zasjenjuje karakteristične spektralne vrpce NiO faze slabijeg intenziteta.



**Slika 5.70.** Ramanovi spektri uzoraka NiO oksidnih filmova na staklenoj podlozi dobiveni termičkim raspadom tankog filma niklovog(II) acetata pri navedenim uvjetima žarenja

U ovom eksperimentu, pomak položaja Ramanove vrpce smještene u rasponu od 508 do 524  $\text{cm}^{-1}$  može se povezati s veličinom NiO nanočestica, budući da je vidljiva korelacija između položaja vrpce i temperature žarenja uzorka. Poznata je korelacija između veličine čestica i magnetskih svojstava materijala čime se ovaj efekt može pojasniti. Kod viših temperatura žarenja kod kojih je uočeno taljenje staklene podloge, moguća je pojava difuzije elemenata staklene podloge, primjerice natrija, u tanke NiO filmove.

Na *slici 5.71.* prikazane su raspodjele veličine čestica uzoraka S1 i S5 tankih NiO filmova na staklenoj podlozi dobivenih žarenjem tankog filma niklovog (II) acetata tetrahidrata pri 400 °C i 800 °C koje su određene analizom SEM mikrografija. Uočljiv je značajan rast veličine čestica s temperaturom žarenja, s maksimum raspodjele oko ~16 nm za uzorak S1 nastao žarenjem pri 400 °C (uzorak S1), dok NiO film formiran pri 800 °C (uzorak S5) ima maksimum pri ~27 nm. Raspodjele veličina čestica u oba slučaju pokazuju vrlo uzak karakter. Makroskopska struktura prema FE SEM mikrografijama (*slika 5.72.*) tankih NiO filmova dobivenih žarenjem prekursora pri 600 °C (uzorak S3) i 700 °C (uzorak S4) pokazuje pukotine u filmu koje nastaju kod navedenih i viših temperatura žarenja kao posljedica fizičkih/mehaničkih karakteristika samog filma, poroznosti i rasta NiO čestica, ali prvenstveno značajne razlike u koeficijentima toplinskog rastezanja tankog filma u odnosu na podlogu [1240].



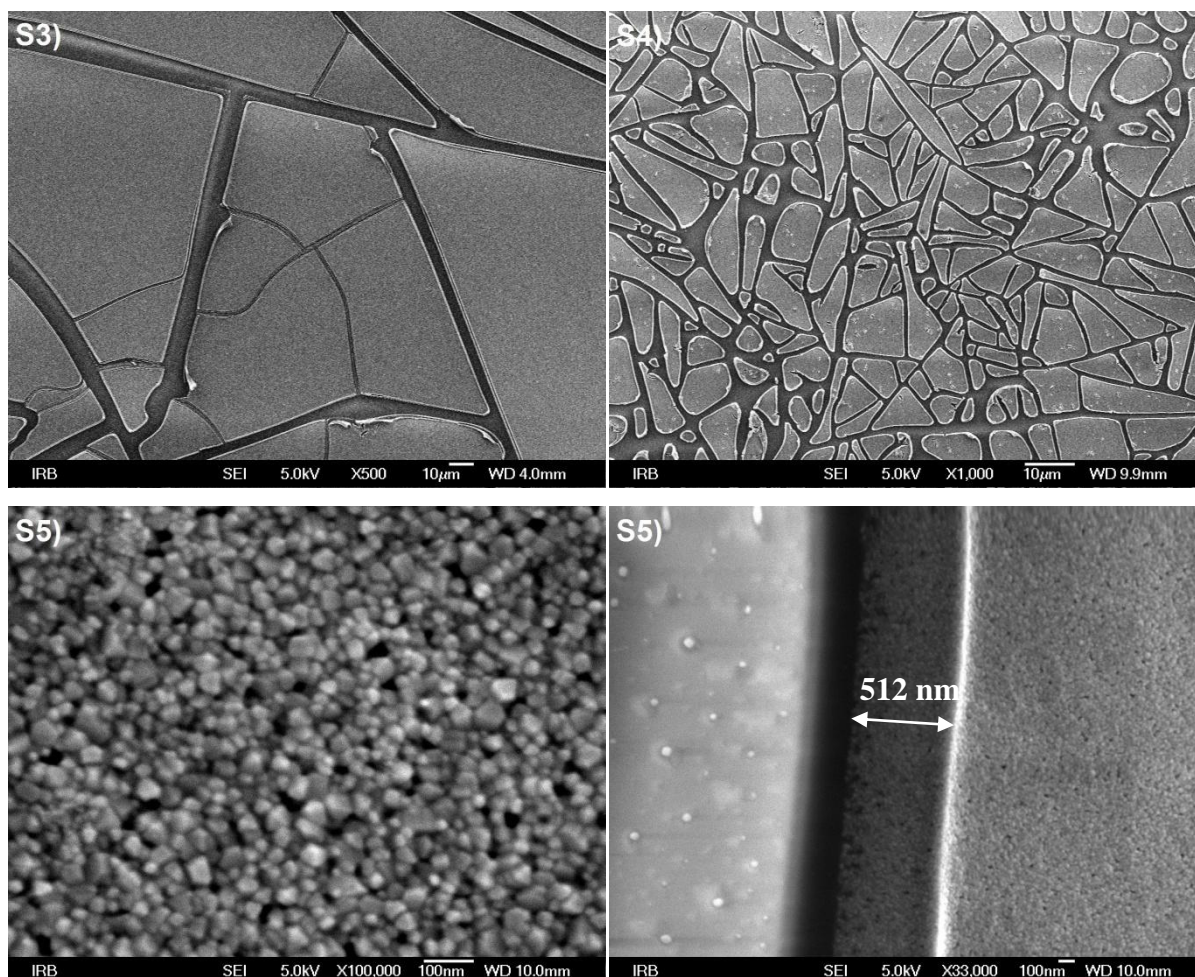
**Slika 5.71.** Raspodjela veličina čestica NiO dobivenih iz SEM mikrografija za uzorke nastale pri a) 400 °C / 1 h i b) 800 °C / 1 h

Kod NiO filma nastalog pri 800 °C (uzorak S5) uočljiv je nastanak specifičnih kristalnih ploha koje gube svoje sferično obilježje i polako formiraju geometrijske strukture



kristala, pri čemu je uočljiva i veća poroznost samog filma (*slika 5.72.*). Debljina tog istog filma na temelju SEM mjerenja procijenjena je na ~500 nm.

U procesu termičkog raspada prekursora soli  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  pri nižim temperaturama žarenja na zraku dolazi do stvaranja elementarnog nikla i NiO, kako su to eksperimentom utvrdili Kremenović i suradnici [1210] i kako je to utvrđeno u prethodnom odjeljku. Zbog toga je pri formiranju tankih filmova na površini staklene podloge moguće da dio nikla u snimljenim EDS spektrima pripada i nastalim česticama elementarnog nikla. Međutim, kako se radi o vrlo tankim oksidnim slojevima s vrlo sitnim česticama, pretpostavka jest da dolazi do brze oksidacije nastalog elementarnog nikla u NiO.



**Slika 5.72.** SEM mikrografije uzoraka S3 i S4 koje prikazuju pucanje filma, te mikrostruktura i debljina S5 filma na poprečnom presjeku delaminiranog djela filma



Budući da nema izvora dodatnog elementarnog nikla kao u slučaju podloge od čistog nikla, vrijeme žarenja za formiranje NiO tankih filmova na staklenim podlogama je ograničeno na 1 sat. Zbog relativno tanke debljine nastalih filmova i uočljivog pucanja filmova, te taljenja stakla pri višim temperaturama, rendgenska difrakcijska mjerenja nisu mogla biti izvedena na ovom setu uzoraka. Iz tog razloga, prema rezultatima EDS mjerenja i spektralnih vrpca niskog intenziteta u Ramanovim spektrima, nemoguće je jednoznačno zaključiti da je nastali oksidni sloj isključivo NiO faza, te je moguća pojava malog udjela drugih niklovih faza nastalih difuzijom atoma podloge u nastali površinski film kod viših temperatura žarenja, odnosno Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> faze kod nižih temperatura žarenja. Dalavi i suradnici [794] su pripremajući tanke filmove NiO sol gel metodom iz niklovog(II) acetata tetrahidrata na ITO podlozi, te žarenjem pri nižim temperaturama, ali iznad temperature termičke razgradnje prekursora dobili vrlo jednoličnu mikrostrukturu filmova kakva je zapažena i u ovim eksperimentima. Također su istraživali utjecaj odabranih organskih površinski aktivnih tvari na rast i mikrostrukturu NiO filmova. U izvedenim eksperimentima i dobivenim rezultatima pokazalo se da mikrostruktura NiO filmova dobivenih žarenjem prekursora između 400 i 800 °C jako ovisi o prirodi podloge (Ni-ploča ili staklo) kao i o uvjetima sinteze filmova.

### 5.7. Sinteza niklovih oksida metodom elektroispredanja

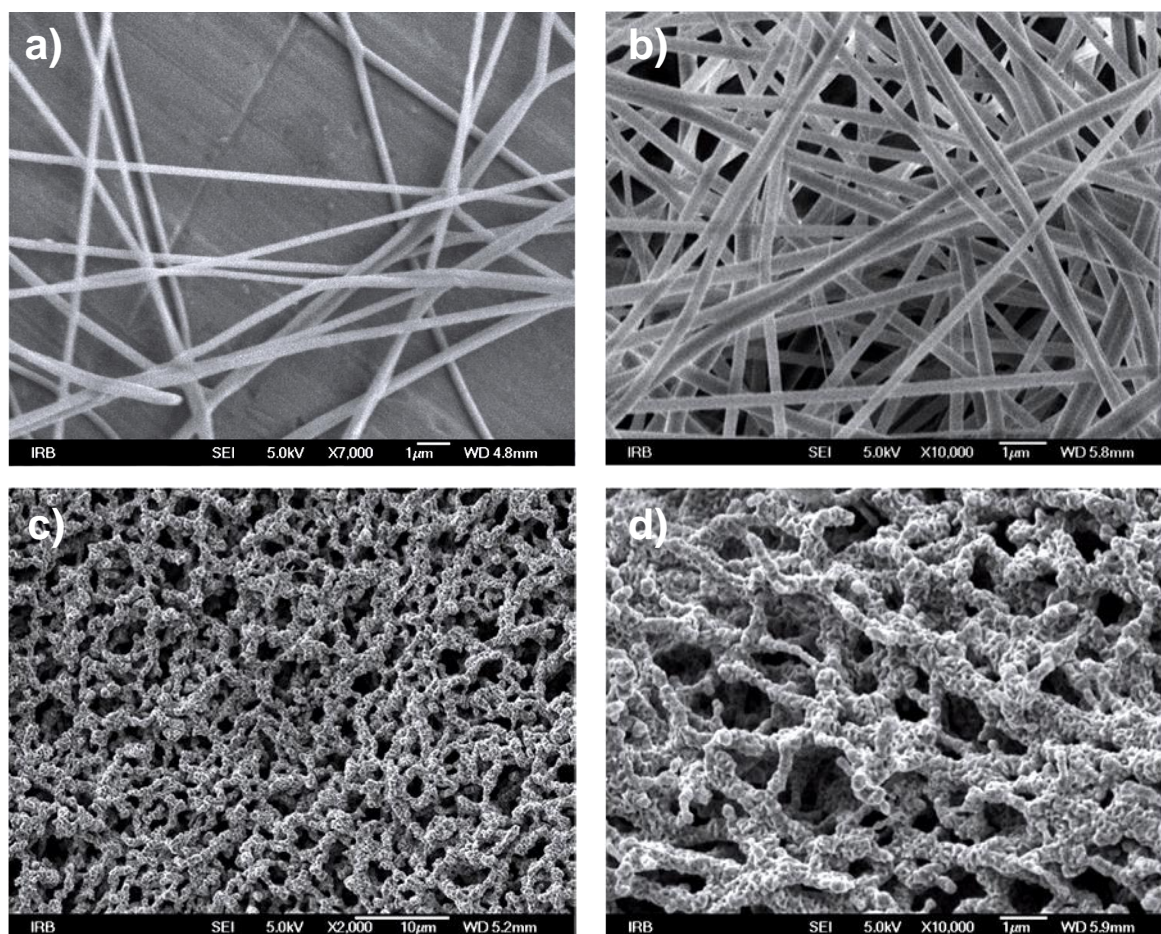
Zbog vrlo zanimljivih kemijskih, električnih, elektrokromnih, termoelektričnih, magnetskih i optičkih svojstava NiO oksida, sve više se istražuju alternativne metode njegove pripreme u odgovarajućem morfološkom obliku, pogodne za industrijsku proizvodnju. Treba napomenuti da NiO pokazuje električna svojstva u obliku p-tipa poluvodiča s relativno velikom energijskim procijepom, ali i širokim rasponom mogućih vrijednosti od ~ 2,1 – 3,9 eV, zbog čega se u većini slučajeva ponaša i kao tipičan Mottov izolator. Vrijednost energijskog procijepa značajno ovisi o metodi sinteze i nastaloj mikrostrukturi, te strukturnim defektima u samom materijalu koji mogu namjerno biti izazvani ili dopiranjem.

U sintezi čestica niklovog(II) oksida primjenjuju se različite taložne metode (hidrotermička, solvotermička ili mikroemulzijska). Kao što je prikazano u *odjeljku 5.6.* tanke filmove niklovog(II) oksida moguće je proizvesti i jednostavnom oksidacijom elementarnog nikla, izlaganjem povišenoj temperaturi u atmosferskim uvjetima [1241]. Također, kad su u pitanju praškasti oblici niklovog(II) oksida, vrlo jednostavna i česta metoda sinteze je termička razgradnja organskih soli koje sadrže nikal(II) [764,765,1242], ili za dobivanje Ni/NiO kompozita [766,767,1210] kao što je prikazano u *odjeljku 5.5.* Metoda elektroispredanja [1243] jedinstvena je za pripremu različitih čistih i kompozitnih materijalu u obliku dugačkih vlakana, pri čemu promjer tih vlakana može varirati u rasponu od nano- do mikrometarskih dimenzija. Sinteza niklovih oksida i kompozita metodom elektroispredanja već je bila predmet istraživanja ranije [759–761,1244], međutim utvrđivanje optimalnih uvjeta sinteze ciljane vlaknaste strukture, s obzirom na brojne parametre ove metode, još uvijek zahtijeva pomni eksperimentalni pristup i daljnje istraživanje. Fazni sastav anorganskih vlakana kao krajnjeg produkta određen je vrstom organskog polimera, otapala, te vrstom anorganske ili metalo-organske soli koja će se koristiti u postupku pripreme viskozne otopine za elektroispredanje vlakana ciljanih fizičkih i kemijskih karakteristika, pritom uzimajući u obzir specifične zahtjeve na samu metodu sinteze (*odjeljak 2.6.4*). Anorganska vlakna ili metalo-oksidni kompoziti potom se dobivaju žarenjem nastalog vlaknastog materijala.

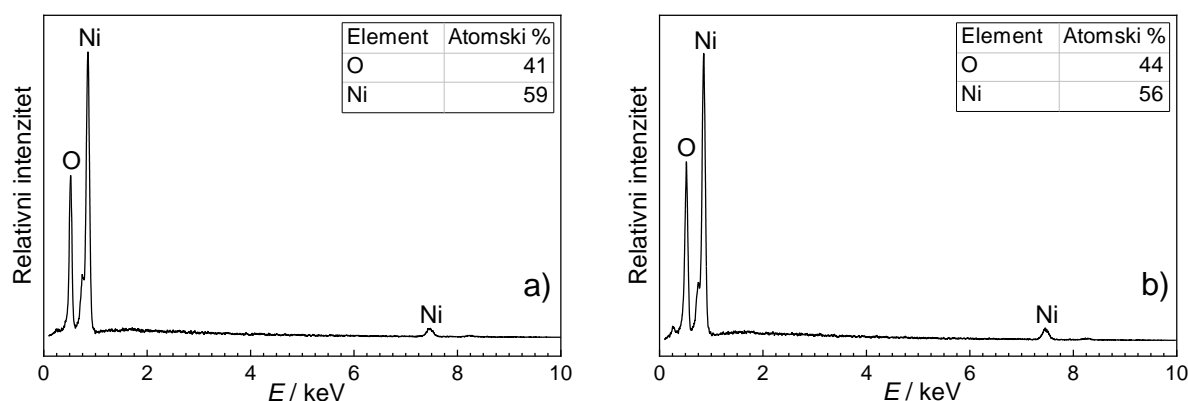
Utjecaj eksperimentalnih uvjeta elektroispredanja na mikrostrukturu kompozitnih vlakana, te mikrostrukturu nastale NiO oksidne faze nakon žarenja bio je predmet istraživanja prikazanih rezultata u nastavku. Parametri koji su se pritom varirali kao nezavisne varijable bili su: koncentracija  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  u viskoznoj otopini, vrijeme elektroispredanja, tlak

istiskivanja otopine, te temperatura i vrijeme žarenja dobivenih elektroispredenih vlakana, a koji su se pokazali ključnima za nastalu morfologiju NiO. Postupak pripreme viskoznih otopina te eksperimentalni opis procesa i uvjeti elektroispredanja dani su u *odjeljku 4.10*. Uvjeti pri kojima je izvedeno žarenje uzoraka dani su u *tablici 4.14*.

FE SEM mikrografije kompozitnih vlakana uzorka N1 dobivena elektroispredanjem tijekom vremena od 10 minuta, odnosno 8 sati, prikazana su na *slici 5.73. a) i b)*. Nakon kratkog vremena elektroispredanja, nastao je tanki film sastavljen od elektroispredenih vlakana na aluminijskoj foliji kao podlozi, dok se deblji film sastavljen od vlakana proizvedenih nakon dužeg vremena elektroispredanja vrlo lako odvajao od aluminijske podloge. Utvrđena je debljina kompozitnih vlakana u rasponu od 100 do 200 nm. Žarenjem dobivenih vlakana pri 400 °C tijekom jednog sata, u oba slučaja nastala je porozna mikrostruktura međusobno povezanih lanaca čestica (*slika 5.73. c) i d)*).

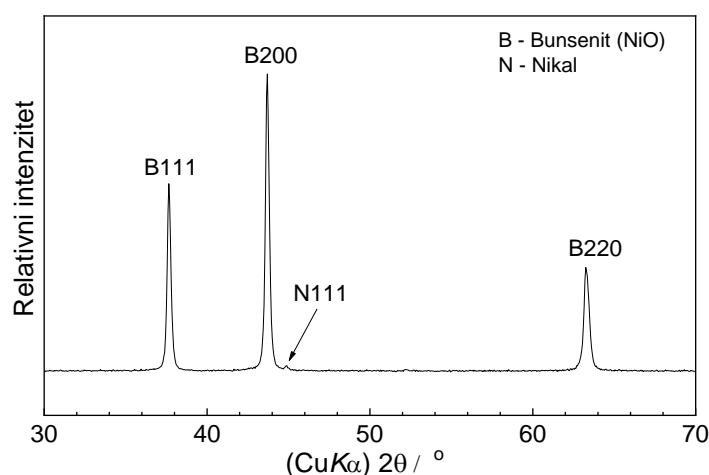


**Slika 5.73.** SEM mikrografije uzorka N1; a) nakon 10 minuta elektroispredanja i b) nakon 8 sati elektroispredanja, c) i d) mikrografije žarenih uzoraka pod a) i b) pri 400 °C / 1 h



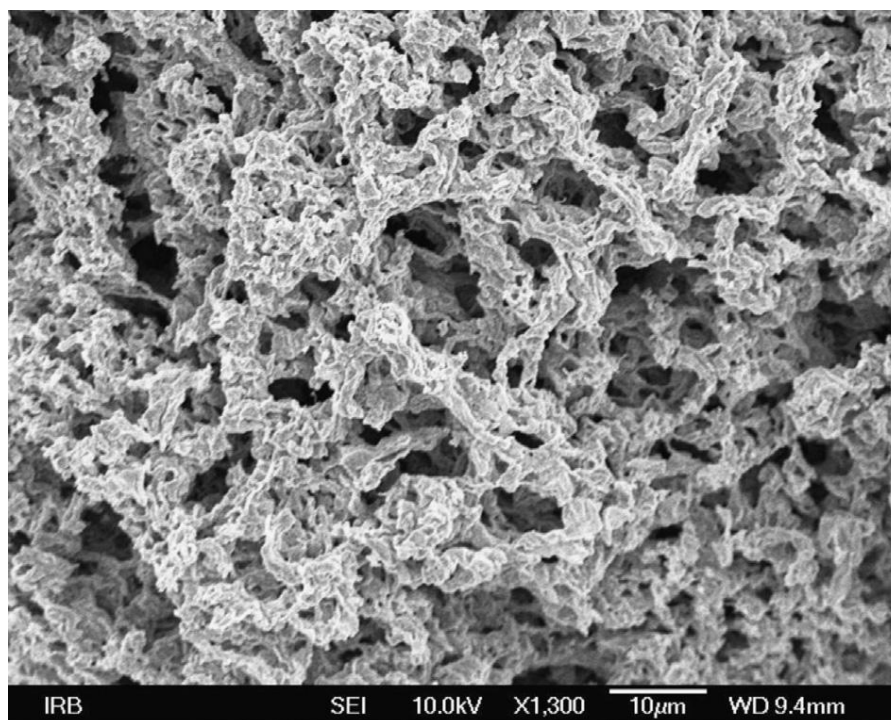
**Slika 5.74.** EDS spektri uzoraka N1 a) nakon 10 minuta elektroispredanja i b) nakon 8 sati elektroispredanja, oba žareni pri 400 °C / 1 h

EDS spektri žarenih uzoraka na *slikama 5.73. c) i d)* dani su na *slici 5.74. a) i b)* uz istaknute množinske udjele kemijskih elemenata određenih iz tih spektara. U oba slučaja uočljiv je suvišak nikla, pa sastav ne odgovara stehiometrijskom omjeru NiO oksidne faze, već se radi o Ni-NiO kompozitu, uz prisustvo elementarnog nikla. Nestehiometrijski omjer množinskih udjela nikla i kisika, uočen je također u termičkim raspadima organskih soli nikla [1241,1242], pri čemu je zaključeno da tijekom raspada vladaju reduksijski uvjeti koji pogoduju nastanku elementarnog nikla, što objašnjava dobivene rezultate. Ovakvi rezultati ujedno pokazuju da jedan sat žarenja pri 400 °C nije dovoljno vremena za nastanak čiste oksidne faze nikla. Analiza žarenog uzorka N1 (400 °C / 1 sat), nastalog nakon 8 sati elektroispredanja, metodom rendgenske difrakcije (*slika 5.75.*), osim dominantne kristalne faze NiO, pokazala je i prisutnost tragova kristalne faze elementarnog nikla, temeljem pojave difrakcijske linije nikla (111) iako vrlo niskog intenziteta.



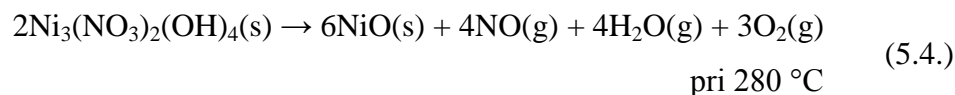
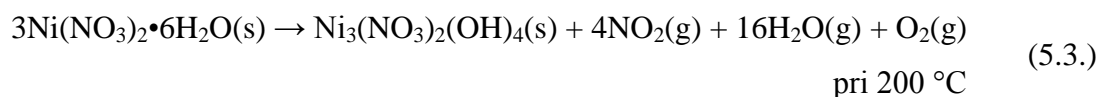
**Slika 5.75.** Rendgenski difraktogram žarenog uzorka N1 (400 °C / 1 h) dobivenog tijekom 8 sati elektroispredanja

NiO oksidna faza identificirana je pritom prema ICDD kartici br. 44-1159, s romboedarskom jediničnom ćelijom prostorne grupe  $R\bar{3}m$ . Na temelju ovih nalaza može se sa sigurnošću zaključiti da pojava čestica elementarnog nikla tvori Ni/NiO kompozit pri uvjetima žarenja od 400 °C tijekom jednog sata. Žarenjem uzorka N1 (10 minuta elektroispredanja) na podlozi od aluminijske folije, pri temperaturi od 600 °C tijekom vremena od 1 sat, uočljivo je sinteriranje porozne mikrostrukture (*slika 5.76.*).

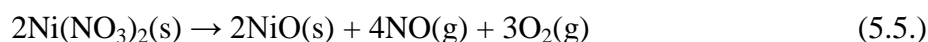


**Slika 5.76.** SEM mikrografija žarenog uzorka N1 (600 °C / 1 h) dobivenog tijekom 8 sati elektroispredanja

Mehanizam nastanka Ni/NiO kompozita, žarenjem elektroispredenih vlakana nije jednostavan, i nije sasvim jednoznačan te zahtjeva daljnje istraživanje. Elektroispredena vlakna pritom predstavljaju složen kemijski sustav koji uključuje nosivi polimer kao i metalo-organski prekursor, te ostatke otapala. Stoga žarenje samih vlakana uključuje, osim termičkog raspada samog polimera i termički raspad niklovog(II) nitrata heksahidrata [731,1245–1247], kao prekursora u ovom slučaju. Termičkim raspadom tog koordinacijskog kompleksa pri atmosferskim uvjetima nastaje  $Ni_3(NO_3)_2(OH)_4$  [731,1247] međufaza koja daljnjim raspadom pri višim temperaturama rezultira nastankom niklovog(II) oksida, ili Ni/NiO kompozita. Proces raspada može se okvirno opisati u dva koraka (5.3. i 5.4.).



Brockner ujedno na temelju diferencijalne termičke analize s termogravimetrijom sugerira da bi se taj raspad trebao odvijati u šest vezanih reakcija. Brzi termički raspad bezvodnog  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  koji rezultira nastankom  $\text{NiO}$  odvija se u temperaturnom području između 350 i 500 °C i može se okvirno opisati kemijskom reakcijom (5.5.).

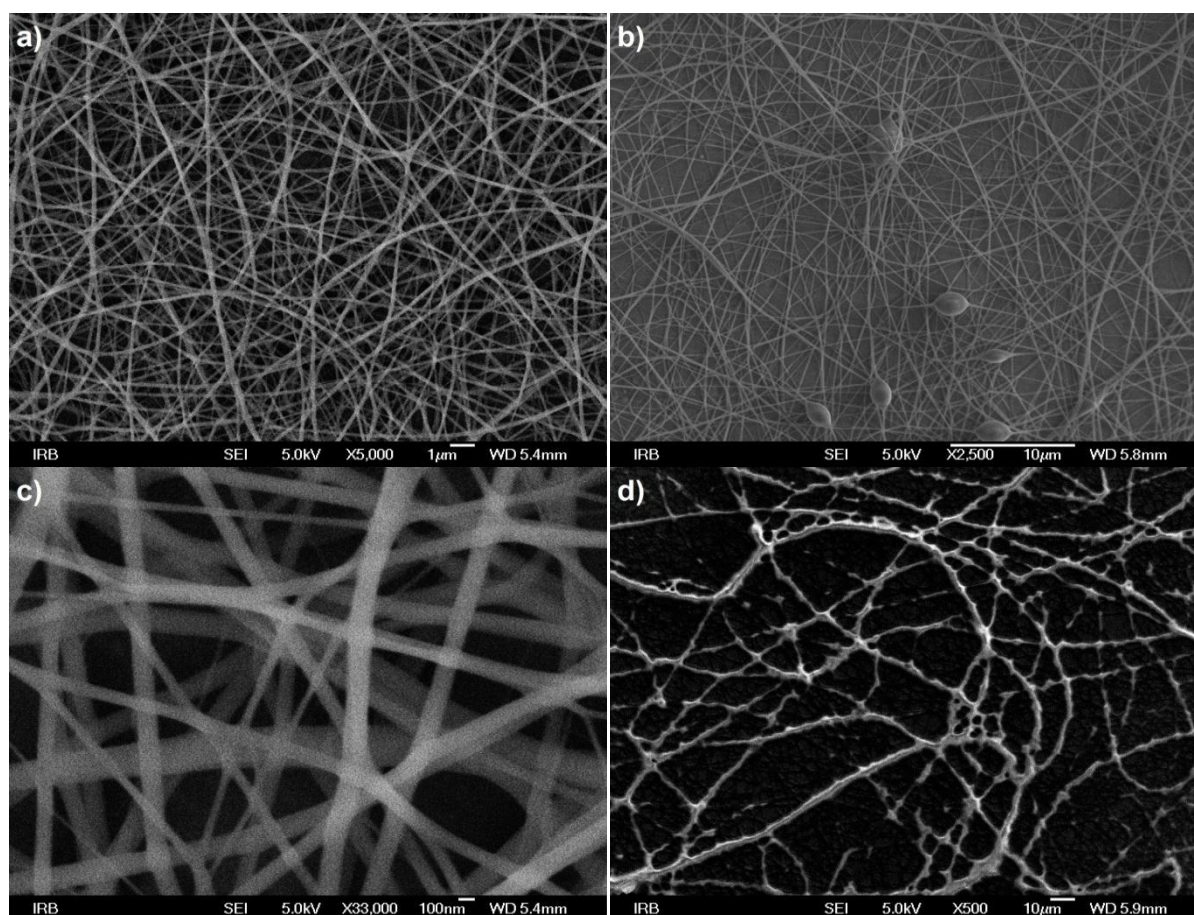


Međutim, Małecki i Małecka [1248] su pokazali da je proces termičkog raspada nitrata heksahidrata prijelaznih metala prve serije puno složeniji. Ovisno o uvjetima termičkog raspada, raspad nitrarnog liganda ( $\text{NO}_3^-$ ) u paralelnom procesu može rezultirati nastankom  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ , te  $\text{N}_2\text{O}_2$  dimera, osobito uz prisutnost ugljikovih skupina koje pri oksidaciji rezultiraju nastankom  $\text{CO}$  koji u procesu raspada daljnjom oksidacijom favorizira nastanak  $\text{N}_2\text{O}$  i  $\text{N}_2\text{O}_2$ . Ovaj paralelni proces utječe na dostupnost kisika i oksidacijsko/redukcijske uvjete u kojima se nalazi metalni centar koordinacijskog kompleksa (nikal). U slučaju termičkog raspada dobivenih elektroispredenih kompozitnih vlakana može se pretpostaviti da prisutnost PVP-a u vlaknima značajno utječe na proces raspada niklovog(II) nitrata heksahidrata, odnosno pojave elementarnog nikla kao posljedica kompetitivne reakcije raspada PVP-a koji djeluje kao organsko redukcijsko sredstvo. S duljim vremenom žarenja i višom temperaturom, nastali elementarni nikal ipak oksidira u  $\text{NiO}$  nakon raspada liganda i organske komponente (PVPa).

Za sintezu vlakana  $\text{NiO}$  elektroispredanjem, Aravindan i suradnici [1244] upotrijebili su viskoznu otopinu koja je sadržavala DMF (*N, N*-dimetilformamid), PVAc (polivinil acetat), octenu kiselinu i niklov(II) acetat tetrahidrat u odgovarajućim množinskim udjelima. Elektroispredanje je izvedeno u strogo kontroliranim atmosferskim uvjetima, uz vlažnost zraka od 35%. Kompozitna vlakna dobivena elektroispredanjem potom su žarena pri 800 °C / 1 h, kako bi se dobila čista monofazna  $\text{NiO}$  nanovlakna debljine ~100 nm. Nastala



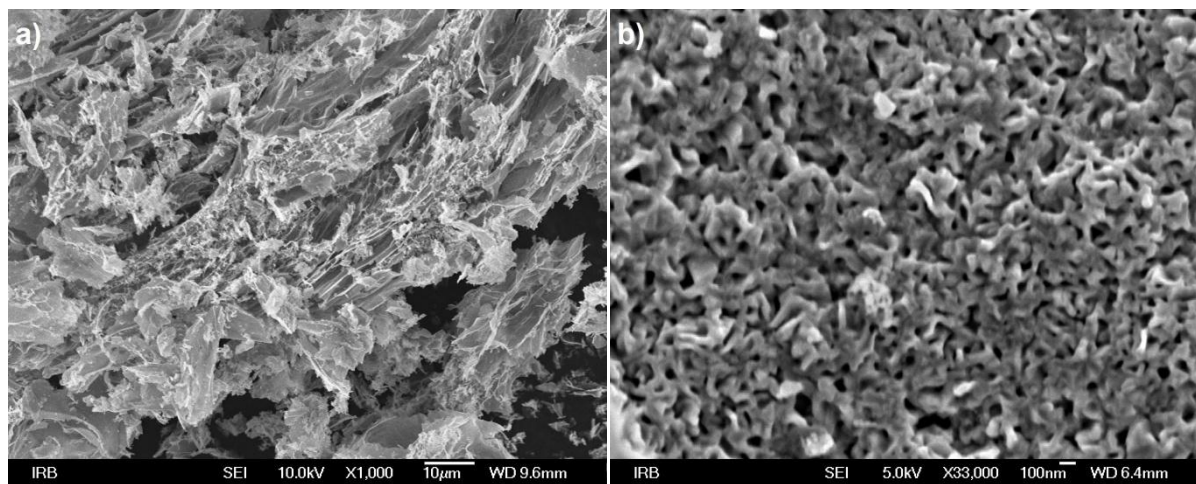
kompozitna vlakna pritom su usporedive debljine s vlaknima dobivenim u okviru eksperimenata sinteze vlakana N1 uzorka u ovom slučaju. Električna svojstva dobivenih nanovlakna pokazala su visoku učinkovitost u litij-ionskim baterijama kao anodni materijal. Kong i suradnici [1249] su za sintezu vlaknaste strukture NiO anode u litij-ionskoj bateriji metodom elektroispredanja upotrijebili vodenu otopinu niklovog(II) acetata tetrahidrata, etanola i octene kiseline uz dodatak PVP-a. Dobivena kompozitna vlakna, žarena u temperaturnom rasponu od 400 do 800 °C, su pokazala zanimljiva električna svojstva. Vlakna dobivena žarenjem pri nižoj temperaturi, koja su sadržavala velik udio elementarnog nikla, pokazala su izvanredna svojstva u ciklusima pražnjenja i punjenja baterija, dok su vlakna čistog NiO dobivena žarenjem pri višoj temperaturi pokazala bolja kapacitivna svojstva litij ionskih baterija.



**Slika 5.77.** SEM mikrografije elektroispredanih vlakana N2 uzorka (vrijeme elektroispredanja 8 sati)

Promjena koncentracije niklovog(II) nitrata heksahidrata u pripremi polazne viskozne otopine, te uvjeta elektroispredanja, kako je prikazano u eksperimentalnom dijelu (*odjeljak*

4.10.) značajno je utjecalo na morfologiju, odnosno mikrostrukturu kompozitnih vlakana. Mikrografije elektroispredenih vlakana uzorka N2 (*slika 5.77.*) pokazale su prisutnost čvorova i međusobnih veza vlakana nastalih u toku depozicije na podlogu (aluminijsku foliju). Pojava čvorova (perla) u procesu elektroispredanja (*slika 5.77. b*) može biti posljedica lokalnih nehomogenosti u pripremljenoj otopini, niske viskoznosti, visoke površinske napetosti, odnosno preniske gustoće naboja transferiranog u procesu [991]. Spajanje odnosno sljepljivanje vlakana najčešće je posljedica prespore i preslabe evaporacije otapala u procesu elektroispredanja. Međusobno spajanje vlakana u površinski film te pojava čvorova (perli) indikacija su procesa elektroispredanja koji se odvijao u području graničnih uvjeta stabilnosti. Žarenjem dobivenih vlakana na temperaturi od 400 °C tijekom jednog sata nastala je lamelarna mikrostruktura (*slika 5.78. a*) vrlo različita u odnosu na mikrostrukturu dobivenu kod uzorka N1 pri istim uvjetima žarenja. Pojedinačna vlakna više nisu vidljiva, već tvore površinski film, a pri većem povećanju (*slika 5.78. b*) uočava se porozna isprepletena struktura u kojoj pojedinačne čestice oksida nisu vidljive. Analiza rendgenskom difrakcijom na istom uzorku je pokazala prisutnost elementarnog nikla s množinskim udjelom do 10%, značajno više nego kod N1 uzorka, dok je ostatak bila NiO oksidna faza (*slika 5.82. a*).

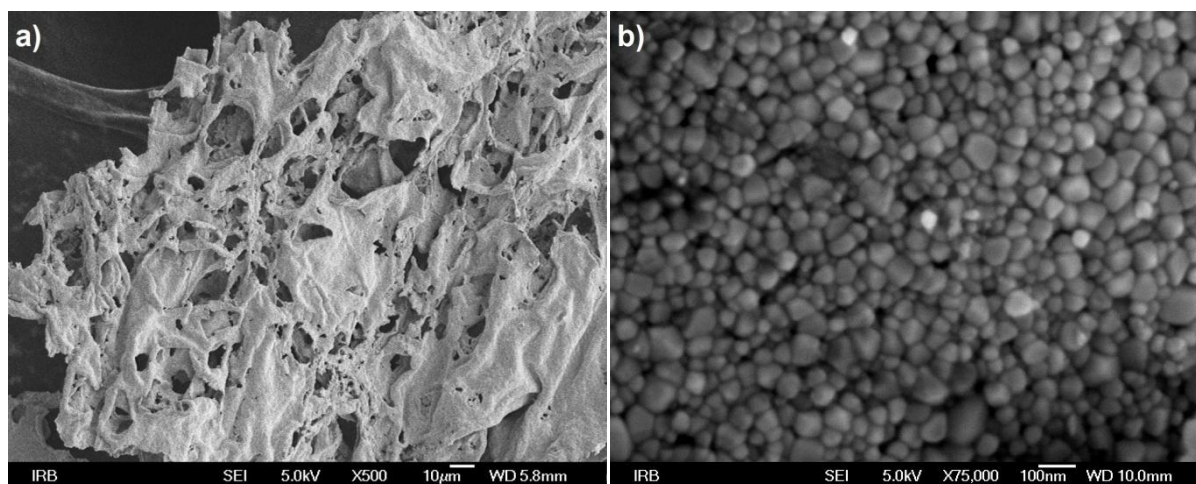


**Slika 5.78.** SEM mikrografije uzorka N2 nakon žarenja na 400 °C / 1 h

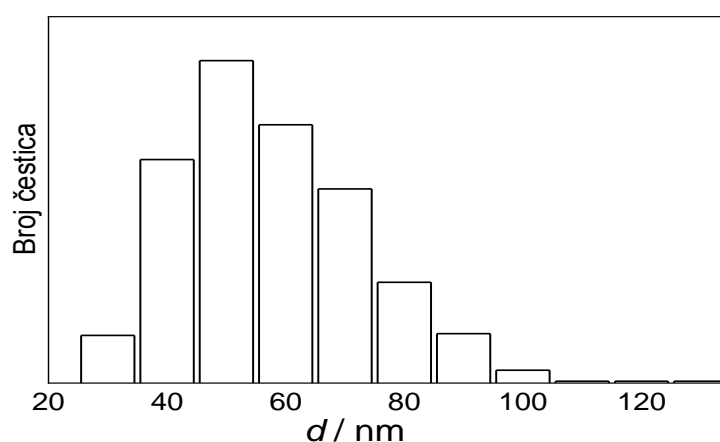
Žarenje uzorka N2 pri 500 °C tijekom dva sata pokazuje postupnu promjenu u lamelarnoj mikrostrukturi oksidacijskih produkata (*slika 5.79.*), pri čemu SEM mikrografije pri većim povećanjima otkrivaju pseudosferične čestice NiO faze relativno široke raspodjele veličine čestica nanometarskih dimenzija. Raspodjela veličine ovih čestica dana je na *slici 5.80.* pri čemu je maksimum uočljiv između 50 i 60 nm. Kod većih pseudosferičnih čestica



uočljivo je formiranje vanjskih kristalnih ploha. Analizom rezultata rendgenske difrakcije može se zamijetiti da je jedina prisutna kristalna faza niklov(II) oksid, uz potpuni izostanak elementarnog nikla (*slika 5.82. b*), u odnosu na uzorak žaren pri 400 °C (*slika 5.82. a*), kao posljedica potpune oksidacije. Pritom su difrakcijske linije neznatno užeg profila.



**Slika 5.79.** SEM mikrofografije uzorka N2 nakon žarenja na 500 °C / 2 h

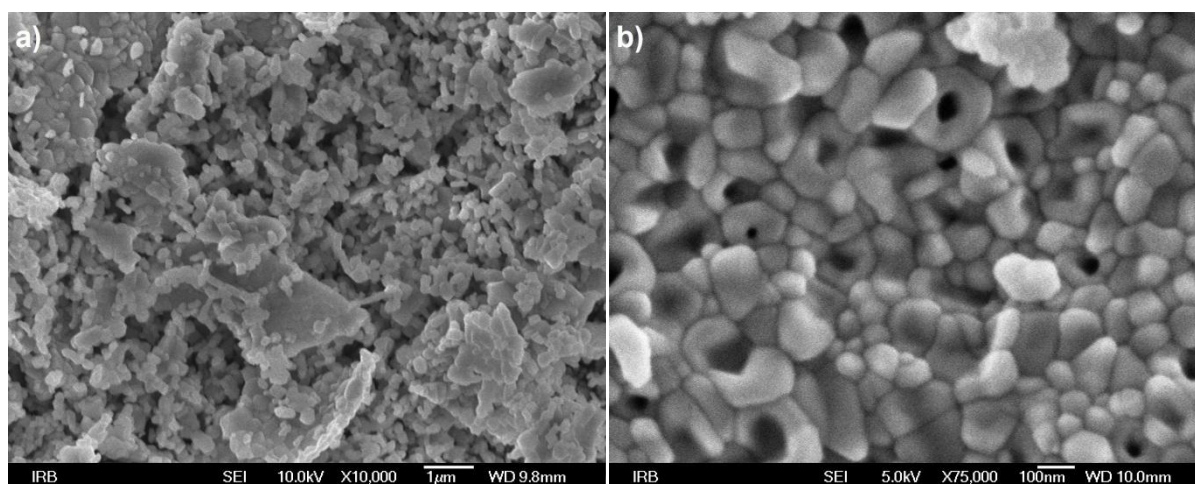


**Slika 5.80.** Raspodjela veličine čestica uzorka N2 dobivenog žarenjem pri 500 °C / 2 h uz 8 sati elektroispredanja

U vrlo sličnom eksperimentu koristeći iste polazne kemikalije za stvaranje viskozne otopine uz dodatak octene kiseline u postupku sinteze kompozitnih vlakana elektroispredanjem, Oh i suradnici [1250] su žarenjem elektroispredenih vlakana pri 600 °C dobili NiO vlakna očuvane vlaknaste strukture. Međutim, dodatkom kampena u viskoznu otopinu, te žarenjem kompozitnih vlakana pri 350 °C, nastala su vrlo jednolika

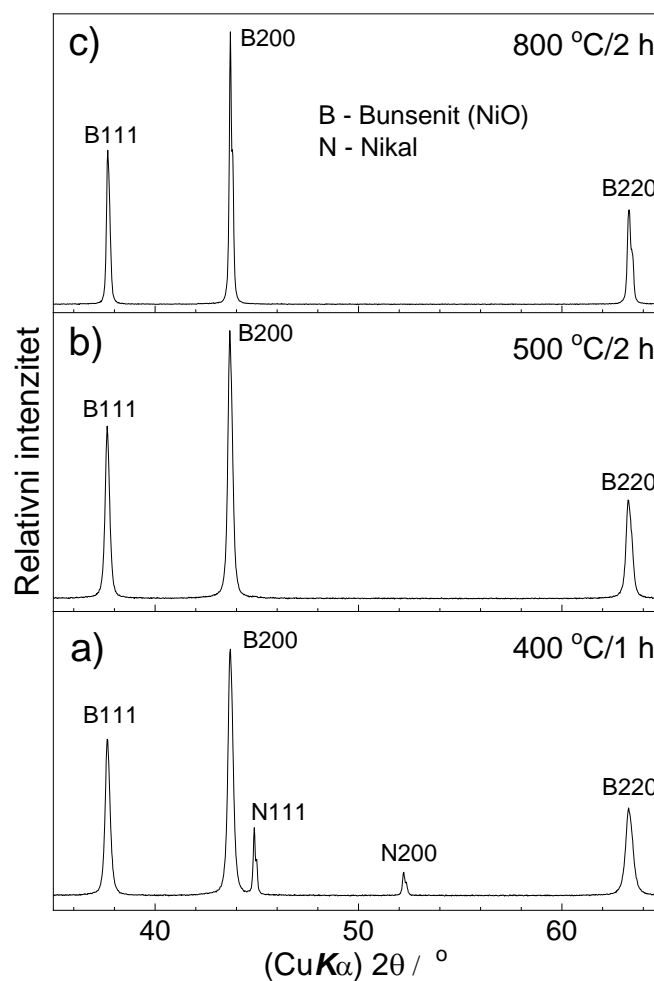
šuplja NiO nanovlakna, debljine 200 nm. Rezultati su potvrđeni SEM i TEM mjerenjima, te rendgenskom difrakcijom. Efekt je pripisan pojavi radijalnog gradijenta viskoznosti tankog mlaza otopine tijekom elektroispredanja, pri čemu je došlo do odvajanja kampena koncentriranjem u unutrašnjosti mlaza, dok se ostatak viskozne otopine koji sadrži niklove spojeve koncentrirao na površini, formirajući šuplja vlakna u procesu žarenja.

