Optimizacija hidrotermalne metode za sintezu složenih metalnih oksida na bazi mangana

Goman, Dominik

Master's thesis / Diplomski rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:182:390842

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

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

Repository / Repozitorij:

Repository of the Department of Chemistry, Osijek







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

Dominik Goman

OPTIMIZACIJA HIDROTERMALNE METODE ZA SINTEZU SLOŽENIH METALNIH OKSIDA NA BAZI MANGANA

DIPLOMSKI RAD

Osijek, 2020.

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

Dominik Goman

OPTIMIZACIJA HIDROTERMALNE METODE ZA SINTEZU SLOŽENIH METALNIH OKSIDA NA BAZI MANGANA

DIPLOMSKI RAD

Mentor: Prof. dr. sc. Igor Đerđ
Komentor: Doc. dr. sc. Anamarija Stanković
Neposredni voditelji: Jelena Bijelić, mag. educ. chem.
Dalibor Tatar, mag. chem.

Osijek, 2020.



Ovaj je diplomski rad izrađen na Odjelu za kemiju, Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku u sklopu HRZZ projekta „Istraživanje složenih multiferoičnih materijala pripravljenih metodama otopinske kemije“ (HRZZ-IP-2016-06-3115) pod mentorstvom voditelja projekta prof. dr. sc. Igora Đerđa, uz suradnicu na projektu i komentoricu doc. dr. sc. Anamariju Stanković te asistente Jelenu Bijelić i Dalibora Tatara kao neposredne voditelje.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA **Diplomski rad**

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Diplomski studij kemije

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

OPTIMIZACIJA HIDROTERMALNE METODE ZA SINTEZU SLOŽENIH METALNIH OKSIDA NA BAZI MANGANA

Dominik Goman

Mentor: Prof. dr. sc Igor Đerđ

Komentor: Doc. dr. sc. Anamarija Stanković

Neposredni voditelji: Jelena Bijelić, mag. educ. chem.; Dalibor Tatar, mag. chem.

Sažetak

Sinteza složenih metalnih oksida predstavlja veliki izazov, posebice ako se u jednom konačnom materijalu kombinira više različitih svojstava kao što je to u slučaju multiferoika. Ovim radom istraživani su optimalni uvjeti za sintezu trostrukog perovskita $Sr_3Mn_2WO_9$ hidrotermalnom metodom, koji dosad nije sintetiziran na taj način, niti je poznat kao nanomaterijal. Cilj samoga rada je bio optimizirati uvjete obzirom na temperaturu tijekom reakcije, početne prekursore te puferska sredstva. Tako su sinteze provedene na 150 °C i 200 °C, tijekom 24 h, uz izmjenu manganovih prekursora, $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ te $(CH_3COO)_3Mn \cdot 2H_2O$, koristeći etanol i limunsku kiselinu kao puferska sredstva. Sintetizirani uzorci kalcinirani su na temperaturi od 950 °C te analizirani termogravimetrijski (TGA) i rentgenskom difrakcijom na prahu (PXRD). Također je elektrokemijski i spektroskopski analizirano ponašanje početnih prekursora otopljenih u vodi, nakon dodatka određene koncentracije mineralizatora NaOH. Najbolje rezultate i poklapanje rentgenskih maksimuma s referentnim $Sr_3Fe_2WO_9$ dao je uzorak koji je sintetiziran pri 150 °C uz manganov prekursor $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ te limunsku kiselinu za pufersko sredstvo.

Diplomski rad obuhvaća: 73 stranice, 43 slike, 4 tablice i 55 literaturnih navoda.

Jezik izvornika: hrvatski

Ključne riječi: perovskiti/hidrotermalna metoda/optimizacija sinteze/multiferoici

Rad prihvaćen:

Stručno povjerenstvo za ocjenu:

1. Doc. dr. sc. Elvira Kovač - Andrić, predsjedni-k/-ca
2. Prof. dr. sc. Igor Đerđ, mentor i član
3. Doc. dr. sc. Anamarija Stanković, komentorica i članica
4. Doc. dr. sc. Martina Medvidović - Kosanović, zamjena člana

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

BASIC DOCUMENTATION CARD — Diploma thesis

Josip Juraj Strossmayer university of Osijek
Department of Chemistry
Graduate Study of Chemistry
Scientific Area: Natural Sciences
Scientific Field: Chemistry

OPTIMIZATION OF HYDROTHERMAL METHOD TOWARD SYNTHESIS OF COMPLEX METAL OXIDES CONTAINING MANGANESE

Dominik Goman

Supervisor: Igor Đerđ, PhD, Full professor
Assistant supervisor: Anamarija Stanković, PhD, Assistant professor
Immediate supervisors: Jelena Bijelić, MSc, Assistant; Dalibor Tatar, MSc, Assistant

Abstract

The synthesis of complex metal oxides is a great challenge especially if several different properties are combined into one final material as in the case of multiferroics. This paper investigates the optimal conditions for the synthesis of triple perovskite $Sr_3Mn_2WO_9$ by the hydrothermal method, which has not been synthesized in this way so far, nor it is known as a nanomaterial. The aim of this work was to optimize the conditions with respect to the temperature during the reaction, the initial precursors and buffering agents. Thus, the syntheses were performed at 150 °C and 200 °C for 24 h with exchange of manganese precursors, $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ and $(CH_3COO)_3Mn \cdot 2H_2O$, using ethanol and citric acid as buffering agents. The synthesized samples were calcined at 950 °C and analyzed by thermogravimetric (TGA) and powder X-ray diffraction (PXRD). The behavior of the initial precursors dissolved in water after the addition of a certain concentration of NaOH mineralizer was also analyzed electrochemically and spectroscopically. The best results and matching of XRD reflections with the reference $Sr_3Fe_2WO_9$ were given by the sample synthesized at 150 °C with manganese precursor $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ and citric acid as a buffering agent.

Thesis include: 73 pages, 43 figures, 4 tables and 55 references.
Original language: Croatian
Keywords: perovskites/ hydrothermal method / synthesis optimization /multiferroicity
Thesis accepted:
Reviewers:

1. Elvira Kovač – Andrić, PhD, Assistant professor
2. Igor Đerđ, PhD, Full professor
3. Anamarija Stanković, PhD, Assistant professor
4. Martina Medvidović – Kosanović, PhD, Assistant professor

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

Zahvale

Riječi zahvale najprije želim uputiti svome mentoru Prof. dr. sc. Igoru Đerđu na omogućenoj i danoj prilici za stvaranje i realizaciju ovog diplomskog rada te nesebično dijeljenje znanja i mentorstvo kroz pomoć, savjete, prijedloge i podršku. Profesore, zaista mi je bilo izuzetno zadovoljstvo raditi s Vama.

Posebne riječi hvale želim iskazati Doc. dr. sc. Anamariji Stanković koja me je uvela u istraživački svijet kemije, prepoznala želju za radom i omogućila da posljednje tri godine studiranja provedem u obilju novih znanja, tehnika i akademskog društva. Bez obzira na brojne obaveze koje imate, uvijek ste bili na raspolaganju i stoga mi je iznimna čast što sam radio s Vama i što ste mi bili uzor.

Neposrednoj voditeljici Jeleni Bijelić, mag. educ. chem., riječima ne mogu dovoljno zahvaliti. Trud, upornost i edukaciju koju je pružila tijekom rada je bezgranična i samo mogu reći da svaki student ima sreću ukoliko dobije priliku za rad s Jelenom.

Neposrednom voditelju Daliboru Tataru, mag. chem., zahvaljujem na stručnosti i savjetima, a posebice na kolegijalnosti tijekom studiranja.

Među brojnim kolegama želim istaknuti kolegicu Marinu Sekulić bez koje bi studentski dani i obaveze bile mnogo teže da nije bilo nje te uzajamne pomoći. Zaista ti puno hvala.

Ne mogu da ne spomenem Automatic servis koji me je srdačno prihvatio te omogućio lakše putovanje i u kojemu sam tijekom ovih pet godina često znao provoditi vrijeme kako bih se odmorio kroz rad i naučio mnogo toga o svojoj drugoj strasti, automobilima.

Najveće hvala dugujem svojoj obitelji, posebice svojim roditeljima, sestrama i bratu koji su beskrajno bili uz mene, podržavali na ovome putu i na kraju omogućili sve što je potrebno kako bih dospio na studij i uspješno ga završio. Dati ću sve od sebe da vam toliku ljubav višestruko vratim.

Također želim zahvaliti svima koji su pomogli u izradi diplomskog rada te analizirali uzorke, a nisam ih ranije spomenuo.

Sadržaj

1. UVOD 9

2. LITERATURNI PREGLED 11

2.1. Perovskiti 11

2.2. Feroični materijali 12

2.2.1. Utjecaj vanjskog magnetskog polja 13

2.2.2. Utjecaj vanjskog električnog polja 16

2.2.3. Magnetoelektrični efekt 17

2.2.4. Jednostruki perovskit $SrMnO_3$ 18

2.3. Parcijalna supstitucija 21

2.3.1. Dvostruki perovskit Sr_2MnWO_6 22

2.3.2. Trostruki perovskit $Sr_3Fe_2WO_9$ 23

2.4. Metode sinteze perovskita 25

2.4.1. Metode sinteze u čvrstome stanju 25

2.4.1.1. Mehanokemijska sinteza 26

2.4.2. Otopinske metode 27

2.4.2.1. Sol-gel sinteza 28

2.4.2.2. Hidrotermalna sinteza 29

2.5. Metode istraživanja sintetiziranih spojeva 32

2.5.1. Termogravimetrijska analiza 32

2.5.2. Elektrokemijska analiza 34

2.5.2.1. Voltametrijske metode 34

2.5.2.2. Ciklička voltametrija 35

2.5.3. Rentgenska difrakcija 36

2.5.4. Rentgenska difrakcija na prahu 39

2.5.5. UV/VIS spektroskopija 42

3. EKSPERIMENTALNI DIO 45
3.1. Pribor i aparatura 45
3.2. Popis kemikalija 46
3.3. Instrumentalne metode i uređaji 49
3.3.1. Termogravimetrija 49
3.3.2. Ciklička voltametrija 49
3.3.3. UV/Vis spektroskopija 50
3.3.4. Rentgenska difrakcija na prahu 51
4. REZULTATI I RASPRAVA 53
4.1. Ciklička voltametrija 53
4.2. UV/VIS spektroskopija 56
4.3. Utjecaj koncentracije mineralizatora i temperature sinteze 57
4.4. Utjecaj puferskih sredstava 61
4.5. Utjecaj Mn-prekursora 62
4.6. Rasprava 63
5. ZAKLJUČAK 65
6. LITERATURA 66
7. ŽIVOTOPIS 70

1. UVOD

Složeni metalni oksidi danas su od iznimnog značaja zbog svojstava koja posjeduju zahvaljujući svojoj fleksibilnoj strukturi. Intenzivno su istraživani jer su pogodni za upotrebu u solarnim ćelijama, memorijskim komponentama te u svrhu fotokatalize. Osim što ih se može pronaći u prirodi, daleko složeniji perovskitni oblici sintetizirani su u laboratorijima parcijalnom supstitucijom. Upravo tim načinom moguće je kreirati materijale željenih svojstava. Znanost o materijalima uveliko je pridonijela mnogim otkrićima, a jedno od njih je da perovskitna struktura može poslužiti kao idealna podloga u traganju za novim magnetoelektričnim multiferoicima. Takvi spojevi iskazuju istovremeno postojanje električnog i magnetskog uređenja te niz sprezanja između polarizacije i magnetizacije [1, 2]. Naravno da postizanje uređenih električnih dipola i spinova u istome materijalu nije niti malo lagan zadatak, ali je ipak glavni preduvjet za snažno magnetoelektrično sprezanje i odgovarajuću kontrolu postojećih svojstava. Naglasak je na tome da se takav fenomen postigne u monofaznom sustavu. Kemija čvrstoga stanja još uvijek se bavi istraživanjem i pokušajem objašnjavanja mehanizma koji je odgovoran za spomenuto magnetoelektrično sprezanje [3].