Povišenjem temperature žarenja uzorka N2 na 800 °C tijekom vremena od 2 sata porozna lamelarna mikrostruktura se raspala, pri čemu je uočen nastanak dobro definiranih većih NiO čestica (*slika 5.81. a*)), ali je zamijećena i pojava sinterirane strukture jasno vidljivih NiO kristalnih čestica (*slika 5.81. b*)). Metodom rendgenske difrakcije potvrđeno je da se radi o niklovom(II) oksidu, te nisu uočene druge kristalne faze (*slika 5.82. c*)).



**Slika 5.81.** SEM mikrofografije uzorka N2 nakon žarenja pri 800 °C / 2 h

Postupak elektroispredanja se osim za pripremu monofaznih elektroispredanih vlakana, može iskoristiti i za sintezu heterogenih vlakana s više kristalnih faza. Lotus i suradnici [1251] su koristeći niklov i cinkov acetat uz dodatak PVP-a pripremili NiO/ZnO isprepletana oksidna vlakna i nanostrukture za potencijalnu primjenu kao p-n spojeve u poluvodičkoj industriji, pri čemu je NiO faza identificirana kao p-tip, a ZnO kao n-tip poluvodiča. NiO/ZnO heterostrukture i kompozitna oksidna vlakna također su istraživana kao mogući fotokatalizatori u procesu razgradnje organskih komponenti otpadnih voda [1252]. Membrane napravljene od kompozitnih NiO/ZnO vlakana žarenih na 600 °C pritom su ispitivane kao katalizatori razgradnje na primjeru metilenskog modrila, pri čemu je utvrđena visoka učinkovitost samog procesa. Elektrolitička razgradnja oksidacijom etilen glikola koristeći elektroispredena vlakna NiO također je bila predmet istraživanja [1253].



**Slika 5.82.** Rendgenski difraktogrami za N2 uzorke dobivene žarenjem:

a) 400 °C / 1 h, b) 500 °C / 2 h i c) 800 °C / 2 h

Iz snimljenih rendgenskih difraktograma (*slika 5.75. i 5.82.*) određena je veličina nastalih NiO kristala kod debljih slojeva uzoraka kompozitnih vlakana (8 h elektroispredanja) nakon žarenja. Pritom je korišten Scherrerov izraz za određivanje veličine kristala (3.5.) temeljem proširenja karakterističnih difrakcijskih linija, te su dobivene sljedeće veličine kristala za bunsenit (NiO): 43 nm za uzorak N1, žaren 1 sat pri 400 °C, 36 nm za uzorak N2, žaren 1 sat pri 400 °C, 43 nm za uzorak N2, žaren 2 sata pri 500 °C, te 80 nm za uzorak N2, žaren 2 sata pri 800 °C.

Kristalna NiO faza nije nužno jedina faza koja se pojavljuje kao produkt žarenja elektroispredanih vlakana čija osnova su niklove soli, što ovisi i o uvjetima pri kojima se oksidna vlakna žare. Ercolano i suradnici [1254] su istražujući cijeli niz organskih i anorganskih sustava za sintezu kompozitnih vlakana utvrdili da osim uvjeta kemijskog

sustava, također i uvjeti žarenja određuju konačni kemijski sastav i strukturu elektroispredenih vlakana. Žarenje vlakana u atmosferskim uvjetima gotovo uvijek je završavalo nastankom čistih NiO ili kompozitnih vlakana Ni/NiO ovisno o temperaturi, dok su žarenjem u atmosferi vodika i dušika nastali redukcijski uvjeti pogodni za stvaranje mikrostruktura od nikla. Žarenjem vlakana u atmosferi plinovitog amonijaka nastao je niklov nitrid ( $\text{Ni}_3\text{N}$ ).

Za dobivanje poboljšanih električnih ili drugih svojstava moguće je uvođenje dodatnih komponenata u viskoznu otopinu za pripremu kompozitnih elektroispredenih vlakana. Ghelich i suradnici [1255,1256] su tako pripremili cerijem i gadolinijem dopirana kompozitna NiO vlakna značajno poboljšane električne vodljivosti za potencijalnu primjenu kao elektrodni materijal u gorivom članku s čvrstim oksidima kao elektrolitom (SOFC, eng. *Solid Oxide Fuel Cell*). Aussawasathien i Sancaktar [1257] su električnu vodljivost NiO vlakana promijenili i redukcijom u atmosferi vodika, pri čemu je ostala očuvana izvorna makroskopska struktura vlakana, a dobivena su vlakna od elementarnog nikla. Dodatno je vodljivost promijenjena površinskom modifikacijom vlakana s presvlakom od tankog sloja srebra.

Na snimljenim FT-IR spektrima  $\text{N}_2$  žarenih uzoraka uočena je široka spektralna vrpca u dalekom infracrvenom području između  $422$  i  $436\text{ cm}^{-1}$ , karakteristična za NiO fazu. Musić i suradnici [1211] uočili su intenzivnu infracrvenu spektralnu vrpcu sličnih karakteristika u području oko  $466\text{ cm}^{-1}$  za NiO fazu dobivenu zagrijavanjem  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  do temperature  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ . Ova infracrvena vrpca u osnovi odgovara transverzalnom optičkom modu kristalne rešetke NiO i kod vrlo sitnih čestica pokazuje pomak prema većim valnim brojevima [1106]. Time je FT-IR spektroskopijom potvrđena NiO faza žarenjem dobivenih  $\text{N}_2$  uzoraka.

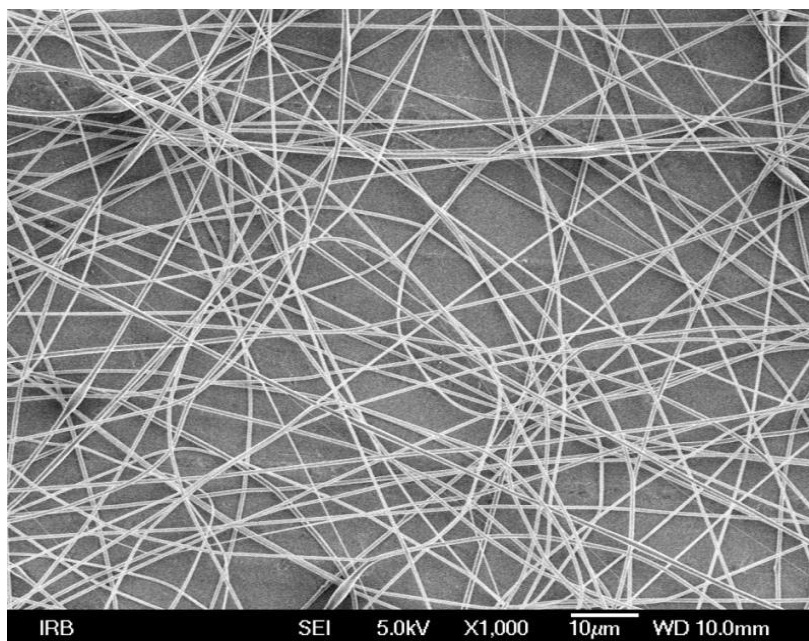
## 5.8. Sinteza nanostrukturnih vlakana cinkovog oksida elektroispredanjem

Čestice cinkovog(II) oksida (ZnO) imaju vrlo široko područje uporabe zbog svojih specifičnih svojstava, te nalaze primjenu u području od kozmetike kao jedan od ključnih faktora zaštite od pretjeranog izlaganja štetnom UV zračenju Sunca, do tehnološke primjene u poluvodičkoj industriji LED uređaja, tranzistora i senzora, te drugih elektroničkih komponenti. Musić i suradnici sustavno su istražili utjecaj različitih eksperimentalnih uvjeta na sintezu i svojstva nastalih ZnO prahova [899,900,903,905,1258–1261]. Konstrukcijom uređaja za elektroispredanje, kao logičan nastavak spomenutih rezultata istraživana je utjecaj eksperimentalnih uvjeta na stvaranje ZnO vlakana primjenom metode elektroispredanja u visokom elektrostatskom polju. Sama metoda elektroispredanja, kao što je već opisano u literaturnom pregledu *odjeljka 2.6.4*, sastoji se od izvlačenja vrlo tankih niti iz viskozne otopine, suspenzije ili taline, istiskivanjem kroz vrlo tanku mlaznicu (iglu) pod utjecajem visokog elektrostatskog električnog polja. Nastala čvrsta kompozitna vlakna potom je potrebno podvrgnuti žarenju kako bi se uklonio organski dio i nastao čisti anorganski oksidni skelet.

Karakteristike ZnO vlakana dobivenih elektroispredanjem ovise o različitim čimbenicima, poput početne cinkove soli, vrste polimera ili otapala, njihovim omjerima u pripremi viskozne otopine, kao i fizičkim parametrima u postupku sinteze. U izvedenim eksperimentima opisanima u *odjeljku 4.11*. proučavan je utjecaj nekih od navedenih faktora na sintezu ZnO vlakana metodom elektroispredanja. Analiza dobivenih rezultata iznesena je u nastavku.

*Slika 5.83.* prikazuje morfologiju čistih vlakna bez dodatka cinkove soli dobivenih elektroispredanjem viskozne otopine PVP-a u otapalu  $C_2H_5OH / H_2O$ . Optimizacija parametara dok se ne dobiju jednolika vlakna ključni je prvi korak u sintezi ZnO/PVP kompozitnih vlakana, budući da organska komponenta predstavlja ključni strukturni faktor u definiranju morfologije vlakana. Dodatkom cinkovog(II) acetata u osnovnu viskoznu otopinu PVP-a otopljenog u  $C_2H_5OH / H_2O$  otapalu, elektroispredanjem su dobivena vlakna duljine nekoliko stotina  $\mu m$  (*slika 5.84. a*). Izmjerena debljina dobivenih kompozitnih vlakana (*slika 5.84. b*) nalazila se u području između 220 i 340 nm. Žarenjem tih vlakana na temperaturi od 400 °C ili 500 °C u trajanju od sat vremena, nastali anorganski skelet sastojao se od ujednačenih nanočestica ZnO (*slika 5.84. c i d*). Analiza sastava žarenih vlakana koja

čine anorganski skelet, EDS spektroskopijom na odabranom području pokazala je omjer množinskog udjela cinka i kisika vrlo blizu vrijednosti stehiometrijskog odnosa u cinkovom(II) oksidu (*slika 5.85. a) i b)*). Kao podloga za depoziciju elektroispredjenih vlakana pritom je korištena aluminijska folija.

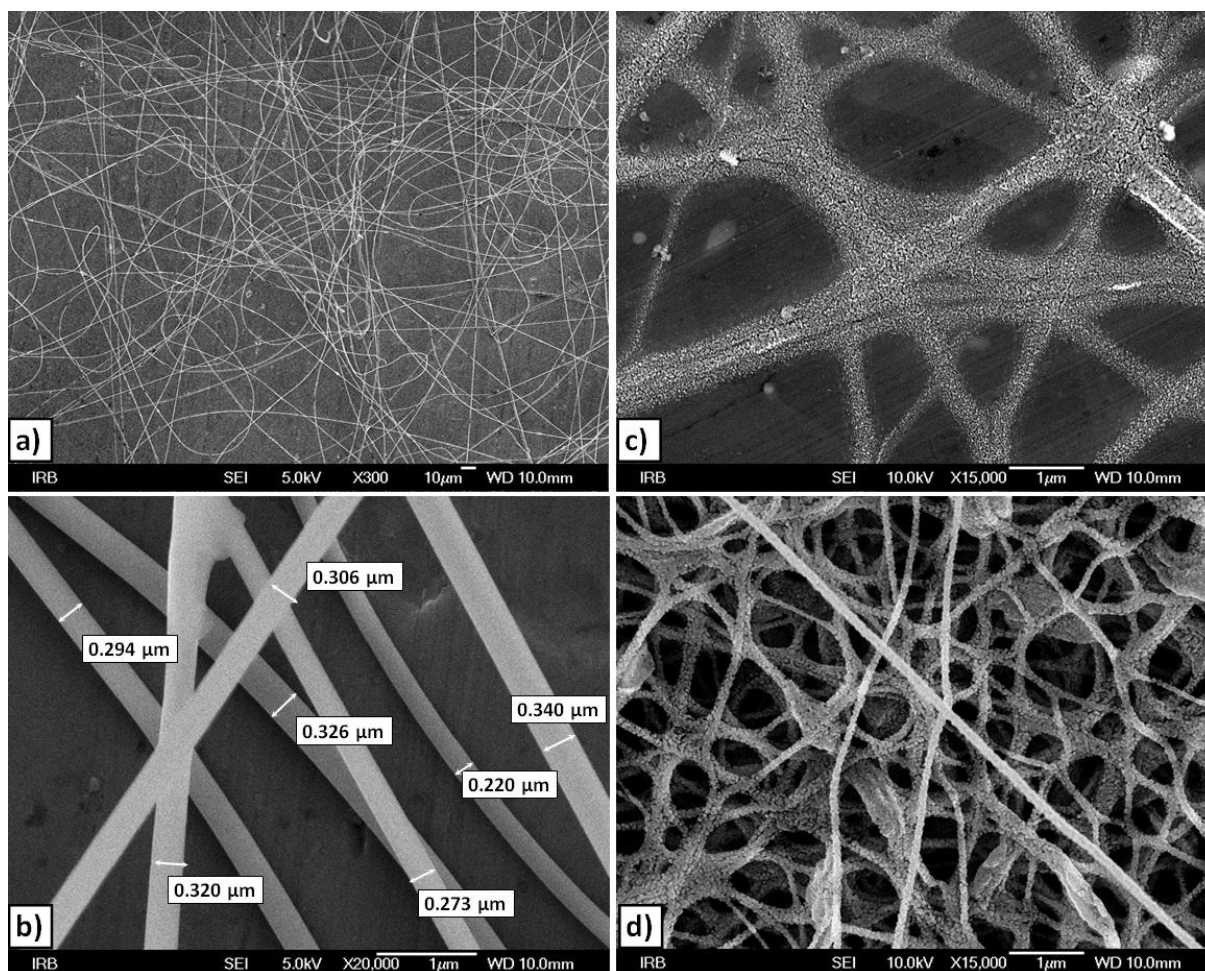


**Slika 5.83.** FE SEM mikrografija elektroispredjenih čistih PVP vlakana iz viskozne otopine PVP-a u  $C_2H_5OH/H_2O$  otapalu.

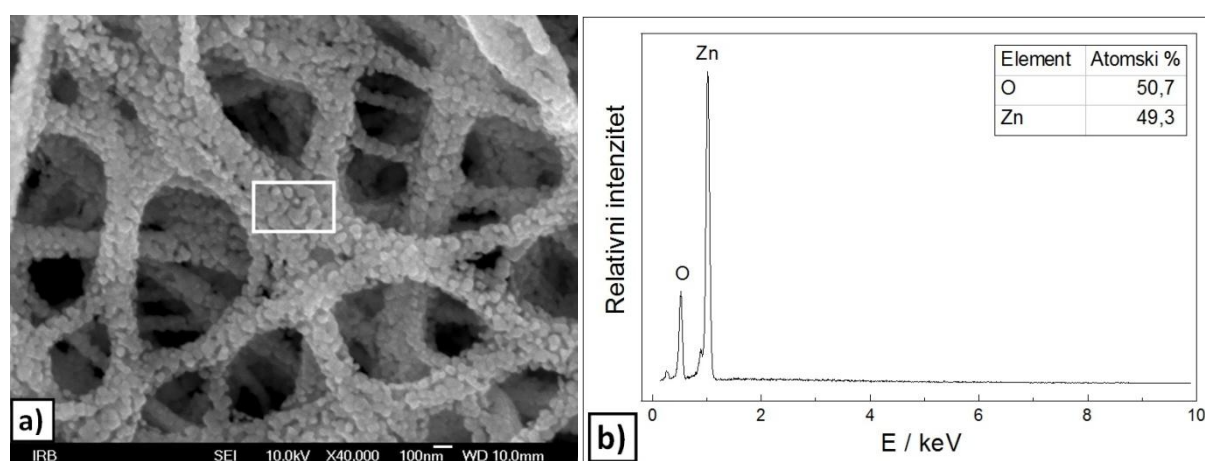
Za kratko vrijeme elektroispredanja (30 min), nastala vlakna formirala su vrlo tanki film na površini podloge, koji se nije mogao odvojiti, dok je za dulje vrijeme elektroispredanja (~ 25 sati) nastao debeli sloj koji se kao opna vrlo lako odvajao od podloge. Žarenjem debljeg sloja pri  $600\text{ }^\circ\text{C}$  tijekom vremena od 6 h nisu dobivena ZnO vlakna, već nakupine nanočestica cinkovog(II) oksida.

Morfologija čestica dobivenih žarenjem elektroispredjenog filma na  $600\text{ }^\circ\text{C}$  tijekom vremena od 6 sati, prikazana je na *slici 5.86.* uz pripadni EDS spektar. Za razliku od rezultata EDS analize žarenja tanjeg sloja vlakana pri  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , EDS analiza debljeg sloja vlakana žarenog pri  $600\text{ }^\circ\text{C}$  tijekom 6 sati pokazala je prisutnost ugljika, pri čemu morfologija vlakana nije uočljiva. Prisutnost ugljika može biti posljedica nepotpunog raspada organskog dijela kompozitnih vlakana, ili nastanak nove faze koja sadrži ugljik. Međutim, izmjereni množinski udjeli kisika i cinka vrlo dobro odgovaraju stehiometrijskom omjeru cinkovog(II) oksida, pa je moguće da se pritom radi o spektralnom doprinosu podloge na kojoj je uzorak snimljen.

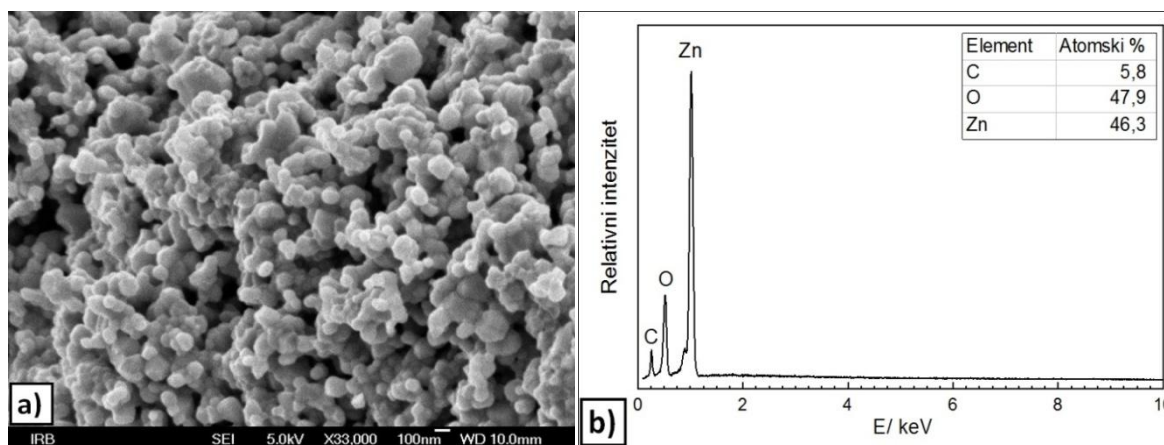




**Slika 5.84.** FE SEM mikrografije elektroispredjenih vlakana a) i b) sirova elektroispredjena vlakna uzorka S2, c) uzorak S2 žaren na 400 °C / 1 h, d) uzorak S2 žaren na 500 °C / 1 h



**Slika 5.85.** a) FE SEM mikrografija tankog sloja žarenih vlakana pri 500 °C b) EDS spektar obilježenog dijela na mikrografiji koji pokazuje gotovo stehiometrijski odnos cinka i kisika



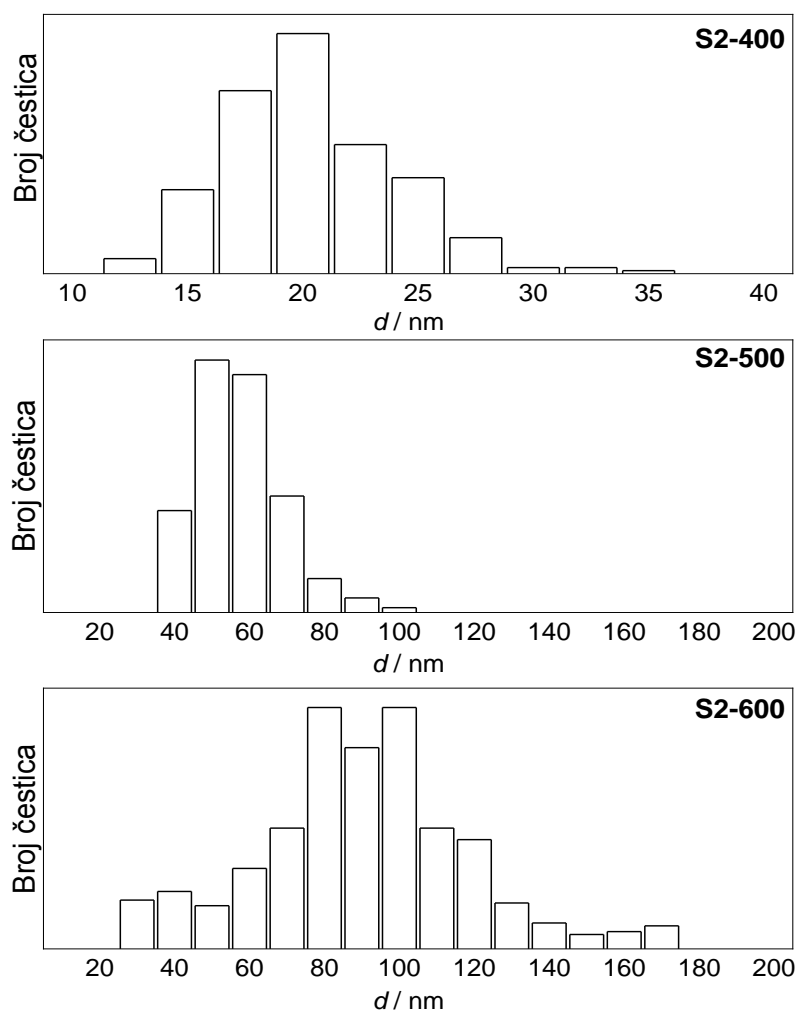
**Slika 5.86.** a) FE SEM mikrografija žarenog debljeg sloja vlakana pri 600 °C / 6h  
b) EDS spektar vidljivog područja uz uočljivi doprinos ugljika

*Slika 5.87.* prikazuje raspodjele izmjerenih veličina ZnO nanočestica dobivenih žarenjem uzorka S2 pri 400, 500 i 600 °C temeljem snimljenih FE SEM mikrografija. Srednje vrijednosti veličine nanočestica cinkovog(II) oksida pritom su iznosile 21 nm za uzorak S2 žaren pri 400 °C, 57 nm za uzorak S2 žaren pri 500 °C, te 90 nm za uzorak S2 žaren pri 600 °C. Iz dobivenih raspodjela jasno je vidljiv postupni rast prosječne veličine nanočestica s porastom temperature žarenja. Pritom je kod niže temperature žarenja (400 °C) dobivena gotovo monodisperzna vrlo uska raspodjela veličine nastalih čestica, dok je povišenjem temperature žarenja zamjećea progresivna disperzija mjerenih rezultata veličine nanočestica.

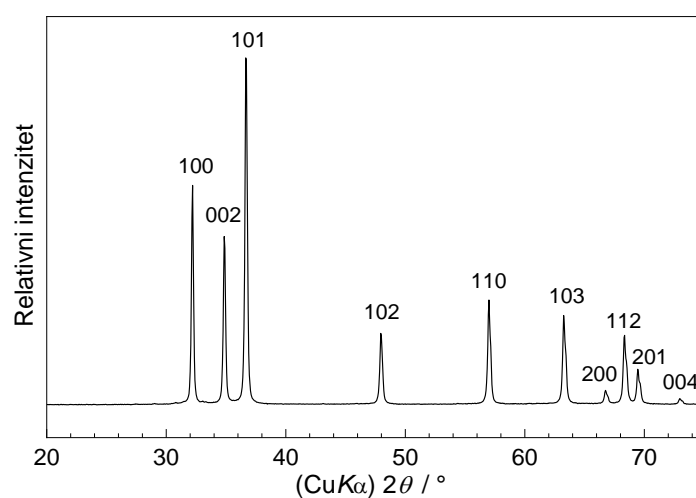
Pri 600 °C uočljiv je efekt sinteriranja nanočestica. Debljina elektroispredenog filma, koja ovisi o vremenu elektroispredanja, ima značajan utjecaj na formiranje čistih anorganskih vlakana cinkovog(II) oksida dobivena nakon žarenja, kao posljedica brzine isplinjavanja otapala i formiranja vlakna u samoj fazi elektroispredanja. Ako se isplinjavanje otapala odvija presporo u odnosu na depoziciju vlakana na podlogu, struktura vlakana zbog zaostalog otapala na podlozi može biti narušena, što je i uočeno.

Rendgenski difraktogram debljeg sloja uzorka žarenog pri 600 °C (uzorak S2-600) prikazan je na *slici 5.88*. Sve difrakcijske linije koje su indeksirane prema ICDD kartici 36-1451 odgovaraju heksagonskoj jediničnoj ćeliji, prostorne grupe  $P6_3mc$ , pri čemu parametri jedinične ćelije odgovaraju ZnO oksidnoj fazi tipa vurcita uz  $a = 3,249 \text{ \AA}$  i  $c = 5,206 \text{ \AA}$  što jednoznačno odgovara ICDD kartici broj 36-1451. Budući da u samom difraktogramu nisu uočene dodatne difrakcijske linije kristalna faza jedinstveno je određena, bez nečistoća, osim eventualno onih u amorfnom obliku.





**Slika 5.87.** Raspodjele veličina ZnO nanočestica u okviru vlakana dobivenih temeljem analize FE SEM mikrografija žarenog S2 uzorka pri 400, 500 i 600 °C.



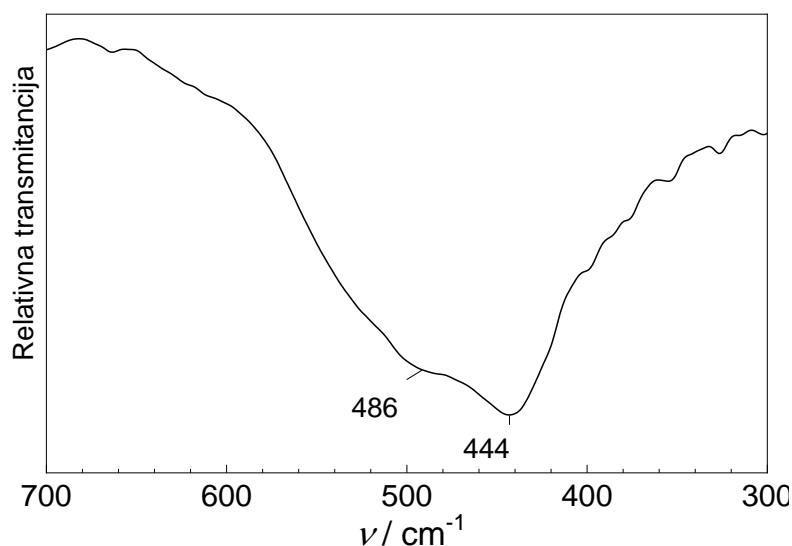
**Slika 5.88.** Rendgenski difraktogram uzorka S2-600 žarenog pri 600 °C tijekom 6 sati. Indeksirane difrakcijske linije odgovaraju heksagonskoj jediničnoj ćeliji ZnO (ICDD kartica 36-1451).

Prosječna veličina kristalita ZnO oksidne faze na uzorku S2-600 temeljem rendgenskog difraktograma (*slika 5.88.*) određena je primjenom Scherrerovog izraza (3.5.), a iznosila je 117 nm, pa se može zaključiti da se radi o dobro kristalnoj fazi.

FT-IR spektar istog uzorka (S2-600) prikazan je na *slici 5.89.* Uzme li se u obzir rezultat analize rendgenske difrakcije, spektar se može jednoznačno dodjeliti spektralnom profilu cinkovog(II) oksida. U samom spektru vidljivo je da dominira spektralna vrpca pri  $444\text{ cm}^{-1}$  uz vidljivo rame na  $486\text{ cm}^{-1}$ . Karakterističan spektar ZnO, kako su to pokazali Hayashi i suradnici [1116] sastoji se od tri različite apsorpcijske vrpce smještene između fononske frekvencije travserzalnog optičkog moda ( $\omega_{T\parallel}$ ) i longitudinalnog optičkog moda ( $\omega_{L\perp}$ ) titranja kristalne rešetke ZnO u aproksimaciji prosječne vrijednosti dielektrične konstante izotropnog karaktera [1262]. Međutim, permitivnost okoline  $\epsilon_R$  pritom ima značajan utjecaj na spektar, zbog čega je kao rezultat teorijskog modeliranja spektra primijećen pomak spektralnih vrpca ka nižim valnim brojevima pri povećanju permitivnosti okolnog medija. Andrés Vergés i suradnici [1263] su pokazali kako se spektralna slika ZnO može manifestirati u obliku jedne centralno pozicionirane široke spektralne vrpce, dubleta dviju vrpca ili tri konvoluirane spektralne vrpce između  $350$  i  $550\text{ cm}^{-1}$ . Ove varijacije spektralne slike, kako su pokazali kasnije [1117], ovise o morfologiji odnosno geometrijskom obliku ZnO čestica, na što su ranije ukazali Yamamoto i suradnici [1264]. Geometrijski oblik čestica ujedno utječe i na profil rendgenskog difraktograma odgovarajućom promjenom intenziteta pojedinih difrakcijskih linija. Pandiyarajan i suradnici [1265] su sintetizirali nanočestice ZnO kristalizacijom gela koji je nastao dodavanjem NaOH otopine u otopinu  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ . FT-IR spektar je pokazao primarnu spektralnu vrpcu pri  $444\text{ cm}^{-1}$ , karakterističnu za transversalni optički fononski mod, te druge dvije spektralne vrpce koje su se manifestirale kao rame pri  $493$  i  $545\text{ cm}^{-1}$ , što je u skladu s rezultatima dobivenim u okviru ovog eksperimenta. Dopiranjem cinkovog(II) oksida s množinskim udjelom od 6% željeza uočen je neznatan pomak centralne vrpce prema nižim valnim brojevima, s  $444\text{ cm}^{-1}$  prema  $448\text{ cm}^{-1}$ .

Ahmed i suradnici [1266] također su uočili crveni pomak primarne spektralne vrpce smještene pri  $454\text{ cm}^{-1}$  dopirajući cinkov(II) oksid s kobaltom. Uz dopiranje s 10% Co ta se spektralna vrpca pomaknula na  $427\text{ cm}^{-1}$ . Kansal i suradnici [1267] su primarnu vrpcu u FT-IR spektru hidrotermički pripremljenih ZnO nanočestica uočili pri  $\sim 478\text{ cm}^{-1}$ . FT-IR spektar heksagonskih prizmatičnih nanočestica ZnO koje su Sui i suradnici [1268] pripremili mikroemulzijskom metodom iz otopine cinkovog(II) nitrata heksahidrata uz dodatak PVP-a

kao površinski aktivne tvari pokazao je karakterističnu primarnu spektralnu vrpču u području između 460 i 500  $\text{cm}^{-1}$ . S obzirom da u uzorku S2-600 prevladava pseudosferična morfologija nanočestica ZnO, naspram pravilnih heksagonskih prizmatičnih pločica u spomenutom radu, u FT-IR spektru kao posljedica drukčije morfologije nanočestica, spektralna vrpča pri 486  $\text{cm}^{-1}$  nižeg je intenziteta od dominantne pri 444  $\text{cm}^{-1}$ .



**Slika 5.89.** FT-IR uzorka S2-600 dobivenog žarenjem vlakana S2 uzorka pri 600 °C tijekom 6 sati.

Uzorci S2-400, S2-500 i S2-600 također su okarakterizirani primjenom Ramanove spektroskopije. Ramanova spektroskopija kao komplementarna tehnika infracrvenoj apsorpcijskoj spektroskopiji (FT-IR) može dati neke informacije o karakteru čestica metalnih oksida, osobito o njihovoj površini. Heksagonska vurtična struktura cinkovog(II) oksida koja kristalizira u prostornoj grupi  $P6_3mc$  (u Schoenfliesovoj notaciji odgovara  $C_{6v}^4$ ) s 4 strukturne jedinice po jediničnoj ćeliji, ima ukupno 12 mogućih fononskih vibracijskih modova, od čega su: jedan longitudinalni akustični (LA), 2 transverzalna akustična (TA), 3 longitudinalna optička (LO) i 6 transverzalnih optičkih (TO), zapisanih u formi ireducibilnih reprezentacija (5.6.), pri čemu su  $A_1$  i  $B_1$  jednostruko degenerirani, a  $E_1$  i  $E_2$  dvostruko degenerirani modovi.

$$\Gamma = 2A_1 \oplus 2E_1 \oplus 2B_1 \oplus 2E_2 \quad (5.6.)$$

$$\Gamma_{\text{opt}} = A_1 \oplus E_1 \oplus 2B_1 \oplus 2E_2 \quad (5.7.)$$

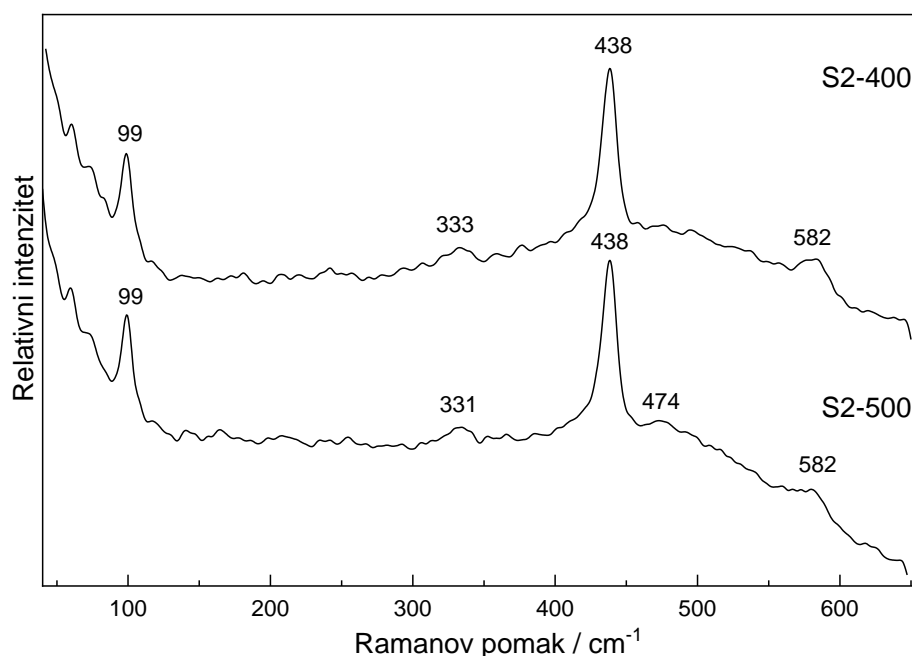
Po jedan  $A_1$  mod i jedan par dvostruko degeneriranog  $E_1$  moda su akustički vibracijski modovi ireducibilne reprezentacije, te nisu vidljivi u Ramanovom spektru, pri čemu (5.7.) predstavlja samo optičke fononske modove, što je u skladu s [1115,1269,1270]. Raman aktivni modovi su samo  $A_1$ ,  $E_1$  i  $E_2$ , dok  $B_1$  mod nije aktivan u Ramanovom, ni u infracrvenom (FT-IR) spektru, te se očekuju 4 aktivna fononska moda u spektru, međutim  $A_1$  i  $E_1$  modovi su podložni polarizaciji, te će svaki od njih imati transverzalnu i longitudinalnu optičku komponentu uslijed dipolarnog karaktera kristalne strukture, pa se ukupno očekuje šest spektralnih vrpca u Ramanovom spektru. Frekvencijska područja Raman aktivnih modova dana su u *tablici 5.9.*

**Tablica 5.9.** Frekvencijska područja Raman aktivnih modova u vrcitnoj strukturi ZnO, prema [1115,1269,1271–1273]

Fononski mod	Ramanov pomak / $\text{cm}^{-1}$
$A_1(\text{TO})$	378 – 381
$E_1(\text{TO})$	407 – 413
$A_1(\text{LO})$	574 – 579
$E_1(\text{LO})$	583 – 591
$E_2(\text{niski})$	98 – 102
$E_2(\text{visoki})$	437 – 444

Ristić i suradnici [899] snimili su Ramanov spektar nanočestica ZnO veličine 20 do 50 nm, sintetiziranih sol-gel metodom, te utvrdili razlike u odnosu na Ramanov spektar većih, makroskopskih ZnO čestica. Primijećen je pomak  $A_1(\text{TO})$  vrpce zabilježene pri  $392 \text{ cm}^{-1}$  kod vrlo sitnih nanočestica, na  $381 \text{ cm}^{-1}$  kod većih ZnO čestica.  $E_1(\text{TO})$  vrpca pri  $407 \text{ cm}^{-1}$  karakteristična za nanočestice ZnO također je kod velikih čestica pomaknuta na  $418 \text{ cm}^{-1}$ , pritom je također uočeno povećanje relativnog intenziteta Ramanovih vrpca  $E_1(\text{LO})$  kod  $580 \text{ cm}^{-1}$  i ramena kod  $542 \text{ cm}^{-1}$ , kao i njihovo proširenje. Zhao i suradnici [1274] sintetizirali su nanočestice indijem dopiranog ZnO jednostavnim evaporacijskom metodom iz smjese indijevog i cinkovog prekursora. Varirajući parametre sinteze nastale su nanočestice indijem dopiranog ZnO različite morfologije: nanočešljevi, nanožice, nanodiskovi i nanotetrapodovi. Dopiranje indijem nije utjecalo na kristalnu strukturu vrcitne strukture ZnO, dok je u Ramanovim spektrima uočena promjena intenziteta pojedinih spektralnih vrpca. Zanimljiva je pojava i jak rast intenziteta 2LA fononskog moda uz dopiranje indijem, pri  $\sim 480 \text{ cm}^{-1}$  koji

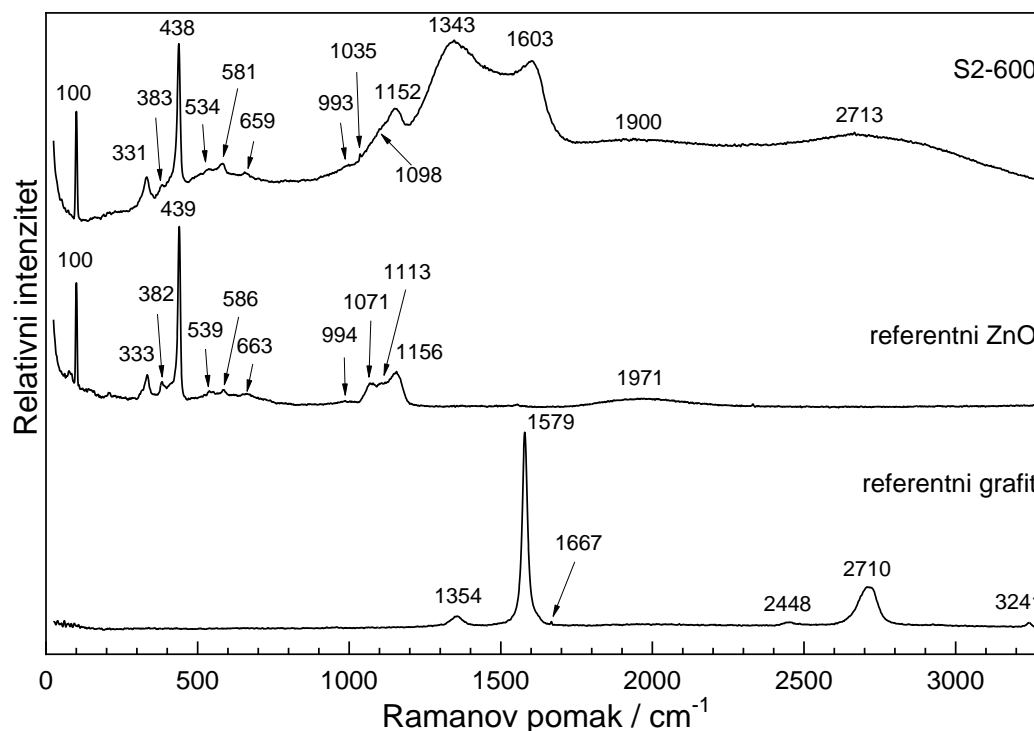
kod čistih ZnO nanočestica nije uočen. Stanković i suradnici [1275] također su pripremili nanočestice ZnO različitih morfologija, hidrotermičkim postupkom varirajući pH polazne otopine cinkovog(II) acetata dihidrata i PVP-a u koju je dodavan NaOH. UV/Vis mjerenja na dobivenim uzorcima nanočestica ukazala su na pojačanu apsorpciju vidljive svjetlosti kod pojedinih uzoraka, dok su u Ramanovim spektrima uočene značajne varijacije intenziteta pojedinih fononskih vrpca, uz manje pomake, te pojavu nekih spektroskopskih vrpca fononskih modova drugog reda. Ove promjene u Ramanovim spektrima pojašnjene su pojavom značajnih intersticijskih i šupljinskih defekata u kristalnoj strukturi ZnO čestica, te određenih površinskih defekata.



**Slika 5.90.** Ramanov spektar uzoraka S2-400 i S2-500.

Ramanovi spektri uzoraka S2-400 i S2-500 koji su gotovo identični, prikazani su na slici 5.90. pri čemu vidljive spektralne vrpce odgovaraju čistoj ZnO fazi, u skladu s položajima karakterističnih vibracijskih modova ZnO u tablici 5.9. Međutim, gotovo sve transverzalne optičke vrpce su potisnute, dok su najizraženiji ostali fononski vibracijski modovi  $E_2(\text{visoki})$  pri  $438 \text{ cm}^{-1}$  i  $E_2(\text{niski})$  pri  $99 \text{ cm}^{-1}$ . Vrpca pri  $582 \text{ cm}^{-1}$  odgovara  $E_1(\text{LO})$  longitudinalnom fononskom modu s izraženim ramenom prema nižem Ramanovom pomaku što odgovara  $A_1(\text{LO})$  modu, dok je vrpca pri  $331 \text{ cm}^{-1}$  odnosno  $333 \text{ cm}^{-1}$  fononski vibracijski mod drugog reda, koji nastaje kao superpozicija  $E_2(\text{visoki}) - E_2(\text{niski})$  u skladu s [1270,1276].

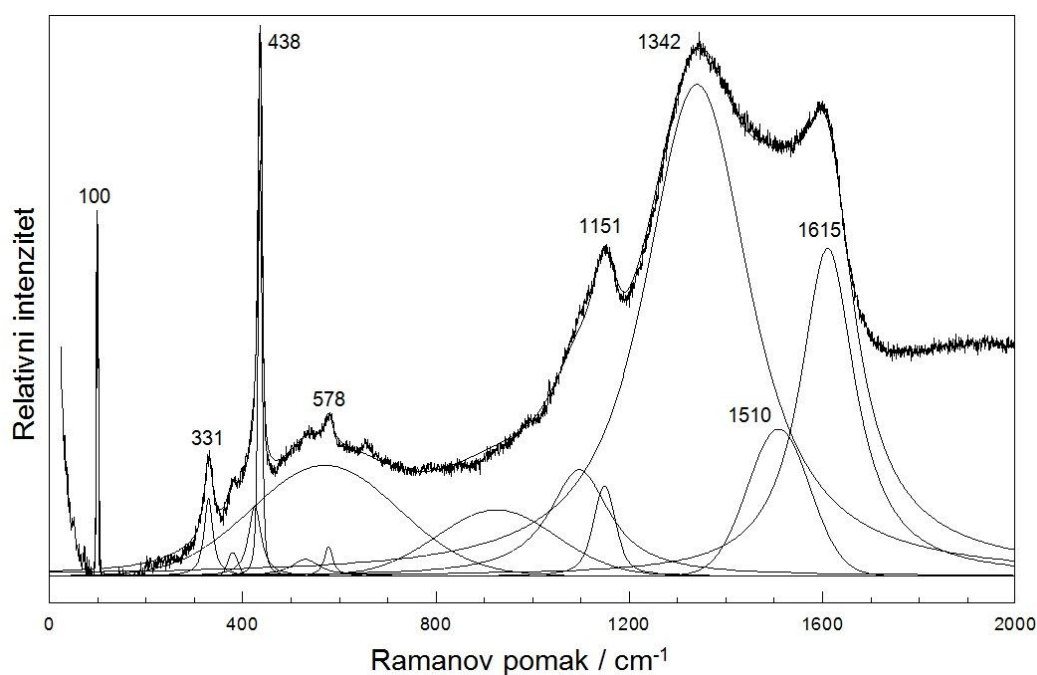
Gotovo identičan Ramanov spektralni profil uočili su Zhao i suradnici [1277] na ZnO elektroispredenim vlaknima dopiranim aluminijem, pri čemu je dopiranje aluminijem podiglo intenzitet  $E_1(\text{LO})$  longitudinalnog fononskog moda.



**Slika 5.91.** Ramanov spektar uzorka S2-600 u usporedbi sa spektrom referentnog ZnO i grafita.

Ramanov spektar uzorka S2-600 prikazan je na *slici 5.91*. pri čemu se vidi znatno složeniji spektralni profil u odnosu na spektre S2-400 i S2-500 uzorka, kao posljedica bolje kristalnosti ZnO faze. Na istoj su slici usporedno prikazani i Ramanovi spektri komercijalnog ZnO i grafita kao referentnih materijala, kako bi se lakše razlučili doprinosi pojedine komponente. U spektralnom području između između 10 i 800  $\text{cm}^{-1}$  sve uočene Ramanove vrpce karakteristične su za ZnO fononska pobuđenja u skladu s prethodnom raspravom i mogu se identificirati prema Ramanovim pomacima pojedinog fononskog moda u *tablici 5.9*. izuzev fononskih vibracijskih modova drugog reda. Pojava Ramanovih vrpca u spektralnom području između 993 i 1152  $\text{cm}^{-1}$  mogu se objasniti kao viši harmonici osnovnih fononskih modova  $A_1(\text{LO})$  i  $E_1(\text{LO})$ , također vrpca pri 331  $\text{cm}^{-1}$  može se objasniti fononskim vibracijskim modom kao superpozicija  $E_2(\text{visoki}) - E_2(\text{niski})$ , dok je vrpca pri 534  $\text{cm}^{-1}$  superpozicija  $E_2(\text{visoki}) + E_2(\text{niski})$ . Međutim, spektar uzorka S2-600 pokazao je također vrlo

široke vrpce pri 1343, 1603 i 2713  $\text{cm}^{-1}$  koji nisu prisutni u Ramanovom spektru referentnog ZnO uzorka. Budući da je prekursor uzorka S2-600 debeli sloj kompozitnih elektroispredjenih vlakana, može se pretpostaviti da je prilikom žarenja uzorka tijekom faze termičkog raspada PVP-a, došlo do nastanka tankih grafitnih slojeva, odnosno grafena na površini cinkovog(II) oksida. Takve dvodimenzionalne anomalije na površini ZnO nanočestica nisu uočljive rendgenskom difrakcijom. Također, žarenjem debelog sloja prekursora uzorka S2-600, nije dobiven uobičajeni bijeli produkt karakteristične boje cinkova(II) oksida, već je dobiven uzorak sivo-bijele boje. Nastanak grafita kao samostalne faze koja sadrži ugljik je malo vjerojatan, budući da je analiza rendgenskom difrakcijom pokazala čistu kristalnu strukturu vurcita za ovaj uzorak (*slika 5.88.*), dok grafit ima karakterističnu intenzivnu difrakcijsku liniju (002) grafita pri  $\sim 26,4^\circ$  koja nije uočena. Formiranje grafenovog oksida koji u tankim slojevima leži na površini i okolo ZnO nanočestica puno je vjerojatnije, obzirom na vrlo široki profil uočenih spektralnih vrpca u području između 1300 i 1700  $\text{cm}^{-1}$ .



**Slika 5.92.** Dekonvolucija primarnih spektralnih vrpca u Ramanovom spektru uzorka S2-600.

Općenito, grafen ima dvodimenzionalnu (2D) strukturu koju karakterizira  $sp^2$  hibridno vezani ugljik u trigonsko planarnoj konformaciji, pri čemu je ta planarna mreža monoatomne debljine. Ramanov spektar grafena i grafita [1278,1279] koji je uzet u obzir kao referentni materijal (*slika 5.91.*) vrlo su slični. Ramanova vrpca pri 1580  $\text{cm}^{-1}$  predstavlja osnovni

vibracijski mod unutar planarne strukture grafena (G vrpca), dok spektralna vrpca pri  $1350\text{ cm}^{-1}$  predstavlja strukturnim poremećajem inducirani vibracijski mod (D). U snimljenom spektru grafita (*slika 5.91.*), G vrpca nađena je pri  $1354\text{ cm}^{-1}$ , dok je G vrpca nađena pri  $1579\text{ cm}^{-1}$ , uz dodatnu vrpcu pri  $1667\text{ cm}^{-1}$ . Spektralna vrpca uočena pri  $2710\text{ cm}^{-1}$  viši je harmonik osnovne D vrpce, te se označava s 2D, a karakteristična je također i u spektrima grafena. U slučaju grafena, D i G vrpce Ramanovog spektra pokazuju značajno šire spektralne profile u odnosu na grafit, budući da je grafen monoatomna planarna struktura. Međutim, u slučaju grafen oksida intenzitet D vrpce značajno raste uslijed veza kisika s ugljikom, što predstavlja značajnu deformaciju osnovne strukture grafena, što je popraćeno i određenim pomakom G spektralne vrpce prema višim valnim brojevima [1280], te nije isključena pojava i dodatnih vrpca u tom području.

Dekonvolucijom Ramanovog spektra uzorka S2-600 (*slika 5.92.*), pored karakterističnih spektralnih vrpca ZnO, poblizje je određen položaj spektralnih vrpca pri višim valnim brojevima, pa se za spektralne vrpce pri 1342, 1510 i 1615 može temeljem iznesenih razmatranja i uočenih profila tih vrpca zaključiti da je žarenjem tog uzorka nastao i grafen oksid. Ovaj zaključak dodatno potkrepljuje i činjenica da je u istom uzorku, EDS spektroskopijom određena prisutnog ugljika s množinskim udjelom od 5,8 %.



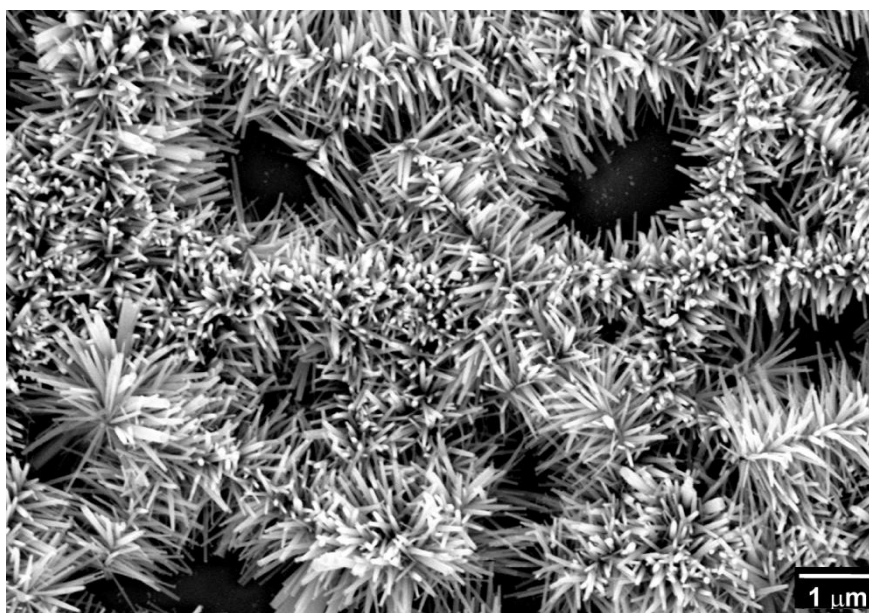
## 5.9. Hidrotermičko procesiranje elektroispredanih vlakana pri sintezi nanočestica ZnO

Cinkov(II) oksid može se pripraviti u vrlo različitim morfološkim i mikrostrukturnim oblicima, kao što su to pokazali Wang i suradnici [895]. Variranje parametara precipitacijske i hidrotermičke metode pritom su najčešći putevi sinteze u pripravi praškastih uzoraka. Međutim, priprava odnosno rast nanostrukture cinkovog(II) oksida na ravnim čistim amorfnim podlogama poput stakla, ili polikristalnim/monokristalnim silicijevim podlogama, pokazalo se izazovom kako u hidrotermičkim metodama sinteze, tako i kod nekih depozicijskih metoda poput rasta kemijskom reakcijom iz parne faze (CVD metoda). Posljedica je to izraženih polarnih svojstava cinkovog(II) oksida, koji se ne uspjeva vezati na velike ravne nepolarne plohe, te zahtijeva posebne uvjete pripreme. Da bi se doskočilo problemu, ravne podloge prolaze proces pripreme, naporavanjem vrlo tankog sloja zlata, srebra ili nekog drugog pogodnog materijala koji specifičnom morfologijom djeluju kao centri kristalizacije ZnO, ili međufaza. Međutim, u konstrukciji poluvodičkih i drugih funkcionalnih elemenata takav predtretman predstavlja izvor nečistoća i nepogodno djeluje na sama svojstva ZnO. U okviru ovog eksperimenta nastojala se istražiti kombinacija hidrotermičke metode sinteze cinkovog(II) oksida na amorfnoj staklenoj podlozi s metodom elektroispredanja, pri čemu bi termički tretirana tanka kompozitna vlakna ZnO, poslužila kao centri kristalizacije i daljnjeg rasta nanostrukture. Metoda elektroispredanja, kao što je to opisano u prethodnom odjeljku, pokazala se uspješnom u procesu sinteze nanostrukturiranog ZnO, te je poslužila kao polazni korak, a uspješno je primjenjena i u nekim drugim sličnim eksperimentima sinteze različitih ZnO vlakana [1281–1286]. Kombinacija elektroispredanja i hidrotermičke metode sinteze, također je već korištena u nekim eksperimentima, međutim, ne i na opisani način. Primjerice, Kanjwal i suradnici [1287] su uspješno sintetizirali ZnO-TiO<sub>2</sub> hijerarhijske nanostrukture kombinacijom elektroispredanja i hidrotermičke metode sinteze. Tako pripremljene mikrostrukture poslužile su za istraživanje fotokatalitičke aktivnosti razgradnje umjetnih bojila, na primjeru metil crvene boje i rodamina B, pri čemu je postignuta potpuna razgradnja tijekom 90, odnosno 105 minuta reakcije. Sangkhaprom i suradnici [1288] su kombinacijom dviju metoda pripremili ZnO nanovlakna s relativno sitnim nanočesticama,

pri čemu su organsku komponentu polivinil alkohola uklanjali hidrotermičkom metodom umjesto žarenjem, s djelomičnim uspjehom.

Temeljem iznesenih razmatranja zamišljeni su i izvedeni eksperimenti sinteze ZnO kombinacijom elektroispredanja i hidrotermičke sinteze, čiji opis je dan u *odjeljku 4.12*.

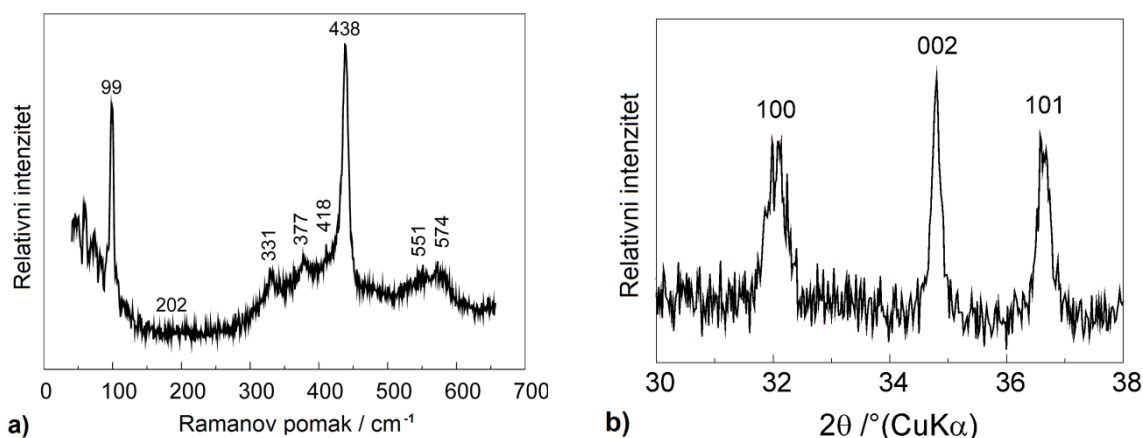
Elektroispredena kompozitna vlakna na staklenim podlogama pripremljena su koristeći fizičke i kemijske uvjete prema opisanom postupku pripreme u *odjeljku 4.11*. Žarenjem dobivenih vlakana pri 400 °C, dobivena je sinterirana nanočestična struktura ZnO vlakana s maksimumom raspodjele veličine čestica pri ~ 20 nm. Daljna hidrotermička obrada žarenih ZnO nanovlakana na staklenim podlogama u vodenoj otopini cinkovog(II) acetilacetonata dihidrata potaknula je rast dobro definiranih ZnO nanoštapica okomito u odnosu na primarnu os ZnO nanovlakana (*slika 5.93*). Ova mikrostruktura dobivena je elektroispredanjem nanovlakana tijekom vremena od jedne minute, te opisanom hidrotermičkom obradom tijekom vremena od 1 sat.



**Slika 5.93.** SEM mikrografija uzorka S1; 1 min elektroispredanja i 1 h obrade hidrotermičkom metodom.

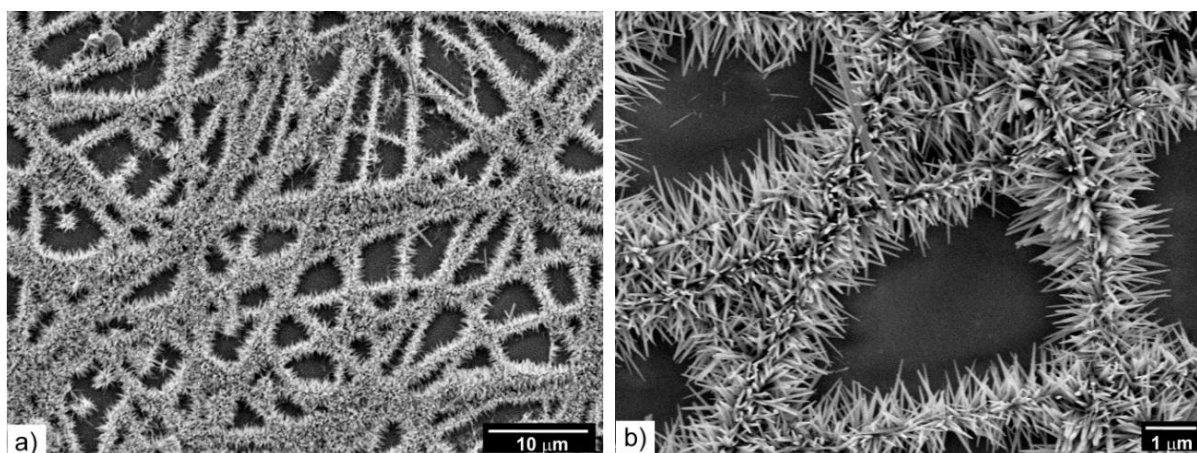
Pripadni Ramanov spektar istog uzorka prikazan je na *slici 5.83.a*), te se na osnovi razmatranja u prethodnom odjeljku i *tablici 5.9*. položaja pojedinih spektralnih vrpca, jednoznačno može potvrditi vurcitra struktura ZnO. Treba pritom napomenuti da položaji Ramanovih vrpca mogu varirati ovisno o veličini, morfologiji i/ili kristalnosti ZnO, kao što je to slučaj s  $A_1(\text{TO})$  vrpcom pri  $377 \text{ cm}^{-1}$  i  $E_1(\text{TO})$  vrpcom pri  $418 \text{ cm}^{-1}$ , koje su neznatno izvan

opsega vrijednosti položaja definiranih *tablicom* 5.9. Spektralna vrpca slabog intenziteta pri  $202\text{ cm}^{-1}$ , te vrpce pri  $331$  i  $551\text{ cm}^{-1}$  posljedice su Ramanovog fononskog raspršenja drugog reda u skladu s ranijom diskusijom u prethodnom odjeljku. Uže područje rendgenskog difraktograma uzorka S1 prikazano je na *slici* 5.94.b), pri čemu indeksirane difrakcijske linije odgovaraju ICDD kartici broj 36-1451, odnosno vurcitnoj strukturi ZnO, čime je i potvrđena oksidna faza identificirana Ramanovom spektroskopijom.



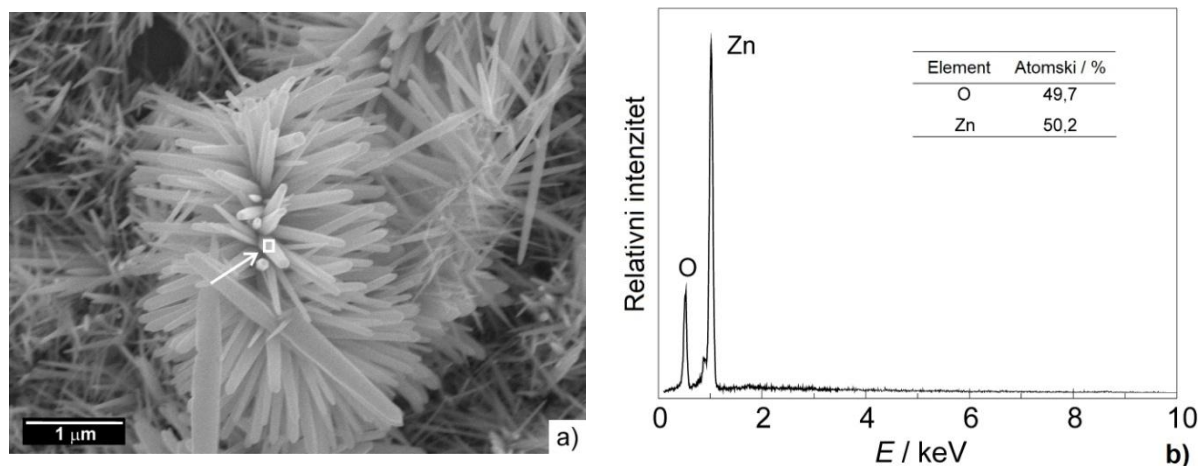
**Slika 5.94.** Ramanov spektar uzorka S1 a) i rendgenski difraktogram istog uzorka b)

Morfologija uzorka S2 dana je SEM mikrografijama (*slika* 5.95.) pri čemu je kao i kod uzorka S1 vidljiv rast kristala ZnO okomito na žarena ZnO vlakna. U ovom slučaju prikazana mikrostruktura dobivena je kombinacijom 2 min elektroispredanja i 2 sata hidrotermičke obrade pri  $160\text{ }^\circ\text{C}$  u vodenoj otopini  $\text{Zn}(\text{acac})_2$ .



**Slika 5.95.** SEM mikrografije uzorka S2; 2 min elektroispredanja i 2 h obrade hidrotermičkom metodom.

Kao centri kristalizacije, odnosno kristalno sjeme, poslužile su prvotno nastale nanočestice ZnO dobivene žarenjem elektroispredenih vlakana pri 400 °C tijekom vremena od 30 min. Prosječne veličine naraslih štapićastih kristala u hidrotermičkom postupku bile su ~ 1,1 μm duljine i ~ 0,05 μm debljine, odnosno s omjerom ~ 22 (uzorak S1).

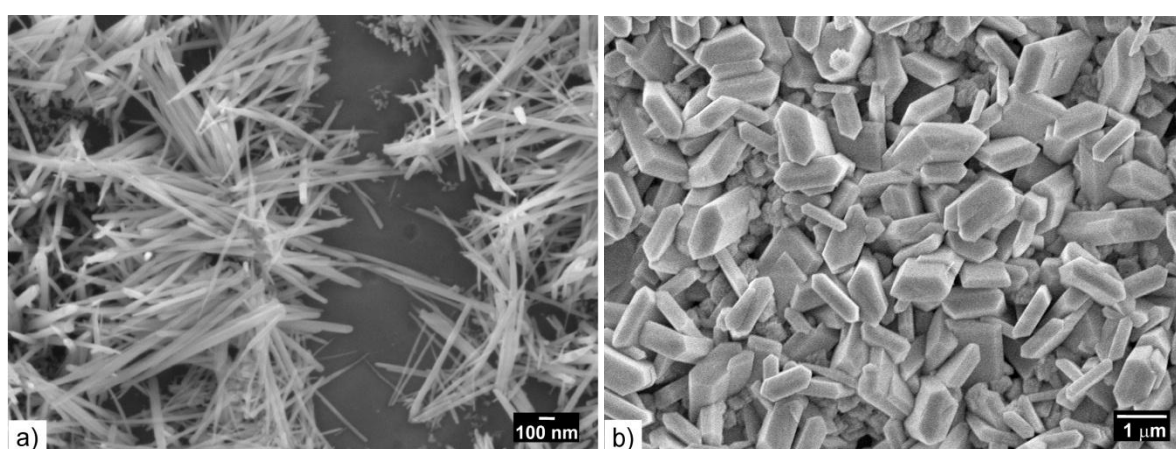


**Slika 5.96.** SEM mikrografija uzorka S1 s obilježenim područjem analize sastava uzorka a), te pripadni EDS spektar tog područja b)

Elementni sastav uzorka S1 određen je spektroskopijom karakterističnog rendgenskog zračenja (EDS) pri čemu atomski udjeli cinka i kisika ukazuju na gotovo stehiometrijski odnos (*slika 5.96.*) karakterističan za ZnO, što potvrđuje prethodnu analizu Ramanovom spektroskopijom i rendgenskom difrakcijom. Pritom je na SEM mikrografiji (*slika 5.96.a*) označeno analitičko područje uzeto u obzir. Nastala mikrostruktura vrlo je slična mikrostrukturi koju su dobili Petrović i suradnici [1289], ubrzanom hidrolizom cinkovog(II) acetilacetonata u hidrotermičkoj sintezi.

SEM mikrografija uzorka S3, dobivenog uz vrijeme elektroispredanja od 10 minuta, te vrijeme hidrotermičkog postupka u autoklavu od dva sata prikazana je na *slici 5.97.a*). Znatnije promjene u morfologiji mikrostrukture u odnosu na već opisane uzorke nisu uočene, međutim mjerenja su pokazala prosječnu duljinu ZnO nanoštapića od ~ 0,88 μm, te debljinu ~ 0,04 μm, što je neznatno manje u odnosu na uzorak S2. Iako je u eksperimentima sinteze ZnO, žarenjem elektroispredenih vlakana, zamijećeno da vrijeme elektroispredanja utječe ne samo na debljinu dobivenog elektroispredenog filma, nego i na karakteristike nano/mikrostrukture nastalih ZnO nanočestica, u ovom slučaju pokazalo se da relativno kratko vrijeme elektroispredanja (1–10 min), nema utjecaj na dobivenu mikrostrukturu nastalu

za relativno kratka vremena hidrotermičkog tretmana u autoklavu (do 2 h) tih vlakana. Međutim, prilikom duljeg vremena hidrotermičkog tretmana primijećena je značajna promjena oblika i veličine čestice ZnO. Primjerice, morfologija uzorka dobivenog kombiniranom sintezom elektroispredanja tijekom 1 minute, žarenjem, pa potom hidrotermičkim tretiranjem u autoklavu tijekom 8 sati (uzorak S4) ukazala je na dobro definirane heksagonske čestice ZnO izdužene duž kristalografske osi c. (slika 5.97.b). Ovakva morfološka promjena može se pojasniti jedino rekristalizacijom ZnO tijekom hidrotermičkog procesiranja žarenih vlakana u periodu između 4 i 8 h od samog početka.



**Slika 5.97.** SEM mikrografije uzorka S3 (10 min elektroispredanja i 2 h hidrotermičkog tretmana) i uzorka S4 (1 min elektroispredanja i 8 h hidrotermičkog tretmana)

Osim već spomenutim, nanostrukture ZnO u formi tankih filmova (sa specifičnom štapičastom ili igličastom strukturom) mogu se pripremiti raznim fizičkim ili kemijskim metodama, poput RF magnetronskog raspršivanja [1290,1291], taloženjem iz parne faze pri atmosferskom [1292], ili sniženom tlaku [1293], te pulsnim laserskim taložnim metodama [1294]. Wu i Chen [1295] su pripremili nanožice ZnO jednostavnom metodom UV-osvjetljivanja ( $\lambda = 350\text{-}380$  nm) tankog sloja cinkovog(II) acetilacetonata hidrata na staklenoj podlozi. Pritom je tanki sloj cinkovog prekursora, odnosno presvlake na staklenu podlogu prije osvjetljivanja nanesen rotacijskim presvlačenjem (eng. *spin coating*), a sam proces osvjetljivanja izveden je pri temperaturi od 200 °C. Dobivena morfologija odgovara nanožicama sintetiziranim elektroispredanjem u okviru provedenih eksperimenata prije hidrotermičkog procesiranja, s time da je njihov raspon debljina 80-200 nm i sastavljene su od kristalnih zrna veličine oko 8,6 nm prema rendgenskoj difrakcijskoj analizi. U već

spomenutom radu Sangkhaprom i suradnici [1288] morfološke osobine dobivene mreže ZnO vlakana nakon hidrotermičkog tretmana u 1-oktanolu pokazuju iznimno sličnu strukturu rezultatima dobivenim u prethodno opisanom radu. Vrlo sličnu strukturu dobili su i Kanjwal i suradnici [1285] u eksperimentu koji se također odvijao u dva koraka, kombinacijom elektroispredanja i hidrotermičke obrade kompozitnih vlakana pri 150 °C tijekom jednog sata u vodenoj otopini cinkovog(II) nitrata heksahidrata i bis-heksametilen triamina.

U odnosu na gore opisane rezultate eksperimenata nađene u recentnoj literaturi, u okviru izvedenih eksperimenata u ovom dijelu doktorskog rada ne nalazi se slična štapičasta, šiljasta nanostruktura hidrotermičkim postupkom narasle ZnO oksidne faze. Ova razlika može se pripisati različitim prekursorima u postupku sinteze, kao i različitim uvjetima hidrotermičkog postupka prerade žarenih vlakana. Nadalje, može se zaključiti da je hidrotermički tretman u prisutnosti hidroliziranih produkata cinkovog(II) acetilacetona imao ključnu ulogu u rastu štapičastih nanokristala okomito u odnosu na elektroispredana/žarena ZnO vlakna. Površinska morfologija najbližnja dobivenoj u ovim eksperimentima može se naći u radu Dong i suradnici [1296], koji su također koristili aparaturu za elektroispredanje da bi u podkritičnim uvjetima, elektroraspršivanjem bistre otopine cinkovog(II) acetata dihidrata i etanolamina u etanolu, na staklenoj podlozi formirali prekursorske točke kristalizacije ZnO. Centri kristalizacije za rast ZnO kristala nastali su potom žarenjem tih staklenih podloga pri 400 °C tijekom 20 minuta. Hidrotermičkim postupkom potom su na površini tako pripremljenih podloga narasli vertikalno orijentirani tanki štapići cinkovog(II) oksida (100-130 nm debljine) iz vodene otopine cinkovog(II) nitrata, heksametilen tetraamina (*HMTA*, *urotropin*) i polietilen amina.

Kao što je demonstrirano ovim istraživanjem, elektroispredana vlakna u kombinaciji s hidrotermičkom obradom podloga na kojima su nanosena može biti vrlo korisna metoda za sintezu ZnO presvlaka specifične mikrostrukture, a bez potrebe za pripremom centara kristalizacije sa stranim elementima koji mogu djelovati kao nečistoće. Ključni dio sinteze leži u vrlo jakom elektrostatskom vezivanju kompozitnih vlakana na podlogu kroz proces elektroispredanja. Međutim, relativno brzi rast ZnO nanostruktura u hidrotermičkom postupku iz vodene otopine posljedica je nižih energijskih zahtjeva za kristalni rast na već postojećim kristalnim centrima u odnosu na relativno visoku energiju aktivacije pri homogenoj nukleaciji čestica iz vodene otopine. Pritom se rast odvija u energijski najpovoljnijem smjeru orijentacije kristalnog sjemena, okomito u odnosu na orijentaciju ZnO

vlakna. Također, vidljiva je šiljasta mikrostruktura nastalih štapića na njihovim završecima, što može biti posljedica adsorpcije anionskih skupina cinkovog(II) kompleksa (acetilacetonatnih skupina) paralelno s osi rasta kristala, koje tako sprječavaju difuziju cinkovog oksidnog materijala, te inhibiraju rast kristala u lateralnom smjeru. FT-IR spektri dobivenih uzoraka pokazuju prisutnost acetilacetonatnih skupina u manjoj mjeri što bi moglo potvrditi taj mehanizam rasta nanostrukture.

Efekt zašiljenih vrhova monodisperznih ZnO nanoštapića uočen je i u jednostavnom precipitacijskom sustavu koji su koristili Xie i suradnici [1273]. Iz taložnog sustava koji se sastojao od vodene otopine cinkovog(II) klorida, natrijeva hidroksida i natrijevog dodecil sulfata (SDS) precipitacijom su nastale cvjetne strukture sastavljene od štapića ZnO debljine oko 0,55  $\mu\text{m}$  i duljine oko 11  $\mu\text{m}$  šiljastih vrhova. Pritom je utvrđeno da proces miješanja otopine u postupku precipitacije, kao i formiranje cinkovih hidroksidnih skupina kao međufaze imaju ključnu ulogu u određivanju nastale mikrostrukture precipitiranog ZnO.



## § 6. ZAKLJUČCI

Neposredni produkti termičkog raspada soli mangana(II) pokazali su se osjetljivima na vrstu prisutnog liganda. U slučaju soli manganovog(II) acetata tetrahidrata kod koje se acetatni ligand pokazao kao blago redukcijsko sredstvo, neposredni produkt termičke razgradnje te soli bio je manganov(II) oksid, manganosit, dok je u slučaju termičke razgradnje manganovog(II) nitrata hidrata neposredni produkt razgradnje bio manganov(IV) oksid, pirulozit. U temperaturnom području između 500 i 800 °C, manganov(III) oksid, biksbit pokazao se kao najstabilnija oksidna faza. U postupku termičkog raspada manganovog(II) klorida) tetrahidrata utvrđen je također redukcijski karakter kloridnog liganda, pri čemu je neposredni produkt termičkog raspada bio hausmanit ( $Mn_3O_4$ ), umjesto stabilnijeg biksbita ( $Mn_2O_3$ ) za dano temperaturno područje.

Za pripremu nanočestica hausmanita ( $Mn_3O_4$ ) korištena su dva postupka sinteze. Prvi postupak se temeljio na miješanju vodenih otopina  $Mn(NO_3)_2$  i amonijaka, te starenju dobivenih suspenzija pri temperaturi od 160 ili 20 °C. U drugom postupku sinteze, miješani su određeni volumeni vodenih otopina  $MnCl_2$ , vodikovog peroksida i amonijaka, te su dobivene suspenzije podvrgnute starenju pri 20 ili 90 °C. Pritom je utvrđeno da fazni sastav dobivenih uzoraka značajno ovisi o redoslijedu dodavanja vodenih otopina vodikovog peroksida, odnosno amonijaka.

Kada je u pitanju fazna transformacija  $Mn_3O_4$  u manganit ( $\gamma$ - $MnOOH$ ), odnosno njegova dugoročna stabilnost, pokazano je da voda, odnosno vlaga, adsorbirana na čestice  $Mn_3O_4$  ima ključnu ulogu u tom procesu. Oksidacijom  $Mn^{2+}$  u  $Mn_3O_4$  fazi nastaju  $Mn^{3+}$  kationi koji prolaze kroz proces hidroksi polimerizacije pri čemu se stvaraju prvotno jezgre  $\gamma$ - $MnOOH$ , koje zatim postupno rastu u nanožice  $\gamma$ - $MnOOH$  tijekom vrlo sporog i dugotrajnog procesa oksidacije u fazi starenja.

Karakterizacija oksidnih slojeva nastalih površinskom oksidacijom željeza pri povišenim temperaturama pokazala se izazovnom, s obzirom da je korištena podloga alfa faze željeza pokazala efekt usmjerene orijentacije čiji mozaični karakter nije sasvim razjašnjen. Efekt usmjerene orijentacije podloge ujedno je utjecao na mikrostrukturu, usmjerenu orijentaciju i nastanak površinskih oksidnih slojeva primarno magnetita pri temperaturama do



400 °C, a potom i hematita na višim temperaturama. Utvrđeno je da površinska oksidacija kristalnih zrna željeza uvelike ovisi o njihovoj orijentaciji odnosno površinski izloženim kristalnim ravninama. Pokazalo se da željezo oksidira slojevito, s željezo(II) oksidom kao prvim oksidnim slojem koji nastaje tik uz površinu, koji potom zbog nestabilnosti u atmosferskim uvjetima pri povišenoj temperaturi daljnjom oksidacijom postupno prelazi u magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) relativno kompaktne strukture, iznad koje nastaje karakteristična otvorena lističava struktura hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Otvorena lističava struktura pokazala je značajan rast s temperaturom i vremenom oksidacije, pri čemu je iznad 500 °C uočena i štapičasta morfologija uz pojavu nanožica, te hijerarhijska struktura hematita. Uočena je također pojava odvajanja površinskog sloja oksida od same podloge. Ramanova spektroskopija pritom se pokazala osjetljivom na promjene površinske morfologije oksidnog sloja, promjenom intenziteta karakterističnih spektralnih vrpci hematita. Pri temperaturama od 800 °C rendgenskom difrakcijom i Mössbauerovom spektroskopijom utvrđen je nastanak nestehiometrijskog željezovog(II) oksida,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Multidisciplinarni pristup karakterizaciji oksidnih produkata na površini željeza uslijed slojevitosti pokazao se izazovnim zbog različitog dubinskog doseg pojedine eksperimentalne tehnike. Primjerice, rendgenskom difrakcijom nastalog oksidnog sloja pri temperaturi od 400 °C utvrđen je dominantan udio magnetita, dok je Ramanova spektroskopija kod istog uzorka ukazala isključivo na prisutnost hematita, zbog kraćeg dubinskog doseg.

Termičkim raspadom željezovog(III) acetilacetonatnog prekursora pri 300 °C tijekom relativno dugog vremena od 8 sati u atmosferskim uvjetima nastala je  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  oksidna faza (maghemit) iako se očekivao nastanak  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnetita) zbog redukcijskih uvjeta atmosfere. U postupku dopiranja  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  oksidne faze s manganom, kroz proces razgradnje smjese acetilacetonatnih prekursora u različitim omjerima, uočena su dva različita režima dopiranja. U području niske koncentracije dodanog manganovog prekursora (do 10% mangana u odnosu na željezo) dopiranje se odvijalo popunjavanjem šupljina u strukturi  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  oksidne faze, dok se kod većih koncentracija dopiranje odvijalo supstitucijom  $\text{Fe}^{3+}$  s  $\text{Mn}^{2+}$ , te formiranjem intersitijskih defekata u određenoj mjeri. Ovi su rezultati potvrđeni  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauerovom spektroskopijom uzoraka pri 77 K, pri čemu je spektar rastavljen na dvije sekstetne komponente karakteristične za spinelnu oksidnu fazu koje korespondiraju s dva koordinacijska položaja željeza. Rendgenska difrakcija ukazala je na kubičnu strukturu spinelnog tipa uz uočljivu promjenu prostorne grupe, do razine dopiranja od 20% množinskog

udjela mangana u odnosu na željezo, bez općenito značajnije promjene parametara jedinične ćelije, što se pokazalo kao odstupanje od Vegardovog pravila. Mikrografije nastale pretražnim elektronskim mikroskopom pak su pokazale nanočestice ujednačenih veličina i oblika, monokristalnog karaktera budući da im veličina korespondira s veličinama procjenjenim iz rendgenskih difraktograma. Sinteza nanočestica maghemita dopiranog manganom ujedno se pokazala vrlo ponovljivom. Daljnjim žarenjem dopiranih uzoraka maghemita pri 500 °C / 1 h, rezultiralo je faznom transformacijom u veće čestice manganom dopiranog hematita, koje su pokazale efekt sinteriranja. Međutim u području iznad 5% udjela mangana u odnosu na željezo, uočena je pojava sekundarne oksidne faze (jakobsita) prema rezultatima analize rendgenskom difrakcijom i Mössbauerovom spektroskopijom.

U istraživanju procesa termičke razgradnje acetatnih i laktatnih soli nikla(II) došlo se do spoznaje da u početnom stadiju termičkog raspada soli vladaju redukcijski uvjeti pogodni za nastanak elementarnog nikla pri čemu polazna kemikalija, specifično vrsta liganda, značajno određuje proces redukcije. Pritom se pokazalo da laktatni ligand znatno bolje pogoduje nastanku elementarnog nikla u odnosu na acetat. Nadalje, utvrđeno je da se kontrolom uvjeta termičkog raspada mogu jako dobro kontrolirati svojstva i morfologija nastalog niklovog(II) oksida, odnosno kristalnost pojedinih faza. Uočen je značajan utjecaj brzine grijanja na sastav nastalih produkata termičkog raspada, to jest odnosa nastalih Ni i NiO faza.

Kada je u pitanju nastanak i mikrostruktura tankih filmova niklovog oksida na različitim podlogama, utvrđeno je da struktura i svojstva tih oksidnih slojeva značajno ovise o samoj podlozi i načinu pripreme. Sam proces oksidacije čiste podloge nikla pokazuje vrlo inertan karakter, te se slojevi oksidnih filmova dovoljno debeli za karakterizaciju rendgenskom difrakcijom kao i drugim analitičkim metodama dobivaju tek pri temperaturama iznad 600 °C uz relativno dugačka vremena oksidacije. Zaključeno je da proces oksidacije počinje nastankom vrlo sitnih čestica niklovihi oksida koje porastom temperature rastu i pokazuju karakterističnu listićavu strukturu kao i kod željeza s usmjerenom orijentacijom koja međutim nije potvrđena. Pri višim temperaturama nastala mikrostruktura mijenja svoju morfologiju u relativno kompaktni oksidni sloj s česticama koje jasno ocrtavaju bridove kristalne strukture jasno definiranih vanjskih kristalnih ploha. Nastanak listićave strukture uvjetovan je podlogom pri čemu i oksidni filmovi formirani na površini podloge od nikla, termičkim raspadom niklovog(II) acetata tetrahidrata, pokazuju listićavu strukturu, dok to nije

slučaj s oksidnim filmovima nastalim raspadom iste polazne kemikalije na staklenoj podlozi. Ova specifičnost u slučaju nastanka niklovog(II) oksida mogla bi se pripisati sličnosti kristalne strukture elementarnog nikla i NiO, budući da kristaliziraju u vrlo sličnim jediničnim ćelijama samo različitih parametara. Analiza EDS spektara filmova niklovih oksida ukazala je najprije na suvišak nikla u određenim uvjetima sinteze pri nižim temperaturama oksidacije i za kraće vrijeme kao posljedica nastanka elementarnog nikla, odnosno Ni/NiO kompozitnih filmova. Međutim, ponegdje uočeni suvišak kisika u EDS spektrima u korelaciji s indikacijama moguće pojave Ni<sup>3+</sup> kationa temeljem anomalnih osobina UV/Vis/NIR spektara filmova niklovih oksida ostavlja mogućnost i nastanka Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oksidne faze. Nastanak te faze nije potvrđen rendgenskom difrakcijom, a ni spektroskopskim tehnikama. Tanki filmovi niklovog oksida nastali pri temperaturama žarenja između 400 i 800 °C na staklenim podlogama, termičkim raspadom tankog filma niklovog(II) acetata tetrahidrata pokazali su isključivo pseudosferičnu strukturu s naznakama kristalnih ploha pri najvišoj temperaturi žarenja od 800 °C. Pseudosferične nanočestice NiO pokazale su usku raspodjelu veličina s maksimumima između 16 i 27 nm. Mikrostruktura nastalih filmova ukazala je na poroznost koja je rasla s veličinom čestica i temperaturom, dok je pri temperaturama žarenja iznad 500 °C uočena pojava pucanja oksidnih filmova što se može objasniti značajnim razlikama koeficijenta toplinskog rastezanja između filma i staklene podloge.