Jedan od načina za otkriće novih multiferoika zasigurno jest sustavno istraživanje kemijskih i strukturnih raznolikosti miješanih, složenih metalnih oksida perovskitne strukture opće formule ABX_3. Idealna stehiometrija može biti izmijenjena ugradnjom različitih atoma na A ili B položajima kationa. U tom pogledu mogu se očekivati strukture koje će u daljnjem tekstu biti spomenute kao dvostruki ili trostruki perovskiti općih formula $A_2BB´O_6$ te $A_3B_2B´O_9$. Periodičnost dvostrukih perovskita će tako biti dva puta veća u odnosu na idealni perovskit (*Pm*-3*m*). Važnu ulogu nosi i uređenje kationa na A i B položaju. Njihovo redanje u stupac dat će stupčasto ili ako se slažu u slojeve, slojevito uređenje. Također postoji i elpasolitno uređenje u kojemu se oktaedri izmjenjuju u sva tri smjera. Što se tiče načina za postizanje traženih svojstava, ovdje uveliko pridonosi i veličina čestica te specifična površina. Učinak kvantne veličine (eng. *quantum-size effect*) odlično opisuje kako smanjenje veličine čestica na nanometarsku skalu rezultira novim svojstvima, različitima od onih koji su do sada poznati [4]. Pojava takvoga efekta javlja se uslijed ograničenog kretanja koje vodi ka nastanku diskretnih energijskih razina koje ovise o veličini strukture [5]. Naposljetku, upravo to je i razlog zašto nanostrukture prikazuju međusobnu ovisnost elektronskih i optičkih svojstava o veličini i obliku. Stoga ne čudi da se znanstvena zajednica usmjerila na razvijanje i prilagođavanje novih i do sada poznatih metoda kako bi sinteze bile što optimalnije u svrhu prilagođavanja kemijskih

i fizikalnih svojstava kontrolom veličine i oblika kristalita. Upravo to je i bio cilj ovoga diplomskog rada, optimizirati hidrotermalnu metodu za dobivanje monofaznog produkta s nano-veličinom čestica te sa svojstvima magnetoelektričnog multiferoika. Dodatni poticaj za razmišljanje i istraživanje u ovome smjeru, bila je podudarnost ionskih radijusa od 0,645 Å između iona Fe^{3+} i Mn^{3+} u njihovom visokospinskom stanju i oktaedarskoj koordinaciji [6]. Tim tragom stvorena je pretpostavka kako bi se mogao sintetizirati trostruki perovskit $Sr_3Mn_2WO_9$ koji dosad nije uspješno pripravljen. Na temelju potencijalne izostrukturalnosti donesena je hipoteza u kojoj bi poklapanje difraktograma, istraženog multiferoičnog trostrukog perovskita $Sr_3Fe_2WO_9$ [7] te nepoznatog $Sr_3Mn_2WO_9$ upućivalo na to da se dobio upravo taj željeni složeni metalni oksid.

2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Perovskiti

Mineralna ležišta gorja Ural podarila su svijetu jednu od najčudesnijih kristalnih struktura, izuzetnih svojstava poznatu pod nazivom perovskiti, a ime su dobili prema ruskom kolekcionaru minerala i mineralogu, grofu Levu Aleksejeviču von Perovskom. Prvi mineral takve strukture bio je $CaTiO_3$ kojega je otkrio pruski mineralog Gustav Rose 1839. godine. Takva struktura bila je veoma značajno otkriće u znanstvenom svijetu, a na pozornosti je dobila tek u 20. stoljeću. Perovskite se može opisati općom formulom ABX_3 [8]. To su jednostavni ionski spojevi, gdje je A obično veliki kation, B kation srednje veličine, a X anion (halogenidni: Cl^-, I^-, Br^- ili kisikov anion O^-).

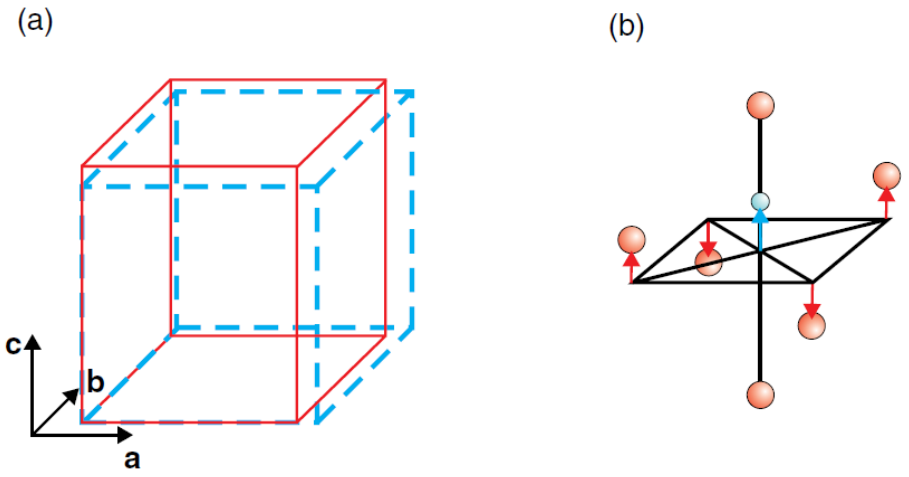
Gledajući s kristalografskog stajališta idealna struktura perovskita je nefleksibilna jer se parametri atomskih položaja jedinične ćelije ne mogu podešavati, što znači da će svaka promjena sastava morati rezultirati izmjenama parametara same rešetke. Tako je 1926. godine Goldschmidt prvi iskoristio odnos duljine bridova te A-X i B-X duljine veza za prijedlog vjerojatnosti izgradnje perovskitne faze s odabranim parovima iona. U vrijeme kada je donesen takav prijedlog vrlo malo je kristalnih struktura bilo poznato, stoga su duljine veza zamijenjene ionskim radijusima [8]. Vjerojatnost izgradnje perovskitne strukture određuje se faktorom tolerancije (**jednadžba 1**).

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} = 1 \qquad (1)$$

Jednadžba 1 prikazuje Goldschmidtovo pravilo koje vrijedi za idealne perovskite u kubičnom kristalnom sustavu gdje *t* predstavlja faktor tolerancije, r_A ionski radijus kationa A, r_B ionski radijus kationa B te r_o ionski radijus kisika. Rezultat koji se dobije za faktor tolerancije prema zadanoj formuli treba iznositi približno 1 da bi nastala perovskitna struktura kubične simetrije. Realnost se često razlikuje od teorije pa tako i u ovome slučaju, stoga ova vrijednost odstupa od idealne. Za različite strukture, *t* može biti veći ili manji od 1. Ukoliko je odstupanje značajno veće od idealne vrijednosti, tada se može očekivati da će spoj kristalizirati u sustavu niže simetrije. Odstupanje se javlja kao rezultat deformacije koja može biti posljedica neoptimalne koordinacije kationa na B položaju. Tada će faktor tolerancije imati iznos veći od 1. Ovakve su vrijednosti faktora tolerancije često pokazatelj oktaedarske distorzije što se još naziva Jahn-

Tellerov učinak ili feroelektrična distorzija. Suprotna situacija, gdje je $t < 1$, pokazatelj je da su duljine veza između A kationa i kisikovih aniona predugačke zbog čega će se ioni posložiti tako da se duljina veza skrati [8].

Arhetipski primjer jednostavnog jednostrukog perovskita je $BaTiO_3$ na kojemu se jasno može prikazati fleksibilnost strukture i prednosti koje proizlaze iz promjene parametara jedinične ćelije. Iznad 398 K navedeni perovskit kristalizira u kubičnoj kristalnoj strukturi u kojoj su Ti^{4+} ioni smješteni u središtu pravilnih TiO_6 oktaedara. Međutim, u području između 398 K i 278 K dolazi do skraćenja u smjeru *a* i *b* osi te do izduživanja u smjeru osi *c* uslijed čega nastaje tetragonska struktura (**Slika 1 (a)**). Takvu promjenu prate i Ti^{4+} ioni koji se kreću iz središta oktaedara duž *c* osi, a sve skupa je popraćeno i promjenama položaja kisikovih aniona (**Slika 1 (b)**) [8]. Navedene promjene dovode do toga da tetragonski $BaTiO_3$ postaje feroelektričan ukoliko se na njega primjeni električno polje, odnosno doći će do spontane polarizacije u smjeru izdužene osi. Cijela priča se može potvrditi ako se uzmu u obzir vrijednosti ionskih radijusa i faktora tolerancije.

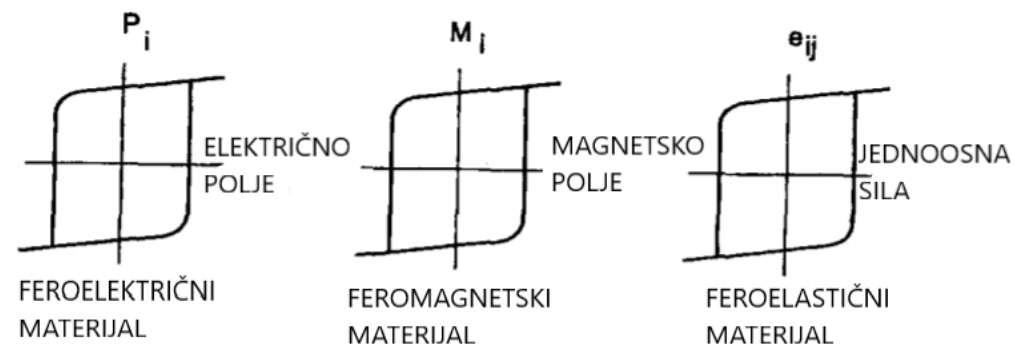


Slika 1. (a) *Tetragonska jedinična ćelija $BaTiO_3$ u usporedbi s kubičnom;* **(b)** *distorzija Ti^{4+} iona* [8].

2.2. Feroični materijali

Skupina materijala koja pokazuje zaostatak djelovanja čak i onda nakon što se izuzme utjecaj nekakve sile ili polja nazivaju se feroici primarnoga reda. U ovu se skupinu ubrajaju feroelektrični, feromagnetski, feroelastični i ferotoroidalni materijali. Ono što je svima

zajedničko jest krivulja histereze kojom se opisuje upravo taj zaostatak djelovanja (grč. *Histeresis* = zaostajanje) prikazan na **slici 2** [9]. Također postoji i sekundarni feroični red u kojega spadaju antiferomagnetici i ferimagnetici, odnosno antifero i feri – analozi [10]. Promjena simetrije kao funkcija tlaka i temperature tema je kojoj je posvećeno mnogo pozornosti u znanosti o kristalima. Dakle, promjenom simetrije kristala neizbježno dolazi i do promjene same faze, a feroični kristali su upravo ti koji uključuju barem jednu faznu promjenu s kojom se ujedno mijenja i simetrija kristala u određenome smjeru (eng. *Directional symmetry*).



Slika 2. *Krivulje histereze za feroeleketrične, feromagnetske i feroelastične materijale* [10].

2.2.1. Utjecaj vanjskog magnetskog polja

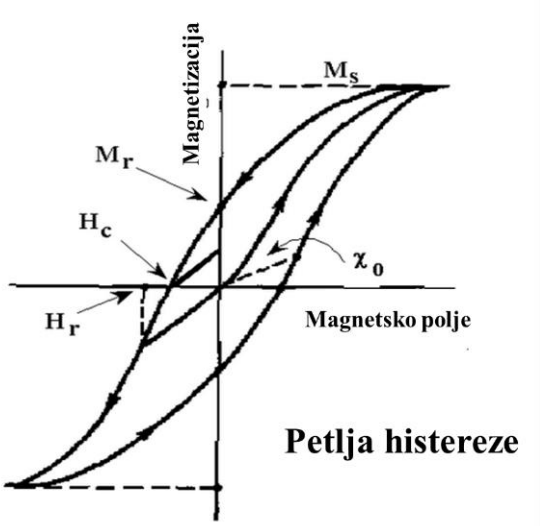
Pojava magnetizma potječe od spinskih i orbitalnih kretnji elektrona te njihovoj međusobnoj interakciji. Najbolji način za objašnjavanje različitih tipova magnetizma je da se ponajprije opiše kako materijali reagiraju i kakve odgovore daju na primijenjeno magnetsko polje. Činjenica je da su svi materijali magnetični, osim što su neki materijali značajno jači magneti od ostalih. Glavna razlika je ta što u pojedinim materijalima ne postoji cjelokupna interakcija atomskog magnetskog momenta te su magnetski neaktivni, dok je kod magnetski aktivnih materijala suprotna situacija [11].