Pri sintezi kompozitnih elektroisprednih vlakana NiO, nakon žarenja uočena je snažna ovisnost nastale NiO mikrostrukture o kemijskom sastavu polazne viskozne otopine, vremenu elektroispredanja i vremenu žarenja. Kod niže koncentracije NiO dobivena je visoko porozna mikrostruktura koja se sastoji od međusobno povezanih vlakana. Pojava čestica elementarnog nikla posljedica je oksidaciji konkurentnom kemijskom reakcijom PVP-a s Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> koji djeluje kao organsko redukcijsko sredstvo. Potom je uočeno da se čestice elementarnog nikla oksidiraju u NiO s produljenim vremenom zagrijavanja i povećanom temperaturom, kao što je to uočeno i u procesu oksidacije elementarnog nikla pri sintezi praškastih niklovih oksida u opisanim termičkim raspadim niklovih(II) soli. Pri višoj koncentraciji Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> dobivena je laminarna mikrostruktura koja se sastoji od čestica nanometarskih dimenzija. Analiza veličine nanokristala NiO ukazala je na njihov rast pri višim temperaturama. Porozne mikrostrukture koje se sastoje od međusobno povezanih vlakana NiO mogle bi naći potencijalnu primjenu u katalizi, ili kao senzori određenih plinova zbog velike aktivne površine.

U procesu elektroispredanja viskozne otopine PVP-a i cinkovog(II) acetata u smjesi etanola i vode uočen je nastanak vrlo dugačkih kompozitnih prekursorskih vlakana od nekoliko stotina mikrometara. Žarenjem kompozitnih vlakana pri 400 ili 500 °C tijekom jednog sata, nastala su čista vlakna ZnO sastavljena od nanokristala, dok žarenjem debljeg sloja kompozitnih vlakana pri 600 °C tijekom 6 sati, nije došlo do potpunog raspada organskog prekursora i nastanka čistih vlakana ZnO. Porast temperature žarenja pritom je utjecao na porast veličine nastalih kristalnih zrna ZnO u području između 400 i 600 °C. Ramanov spektar žarenog uzorka debljeg sloja vlakana pri 600 °C tijekom 6 sati pokazao je prisutnost dodatnih spektralnih vrpca koje su jednoznačno potvrdile prisutnost grafen oksida, koji se formirao u obliku tankog sloja na površini čestica ZnO pri danim eksperimentalnim uvjetima.

Vlakna ZnO na staklenoj podlozi, nastala prethodnim žarenjem elektroispredanih kompozitnih vlakana, poslužila su kao centri kristalizacije za daljnji rast nanostrukture ZnO u hidrotermičkom postupku. Pritom je zamijećeno da za relativno kratka vremena hidrotermičkog procesa do 2 sata nastaju štapićasti kristali ZnO duljine ~1 μm i debljine ~0,05 μm koji rastu okomito u odnosu na kristale ZnO veličine ~20 nm od kojih se sastoje vlakna. Za produljena vremena hidrotermičkog procesa, dulja od 4 sata, uočena je pojava rekristalizacije štapića ZnO, pri čemu nastaju dobro definirane heksagonske čestice ZnO. Kombinacijom dviju metoda pokazana je uspješna sinteza nanostrukture ZnO na staklenoj podlozi bez uporabe stranih kristalizacijskih centara.

## § 7. POPIS OZNAKÂ, KRATICÂ I SIMBOLÂ

- ALD – Nanošenje atomskih slojeva (eng. *Atomic Layer Deposition*)
- ATR – Prigušena totalna refleksija (eng. *Attenuated Total Reflectance*)
- AFM – Mikroskopija atomskih sila (eng. *Atomic Force Microscopy*)
- CEMS – (eng. *Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy*)
- CCD – Senzor sa svjetlošću induciranim otpuštanjem naboja (eng. *Charge Coupled Device*)
- CTAB – (eng. *Cetrimonium bromide*)
- CVD – Kemijsko nanošenje iz parne faze (eng. *Chemical Vapour Deposition*)
- DAC – Visokotlačna dijamantna ćelija (eng. *Diamond Anvil Cell*)
- DFT – Teorija funkcionala gustoće (eng. *Density Functional Theory*)
- DMF – Dimetil formamid (eng. *Dimethylformamide*)
- DOS – Gustoća kvantnih stanja (eng. *Density of States*)
- DTA – Diferencijalna termička analiza (eng. *Differential Thermal Analysis*)
- EDS – Energijski razlučujuća rendgenska spektroskopija (eng. *Energy Dispersive Spectroscopy*)
- EELS – Spektrometrija gubitka energije elektrona (eng. *Electron Energy Loss Spectroscopy*)
- EFG – Gradijent električnog polja (eng. *Electric Field Gradient*)
- EPR – Elektronska paramagnetska rezonancija (eng. *Electron Paramagnetic Resonance*)
- ESEM – Pretražna elektronska mikroskopija pri atmosferskim uvjetima (eng. *Environmental Scanning Electron Microscopy*)
- EXAFS – Proširena finostrukturna spektroskopija rendgenske apsorpcije (eng. *Extended X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy*)
- FAR – Daleko infracrveno područje (eng. *Far Infrared*)
- FE SEM – Pretražna elektronska mikroskopija s emisijom polja (eng. *Field Emission Scanning Electron Microscopy*)
- FET – Tranzistor s efektom polja (eng. *Field Emission Transistor*)
- FT-IR – Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (eng. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*)
- FTO – Fluorom dopiran kositrov oksid (eng. *Fluorine doped Tin Oxide*)

- ITO – Indijev-kositrov oksid (eng. *Indium Tin Oxide*)
- HER – Reakcija razvijanja vodika (eng. *Hydrogen Evolution Reaction*)
- LCAO – Linearna kombinacija atomskih orbitala (eng. *Linear combination of atomic orbitals*)
- LPVCD – Kemijsko nanošenje iz parne faze pri niskom tlaku (eng. *Low Pressure Chemical Vapour Deposition*)
- MIR – Srednje infracrveno područje (eng. *Mid infrared*)
- MOCVD – Kemijsko nanošenje iz parne faze reakcijom metalo-organskih tvari (eng. *Metal Organic Chemical Vapour Deposition*)
- MOF – Metalo-organska mreža (eng. *Metal-Organic Framework*)
- NIR – Blisko infracrveno područje (eng. *Near Infrared*)
- OER – Reakcija razvijanja kisika redukcijom (eng. *Oxygen Evolution Reduction*)
- SDD – (eng. *Silicon Drift Detector*)
- SDS – Natrijev dodecil-sulfat (eng. *Sodium Dodecyl Sulfate*)
- SEM – Pretražna elektronska mikroskopija (eng. *Scanning Electron Microscopy*)
- SQUID – Supravodljivi kvantni interferentni uređaj (eng. *Superconducting Quantum Interference Device*)
- SXES – Emisijska spektroskopija mekog rendgenskog zračenja (eng. *Soft X-ray Emission Spectroscopy*)
- TEM – Transmisijska elektronska mikroskopija (eng. *Transmission Electron Microscopy*)
- TGA – Termogravimetrijska analiza
- WDS – Valno disperzivna rendgenska spektroskopija (eng. *Wavelength Dispersive Spectroscopy*)
- XANES – Struktura rendgenske apsorpcije blizu ruba (eng. *X-ray Absorption Near Edge structure*)
- XAS – Rendgenska apsorpcijska spektroskopija (eng. *X-ray Absorption Spectroscopy*)
- XPS – Rendgenska fotoelektronska spektroskopija (eng. *X-ray Photoelectron Spectroscopy*)
- XRF – Rendgenska fluorescencijska spektroskopija (eng. *X-ray Fluorescence*)
- μXRF – Mikrorendgenska fluorescencijska spektroskopija (eng. *Micro X-ray Fluorescence*)

## § 8. LITERATURNI IZVORI

1. K.S. Siddiqi, A. Husen, *Nanoscale Research Letters* **11** (2016) 363.
2. H.M. Moura, M.M. Unterlass, *Biomimetics* **5** (2020) 29.
3. T. Guo, M.-S. Yao, Y.-H. Lin, C.-W. Nan, *CrystEngComm* **17** (2015) 3551–3585.
4. Y. Song, X. Li, C. Wei, J. Fu, F. Xu, H. Tan, J. Tang, L. Wang, *Scientific Reports* **5** (2015) 8401.
5. M.S. Chavali, M.P. Nikolova, *SN Applied Sciences* **1** (2019) 607.
6. G. Maduraiveeran, M. Sasidharan, W. Jin, *Progress in Materials Science* **106** (2019) 100574.
7. H. Su, S. Jaffer, H. Yu, *Energy Storage Materials* **5** (2016) 116–131.
8. Y. Al-Douri, *Metal Oxide Powder Technologies: Fundamentals, Processing Methods and Applications*, Elsevier, 2020.
9. A.C. Nwanya, S. Botha, F.I. Ezema, M. Maaza, *Current Research in Green and Sustainable Chemistry* **4** (2021) 100054.
10. K.O. Iwuozor, E.C. Emenike, J.O. Ighalo, T.T. Micheal, K.T. Micheal, O.T. Ore, O.D. Saliu, A.G. Adeniyi, *Bioresource Technology Reports* **24** (2023) 101664.
11. W. Huang, *Topics in Catalysis* **56** (2013) 1363–1376.
12. Q. Hua, K. Chen, S. Chang, Y. Ma, W. Huang, *The Journal of Physical Chemistry C* **115** (2011) 20618–20627.
13. H. Bao, W. Zhang, D. Shang, Q. Hua, Y. Ma, Z. Jiang, J. Yang, W. Huang, *The Journal of Physical Chemistry C* **114** (2010) 6676–6680.
14. J.C. Védrine, *ChemSusChem* **12** (2019) 577–588.
15. Y. Wang, J. Li, Z. Wei, *Journal of Materials Chemistry A* **6** (2018) 8194–8209.
16. B.K. Singh, S. Lee, K. Na, *Rare Metals* **39** (2020) 751–766.
17. A. Yusuf, C. Snape, J. He, H. Xu, C. Liu, M. Zhao, G.Z. Chen, B. Tang, C. Wang, J. Wang, S.N. Behera, *Catalysis Reviews* **59** (2017) 189–233.
18. A.Abd. El-Aal, A.M. Ghazza, G.A. El-Shobaky, *Adsorption Science and Technology* **15** (1997) 593–607.
19. J.-P. Jolivet, M. Henry, J. Livage, *Metal Oxide Chemistry and Synthesis: From Solution to Solid State*, Wiley, 2000.
20. R.M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, John Wiley & Sons, 2006.
21. N.T.K. Thanh, N. Maclean, S. Mahiddine, *Chemical Reviews* **114** (2014) 7610–7630.
22. The International Centre for Diffraction Data, *ICDD*, <https://www.icdd.com/>.
23. H.M. Rietveld, *Journal of Applied Crystallography* **2** (1969) 65–71.
24. P. Scherrer, *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse* **1918** (1918) 98–100.
25. G.K. Williamson, W.H. Hall, *Acta Metallurgica* **1** (1953) 22–31.
26. N.C. Halder, C.N.J. Wagner, *Acta Crystallographica* **20** (1966) 312–313.
27. N.C. Halder, C.N.J. Wagner, in: G.R. Mallett, M.J. Fay, W.M. Mueller (Eds.), *Adv. X-Ray Anal.*, Springer US, Boston, MA, 1966, pp. 91–102.
28. L. Pauling, *Journal of the American Chemical Society* **51** (1929) 1010–1026.

29. L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals: An Introduction to Modern Structural Chemistry*, Ithaca, N.Y.: Cornell University Press, 1960.
30. J. George, D. Waroquiers, D.D. Stefano, G. Petretto, G.-M. Rignanese, G. Hautier, *Angewandte Chemie International Edition* **59** (2020) 7569–7575.
31. D.A. Keen, A.L. Goodwin, *Nature* **521** (2015) 303–309.
32. F. Fang, J. Kennedy, J. Futter, A. Markwitz, E. Manikandan, in: *2013 Int. Conf. Manip. Manuf. Meas. Nanoscale*, 2013, pp. 220–223.
33. I. Hotovy, V. Rehacek, P. Siciliano, S. Capone, L. Spiess, *Thin Solid Films* **418** (2002) 9–15.
34. M.-W. Ahn, K.-S. Park, J.-H. Heo, J.-G. Park, D.-W. Kim, K.J. Choi, J.-H. Lee, S.-H. Hong, *Applied Physics Letters* **93** (2008) 263103.
35. P. Struk, T. Pustelny, K. Gołaszewska, M.A. Borysiewicz, A. Piotrowska, *Acta Physica Polonica A* **124** (2013) 567–569.
36. T.P. Mokoena, H.C. Swart, D.E. Motaung, *Journal of Alloys and Compounds* **805** (2019) 267–294.
37. V.S. Bhati, M. Hojamberdiev, M. Kumar, *Energy Reports* **6** (2020) 46–62.
38. Y.-C. Liang, Y.-C. Chang, *CrystEngComm* **22** (2020) 2315–2326.
39. S. Mrowec, *Ceramurgia International* **4** (1978) 47–58.
40. A. Kumar, R. Islam, D. Pramanik, K. Saraswat, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **37** (2019) 021505.
41. F. Gunkel, D.V. Christensen, Y.Z. Chen, N. Pryds, *Applied Physics Letters* **116** (2020) 120505.
42. G. Pacchioni, *The Journal of Chemical Physics* **128** (2008) 182505.
43. E.C. O’Quinn, K.E. Sickafus, R.C. Ewing, G. Baldinozzi, J.C. Neuefeind, M.G. Tucker, A.F. Fuentes, D. Drey, M.K. Lang, *Science Advances* **6** (2020) eabc2758.
44. A.J. Freeman, J. Yu, *Materials Science Forum* **37 pp. 267–275** (1989).
45. G. Goll, in: G. Goll (Ed.), *Unconv. Supercond. Exp. Investig. Order-Parameter Symmetry Unconv. Supercond.*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2006, pp. 121–151.
46. M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang, C.W. Chu, *Physical Review Letters* **58** (1987) 908–910.
47. F. Xu, K. Chen, R.D. Piner, C.A. Mirkin, J.E. Ritchie, J.T. McDevitt, M.O. Cannon, D. Kanis, *Langmuir* **14** (1998) 6505–6511.
48. T. Sekitani, N. Miura, S. Ikeda, Y.H. Matsuda, Y. Shiohara, *Physica B: Condensed Matter* **346–347** (2004) 319–324.
49. K. Rajeshwar, M.K. Hossain, R.T. Macaluso, C. Janáky, A. Varga, P.J. Kulesza, *Journal of the Electrochemical Society* **165** (2018) H3192.
50. H. Hosono, A. Yamamoto, H. Hiramatsu, Y. Ma, *Materials Today* **21** (2018) 278–302.
51. F. Bozso, G. Ertl, M. Grunze, M. Weiss, *Journal of Catalysis* **49** (1977) 18–41.
52. F. Bozso, G. Ertl, M. Weiss, *Journal of Catalysis* **50** (1977) 519–529.
53. F. Bozso, G. Ertl, M. Grunze, M. Weiss, *Applications of Surface Science* **1** (1977) 103–119.
54. M. Grunze, F. Bozso, G. Ertl, M. Weiss, *Applications of Surface Science* **1** (1978) 241–265.
55. G. Ertl, M. Huber, S.B. Lee, Z. Paál, M. Weiss, *Applications of Surface Science* **8** (1981) 373–386.
56. F. Bozso, J. Arias, C.P. Hanrahan, J.T. Yates Jr., R.M. Martin, H. Metiu, *Surface Science* **141** (1984) 591–603.



57. M. Eiswirth, G. Ertl, *Surface Science* **177** (1986) 90–100.
58. K. Krischer, M. Eiswirth, G. Ertl, *The Journal of Chemical Physics* **96** (1992) 9161–9172.
59. A.J. Lotka, *The Journal of Physical Chemistry* **14** (1910) 271–274.
60. N.S. Goel, S.C. Maitra, E.W. Montroll, *Reviews of Modern Physics* **43** (1971) 231–276.
61. A.S. Mikhailov, G. Ertl, in: A.S. Mikhailov, G. Ertl (Eds.), *Chem. Complex. Self-Organ. Process. Mol. Syst.*, Springer International Publishing, Cham, 2017, pp. 47–67.
62. H.M. Lu, X.K. Meng, *The Journal of Physical Chemistry C* **114** (2010) 1534–1538.
63. S. Zhang, Y. Zhao, R. Shi, G.I.N. Waterhouse, T. Zhang, *EnergyChem* **1** (2019) 100013.
64. S. Shang, W. Xiong, C. Yang, B. Johannessen, R. Liu, H.-Y. Hsu, Q. Gu, M.K.H. Leung, J. Shang, *ACS Nano* **15** (2021) 9670–9678.
65. K.M. Bratlie, H. Lee, K. Komvopoulos, P. Yang, G.A. Somorjai, *Nano Letters* **7** (2007) 3097–3101.
66. I. Lee, R. Morales, M.A. Albiter, F. Zaera, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **105** (2008) 15241–15246.
67. D.S. Newsome, *Catalysis Reviews* **21** (1980) 275–318.
68. C. Ratnasamy, J.P. Wagner, *Catalysis Reviews* **51** (2009) 325–440.
69. L. Jin, M. He, J. Lu, M. Luo, P. Fang, Y. Xie, *Chinese Journal of Chemical Physics* **20** (2007) 582–586.
70. J. Gupta, P. Bhargava, D. Bahadur, *Physica B: Condensed Matter* **448** (2014) 16–19.
71. B.B. Straumal, S.G. Protasova, A.A. Mazilkin, E. Goering, G. Schütz, P.B. Straumal, B. Baretzky, *Beilstein Journal of Nanotechnology* **7** (2016) 1936–1947.
72. Q. Xu, S. Zhou, H. Schmidt, *Journal of Alloys and Compounds* **487** (2009) 665–667.
73. X. Zuo, S.-D. Yoon, A. Yang, W.-H. Duan, C. Vittoria, V.G. Harris, *Journal of Applied Physics* **105** (2009) 07C508.
74. G.Z. Xing, Y.H. Lu, Y.F. Tian, J.B. Yi, C.C. Lim, Y.F. Li, G.P. Li, D.D. Wang, B. Yao, J. Ding, Y.P. Feng, T. Wu, *AIP Advances* **1** (2011) 022152.
75. R.J. Toh, Z. Sofer, M. Pumera, *ChemPhysChem* **16** (2015) 3527–3531.
76. A.S. Batchellor, G. Kwon, F.A.L. Laskowski, D.M. Tiede, S.W. Boettcher, *The Journal of Physical Chemistry C* **121** (2017) 25421–25429.
77. J. Yu, S. Pan, Y. Zhang, Q. Liu, B. Li, *Frontiers in Materials* **6** (2019).
78. P. Ougier, *Organic Chemistry: Current Research* **11** (2022) 1–2.
79. X. Liang, D. Xue, *Nanotechnology* **31** (2019) 074001.
80. K.A. Moltved, K.P. Kepp, *The Journal of Physical Chemistry C* **123** (2019) 18432–18444.
81. Z. Deng, J. Ji, M. Xing, J. Zhang, *Nanoscale Advances* **2** (2020) 4986–4995.
82. G. Zhuang, Y. Chen, Z. Zhuang, Y. Yu, J. Yu, *Science China Materials* **63** (2020) 2089–2118.
83. Z. Wang, L. Wang, *EcoMat* **3** (2021) e12075.
84. W. Jiang, H. Loh, B.Q.L. Low, H. Zhu, J. Low, J.Z.X. Heng, K.Y. Tang, Z. Li, X.J. Loh, E. Ye, Y. Xiong, *Applied Catalysis B: Environmental* **321** (2023) 122079.
85. Y. Wang, Y. Han, W. Suo, J. Zhang, X. Lai, Z. Li, Z. Liang, G. Cao, *SCIENCE CHINA Materials* **66** (2023) 4357–4366.
86. P.R. Bueno, E.R. Leite, M.M. Oliveira, M.O. Orlandi, E. Longo, *Applied Physics Letters* **79** (2001) 48–50.
87. E. Tea, J. Huang, G. Li, C. Hin, *The Journal of Chemical Physics* **146** (2017) 124706.

88. J.B. Maynard, V. Kuleshov, eds., in: *Isot. Geochem.*, Elsevier, 2017, pp. 1–4.
89. J.B. Maynard, *Economic Geology* **105** (2010) 535–552.
90. W. Huang, *Calphad* **13** (1989) 243–252.
91. P. Wang, J. Zhao, Y. Du, H. Xu, T. Gang, J. Fen, L. Zhang, C. He, S. Liu, H. Ouyang, *International Journal of Materials Research* **102** (2011) 6–16.
92. A.J. Bradley, J. Thewlis, W.L. Bragg, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* **115** (1927) 456–471.
93. T. Yamada, N. Kunitomi, Y. Nakai, D. E. Cox, G. Shirane, *Journal of the Physical Society of Japan* **28** (1970) 615–627.
94. D. Hobbs, J. Hafner, *Journal of Physics: Condensed Matter* **13** (2001) L681–L688.
95. L. Patrick, *Physical Review* **93** (1954) 370–370.
96. V.A. Finkel', *Journal of Experimental and Theoretical Physics* **27** (1968) 910–911.
97. A.C. Lawson, A.C. Larson, M.C. Aronson, S. Johnson, Z. Fisk, P.C. Canfield, J.D. Thompson, R.B. Von Dreele, *Journal of Applied Physics* **76** (1994) 7049–7051.
98. H. Fujihisa, K. Takemura, *Physical Review B* **52** (1995) 13257–13260.
99. F. Boakye, K.G. Adanu, *Thin Solid Films* **279** (1996) 29–33.
100. G.D. Preston, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **5** (1928) 1207–1225.
101. V. Sliwko, P. Mohn, K. Schwarz, *Journal of Physics: Condensed Matter* **6** (1994) 6557–6564.
102. J.A.M. Paddison, J.R. Stewart, P. Manuel, P. Courtois, G.J. McIntyre, B.D. Rainford, A.L. Goodwin, *arXiv:1302.0833 [Cond-Mat]* (2013).
103. Z.S. Basinski, J.W. Christian, W. Hume-Rothery, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **223** (1954) 554–560.
104. A.T. Paxton, M. Methfessel, H.M. Polatoglou, *Physical Review B* **41** (1990) 8127–8138.
105. J.X. Zheng-Johansson, O. Eriksson, B. Johansson, L. Fast, R. Ahuja, *Physical Review B* **57** (1998) 10989–10992.
106. S. Bigdeli, H. Ehtesami, Q. Chen, H. Mao, P. Korzhavy, M. Selleby, *Physica Status Solidi (B) Basic Research* **253** (2016) 1830–1836.
107. L.K. Magad-Weiss, A.A. Adeleke, E. Greenberg, V.B. Prakapenka, Y. Yao, E. Stavrou, *arXiv:2009.11153 [Cond-Mat]* (2020).
108. C. Corliss, J. Sugar, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **6** (1977) 1253–1329.
109. R.D. Shannon, *Acta Crystallographica Section A* **32** (1976) 751–767.
110. P. Held, L. Bohatý, *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online* **58** (2002) i121–i123.
111. P.R. Mulik, Kun. Li, R.R. Rothfus, *Environmental Science & Technology* **10** (1976) 668–674.
112. K. Manabe, T. Kubo, *The Journal of the Society of Chemical Industry, Japan* **71** (1968) 109–112.
113. E.-H.M. Diefallah, *Thermochimica Acta* **202** (1992) 1–16.
114. M.A. Mohamed, S.A. Halawy, *Thermochimica Acta* **242** (1994) 173–186.
115. E.F. Bertaut, D. Tran Qui, P. Burlet, P. Burlet, M. Thomas, J.M. Moreau, *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry* **30** (1974) 2234–2236.
116. D. Tranqui, P. Burlet, A. Filhol, M. Thomas, *Acta Crystallographica Section B* **33** (1977) 1357–1361.

117. C.-Y. Cheng, S.-L. Wang, *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications* **47** (1991) 1734–1736.
118. A. Zalkin, J.D. Forrester, D.H. Templeton, *Inorganic Chemistry* **3** (1964) 529–533.
119. H. Bouteiller, M. Pasturel, P. Lemoine, *Journal of Chemical Crystallography* (2020).
120. B. Morosin, E.J. Graeber, *The Journal of Chemical Physics* **42** (1965) 898–901.
121. S. Onuma, S. Shibata, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **43** (1970) 2395–2397.
122. R.H. Holm, F.A. Cotton, *The Journal of Physical Chemistry* **65** (1961) 321–323.
123. H. Montgomery, E.C. Lingafelter, *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry* **24** (1968) 1127–1128.
124. R.G. Charles, S.N. Holter, W.C. Fernelius, in: *Inorg. Synth.*, John Wiley & Sons, Ltd, 1960, pp. 164–166.
125. S. Shibata, S. Onuma, H. Inoue, *Chemistry Letters* **13** (1984) 485–486.
126. S. Shibata, S. Onuma, H. Inoue, *Inorganic Chemistry* **24** (1985) 1723–1725.
127. R.G. Charles, B.E. Bryant, in: *Inorg. Synth.*, John Wiley & Sons, Ltd, 1963, pp. 183–184.
128. D. Popov, R. Herak, B. Prelesnik, B. Ribár, *Zeitschrift Für Kristallographie - Crystalline Materials* **137** (1973) 280–289.
129. D. Popov, R. Herak, N. Radulović, B. Ribár, *Zeitschrift Für Kristallographie - Crystalline Materials* **142** (1975) 347–355.
130. N. Milinski, B. Ribár, Ž. Čulum, S. Djurić, *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry* **33** (1977) 1678–1682.
131. D. Petrovič, B. Ribár, S. Djurič, I. Krstanović, *Zeitschrift Für Kristallographie - Crystalline Materials* **144** (1976) 334–340.
132. S. Geller, *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry* **27** (1971) 821–828.
133. L.I. Hill, A. Verbaere, *Journal of Solid State Chemistry* **177** (2004) 4706–4723.
134. A. Simon, R. Dronskowski, B. Krebs, B. Hettich, *Angewandte Chemie International Edition in English* **26** (1987) 139–140.
135. T. Kohler, T. Armbruster, E. Libowitzky, *Journal of Solid State Chemistry* **133** (1997) 486–500.
136. W. Sun, D.A. Kitchaev, D. Kramer, G. Ceder, *Nature Communications* **10** (2019) 1–9.
137. P. Fabrykiewicz, R. Przeniosło, *Physica B: Condensed Matter* **489** (2016) 56–62.
138. B.S. Ellefson, N.W. Taylor, *The Journal of Chemical Physics* **2** (1934) 58–64.
139. C.G. Shull, W.A. Strauser, E.O. Wollan, *Physical Review* **83** (1951) 333–345.
140. H. Shaked, J. Faber, R.L. Hitterman, *Physical Review B* **38** (1988) 11901–11903.
141. A.L. Goodwin, M.G. Tucker, M.T. Dove, D.A. Keen, *Physical Review Letters* **96** (2006) 047209.
142. A.K. Cheetham, D.A.O. Hope, *Physical Review B* **27** (1983) 6964–6967.
143. P. Gopal, N.A. Spaldin, U.V. Waghmare, *Physical Review B* **70** (2004) 205104.
144. K.M. Nam, Y.-I. Kim, Y. Jo, S.M. Lee, B.G. Kim, R. Choi, S.-I. Choi, H. Song, J.T. Park, *Journal of the American Chemical Society* **134** (2012) 8392–8395.
145. D.R. Huffman, R.L. Wild, M. Shinmei, *The Journal of Chemical Physics* **50** (1969) 4092–4094.
146. J. Van Elp, R.H. Potze, H. Eskes, R. Berger, G.A. Sawatzky, *Physical Review B* **44** (1991) 1530–1537.
147. K. Terakura, T. Oguchi, A.R. Williams, J. Kübler, *Physical Review B* **30** (1984) 4734–4747.

148. J. Zaanen, G.A. Sawatzky, J.W. Allen, *Physical Review Letters* **55** (1985) 418–421.
149. J. Zaanen, G.A. Sawatzky, *Journal of Solid State Chemistry* **88** (1990) 8–27.
150. M. Belkhir, J. Hugel, *Solid State Communications* **70** (1989) 471–473.
151. J. Hugel, C. Carabatos, *Solid State Communications* **60** (1986) 369–372.
152. J. Hugel, M. Belkhir, *Zeitschrift Für Physik B Condensed Matter* **79** (1990) 57–60.
153. V.I. Anisimov, M.A. Korotin, E.Z. Kurmaev, *Journal of Physics: Condensed Matter* **2** (1990) 3973–3987.
154. N.F. Mott, *Reviews of Modern Physics* **40** (1968) 677–683.
155. J. Hubbard, B.H. Flowers, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **276** (1963) 238–257.
156. J. Hubbard, B.H. Flowers, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **277** (1964) 237–259.
157. J. Hubbard, B.H. Flowers, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **281** (1964) 401–419.
158. T. Yagi, T. Kondo, Y. Syono, *AIP Conference Proceedings* **429** (1998) 159–162.
159. T. Kondo, T. Yagi, Y. Syono, Y. Noguchi, T. Atou, T. Kikegawa, O. Shimomura, *Journal of Applied Physics* **87** (2000) 4153–4159.
160. J.R. Patterson, C.M. Aracne, D.D. Jackson, V. Malba, S.T. Weir, P.A. Baker, Y.K. Vohra, *Physical Review B* **69** (2004) 220101.
161. J.-P. Rueff, A. Mattila, J. Badro, G. Vankó, A. Shukla, *Journal of Physics: Condensed Matter* **17** (2005) S717–S726.
162. C.S. Yoo, B. Maddox, J.-H.P. Klepeis, V. Iota, W. Evans, A. McMahan, M.Y. Hu, P. Chow, M. Somayazulu, D. Häusermann, R.T. Scalettar, W.E. Pickett, *Physical Review Letters* **94** (2005) 115502.
163. S. Klotz, K. Komatsu, A. Polian, S. Machida, A. Sano-Furukawa, J.-P. Itié, T. Hattori, *Physical Review B* **101** (2020) 064105.
164. X. Sun, E. Feng, Y. Su, K. Nemkovski, O. Petravic, T. Brückel, *Journal of Physics: Conference Series* **862** (2017) 012027.
165. M. Yin, S. O'Brien, *Journal of the American Chemical Society* **125** (2003) 10180–10181.
166. Q. Li, J. Wang, Y. He, W. Liu, X. Qiu, *Crystal Growth & Design* **9** (2009) 3100–3103.
167. J. Park, E. Kang, C.J. Bae, J.-G. Park, H.-J. Noh, J.-Y. Kim, J.-H. Park, H.M. Park, T. Hyeon, *The Journal of Physical Chemistry B* **108** (2004) 13594–13598.
168. A. Puglisi, S. Mondini, S. Cenedese, A.M. Ferretti, N. Santo, A. Ponti, *Chemistry of Materials* **22** (2010) 2804–2813.
169. S. Xie, X. Zhou, X. Han, Q. Kuang, M. Jin, Y. Jiang, Z. Xie, L. Zheng, *The Journal of Physical Chemistry C* **113** (2009) 19107–19111.
170. T. Ould-Ely, D. Prieto-Centurion, A. Kumar, W. Guo, W.V. Knowles, S. Asokan, M.S. Wong, I. Rusakova, A. Lüttge, K.H. Whitmire, *Chemistry of Materials* **18** (2006) 1821–1829.
171. X. Li, D. Li, L. Qiao, X. Wang, X. Sun, P. Wang, D. He, *Journal of Materials Chemistry* **22** (2012) 9189–9194.
172. X. Liu, C. Chen, Y. Zhao, B. Jia, *Journal of Nanomaterials* **2013** (2013) e736375.
173. Y. Sun, X. Hu, W. Luo, Y. Huang, *Journal of Materials Chemistry* **22** (2012) 19190–19195.
174. K. Zhong, X. Xia, B. Zhang, H. Li, Z. Wang, L. Chen, *Journal of Power Sources* **195** (2010) 3300–3308.

175. R. Xing, G. Liu, Q. Quan, A. Bhirde, G. Zhang, A. Jin, L.H. Bryant, A. Zhang, A. Liang, H.S. Eden, Y. Hou, X. Chen, *Chemical Communications* **47** (2011) 12152–12154.
176. D. Pan, A.H. Schmieder, S.A. Wickline, G.M. Lanza, *Tetrahedron* **67** (2011) 8431–8444.
177. X. Cai, Q. Zhu, Y. Zeng, Q. Zeng, X. Chen, Y. Zhan, Manganese Oxide Nanoparticles As MRI Contrast Agents In Tumor Multimodal Imaging And Therapy, *International Journal of Nanomedicine*, <https://www.dovepress.com/manganese-oxide-nanoparticles-as-mri-contrast-agents-in-tumor-multimod-peer-reviewed-article-IJN>.
178. A. Sukhdev, M. Challa, L. Narayani, A.S. Manjunatha, P.R. Deepthi, J.V. Angadi, P. Mohan Kumar, M. Pasha, *Heliyon* **6** (2020) e03245.
179. B. Boucher, R. Buhl, M. Perrin, *Journal of Applied Physics* **42** (1971) 1615–1617.
180. L.-X. Yang, Y.-J. Zhu, H. Tong, W.-W. Wang, G.-F. Cheng, *Journal of Solid State Chemistry* **179** (2006) 1225–1229.
181. I.K. Gopalakrishnan, N. Bagkar, R. Ganguly, S.K. Kulshreshtha, *Journal of Crystal Growth* **280** (2005) 436–441.
182. H.F. McMurdie, E. Golovato, *Journal of Research of the National Bureau of Standards* **41** (1948) 589–600.
183. S.E. Dorris, T.O. Mason, *Journal of the American Ceramic Society* **71** (1988) 379–385.
184. E. Paris, C.R. Ross II, H. Olijnyk, *European Journal of Mineralogy* (1992) 87–94.
185. Y. Moritomo, Y. Ohishi, A. Kuriki, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, *Journal of the Physical Society of Japan* **72** (2003) 765–766.
186. H. Lv, M. Yao, Q. Li, Z. Li, B. Liu, R. Liu, S. Lu, D. Li, J. Mao, X. Ji, J. Liu, Z. Chen, B. Zou, T. Cui, B. Liu, *The Journal of Physical Chemistry C* **116** (2012) 2165–2171.
187. J. Darul, C. Lathe, P. Piszora, *The Journal of Physical Chemistry C* **117** (2013) 23487–23494.
188. I. Rusakova, T. Ould-Ely, C. Hofmann, D. Prieto-Centuri3n, C.S. Levin, N.J. Halas, A. Lüttge, K.H. Whitmire, *Chemistry of Materials* **19** (2007) 1369–1375.
189. M. Keller, R. Dieckmann, *Berichte Der Bunsengesellschaft Für Physikalische Chemie* **89** (1985) 883–893.
190. Z. Weixin, W. Cheng, Z. Xiaoming, X. Yi, Q. Yitai, *Solid State Ionics* **117** (1999) 331–335.
191. M. Gotić, T. Jurkin, S. Musić, K. Unfried, U. Sydlik, A. Bauer-Šegvić, *Journal of Molecular Structure* **1044** (2013) 248–254.
192. Z.C. Zhou, S.T. Xing, Z.C. Ma, Y.S. Wu, Controlled Synthesis of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and MnOOH by a Hydrothermal Method and Their Electrochemical Behaviors, *Materials Science Forum*, <https://www.scientific.net/MSF.688.31>.
193. A. Baykal, Y. Köseođlu, M. Şenel, *Open Chemistry* **5** (2007) 169–176.
194. F.A. Al Sagheer, M.A. Hasan, L. Pasupulety, M.I. Zaki, *Journal of Materials Science Letters* **18** (1999) 209–211.
195. C.-C. Hu, Y.-T. Wu, K.-H. Chang, *Chemistry of Materials* **20** (2008) 2890–2894.
196. G.S. Kumar, B. Venkataramana, S.A. Reddy, H. Maseed, R.R. Nagireddy, *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology* **11** (2020) 035006.
197. J. Mu, Z. Gu, H. Sun, Q. Wei, *Journal of Dispersion Science and Technology* **27** (2006) 307–309.
198. S. Zhang, W. Liu, J. Ma, Y. Zhao, *TechConnect Briefs* **1** (2010) 555–558.
199. S. Cao, T. Han, L. Peng, B. Liu, *Materials Letters* **246** (2019) 210–213.
200. W. Wang, T. Yang, G. Yan, H. Li, *Materials Letters* **82** (2012) 237–239.

201. J. Du, Y. Gao, L. Chai, G. Zou, Y. Li, Y. Qian, *Nanotechnology* **17** (2006) 4923–4928.
202. D. Chen, B. Yang, Y. Jiang, Y. Zhang, *ChemistrySelect* **3** (2018) 3904–3908.
203. S. Lei, K. Tang, Z. Fang, H. Zheng, *Crystal Growth & Design* **6** (2006) 1757–1760.
204. O.Yu. Gorbenko, I.E. Graboy, V.A. Amelichev, A.A. Bosak, A.R. Kaul, B. Güttler, V.L. Svetchnikov, H.W. Zandbergen, *Solid State Communications* **124** (2002) 15–20.
205. Y.Q. Chang, X.Y. Xu, X.H. Luo, C.P. Chen, D.P. Yu, *Journal of Crystal Growth* **264** (2004) 232–236.
206. X. Sun, J. Liu, Y. Li, *Chemistry – A European Journal* **12** (2006) 2039–2047.
207. W.Z. Wang, C.K. Xu, G.H. Wang, Y.K. Liu, C.L. Zheng, *Advanced Materials* **14** (2002) 837–840.
208. P. Zhang, Y. Zhan, B. Cai, C. Hao, J. Wang, C. Liu, Z. Meng, Z. Yin, Q. Chen, *Nano Research* **3** (2010) 235–243.
209. A.K.M.A. Ullah, A.K.M.F. Kibria, M. Akter, M.N.I. Khan, A.R.M. Tareq, S.H. Firoz, *Water Conservation Science and Engineering* **1** (2017) 249–256.
210. Y. Ma, J. Jiang, A. Zhu, P. Tan, Y. Bian, W. Zeng, H. Cui, J. Pan, *Inorganic Chemistry Frontiers* **5** (2018) 2579–2586.
211. R. Han, M. Chen, X. Liu, Y. Zhang, Y. Xie, Y. Sui, *Nanomaterials* **10** (2020) 461.
212. M. Nekoeinia, S. Yousefinejad, F. Hasanpour, M. Yousefian-Dezaki, *Journal of Experimental Nanoscience* **15** (2020) 322–336.
213. M.Y. Rizal, R. Saleh, A. Taufik, *Journal of Environmental Chemical Engineering* **8** (2020) 103610.
214. T. Yamashita, A. Vannice, *Journal of Catalysis* **163** (1996) 158–168.
215. G.D. Moggridge, T. Rayment, R.M. Lambert, *Journal of Catalysis* **134** (1992) 242–252.
216. M. Baldi, E. Finocchio, F. Milella, G. Busca, *Applied Catalysis B: Environmental* **16** (1998) 43–51.
217. W. Weimin, Y. Yongnian, Z. Jiayu, *Applied Catalysis A: General* **133** (1995) 81–93.
218. J. Duan, S. Chen, S. Dai, S.Z. Qiao, *Advanced Functional Materials* **24** (2014) 2072–2078.
219. J. Liu, L. Jiang, T. Zhang, J. Jin, L. Yuan, G. Sun, *Electrochimica Acta* **205** (2016) 38–44.
220. J. Yang, X. Yang, Y.L. Zhong, J.Y. Ying, *Nano Energy* **13** (2015) 702–708.
221. B.G.S. Raj, A.M. Asiri, J.J. Wu, S. Anandan, *Journal of Alloys and Compounds* **636** (2015) 234–240.
222. H. Jiang, T. Zhao, C. Yan, J. Ma, C. Li, *Nanoscale* **2** (2010) 2195–2198.
223. J. Gao, M.A. Lowe, H.D. Abruña, *Chemistry of Materials* **23** (2011) 3223–3227.
224. C. Wang, L. Yin, D. Xiang, Y. Qi, *ACS Applied Materials & Interfaces* **4** (2012) 1636–1642.
225. Z.W. Chen, J.K.L. Lai, C.H. Shek, *Scripta Materialia* **55** (2006) 735–738.
226. A. Vázquez-Olmos, R. Redón, A.L. Fernández-Osorio, J.M. Saniger, *Applied Physics A: Materials Science and Processing* **81** (2005) 1131–1134.
227. T.R. Bastami, M.H. Entezari, *Chemical Engineering Journal* **164** (2010) 261–266.
228. S.K. Apte, S.D. Naik, R.S. Sonawane, B.B. Kale, N. Pavaskar, A.B. Mandale, B.K. Das, *Materials Research Bulletin* **41** (2006) 647–654.
229. Y. Hu, J. Chen, X. Xue, T. Li, *Materials Letters* **60** (2006) 383–385.
230. Y.-F. Han, F. Chen, Z.-Y. Zhong, K. Ramesh, E. Widjaja, L.-W. Chen, *Catalysis Communications* **7** (2006) 739–744.

231. Y.Q. Chang, D.P. Yu, Y. Long, J. Xu, X.H. Luo, R.C. Ye, *Journal of Crystal Growth* **279** (2005) 88–92.
232. W. Feitknecht, P. Brunner, H.R. Oswaldw, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **316** (1962) 154–160.
233. S. Rabiei, D.E. Miser, J.A. Lipscomb, K. Saoud, S. Gedevanishvili, F. Rasouli, *Journal of Materials Science* **40** (2005) 4995–4998.
234. S.A. Kirillov, V.S. Aleksandrova, T.V. Lisnycha, D.I. Dzanashvili, S.A. Khainakov, J.R. García, N.M. Visloguzova, O.I. Pendelyuk, *Journal of Molecular Structure* **928** (2009) 89–94.
235. S. Ardizzone, C.L. Bianchi, D. Tirelli, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **134** (1998) 305–312.
236. J.H. Mookath, M. Jahan, M. Tanaka, S. Tominaka, J. Henzie, *Science and Technology of Advanced Materials* **0** (2021) null.
237. R.W. Grant, S. Geller, J.A. Cape, G.P. Espinosa, *Physical Review* **175** (1968) 686–695.
238. S. Geller, G.P. Espinosa, *Physical Review B* **1** (1970) 3763–3769.
239. H. Rahaman, R. M. Laha, D. K. Maiti, S. Kumar Ghosh, *RSC Advances* **5** (2015) 33923–33929.
240. M. Sharrouf, R. Awad, M. Roumié, S. Marhaba, *Materials Sciences and Applications* **6** (2015) 850–859.
241. O. Bricker, *American Mineralogist* **50** (1965) 1296–1354.
242. Z. Gui, R. Fan, X.-H. Chen, Y.-Cheng. Wu, *Inorganic Chemistry Communications* **4** (2001) 294–296.
243. S.H. Kim, B.J. Choi, G.H. Lee, S.J. Oh, B. Kim, H.C. Choi, J.P. and Y. Chang, *Journal of the Korean Physical Society* **46** (2005) 941.
244. F. Hong, B. Yue, N. Hirao, Z. Liu, B. Chen, *Scientific Reports* **7** (2017) 44078.
245. J. Santillán, S.-H. Shim, G. Shen, V.B. Prakapenka, *Geophysical Research Letters* **33** (2006) L15307.
246. T. Yamanaka, T. Nagai, T. Okada, T. Fukuda, *Zeitschrift Für Kristallographie - Crystalline Materials* **220** (2005) 938–945.
247. S.V. Ovsyannikov, A.M. Abakumov, A.A. Tsirlin, W. Schnelle, R. Egoavil, J. Verbeeck, G. Van Tendeloo, K.V. Glazyrin, M. Hanfland, L. Dubrovinsky, *Angewandte Chemie International Edition* **52** (2013) 1494–1498.
248. E.B. Godunov, A.D. Izotov, I.G. Gorichev, *Inorganic Materials* **54** (2018) 66–71.
249. M. Tabuchi, K. Ado, H. Kobayashi, H. Kageyama, C. Masquelier, A. Kondo, R. Kanno, *Journal of the Electrochemical Society* **145** (1998) L49.
250. E.R. Stobbe, B.A. de Boer, J.W. Geus, *Catalysis Today* **47** (1999) 161–167.
251. M.I. Zaki, M.A. Hasan, L. Pasupulety, K. Kumari, *Thermochimica Acta* **303** (1997) 171–181.
252. M. Augustin, D. Fenske, I. Bardenhagen, A. Westphal, M. Knipper, T. Plaggenborg, J. Kolny-Olesiak, J. Parisi, *Beilstein Journal of Nanotechnology* **6** (2015) 47–59.
253. J. Pike, J. Hanson, L. Zhang, S.-W. Chan, *Chemistry of Materials* **19** (2007) 5609–5616.
254. N. Chandra, S. Bhasin, M. Sharma, D. Pal, *Materials Letters* **61** (2007) 3728–3732.
255. Z.-Y. Yuan, T.-Z. Ren, G. Du, B.-L. Su, *Chemical Physics Letters* **389** (2004) 83–86.
256. S. Musić, M. Ristić, S. Popović, *Journal of Molecular Structure* **924–926** (2009) 243–247.