Magnetsko ponašanje materijala može se podijeliti u pet glavnih grupa: dijamagnetizam, paramagnetizam, feromagnetizam, ferimagnetizam, antiferomagnetizam. Materijali koji se ubrajaju u prve dvije skupine ne pokazuju ukupnu magnetsku interakciju i nisu magnetski uređeni. Preostale skupine posjeduju uređenost dugog dosega ispod određene kritične temperature. Feromagnetski i ferimagnetski materijali su oni za koje u svakodnevnom životu

uobičajeno kažemo da su magneti, primjerice željezo. Dijamagnetski, paramagnetski i antiferomagnetski se ponekada nazivaju i „nemagnetskim“ materijalima jer je njihov magnetizam vrlo slab [11]. Dijamagnetizam je temeljno svojstvo čitave materije, iako je ono poprilično slabo. Razlog tomu je nekooperativno ponašanje orbitalnih elektrona kada se izlože djelovanju vanjskog magnetskog polja. Dijamagnetske tvari sačinjene su od atoma koji nemaju ukupni magnetski moment, to jest nema nesparenih elektrona jer su sve orbitalne ljuske ispunjene. Međutim kada se izloži polju, stvara se negativna magnetizacija te će samim time i susceptibilnost imati negativan predznak.

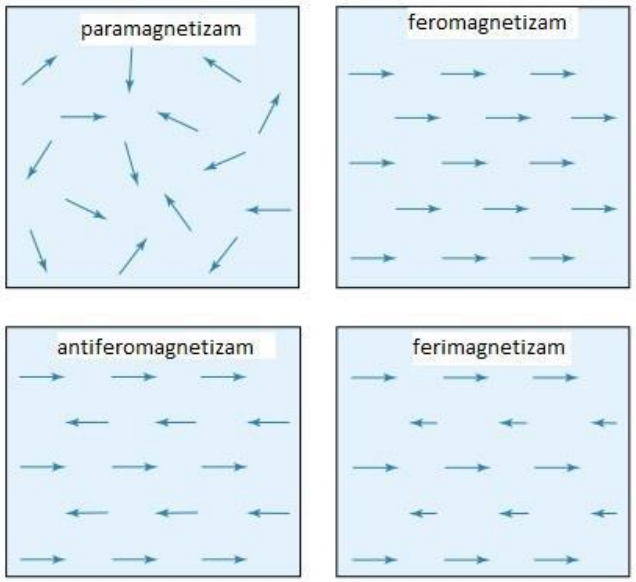
Paramagnetski materijali u svojoj strukturi posjeduju atome ili ione koji imaju ukupni (eng. *net*) magnetski moment zbog nesparenih elektrona u polupopunjenim orbitalama. Međutim, pojedinačni magnetski momenti ne djeluju međusobno jedan na drugoga te jednako kao i kod dijamagneta, kada se djelovanje vanjskog magnetskog polja ukloni, magnetizacija postaje jednaka nuli. Nasuprot tome, dovođenjem vanjskog magnetskog polja, magnetski momenti nastojat će se djelomično orijentirati u smjeru polja, što će u konačnici rezultirati pozitivnom ukupnom magnetizacijom i pozitivnom susceptibilnošću. Učinkovitost polja za usklađivanje momenata može biti otežana zbog nasumičnih učinaka temperature. Takva pojava očituje se kao temperaturno ovisna susceptibilnost, poznata kao Curiejev zakon. Pri normalnim temperaturama i umjerenim poljima, iznos paramagnetske susceptibilnosti je nizak, ali ipak zamjetno veći od onoga u dijamagnetima, osim ako je temperatura izuzetno niska (<< 100 K) ili je polje vrlo jako. Stoga su mnogi minerali koji u sebi sadrže željezo paramagnetici pri sobnoj temperaturi [11].

Vrlo snažne interakcije među atomskim momentima, otkrivene su u feromagnetskim materijalima kao što su primjerice željezo, nikal ili magnetit. Karakterizira ih visok stupanj mikroskopskog uređenja sustava te paralelna uređenost elementarnih magnetskih dipola koji su jednake orijentacije čak i u odsutnosti vanjskog magnetskog polja. Dvije bitne karakteristike ove skupine su: spontana magnetizacija i temperatura koja određuje magnetsko uređenje. Spontana magnetizacija se opisuje kao neto magnetizacija koja postoji unutar jednoliko magnetiziranog mikroskopskog područja te je najjača pri 0 K zbog maksimalno uređenih feromagneta [11]. Porastom temperature uslijedit će otklon dipola od paralelnoga usmjerenja sve dok se ne dosegne Curiejeva temperatura pri kojoj će termička energija nadvladati energiju veze dipola. Uz navedeno, feromagneti mogu „zapamtiti“, odnosno zadržati svojstva koja su imali dok je vanjsko magnetsko polje djelovalo na njih i nakon što se to isto polje ukloni. Upravo takvo ponašanje naziva se histerezom, a grafički prikaz varijacije magnetizacije u magnetskom polju nazvan je petljom histereze te je prikazan na **slici 3**.



Slika 3. *Petlja histereze za feromagnetske materijale* [11].

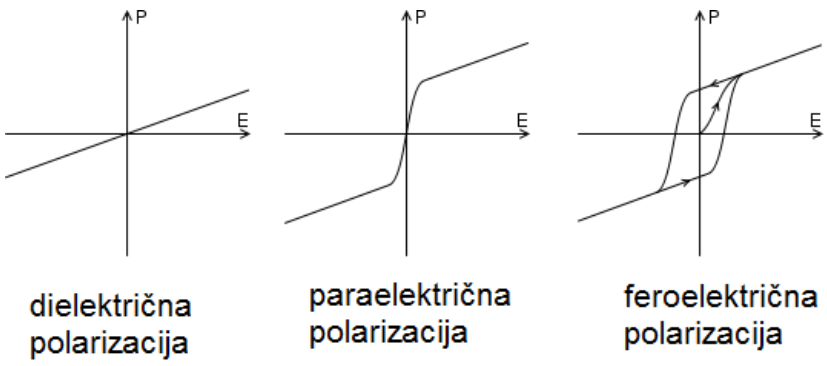
Antiferomagnetsko uređenje sadrži dvije skupine magnetskih momenata/dipola, koji se nastoje orijentirati antiparalelno. Njihovi iznosi u obje skupine su jednaki pa se može zaključiti da će pri temperaturi apsolutne nule magnetizacija antiferomagneta biti jednaka nuli. Ferimagnetizam je donekle slična situacija, jer su dipoli također antiparalelno orijentirani, ali njihov iznos nije jednak. Prema tome, može se reći kako će feromagneti ipak iskazivati neki rezultantni magnetizam, ali ipak bitno slabiji, nego kod feromagneta. Uređenja magnetskih spinova za pojedini materijal prikazani su na **slici 4**.



Slika 4 . *Uređenja magnetskih spinova za para-, fero-, antifero- i ferimagnetske materijale.*

2.2.2. Utjecaj vanjskog električnog polja

Općenito, električna polarizacija je pojava u kojoj se primjenom vanjskog električnog polja usmjerava postojeći električni dipol molekula ili formulskih jedinki, ili se inducira novi električni dipol koji se također usmjerava pod utjecajem primijenjenog polja. Postoji nekoliko tipova polarizacije, a to su: dielektrična, paraelektrična te feroelektrična polarizacija vidljive na **slici 5**. Put do otkrića feroelektriciteta bio je veoma intrigantan zbog čega je zainteresirao poznate znanstvenike te je smatran rijetkošću sve dok nije bio sa sigurnošću potvrđen u već spomenutom $BaTiO_3$. U kubičnoj kristalnoj strukturi koju posjeduje iznad 130 °C, može se pojaviti makroskopska polarizacija jedino onda kada se na taj perovskit primijeni električno polje. Polarizacija je jedina mjerljiva veličina kojom se opisuje djelovanje primijenjenog električnog polja. U $BaTiO_3$ ta je polarizacija iznad 130 °C paraelektrična. Tijekom hlađenja na temperaturu nižu od 130 °C dolazi do faznoga prijelaza, uslijed čega će $BaTiO_3$ kristalizirati u sustavu niže simetrije s pozitivnim nabojem koncentriranim u geometrijskom središtu (eng. *Centroid*) te s negativnim nabojem na samoj površini kristala [10]. Takvo razdvajanje naboja rezultira određenom polarizacijom, tj. pojavom dipolnog momenta, čak i onda kada nije prisutno vanjsko električno polje, što se još naziva spontana polarizacija. Usmjerenje spontane polarizacije može biti u bilo kojem od šest jednakih smjerova (paralelno ili antiparalelno na bilo kojem bridu kocke), čime može nastati šest vrsta feroelektričnih domena. Makroskopsku polarizaciju kristalne vrste može se prikazati crtanjem krivulje histereze kao funkciju povećanja ili smanjenja (jakosti) električnog polja [10].

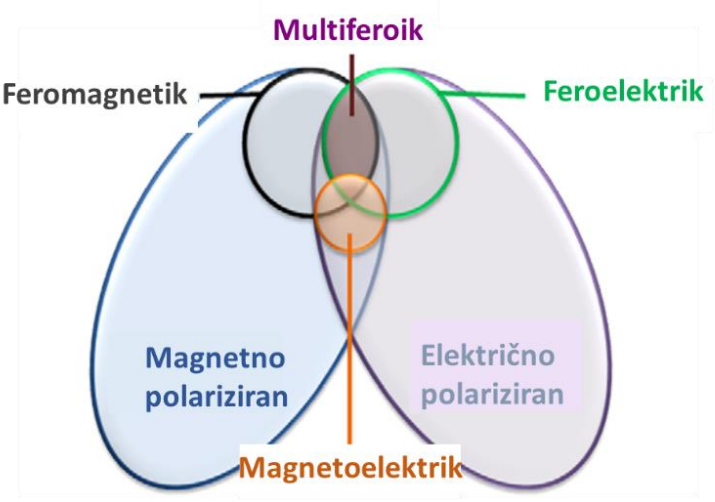


Slika 5. *Ovisnost polarizacije o primijenjenom vanjskom električnom polju za dielektrične, paraelektrične i feroelektrične materijale* [9].

2.2.3. Magnetoelektrični efekt

Feroičnost je općeniti naziv za kristale stabilne unutrašnje strukture koji se mogu prevesti u drugu strukturu jednake stabilnosti primjenom (pokretačke) sile duž odgovarajućega smjera. Multifereoici su monofazni sustavi koji istovremeno iskazuju više od jednog feroičnog svojstva. Pretežno se istražuju oni koji sadrže kombinaciju feromagnetskog i feroelektričnog ponašanja. Ukoliko je spontana električna polarizacija potaknuta magnetskim poljem, a spontana magnetizacija potaknuta električnim poljem radi se o magnetoelektričnom efektu. Ovakav se efekt često javlja u multiferoičnim materijalima, no magnetoelektrični multiferoici su još uvijek malobrojni [8]. Odnos između magnetoelektričnih i multiferoičnih materijala opisan je na **slici 6**.

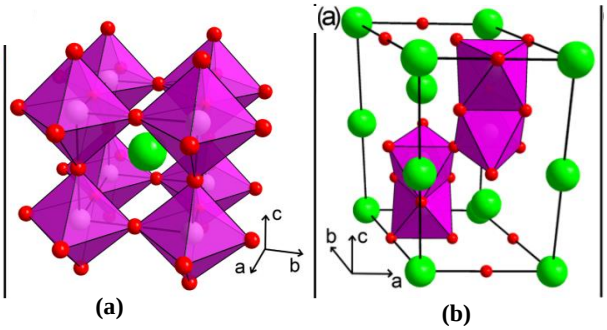
Na prvi pogled može se učiniti kako svojstva multiferoika međusobno ne idu skupa. Pomak kationa u (najčešće) distorziranom koordinacijskom poliedru općenito rezultira feroelektričnom polarizacijom, a tome najviše pogoduju kationi s praznom *d* orbitalom. Takvi su i već dobro poznati $BaTiO_3$ i $PbTiO_3$ koji sadrže Ti^{4+} kation. S druge strane, da bi se moglo govoriti o feromagnetizmu prvo se mora zadovoljiti uvjet djelomično popunjene *d* orbitale kao što je slučaj kod primjerice spojeva koji sadrže Mn^{2+} i katione željezove trijade. Rješenje za obuhvaćanje oba svojstva u monofaznom materijalu je ugradnja dva različita kationa u strukturu, po jedan za svaku ulogu. $BiFeO_3$ koristi Bi^{3+} koji sadrži nepodijeljeni elektronski par čime taj kation postaje odgovoran za feroelektričnu komponentu, a sukladno tome Fe^{3+} za magnetski moment. Na primjeru $TbMnO_3$ jasno je ilustrirana multiferoičnost perovskita. Nije rijetkost da se u multiferoike ubrajaju i materijali nižeg feroičnog reda u koji spadaju ferimagnetizam i antiferomagnetizam. Nedostatak je taj što je aktivnost takvoga uređenja najzamjetnija pri visokim temperaturama [12].



Slika 6. *Odnos između multiferoičnih i magnetoelektričnih materijala* [13].

2.2.4. Jednostruki perovskit $SrMnO_3$

Perovskitna struktura opće formule ABX_3, definira se i kao anorganski „kameleon“ zbog velikog broja različitih kombinacija i strukturnih uređenja. Idealna kubična struktura može biti poprilično nestabilna za neke kombinacije iona i samim time ima i veći sadržaj energije. Upravo zbog postizanja optimalnijeg položaja iona i nižeg energijskog sadržaja, inicijalna struktura se lako može iskriviti u svrhu prilagođavanja veličini iona od kojih je struktura i izgrađena [14]. Heksagonski perovskiti u kojima oktaedri dijele zajedničku plohu (eng. *Face-sharing*) te grade lance duž *c*-osi su rijetki u odnosu na kubične perovskite kod kojih svi oktaedri dijele zajedničke vrhove (eng. *Corner-sharing*). Kako je već spomenuto, veličina iona značajno utječe na strukturu pa će tako i u slučaju kada je A kation prevelik da bi se smjestio u BX_3 okvir doći do kristalizacije u povoljnijoj kristalnoj strukturi niže simetrije, točnije u heksagonskom kristalnom sustavu [15]. Međutim, kako bi se kation na A položaju što bolje uklopio, on se čak alternativno može smjestiti između stupaca oktaedara koji dijele zajedničke plohe (**slika 7 (b)**).

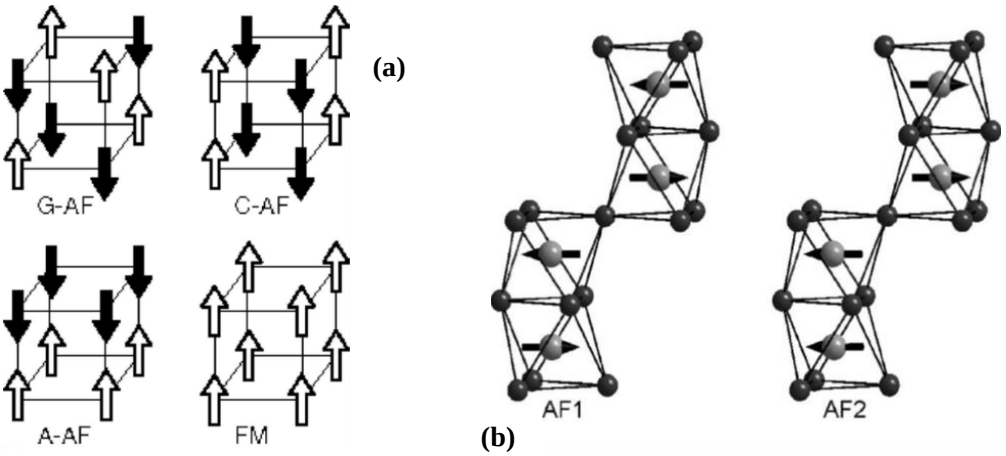


Slika 7. (a) *3C-$SrMnO_3$ jedinična ćelija. Na prikazanoj strukturi mogu se uočiti zajednički kutevi oktedara, sa Sr atomom među njima* **(b)** *4H-$SrMnO_3$ jedinična ćelija. Naizmjenično dijeljenje kuta i plohe duž c-osi* [16].

Kristalografske strukture polimorfa $SrMnO_3$ prikazane su na **slici 7.** Idealna kubična struktura tog jednostrukog perovskita (prostorna grupa *Pm*-3*m*) [17] prikazana je na **slici 7 (a)**. Položaji jedinične rešetke kod kubične strukture imaju atomske položaje Sr u (0, 0, 0), Mn u $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ te O u $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$. Obzirom na okruženje svakog kationa, A kation posjeduje kubično-oktaedarsku koordinaciju jer je okružen s dvanaest aniona. B kation je vezan sa šest aniona, stoga posjeduje oktaedarsku koordinaciju. Kisikovi anioni koordinirani su s četiri kationa na A i dva kationa na B položaju. Pri niskim temperaturama $SrMnO_3$ može zauzeti heksagonski perovskitni tip strukture, odnosno 4H politip u kojemu su četiri sloja mangana smještena duž kristalografskog smjera c, gdje H predstavlja heksagonsku simetriju koja se može vidjeti na **slici 7 (b)** [18, 19]. Također se može uočiti kako oktaedri sa zajedničkim plohama koje dijele stvaraju dimere Mn_2O_9 s Mn-Mn udaljenošću bliskoj onoj u metalnom manganu.

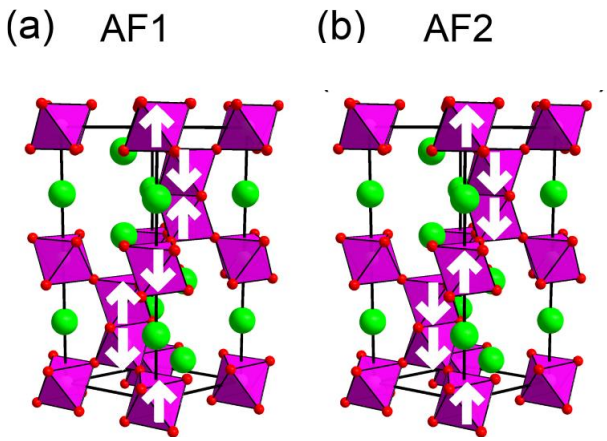
Promatrajući magnetska svojstva koja proizlaze naravno iz same strukture, situacija postaje nešto složenija. Općenito postoji nekoliko magnetskih uređenja za kubične perovskite, a ta uređenja ovise o izmjeni interakcija među susjednim položajima B kationa (B-O-B interakcije) unutar definirane ravnine (eng. *intraplane*) te između ravnina (eng. *interplane*) [20]. Ukoliko su interplanarne i intraplanarne interakcije feromagnetske tada će rezultat biti feromagnetska struktura (F). Antiferomagnetsko interplanarno i feromagnetsko intraplanarno povezivanje vodi ka A-tipu AF uređenja, dok suprotan slučaj (AF intraplanarna i F interplanarna veza) rezultira C-tipom AF uređenja. Krajnja situacija u kojoj su interakcije između obje ravnine antiferomagnetske, odgovarat će G-tipu uređenja. Eksperimentalno je utvrđeno da kubični

$SrMnO_3$ pripada G-tipu AF stanja [17]. Magnetske konfiguracije $SrMnO_3$ prikazane su na **slici 8**.



Slika 8. (a) *Četiri magnetske konfiguracije (računalno) pretpostavljene za kubični $SrMnO_3$* **(b)** *Dvije AF konfiguracije pretpostavljene za heksagonski $SrMnO_3$* [15].

Iako je kristalna struktura heksagonskog polimorfa dobro karakterizirana, to se nažalost ne može reći i za magnetsku strukturu koja je prikazana na **slici 8 (b)**. Neutronskom difrakcijom opaženo je da je magnetsko uređenje, 4H modifikacije $SrMnO_3$, antiferomagnetsko s izmjeničnim spinovima duž *c*-osi (unutar Mn_2O_9 dimera te između MnO_6 oktaedara sa zajedničkim kutem) i spinovima paralelnim s *a*-osi (označeno s AF1) [21]. Uz navedeni AF1 koji se smatra najvjerojatnijim, istražena je i antiferomagnetska struktura s feromagnetskim sprezanjem unutar svakog Mn_2O_9 dimera (AF2). Takva magnetska struktura opažena je u 6H-$SrMnO_3$ polimorfu (**Slika 9**).



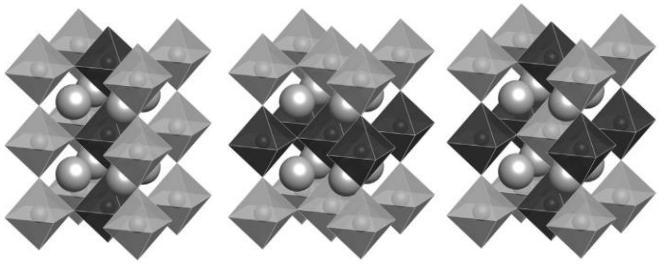
Slika 9. *Pretpostavljena antiferomagnetska struktura 6H-$SrMnO_3$* [16].

Antiferomagnetsko uređenje svakog para Mn-Mn duž osi *c* je najpogodnija magnetska struktura, što je prikazano **slikom 9 (a)**. Prva magnetska pobuda odgovara feromagnetskom povezivanju manganovih iona u središtu oktaedara koji dijele zajedničku plohu (**Slika 9 (b)**). Pobuđivanje iznosi 24,5 meV po formulskoj jedinki, što je blisko toplinskoj energiji na sobnoj temperaturi [16].

2.3. Parcijalna supstitucija

Raznolikost perovskitnih struktura pomjera granice kada je u pitanju kreiranje struktura sa željenim svojstvima, a upravo fleksibilnost strukture daje mogućnost ugradnje gotovo svih elemenata periodnoga sustava u perovskitni okvir [14, 22]. Kako bi se elementi što bolje i pravilnije uklopili, važno je da se BX_6 oktaedri mogu ekspandirati ili kontrahirati te naginjati čime se kompenzira neidealni omjer ionskih radijusa. Osim toga, u slučaju elektronske nestabilnosti moguće je pomjeranje kationa iz njihovih idealnih položaja ili čak izobličenje oktaedara. Također je moguće stvoriti praznine (eng. *Vacancy*) ili izvršiti parcijalnu supstituciju na bilo kojemu od tri položaja (A,B,X) u perovskitnoj strukturi [23].

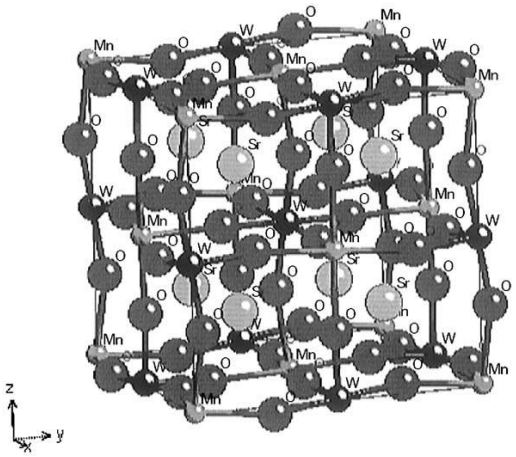
Metoda parcijalne supstitucije na A ili B položajima dozvoljava različitu kombinaciju iona u različitim omjerima. Zadnjih godina javio se značajan interes za proučavanje slučaja u kojemu je točno polovina kationa na položaju B zamijenjena drugim kationom. Tada dva različita kationa (najčešće prijelaznih metala), B´ i B´´ mogu ostati neuređeni na tom istome položaju ili se urediti čime će nastati dvostruki perovskit opće formule $A_2B´B´´X_6$. Kako će se elementi uklopiti na B položaju ovisi ponajviše o radijusu i valenciji kationa, a urediti se mogu na tri različita načina. Stupčasti tip uređenja odnosi se na izmjenu B kationa u stupcima, ali je eksperimentalno utvrđeno da se takvo uređenje javlja samo kada se i na A položaju izmjenjuju dva različita elementa, prikazano **slikom 10 (a)** [23]. Nešto češći oblik jest slojevito uređenje gdje se B´ i B´´, odnosno $B´O_6$ i $B´´O_6$ izmjenjuju u slojevima, prikazano **slikom 10 (b)** . Uređenje s kojim se najčešće može susresti i u kojemu se kationi, odnosno oktaedri izmjenjuju u sve tri dimenzije/smjera naziva se elpasolitno (eng. *Rock-salt*) uređenje koje je prvi puta otkriveno u mineralu elpasolitu K_2NaAlF_6, prikazano **slikom 10 (c)**.



Slika 10. *Različita uređenja oktaedara u dvostrukim perovskitima $A_2B´B´´X_6$:* **(a)** *stupčasto,* **(b)** *slojevito i* **(c)** *elpasolitno uređenje* [24, 25].