257. S.-Z. Huang, J. Jin, Y. Cai, Y. Li, Z. Deng, J.-Y. Zeng, J. Liu, C. Wang, T. Hasan, B.-L. Su, *Scientific Reports* **5** (2015) 14686.
258. S. Lei, K. Tang, Z. Fang, Q. Liu, H. Zheng, *Materials Letters* **60** (2006) 53–56.
259. M.Y. Nassar, A.S. Amin, I.S. Ahmed, S. Abdallah, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **64** (2016) 79–88.
260. K.K. Hazarika, C. Goswami, H. Saikia, B.J. Borah, P. Bharali, *Molecular Catalysis* **451** (2018) 153–160.
261. Y. Li, D. Li, S. Fan, T. Yang, Q. Zhou, *Catalysis Science & Technology* **10** (2020) 864–875.
262. C. Cheng, Y. Huang, N. Wang, T. Jiang, S. Hu, B. Zheng, H. Yuan, D. Xiao, *ACS Applied Materials & Interfaces* **7** (2015) 9526–9533.
263. E. Moharreri, W.A. Hines, S. Biswas, D.M. Perry, J. He, D. Murray-Simmons, S.L. Suib, *Chemistry of Materials* **30** (2018) 1164–1177.
264. S. Sharma, *Advanced Materials Proceedings* **1** (2016) 220–225.
265. Y.-H. Son, P.T.M. Bui, H.-R. Lee, M.S. Akhtar, D.K. Shah, O.-B. Yang, *Coatings* **9** (2019) 631.
266. E.K. Jassem, A.M.A. Majeed, N.M. Umran, *Journal of Physics: Conference Series* **1279** (2019) 012004.
267. J. Deng, S. He, S. Xie, H. Yang, Y. Liu, G. Guo, H. Dai, *Environmental Science & Technology* **49** (2015) 11089–11095.
268. J. Wang, H. Zhao, J. Song, T. Zhu, W. Xu, *Catalysts* **9** (2019) 726.
269. A. Ramírez, P. Hillebrand, D. Stellmach, M.M. May, P. Bogdanoff, S. Fiechter, *The Journal of Physical Chemistry C* **118** (2014) 14073–14081.
270. M. Jahan, S. Tominaka, J. Henzie, *Dalton Transactions* **45** (2016) 18494–18501.
271. J. Melder, P. Bogdanoff, I. Zaharieva, S. Fiechter, H. Dau, P. Kurz, *Zeitschrift Für Physikalische Chemie* **234** (2020) 925–978.
272. D.A. Kitchaev, H. Peng, Y. Liu, J. Sun, J.P. Perdew, G. Ceder, *Physical Review B* **93** (2016) 045132.
273. J.E. Post, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **96** (1999) 3447–3454.
274. H.N. Alyea, *Journal of Chemical Education* **46** (1969) A496.
275. G. Cahiez, M. Alami, R.J.K. Taylor, M. Reid, J.S. Foot, L. Fader, V. Sikervar, J. Pabba, in: *Encycl. Reag. Org. Synth.*, American Cancer Society, 2017, pp. 1–16.
276. C. Zhou, J. Wang, X. Liu, F. Chen, Y. Di, S. Gao, Q. Shi, *New Journal of Chemistry* **42** (2018) 8400–8407.
277. J. Haines, J.M. Léger, S. Hoyau, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **56** (1995) 965–973.
278. K. Alam, N. Seriani, P. Sen, *Materials Research Express* **6** (2019) 076108.
279. E. Preisler, *Chemie in Unserer Zeit* **14** (1980) 137–148.
280. J.B. Fernandes, B. Desai, V.N. Kamat Dalal, *Electrochimica Acta* **28** (1983) 309–315.
281. J.B. Fernandes, B.D. Desai, V.N. Kamat Dalal, *Electrochimica Acta* **29** (1984) 181–185.
282. J.B. Fernandes, B.D. Desai, V.N. Kamat Dalal, *Electrochimica Acta* **29** (1984) 187–193.
283. J.B. Fernandes, B.D. Desai, V.N.K. Dalal, *Journal of Applied Electrochemistry* **15** (1985) 351–363.
284. S. Chen, J. Zhu, Q. Han, Z. Zheng, Y. Yang, X. Wang, *Crystal Growth & Design* **9** (2009) 4356–4361.
285. Y. Du, Y. Zhang, *Journal of Experimental Nanoscience* **9** (2014) 120–125.



286. R. Ma, Y. Bando, L. Zhang, T. Sasaki, *Advanced Materials* **16** (2004) 918–922.
287. B.A. Pinaud, Z. Chen, D.N. Abram, T.F. Jaramillo, *The Journal of Physical Chemistry C* **115** (2011) 11830–11838.
288. S. Devaraj, N. Munichandraiah, *The Journal of Physical Chemistry C* **112** (2008) 4406–4417.
289. W. Zhang, X. Ren, Z. Yang, H. Wang, Q. Wang, F. Huang, *Frontiers of Chemical Engineering in China* **1** (2007) 365–371.
290. J. Luo, H.T. Zhu, H.M. Fan, J.K. Liang, H.L. Shi, G.H. Rao, J.B. Li, Z.M. Du, Z.X. Shen, *The Journal of Physical Chemistry C* **112** (2008) 12594–12598.
291. G. Pistoia, A. Antonini, D. Zane, M. Pasquali, *Journal of Power Sources* **56** (1995) 37–43.
292. N. Sui, Y. Duan, X. Jiao, D. Chen, *The Journal of Physical Chemistry C* **113** (2009) 8560–8565.
293. S. Barbato, J.L. Gautier, *Electrochimica Acta* **46** (2001) 2767–2776.
294. D.A. Tompsett, M.S. Islam, *Chemistry of Materials* **25** (2013) 2515–2526.
295. M.J. Buerger, *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* **95** (1936) 163–174.
296. H. Dachs, *Zeitschrift Für Kristallographie* **118** (1963) 303–326.
297. J.W. Gruner, *American Mineralogist* **32** (1947) 654–659.
298. R.L. Collin, W.N. Lipscomb, *Acta Crystallographica* **2** (1949) 104–106.
299. L.S.D. Glasser, L. Ingram, *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry* **24** (1968) 1233–1236.
300. D.R. Dasgupta, *Mineralogical Magazine and Journal of the Mineralogical Society* **35** (1965) 131–139.
301. W. Feitknecht, W. Marti, *Helvetica Chimica Acta* **28** (1945) 129–148.
302. J.D. Hem, C.J. Lind, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **47** (1983) 2037–2046.
303. E. Tipping, D.W. Thompson, W. Davison, *Chemical Geology* **44** (1984) 359–383.
304. J.W. Murray, J.G. Dillard, R. Giovanoli, H. Moers, W. Stumm, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **49** (1985) 463–470.
305. M.A. Kessick, J.J. Morgan, *Environmental Science & Technology* **9** (1975) 157–159.
306. C.J. Lind, *Environmental Science & Technology* **22** (1988) 62–70.
307. R. Giovanoli, U. Leuenberger, *Helvetica Chimica Acta* **52** (1969) 2333–2347.
308. O. Glemser, H. Schröder, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **271** (1953) 293–304.
309. T.B. Massalski, D.E. Laughlin, *Calphad* **33** (2009) 3–7.
310. D.E. Laughlin, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* **39** (2018) 274–279.
311. U. Gonser, C.J. Meechan, A.H. Muir, H. Wiedersich, *Journal of Applied Physics* **34** (1963) 2373–2378.
312. E.I. Kondorsky, V.L. Sedov, *Journal of Experimental and Theoretical Physics* **8** (1958) 1104.
313. E.I. Kondorsky, V.L. Sedov, *Journal of Applied Physics* **31** (1960) S331–S335.
314. G. Morard, S. Boccato, A.D. Rosa, S. Anzellini, F. Miozzi, L. Henry, G. Garbarino, M. Mezouar, M. Harmand, F. Guyot, E. Boulard, I. Kantor, T. Irifune, R. Torchio, *Geophysical Research Letters* **45** (2018) 11,074–11,082.
315. R. Boehler, *Nature* **363** (1993) 534–536.
316. R. Boehler, *Reviews of Geophysics* **38** (2000) 221–245.
317. S.K. Saxena, L.S. Dubrovinsky, in: A. Meike, A. Gonis, P.E.A. Turchi, K. Rajan (Eds.), *Prop. Complex Inorg. Solids 2*, Springer US, Boston, MA, 2000, pp. 221–233.

318. R. Boehler, D. Santamaría-Pérez, D. Errandonea, M. Mezouar, *Journal of Physics: Conference Series* **121** (2008) 022018.
319. Q. Wei, C. McCammon, S.A. Gilder, *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* **18** (2017) 4646–4654.
320. G. Audi, O. Bersillon, J. Blachot, A.H. Wapstra, *Nuclear Physics A* **729** (2003) 3–128.
321. MEDC - Resources, <http://www.medc.dicp.ac.cn/Resources.php>.
322. J. Reader, J. Sugar, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **4** (1975) 353–440.
323. T.M. Baker, K.M. Howard, W.W. Brennessel, M.L. Neidig, *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications* **71** (2015) m228–m229.
324. M. Kabak, A. Elmail, S. Ozbey, O. Atakol, A. Kenar, *Zeitschrift Für Kristallographie - Crystalline Materials* **211** (1996) 831–832.
325. P.A. Stabnikov, N.V. Pervukhina, I.A. Baidina, L.A. Sheludyakova, S.V. Borisov, *Journal of Structural Chemistry* **48** (2007) 186–192.
326. J. Iball, C.H. Morgan, *Acta Crystallographica* **23** (1967) 239–244.
327. L. Ben-Dor, E. Fischbein, Z. Kalman, *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry* **32** (1976) 667–667.
328. Y. Ikeda, M. Takano, Y. Bando, *Bulletin of the Institute for Chemical Research, Kyoto University* **64** (1986) 249–258.
329. J. Tuček, L. Machala, S. Ono, A. Namai, M. Yoshikiyo, K. Imoto, H. Tokoro, S.-I. Ohkoshi, R. Zbořil, *Scientific Reports* **5** (2015).
330. J.E. Post, V.F. Buchwald, *American Mineralogist* **76** (1991) 272–277.
331. M. Yin, Z. Chen, B. Deegan, S. O'Brien, *Journal of Materials Research* **22** (2007) 1987–1995.
332. D. Bruce, P. Hancock, *British Corrosion Journal* **4** (1969) 221–222.
333. L.S. Darken, R.W. Gurry, *Journal of the American Chemical Society* **67** (1945) 1398–1412.
334. R.M. Hazen, R. Jeanloz, *Reviews of Geophysics* **22** (1984) 37–46.
335. L. Liu, P. Shen, W.A. Bassett, *Geophysical Journal International* **70** (1982) 57–66.
336. S. Pouyan, W.A. Bassett, L. Lin-Gun, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **47** (1983) 773–778.
337. L. von Bogdandy, H.-J. Engell, *The Reduction of Iron Ores: Scientific Basis and Technology*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1971.
338. P.D. Battle, A.K. Cheetham, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **12** (1979) 337–345.
339. J.-R. Gavarrí, C. Carel, D. Weigel, *Journal of Solid State Chemistry* **29** (1979) 81–95.
340. C.A. McCammon, L. Liu, *Physics and Chemistry of Minerals* **10** (1984) 106–113.
341. S. Stølen, R. Glöckner, F. Grønvold, *Thermochimica Acta* **256** (1995) 91–106.
342. H. Fjellvåg, F. Grønvold, S. Stølen, B. Hauback, *Journal of Solid State Chemistry* **124** (1996) 52–57.
343. D. Smrčka, V. Procházka, P. Novák, J. Kašlík, V. Vrba, *AIP Conference Proceedings* **1781** (2016) 020012.
344. M. Gheisari, M. Mozaffari, M. Acet, J. Amighian, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **320** (2008) 2618–2621.
345. C. Shi, O.L.G. Alderman, A. Tamalonis, R. Weber, J. You, C.J. Benmore, *Communications Materials* **1** (2020) 1–7.
346. C.P. Guntlin, S.T. Ochsenein, M. Wörle, R. Erni, K.V. Kravchyk, M.V. Kovalenko, *Chemistry of Materials* **30** (2018) 1249–1256.

347. E.J.W. Verwey, *Nature* **144** (1939) 327–328.
348. F. Walz, *Journal of Physics: Condensed Matter* **14** (2002) R285–R340.
349. R. Aragón, D.J. Buttrey, J.P. Shepherd, J.M. Honig, *Physical Review B* **31** (1985) 430–436.
350. Ö. Özdemir, D.J. Dunlop, B.M. Moskowitz, *Geophysical Research Letters* **20** (1993) 1671–1674.
351. J. Ebad-Allah, L. Baldassarre, M. Sing, R. Claessen, V. a. M. Brabers, C.A. Kuntscher, *Journal of Applied Physics* **112** (2012) 073524.
352. R.E. Vandenberghe, I. Nedkov, T. Merodiiska, L. Slavov, *Hyperfine Interactions* **165** (2005) 267–271.
353. K.B. Paul, *Central European Journal of Physics* **3** (2005) 115–126.
354. E. Schmidbauer, M. Keller, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **297** (2006) 107–117.
355. F.N. Skomurski, S. Kerisit, K.M. Rosso, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **74** (2010) 4234–4248.
356. W. Kündig, R. Steven Hargrove, *Solid State Communications* **7** (1969) 223–227.
357. L. Vella, D. Emerson, *ASEG Extended Abstracts* **2012** (2012) 1–4.
358. J.L. Kirschvink, M.M. Walker, C.E. Diebel, *Current Opinion in Neurobiology* **11** (2001) 462–467.
359. H. Nudelman, Y.-Z. Lee, Y.-L. Hung, S. Kolusheva, A. Upcher, Y.-C. Chen, J.-Y. Chen, S.-C. Sue, R. Zarivach, *Frontiers in Microbiology* **9** (2018).
360. R. Wiltschko, W. Wiltschko, *Journal of The Royal Society Interface* **16** (2019) 20190295.
361. P.P. Bakare, S.K. Date, Y.B. Kholam, S.B. Deshpande, H.S. Potdar, S. Salunke-Gawali, F. Varret, E. Pereira, *Hyperfine Interactions* **168** (2006) 1127–1132.
362. Â.L. Andrade, D.M. Souza, M.C. Pereira, J.D. Fabris, R.Z. Domingues, *Química Nova* **33** (2010) 524–527.
363. M. Ma, Y. Zhang, Z. Guo, N. Gu, *Nanoscale Research Letters* **8** (2013) 16.
364. A. Watcharenwong, Y. Bailuang, P. Kajitvitchyanukul, *Key Engineering Materials* **737** (2017) 367–372.
365. C. Yang, J. Wu, Y. Hou, *Chemical Communications* **47** (2011) 5130–5141.
366. M. Gotić, G. Koščec, S. Musić, *Journal of Molecular Structure* **924–926** (2009) 347–354.
367. K.F. McCarty, M. Monti, S. Nie, D.A. Siegel, E. Starodub, F. El Gabaly, A.H. McDaniel, A. Shavorskiy, T. Tylliszczak, H. Bluhm, N.C. Bartelt, J. de la Figuera, *The Journal of Physical Chemistry C* **118** (2014) 19768–19777.
368. E.R. Monazam, R.W. Breault, R. Siriwardane, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **53** (2014) 13320–13328.
369. P.C. Hayes, P. Grieveson, *Metallurgical Transactions B* **12** (1981) 319–326.
370. K. Song, S. Lee, C.-Y. Suh, W. Kim, K.-S. Ko, D. Shin, *Materials Transactions* **53** (2012) 2056–2059.
371. K. Song, W. Kim, C.-Y. Suh, D. Shin, K.-S. Ko, K. Ha, *Powder Technology* **246** (2013) 572–574.
372. L. Josephson, in: M. Ferrari, A.P. Lee, L.J. Lee (Eds.), *BioMEMS Biomed. Nanotechnol. Vol. Biol. Biomed. Nanotechnol.*, Springer US, Boston, MA, 2006, pp. 227–237.
373. Z.R. Stephen, F.M. Kievit, M. Zhang, *Materials Today* **14** (2011) 330–338.
374. L. Wang, K.-G. Neoh, E.-T. Kang, B. Shuter, S.-C. Wang, *Biomaterials* **31** (2010) 3502–3511.

375. E.S.M. Lee, B. Shuter, J. Chan, M.S.K. Chong, J. Ding, S.-H. Teoh, O. Beuf, A. Briguët, K.C. Tam, M. Choolani, S.-C. Wang, *Biomaterials* **31** (2010) 3296–3306.
376. Y. Jun, Y.-M. Huh, J. Choi, J.-H. Lee, H.-T. Song, S. Kim, S. Yoon, K.-S. Kim, J.-S. Shin, J.-S. Suh, J. Cheon, *Journal of the American Chemical Society* **127** (2005) 5732–5733.
377. T.L. Nguyen, T.R. Nizamov, M.A. Abakumov, I.V. Shchetinin, A.G. Savchenko, A.G. Majouga, *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics* **82** (2018) 1214–1221.
378. P. Dong, T. Zhang, H. Xiang, X. Xu, Y. Lv, Y. Wang, C. Lu, *Journal of Materials Chemistry B* **9** (2021) 958–968.
379. Â.L. Andrade, L.C.D. Cavalcante, J.D. Fabris, M.C. Pereira, J.D. Ardisson, R.Z. Domingues, *Hyperfine Interactions* **238** (2017) 53.
380. R. Hergt, W. Andra, C.G. d’Ambly, I. Hilger, W.A. Kaiser, U. Richter, H.-G. Schmidt, *IEEE Transactions on Magnetics* **34** (1998) 3745–3754.
381. A.L. Andrade, J.D. Fabris, M.C. Pereira, R.Z. Domingues, J.D. Ardisson, *Hyperfine Interactions* **218** (2013) 71–82.
382. G. Iglesias, A.V. Delgado, M. Kujda, M.M. Ramos-Tejada, *Colloid and Polymer Science* **294** (2016) 1541–1550.
383. K. Wu, J.-P. Wang, *AIP Advances* **7** (2017) 056327.
384. F.A.S. da Silva, M.F. de Campos, *Brazilian Journal of Chemical Engineering* **37** (2020) 543–553.
385. T. Fried, G. Shemer, G. Markovich, *Advanced Materials* **13** (2001) 1158–1161.
386. F. Liu, P.J. Cao, H.R. Zhang, J.F. Tian, C.W. Xiao, C.M. Shen, J.Q. Li, H.J. Gao, *Advanced Materials* **17** (2005) 1893–1897.
387. G.S. Parkinson, U. Diebold, J. Tang, L. Malkinski, *Tailoring the Interface Properties of Magnetite for Spintronics*, IntechOpen, 2012.
388. M. Bohra, N. Agarwal, in: M. Benelmekki, A. Erbe (Eds.), *Front. Nanosci.*, Elsevier, 2019, pp. 121–140.
389. F.J. Morin, *Physical Review* **78** (1950) 819–820.
390. J.O. Artman, J.C. Murphy, S. Foner, *Physical Review* **138** (1965) A912–A917.
391. A.H. Morrish, *Canted Antiferromagnetism: Hematite*, World Scientific, 1995.
392. I. Dzyaloshinsky, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **4** (1958) 241–255.
393. T. Moriya, *Physical Review* **120** (1960) 91–98.
394. F. Grønvd, E.J. Samuelsen, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **36** (1975) 249–256.
395. Ö. Özdemir, D.J. Dunlop, T.S. Berquó, *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* **9** (2008).
396. D. Kubániová, L. Kubíčková, T. Kmječ, K. Závěta, D. Nižňanský, P. Brázda, M. Klementová, J. Kohout, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **475** (2019) 611–619.
397. R.D. Zysler, D. Fiorani, A.M. Testa, L. Suber, E. Agostinelli, M. Godinho, *Physical Review B* **68** (2003) 212408.
398. E. Krén, B. Molnár, E. Sváb, É. Zsoldos, *Solid State Communications* **15** (1974) 1707–1710.
399. E. Sváb, E. Krén, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **14** (1979) 184–186.
400. J.Z. Liu, C.L. Fan, *Physics Letters A* **105** (1984) 80–82.
401. N. Popov, M. Bošković, M. Perović, K. Zadro, V. Gilja, L. Kratožil Krehula, M. Robić, M. Marciuš, M. Ristić, S. Musić, D. Stanković, S. Krehula, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **538** (2021) 168316.
402. J.Z. Liu, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **54–57** (1986) 901–902.

403. S. Krehula, G. Štefanić, K. Zadro, L. Kratožil Krehula, M. Marciuš, S. Musić, *Journal of Alloys and Compounds* **545** (2012) 200–209.
404. T. Nakau, *Journal of the Physical Society of Japan* **15** (1960) 727–727.
405. D. Benjelloun, J.-P. Bonnet, J.-P. Doumerc, J.-C. Launay, M. Onillon, P. Hagenmuller, *Materials Chemistry and Physics* **10** (1984) 503–518.
406. N. Iordanova, M. Dupuis, K.M. Rosso, *The Journal of Chemical Physics* **122** (2005) 144305.
407. B.M. Warnes, F.F. Aplan, G. Simkovich, *Solid State Ionics* **12** (1984) 271–276.
408. P. Liao, E.A. Carter, *Journal of Applied Physics* **112** (2012) 013701.
409. A.A. Narvekar, S.G. Tilve, J.B. Fernandes, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **142** (2020) 1207–1214.
410. H. Zhang, D. Li, W.J. Byun, X. Wang, T.J. Shin, H.Y. Jeong, H. Han, C. Li, J.S. Lee, *Nature Communications* **11** (2020) 4622.
411. S. Ono, T. Kikegawa, Y. Ohishi, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **65** (2004) 1527–1530.
412. E. Matijević, P. Scheiner, *Journal of Colloid and Interface Science* **63** (1978) 509–524.
413. J. Štajdohar, M. Ristić, S. Musić, *Journal of Molecular Structure* **1044** (2013) 290–298.
414. T. Sugimoto, K. Sakata, *Journal of Colloid and Interface Science* **152** (1992) 587–590.
415. M. Žic, M. Ristić, S. Musić, *Journal of Alloys and Compounds* **464** (2008) 81–88.
416. M. Žic, M. Ristić, S. Musić, *Journal of Molecular Structure* **834–836** (2007) 141–149.
417. M. Ristić, S. Musić, M. Ivanda, *Journal of Molecular Structure* **480–481** (1999) 637–640.
418. M. Ristić, S. Musić, *Journal of Alloys and Compounds* **425** (2006) 384–389.
419. M. Ristić, S. Musić, Z. Orehovec, *Journal of Molecular Structure* **744–747** (2005) 295–300.
420. M. Ristić, E. De Grave, S. Musić, S. Popović, Z. Orehovec, *Journal of Molecular Structure* **834–836** (2007) 454–460.
421. J. Mohapatra, A. Ramos, J. Elkins, J. Beatty, M. Xing, D. Singh, E.C. La Plante, J. Ping Liu, *Applied Physics Letters* **118** (2021) 183102.
422. J. Štajdohar, M. Ristić, S. Musić, *Journal of Alloys and Compounds* **532** (2012) 41–48.
423. M. Ristić, S. Musić, M. Godec, *Journal of Alloys and Compounds* **417** (2006) 292–299.
424. I. Opačak, M. Ristić, S. Musić, *Materials Letters* **64** (2010) 2555–2558.
425. M. Žic, M. Ristić, S. Musić, *Journal of Alloys and Compounds* **466** (2008) 498–506.
426. C.-J. Jia, L.-D. Sun, F. Luo, X.-D. Han, L.J. Heyderman, Z.-G. Yan, C.-H. Yan, K. Zheng, Z. Zhang, M. Takano, N. Hayashi, M. Eltschka, M. Kläui, U. Rüdiger, T. Kasama, L. Cervera-Gontard, R.E. Dunin-Borkowski, G. Tzvetkov, J. Raabe, *Journal of the American Chemical Society* **130** (2008) 16968–16977.
427. C.-J. Jia, L.-D. Sun, Z.-G. Yan, L.-P. You, F. Luo, X.-D. Han, Y.-C. Pang, Z. Zhang, C.-H. Yan, *Angewandte Chemie International Edition* **44** (2005) 4328–4333.
428. R. Bredesen, P. Kofstad, *Oxidation of Metals* **34** (1990) 361–379.
429. R. Bredesen, P. Kofstad, *Oxidation of Metals* **35** (1991) 107–137.
430. A. Handa, Y. Ujihira, I. Okabe, *Journal of Materials Science* **16** (1981) 1999–2002.
431. D.B. Lee, J.W. Choi, *Oxidation of Metals* **64** (2005) 319–329.

432. Y. Sato, D.J. Young, *Oxidation of Metals* **55** (2001) 243–260.
433. R. Guillet, M. Lenglet, L. Gazin, B. Hannoyer, J. Lopitiaux, *Surface and Interface Analysis* **20** (1993) 15–20.
434. K. Nomura, Y. Ujihira, *Journal of Materials Science* **25** (1990) 1745–1750.
435. G.W. Simmons, E. Kellerman, H. Leidheiser, *Corrosion* **29** (1973) 227–233.
436. H. Ohashi, M. Koizumi, T. Morozumi, *Bulletin of the Faculty of Engineering, Hokkaido University* **72** (1974) 145–153.
437. G.P. Huffman, H.H. Podgurski, *Oxidation of Metals* **10** (1976) 377–401.
438. G.P. Huffman, H.H. Podgurski, *Oxidation of Metals* **15** (1981) 323–329.
439. F.J. Berry, M.E. Brett, P. Bowen, W. Jones, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* (1981) 1450–1455.
440. A. Vértes, I. Czakó-Nagy, *Electrochimica Acta* **34** (1989) 721–758.
441. K. Nomura, in: M. Migliorini, D. Petridis (Eds.), *Mössbauer Spectrosc. Mater. Sci.*, Springer Netherlands, Dordrecht, 1999, pp. 63–78.
442. T. Ohtsuka, K. Kubo, N. Sato, *Corrosion* **42** (1986) 476–481.
443. Y.Y. Fu, R.M. Wang, J. Xu, J. Chen, Y. Yan, A.V. Narlikar, H. Zhang, *Chemical Physics Letters* **379** (2003) 373–379.
444. E. Caudron, H. Buscail, *Materials Chemistry and Physics* **64** (2000) 29–36.
445. T. Jonsson, B. Pujilaksono, S. Hallström, J. Ågren, J.-E. Svensson, L.-G. Johansson, M. Halvarsson, *Corrosion Science* **51** (2009) 1914–1924.
446. S. Krehula, M. Ristić, M. Reissner, S. Kubuki, S. Musić, *Journal of Alloys and Compounds* **695** (2017) 1900–1907.
447. M. Žic, M. Ristić, S. Musić, *Journal of Molecular Structure* **993** (2011) 115–119.
448. M.A. Gondal, A. Hameed, Z.H. Yamani, A. Suwaiyan, *Chemical Physics Letters* **385** (2004) 111–115.
449. Q. Wei, Z. Zhang, Z. Li, Q. Zhou, Y. Zhu, *Journal of Physics D: Applied Physics* **41** (2008) 202002.
450. A.A. Tahir, K.G.U. Wijayantha, S. Saremi-Yarahmadi, M. Mazhar, V. McKee, *Chemistry of Materials* **21** (2009) 3763–3772.
451. F.L. Souza, K.P. Lopes, P.A.P. Nascente, E.R. Leite, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **93** (2009) 362–368.
452. F. Le Formal, M. Grätzel, K. Sivula, *Advanced Functional Materials* **20** (2010) 1099–1107.
453. V.A.N. de Carvalho, R.A. de S. Luz, B.H. Lima, F.N. Crespilho, E.R. Leite, F.L. Souza, *Journal of Power Sources* **205** (2012) 525–529.
454. M. Marelli, A. Naldoni, A. Minguzzi, M. Allieta, T. Virgili, G. Scavia, S. Recchia, R. Psaro, V. Dal Santo, *ACS Applied Materials & Interfaces* **6** (2014) 11997–12004.
455. A. Kleiman-Shwarsstein, Y.-S. Hu, A.J. Forman, G.D. Stucky, E.W. McFarland, *The Journal of Physical Chemistry C* **112** (2008) 15900–15907.
456. Y.-S. Hu, A. Kleiman-Shwarsstein, A.J. Forman, D. Hazen, J.-N. Park, E.W. McFarland, *Chemistry of Materials* **20** (2008) 3803–3805.
457. J.S. Jang, K.Y. Yoon, X. Xiao, F.-R.F. Fan, A.J. Bard, *Chemistry of Materials* **21** (2009) 4803–4810.
458. A. Memar, W.R.W. Daud, S. Hosseini, E. Eftekhari, L.J. Minggu, *Solar Energy* **84** (2010) 1538–1544.
459. N.T. Hahn, C.B. Mullins, *Chemistry of Materials* **22** (2010) 6474–6482.
460. Y.-Q. Cao, T.-Q. Zi, X.-R. Zhao, C. Liu, Q. Ren, J.-B. Fang, W.-M. Li, A.-D. Li, *Scientific Reports* **10** (2020) 13437.

461. S. Geller, H.J. Williams, R.C. Sherwood, *The Journal of Chemical Physics* **35** (1961) 1908–1909.
462. M. Bonnevie Svendsen, *Naturwissenschaften* **45** (1958) 542–542.
463. E.R. Bauminger, L. Ben-Dor, I. Felner, E. Fischbein, I. Nowik, S. Ofer, *Physica B+C* **86–88** (1977) 910–912.
464. T. González-Carreño, M.P. Morales, C.J. Serna, *Journal of Materials Science Letters* **13** (1994) 381–382.
465. E. Fujii, H. Torii, A. Tomozawa, R. Takayama, T. Hirao, *Journal of Crystal Growth* **151** (1995) 134–139.
466. D. Barreca, G.A. Battiston, D. Berto, R. Gerbasi, E. Tondello, *Surface Science Spectra* **8** (2001) 240–245.
467. D. Barreca, G. Carraro, A. Devi, E. Fois, A. Gasparotto, R. Seraglia, C. Maccato, C. Sada, G. Tabacchi, E. Tondello, A. Venzo, M. Winter, *Dalton Transactions* **41** (2011) 149–155.
468. D. Barreca, G. Carraro, A. Gasparotto, C. Maccato, R. Seraglia, G. Tabacchi, *Inorganica Chimica Acta* **380** (2012) 161–166.
469. N. A. Bailey, D. E. Fenton, M.S. Leal Gonzalez, *Inorganica Chimica Acta* **88** (1984) 125–134.
470. O. Malina, J. Tuček, P. Jakubec, J. Kašlík, I. Medřík, H. Tokoro, M. Yoshikiyo, A. Namai, S. Ohkoshi, R. Zbořil, *RSC Advances* **5** (2015) 49719–49727.
471. R. Zboril, M. Mashlan, D. Krausova, P. Pikal, *Hyperfine Interactions* **120** (1999) 497–501.
472. R. Zboril, M. Mashlan, D. Krausova, in: M. Miglierini, D. Petridis (Eds.), *Mössbauer Spectrosc. Mater. Sci.*, Springer Netherlands, Dordrecht, 1999, pp. 49–56.
473. R. Zboril, M. Mashlan, D. Petridis, *Chemistry of Materials* **14** (2002) 969–982.
474. R. Zboril, M. Mashlan, V. Papaefthymiou, G. Hadjipanayis, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **255** (2003) 413–417.
475. T. Danno, H. Asaoka, M. Nakanishi, T. Fujii, Y. Ikeda, Y. Kusano, J. Takada, *Journal of Physics: Conference Series* **200** (2010) 082003.
476. T. Danno, D. Nakatsuka, Y. Kusano, H. Asaoka, M. Nakanishi, T. Fujii, Y. Ikeda, J. Takada, *Crystal Growth & Design* **13** (2013) 770–774.
477. J.-S. Lee, S.-S. Im, C.-W. Lee, J.-H. Yu, Y.-H. Choa, S.-T. Oh, *Journal of Nanoparticle Research* **6** (2004) 627–631.
478. C.W. Lee, S.G. Kim, J.S. Lee, *Key Engineering Materials* **317–318** (2006) 219–222.
479. O. Malina, J. Kaslik, J. Tuček, J. Cuda, I. Medrik, R. Zboril, *AIP Conference Proceedings* **1622** (2014) 89–96.
480. T. Maruyama, T. Kanagawa, *Journal of The Electrochemical Society* **143** (1996) 1675.
481. C.-W. Lee, K.-W. Lee, J.-S. Lee, *Materials Letters* **62** (2008) 2664–2666.
482. D. Wiarda, T. Wenzel, M. Uhrmacher, K.P. Lieb, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **53** (1992) 1199–1209.
483. N. Zhang, Y. Guo, X. Wang, S. Zhang, Z. Li, Z. Zou, *Dalton Transactions* **46** (2017) 10673–10677.
484. N. Zhang, X. Wang, J. Feng, H. Huang, Y. Guo, Z. Li, Z. Zou, *National Science Review* **7** (2020) 1059–1067.
485. G. Carraro, D. Barreca, E. Comini, A. Gasparotto, C. Maccato, C. Sada, G. Sberveglieri, *CrystEngComm* **14** (2012) 6469–6476.
486. E.J.W. Verwey, *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* **91** (1935) 65–69.

487. G.W. Van Oosterhout, C.J.M. Rooijmans, *Nature* **181** (1958) 44–44.
488. J.-E. Jørgensen, L. Mosegaard, L.E. Thomsen, T.R. Jensen, J.C. Hanson, *Journal of Solid State Chemistry* **180** (2007) 180–185.
489. C. Greaves, *Journal of Solid State Chemistry* **49** (1983) 325–333.
490. R. Grau-Crespo, A.Y. Al-Baitai, I. Saadoun, N.H.D. Leeuw, *Journal of Physics: Condensed Matter* **22** (2010) 255401.
491. V.M. Talanov, M.V. Talanov, V.B. Shirokov, *Crystallography Reports* **61** (2016) 159–169.
492. E. Tronc, A. Ezzir, R. Cherkaoui, C. Chanéac, M. Noguès, H. Kachkachi, D. Fiorani, A.M. Testa, J.M. Grenèche, J.P. Jolivet, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **221** (2000) 63–79.
493. J. Tuček, R. Zboril, D. Petridis, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **6** (2006) 926–947.
494. C. Chanéac, E. Tronc, J.P. Jolivet, *Nanostructured Materials* **6** (1995) 715–718.
495. C. Chanéac, E. Tronc, J.P. Jolivet, *Journal of Materials Chemistry* **6** (1996) 1905–1911.
496. K. Haneda, A.H. Morrish, *Le Journal de Physique Colloques* **38** (1977) C1-321-C1-323.
497. S. Musić, I. Czako-Nagy, S. Popović, A. Vertes, M. Tonković, *Croatica Chemica Acta* **59** (1986) 833–851.
498. G.M. da Costa, E. De Grave, L.H. Bowen, P.M.A. de Bakker, R.E. Vandenberghe, *Clays and Clay Minerals* **43** (1995) 562–568.
499. D. Predoi, V. Kuncser, G. Filoti, *Romanian Reports in Physics* **56** (2004) 373–378.
500. H. Sharifi Dehsari, V. Ksenofontov, A. Möller, G. Jakob, K. Asadi, *The Journal of Physical Chemistry C* **122** (2018) 28292–28301.
501. G.M. da Costa, E. De Grave, L.H. Bowen, R.E. Vandenberghe, P.M.A. de Bakker, *Clays and Clay Minerals* **42** (1994) 628–633.
502. G.M. da Costa, E. De Grave, L.H. Bowen, P.M.A. de Bakker, R.E. Vandenberghe, *Physics and Chemistry of Minerals* **22** (1995) 178–185.
503. T.J. Bastow, A. Trinchi, M.R. Hill, R. Harris, T.H. Muster, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **321** (2009) 2677–2681.
504. K.M. Spiers, J.D. Cashion, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **324** (2012) 862–868.
505. R.M. Taylor, U. Schwertmann, *Clay Minerals* **10** (1974) 289–298.
506. W. Feitknecht, *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **63** (1959) 34–43.
507. R.M. Taylor, U. Schwertmann, *Clay Minerals* **10** (1974) 299–310.
508. E. Tronc, J.P. Jolivet, in: G.C. Hadjipanayis, R.W. Siegel (Eds.), *Nanophase Mater. Synth. — Prop. — Appl.*, Springer Netherlands, Dordrecht, 1994, pp. 21–28.
509. S. Musić, M. Ristić, S. Popović, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Articles* **121** (1988) 61–71.
510. S. Musić, M. Gotić, S. Popović, I. Czako-Nagy, *Materials Letters* **20** (1994) 143–148.
511. C.J. Meledandri, J.K. Stolarczyk, S. Ghosh, D.F. Brougham, *Langmuir* **24** (2008) 14159–14165.
512. Y. Tan, Z. Zhuang, Q. Peng, Y. Li, *Chemistry of Materials* **20** (2008) 5029–5034.
513. D.R. Bae, Y.-J. Lee, D.K. Kim, S.W. Lee, K.S. Chang, G.-R. Yi, G. Lee, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **71** (2014) 606–610.



514. A.V. Galukhin, A.A. Erokhin, Y.N. Osin, D.K. Nurgaliev, *Energy & Fuels* **29** (2015) 4768–4773.
515. A. Teleki, M. Suter, P.R. Kidambi, O. Ergeneman, F. Krumeich, B.J. Nelson, S.E. Pratsinis, *Chemistry of Materials* **21** (2009) 2094–2100.
516. C.-W. Lee, S.-S. Jung, J.-S. Lee, *Materials Letters* **62** (2008) 561–563.
517. R. Zboril, L. Machala, M. Mashlan, V. Sharma, *Crystal Growth & Design* **4** (2004) 1317–1325.
518. L. Machala, G. Zoppellaro, J. Tuček, K. Šafářová, Z. Marušák, J. Filip, J. Pechoušek, R. Zbořil, *RSC Advances* **3** (2013) 19591–19599.
519. M. Magro, D. Baratella, G. Salviulo, K. Polakova, G. Zoppellaro, J. Tucek, J. Kaslik, R. Zboril, F. Vianello, *Biosensors and Bioelectronics* **52** (2014) 159–165.
520. C. Liang, H. Liu, J. Zhou, X. Peng, H. Zhang, *Journal of Chemistry* **2015** (2015) e791829.
521. M. Kishimoto, M. Minagawa, H. Yanagihara, T. Oda, N. Ohkochi, E. Kita, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **324** (2012) 1285–1289.
522. I.S. Lyubutin, S.S. Starchikov, T.V. Bukreeva, I.A. Lysenko, S.N. Sulyanov, N.Yu. Korotkov, S.S. Romyantseva, I.V. Marchenko, K.O. Funtov, A.L. Vasiliev, *Materials Science and Engineering: C* **45** (2014) 225–233.
523. I.S. Lyubutin, S.S. Starchikov, C.-R. Lin, N.E. Gervits, N.Y. Korotkov, T.V. Bukreeva, *Croatica Chemica Acta* **88** (2015) 397–403.
524. J. Kliava, I. Edelman, O. Ivanova, R. Ivantsov, O. Bayukov, E. Petrakovskaja, V. Zaikovskiy, I. Bruckental, Y. Yeshurun, S. Stepanov, *Journal of Applied Physics* **104** (2008) 103917.
525. I.S. Edelman, O.S. Ivanova, E.A. Petrakovskaja, D.A. Velikanov, I.A. Tarasov, Y.V. Zubavichus, N.N. Trofimova, V.I. Zaikovskii, *Journal of Alloys and Compounds* **624** (2015) 60–67.
526. L. Rahman, S. Bhattacharjee, S. Islam, F. Zahan, B. Biswas, N. Sharmin, *Journal of Asian Ceramic Societies* **8** (2020) 1083–1094.
527. A.N. Shmakov, G.N. Kryukova, S.V. Tsybulya, A.L. Chuvilin, L.P. Solovyeva, *Journal of Applied Crystallography* **28** (1995) 141–145.
528. D. Cao, H. Li, L. Pan, J. Li, X. Wang, P. Jing, X. Cheng, W. Wang, J. Wang, Q. Liu, *Scientific Reports* **6** (2016) 32360.
529. T. González-Carreño, M.P. Morales, M. Gracia, C.J. Serna, *Materials Letters* **18** (1993) 151–155.
530. S. Layek, A. Pandey, A. Pandey, H.C. Verma, *International Journal of Engineering, Science and Technology* **2** (2010).
531. L. Yu, X. Peng, J. Li, F. Ni, Z. Luan, *Fresenius Environmental Bulletin* **23** (2014) 508–515.
532. J. Lee, S.-Y. Kwak, *ACS Omega* **3** (2018) 2634–2640.
533. C. Wang, S. Yang, H. Chang, Y. Peng, J. Li, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **376** (2013) 13–21.
534. J.A. Ramos Guivar, E.A. Sanches, F. Bruns, E. Sadrollahi, M.A. Morales, E.O. López, F.J. Litterst, *Applied Surface Science* **389** (2016) 721–734.
535. M. Hussain, R. Khan, Zulfiqar, T.Z. Khan, G. Khan, S. Khattak, M.U. Rahman, S. Ali, Z. Iqbal, Burhanullah, K. Safeen, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **30** (2019) 13698–13707.
536. Á. Gallo-Cordova, A. Espinosa, A. Serrano, L. Gutiérrez, N. Menéndez, M. del P. Morales, E. Mazarío, *Materials Chemistry Frontiers* **4** (2020) 3063–3073.