2.3.1. Dvostruki perovskit Sr_2MnWO_6

Dvostruki perovskiti sa stroncijem na A položaju te različitim kationima na B položaju sadrže izuzetno zanimljiva svojstva, a posebice se istražuju oni gdje je B´ magnetski aktivan, a B´´ magnetski neaktivan element. Azad i suradnici [26] su istraživali dvostruki perovskit Sr_2MnWO_6 kojemu su određene kristalna (**Slika 11**) i magnetska struktura. Takav perovskit pripada centrosimetričnoj tetragonskoj prostornoj grupi $P4_2/n$ (podgrupa Fm-3m prostorne grupe jednostavnog kubičnog perovskita). MnO_6 oktaedri su izduženi i značajno veći (V = 13,3610 $Å^3$) u odnosu na WO_6 spljoštene oktaedre (V = 9,1504 $Å^3$) duž osi c. Navedeni oktaedri su uređeni te se izmjenjuju u sva tri smjera na način da je svaki MnO_6 oktaedar povezan sa šest WO_6 oktaedara i obrnuto. Takvo uređenje karakterizira se elpasolitnim tipom. Raspodjela kationa Mn^{2+} i W^{6+} u dvostrukom Sr_2MnWO_6 perovskitu odnosi se u omjeru 1:1. Najbolji model koji opisuje orijentaciju magnetskih momenata u Sr_2MnWO_6 jest antiferomagnetski. Slojevi mangana posloženi duž *c*-osi sadrže paralelno i antiparalelno orijentirane magnetske momente što odgovara G-tipu uređenja [26].



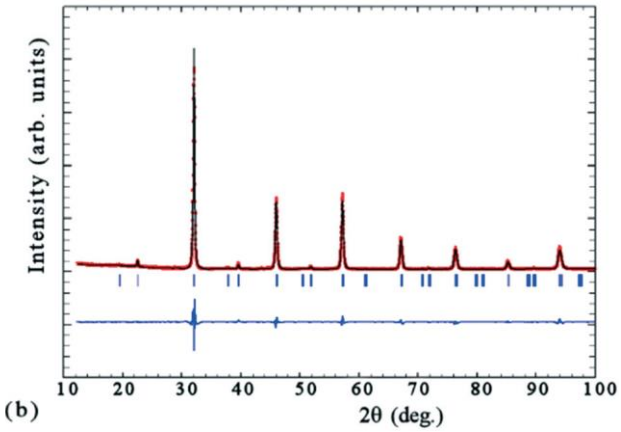
Slika 11. *Kristalna struktura tetragonskog dvostrukog perovskita* Sr_2MnWO_6 [26].

2.3.2. Trostruki perovskit $Sr_3Fe_2WO_9$

Znanost o materijalima otišla je korak dalje početkom prošlog desetljeća kada su se intenzivno počeli istraživati multiferoici u kojima istovremeno postoje električna i magnetska svojstva koja nizom pojava prikazuju vezu između polarizacije i magnetizacije. Ključ takvog istraživanja i priprave materijala, krije se u integraciji uređenih električnih dipola te uređenih spinova u jednome sustavu [1]. Ukoliko se to uspješno postigne, zadovoljit će se preduvjet za snažnu magnetoelektričnu spregu (eng. *coupling*) te pogodnu međusobnu kontrolu postojećih multifunkcionalnih svojstava. Iako je priprava takvih spojeva izuzetno zahtjevna, ipak najjednostavniji način za postizanje multiferoičnog materijala je kombiniranje dvije strukturne jedinice koje mogu djelovati odvojeno [1]. Prilagodljivost perovskitne strukture omogućuje sintezu čak trostrukih perovskita, opće formule $A_3B'_2B''O_9$ koji otvaraju brojne mogućnosti. Trostruki perovskit je dobio ime po tome što se njegova jedinična ćelija sastoji od tri jedinične ćelije jednostrukog perovskita. U slučaju elpasolitno uređene rešetke B i B′ položaji su nejednaki, ali sastav je i dalje $A_3B'_2B''O_9$ s trostruko više B′ i B″ kationa u jediničnoj ćeliji. Očito je da brojni strukturni motivi prisutni u perovskitima otvaraju velike mogućnosti u istraživanjima novih multiferoičnih materijala. Međutim, ovo područje trenutno pati od određene neistraženosti i manjka strukturne, magnetske i električne karakterizacije posebice kada se govori o perovskitnim materijalima koji posjeduju nano veličinu kristalita. Razlog istraživanja trostrukih perovskita na bazi mangana s Mn^{3+} kationom u strukturi je i taj što što

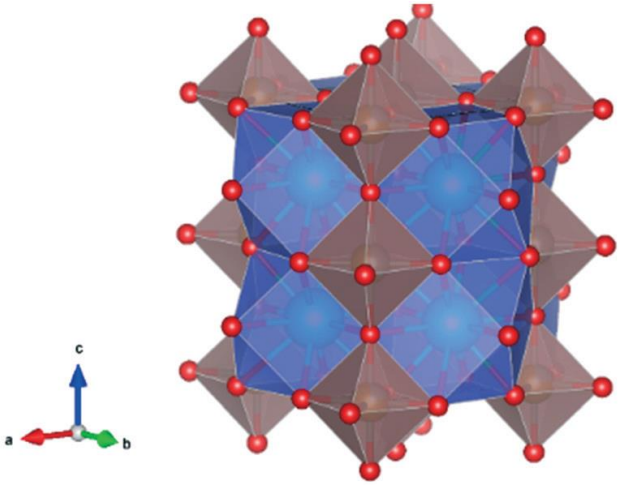
Mn^{3+} i Fe^{3+} u visokospinskom stanju i pri oktaedarskoj koordinaciji imaju jednak radijus od 0,645 Å [6] čime se da naslutiti da će mangan zauzimati položaje u strukturi jednake onima koje zauzima željezo. Tim vođenjem se pretpostavila izostrukturalnost potencijalnog trostrukog perovskita $Sr_3Mn_2WO_9$ sa $Sr_3Fe_2WO_9$ (SFWO) koji je poznat i istražen [3].

Strukturna karakterizacija nanokristaliničnog $Sr_3Fe_2WO_9$ najprije je provedena rentgenskom difrakcijom na prahu (PXRD). Crvenom linijom na **slici 12**, koja predstavlja difraktogram, naznačen je eksperimentalni uzorak SFWO praha [3].



Slika 12. *Difraktogram $Sr_3Fe_2WO_9$ analiziran Rietveldovom metodom* [3].

Prema podacima prikupljenim rentgenskom analizom i Ramanovom spektroskopijom, zaključeno je da SFWO trostruki perovskit kristalizira u tetragonskom kristalnom sustavu s parametrima jedinične ćelije, a = 5,5803 Å, c = 7,8745 Å, c/a = 1,41. Struktura se može nadalje opisati kao trodimenzionalna mreža $(Fe,W)O_6$ oktaedara sa zajedničkim vrhovima te Sr kationima na dvanaesterostrukom koordiniranim položajima s prosječnom duljinom Sr – O duljinom veze od 2,789 Å (**slika 13**) [3].



Slika 13. *Kristalna struktura $Sr_3Fe_2WO_9$. Stroncij ioni obojeni su zeleno, Fe/W zlatno te kisik crveno. Oktaedarski B′ i B″ položaji kationa naznačeni su obojenim poliedrima* [3].

Ivanov i suradnici [26] su u svojemu radu uspješno prikazali ferimagnetizam strukture. Analizirajući magnetska svojstva ustanovljeno je da $Sr_3Fe_2WO_9$ posjeduje ferimagnetska svojstva pri sobnoj temperaturi s T_c = 373 K [27]. Nadalje, koristeći Fe Mössbauer spektroskopiju, potvrđeno je da SFWO u potpunosti magnetski uređen pri 77 K. Istraživanja provedena od strane Pavlenka i njegovih suradnika [7], također koristeći Fe Mössbauer spektroskopiju, pokazala su da se temperaturni prijelaz odvija na 390 K.

2.4. Metode sinteze perovskita

Razlikuju se dva tipa metoda sinteza perovskita. Reakcije u čvrstome stanju (eng. *Solid state reactions*) koje se još nazivaju i eng. *Shake 'n' bake methods* te drugi tip, otopinske metode (eng. *Soft chemistry methods*) [28].

2.4.1. Metode sinteze u čvrstome stanju

Postupak priprave perovskita ovim načinom sinteze prilično je jednostavan te jedan od prvih upotrijebljenih koji se koristi i danas, ali isto tako i dugotrajan te zahtjeva visoke temperature. Pouzdana metoda za sintezu anorganskih krutina nužno zahtijeva izravnu reakciju među reaktantima u njihovom čvrstom agregatnom stanju. Dodirna površina ima značajnu ulogu kao

tlak i temperatura, stoga je reaktante potrebno što je bolje moguće usitniti čime će i samo iskorištenje reakcije biti veće. Fazno čisti spoj je ono čemu se općenito teži bez obzira koja se metoda primjenjuje za pripravu perovskita, stoga je kvalitetnim miješanjem prahova nakon usitnjavanja reaktanata moguće izbjeći nastanak neželjenih sekundarnih faza. Neželjeni produkti mogu isto tako narušiti homogenost produkta i otežati postizanje željenih svojstava. Početna kinetika reakcije najčešće nije zadovoljavajuća te kako bi se potaknulo i postiglo da reakcija bude brža, potrebno je dovesti vrlo visoku energiju, odnosno grijati reakcijsku smjesu na visokim temperaturama pri visokim tlakovima u svrhu difuzije atoma u kristalnu rešetku [28].

2.4.1.1. Mehanokemijska sinteza

Zapis koji potječe iz četvrtog stoljeća prije Krista je najvjerojatnije najstariji dokument u kojem je spomenuta mehanokemijska sinteza: „Prirodni cinabarit je samljeven/trljan u bakrenom tarioniku s bakrenim tučkom uz prinos tekućeg metala“. Taj tekući metal je bila živa [29]. Ono zbog čega je taj dokument izuzetno važan, jest to što taj drevni kemijski recept opisuje mehanokemijsku reakciju, odnosno kemijsku reakciju koja je potaknuta izravnom primjenom mehaničke energije [30]. Mala količina otapala ubrzava ili čak omogućava mehanokemijsku reakciju među krutinama. Mehaničkim djelovanjem osigurava se dovoljna energija za razaranje kemijskih veza i ujedno olakšava reakcije mljevenja uz dovoljnu veliku dodirnu površinu između čvrstih reaktanata. Termodinamički pokretačka sila može biti potaknuta uvođenjem reducirajućeg metala koji će biti u konačnici uključen u strukturu. Primjerice, Ti pogoduje nastanku $FeTiO_3$ ili Fe_2TiO_4. Nastanak smjese produkata nije nedostatak ako se proizvod i nusproizvod razlikuju u topljivosti; takva reakcija je karakteristična po razmjeni (iona) između $ZnCl_2$ i $Ca(OH)_2$ te nastaju nanočestice ZnO u matrici $CaCl_2$, koji se uklanja ispiranjem s vodom [31].

Mehanokemija iako nije u potpunosti razjašnjena, danas je izrazito primjenjiva u mnogim poljima i brojnim sintezama. Tako svoju primjenu pronalazi i na području supramolekulske kemije. Osim što obuhvaća strukture i ulogu molekulskih nakupina dobivenih udruživanjem dviju ili više kemijskih vrsta, bavi se i kemijom međumolekulskih veza [31]. Poveznica između molekulskih nakupina te strukture vidljiva je u zajedničkim načelima: samoodržavanje, strukturni učinak predložaka te molekulsko prepoznavanje. Prva dva navedena načela odgovorna su za nastanak „supermolekula“, tj, velikih molekulskih nakupina koje se izgrađuju

iz dva ili više spojeva kroz niz različitih međumolekulskih veza [31]. Mehanokemija obuhvaća tri glavna procesa: sonokemijske reakcije, jednomolekulske manipulacije te mljevenje koje je najčešće u upotrebi i široko rasprostranjeno. Kod mljevenja se čvrsti reaktanti usitnjavaju i potom miješaju (strojno ili ručno) čime se omogućava veća dodirna površina kao i energija nužna za gibanje molekula. Dodatna prednost je u tome što se uklanjanju površinski produkti i na taj način osigurava daljnji tijek reakcije [32]. Osim toga mljevenje je primjenjivo također u organskoj kemiji te obradi metalo-organskih materijala, ali i sintezama organometalnih spojeva. Navedenim drevnim spisom opisana je LAG metoda (eng. *Liquid assisted grinding*), odnosno tekućinom potpomognuto mljevenje. Također su danas poznata i mljevenja potpomognuta ionima i tekućinom (eng. *Ion-liquid assisted grinding*, ILAG), suho mljevenje (eng. *Neat grinding*, NG) te mljevenje taline (eng. *Grinding annealing*, GA). Ubrzanom razvoju mehanokemijske sinteze uveliko je pridonijela LAG metoda zbog svoje velike učinkovitosti u usporedbi sa suhim mljevenjem. Uz katalitičku koja ovisi o vrsti te svojstvima samog otapala, ono će stvoriti i površinski sloj na česticama reakcijske smjese i time olakšati difuziju molekula reaktanata i prijanjanje čestica [32]. Ukoliko se situacija sagleda sa strane termodinamike, može se reći kako promjena topljivosti neće bitno utjecati na samo iskorištenje reakcije, a razlog je upravo to što se sustav ponaša kao da nema prisutnog otapala. Ipak i vrlo mala količina otapala bit će dovoljna za uspješniju difuziju molekula koja je neophodna za molekulsko povezivanje. LAG-metodom moguće je izbjeći djelomičnu topljivost zbog uvjeta prezasićenosti tvari u reakcijskoj smjesi [32]. Okruženje oslobođeno kinetičkih barijera i termodinamičkog utjecaja topljivosti, čini ovu metodu najboljim izborom za istraživanje molekularnog slaganja i strukturnih čimbenika. Iako ova metoda ponekad koristi male količine otapala, općenito se ubraja u metode sinteze u čvrstom stanju.

2.4.2. Otopinske metode

Potreba za ovakvim pristupom u pripravi perovskita javila se iz razloga kako bi se izbjeglo dugotrajno grijanje reaktanata na visokim temperaturama te kako bi u širu primjenu ušle metode koje koriste blaže uvjete tijekom sinteze. Dodatan razlog je i taj što se miješanje reaktanata na atomskoj skali ne odvija kod sinteza u čvrstome stanju. Stoga su se istraživanja usmjerila ka pronalasku adekvatnih metoda koje će zadovoljiti uvjete da se priprava spojeva može odvijati u plinovitoj, tekućoj pa i u čvrstoj fazi. Glavni nedostatak je cijena reaktanata uz koji je potrebno istražiti i optimizirati sintetske uvijete prema upotrijebljenim materijalima. Međutim, prednosti

je ipak više. Osim što se postiže miješanje na atomskoj skali, dobiveni produkti su izrazito homogeni te visoke čistoće što rezultira poboljšanjem svojstava. Također je moguće produkte dobiti u obliku tankih filmova, nanoštapića ili nanokockica uz visoka iskorištenja. Metode koje odgovaraju takvom pristupu su, primjerice, hidrotermalna te sol- gel metoda [28].

2.4.2.1. Sol-gel sinteza

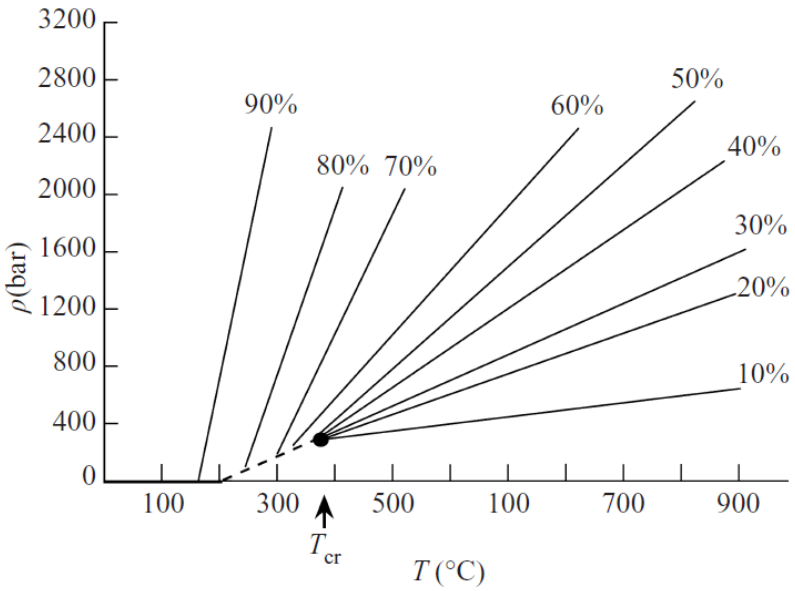
Metoda sol-gel sinteze se sastoji od priprave sola, odnosno koloidne suspenzije krutih čestica (veličine 1 – 1000 nm dispergiranih u tekućini), potom geliranja te na kraju oslobađanja zarobljenih molekula otapala. Sol najčešće nastaje hidrolizom alkoksida ili homogenim taloženjem uz zagrijavanje i dodatak uree vodenoj otopini s M^{n+} kationima . Razgradnjom uree raste pH vrijednost istovremeno u svim dijelovima otopine uslijed čega dolazi do generiranja vrlo malih čestica (sol). Sazrijevanje (obično na sobnoj temperaturi) bez mućkanja, vodi formiranju gel faze (polučvrsta krutina s molekulama otapala zarobljenim u strukturi). Na samom kraju potrebni su koraci sušenja i grijanja. Najprije je potrebno ukloniti otapalo i uklopljene anione isprati ili ih prevesti u oksidirane vrste (primjerice spaljivanjem organskih aniona čime se razvijaju CO_2 i H_2O) te formirati kristalne faze. Konačni korak dobivene krutine kritično ovisi o koracima sušenja. Uobičajenim sušenjem nastaje xerogel u kojem se kao posljedica površinske napetosti narušava struktura pora, ali se sušenjem sa superkritičnim CO_2 ekstrahira otapalo i održava porozna struktura. Ukoliko se korak geliranja skrati mogu nastati vlakna, a u slučaju da otapalo ispari iz sola prije tog istog koraka, kserogelni film se može razvući na nosaču, što će dovesti do zagrijavanja gustog filma te predstavlja jednu jeftinu metodu sušenja [33]. Sol – gel metodom uspijevaju se dobiti dobro izmiješani amorfni materijali, čija se kristaliničnost dodatno može poboljšati žarenjem. Difuzija kemijskih vrsta u početnoj reakcijskoj smjesi nije određujući korak te zbog toga nisu potrebne visoke temperature i dulje vrijeme zagrijavanja kao što je to primjerice kod visokotemperaturnih metoda sinteze u čvrstom stanju. Upravo ti blaži uvjeti omogućuju pripremu metastabilne faze, a uz to mogu se pripraviti i nanočestice. Nedostatak ovakve sinteze su skupe kemikalije, odnosno početni alkoksidi te eksperimentalna složenost.

2.4.2.2. Hidrotermalna sinteza

Hidrotermalna sinteza obično se odnosi na heterogene reakcije u vodenom mediju pri temperaturi iznad 100 °C i tlaku od 1 bar. Odlični primjeri takvih reakcija potječu izravno iz prirode. Brojni minerali su nastali upravo pod takvim okolnostima zbog čega su mineralozi i geolozi bili u mogućnosti odrediti uvjete potrebne za nastanak minerala. Gledajući iz perspektive industrije, postupak je bitan u smislu hidrometalurgije, primjerice u slučaju klasičnog Bayerovog procesa za razgradnju boksita [34].

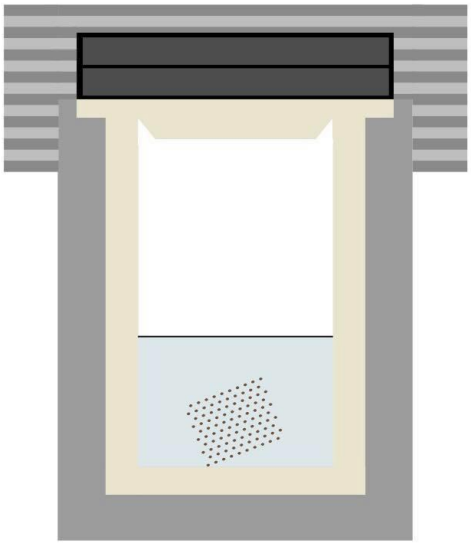
Začetak ovakvog sintetskog postupka datira iz 1845. godine pri nastanku mikrokristala kvarca iz silicijeve kiseline o čemu je Schafhäutl pisao u svojim rezultatima laboratorijske hidrotermalne reakcije [34]. Nekoliko godina kasnije, Bunsen je upotrijebio barometarske cijevi debelih stjenki za skladištenje tekućina pri visokom tlaku (100 – 150 bara). Takve cijevi je koristio i za hlađenje amonijeve otopine s 200 °C i 15 bara na sobnu temperaturu u svrhu nastanka kristalnih iglica $BaCO_3$ i $SrCO_3$. Do 1900. godine pripremljeno je oko 80 silikatnih minerala te se ova metoda još uvijek često primjenjuje u laboratorijima širom svijeta [34].

Voda kao otapalo iznimno je bitna za ovakav tip sinteze što se vidi i iz samoga naziva. Fizikalna i kemijska svojstva vode pod hidrotermalnim uvjetima točno su opisana s mogućom pogreškom od 1% do 10 kbara i 1000 °C. Tako primjerice viskoznost vode opada za 10% kada se temperatura i tlak podignu iznad 500 °C i 100 bara, što će za posljedicu imati značajno veću mobilnost molekula. Visoka dielektrična konstanta ograničena je na malome području te iznosi 78,30 [34]. Stoga će elektroliti koji potpuno disociraju pri standardnim uvjetima imati sklonost međusobnog povezivanja porastom temperature (< 200 – 500 °C). Osim toga, voda se može ponašati i kao rastaljena sol koja potpuno disocira na H_3O^+ i OH^- te je tada izoelektrična s NaOH i NH_4F. Takav fenomen se odvija pri 1000 °C i 150 – 200 kbara uz gustoću vode od 1,7 g/cm^3 do 1,9 g/cm^3. Međutim za laboratorijsku hidrotermalnu sintezu, najznačajniji je *pT* dijagram, prikazan na **slici 14**.



Slika 14. *PT dijagram koji prikazuje tlak kao funkciju temperature za čistu vodu s faktorom ispunjenosti (% postotak popunjenosti) autoklava. Naznačena je kritična temperatura (374,1 °C) i tlak (221,2 bar)* [34].

Tlak koji se razvija tijekom reakcije zahtjeva robusnu aparaturu koja će izdržati reakcijske uvjete, često nazivana i kao autoklav koji je ilustriran na **slici 15**. Tlak razvijen u radnome autoklavu vrlo je osjetljiv na stupanj popunjenosti autoklava. Ukoliko je popunjenost autoklava između 80% i 90% tlak raste vrlo naglo iznad temperature od 100 °C, zbog čega je obavezno obratiti veliku pozornost na sigurnost tijekom eksperimenta. Autoklavi s teflonskim uloškom su komercijalno dostupni te se mogu koristiti do 200 °C i 200 bara. Teflon čini idealni spremnik u odnosu na kvarc i staklo jer je inertan prema alkalnim medijima i fluorovodičnoj kiselini. Međutim, iznad 200 °C (eng. *Creep*) ponašanje postaje problem [34].



Slika 15. *Hidrotermalni reaktor – autoklav*.

Mineralizatori su ključni čimbenici hidrotermalne kristalizacije za većinu metalo-oksidnih materijala. Površina te dodirna mjesta/sučelja (eng, *interfaces*) na materijalima bitna su zbog fizikalnih i kemijskih procesa koji se odvijaju na njima. Dosadašnja literatura pretežno se usmjerila na svojstva ovisna o plohoma u nanokristalima plemenitih metala, poluvodičkim katalizatorima te jednostavnim oksidima. U međuvremenu se nedovoljno pažnje posvećuje složenim oksidima kao što su upravo perovskitni materijali, usprkos njihovoj značajnoj vrijednosti u znanstvenim i tehnološkim područjima. Dosadašnje sinteze perovskita s kontrolom morfologije bile su ograničene na nekoliko spojeva: $BaTiO_3$, $SrTiO_3$, $KTa_{1-x}Nb_xO_3$, $BaZrO_3$ i $ReRhO_3$. Površinske strukture prirodnih perovskitnih oksida obično završavaju slojem A-O koji nije katalitički aktivan. Spojevi takve strukture pokazali su slabu površinsku kontrolu na plohama. Ono može biti posljedica složenosti kemijskih veza i poteškoće u odabiru stabilizirajućeg sredstva (eng. *capping agent*), kako bi se usporila brzina rasta kristala u određenim smjerovima. Jedinični kristal identične strukture i sastava, ali različitoga oblika, može se postići dodatkom površinski aktivnih tvari kako bi se ubrzala/usporila brzina kristalnoga rasta u pojedinim preferencijalnim smjerovima. Na taj je način morfologija fino ugođena s različitim atomskim strukturama na površini [35]. U konačnici se tako mogu pripraviti razni nanooblici za razliku od sferičnih, koji bez prisutnosti mineralizatora rastu u svim smjerovima. Urea je prepoznata kao učinkovit sastojak za definiranje različitih struktura i postizanje željenog oblika. Uglavnom utječe na veličinu kristalita te mikrostrukturne agregate,

a također služi i kao površinski regulator na visokoenergijskim plohama. Prednost dodatka uree vidljiva je na primjerima $LaFeO_3$, $LaCrO_3$ te $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ [35].