537. R. Prins, *Journal of Catalysis* **392** (2020) 336–346.
538. E. Wolska, U. Schwertmann, *Solid State Ionics* **32–33** (1989) 214–218.
539. G.M. da Costa, E. De Grave, R.E. Vandenberghe, *Hyperfine Interactions* **117** (1998) 207–243.
540. N. Petersen, N. Schembera, E. Schmidbauer, H. Vali, *Physics and Chemistry of Minerals* **14** (1987) 118–121.
541. J. Van Wonterghem, S. Mørup, J. Villadsen, C.J.W. Koch, *Journal of Materials Science* **22** (1987) 438–442.
542. R.G. McClean, M.A. Schofield, W.F. Kean, C.V. Sommer, D.P. Robertson, D. Toth, M. Gajdardziska-Josifovska, *European Journal of Mineralogy* (2001) 1235–1242.
543. R. Schrader, G. Büttner, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **320** (1963) 220–234.
544. I. Dézsi, J.M.D. Coey, *Physica Status Solidi (a)* **15** (1973) 681–685.
545. E. Tronc, C. Chanéac, J.P. Jolivet, *Journal of Solid State Chemistry* **139** (1998) 93–104.
546. M. Gich, C. Frontera, A. Roig, E. Taboada, E. Molins, H.R. Rechenberg, J.D. Ardisson, W.A.A. Macedo, C. Ritter, V. Hardy, J. Sort, V. Skumryev, J. Nogués, *Chemistry of Materials* **18** (2006) 3889–3897.
547. M. Kurmoo, J.-L. Rehspringer, A. Hutlova, C. D’Orléans, S. Vilminot, C. Estournès, D. Niznansky, *Chemistry of Materials* **17** (2005) 1106–1114.
548. S. Ohkoshi, A. Namai, S. Sakurai, *The Journal of Physical Chemistry C* **113** (2009) 11235–11238.
549. S. Ohkoshi, H. Tokoro, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **86** (2013) 897–907.
550. I. Khan, S. Morishita, R. Higashinaka, T.D. Matsuda, Y. Aoki, E. Kuzmann, Z. Homonnay, S. Katalin, L. Pavić, S. Kubuki, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **538** (2021) 168264.
551. M. Popovici, M. Gich, D. Nižňanský, A. Roig, C. Savii, L. Casas, E. Molins, K. Zaveta, C. Enache, J. Sort, S. de Brion, G. Chouteau, J. Nogués, *Chemistry of Materials* **16** (2004) 5542–5548.
552. J. Majzlan, A. Navrotsky, U. Schwertmann, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68** (2004) 1049–1059.
553. J. Jin, S. Ohkoshi, K. Hashimoto, *Advanced Materials* **16** (2004) 48–51.
554. S. Sakurai, J. Jin, K. Hashimoto, S. Ohkoshi, *Journal of the Physical Society of Japan* **74** (2005) 1946–1949.
555. J.-L. Rehspringer, S. Vilminot, D. Niznansky, K. Zaveta, C. Estournes, M. Kurmoo, *Hyperfine Interactions* **166** (2005) 475–481.
556. M. Gich, A. Roig, C. Frontera, E. Molins, J. Sort, M. Popovici, G. Chouteau, D. Martín y Marero, J. Nogués, *Journal of Applied Physics* **98** (2005) 044307.
557. Y.-C. Tseng, N.M. Souza-Neto, D. Haskel, M. Gich, C. Frontera, A. Roig, M. van Veenendaal, J. Nogués, *Physical Review B* **79** (2009) 094404.
558. M. Gich, C. Frontera, A. Roig, J. Fontcuberta, E. Molins, N. Bellido, C. Simon, C. Fleta, *Nanotechnology* **17** (2006) 687–691.
559. K. Kelm, W. Mader, *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie* **631** (2005) 2383–2389.
560. J. Jin, K. Hashimoto, S. Ohkoshi, *Journal of Materials Chemistry* **15** (2005) 1067–1071.
561. S. Ohkoshi, S. Sakurai, J. Jin, K. Hashimoto, *Journal of Applied Physics* **97** (2005) 10K312.

562. S. Sakurai, K. Tomita, K. Hashimoto, H. Yashiro, S. Ohkoshi, *The Journal of Physical Chemistry C* **112** (2008) 20212–20216.
563. Y. Ding, J.R. Morber, R.L. Snyder, Z.L. Wang, *Advanced Functional Materials* **17** (2007) 1172–1178.
564. H. Tokoro, W. Tarora, A. Namai, M. Yoshikiyo, S. Ohkoshi, *Chemistry of Materials* **30** (2018) 2888–2894.
565. S. Sakurai, A. Namai, K. Hashimoto, S. Ohkoshi, *Journal of the American Chemical Society* **131** (2009) 18299–18303.
566. C. Dejoie, P. Sciau, W. Li, L. Noé, A. Mehta, K. Chen, H. Luo, M. Kunz, N. Tamura, Z. Liu, *Scientific Reports* **4** (2014) 4941.
567. Y. Zhao, G. Wen, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **512** (2020) 167039.
568. B. David, N. Pizúrová, P. Synek, V. Kudrle, O. Jašek, O. Schneeweiss, *Materials Letters* **116** (2014) 370–373.
569. A. Sivkov, E. Naiden, A. Ivashutenko, I. Shanenkov, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **405** (2016) 158–168.
570. I. Shanenkov, A. Sivkov, A. Ivashutenko, M. Gukov, W. Han, *Journal of Physics: Conference Series* **1393** (2019) 012128.
571. V.N. Nikolić, M.M. Milić, J.D. Zdravković, V. Spasojević, *Russian Journal of Physical Chemistry A* **93** (2019) 377–383.
572. V.N. Nikolić, M.M. Milić, J.D. Zdravković, V. Spasojević, *Russian Journal of Physical Chemistry A* **93** (2019) 588–593.
573. M. Gich, J. Gazquez, A. Roig, A. Crespi, J. Fontcuberta, J.C. Idrobo, S.J. Pennycook, M. Varela, V. Skumryev, M. Varela, *Applied Physics Letters* **96** (2010) 112508.
574. L. Corbellini, C. Lacroix, C. Harnagea, A. Korinek, G.A. Botton, D. Ménard, A. Pignolet, *Scientific Reports* **7** (2017) 3712.
575. T.M.N. Thai, D.T. Nguyen, N.-S. Lee, J.-S. Rhyee, J. Song, H.-J. Kim, *Journal of Applied Physics* **120** (2016) 185304.
576. T. Amrillah, L.T. Quynh, C. Nguyen Van, T.H. Do, E. Arenholz, J.-Y. Juang, Y.-H. Chu, *ACS Applied Materials & Interfaces* **13** (2021) 17006–17012.
577. M.J. Wang, H.M. Ji, Y.L. Chen, Q.Q. Jia, *Key Engineering Materials* **697** (2016) 737–740.
578. Y. Gu, M. Yoshikiyo, A. Namai, D. Bonvin, A. Martinez, R. Piñol, P. Téllez, N.J.O. Silva, F. Ahrentorp, C. Johansson, J. Marco-Brualla, R. Moreno-Loshuertos, P. Fernández-Silva, Y. Cui, S. Ohkoshi, A. Millán, *RSC Advances* **10** (2020) 28786–28797.
579. S. Ohkoshi, S. Kuroki, S. Sakurai, K. Matsumoto, K. Sato, S. Sasaki, *Angewandte Chemie International Edition* **46** (2007) 8392–8395.
580. A. Namai, S. Sakurai, M. Nakajima, T. Suemoto, K. Matsumoto, M. Goto, S. Sasaki, S. Ohkoshi, *Journal of the American Chemical Society* **131** (2009) 1170–1173.
581. H. Tokoro, K. Nakabayashi, S. Nagashima, Q. Song, M. Yoshikiyo, S. Ohkoshi, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **95** (2022) 538–552.
582. E. Gorbachev, M. Soshnikov, M. Wu, L. Alyabyeva, D. Myakishev, E. Kozlyakova, V. Lebedev, E. Anokhin, B. Gorshunov, O. Brylev, P. Kazin, L. Trusov, *Journal of Materials Chemistry C* **9** (2021) 6173–6179.
583. S. Ohkoshi, A. Namai, T. Yamaoka, M. Yoshikiyo, K. Imoto, T. Nasu, S. Anan, Y. Umeta, K. Nakagawa, H. Tokoro, *Scientific Reports* **6** (2016) 27212.
584. H. Tokoro, A. Namai, S. Ohkoshi, *Dalton Transactions* **50** (2021) 452–459.

585. S.M. Suturin, A.M. Korovin, A.A. Sitnikova, D.A. Kirilenko, M.P. Volkov, P.A. Dvortsova, V.A. Ukleev, M. Tabuchi, N.S. Sokolov, *Science and Technology of Advanced Materials* **22** (2021) 85–99.
586. K. Knížek, M. Pashchenko, P. Levinský, O. Kaman, J. Houdková, P. Jiříček, J. Hejtmánek, M. Soroka, J. Buršík, *Journal of Applied Physics* **124** (2018) 213904.
587. M. Meschede, in: J. Harff, M. Meschede, S. Petersen, J. Thiede (Eds.), *Encycl. Mar. Geosci.*, Springer Netherlands, Dordrecht, 2014, pp. 1–6.
588. L. Stixrude, E. Wasserman, R.E. Cohen, *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* **102** (1997) 24729–24739.
589. *Wikipedia* (2020).
590. M.M. Adams, D.R. Stone, D.S. Zimmerman, D.P. Lathrop, *Progress in Earth and Planetary Science* **2** (2015) 29.
591. P. Ball, *Nature* (2007) news070305-14.
592. E. Bykova, M. Bykov, V. Prakapenka, Z. Konôpková, H.-P. Liermann, N. Dubrovinskaia, L. Dubrovinsky, *High Pressure Research* **33** (2013) 534–545.
593. E. Bykova, L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, M. Bykov, C. McCammon, S.V. Ovsyannikov, H.-P. Liermann, I. Kupenko, A.I. Chumakov, R. Rüffer, M. Hanfland, V. Prakapenka, *Nature Communications* **7** (2016).
594. P.J. Wasilewski, H.H. Thomas, M.A. Mayhew, *Geophysical Research Letters* **6** (1979) 541–544.
595. I. Kupenko, G. Aprilis, D.M. Vasiukov, C. McCammon, S. Chariton, V. Cerantola, I. Kantor, A.I. Chumakov, R. Rüffer, L. Dubrovinsky, C. Sanchez-Valle, *Nature* **570** (2019) 102–106.
596. P. Lazor, O.N. Shebanova, H. Annersten, *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* **109** (2004).
597. D.P. Kozlenko, L.S. Dubrovinsky, S.E. Kichanov, E.V. Lukin, V. Cerantola, A.I. Chumakov, B.N. Savenko, *Scientific Reports* **9** (2019) 4464.
598. K. Chen, F. Baudelet, Y. Mijiti, L. Nataf, A. Di Cicco, Z. Hu, S. Agrestini, A.C. Komarek, M. Sougrati, J. Haines, J. Rouquette, Q. Kong, T.-C. Weng, *The Journal of Physical Chemistry C* **123** (2019) 21114–21119.
599. R. Sinmyo, E. Bykova, S.V. Ovsyannikov, C. McCammon, I. Kupenko, L. Ismailova, L. Dubrovinsky, *Scientific Reports* **6** (2016) 32852.
600. A.N. Dmitriev, *International Journal of Geosciences* **8** (2017) 1048–1071.
601. K.H. Gayer, L. Woontner, *Journal of Chemical Education* **34** (1957) 178.
602. H. Miyamoto, T. Shinjo, Y. Bando, T. Takada, *Journal of the Physical Society of Japan* **23** (1967) 1421–1421.
603. H. Miyamoto, T. Shinjo, Y. Bando, T. Takada, *Bulletin of the Institute for Chemical Research, Kyoto University* **45** (1968) 333–341.
604. T. Takada, M. Kiyama, Y. Bando, T. Sinjo, *Bulletin of the Institute for Chemical Research, Kyoto University* **47** (1969) 298–307.
605. H. Miyamoto, *Materials Research Bulletin* **11** (1976) 329–335.
606. R.A. Zingaro, D. Carl Dufner, A.P. Murphy, C.D. Moody, *Environment International* **23** (1997) 299–304.
607. N. Börsig, A.C. Scheinost, S. Shaw, D. Schild, T. Neumann, *Dalton Transactions* **47** (2018) 11002–11015.
608. A. Iranzo, F.M. Mulder, *Materials Advances* **2** (2021) 5076–5088.
609. W.D. Birch, A. Pring, A. Reller, H. Schmalle, *Naturwissenschaften* **79** (1992) 509–511.

610. W.D. Birch, A. Pring, A. Reller, H.W. Schmalle, *American Mineralogist* **78** (1993) 827–834.
611. U. Kolitsch, *The Canadian Mineralogist* **36** (1998) 1211–1216.
612. P.S. Pinto, G.D. Lanza, J.D. Ardisson, R.M. Lago, *Journal of the Brazilian Chemical Society* **30** (2019) 310–317.
613. G.F. Carrasco, M.C. Portillo, A.C. Santiago, A.R. Diaz, M.A. Mora-Ramirez, O.P. Moreno, *Optik* **243** (2021) 167377.
614. S.C.F. Au-Yeung, D.R. Eaton, T. Birchall, G. Dénès, J.E. Greedan, C. Hallett, K. Ruebenbauer, *Canadian Journal of Chemistry* **63** (1985) 3378–3385.
615. C.A. McCammon, A. Pring, H. Keppler, T. Sharp, *Physics and Chemistry of Minerals* **22** (1995) 11–20.
616. C.A. McCammon, E. De Grave, A. Pring, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **152** (1996) 33–39.
617. M.D. Welch, W.A. Crichton, N.L. Ross, *Mineralogical Magazine* **69** (2005) 309–315.
618. F. Capponi, M. Sartori, M.L. Souza, J. Rubio, *International Journal of Mineral Processing* **79** (2006) 167–173.
619. T. Zhang, Y. Zhao, S. Kang, Y. Li, Q. Zhang, *Journal of Cleaner Production* **227** (2019) 1–9.
620. XinxinYang, Y. Li, H. Gao, C. Wang, X. Zhang, H. Zhou, *International Journal of Biological Macromolecules* **117** (2018) 30–41.
621. Gunawan, N.B.A. Prasetya, A. Haris, F. Febriliani, *Journal of Physics: Conference Series* **1943** (2021) 012181.
622. J. Wang, R. Du, C. Yu, Z. Shi, C. Xu, R. Ren, *European Journal of Inorganic Chemistry* **26** (2023) e202300491.
623. Y. Fan, L. Wang, Z. Ma, W. Dai, H. Shao, H. Wang, G. Shao, *Particle & Particle Systems Characterization* **35** (2018) 1700484.
624. L. Gulina, V. Tolstoy, L. Kuklo, V. Mikhailovskii, V. Panchuk, V. Semenov, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2018** (2018) 1842–1846.
625. Z. Chen, *Journal of Experimental Nanoscience* **9** (2014) 406–414.
626. R.L. Frost, Z. Ding, H.D. Ruan, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **71** (2003) 783–797.
627. M.J. Dekkers, *Geophysical Journal International* **97** (1989) 323–340.
628. D.W. Strangway, R.M. Honea, B.E. McMahon, E.E. Larson, *Geophysical Journal International* **15** (1968) 345–359.
629. M. Ristić, I. Opačak, S. Musić, *Journal of Alloys and Compounds* **559** (2013) 49–56.
630. R. Zamiri, H.A. Ahangar, A. Zakaria, G. Zamiri, H.R. Bahari, G.P.C. Drummen, *Journal of Nanoparticle Research* **16** (2014) 2333.
631. E.R. Encina, M. Distaso, R.N. Klupp Taylor, W. Peukert, *Crystal Growth & Design* **15** (2015) 194–203.
632. F. Gilbert, P. Refait, F. Lévêque, C. Remazeilles, E. Conforto, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **69** (2008) 2124–2130.
633. C.E.A. Carneiro, F.F. Ivashita, I.G. de Souza, C.M.D. de Souza, A. Paesano, A.C.S. da Costa, E. di Mauro, H. de Santana, C.T.B.V. Zaia, D.A.M. Zaia, *International Journal of Astrobiology* **12** (2013) 149–160.
634. M. Kosmulski, S. Durand-Vidal, E. Mączka, J.B. Rosenholm, *Journal of Colloid and Interface Science* **271** (2004) 261–269.
635. A. Jaiswal, S. Banerjee, R. Mani, M.C. Chattopadhyaya, *Journal of Environmental Chemical Engineering* **1** (2013) 281–289.

636. P. Lakshminathiraj, B.R.V. Narasimhan, S. Prabhakar, G. Bhaskar Raju, *Journal of Hazardous Materials* **136** (2006) 281–287.
637. L.S. Balistrieri, T.T. Chao, *Soil Science Society of America Journal* **51** (1987) 1145–1151.
638. C.C. Ainsworth, D.C. Girvin, J.M. Zachara, S.C. Smith, *Soil Science Society of America Journal* **53** (1989) 411–418.
639. C.V. Schenck, J.G. Dillard, J.W. Murray, *Journal of Colloid and Interface Science* **95** (1983) 398–409.
640. B.B. Johnson, *Environmental Science & Technology* **24** (1990) 112–118.
641. R. Chitrakar, S. Tezuka, A. Sonoda, K. Sakane, K. Ooi, T. Hirotsu, *Journal of Colloid and Interface Science* **298** (2006) 602–608.
642. R.P.J.J. Rietra, T. Hiemstra, W.H. van Riemsdijk, *Journal of Colloid and Interface Science* **218** (1999) 511–521.
643. E.A. Forbes, A.M. Posner, J.P. Quirk, *Journal of Soil Science* **27** (1976) 154–166.
644. C.A. Christophi, L. Axe, *Journal of Environmental Engineering* **126** (2000) 66–74.
645. M.E. Essington, M.A. Stewart, *Soil Science Society of America Journal* **82** (2018) 803–814.
646. T. Saito, L.K. Koopal, W.H. van Riemsdijk, S. Nagasaki, S. Tanaka, *Langmuir* **20** (2004) 689–700.
647. Y. Zhao, F. Liu, X. Qin, *Chemosphere* **180** (2017) 373–378.
648. S. Krehula, S. Musić, *Journal of Alloys and Compounds* **426** (2006) 327–334.
649. S. Krehula, M. Ristić, I. Mitar, C. Wu, X. Li, L. Jiang, J. Wang, G. Sun, T. Zhang, M. Perović, M. Bošković, B. Antić, S. Musić, *Croatica Chemica Acta* **91** (2018) 389–401.
650. N. Popov, M. Ristić, M. Robić, V. Gilja, L. Kratočil Krehula, S. Musić, S. Krehula, *Chemical Papers* (2021).
651. J. Babčan, J. Krištin, *Journal of Thermal Analysis* **3** (1971) 307–310.
652. J.E. Post, P.J. Heaney, R.B. Von Dreele, J.C. Hanson, *American Mineralogist* **88** (2003) 782–788.
653. X. Fu, L. Jia, A. Wang, H. Cao, Z. Ling, C. Liu, E. Shi, Z. Wu, B. Li, J. Zhang, *Icarus* **336** (2020) 113435.
654. S. Musić, S. Krehula, S. Popović, *Materials Letters* **58** (2004) 444–448.
655. K. Ståhl, K. Nielsen, J. Jiang, B. Lebech, J.C. Hanson, P. Norby, J. van Lanschot, *Corrosion Science* **45** (2003) 2563–2575.
656. J.C. Villalba, S. Berezoski, K. de A. Cavicchiolli, V. Galvani, F.J. Anaissi, *Materials Letters* **104** (2013) 17–20.
657. K.E. García, C.A. Barrero, A.L. Morales, J.-M. Greneche, *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia* (2009) 185–191.
658. C.A. Barrero, K.E. García, A.L. Morales, S. Kodjikian, J.M. Greneche, *Journal of Physics: Condensed Matter* **18** (2006) 6827.
659. K. Mukai, T.M. Suzuki, T. Uyama, T. Nonaka, T. Morikawa, I. Yamada, *RSC Advances* **10** (2020) 44756–44767.
660. M. Žic, M. Ristić, S. Musić, *Journal of Molecular Structure* **924–926** (2009) 235–242.
661. M. Žic, M. Ristić, S. Musić, *Materials Chemistry and Physics* **120** (2010) 160–166.
662. Y.-X. Zhang, Y. Jia, *Applied Surface Science* **290** (2014) 102–106.
663. H.-F. Shao, X.-F. Qian, J. Yin, Z.-K. Zhu, *Journal of Solid State Chemistry* **178** (2005) 3130–3136.
664. R. Brayner, C. Yéprémian, C. Djediat, T. Coradin, F. Herbst, J. Livage, F. Fiévet, A. Couté, *Langmuir* **25** (2009) 10062–10067.

665. H. Xiong, Y. Liao, L. Zhou, Y. Xu, S. Wang, *Environmental Science & Technology* **42** (2008) 4165–4169.
666. X. Zhang, J. Ge, B. Lei, Y. Xue, Y. Du, *CrystEngComm* **17** (2015) 4064–4069.
667. A.M. Hirt, L. Lanci, J. Dobson, P. Weidler, A.U. Gehring, *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* **107** (2002) EPM 5-1-EPM 5-9.
668. J. Šubrt, F. Hanousek, V. Zapletal, J. Lipka, M. Hucl, *Journal of Thermal Analysis* **20** (1981) 61–69.
669. P.M.A. de Bakker, E. De Grave, R.E. Vandenberghe, L.H. Bowen, R.J. Pollard, R.M. Persoons, *Physics and Chemistry of Minerals* **18** (1991) 131–143.
670. A.U. Gehring, A.M. Hofmeister, *Clays and Clay Minerals* **42** (1994) 409–415.
671. A.R. Dinesen, C.T. Pedersen, C. Bender Koch, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **64** (2001) 1303–1310.
672. T.S. Gendler, V.P. Shcherbakov, M.J. Dekkers, A.K. Gapeev, S.K. Gribov, E. McClelland, *Geophysical Journal International* **160** (2005) 815–832.
673. R.M. Taylor, *Clays and Clay Minerals* **32** (1984) 175–180.
674. E. Murad, U. Schwertmann, *Mineralogical Magazine* **48** (1984) 507–511.
675. U. Schwertmann, H. Fechter, *Clay Minerals* **29** (1994) 87–92.
676. R. Lin, R.L. Spicer, F.L. Tungal, B.H. Davis, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **113** (1996) 79–96.
677. J. Majzlan, B.E. Lang, R. Stevens, A. Navrotsky, B.F. Woodfield, J. Boerio-Goates, *American Mineralogist* **88** (2003) 846–854.
678. E. De Grave, R.M. Persoons, D.G. Chambaere, R.E. Vandenberghe, L.H. Bowen, *Physics and Chemistry of Minerals* **13** (1986) 61–67.
679. A. Liu, J. Liu, B. Pan, W. Zhang, *RSC Advances* **4** (2014) 57377–57382.
680. T. Misawa, K. Hashimoto, S. Shimodaira, *Corrosion Science* **14** (1974) 131–149.
681. M. Pernet, X. Obradors, J. Fontcuberta, J. Joubert, J. Tejada, *IEEE Transactions on Magnetics* **20** (1984) 1524–1526.
682. M. Bo Madsen, S. Mørup, C.J.W. Koch, O.K. Borggaard, *Surface Science* **156** (1985) 328–334.
683. F.V. Chukhrov, B.B. Zvyagin, A.I. Gorshkov, L.P. Yermilova, V.V. Korovushkin, Y.S. Rudnitskaya, N.Y. Yakubovskaya, *International Geology Review* **19** (1977) 873–890.
684. A.Y. Polyakov, A.E. Goldt, T.A. Sorkina, I.V. Perminova, D.A. Pankratov, E.A. Goodilin, Y.D. Tretyakov, *CrystEngComm* **14** (2012) 8097–8102.
685. J. Majzlan, C.B. Koch, A. Navrotsky, *Clays and Clay Minerals* **56** (2008) 526–530.
686. M. Gotić, S. Popović, S. Musić, *Materials Letters* **21** (1994) 289–295.
687. T. Jurkin, G. Štefanić, G. Dražić, M. Gotić, *Materials Letters* **173** (2016) 55–59.
688. J. Hu, I.M.C. Lo, G. Chen, *Separation and Purification Technology* **58** (2007) 76–82.
689. M.C.S. Faria, R.S. Rosemberg, C.A. Bomfeti, D.S. Monteiro, F. Barbosa, L.C.A. Oliveira, M. Rodriguez, M.C. Pereira, J.L. Rodrigues, *Chemical Engineering Journal* **237** (2014) 47–54.
690. I.S.X. Pinto, P.H.V.V. Pacheco, J.V. Coelho, E. Lorençon, J.D. Ardisson, J.D. Fabris, P.P. de Souza, K.W.H. Krambrock, L.C.A. Oliveira, M.C. Pereira, *Applied Catalysis B: Environmental* **119–120** (2012) 175–182.
691. K. Kaneko, K. Inouye, *Adsorption Science & Technology* **3** (1986) 11–18.
692. Y. Kuwayama, K. Hirose, N. Sata, Y. Ohishi, *Earth and Planetary Science Letters* **273** (2008) 379–385.
693. H. Ozawa, F. Takahashi, K. Hirose, Y. Ohishi, N. Hirao, *Science* **334** (2011) 792–794.
694. M.P. Fewell, *American Journal of Physics* **63** (1995) 653–658.

695. N. Ghahramany, S. Gharaati, M. Ghanaatian, *Journal of Theoretical and Applied Physics* **6** (2012) 3.
696. N.R.S. Harsha, *European Journal of Physics* **39** (2018) 035802.
697. R.C. Wells, *Geological Survey Professional Paper* (1943) 1–21.
698. H.R. Cornwall, *Nickel Deposits of North America*, U.S. Government Printing Office, 1966.
699. G.T. Faust, *American Mineralogist* **51** (1966) 279–298.
700. S. Shimoda, *Clay Science* **2** (1964) 8–21.
701. L. Mond, *Journal of Organometallic Chemistry* **383** (1990) 7–10.
702. L. Mond, C. Langer, F. Quincke, *Journal of Organometallic Chemistry* **383** (1990) 1–5.
703. W.A. Herrmann, *Journal of Organometallic Chemistry* **383** (1990) 21–44.
704. Heazlewoodite - RRUFF Database: Raman, X-Ray, Infrared, and Chemistry, <https://rruff.info/Heazlewoodite>.
705. *Wikipedia* (2024).
706. C. Stone, (n.d.).
707. *Wikipedia* (2024).
708. H. Gamsjäger, J. Bugajski, T. Gajda, R.J. Lemire, W. Preis, *Chemical Thermodynamics of Nickel*, First, Elsevier, 2005.
709. G.P. Thomson, *Nature* **123** (1929) 912–912.
710. S.M. Zharkov, V.S. Zhigalov, G.I. Frolov, *Physics of Metals and Metallography* **81** (1996) 328–330.
711. K.S. Rao, T. Balaji, Y. Lingappa, M.R.P. Reddy, T.L. Prakash, *Phase Transitions* **85** (2012) 235–243.
712. C.S. Tian, D. Qian, D. Wu, R.H. He, Y.Z. Wu, W.X. Tang, L.F. Yin, Y.S. Shi, G.S. Dong, X.F. Jin, X.M. Jiang, F.Q. Liu, H.J. Qian, K. Sun, L.M. Wang, G. Rossi, Z.Q. Qiu, J. Shi, *Physical Review Letters* **94** (2005) 137210.
713. J. Gong, L.L. Wang, Y. Liu, J.H. Yang, Z.G. Zong, *Journal of Alloys and Compounds* **457** (2008) 6–9.
714. J. Gong, Y. Liu, L. Wang, J. Yang, Z. Zong, *Frontiers of Chemistry in China* **3** (2008) 157–160.
715. W.H.E. Schwarz, *Journal of Chemical Education* **87** (2010) 444–448.
716. T.-T. Fang, in: T.-T. Fang (Ed.), *Elem. Struct. Defects Cryst. Mater.*, Elsevier, 2018, pp. 3–11.
717. C. Corliss, J. Sugar, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **10** (1981) 197–290.
718. P.W. Jolly, G. Wilke, *The Organic Chemistry of Nickel*, Academic Press, 1974.
719. P.W. Jolly, G. Wilke, *The Organic Chemistry of Nickel*, Academic Press, 1975.
720. A.A.G. Tomlinson, *Coordination Chemistry Reviews* **37** (1981) 221–296.
721. G. Wilkinson, R.D. Gillard, J.A. McCleverty, *Comprehensive Coordination Chemistry: The Synthesis, Reactions, Properties & Applications of Coordination Compounds*, Pergamon Press, 1987.
722. J.R. Lancaster, *The Bioinorganic Chemistry of Nickel*, Wiley, 1988.
723. R.P. Hausinger, *Biochemistry of Nickel*, Springer US, 1993.
724. M. Alfano, C. Cavazza, *Protein Science* **29** (2020) 1071–1089.
725. T.C. Downie, W. Harrison, E.S. Raper, M.A. Hepworth, *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry* **27** (1971) 706–712.



726. K. Park, E.-C. Yang, D.N. Hendrickson, *Journal of Applied Physics* **97** (2005) 10M522.
727. P. Gallezot, D. Weigel, M. Prettre, *Acta Crystallographica* **22** (1967) 699–705.
728. B. Morosin, T. Haseda, *Acta Crystallographica Section B* **35** (1979) 2856–2858.
729. Y.-L. Xiao, X. Zhang, in: *Encycl. Reag. Org. Synth. EROS*, John Wiley & Sons, Ltd, 2017, pp. 1–3.
730. K. Lascelles, L.G. Morgan, D. Nicholls, D. Beyersmann, N. Institute, in: *Ullmanns Encycl. Ind. Chem.*, John Wiley & Sons, Ltd, 2019, pp. 1–17.
731. W. Brockner, C. Ehrhardt, M. Gjikaj, *Thermochimica Acta* **456** (2007) 64–68.
732. *Wikipedia* (2024).
733. G.J. Bullen, R. Mason, P. Pauling, *Inorganic Chemistry* **4** (1965) 456–462.
734. K.I. Pandya, W.E. O’Grady, D.A. Corrigan, J. McBreen, R.W. Hoffman, *The Journal of Physical Chemistry* **94** (1990) 21–26.
735. D.S. Hall, D.J. Lockwood, C. Bock, B.R. MacDougall, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **471** (2015).
736. D. Rodic, V. Spasojevic, V. Kusigerski, R. Tellgren, H. Rundlof, *Physica Status Solidi (B) Basic Research* **218** (2000) 527–536.
737. N. Mironova-Ulmane, A. Kuzmin, I. Sildos, M. Pärs, *Open Physics* **9** (2011) 1096–1099.
738. S. Thota, J.H. Shim, M.S. Seehra, *Journal of Applied Physics* **114** (2013) 214307.
739. J. Zhao, H. Liu, Q. Zhang, *Applied Surface Science* **392** (2017) 1097–1106.
740. G.A. Sawatzky, J.W. Allen, *Physical Review Letters* **53** (1984) 2339–2342.
741. A. Mandziak, G. D. Soria, J.E. Prieto, P. Prieto, C. Granados-Miralles, A. Quesada, M. Foerster, L. Aballe, J. de la Figuera, *Scientific Reports* **9** (2019) 13584.
742. L. Xiang, X.Y. Deng, Y. Jin, *Scripta Materialia* **47** (2002) 219–224.
743. M. Ghosh, K. Biswas, A. Sundaresan, C.N.R. Rao, *Journal of Materials Chemistry* **16** (2006) 106–111.
744. W.-N. Wang, Y. Itoh, I.W. Lenggoro, K. Okuyama, *Materials Science and Engineering: B* **111** (2004) 69–76.
745. D.Y. Han, H.Y. Yang, C.B. Shen, X. Zhou, F.H. Wang, *Powder Technology* **147** (2004) 113–116.
746. Y. Bahari Molla Mahaleh, S.K. Sadrnezhad, D. Hosseini, *Journal of Nanomaterials* **2008** (2008) e470595.
747. S.K.W. Ningsih, *AIP Conference Proceedings* **1677** (2015) 070027.
748. N.N.M. Zorkipli, N.H.M. Kaus, A.A. Mohamad, *Procedia Chemistry* **19** (2016) 626–631.
749. S.V. Sancheti, C. Saini, R. Ambati, P.R. Gogate, *Catalysis Today* **300** (2018) 50–57.
750. Y. Li, X. Xie, J. Liu, M. Cai, J. Rogers, W. Shen, *Chemical Engineering Journal* **136** (2008) 398–408.
751. N. Srivastava, P.C. Srivastava, *Bulletin of Materials Science* **33** (2010) 653–656.
752. G.-T. Zhou, Q.-Z. Yao, X. Wang, J.C. Yu, *Materials Chemistry and Physics* **98** (2006) 267–272.
753. S. Thota, J. Kumar, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **68** (2007) 1951–1964.
754. X. Ni, Q. Zhao, F. Zhou, H. Zheng, J. Cheng, B. Li, *Journal of Crystal Growth* **289** (2006) 299–302.
755. M. Zhang, G. Yan, Y. Hou, C. Wang, *Journal of Solid State Chemistry* **182** (2009) 1206–1210.
756. D. Tao, F. Wei, *Materials Letters* **58** (2004) 3226–3228.

757. N. Dharmaraj, P. Prabu, S. Nagarajan, C.H. Kim, J.H. Park, H.Y. Kim, *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology* **128** (2006) 111–114.
758. L. Wu, Y. Wu, H. Wei, Y. Shi, C. Hu, *Materials Letters* **58** (2004) 2700–2703.
759. Y. Li, S. Zhan, *Journal of Dispersion Science and Technology* **30** (2009) 246–249.
760. H. Guan, C. Shao, S. Wen, B. Chen, J. Gong, X. Yang, *Inorganic Chemistry Communications* **6** (2003) 1302–1303.
761. B. Ren, M. Fan, Q. Liu, J. Wang, D. Song, X. Bai, *Electrochimica Acta* **92** (2013) 197–204.
762. M.S. Kolathodi, M. Palei, T.S. Natarajan, *Journal of Materials Chemistry A* **3** (2015) 7513–7522.
763. W. Wang, Y. Liu, C. Xu, C. Zheng, G. Wang, *Chemical Physics Letters* **362** (2002) 119–122.
764. M. Salavati-Niasari, N. Mir, F. Davar, *Journal of Alloys and Compounds* **493** (2010) 163–168.
765. M. Salavati-Niasari, N. Mir, F. Davar, *Polyhedron* **28** (2009) 1111–1114.
766. M. Salavati-Niasari, F. Davar, Z. Fereshteh, *Journal of Alloys and Compounds* **494** (2010) 410–414.
767. F. Davar, Z. Fereshteh, M. Salavati-Niasari, *Journal of Alloys and Compounds* **476** (2009) 797–801.
768. E. Ozkan Zayim, I. Turhan, F.Z. Tepehan, N. Ozer, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **92** (2008) 164–169.
769. T. Miki, K. Yoshimura, Y. Tai, M. Tazawa, P. Jin, S. Tanemura, in: *Opt. Mater. Technol. Energy Effic. Sol. Energy Convers. XIV*, International Society for Optics and Photonics, 1995, pp. 135–142.
770. L. Wang, Z. Zhang, Y. Cao, *Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi/Journal of the Ceramic Society of Japan* **101** (1993) 227–229.
771. H. Sato, T. Minami, S. Takata, T. Yamada, *Thin Solid Films* **236** (1993) 27–31.
772. K. Yoshimura, T. Miki, S.T.S. Tanemura, *Japanese Journal of Applied Physics* **34** (1995) 2440.
773. J.-Y. Chang, Y.-C. Chen, C.-M. Wang, Y.-W. Chen, *Coatings* **10** (2020) 87.
774. E. Wainer, W.J. Baldwin, *Journal of the American Ceramic Society* **28** (1945) 317–326.
775. J.H. Keeler, P.K. Chu, H.M. Davis, *Journal of the American Ceramic Society* **35** (1952) 72–75.
776. D.G. Moore, J.W. Pitts, W.N. Harrison, *Journal of the American Ceramic Society* **37** (1954) 363–369.
777. H. Crystal, G. Bullock, *Journal of the American Ceramic Society* **42** (1959) 30–39.
778. D.-L. Sun, B.-W. Zhao, J.-B. Liu, H. Wang, H. Yan, *Ionics* **23** (2017) 1509–1515.
779. S. Yamada, T. Yoshioka, M. Miyashita, K. Urabe, M. Kitao, *Journal of Applied Physics* **63** (1988) 2116–2119.
780. M.P. Browne, H. Nolan, N.C. Berner, G.S. Duesberg, P.E. Colavita, M.E.G. Lyons, *International Journal of Electrochemical Science* **11** (2016) 6636–6647.
781. H.S. Jahromi, M. Behzad, *Materials Chemistry and Physics* **207** (2018) 489–498.
782. J. Wang, P. Yang, X. Wei, Z. Zhou, *Nanoscale Research Letters* **10** (2015) 119.
783. L.D. Kadam, P.S. Patil, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **69** (2001) 361–369.
784. A.C. Sonavane, A.I. Inamdar, P.S. Shinde, H.P. Deshmukh, R.S. Patil, P.S. Patil, *Journal of Alloys and Compounds* **489** (2010) 667–673.

785. S.C. Chen, Y.C. Lin, T.Y. Kuo, C.L. Chang, *Advanced Materials Research* **123–125** (2010) 647–650.
786. D. Gillaspie, A. Norman, C.E. Tracy, J.R. Pitts, S.-H. Lee, A. Dillon, *Journal of the Electrochemical Society* **157** (2010) H328–H331.
787. M. Bögner, A. Fuchs, K. Scharnagl, R. Winter, T. Doll, I. Eisele, *Sensors and Actuators B: Chemical* **47** (1998) 145–152.
788. M. Matsumiya, F. Qiu, W. Shin, N. Izu, N. Murayama, S. Kanzaki, *Thin Solid Films* **419** (2002) 213–217.
789. J. Wang, X. Wei, P. Wangyang, *Nanoscale Research Letters* **10** (2015) 461.
790. Y. Li, X. Li, Z. Wang, H. Guo, T. Li, *Ceramics International* **42** (2016) 14565–14572.
791. I. Hotový, J. Huran, L. Spiess, R. Čapkovic, Š. Haščík, *Vacuum* **58** (2000) 300–307.
792. A. Sawaby, M.S. Selim, S.Y. Marzouk, M.A. Mostafa, A. Hosny, *Physica B: Condensed Matter* **405** (2010) 3412–3420.
793. P.S. Patil, L.D. Kadam, *Applied Surface Science* **199** (2002) 211–221.
794. D.S. Dalavi, M.J. Suryavanshi, D.S. Patil, S.S. Mali, A.V. Moholkar, S.S. Kalagi, S.A. Vanalkar, S.R. Kang, J.H. Kim, P.S. Patil, *Applied Surface Science* **257** (2011) 2647–2656.
795. K.K. Purushothaman, G. Muralidharan, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **46** (2008) 190–194.
796. J.D. Desai, S.-K. Min, K.-D. Jung, O.-S. Joo, *Applied Surface Science* **253** (2006) 1781–1786.
797. Y. Zhou, Y. Geng, D. Gu, *Materials Letters* **61** (2007) 2482–2485.
798. L. Berkat, L. Cattin, A. Reguig, M. Regragui, J.C. Bernède, *Materials Chemistry and Physics* **89** (2005) 11–20.
799. M.A. Vidales-Hurtado, A. Mendoza-Galván, *Materials Chemistry and Physics* **107** (2008) 33–38.
800. P.S. Aggarwal, A. Goswami, *Journal of Physical Chemistry* **65** (1961) 2105.
801. S. Dey, S. Podder, A. Roychowdhury, D. Das, C.Kr. Ghosh, *Journal of Environmental Management* **211** (2018) 356–366.
802. L. Zhou, A. Rai, N. Piekiet, X. Ma, M.R. Zachariah, *Journal of Physical Chemistry C* **112** (2008) 16209–16218.
803. D.S. Bai, R.P. Suvarna, B.M. Nagabhushana, *Materials Today: Proceedings* **5** (2018) 20793–20802.
804. T.W. Capehart, D.A. Corrigan, R.S. Conell, K.I. Pandya, R.W. Hoffman, *Applied Physics Letters* **58** (1991) 865–867.
805. A.N. Mansour, C.A. Melendres, *Physica B: Condensed Matter* **208–209** (1995) 583–584.
806. H. Bode, K. Dehmelt, J. Witte, *Electrochimica Acta* **11** (1966) 1079–1087.
807. P. Oliva, J. Leonardi, J.F. Laurent, C. Delmas, J.J. Braconnier, M. Figlarz, F. Fievet, A. de Guibert, *Journal of Power Sources* **8** (1982) 229–255.
808. T. Takada, Y. Bando, M. Kiyama, H. Miyamoto, T. Sato, *Journal of the Physical Society of Japan* **21** (1966) 2745–2746.
809. P. Hermet, L. Gourrier, J.-L. Bantignies, D. Ravot, T. Michel, S. Deabate, P. Boulet, F. Henn, *Physical Review B* **84** (2011) 235211.
810. M. Komath, S. Thomas, K.A. Cherian, A. Ray, *Materials Chemistry and Physics* **36** (1993) 190–193.
811. C. Li, S. Liu, *Journal of Nanomaterials* **2012** (2012).
812. P. Li, D. Wang, Q. Peng, Y. Li, *Crystal Growth and Design* **13** (2013) 1949–1954.
813. F. Fievet, M. Figlarz, *Journal of Catalysis* **39** (1975) 350–356.

814. J. Li, F. Luo, X. Tian, Y. Lei, H. Yuan, D. Xiao, *Journal of Power Sources* **243** (2013) 721–727.
815. T. Grygar, J. Jandová, Z. Klímová, *Hydrometallurgy* **52** (1999) 137–149.
816. C. Faure, C. Delmas, M. Fouassier, *Journal of Power Sources* **35** (1991) 279–290.
817. Q. Song, Z. Tang, H. Guo, S.L.I. Chan, *Journal of Power Sources* **112** (2002) 428–434.
818. X. Chen, C. Long, C. Lin, T. Wei, J. Yan, L. Jiang, Z. Fan, *Electrochimica Acta* **137** (2014) 352–358.
819. H. Wallner, K. Gatterer, *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie* **628** (2002) 2818–2820.
820. L. Gourrier, S. Deabate, T. Michel, M. Paillet, P. Hermet, J.-L. Bantignies, F. Henn, *The Journal of Physical Chemistry C* **115** (2011) 15067–15074.
821. S. Krehula, M. Ristić, C. Wu, X. Li, L. Jiang, J. Wang, G. Sun, T. Zhang, M. Perović, M. Bošković, B. Antić, L.K. Krehula, B. Kobzi, S. Kubuki, S. Musić, *Journal of Alloys and Compounds* **750** (2018) 687–695.
822. C. Delmas, C. Tessier, *Journal of Materials Chemistry* **7** (1997) 1439–1443.
823. J. Chen, D.H. Bradhurst, S.X. Dou, H.K. Liu, *Journal of The Electrochemical Society* **146** (1999) 3606.
824. M. Dixit, P.V. Kamath, J. Gopalakrishnan, *Journal of The Electrochemical Society* **146** (1999) 79.
825. M. Morishita, S. Ochiai, T. Takeya, T. Ozaki, Y. Kawabe, M. Watada, S. Tanase, T. Sakai, *Electrochemistry* **76** (2008) 802–807.
826. M. Aghazadeh, M. Ghaemi, B. Sabour, S. Dalvand, *Journal of Solid State Electrochemistry* **18** (2014) 1569–1584.
827. B.S. Singu, U. Male, S.E. Hong, K.R. Yoon, *Ionics* **22** (2016) 1485–1491.
828. Q. Feng, F. Liu, J. Yuan, Q. Xu, *International Journal of Electrochemical Science* **15** (2020) 2863–2873.
829. G.-X. Tong, F.-T. Liu, W.-H. Wu, J.-P. Shen, X. Hu, Y. Liang, *CrystEngComm* **14** (2012) 5963–5973.
830. Y. Fan, Z. Yang, X. Cao, P. Liu, S. Chen, Z. Cao, *Journal of The Electrochemical Society* **161** (2014) B201.
831. A. Šurca, B. Orel, B. Pihlar, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **8** (1997) 743–749.
832. J. McBreen, in: *Handb. Battery Mater. Second Ed.*, 2011, pp. 149–168.
833. D.C. Silverman, *Corrosion* **37** (1981) 546–548.
834. J. Chenavas, J.C. Joubert, J.J. Capponi, M. Marezio, *Journal of Solid State Chemistry* **6** (1973) 1–15.
835. Q. Zhang, C. Zhang, J. Liang, P. Yin, Y. Tian, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **5** (2017) 3808–3818.
836. X. Liu, K. Ni, B. Wen, R. Guo, C. Niu, J. Meng, Q. Li, P. Wu, Y. Zhu, X. Wu, L. Mai, *ACS Energy Letters* **4** (2019) 2585–2592.
837. H. Yang, G. Dai, Z. Chen, J. Wu, H. Huang, Y. Liu, M. Shao, Z. Kang, *Small* **17** (2021) 2101727.
838. R.S. McEwen, *The Journal of Physical Chemistry* **75** (1971) 1782–1789.
839. A. Demourgues, L. Gautier, A.V. Chadwick, C. Delmas, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **133** (1997) 39–44.