Kristalizacija pod hidrotermalnim uvjetima je među najvažnijim sintetskim putevima za pripravu jediničnih kristala (eng. *single crystal preparation*). Vrlo bitno je to da se metoda može „skrojiti“ promjenom reaktanata, otapala, temperature i mineralizatora. U samim počecima, hidrotermalna kristalizacija temeljila se na povišenju temperature kako bi stupanj ionizacije vode bio što viši. Time bi se osigurala veća količina hidroksilnih skupina koje bi pospješile nastanak metalnih oksida i hidroksida [35]. Upotrebom mineralizatora postignut je napredak jer mogu ubrzavati kristalizaciju te sniziti temperaturu reakcije tako što će katalizirati reakciju dehidratacije. Iako proces kristalizacije ovisi o koncentraciji reaktanata i OH^-, alkalni kationi isto tako imaju presudnu ulogu u rastu kristala. Hidrotermalnom sintezom moguće je dobiti kristalne faze upotrebom različitih koncentracija LiOH, NaOH, KOH kao mineralizatora koji uvelike utječu na morfologiju. Ipak, utjecaj mineralizatora na hidrotermalnu kristalizaciju oksida perovskitne strukture do sada nije u potpunosti razjašnjen [35].

Tijekom hidrotermalne sinteze potrebno je postaviti i održati unaprijed određene parametre. Gotovo nemoguće je očekivati da će se postići ciljana faza i dobiti željeni produkt(i) ukoliko se tlak, temperatura ili pH početne otopine mijenja tijekom reakcije u autoklavu. Obzirom na pH, puferska sredstva imaju bitnu ulogu u održavanju pH vrijednosti. Prema definiciji: puferska sredstva su slabe kiseline ili baze (različite topljivosti) koje se koriste u svrhu zadržavanja pH približno željenoj vrijednosti nakon dodatka druge kiseline ili baze [36]. Potrebno je razlikovati puferska sredstva i puferske otopine. Sličnost se očituje u tome što reguliraju pH te se odupiru njegovoj promjeni, ali se razlikuju u mehanizmu djelovanja. Otopina pufera ima uloge očuvanja pH sustava i sprječavanja velike promjene u njemu, dok puferska sredstva mijenjaju pH onoga što se dodaje u otopinu. Osim toga puferska sredstva su često i sastavni dio puferske otopine [36].

2.5. Metode istraživanja sintetiziranih spojeva

2.5.1. Termogravimetrijska analiza

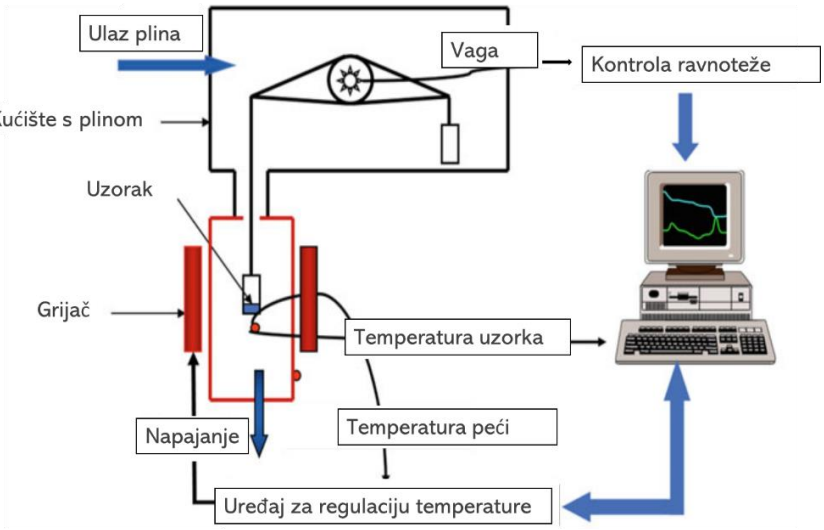
Termogravimetrijska analiza (TGA) je metoda praćenja promjene mase uzorka u ovisnosti o temperaturi ili vremenu u kontroliranoj atmosferi, te se ispitivanje uzorka vrši na temelju

promjene mase [37]. Obzirom na određene konstantne ovisnosti razlikuju se izotermna i neizotermna termička analiza te je moguće praćenje promjena kemijskih svojstava promatrane tvari. Ukoliko je temperatura konstanta, tada se prati promjena mase u ovisnosti o vremenu te je takav postupak poznat kao izotermna termogravimetrijska analiza. Neizotermna analiza se odvija u ovisnosti o porastu temperature uz jednaku i stalnu brzinu rasta iste. U tom slučaju gubitak mase na termogramu se može opaziti kao jedan ili više koraka gubitaka mase. Termogravimetrijskom metodom ispituju se uzorci kako bi se prikupile informacije o mehanizmu raspada neke tvari ili procijenila toplinska stabilnost. Konačni rezultat prikazuje se na grafu TG krivuljom. Njezin oblik ovisi o eksperimentalnim uvjetima poput brzine zagrijavanja, oblika i mase uzorka te vrsti plina koji protječe pećnicom [37].

Termovaga predstavlja precizan i osjetljiv instrument pomoću kojega se odvija analiza ispitivane tvari. Sastavne komponente su peć upravljana temperaturnim programerom te precizna vaga, a sam uređaj je spojen na računalo. Sam proces je u principu dosta jednostavan. Posudica načinjena od glinice ili aluminija napuni se željenim uzorkom te postavi na nosač. Automatizirani mehanizam potom unosi posudice redom u pećnicu gdje se kontrolira zagrijavanje. Iznimno je važno da preciznost uređaja bude zadržana tijekom mjerenja.

Tehnološki napredak omogućio je upotrebu diferencijalne pretražne kalorimetrije (eng. *Diferential scanning calorimetry* – DSC) koja mjeri količinu apsorbirane ili oslobođene topline tijekom zagrijavanja ili hlađenja uzorka pri konstantnom protoku topline [37].

Instrument rezultate ispisuje na računalu u obliku grafova poznatih pod nazivom termogrami koji su karakteristični za svaki spoj. Matematičkom obradom vrijednosti promjene mase koje su vidljive iz TG krivulje dobije se derivirana vrijednost grafički prikazane diferencijalne termogravimetrijske krivulje – DTG (eng. *Differential thermogravimetric curve*). DTG se izračunava upotrebom diferencijalne jednadžbe prvoga reda po stupnju temperature unutar raspona snimanja. **Slika 16** shematski prikazuje uređaj za termogravimetrijsku analizu.



Slika 16. *Shematski prikaz termogravimetrijskog uređaja* [38].

2.5.2. Elektrokemijska analiza

Produkti kemijskih reakcija s obzirom na energiju koja nastaje mogu biti različiti (toplinska, svjetlosna, nuklearna, električna i druge). Područje kemije koje se bavi proučavanjem utjecaja električne struje na reaktante, njihovu međusobnu interakciju i tijek sinteze naziva se elektrokemija. Točnije, ta grana kemije izučava međuodnos kemijskih i električnih utjecaja. Glavni cilj navedene grane je znanost o promjenama koje nastaju uslijed prolaska električne struje i nastale električne energije. Podaci koji se prikupe tijekom mjerenja omogućavaju saznanja o industrijskoj kontroli kvalitete, termodinamici reakcije, koncentraciji tragova metala ili organskih vrsta te je isto tako primjenjiva za biomedicinske analize, u elektrosintezama, monitoringu okoliša te drugim poljima [39, 40**]**. Sustav u kojemu se izvode mjerenja naziva se elektrokemijska ćelija, a sastoji se od otopine elektrolita i najmanje dvije elektrode. Indikatorska elektroda koja daje signal u odnosu na mjereni analit te referentna, karakteristična prema stalnom potencijalu [40]. Obzirom na podjelu postoje potenciostatska i potenciometrijska elektrokemijska mjerenja.

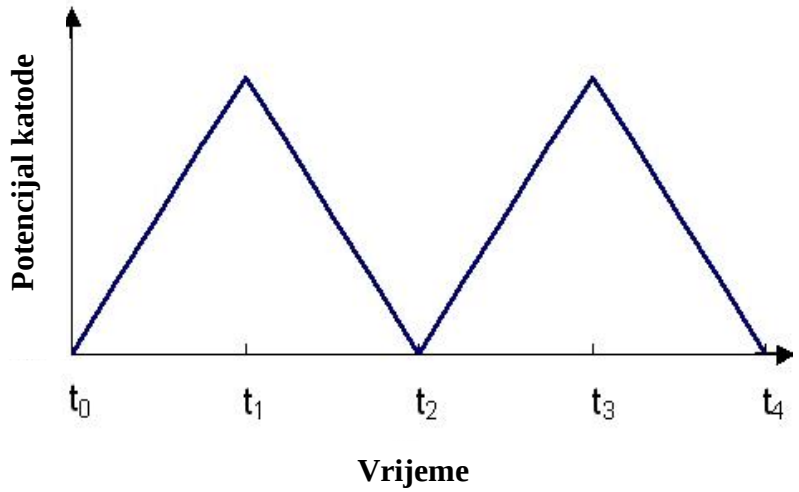
2.5.2.1. Voltametrijske metode

Jakost struje, napon, polarizacija elektrode te voltamogram, pojmovi su iz kojih proizlazi voltametrija. Kada se ti pojmovi povežu i primjene u elektrokemijskoj ćeliji, prikupljaju se

rezultati o analitu. Mjeri se jakosti struje u ovisnosti o postavljenom naponu pri određenim parametrima i uvjetima koji uzrokuju polarizaciju radne elektrode. Voltamogram predstavlja grafički prikaz ovisnosti struje o naponu uz kvantitativne i kvalitativne podatke o vrstama koje sudjeluju u redukcijskim i oksidacijskim procesima [41]. Dijelovi suvremene elektrokemijske ćelije za voltametrijsku metodu su: cjevčica za uvođenje inertnog plina i tri elektrode. Radna elektroda na koju se primjenjuje pobudni signal i koja mijenja potencijal u odnosu na referentnu elektrodu te platinska žica koja predstavlja protuelektrodu. Inertnim plinom se istiskuje kisik koji je zaostao u otopini. U takvoj ćeliji mjeri se struja koja protječe između radne i protuelektrode [41]. Redukcija i oksidacija analita odvija se na radnoj elektrodi. Usmjereni tok elektrona, nastalih oksidacijom, manifestira se od radne ka protuelektrodi, dok se istovremeno događa redukcija otapala ili neke druge vrste u matrici [41].

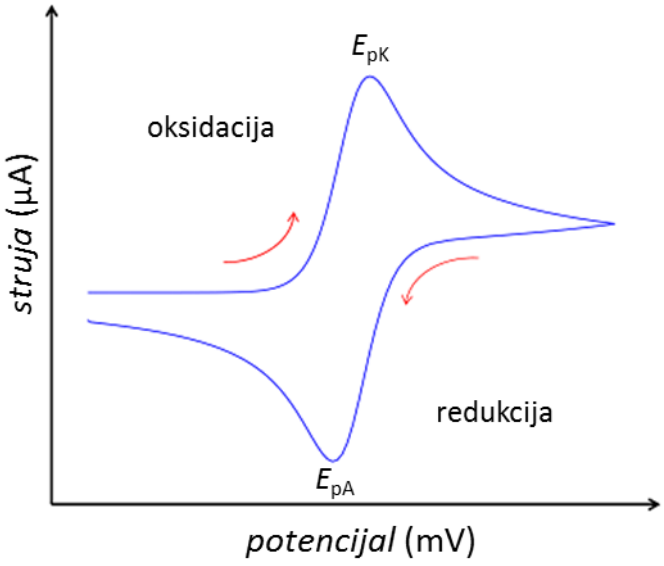
2.5.2.2. Ciklička voltametrija

Ciklička voltametrija (CV), najčešći je odabir za praćenje tijeka i prikupljanje podataka elektrokemijskih reakcija. Velika prednost ove metode je u tome što brzo daje informacije o položaju redoks potencijala elektroaktivne vrste [40]. Primjenom trokutnog valnog oblika potencijala (**Slika 17**) na radnu mikroelektrodu, uslijediti će linearna promjena potencijala te iste elektrode.