840. J. Pan, Y. Sun, P. Wan, Z. Wang, X. Liu, *Electrochemistry Communications* **7** (2005) 857–862.
841. A.J. Tkalych, K. Yu, E.A. Carter, *The Journal of Physical Chemistry C* **119** (2015) 24315–24322.
842. Z. Zhang, M.P. Polak, C. Carlos, Y. Dong, D. Morgan, X. Wang, *ACS Nano* **17** (2023) 22979–22989.
843. A. Govind Rajan, J.M.P. Martirez, E.A. Carter, *Journal of the American Chemical Society* **142** (2020) 3600–3612.
844. O. Glemser, J. Einerhand, *Zeitschrift für anorganische Chemie* **261** (1950) 26–42.
845. X. Yang, K. Takada, M. Itose, Y. Ebina, R. Ma, K. Fukuda, T. Sasaki, *Chemistry of Materials* **20** (2008) 479–485.
846. Y.-F. Li, J.-L. Li, Z.-P. Liu, *The Journal of Physical Chemistry C* **125** (2021) 27033–27045.
847. R. Barnard, C.F. Randell, F.L. Tye, *Journal of Applied Electrochemistry* **10** (1980) 109–125.
848. C. Greaves, M.A. Thomas, M. Turner, *Journal of Power Sources* **12** (1984) 195–202.
849. L. Liu, Z. Zhou, C. Peng, *Electrochimica Acta* **54** (2008) 434–441.
850. R.P. Putra, I.B. Rachman, H. Horino, Izabela.I. Rzeznicka, *Catalysis Today* **397–399** (2022) 308–315.
851. R.P. Putra, H. Horino, I.I. Rzeznicka, *Catalysts* **10** (2020) 233.
852. L.-F. Li, Y.-F. Li, Z.-P. Liu, *ACS Catalysis* **10** (2020) 2581–2590.
853. K. Wang, H. Du, S. He, L. Liu, K. Yang, J. Sun, Y. Liu, Z. Du, L. Xie, W. Ai, W. Huang, *Advanced Materials* **33** (2021) 2005587.
854. P.W. Menezes, S. Yao, R. Beltrán-Suito, J.N. Hausmann, P.V. Menezes, M. Driess, *Angewandte Chemie* **133** (2021) 4690–4697.
855. F.E. Obenshain, H.H.F. Wegener, *Physical Review* **121** (1961) 1344–1349.
856. J.C. Travis, J.J. Spijkerman, in: I.J. Gruverman (Ed.), *Mössbauer Eff. Methodol.*, Springer US, Boston, MA, 1968, pp. 237–259.
857. B. Hannebauer, P.C. Schmidt, R. Kniep, N. Jansen, D. Walcher, P. Glitlich, R. Gottschall, R. Schollhorn, M. Methfessel, *Zeitschrift Fur Naturforschung - Section A Journal of Physical Sciences* **51** (1996) 515–526.
858. P. Gütllich, E. Bill, A.X. Trautwein, *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry: Fundamentals and Applications*, Springer Science & Business Media, 2010.
859. P. Gütllich, K.M. Hasselbach, H. Rummel, H. Spiering, *The Journal of Chemical Physics* **81** (1984) 1396–1405.
860. H. Muthig, E. Huenges, H. Morinaga, *Nature* **312** (1984) 532–532.
861. M. Trautmannsheimer, P. Komninos, E. Huenges, H. Morinaga, *Physics Letters A* **176** (1993) 398–401.
862. P.E. Hausteijn, G. Faigel, D.P. Siddons, J.B. Hastings, J.R. Grover, J.P. Remeika, A.S. Cooper, *194th National Meeting of the American Chemical Society, Division of Nuclear Chemistry and Technology* (1987).
863. J.B. Hastings, D.P. Siddons, U. van Bürck, R. Hollatz, U. Bergmann, *Physical Review Letters* **66** (1991) 770–773.
864. H. Grünsteudel, M. Haas, O. Leupold, D. Mandon, B.F. Matzanke, W. Meyer-Klaucke, H. Paulsen, E. Realo, H.D. Rüter, A.X. Trautwein, R. Weiss, H. Winkler, *Inorganica Chimica Acta* **275–276** (1998) 334–339.
865. O. Leupold, *Hyperfine Interactions* **144** (2002) 21–32.

866. M. Seto, R. Masuda, S. Higashitaniguchi, S. Kitao, Y. Kobayashi, C. Inaba, T. Mitsui, Y. Yoda, *Physical Review Letters* **102** (2009) 217602.
867. M. Seto, R. Masuda, S. Higashitaniguchi, S. Kitao, Y. Kobayashi, C. Inaba, T. Mitsui, Y. Yoda, *Journal of Physics: Conference Series* **217** (2010) 012002.
868. T. Mitsui, N. Hirao, Y. Ohishi, R. Masuda, Y. Nakamura, H. Enoki, K. Sakaki, M. Seto, *Journal of Synchrotron Radiation* **16** (2009) 723–729.
869. M. Seto, R. Masuda, Y. Kobayashi, S. Kitao, M. Kurokuzu, M. Saito, S. Hosokawa, H. Ishibashi, T. Mitsui, Y. Yoda, K. Mibu, *Hyperfine Interactions* **238** (2017) 78.
870. R. Masuda, Y. Kobayashi, S. Kitao, M. Kurokuzu, M. Saito, Y. Yoda, T. Mitsui, K. Hosoi, H. Kobayashi, H. Kitagawa, M. Seto, *Scientific Reports* **6** (2016) 20861.
871. L.B. Gee, C.-Y. Lin, F.E. Jenney, M.W.W. Adams, Y. Yoda, R. Masuda, M. Saito, Y. Kobayashi, K. Tamasaku, M. Lerche, M. Seto, C.G. Riordan, A. Ploskonka, P.P. Power, S.P. Cramer, L. Lauterbach, *Inorganic Chemistry* **55** (2016) 6866–6872.
872. Ž. Skoko, S. Popović, G. Štefanić, *Croatica Chemica Acta* **82** (2009) 405–420.
873. J.N. van Niekerk, F.R.L. Schoening, J.H. Talbot, *Acta Crystallographica* **6** (1953) 720–723.
874. T. Ishioka, A. Murata, Y. Kitagawa, K.T. Nakamura, *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications* **53** (1997) 1029–1031.
875. W. Clegg, I.R. Little, B.P. Straughan, *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications* **42** (1986) 1701–1703.
876. H. He, *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online* **62** (2006) m3291–m3292.
877. A. Vithal Ghule, B. Lo, S.-H. Tzing, K. Ghule, H. Chang, Y. Chien Ling, *Chemical Physics Letters* **381** (2003) 262–270.
878. Y. Duan, J. Li, X. Yang, L. Hu, Z. Wang, Y. Liu, C. Wang, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **83** (2008) 1–6.
879. C.-C. Lin, Y.-Y. Li, *Materials Chemistry and Physics* **113** (2009) 334–337.
880. G. Rudolph, M.C. Henry, E.L. Muetterties, in: *Inorg. Synth.*, John Wiley & Sons, Ltd, 1967, pp. 74–77.
881. G. Rudolph, M.C. Henry, *Inorganic Chemistry* **3** (1964) 1317–1318.
882. H. Montgomery, E.C. Lingafelter, *Acta Crystallographica* **16** (1963) 748–752.
883. M.J. Bennett, F.A. Cotton, R. Eiss, *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry* **24** (1968) 904–913.
884. Y.N. Zhuravlev, L.V. Zhuravleva, T. Inerbaev, *Science Evolution* **2** (2017) 19–32.
885. A. Ferrari, A. Braibanti, A.M.M. Lanfredi, A. Tiripicchio, *Acta Crystallographica* **22** (1967) 240–246.
886. B. Ribár, W. Nowacki, M. Šljukić, F. Gabela, B. Matković, *Zeitschrift Für Kristallographie - Crystalline Materials* **131** (1970) 175–185.
887. B. Ribár, W. Nowacki, M. Šljukić, S. Ščavničar, F. Gabela, *Zeitschrift Für Kristallographie - Crystalline Materials* **129** (1969) 305–317.
888. D. Petrović, B. Ribár, *Acta Crystallographica Section B* **31** (1975) 1795–1796.
889. I.D. Campbell, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* **73** (1977) 487–493.
890. M. Maneva, N. Petrov, *Journal of Thermal Analysis* **35** (1989) 2297–2303.
891. R. Nikolic, S. Zec, V. Maksimovic, S. Mentus, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **86** (2006) 423–428.
892. Y. Mori, N. Niiya, K. Ukegawa, T. Mizuno, K. Takarabe, A.L. Ruoff, *Physica Status Solidi (B) Basic Research* **241** (2004) 3198–3202.

893. Y. Wu, J. Kang, F. Liu, *Journal of Materials Research* **23** (2008) 3347–3352.
894. A. Wander, F. Schedin, P. Steadman, A. Norris, R. McGrath, T.S. Turner, G. Thornton, N.M. Harrison, *Physical Review Letters* **86** (2001) 3811–3814.
895. Z.L. Wang, *Materials Today* **7** (2004) 26–33.
896. X.G. Zhao, Z. Tang, *Journal of Applied Physics* **111** (2012) 084321.
897. M.A. Garcia, J.M. Merino, E. Fernández Pinel, A. Quesada, J. de la Venta, M.L. Ruiz González, G.R. Castro, P. Crespo, J. Llopis, J.M. González-Calbet, A. Hernando, *Nano Letters* **7** (2007) 1489–1494.
898. Z. Wang, H. Li, F. Tang, J. Ma, X. Zhou, *Nanoscale Research Letters* **13** (2018) 202.
899. M. Ristić, S. Musić, M. Ivanda, S. Popović, *Journal of Alloys and Compounds* **397** (2005) L1–L4.
900. S. Musić, Đ. Dragčević, S. Popović, M. Ivanda, *Materials Letters* **59** (2005) 2388–2393.
901. S.K. Yadav, D. Deckenbach, J.J. Schneider, *Batteries* **8** (2022) 244.
902. B. Beverskog, I. Puigdomenech, *Corrosion Science* **39** (1997) 107–114.
903. S. Musić, Đ. Dragčević, S. Popović, *Journal of Alloys and Compounds* **429** (2007) 242–249.
904. A. Tomaszewska-Grzeda, W. Lojkowski, M. Godlewski, S. Yatsunenko, K. Drozdowicz-Tomsia, E.M. Goldys, M.R. Phillips, (2005).
905. S. Musić, A. Šarić, S. Popović, *Ceramics International* **36** (2010) 1117–1123.
906. A. Famengo, S. Anantharaman, G. Ischia, V. Causin, M.M. Natile, C. Maccato, E. Tondello, H. Bertagnolli, S. Gross, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2009** (2009) 5017–5028.
907. G. Jiangfeng, D. Zhaoming, D. Qingping, X. Yuan, Z. Weihua, *Journal of Nanomaterials* **2010** (2010) e740628.
908. C. Lee, S.-W. Choi, J.Y. Park, S.S. Kim, *Sensor Letters* **9** (2011) 132–136.
909. O.-K. Kim, H. Kim, D. Kim, *Korean Journal of Materials Research* **22** (2012) 609–614.
910. M. Zhao, X. Wang, L. Ning, J. Jia, X. Li, L. Cao, *Sensors and Actuators B: Chemical* **156** (2011) 588–592.
911. X. Wang, M. Zhao, F. Liu, J. Jia, X. Li, L. Cao, *Ceramics International* **39** (2013) 2883–2887.
912. J.Y. Park, J.-J. Kim, S.S. Kim, *Microelectronic Engineering* **101** (2013) 8–11.
913. Y. Shmueli, G.E. Shter, O. Assad, H. Haick, P. Sonntag, P. Ricoux, G.S. Grader, *Journal of Materials Research* **27** (2012) 1672–1679.
914. M. Tanveer, A. Habib, M.B. Khan, *Materials Science and Engineering: B* **177** (2012) 1144–1148.
915. Z. Zhang, C. Shao, X. Li, C. Wang, M. Zhang, Y. Liu, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2** (2010) 2915–2923.
916. J.I.D.L. Ramírez, V.A.R. Villegas, S.P. Sicairos, E.H. Guevara, M.D.C. Brito Perea, B.L. Sánchez, *Catalysts* **10** (2020) 1041.
917. W. Chen, Y.H. Lu, M. Wang, L. Kroner, H. Paul, H.-J. Fecht, J. Bednarcik, K. Stahl, Z.L. Zhang, U. Wiedwald, U. Kaiser, P. Ziemann, T. Kikegawa, C.D. Wu, J.Z. Jiang, *The Journal of Physical Chemistry C* **113** (2009) 1320–1324.
918. R. Thapa, S. Ghosh, S. Sinthika, E. Mathan Kumar, N. Park, *Journal of Alloys and Compounds* **620** (2015) 156–163.
919. A. Escobedo-Morales, R. Esparza, A. García-Ruiz, A. Aguilar, E. Rubio-Rosas, R. Pérez, *Journal of Crystal Growth* **316** (2011) 37–41.

920. N. Uekawa, N. Mochizuki, J. Kajiwara, F. Mori, Y.J. Wu, K. Kakegawa, *Physical Chemistry Chemical Physics* **5** (2003) 929–934.
921. S. Cheng, D. Yan, J.T. Chen, R.F. Zhuo, J.J. Feng, H.J. Li, H.T. Feng, P.X. Yan, *The Journal of Physical Chemistry C* **113** (2009) 13630–13635.
922. F. Birch, *Physical Review* **71** (1947) 809–824.
923. S. Lindroos, M. Leskelä, *International Journal of Inorganic Materials* **2** (2000) 197–201.
924. D. Sebök, T. Szabó, I. Dékány, *Applied Surface Science* **255** (2009) 6953–6962.
925. M.A. Gondal, Q.A. Drmosh, Z.H. Yamani, T.A. Saleh, *Applied Surface Science* **256** (2009) 298–304.
926. S.V. Nistor, D. Ghica, M. Stefan, I. Vlaicu, J.N. Barascu, C. Bartha, *Journal of Alloys and Compounds* **548** (2013) 222–227.
927. H. Bai, X. Liu, *Materials Letters* **64** (2010) 341–343.
928. L. Rosenthal-Toib, K. Zohar, M. Alagem, Y. Tsur, *Chemical Engineering Journal* **136** (2008) 425–429.
929. M. Sun, W. Hao, C. Wang, T. Wang, *Chemical Physics Letters* **443** (2007) 342–346.
930. Q.A. Drmosh, M.A. Gondal, Z.H. Yamani, T.A. Saleh, *Applied Surface Science* **256** (2010) 4661–4666.
931. L.Y. Yang, G.P. Feng, T.X. Wang, *Materials Letters* **64** (2010) 1647–1649.
932. A.M. Clark, E.E. Fejer, G. Cressey, P.C. Tandy, *Mineralogical Magazine* **52** (1988) 699–702.
933. A.M. Clark, E.E. Fejer, A.G. Couper, G.C. Jones, *Mineralogical Magazine* **48** (1984) 267–269.
934. R. Stahl, C. Jung, H.D. Lutz, W. Kockelmann, H. Jacobs, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **624** (1998) 1130–1136.
935. L.A. Saghatforoush, R. Mehdizadeh, S. Sanati, M. Hasanzadeh, *Acta Chimica Slovenica* **59** (2012) 863–869.
936. M. Karakawa, T. Sugahara, Y. Hirose, K. Suganuma, Y. Aso, *Scientific Reports* **8** (2018) 10839.
937. O.K. Srivastava, E.A. Secco, *Canadian Journal of Chemistry* **45** (1967) 579–583.
938. M. Wang, Y. Zhou, Y. Zhang, S.H. Hahn, E.J. Kim, *CrystEngComm* **13** (2011) 6024–6026.
939. F. Demoisson, R. Piolet, F. Bernard, *Crystal Growth & Design* **14** (2014) 5388–5396.
940. F.V. Molefe, L.F. Koao, B.F. Dejene, H.C. Swart, *Optical Materials* **46** (2015) 292–298.
941. A. Top, H. Çetinkaya, *Materials Chemistry and Physics* **167** (2015) 77–87.
942. D.E. Nagle, P.P. Craig, W.E. Keller, *Nature* **186** (1960) 707–708.
943. P.P. Craig, D.E. Nagle, D.R.F. Cochran, *Physical Review Letters* **4** (1960) 561–564.
944. S.I. Aksenov, V.P. Alfimenkov, V.I. Lushchikov, Y.M. Ostanevich, F.L. Shapiro, Y. Wu-Kuang, *Soviet Physics JETP* **13** (1961) 62–64.
945. W.T. Vetterling, in: *Mössbauer Spectrosc. Its Chem. Appl.*, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 1981, pp. 329–345.
946. V.P. Alfimenkov, Y.M. Ostanevich, T. Ruskov, A.V. Strelkov, F.L. Shapiro, Y. Wu-Kuang, *Soviet Physics JETP* **15** (1962) 713–717.
947. H. de Waard, G.J. Perlow, *Physical Review Letters* **24** (1970) 566–569.
948. T. Katila, K. Riski, *Hyperfine Interactions* **13** (1983) 119–148.
949. G.J. Perlow, in: S.G. Cohen, M. Pasternak (Eds.), *Perspect. Mössbauer Spectrosc.*, Springer US, Boston, MA, 1973, pp. 221–237.



950. G.J. Perlow, L.E. Campbell, L.E. Conroy, W. Potzel, *Physical Review B* **7** (1973) 4044–4047.
951. C. Schäfer, W. Potzel, W. Adlassnig, P. Pöttig, E. Ikonen, G.M. Kalvius, *Physical Review B* **37** (1988) 7247–7255.
952. G.J. Perlow, W. Potzel, R.M. Kash, H.D. Waard, *Le Journal de Physique Colloques* **35** (1974) C6-C6-201.
953. A. Forster, W. Potzel, G.M. Kalvius, *Zeitschrift Für Physik B Condensed Matter* **37** (1980) 209–219.
954. T. Katila, K.J. Riski, *Physics Letters A* **83** (1981) 51–54.
955. W. Potzel, C. Schäfer, M. Steiner, H. Karzel, W. Schiessl, M. Peter, G.M. Kalvius, T. Katila, E. Ikonen, P. Helistö, J. Hietaniemi, K. Riski, *Hyperfine Interactions* **72** (1992) 195–214.
956. E. Ikonen, H. Seppä, W. Potzel, C. Schäfer, *Review of Scientific Instruments* **62** (1991) 441–449.
957. T. Adschiri, Y. Hakuta, K. Sue, K. Arai, *Journal of Nanoparticle Research* **3** (2001) 227–235.
958. H. Hayashi, Y. Hakuta, *Materials* **3** (2010) 3794–3817.
959. J. Macan, *Kemija u industriji : Časopis kemičara i kemijskih inženjera Hrvatske* **57** (2008) 355–361.
960. G.C. Akerlof, H.I. Oshry, *Journal of the American Chemical Society* **72** (1950) 2844–2847.
961. F. Booth, *The Journal of Chemical Physics* **19** (1951) 391–394.
962. B.B. Owen, R.C. Miller, C.E. Milner, H.L. Cogan, *The Journal of Physical Chemistry* **65** (1961) 2065–2070.
963. M. Uematsu, E.U. Franck, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **9** (1980) 1291–1306.
964. M. Rami Reddy, M. Berkowitz, *Chemical Physics Letters* **155** (1989) 173–176.
965. A. Catenaccio, Y. Daruich, C. Magallanes, *Chemical Physics Letters* **367** (2003) 669–671.
966. A. Andryeuskii, S.M. Kuznetsova, S.V. Zhukovsky, Y.S. Kivshar, A.V. Lavrinenko, *Scientific Reports* **5** (2015) 13535.
967. L. Fumagalli, A. Esfandiari, R. Fabregas, S. Hu, P. Ares, A. Janardanan, Q. Yang, B. Radha, T. Taniguchi, K. Watanabe, G. Gomila, K.S. Novoselov, A.K. Geim, *Science* **360** (2018) 1339–1342.
968. J. Zhou, X. Rao, X. Liu, T. Li, L. Zhou, Y. Zheng, Z. Zhu, *AIP Advances* **9** (2019) 035346.
969. G. Oskam, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **37** (2006) 161–164.
970. D. Kralj, *Kemija u industriji : časopis kemičara i tehnologa Hrvatske* **45** (1996) 13–26.
971. F. Fadil, N.D.N. Affandi, M.I. Misnon, N.N. Bonnia, A.M. Harun, M.K. Alam, *Polymers* **13** (2021) 2087.
972. C. Salas, in: M. Afshari (Ed.), *Electrospun Nanofibers*, Woodhead Publishing, 2017, pp. 73–108.
973. E. Zdraveva, J. Fang, B. Mijovic, T. Lin, in: G. Bhat (Ed.), *Struct. Prop. High-Perform. Fibers*, Woodhead Publishing, Oxford, 2017, pp. 267–300.
974. A. Keirouz, Z. Wang, V.S. Reddy, Z.K. Nagy, P. Vass, M. Buzgo, S. Ramakrishna, N. Radacsi, *Advanced Materials Technologies* **8** (2023) 2201723.

975. H.L. Simons, Process and Apparatus for Producing Patterned Non-Woven Fabrics, US3280229A, 1966.
976. G.I. Taylor, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* **280** (1964) 383–397.
977. G.I. Taylor, M.D. Van Dyke, *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences* **313** (1969) 453–475.
978. A. Gupta, B.K. Mishra, P.K. Panigrahi, *Physics of Fluids* **33** (2021) 117118.
979. D.P.H. Smith, *IEEE Transactions on Industry Applications* **IA-22** (1986) 527–535.
980. A.F. Spivak, Y.A. Dzenis, *Journal of Applied Mechanics* **66** (1999) 1026–1028.
981. A.L. Yarin, S. Koombhongse, D.H. Reneker, *Journal of Applied Physics* **90** (2001) 4836–4846.
982. D.H. Reneker, A.L. Yarin, *Polymer* **49** (2008) 2387–2425.
983. A.V. Subbotin, A.N. Semenov, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **471** (2015) 20150290.
984. P. Gupta, C. Elkins, T.E. Long, G.L. Wilkes, *Polymer* **46** (2005) 4799–4810.
985. D. Han, A.J. Steckl, *ChemPlusChem* **84** (2019) 1453–1497.
986. B.L. Hager, G.C. Berry, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **20** (1982) 911–928.
987. P.G. De Gennes, *Macromolecules* **9** (1976) 594–598.
988. A. Dondos, D. Papanagopoulos, *Polymer* **36** (1995) 365–368.
989. D. Papanagopoulos, A. Dondos, *Polymer* **36** (1995) 369–372.
990. D. Papanagopoulos, A. Dondos, *Polymer* **37** (1996) 1053–1055.
991. H. Fong, I. Chun, D.H. Reneker, *Polymer* **40** (1999) 4585–4592.
992. W.J. Scheideler, C.-H. Chen, *Applied Physics Letters* **104** (2014) 024103.
993. M.R. Morad, A. Rajabi, M. Razavi, S.R.P. Sereshkeh, *Scientific Reports* **6** (2016) 38509.
994. P.K. Bhattacharjee, T.M. Schneider, M.P. Brenner, G.H. McKinley, G.C. Rutledge, *Journal of Applied Physics* **107** (2010) 044306.
995. B. Yalcinkaya, F. Yener, O. Jirsak, F. Cengiz-Callioglu, *Journal of Nanomaterials* **2013** (2013) e538179.
996. D. Gao, D. Yao, S.K. Leist, Y. Fei, J. Zhou, *International Journal of Bioprinting* **5** (2018) 166.
997. A.M. Gañán-Calvo, *Journal of Fluid Mechanics* **507** (2004) 203–212a.
998. A.M. Gañán-Calvo, *Physical Review Letters* **79** (1997) 217–220.
999. A.M. Gañán-Calvo, *Physical Review Letters* **85** (2000) 4193–4193.
1000. A.M. Gañán-Calvo, *Journal of Aerosol Science* **30** (1999) 863–872.
1001. Q. Yang, Z. Li, Y. Hong, Y. Zhao, S. Qiu, C. Wang, Y. Wei, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **42** (2004) 3721–3726.
1002. A. Barrero, A.M. Gañán-Calvo, J. Dávila, A. Palacio, E. Gómez-González, *Physical Review E* **58** (1998) 7309–7314.
1003. D.T. Papageorgiou, *Physics of Fluids* **7** (1995) 1529–1544.
1004. P. Kebarle, U.H. Verkerk, *Mass Spectrometry Reviews* **28** (2009) 898–917.
1005. A.L. Yarin, *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics* **23** (1982) 39–43.
1006. V.M. Entov, A.L. Yarin, *Journal of Fluid Mechanics* **140** (1984) 91–111.
1007. A.L. Yarin, *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics* **27** (1986) 828–836.
1008. A.L. Yarin, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **37** (1990) 113–138.
1009. A.L. Yarin, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **38** (1991) 127–136.

1010. D.H. Reneker, A.L. Yarin, H. Fong, S. Koombhongse, *Journal of Applied Physics* **87** (2000) 4531–4547.
1011. A.L. Yarin, S. Koombhongse, D.H. Reneker, *Journal of Applied Physics* **89** (2001) 3018–3026.
1012. T.A. Kowalewski, *Bulletin of The Polish Academy of Sciences: Technical Sciences* **53** (2005) 385–394.
1013. T.A. Kowalewski, S. Barral, T. Kowalczyk, in: R. Pyrz, J.C. Rauhe (Eds.), *IUTAM Symp. Model. Nanomater. Nanosyst.*, Springer Netherlands, Dordrecht, 2009, pp. 279–292.
1014. L. Xu, F. Liu, N. Faraz, *Computers & Mathematics with Applications* **64** (2012) 1017–1021.
1015. S. Rafiei, S. Maghsoodloo, B. Noroozi, V. Mottaghtalab, A.K. Haghi, *Cellulose Chemistry and Technology* **47** (2013) 323–338.
1016. I. Ferouka, T. Šušteršič, M. Živanović, N. Filipovic, *Journal of the Serbian Society for Computational Mechanics* **12** (2018) 17–38.
1017. M.M. Hohman, M. Shin, G. Rutledge, M.P. Brenner, *Physics of Fluids* **13** (2001) 2221–2236.
1018. M.M. Hohman, M. Shin, G. Rutledge, M.P. Brenner, *Physics of Fluids* **13** (2001) 2201–2220.
1019. Q.P. Pham, U. Sharma, A.G. Mikos, *Tissue Engineering* **12** (2006) 1197–1211.
1020. D.I. Braghirolli, D. Steffens, P. Pranke, *Drug Discovery Today* **19** (2014) 743–753.
1021. M. Rampichová, J. Chvojka, M. Buzgo, E. Prosecká, P. Mikeš, L. Vysloužilová, D. Tvrđík, P. Kochová, T. Gregor, D. Lukáš, E. Amler, *Cell Proliferation* **46** (2013) 23–37.
1022. J. Stitzel, J. Liu, S.J. Lee, M. Komura, J. Berry, S. Soker, G. Lim, M. Van Dyke, R. Czerw, J.J. Yoo, A. Atala, *Biomaterials* **27** (2006) 1088–1094.
1023. A. Luraghi, F. Peri, L. Moroni, *Journal of Controlled Release* **334** (2021) 463–484.
1024. E. Luong-Van, L. Grøndahl, K.N. Chua, K.W. Leong, V. Nurcombe, S.M. Cool, *Biomaterials* **27** (2006) 2042–2050.
1025. Y. Su, X. Li, Y. Liu, Q. Su, M.L.W. Qiang, X. Mo, *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition* **22** (2011) 165–177.
1026. R.S. Barhate, S. Ramakrishna, *Journal of Membrane Science* **296** (2007) 1–8.
1027. 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.
1028. Y. Liu, M. Hao, Z. Chen, L. Liu, Y. Liu, W. Yang, S. Ramakrishna, *Current Opinion in Biomedical Engineering* **13** (2020) 174–189.
1029. T. Kowalczyk, A. Nowicka, D. Elbaum, T.A. Kowalewski, *Biomacromolecules* **9** (2008) 2087–2090.
1030. D. Aussawasathien, J.-H. Dong, L. Dai, *Synthetic Metals* **154** (2005) 37–40.
1031. T. Tran, K. McCormac, J. Li, Z. Bi, J. Wu, *Electrochimica Acta* **117** (2014) 68–75.
1032. B.-S. Lee, *Polymers* **12** (2020) 2035.
1033. Nobel Foundation, *Nobel Lectures : Including Presentation Speeches and Laureates Biographies, Physics: 1901-1921*, Elsevier Publishing Company, New York, 1967.
1034. C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8 edition, Wiley, Hoboken, New Jersey, 2004.
1035. V. Pecharsky, P. Zavalij, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials, Second Edition*, 2nd ed., Springer, New York, 2009.
1036. D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, J.W. Cahn, *Physical Review Letters* **53** (1984) 1951–1953.
1037. T. Ishimasa, H.-U. Nissen, Y. Fukano, *Physical Review Letters* **55** (1985) 511–513.

1038. H. Wang, *Bell System Technical Journal* **40** (1961) 1–41.
1039. B. Dubost, J.-M. Lang, M. Tanaka, P. Sainfort, M. Audier, *Nature* **324** (1986) 48–50.
1040. Inorganic Crystal Structure Database, *ICSD*, <https://icsd.fiz-karlsruhe.de/>.
1041. M. Hellenbrandt, *Crystallography Reviews* **10** (2004) 17–22.
1042. The Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC), *CCDC*, <https://www.ccdc.cam.ac.uk/>.
1043. C.R. Groom, I.J. Bruno, M.P. Lightfoot, S.C. Ward, *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials* **72** (2016) 171–179.
1044. Crystallography Open Database, *COD*, <http://www.crystallography.net/cod/>.
1045. S. Gražulis, D. Chateigner, R.T. Downs, A.F.T. Yokochi, M. Quirós, L. Lutterotti, E. Manakova, J. Butkus, P. Moeck, A. Le Bail, *Journal of Applied Crystallography* **42** (2009) 726–729.
1046. S. Popović, *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering* **34** (2015) 33–38.
1047. L.E. Alexander, H.P. Klug, *Analytical Chemistry* **20** (1948) 886–889.
1048. H.P. Klug, L.E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials*, 2 edition, John Wiley & Sons, New York, 1974.
1049. L.E. Copeland, R.H. Bragg, *Analytical Chemistry* **30** (1958) 196–201.
1050. A. Bezjak, I. Jelenić, *Croatica Chemica Acta* **43** (1971) 193–198.
1051. S. Popović, B. Gržeta-Plenković, *Journal of Applied Crystallography* **12** (1979) 205–208.
1052. S. Popović, B. Gržeta-Plenković, T. Balić-Žunić, *Journal of Applied Crystallography* **16** (1983) 505–507.
1053. F.H. Chung, *Journal of Applied Crystallography* **7** (1974) 519–525.
1054. F.H. Chung, *Journal of Applied Crystallography* **7** (1974) 526–531.
1055. A.L. Bail, *Powder Diffraction* **20** (2005) 316–326.
1056. R.A. Young, ed., *The Rietveld Method*, Oxford University Press, Oxford, New York, 1995.
1057. H. Toraya, *Journal of Applied Crystallography* **19** (1986) 440–447.
1058. W.A. Dollase, *Journal of Applied Crystallography* **19** (1986) 267–272.
1059. E. Zolotoyabko, *Journal of Applied Crystallography* **42** (2009) 513–518.
1060. GSAS-II - Crystallography Data Analysis Software, *GSAS II*, <https://subversion.xray.aps.anl.gov/trac/pyGSAS>.
1061. FullProf Suite Homepage, *FullProf*, <https://www.ill.eu/sites/fullprof/>.
1062. MAUD: Material Analysis Using Diffraction, *MAUD*, <http://maud.radiographema.eu/>.
1063. L.B. McCusker, R.B. Von Dreele, D.E. Cox, D. Louër, P. Scardi, *Journal of Applied Crystallography* **32** (1999) 36–50.
1064. G.W. Stinton, J.S.O. Evans, *Journal of Applied Crystallography* **40** (2007) 87–95.
1065. J.I. Langford, A.J.C. Wilson, *Journal of Applied Crystallography* **11** (1978) 102–113.
1066. S. Kumar, B. Das, (2017).
1067. S. Popović, Ž. Skoko, *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering* **34** (2015) 39–49.
1068. B.D. Cullity, S.R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*, 3 edition, Pearson, Upper Saddle River, NJ, 2001.
1069. B.E. Warren, B.L. Averbach, *Journal of Applied Physics* **23** (1952) 497–497.
1070. B.E. Warren, B.L. Averbach, *Journal of Applied Physics* **23** (1952) 1059–1059.
1071. L. de Broglie, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **47** (1924) 446–458.

1072. JEOL, *SEM Scanning Electron Microscope A to Z: Basic Knowledge for Using the SEM.*, JEOL Ltd., 2009.
1073. J. Orloff, ed., *Handbook of Charged Particle Optics*, 2 edition, CRC Press, Boca Raton, 2008.
1074. T.E. Everhart, R.F.M. Thornley, *Journal of Scientific Instruments* **37** (1960) 246–248.
1075. C.A. Schneider, W.S. Rasband, K.W. Eliceiri, *Nature Methods* **9** (2012) 671–675.
1076. M. Siegbahn, *Nature* **96** (1916) 676–676.
1077. H.G.J. Moseley, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **26** (1913) 1024–1034.
1078. H.G.J. Moseley, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **27** (1914) 703–713.
1079. P. Indelicato, E. Lindroth, *Physical Review A* **46** (1992) 2426–2436.
1080. P.J. Mohr, *Annals of Physics* **88** (1974) 26–51.
1081. P.J. Mohr, *Physical Review A* **46** (1992) 4421–4424.
1082. P.J. Mohr, G. Soff, *Physical Review Letters* **70** (1993) 158–161.
1083. P.J. Mohr, G. Plunien, G. Soff, *Physics Reports* **293** (1998) 227–369.
1084. R. Castaing, A. Guinier, *Analytical Chemistry* **25** (1953) 724–726.
1085. R. Castaing, in: L. Marton, C. Marton (Eds.), *Adv. Electron. Electron Phys.*, Academic Press, 1960, pp. 317–386.
1086. C.E. Lyman, D.E. Newbury, J. Goldstein, D.B. Williams, A.D.R. Jr, J. Armstrong, P. Echlin, C. Fiori, D.C. Joy, E. Lifshin, K.-R. Peters, *Scanning Electron Microscopy, X-Ray Microanalysis, and Analytical Electron Microscopy: A Laboratory Workbook*, Springer Science & Business Media, 2012.
1087. M.O. Krause, J.H. Oliver, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **8** (1979) 329–338.
1088. *X-Ray Data Booklet*, Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California, 2001.
1089. U. Gonser, ed., *Mössbauer Spectroscopy*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1975.
1090. T.C. Gibb, *Principles of Mössbauer Spectroscopy*, Springer US, 1976.
1091. N.N. Greenwood, *Mössbauer Spectroscopy*, Springer Netherlands, 1971.
1092. WissEl - Wissenschaftliche Elektronik GmbH - Shielding Elements to MB-500, [http://www.wissel-gmbh.de/index.php?option=com\\_content&task=view&id=97&Itemid=133](http://www.wissel-gmbh.de/index.php?option=com_content&task=view&id=97&Itemid=133).
1093. P. Gütllich, Y. Garcia, *Journal of Physics: Conference Series* **217** (2010) 012001.
1094. P. Gütllich, C. Schröder, V. Schünemann, *Spectroscopy Europe* **24** (2012) 21–32.
1095. M.D. Dyar, E.C. Sklute, in: J.F. Bell III, J.L. Bishop, J.E. Moersch (Eds.), *Remote Compos. Anal. Tech. Underst. Spectrosc. Mineral. Geochem. Planet. Surf.*, Cambridge University Press, Cambridge, 2019, pp. 147–167.
1096. P.F. Bernath, *Spectra of Atoms and Molecules*, Third Edition, Oxford University Press, Oxford, New York, 2015.
1097. B.H. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, 2004.
1098. A. Fadini, F.M. Schnepel, *Vibrational Spectroscopy: Methods and Applications*, English ed., New York: Halsted Press, 1989.
1099. W. Cochran, *Zeitschrift Für Kristallographie - Crystalline Materials* **112** (1959) 465–471.
1100. W. Cochran, R.A. Cowley, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **23** (1962) 447–450.

1101. M. Balkanski, *Infrared Physics* **29** (1989) 729–746.
1102. P.R. Griffiths, J.A.D. Hsueh, *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, John Wiley & Sons, 2007.
1103. M. Ishii, M. Nakahira, T. Yamanaka, *Solid State Communications* **11** (1972) 209–212.
1104. G. Marbán, T. Valdés-Solís, A.B. Fuertes, *Physical Chemistry Chemical Physics* **6** (2004) 453–464.
1105. C.M. Julien, M. Massot, C. Poinsignon, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **60** (2004) 689–700.
1106. V. Biju, M. Abdul Khadar, *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **59** (2003) 121–134.
1107. S. Farhadi, Z. Roostaee-Zaniyani, *Polyhedron* **30** (2011) 971–975.
1108. A.D. Khalaji, D. Das, *International Nano Letters* **4** (2014) 117.
1109. M. Bulla, V. Kumar, R. Devi, S. Kumar, A.K. Sisodiya, R. Dahiya, A.K. Mishra, *Scientific Reports* **14** (2024) 7389.
1110. Z. Wei, H. Qiao, H. Yang, C. Zhang, X. Yan, *Journal of Alloys and Compounds* **479** (2009) 855–858.
1111. H. Qiao, Z. Wei, H. Yang, L. Zhu, X. Yan, *Journal of Nanomaterials* **2009** (2009) 795928.
1112. M.N. Siddique, A. Ahmed, T. Ali, P. Tripathi, *AIP Conference Proceedings* **1953** (2018) 030027.
1113. S.D. Khairnar, V.S. Shrivastava, *Journal of Taibah University for Science* **13** (2019) 1108–1118.
1114. N.A. Jawad, K.H. Hassan, *Journal of Physics: Conference Series* **1818** (2021) 012007.
1115. T.C. Damen, S.P.S. Porto, B. Tell, *Physical Review* **142** (1966) 570–574.
1116. S. Hayashi, N. Nakamori, H. Kanamori, Y. Yodogawa, K. Yamamoto, *Surface Science* **86** (1979) 665–671.
1117. M.A. Vergés, A. Mifsud, C.J. Serna, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **86** (1990) 959–963.
1118. G. Xiong, U. Pal, J.G. Serrano, K.B. Ucer, R.T. Williams, *Physica Status Solidi c* **3** (2006) 3577–3581.
1119. S. Maensiri, P. Laokul, V. Promarak, *Journal of Crystal Growth* **289** (2006) 102–106.
1120. A.F. Al-Naim, A. Sedky, N. Afify, S.S. Ibrahim, *Applied Physics A* **127** (2021) 840.
1121. I. Elhamdi, H. Souissi, O. Taktak, J. Elghoul, S. Kammoun, E. Dhahri, B.F.O. Costa, *RSC Advances* **12** (2022) 13074–13086.
1122. D.L. Jeanmaire, R.P. Van Duyne, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **84** (1977) 1–20.
1123. S. Schlücker, *Angewandte Chemie International Edition* **53** (2014) 4756–4795.
1124. M. Kosovic, M. Balarin, M. Ivanda, V. Derek, M. Marcus, M. Ristic, O. Gamulin, *Applied Spectroscopy* **69** (2015) 1417–1424.
1125. R. Pilot, R. Signorini, C. Durante, L. Orian, M. Bhamidipati, L. Fabris, *Biosensors* **9** (2019) 57.
1126. M. Ivanda, K. Babocsi, C. Dem, M. Schmitt, M. Montagna, W. Kiefer, *Physical Review B* **67** (2003) 235329.
1127. M. Ivanda, A. Hohl, M. Montagna, G. Mariotto, M. Ferrari, Z.C. Orel, A. Turković, K. Furić, *Journal of Raman Spectroscopy* **37** (2006) 161–165.
1128. M. Ivanda, K. Furić, S. Musić, M. Ristić, M. Gotić, D. Ristić, A.M. Tonejc, I. Djerdj, M. Mattarelli, M. Montagna, F. Rossi, M. Ferrari, A. Chiasera, Y. Jestin, G.C. Righini, W. Kiefer, R.R. Gonçalves, *Journal of Raman Spectroscopy* **38** (2007) 647–659.

1129. M. Ivanda, D. Ristić, K. Furić, S. Musić, M. Ristić, M. Buljan, U.V. Desnica, M. Montagna, M. Ferrari, A. Chisaera, in: 2008, pp. 56–60.
1130. D. Ristić, M. Ivanda, K. Furić, M. Montagna, M. Ferrari, A. Chiasera, Y. Jestin, in: 2008, pp. 132–137.
1131. L. Mikac, M. Ivanda, G. Štefanić, S. Musić, K. Furić, A.M. Tonejc, *Journal of Molecular Structure* **993** (2011) 198–202.
1132. D. Gracin, V. Štrukil, T. Friščić, I. Halasz, K. Užarević, *Angewandte Chemie International Edition* **53** (2014) 6193–6197.
1133. M. Tireli, M.J. Kulcsár, N. Cindro, D. Gracin, N. Biliškov, M. Borovina, M. Ćurić, I. Halasz, K. Užarević, *Chemical Communications* **51** (2015) 8058–8061.
1134. A.K.H. Nohman, H.M. Ismail, G.A.M. Hussein, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **34** (1995) 265–278.
1135. M. Afzal, P.K. Butt, H. Ahmad, *Journal of Thermal Analysis* **37** (1991) 1015–1023.
1136. G.A.M. Hussein, A.K.H. Nohman, K.M.A. Attyia, *Journal of Thermal Analysis* **42** (1994) 1155–1165.
1137. P.K. Gallagher, D.W. Johnson, *Journal of The Electrochemical Society* **118** (1971) 1530.
1138. P.K. Gallagher, D.W. Johnson, *Thermochimica Acta* **2** (1971) 413–422.
1139. J. Mu, D.D. Perlmutter, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* **20** (1981) 640–646.
1140. H. Tagawa, *Thermochimica Acta* **80** (1984) 23–33.
1141. T.E. Warner, M.M. Bancells, P.B. Lund, F.W. Lund, D.B. Ravnsbæk, *Journal of Solid State Chemistry* **277** (2019) 434–440.
1142. J.P. McWilliams, A.N. Hixson, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* **15** (1976) 365–371.
1143. O.G. Polyachenok, E.N. Dudkina, L.D. Polyachenok, *The Journal of Chemical Thermodynamics* **41** (2009) 414–419.
1144. X. Yi, J. Hu, M. Sun, X. Man, Y. Zhang, S. Liu, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **138** (2019) 1633–1640.
1145. G.S.R. Krishnamurti, P.M. Huang, *Clays and Clay Minerals* **36** (1988) 467–475.
1146. J.B. Dixon, D.C. Golden, G.A. Uzochukwu, C.C. Chen, in: M.F. De Boodt, M.H.B. Hayes, A. Herbillon, E.B.A. De Strooper, J.J. Tuck (Eds.), *Soil Colloids Their Assoc. Aggreg.*, Springer US, Boston, MA, 1990, pp. 141–163.
1147. H.D. Lutz, B. Müller, H.J. Steiner, *Journal of Solid State Chemistry* **90** (1991) 54–60.
1148. H.G. Merkus, *Particle Size Measurements: Fundamentals, Practice, Quality*, Springer Science & Business Media, 2009.
1149. J.T. Sampanthar, J. Dou, G.G. Joo, E. Widjaja, L.Q.H. Eunice, *Nanotechnology* **18** (2006) 025601.
1150. N. Mironova-Ulmane, A. Kuzmin, M. Grube, *Journal of Alloys and Compounds* **480** (2009) 97–99.
1151. B. Folch, J. Larionova, Y. Guari, C. Guérin, C. Reibel, *Journal of Solid State Chemistry* **178** (2005) 2368–2375.
1152. A. Vázquez-Olmos, R. Redón, G. Rodríguez-Gattorno, M. Esther Mata-Zamora, F. Morales-Leal, A.L. Fernández-Osorio, J.M. Saniger, *Journal of Colloid and Interface Science* **291** (2005) 175–180.
1153. J. Boyero Macstre, E. Fernández López, J.M. Gallardo-Amores, R. Ruano Casero, V. Sánchez Escribano, E. Pérez Bernal, *International Journal of Inorganic Materials* **3** (2001) 889–899.

1154. X. Hao, J. Zhao, Y. Li, Y. Zhao, D. Ma, L. Li, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **374** (2011) 42–47.
1155. D. Schlaefer, H.J. Bunge, *Texture* **1** (1974) 157–171.
1156. M. Matsuo, *ISIJ International* **29** (1989) 809–827.
1157. H. Schneider, P. Klimanek, *Materials Science Forum* **157–6** (1994) 2037–2042.
1158. M.F. Ashby, F. j. Humphreys, C. m. Sellar, H. r. Shercliff, M. j. Stowell, B. Hutchinson, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **357** (1999) 1471–1485.
1159. S. Motozuka, S. Iwai, H. Sato, H. Hojo, Y. Okazaki, M. Morinaga, *ISIJ International* **59** (2019) 192–200.
1160. M. Marchbanks, *Masters Theses* (1961).
1161. P. Chandramohan, K.M. Subramanian, P. Chandrasekar, *Journal of Engineering Science and Technology* **4** (2009) 1–19.
1162. L.A.I. Kestens, H. Pirgazi, *Materials Science and Technology* **32** (2016) 1303–1315.
1163. D.L.A. de Faria, S. Venâncio Silva, M.T. de Oliveira, *Journal of Raman Spectroscopy* **28** (1997) 873–878.
1164. A. Zoppi, C. Lofrumento, E.M. Castellucci, M.G. Migliorini, *Annali Di Chimica* **95** (2005) 239–246.
1165. M. Hanesch, *Geophysical Journal International* **177** (2009) 941–948.
1166. S. Das, M.J. Hendry, *Chemical Geology* **290** (2011) 101–108.
1167. C.P. Marshall, W.J.B. Dufresne, C.J. Rufledt, *Journal of Raman Spectroscopy* **51** (2020) 1522–1529.
1168. K.F. McCarty, *Solid State Communications* **68** (1988) 799–802.
1169. M.J. Massey, U. Baier, R. Merlin, W.H. Weber, *Physical Review B* **41** (1990) 7822–7827.
1170. R.J. Elliott, M.F. Thorpe, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **2** (1969) 1630–1643.
1171. J. Wang, W.B. White, J.H. Adair, *Journal of the American Ceramic Society* **88** (2005) 3449–3454.
1172. I. Chamritski, G. Burns, *The Journal of Physical Chemistry B* **109** (2005) 4965–4968.
1173. M.B. Yazdi, M.-L. Goyallon, T. Bitsch, A. Kastner, M. Schlott, L. Alff, *Thin Solid Films* **519** (2011) 2531–2533.
1174. A.S. Lyadov, A.A. Kochubeev, L.D. Koleva, O.P. Parenago, S.N. Khadzhiev, *Russian Journal of Inorganic Chemistry* **61** (2016) 1387–1391.
1175. C. Ianasi, O. Costisor, A.-M. Putz, R. Lazau, A. Negrea, D. Niznansky, L. Sacarescu, C. Savii, *Processing and Application of Ceramics* **10** (2016) 265–275.
1176. B. Pal, M. Sharon, *Thin Solid Films* **379** (2000) 83–88.
1177. J.V. Hoene, R.G. Charles, W.M. Hickam, *The Journal of Physical Chemistry* **62** (1958) 1098–1101.
1178. H.M. Ismail, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **21** (1991) 315–326.
1179. R.A. Lalancette, D. Syzdek, J. Grebowicz, E. Arslan, I. Bernal, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **135** (2019) 3463–3470.
1180. F.B. Effenberger, R.A. Couto, P.K. Kiyohara, G. Machado, S.H. Masunaga, R.F. Jardim, L.M. Rossi, *Nanotechnology* **28** (2017) 115603.
1181. H.E. Kissinger, H.F. Mcmurdie, B.S. Simpson, *Journal of the American Ceramic Society* **39** (1956) 168–172.
1182. A.A. El-Bellihi, *Egyptian Journal of Chemistry* **53** (2010) 871–884.



1183. J.S. Schubert, J. Popovic, G.M. Haselmann, S.P. Nandan, J. Wang, A. Giesriegl, A.S. Cherevan, D. Eder, *Journal of Materials Chemistry A* **7** (2019) 18568–18579.
1184. A.R. Denton, N.W. Ashcroft, *Physical Review A* **43** (1991) 3161–3164.
1185. K.A. Gschneidner Jr., G.H. Vineyard, *Journal of Applied Physics* **33** (1962) 3444–3450.
1186. K.T. Jacob, S. Raj, L. Rannesh, *International Journal of Materials Research* **98** (2007) 776–779.
1187. E. Murad, J. Cashion, in: E. Murad, J. Cashion (Eds.), *Mössbauer Spectrosc. Environ. Mater. Their Ind. Util.*, Springer US, Boston, MA, 2004, pp. 159–188.
1188. E. Tronc, J.P. Jolivet, *Hyperfine Interactions* **28** (1986) 525–528.
1189. E. Tronc, J.-P. Jolivet, J. Livage, *Journal of Chemical Research, Synopses* (1987) 136–137.
1190. E. Tronc, J.P. Jolivet, *Le Journal de Physique Colloques* **49** (1988) C8-1823-C8-1824.
1191. J.L. Dormann, D. Fiorani, E. Tronc, in: *Adv. Chem. Phys.*, John Wiley & Sons, Ltd, 1997, pp. 283–494.
1192. J.L. Dormann, D. Fiorani, R. Cherkaoui, E. Tronc, F. Lucari, F. D’Orazio, L. Spinu, M. Noguès, H. Kachkachi, J.P. Jolivet, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **203** (1999) 23–27.
1193. J.A. Ramos Guivar, A. Bustamante, J. Flores, M. Mejía Santillan, A.M. Osorio, A.I. Martínez, L. De Los Santos Valladares, C.H.W. Barnes, *Hyperfine Interactions* **224** (2014) 89–97.
1194. E. Murad, J.H. Johnston, in: G.J. Long, F. Grandjean (Eds.), *Mössbauer Spectrosc. Appl. Inorg. Chem. Vol. 2*, Springer US, Boston, MA, 1987, pp. 507–582.
1195. S. Oh, *Physics Theses & Dissertations* (1997).
1196. M. Siddique, N.M. Butt, *Physica B: Condensed Matter* **405** (2010) 4211–4215.
1197. W.-H. Kwon, J.-G. Lee, Y.-B. Lee, K.-P. Chae, *Journal of Magnetism* **16** (2011) 27–30.
1198. N. Velinov, T. Petrova, I. Genova, I. Ivanov, T. Tsoncheva, V. Idakiev, B. Kunev, I. Mitov, *Materials Research Bulletin* **95** (2017) 556–562.
1199. K. Haneda, A.H. Morrish, *Solid State Communications* **22** (1977) 779–782.
1200. H. Takei, S. Chiba, *Journal of the Physical Society of Japan* **21** (1966) 1255–1263.
1201. D. Makovec, A. Kodre, I. Arčon, M. Drogenik, *Journal of Nanoparticle Research* **11** (2009) 1145–1158.
1202. K.M. Spiers, D.M. Paganin, J.D. Cashion, *Journal of Physics: Condensed Matter* **23** (2011) 176004.
1203. J.-M. Grenèche, in: Y. Yoshida, G. Langouche (Eds.), *Mössbauer Spectrosc. Tutor. Book*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2013, pp. 187–241.
1204. K.E. Lawson, *Spectrochimica Acta* **17** (1961) 248–258.
1205. G.W. Poling, *Journal of The Electrochemical Society* **116** (1969) 958.
1206. J.T. Keiser, C.W. Brown, R.H. Heidersbach, *Journal of The Electrochemical Society* **129** (1982) 2686.
1207. M. Testa-Anta, M. A. Ramos-Docampo, M. Comesaña-Hermo, B. Rivas-Murias, V. Salgueiriño, *Nanoscale Advances* **1** (2019) 2086–2103.
1208. R.H. Vignesh, K.V. Sankar, S. Amaresh, Y.S. Lee, R.K. Selvan, *Sensors and Actuators B: Chemical* **220** (2015) 50–58.
1209. E.C. Devi, I. Soibam, *Advanced Materials Proceedings* **2** (2017) 93–96.
1210. A. Kremenović, B. Jančar, M. Ristić, M. Vučinić-Vasić, J. Rogan, A. Pačevski, B. Antić, *Journal of Physical Chemistry C* **116** (2012) 4356–4364.

1211. S. Musić, S. Popović, S. Dalipi, *Journal of Materials Science* **28** (1993) 1793–1798.
1212. J. Leicester, M.J. Redman, *Journal of Applied Chemistry* **12** (1962) 357–366.
1213. P. Baraldi, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* **38** (1982) 51–55.
1214. A.K. Galwey, S.G. Mckee, T.R.B. Mitchell, M.E. Brown, A.F. Bean, *Reactivity of Solids* **6** (1988) 173–186.
1215. M.A. Mohamed, S.A. Halawy, M.M. Ebrahim, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **27** (1993) 109–110.
1216. J.C. De Jesus, I. González, A. Quevedo, T. Puerta, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **228** (2005) 283–291.
1217. A.M. Gadalla, H.-F. Yu, *Thermochimica Acta* **164** (1990) 21–36.
1218. D. Czakis-Sulikowska, A. Malinowska, A. Łuczak, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **78** (2004) 461–471.
1219. W. Reichardt, V. Wagner, W. Kress, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **8** (1975) 3955–3962.
1220. K.S. Upadhyaya, G.K. Upadhyaya, A.N. Pandey, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **63** (2002) 127–133.
1221. Y. Ishida, Y. Mita, M. Kobayashi, S. Endo, *Physica Status Solidi (B) Basic Research* **235** (2003) 501–504.
1222. C. Xu, G. Xu, G. Wang, *Journal of Materials Science* **38** (2003) 779–782.
1223. J.H. Kim, I.S. Hwang, *Nuclear Engineering and Design* **235** (2005) 1029–1040.
1224. T. Tsuboi, W. Kleemann, *Journal of Physics: Condensed Matter* **6** (1994) 8625–8631.
1225. N. Mironova, V. Skvortsova, A. Kuzmin, I. Sildos, N. Zazubovich, in: G. Borstel, A. Krumins, D. Millers (Eds.), *Defects Surf.-Induc. Eff. Adv. Perovskites*, Springer Netherlands, Dordrecht, 2000, pp. 155–160.
1226. R.J. Radwanski, Z. Ropka, *arXiv:Cond-Mat/0606604* (2006).
1227. N.V. Vasileva, P.A. Gerus, V.O. Sokolov, V.G. Plotnichenko, *Journal of Physics D: Applied Physics* **45** (2012) 485301.
1228. N. Mironova-Ulmane, M.G. Brik, I. Sildos, *Journal of Luminescence* **135** (2013) 74–78.
1229. G. Boschloo, A. Hagfeldt, *The Journal of Physical Chemistry B* **105** (2001) 3039–3044.
1230. W.L. Roth, *Physical Review* **110** (1958) 1333–1341.
1231. N. Mironova-Ulmane, A. Kuzmin, J. Grabis, I. Sildos, V.I. Voronin, I.F. Berger, V.A. Kazantsev, *Solid State Phenomena* **168–169** (2011) 341–344.
1232. N. Mironova-Ulmane, A. Kuzmin, I. Steins, J. Grabis, I. Sildos, M. Pärs, *Journal of Physics: Conference Series* **93** (2007) 012039.
1233. D.-H. Kwon, S.R. Lee, Y.S. Choi, S.-B. Son, K.H. Oh, K. Char, M. Kim, *Physica Status Solidi (RRL) – Rapid Research Letters* **11** (2017) 1700048.
1234. G.I. Finch, K.P. Sinha, *Transactions of the Faraday Society* **53** (1957) 623–627.
1235. R.V.S.S.N. Ravikumar, A.V. Chandrasekhar, L. Ramamoorthy, B.J. Reddy, Y.P. Reddy, J. Yamauchi, P.S. Rao, *Journal of Alloys and Compounds* **364** (2004) 176–179.
1236. F.H. El-Batal, S.M.A. Naf, *IJPAP Vol.43(08) [August 2005]* (2005).
1237. F.H. El-Batal, R.M. Morsi, M.A. Ouis, S.Y. Marzouk, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **77** (2010) 717–726.
1238. F. Švegl, A. Šurca Vuk, M. Hajzeri, L. Slemenik Perše, B. Orel, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **99** (2012) 14–25.
1239. M. Marciuš, M. Ristić, M. Ivanda, S. Musić, *Croatica Chemica Acta* **85** (2012) 117–122.

1240. T. Ye, Z. Suo, A.G. Evans, *International Journal of Solids and Structures* **29** (1992) 2639–2648.
1241. M. Marciuš, M. Ristić, M. Ivanda, S. Musić, *Journal of Alloys and Compounds* **541** (2012) 238–243.
1242. M. Marciuš, M. Ristić, M. Ivanda, S. Musić, *Journal of Molecular Structure* **1044** (2013) 231–238.
1243. S. Ramakrishna, K. Fujihara, W.-E. Teo, T.-C. Lim, Z. Ma, *An Introduction to Electrospinning and Nanofibers*, 2005.
1244. V. Aravindan, P. Suresh Kumar, J. Sundaramurthy, W.C. Ling, S. Ramakrishna, S. Madhavi, *Journal of Power Sources* **227** (2013) 284–290.
1245. C. Tang, G. Li, L. Li, *Chemistry Letters* **37** (2008) 1138–1139.
1246. J. Liu, C. Cheng, W. Zhou, H. Li, H.J. Fan, *Chemical Communications* **47** (2011) 3436–3438.
1247. L.-B. Kong, L. Deng, X.-M. Li, M.-C. Liu, Y.-C. Luo, L. Kang, *Materials Research Bulletin* **47** (2012) 1641–1647.
1248. A. Małecki, B. Małecka, *Thermochimica Acta* **446** (2006) 113–116.
1249. X.W. Kong, R.L. Zhang, S.K. Zhong, L. Wu, *Materials Science-Poland* **34** (2016) 227–232.
1250. J.H. Oh, M. Su Jo, S.M. Jeong, C. Cho, Y.C. Kang, J.S. Cho, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **77** (2019) 76–82.
1251. A.F. Lotus, S. Bhargava, E.T. Bender, E.A. Evans, R.D. Ramsier, D.H. Reneker, G.G. Chase, *Journal of Applied Physics* **106** (2009) 014303.
1252. M.A. Kanjwal, I.S. Chronakis, N.A.M. Barakat, *Ceramics International* **41** (2015) 12229–12236.
1253. S.R. Hosseini, S. Ghasemi, M. Kamali-Rousta, S.R. Nabavi, *International Journal of Hydrogen Energy* **42** (2017) 906–913.
1254. G. Ercolano, F. Farina, S. Cavaliere, D.J. Jones, J. Rozière, *Nanomaterials* **6** (2016) 236.
1255. R. Ghelich, M.K. Rad, A.A. Yuzbashi, Z. Khakpour, *Micro Nano Letters* **7** (2012) 1316–1319.
1256. R. Ghelich, M.K. Rad, A.A. Youzbashi, *Journal of Engineered Fibers and Fabrics* (2015).
1257. D. Aussawasathien, E. Sancaktar, *ChemEngineering* **4** (2020) 26.
1258. S. Musić, S. Popović, M. Maljković, Đ. Dragčević, *Journal of Alloys and Compounds* **347** (2002) 324–332.
1259. S. Musić, A. Šarić, S. Popović, *Journal of Alloys and Compounds* **448** (2008) 277–283.
1260. A. Šarić, S. Musić, M. Ivanda, *Journal of Molecular Structure* **993** (2011) 219–224.
1261. S. Musić, A. Šarić, *Ceramics International* **38** (2012) 6047–6052.
1262. S. Hayashi, N. Nakamori, H. Kanamori, *Journal of the Physical Society of Japan* **46** (1979) 176–183.
1263. M. Andrés-Vergés, C.J. Serna, *Journal of Materials Science Letters* **7** (1988) 970–972.
1264. K. Yamamoto, C.-D. Tran, H. Shimizu, K. Abe, *Journal of the Physical Society of Japan* **42** (1977) 587–590.
1265. T. Pandiyarajan, R. Udayabhaskar, B. Karthikeyan, *Applied Physics A* **107** (2012) 411–419.

1266. F. Ahmed, S. Kumar, N. Arshi, M.S. Anwar, B.H. Koo, C.G. Lee, *Microelectronic Engineering* **89** (2012) 129–132.
1267. S.K. Kansal, A.H. Ali, S. Kapoor, D.W. Bahnemann, *Separation and Purification Technology* **80** (2011) 125–130.
1268. X. Sui, Y. Liu, C. Shao, Y. Liu, C. Xu, *Chemical Physics Letters* **424** (2006) 340–344.
1269. C.A. Arguello, D.L. Rousseau, S.P.S. Porto, *Physical Review* **181** (1969) 1351–1363.
1270. V. Russo, M. Ghidelli, P. Gondoni, C.S. Casari, A. Li Bassi, *Journal of Applied Physics* **115** (2014) 073508.
1271. B.H. Bairamov, A. Heinrich, G. Irmer, V.V. Toporov, E. Ziegler, *Physica Status Solidi (B) Basic Research* **119** (1983) 227–234.
1272. N. Ashkenov, B.N. Mbenkum, C. Bundesmann, V. Riede, M. Lorenz, D. Spemann, E.M. Kaidashev, A. Kasic, M. Schubert, M. Grundmann, G. Wagner, H. Neumann, V. Darakchieva, H. Arwin, B. Monemar, *Journal of Applied Physics* **93** (2003) 126–133.
1273. J. Xie, P. Li, Y. Li, Y. Wang, Y. Wei, *Materials Chemistry and Physics* **114** (2009) 943–947.
1274. J. Zhao, X. Yan, Y. Yang, Y. Huang, Y. Zhang, *Materials Letters* **64** (2010) 569–572.
1275. A. Stanković, Z. Stojanović, L. Veselinović, S.D. Škapin, I. Bračko, S. Marković, D. Uskoković, *Materials Science and Engineering: B* **177** (2012) 1038–1045.
1276. J.M. Calleja, M. Cardona, *Physical Review B* **16** (1977) 3753–3761.
1277. M. Zhao, X. Wang, J. Cheng, L. Zhang, J. Jia, X. Li, *Current Applied Physics* **13** (2013) 403–407.
1278. K.N. Kudin, B. Ozbas, H.C. Schniepp, R.K. Prud'homme, I.A. Aksay, R. Car, *Nano Letters* **8** (2008) 36–41.
1279. R. Saito, M. Hofmann, G. Dresselhaus, A. Jorio, M.S. Dresselhaus, *Advances in Physics* **60** (2011) 413–550.
1280. S. Perumbilavil, P. Sankar, T. Priya Rose, R. Philip, *Applied Physics Letters* **107** (2015) 051104.
1281. X. Yang, C. Shao, H. Guan, X. Li, J. Gong, *Inorganic Chemistry Communications* **7** (2004) 176–178.
1282. B. Ding, T. Ogawa, J. Kim, K. Fujimoto, S. Shiratori, *Thin Solid Films* **516** (2008) 2495–2501.
1283. W.-Y. Wu, J.-M. Ting, P.-J. Huang, *Nanoscale Research Letters* **4** (2009) 513–517.
1284. M. Ahmad, C. Pan, Z. Luo, J. Zhu, *The Journal of Physical Chemistry C* **114** (2010) 9308–9313.
1285. M.A. Kanjwal, F.A. Sheikh, N.A.M. Barakat, X. Li, H.Y. Kim, I.S. Chronakis, *Applied Surface Science* **258** (2012) 3695–3702.
1286. S.S. Cetin, I. Uslu, A. Aytimur, S. Ozelik, *Ceramics International* **38** (2012) 4201–4208.
1287. M.A. Kanjwal, N.A.M. Barakat, F.A. Sheikh, S.J. Park, H.Y. Kim, *Macromolecular Research* **18** (2010) 233–240.
1288. N. Sangkhaprom, P. Supaphol, V. Pavarajarn, *Ceramics International* **36** (2010) 357–363.
1289. Ž. Petrović, M. Ristić, S. Musić, M. Fabián, *Journal of Molecular Structure* **1090** (2015) 121–128.
1290. W. Gao, Z. Li, *Ceramics International* **30** (2004) 1155–1159.
1291. M.R. Alfaro Cruz, O. Ceballos-Sanchez, E. Luévano-Hipólito, L.M. Torres-Martínez, *International Journal of Hydrogen Energy* **43** (2018) 10301–10310.

1292. S. Suehiro, T. Kimura, D. Yokoe, S. Takahashi, *CrystEngComm* **19** (2017) 5995–6001.
1293. S. Faÿ, J. Steinhäuser, S. Nicolay, C. Ballif, *Thin Solid Films* **518** (2010) 2961–2966.
1294. Y.Y. Villanueva, D.-R. Liu, P.T. Cheng, *Thin Solid Films* **501** (2006) 366–369.
1295. J.M. Wu, Y.-R. Chen, *The Journal of Physical Chemistry C* **115** (2011) 2235–2243.
1296. X. Dong, P. Yang, R. Shi, *Materials Letters* **135** (2014) 96–98.

## § 9. ŽIVOTOPIS

Marijan Marcioš rođen je 27. 01. 1977. u Čakovcu. Osnovnu školu završio je u Nedelišću, a srednju školu, smjer elektrotehnike, u Tehničkoj industrijskoj i obrtničkoj školi (TIOŠ) u Čakovcu. Na Fizičkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, 14.07.2010. završio je studij fizike i informatike te stekao zvanje prof. fizike i informatike s temom diplomskog rada „Depozicija i karakterizacija tankih slojeva silicija obogaćenih kisikom“ (mentori: dr. sc. Mile Ivanda i prof. dr. sc. Hrvoje Buljan). Iste godine zaposlen je na Institutu Ruđer Bošković u Zagrebu kao stručni suradnik na projektu akademika Svetozara Musića u Laboratoriju za sintezu novih materijala Zavoda za kemiju materijala. Krajem 2023. godine u istom laboratoriju prelazi na radno mjesto stručnog savjetnika, na kojem radi i danas. 2011. godine upisuje poslijediplomski studij kemije, smjer fizikalna kemija, na Kemijskom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. Istraživački rad provodi pod vodstvom akademika Svetozara Musića i dr. sc. Mire Ristić. Njegovi se znanstveni interesi nalaze u području sinteze i analize metalnih oksida i kompozita, osobito primjenom pretražne elektronske mikroskopije, spektroskopije karakterističnog rendgenskog zračenja, rendgenske difrakcijske analize, Ramanove, UV/Vis/NIR i FT-IR spektroskopije, te Mössbauerove spektroskopije, u istraživanjima željezovih oksida. Rezultate svojih istraživanja prezentirao je u obliku usmenih izlaganja i posterskih priopćenja na desetak međunarodnih konferencija. Kao suradnik u okviru bilateralnih projekata između Republike Hrvatske i Austrije, Mađarske, te Kine posjetio je laboratorije za Mössbauerovu spektroskopiju mnogih uglednih znanstvenika s kojima i danas surađuje, a u kratkom posjetu 2022. godine, na poziv profesora Jean-Marc Grenechea, boravio je kao gostujući znanstvenik u njegovom laboratoriju na Sveučilištu u Le Mansu u Francuskoj. Član je organizacijskog odbora međunarodnih konferencija MECAME (Meditranska konferencija o primjenama Mössbauerovog efekta) od njenih početaka.

Marijan Marcioš do sada je objavio 48 znanstvenih radova u međunarodnim znanstvenim časopisima koji su citirani preko 450 puta uz h-indeks 12, prema bazama podataka *Scopus* i *Web of Science*. Recenzent je u desetak međunarodnih časopisa. Za doprinos ostvarenim ciljevima istraživačkog projekta prof. dr. sc. Stojke Rešković 2020. godine primio je priznanje Metalurškog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. Član je Hrvatskog

Vakuumskog Društva, Hrvatskog mikroskopijskog društva i Hrvatskog fizikalnog društva (do raspuštanja 2021. godine).

### 9.1. Znanstveni radovi objavljeni u međunarodnim časopisima

1. A. Ibrahim, K. Akiyama, I. Khan, B. Zhang, A. Salah Ali, K. Sinkó, J. Rohonczy, Z. Homonnay, E. Kuzmann, M. Razum, L. Pavić, S. Krehula, **M. Marciuš**, S. Kubuki, **Novel sol-gel route for expanding the glass forming region of tin phosphate glass for secondary battery electrode applications**, *Journal of Alloys and Compounds* (2024), *In Press*, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.174930>
2. A. Paut, L. Guć, M. Vrankić, D. Crnčević, P. Šenjug, D. Pajić, R. Odžak, M. Šprung, K. Nakić, **M. Marciuš**, A. Prkić, I. Mitar, **Plant-Mediated Synthesis of Magnetite Nanoparticles with Matricaria chamomilla Aqueous Extract**, *Nanomaterials* **14** (2024), 729, <https://doi.org/10.3390/nano14080729>
3. N. Matijaković Mlinarić, K. Marušić, A. Lovro Brkić, **M. Marciuš**, T. Aleksandrov Fabijanić, N. Tomašić, A. Selmani, E. Roblegg, D. Kralj, I. Stanić, B. Njegić Džakula, J. Kontrec, **Microplastics encapsulation in aragonite: efficiency, detection and insight into potential environmental impacts**, *Environmental Science: Processes & Impacts* (2024), *In Press*, <https://doi.org/10.1039/D4EM00004H>
4. A. Ibrahim, K. Tani, K. Hashi, B. Zhang, Z. Homonnay, E. Kuzmann, A. Bafti, L. Pavić, S. Krehula, **M. Marciuš**, S. Kubuki, **Debye Temperature Evaluation for Secondary Battery Cathode of  $\alpha$ - $\text{Sn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{OOH}$  Nanoparticles Derived from the  $^{57}\text{Fe}$ - and  $^{119}\text{Sn}$ - Mössbauer Spectra**, *International Journal of Molecular Sciences* **25** (2024) 2488, <https://doi.org/10.3390/ijms25052488>
5. T. Brlić, T. Rodič, I. Samardžić, **M. Marciuš**, M. Matvija, S. Rešković, **The deformation behavior of niobium microalloyed steel during Lüders band formation**, *Metals* **13** (2023) 1678, <https://doi.org/10.3390/met13101678>
6. A. Ibrahim, M. Shiraishi, Z. Homonnay, S. Krehula, **M. Marciuš**, A. Bafti, L. Pavić, S. Kubuki, **Photocatalytic and Cathode Active Abilities of Ni-Substituted  $\alpha$ -FeOOH Nanoparticles**, *International Journal of Molecular Sciences* **24** (2023) 14300, <https://doi.org/10.3390/ijms241814300>
7. I. Đurasović, G. Štefanić, G. Dražić, R. Peter, Z. Klencsár, **M. Marciuš**, T. Jurkin, M. Ivanda, S. Stichleutner, M. Gotić, **Microwave-assisted synthesis of Pt/SnO<sub>2</sub> for the catalytic reduction of 4-Nitrophenol to 4-Aminophenol**, *Nanomaterials* **13** (2023) 2481, <https://doi.org/10.3390/nano13172481>
8. B. Miška, M. Telišman Prtenjak, I. Kavre Piltaver, D. Mekterović, J. Kuzmić, **M. Marciuš**, Irena Ciglencečki, **Intense desert dust event in the Northern Adriatic**

- (March 2020); **Insights from the numerical model application and chemical characterization results**, *Earth and Space Science* **10** (2023) e2023EA002879, <https://doi.org/10.1029/2023EA002879>
9. T. Aleksandrov Fabijanić, M. Šnajdar, M. Kurtela, V. Šimunović, **M. Marciuš**, M. Klaić, **Corrosion resistance of nanostructured cemented carbides with alternative FeNi and FeNiCo binders**, *Nanomaterials* **13** (2023) 1407, <https://doi.org/10.3390/nano13081407>
10. J. Katić, S. Krivačić, Ž. Petrović, D. Mikić, **M. Marciuš**, **Titanium implant alloy modified by electrochemically deposited functional bioactive calcium phosphate coatings**, *Coatings* **13** (2023) 640, <https://doi.org/10.3390/coatings13030640>
11. K. Syed, N. Krstulović, J. Casanova-Cháfer, E. Llobet, F. Güell, P. R. Martínez-Alanis, **M. Marciuš**, E. Shagieva, D. Ristić, H. Gebavi, N. Baran, M. Ivanda, **The role of the pulsed laser deposition in different growth atmospheres on the gas-sensing properties of ZnO films**, *Sensors and Actuators B: Chemical* **382** (2023) 133454, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2023.133454>
12. B. Kalebić, A. Bafti, H. Čajner, **M. Marciuš**, G. Matijašić, L. Čurković, **Optimization of ciprofloxacin adsorption on clinoptilolite-based adsorbents using response surface methodology**, *Nanomaterials* **13** (2023) 740, <https://doi.org/10.3390/nano13040740>
13. I. Mitar, L. Guć, M. Vrankić, A. Paut, **M. Marciuš**, A. Prkić, S. Krehula, A. Mastelić, J. Ramljak, P. Čurlin, **The effects of surfactants and essential oils on microwave-assisted hydrothermal synthesis of iron oxides**, *Crystals* **12** (2022) 1567, <https://doi.org/10.3390/cryst12111567>
14. M. Ognjanović, K. Nikolić, M. Bošković, F. Pastor, N. Popov, **M. Marciuš**, S. Krehula, B. Antić, D. M. Stanković, **Electrochemical determination of morphine in urine samples by tailoring FeWO<sub>4</sub>/CPE sensor**, *Biosensors* **12** (2022) 932, <https://doi.org/10.3390/bios12110932>
15. M. Kralj, S. Krivačić, I. Ivanišević, M. Zubak, A. Supina, **M. Marciuš**, I. Halasz, P. Kassal, **Conductive inks based on melamine intercalated graphene nanosheets for inkjet printed flexible electronics**, *Nanomaterials* **12** (2022) 2936, <https://doi.org/10.3390/nano12172936>
16. A. Paut, A. Prkić, I. Mitar, L. Guć, **M. Marciuš**, M. Vrankić, S. Krehula, L. Tomaško, **The new ion-selective electrodes developed for ferric cations determination, modified with synthesized Al and Fe-based nanoparticles**, *Sensors* **22** (2022) 297, <https://doi.org/10.3390/s22010297>
17. I. Šalinović, Z. Schaperl, M. Marciuš, I. Miletić, **The effects of three remineralizing agents on the microhardness and chemical composition of demineralized enamel**, *Materials* **14** (2021) 6051, <https://doi.org/10.3390/ma14206051>



18. N. Popov, M. Bošković, M. Perović, K. Zadro, V. Gilja, L. Kratožil Krehula, M. Robić, **M. Marciuš**, M. Ristić, S. Musić, D. Stanković, S. Krehula, **Effect of Ru<sup>3+</sup> ions on the formation, structural, magnetic and optical properties of hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanorods**, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **538**(15) (2021) 168316, <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.168316>
19. H. Gebavi, D. Ristić, N. Baran, **M. Marciuš**, V. Gašparić, K. Syed, M. Ivanda, **Development of silicon nanowires based on Ag-Au metal alloy seed system for sensing technologies**, *Sensors and Actuators A: Physical* **331** (2021) 112931, <https://doi.org/10.1016/j.sna.2021.112931>
20. \***M. Marciuš**, M. Ristić, J.-M. Greneche, S. Musić, S. Krehula, E. Kuzmann, Z. Homonnay, **One-pot synthesis and properties of Mn-doped maghemite nanoparticles using acetylacetonate precursors**, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **328** (2021) pp. 1181–1187, <https://doi.org/10.1007/s10967-021-07712-0>
21. A. Vinković, D. Sudac, V. Valković, N. Vdović, T. MišićRadić, **M. Marciuš**, V. Feigl, J. Obhodaš, **Effects of microscale particles in red mud amended artificial soils on bioaccumulation of elements in *E. fetida***, *Journal of Hazardous Materials* **403** (2021) 123613, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123613>
22. N. Popov, M. Bošković, M. Perović, Z. Németh, J. Wang, Z. Kuang, M. Reissner, E. Kuzmann, Z. Homonnay, S. Kubuki, **M. Marciuš**, M. Ristić, S. Musić, D. Stanković, S. Krehula, **Influence of low-spin Co<sup>3+</sup> for high-spin Fe<sup>3+</sup> substitution on the structural, magnetic, optical and catalytic properties of hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanorods**, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **152** (2021) 109929, <https://doi.org/10.1016/j.jpccs.2020.109929>
23. M. Robić, M. Ristić, **M. Marciuš**, S. Krehula, S. Musić, **Electrospun Ti-doped haematite fibres and their properties**, *Journal of Nanoparticle Research* **22**(12) (2020) 358, <https://doi.org/10.1007/s11051-020-05090-4>
24. M. Robić, M. Ristić, **M. Marciuš**, S. Krehula, S. Musić, **Synthesis and properties of nanostructured Cr-doped hematite fibres**, *Chemical Papers* **74** (12) (2020) pp. 4345–4353, <https://doi.org/10.1007/s11696-020-01247-6>
25. Lj. Slokar Benić, S. Rešković, **M. Marciuš**, T. Brlić, **Change of microstructure of Nb microalloyed steel at start of the plastic flow during the cold deformation**, *International Journal of Mechanical and Production Engineering* **12** (7) (2019) pp. 120–122, [http://iraj.in/journal/IJMPE/paper\\_detail.php?paper\\_id=16733](http://iraj.in/journal/IJMPE/paper_detail.php?paper_id=16733)
26. S. Musić, **M. Marciuš**, S. Krehula, S. Popović, E. Kuzmann, Z. Homonnay, **Some microstructural properties of zinc borosilicate glass as a possible matrix in the immobilization of various wastes**, *Croatica Chemica Acta* **92**(3) (2019) pp. 429–433, <https://doi.org/10.5562/cca3574>

27. M. Ristić, S. Musić, **M. Marciuš**, S. Krehula, E. Kuzmann, Z. Homonnay, **Denitration of simulated radioactive liquid waste**, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **322** (2019) pp. 1477-1485, <https://doi.org/10.1007/s10967-019-06736-x>
28. H. Gebavi, L. Mikac, **M. Marciuš**, M. Šikić, V. Mohaček-Grošev, T. Janči, S. Vidaček, E. Hasanspahić, E.O. Mikličanin, M. Ivanda, **Silicon nanowires substrates fabrication for ultra-sensitive surface enhanced raman spectroscopy sensors**, *Croatica Chemica Acta* **90**(2) (2017) pp. 259-262, <https://doi.org/10.5562/cca3127>
29. \*Ž. Petrović, M. Ristić, **M. Marciuš**, M. Ivanda, V. Đurina, S. Musić, **Hydrothermal processing of electrospun fibers in the synthesis of 1D ZnO nanoparticles**, *Materials Letters* **176** (2016) pp. 278-281, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.04.119>
30. M. Kosović, M. Balarin, M. Ivanda, V. Đerek, **M. Marciuš**, M. Ristić, O. Gamulin, **Porous silicon covered with silver nanoparticles as Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) substrate for ultra-low concentration detection**, *Applied Spectroscopy* **69**(12) (2015) pp. 1417-1424, <https://doi.org/10.1366/14-07729>
31. M. Ristić, **M. Marciuš**, Ž. Petrović, M. Ivanda, S. Musić, **Formation and characterization of ribbon-like RuO<sub>2</sub>/Ru fibers**, *Materials Letters* **156** (2015) pp. 142-145, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.04.136>
32. V. Đerek, E.D. Głowacki, M. Sytnyk, W. Heiss, **M. Marciuš**, M. Ristić, M. Ivanda, N.S. Sariciftci, **Enhanced near-infrared response of nano- and microstructured silicon/organic hybrid photodetectors**, *Applied Physics Letters* **107**(8) (2015) 083302, <https://doi.org/10.1063/1.4929841>
33. Ž. Petrović, M. Ristić, **M. Marciuš**, B. Sepiol, H. Peterlik, M. Ivanda, S. Musić, **Formation of RuO<sub>2</sub> nanoparticles by thermal decomposition of Ru(NO)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**, *Ceramics International* **41**(6) (2015) pp. 7811-7815, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.02.115>
34. \*M. Ristić, **M. Marciuš**, Ž. Petrović, M. Ivanda, S. Musić, **The influence of experimental conditions on the formation of ZnO fibers by electrospinning**, *Croatica Chemica Acta* **87**(4) (2014) pp. 315-320, <http://dx.doi.org/10.5562/cca2409>
35. \*M. Ristić, **M. Marciuš**, Ž. Petrović, S. Musić, **Dependence of NiO microstructure on the electrospinning conditions**, *Ceramics International* **40** (7 PART A) (2014) pp. 10119-10123, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.01.132>
36. M. Kosović, O. Gamulin, M. Balarin, M. Ivanda, V. Đerek, D. Ristić, **M. Marciuš**, M. Ristić, **Phonon confinement effects in raman spectra of porous silicon at non-resonant excitation condition**, *Journal of Raman Spectroscopy* **45**(6) (2014) pp. 470-475. <https://doi.org/10.1002/jrs.4474>

37. A. Moguš-Milanković, K. Sklepić, M. Čalogović, **M. Marciuš**, K. Prskalo, B. Janković, Z. Tarle, **Impedance as a measure of setting reaction in glass ionomer cements**, *Journal of Non-Crystalline Solids* **389** (2014) pp. 93-103, <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.02.012>
38. E. Klarić, M. Rakić, **M. Marciuš**, M. Ristić, I. Sever, Z. Tarle, **Optical effects of experimental light-activated bleaching procedures**, *Photomedicine and Laser Surgery* **32**(3) (2014) pp. 160-167, <https://doi.org/10.1089/pho.2013.3658>
39. E. Klarić, **M. Marciuš**, M. Ristić, I. Sever, K. Prskalo, Z. Tarle, **Surface changes of enamel and dentin after two different bleaching procedures**, *Acta Clinica Croatica* **52**(4) (2013) pp. 419-428, <https://hrcak.srce.hr/122235>
40. \***M. Marciuš**, M. Ristić, M. Ivanda, S. Musić, **Thermal decomposition of hydrated salts of Ni(II)-acetate and Ni(II)-lactate**, *Journal of Molecular Structure* **1044** (2013) pp. 231-238, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.10.010>
41. \*M. Ristić, S. Musić, S. Popović, Đ. Dragčević, **M. Marciuš**, M. Ivanda, **Synthesis and long-term phase stability of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles**, *Journal of Molecular Structure* **1044** (2013) pp. 255-261, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.11.023>
42. J. Katić, M. Metikoš-Huković, R. Babić, **M. Marciuš**, **Sol-gel derived biphasic calcium phosphate ceramics on nitinol for medical applications**, *International Journal of Electrochemical Science* **8**(1) (2013) pp. 1394-1408, [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)14106-X](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)14106-X)
43. S. Krehula, G. Štefanić, K. Zadro, L. Kratožil Krehula, **M. Marciuš**, S. Musić, **Synthesis and properties of iridium-doped hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)**, *Journal of Alloys and Compounds* **545** (2012) pp. 200-209, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.08.009>
44. \***M. Marciuš**, M. Ristić, M. Ivanda, S. Musić, **Formation and microstructure of nickel oxide films**, *Journal of Alloys and Compounds* **541** (2012) pp. 238-243, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.07.021>
45. D. Ristić, M. Ivanda, G. Speranza, Z. Siketić, I. Bogdanović-Radović, **M. Marciuš**, M. Ristić, O. Gamulin, S. Musić, K. Furić, G.C. Righini, M. Ferrari, **Local site distribution of oxygen in silicon-rich oxide thin films: A tool to investigate phase separation**, *Journal of Physical Chemistry C* **116**(18) (2012) pp. 10039-10047, <https://doi.org/10.1021/jp301181y>
46. \***M. Marciuš**, M. Ristić, M. Ivanda, S. Musić, **Formation of iron oxides by surface oxidation of iron plate**, *Croatica Chemica Acta* **85**(1) (2012) pp. 117-122, <http://dx.doi.org/10.5562/cca1943>
47. Z. Tijanić, D. Ristić, M. Ivanda, I. Bogdanović-Radović, **M. Marciuš**, M. Ristić, O. Gamulin, S. Musić, K. Furić, A. Chiasera, M. Ferrari, G.C. Righini, **Low temperature deposition of SiN<sub>x</sub> thin films by the LPCVD method**, *Croatica Chemica Acta* **85**(1) (2012) pp. 97-100, <http://dx.doi.org/10.5562/cca1970>

48. D. Ristić, V. Holý, M. Ivanda, **M. Marciuš**, M. Buljan, O. Gamulin, K. Furić, M. Ristić, S. Musić, M. Mazzola, A. Chiasera, M. Ferrari, G.C. Righini, **Surface characterization of thin silicon-rich oxide films**, *Journal of Molecular Structure*, **993** (1-3) (2011) pp. 214-218, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2010.11.066>