Slika 17. *Trokutni valni oblik potencijala* [40].

Mjerenje započinje postizanjem željene vrijednosti potencijala (E_s). Najprije pobudni signal linearno raste sve dok se ne postigne E_s, a zatim se mijenja smjer posmaka potencijala. U povratnom posmaku nastaje anodni vrh pri čemu se oksidira produkt nastao elektrodnom redukcijom [41]. Konačni graf elektrokemijske reakcije, ciklički voltamogram vidljiv na **slici 18**, prikazuje strujne vrhove – anodne i katodne u signalu odziva. Ono što se mjeri tijekom reakcije, je jakost struje ovisno o upotrijebljenom potencijalu. Eksperimentalni podaci vezani za anodni (E_{pA}, I_{pA}) i katodni (E_{pK}, I_{pK}) strujni vrh karakteriziraju ciklički voltamogram. Uz njih je još vrlo bitna i razlika potencijala strujnih vrhova ($\Delta E_p = E_{pA} - E_{pK}$). Difuzni slojevi koji nastaju u blizini površine elektrode, razlog su nastanka strujnih vrhova vidljivih na grafu struja – potencijal [39].

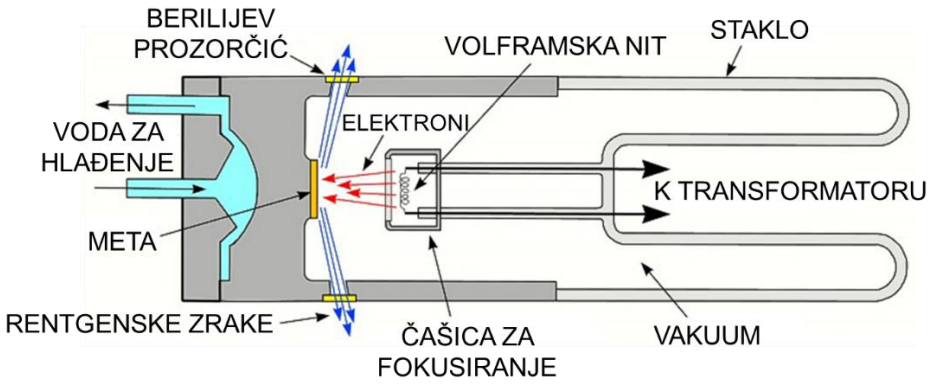


Slika 18. *Ciklički voltamogram s karakterističnim strujnim vrhovima* [42].

2.5.3. Rentgenska difrakcija

Kristali su oduvijek zaokupljali ljudski interes i maštu, ali i divljenje tim istim objektima koji su zahvaljujući revolucionarnom otkriću, difrakciji rentgenskog zračenja, opisani na puno složenijoj razini. Stoga, ne čudi kako tehnika rentgenske strukturne analize nedvojbeno predstavlja prvi izbor za strukturnu karakterizaciju produkata čvrstoga stanja. Navedena analitička metoda najprije se usavršila na monokristalu. Tako je uspješno utvrđen način za pouzdano određivanje strukture anorganskih i organskih spojeva te makromolekula. Rentgensko zračenje mnogo je kraćih valnih duljina od vidljive svjetlosti, što ukazuje na

izrazito visok sadržaj energije. Promatrajući spektar elektromagnetskog zračenja, rentgensko se može smjestiti na valnoj duljini od 10^{-8} do 10^{-11} m. Izvori mogu biti različiti, klasične rentgenske cijevi, cijevi s rotirajućom anodom ili sinkrotroni [43]. Za laboratorijske potrebe najčešće se koriste klasične rentgenske cijevi (**Slika 19**).



Slika 19. *Rentgenska cijev* [44].

Zataljena metalna cijev u kombinaciji sa staklom ili keramikom sadrži katodu i stacionarnu anodu. Rentgenska cijev je evakuirana čime je osiguran visoki vakuum unutar sustava. Volframska nit čini katodu, koja kada je električki ugrijana emitira elektrone. Izrazita razlika potencijala ubrzava te iste elektrone koji će u sudaru s anodom rezultirati rentgenskim zračenjem, a samo zračenje će napustiti rentgensku cijev kroz berilijeve prozorčiće. Generirano zračenje sastoji se od kontinuiranog dijela i karakterističnih spektralnih linija. Materijal od kojega je anoda izgrađena ima bitnu ulogu kada se promatra karakterističan spektar. Uslijed ranije spomenutog sudara, može se dogoditi da se atom nađe u pobuđenome stanju, jer je elektron iz katode izbio elektron iz mete (anode), točnije iz K ljuske te tako ostavio prazninu u njoj. Popuniti ju može elektron iz više pozicionirane ljuske te će se tada u konačnici emitirati rentgensko zračenje. [43]. Ovisno iz koje ljuske dolazi elektron koji popunjava prazninu, razlikuje se nekoliko specifičnih zračenja. K_α ukoliko se praznina popunjava elektronom iz *L* – ljuske, K_β ako se radi o prijelazi iz *M* – ljuske. Kontinuirani dio spektra manifestira se kao toplina zbog čega se prostor oko anode mora intenzivno hladiti vodom. Nastaje zbog energijske razlike upadnih elektrona te zbog toga što se u potpunosti ne zaustave nakon prvog sudara. U želji da se dobije jednostavna difrakcijska slika potrebno je ukloniti nepotrebno, to jest K_β i kontinuirano zračenje [43]. Drugim riječima, nužno je izdvojiti ciljanu spektralnu liniju što se postiže adekvatnim filterima ili upotrebom monokromatora (selektor valnih duljina). Filteri koji se koriste načinjeni su od metala koji imaju vrijednost atomskog broja za 1 manju od metala od

kojeg je izgrađena anoda. Tako se za bakrenu anodu koriste filteri od nikla. Također je bitno napomenuti da se K_α zračenje sastoji od $K_{\alpha 1}$ i $K_{\alpha 2,}$ odnosno dvije vrlo bliske spektralne linije. Prema tome, svakom analizom dobit će se za rezultat dva slična maksimuma. Braggov zakon interpretira difrakciju, odnosno interakciju rentgenskog zračenja s kristalom, a za dobivanje konstruktivne slike potrebno je postići zadovoljavajuću kombinaciju interferencije i raspršenja. Osim toga, udaljenost između mrežnih ravnina, bitan je parametar kao i 2θ kut između upadne i reflektirane zrake. Braggov zakon u konačnici kaže da će na nekom skupu međumrežnih ravnina razmaknutih za d, doći do refleksije samo uz onaj kut θ za koji je razlika puteva među reflektiranim zrakama s dviju susjednih ravnina jednaka cijelom broju valnih duljina što je iskazano **jednadžbom 2**:

$$n\,\lambda = 2\,d \sin\theta \qquad (2)$$

Obzirom na Braggov zakon, difrakcija za zračenje $K_{\alpha 1}$ i $K_{\alpha 2,}$ odnosno λ_1 i λ_2 se može izraziti **jednadžbama 3** i **4**:

$$\mathrm{n}\,\lambda_1 = 2\,\mathrm{d}\sin\theta_1 \qquad (3)$$
$$\mathrm{n}\,\lambda_2 = 2\,\mathrm{d}\sin\theta_2 \qquad (4)$$

U praksi se najčešće koriste Cu K_α (1,5406 Å), Co K_α (1,7902 Å), Mo K_α (0,7107 Å) zračenja. Cijepanje na dva maksimuma biti će manje uočljivo za niže 2θ kutove. S druge strane, smanjenjem međumrežnog razmaka povećati će se razlika u difrakcijskim kutovima (**jednadžba 5**).

$$\sin\theta_2 - \sin\theta_1 = (\,\mathrm{n} / 2\,d)\,(\,\lambda_2 - \lambda_1\,) \qquad (5)$$

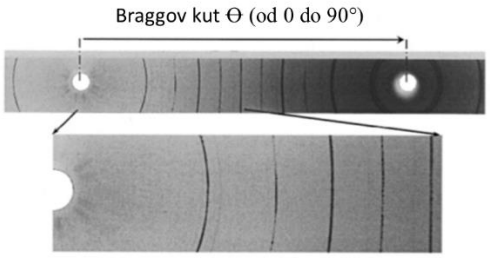
Odnos međumrežnog razmaka d i razlike ($\sin\theta_2 - \sin\theta_1$) obrnuto je proporcionalan. Zaključno se može reći da će difrakcijski maksimumi biti jasnije razdvojeni na dva maksimuma pri većem 2θ za mrežne ravnine s manjim d [45].

2.5.4. Rentgenska difrakcija na prahu

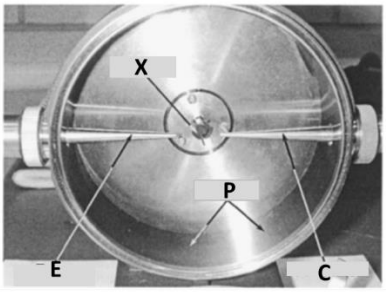
Čest je slučaj da mnoge tvari nije moguće prirediti u obliku monokristala odgovarajuće veličine i kvalitete. Uslijed toga pogodnije je pripraviti polikristalne uzorke te na takvome uzorku (prahu) provesti rentgensku strukturnu analizu. Dodatna prednost je i ta što se takvom metodom prikupljaju podaci o glavnini uzorka (*eng*. bulk), dok se u analizi jediničnog kristala promatra samo jedan izdvojeni kristal. Analizirajući prah mogu se prikupiti informacije o parametrima jedinične ćelije i prosječnoj veličini kristalita u svrhu kvantitativne i kvalitativne analize, procjene dominantne orijentacije kristalita ili teksture te određivanja molekulske i kristalne strukture. U idealnome slučaj *bulk* materijal sadrži izuzetno puno malih kristalića koji se mogu generirati prethodno opisanim metodama sinteze [43]. Podaci difrakcije na prahu uobičajeno se bilježe jednostavnim načinom, gdje se intenzitet raspršenja mjeri kao funkcija neovisne varijable – Braggov kut. Ono što čini rentgensku difrakciju praha toliko moćnom metodom jest to da različite strukturne značajke materijala posjeduju raznolike učinke na parametre polikristalnog uzorka. Primjerice, prisutnost kristalne faze očituje se kao skup diskretnih maksimuma intenziteta (Braggovi refleksi) od kojih svaki ima specifičan intenzitet i položaj. Ukoliko se atomski parametri, primjerice koordinate atoma u jediničnoj ćeliji izmijene, ta promjena će isto tako utjecati i na relativni intenzitet i/ili položaj Braggovih maksimuma koji odgovaraju toj fazi [43]. U slučaju kada su promjene makroskopske, kao što je prekomjerno smanjenje veličine kristalita (zrna) ispod određene granice ili deformiranje/naprezanje materijala, moguće je uz promjene intenziteta i položaja očekivati i narušavanje samog Braggovog maksimuma. Dakle, značajan sadržaj strukturnih podataka materijala obuhvaćen je u modelu difrakcije na prahu (eng. *powder diffraction pattern*). Pravilnim prikupljanjem i obradom podataka mogu se utvrditi mnogi detalji, kako o strukturi materijala tako i o njegovoj fazi te kemijskom sastavu.

Metoda rentgenske difrakcije na prahu datira iz vremena Debyea i Scherrera koji su prvi opazili difrakciju na prahu litijeva fluorida (LiF) te uspješno riješili njegovu strukturu. Na samim počecima metode, rezultati difrakcije praha prikupljani su na fotografskim filmovima upotrebom raznih kamera (**Slika 20 (a)**). Kao rezultat snimanja na filmu su se mogli opaziti difrakcijski modeli, točnije cijeli niz eliptički iskrivljenih koncentričnih prstenova, gdje svaki prsten odgovara jednom ili više Braggovom maksimumu. Iz položaja Debye-ovih prstenova na filmu uz promjenjivi intenzitet (tamniji ili svjetliji prstenovi), moguće je prepoznati materijal te ustanoviti njegovu kristalnu strukturu [43].

a)



b)

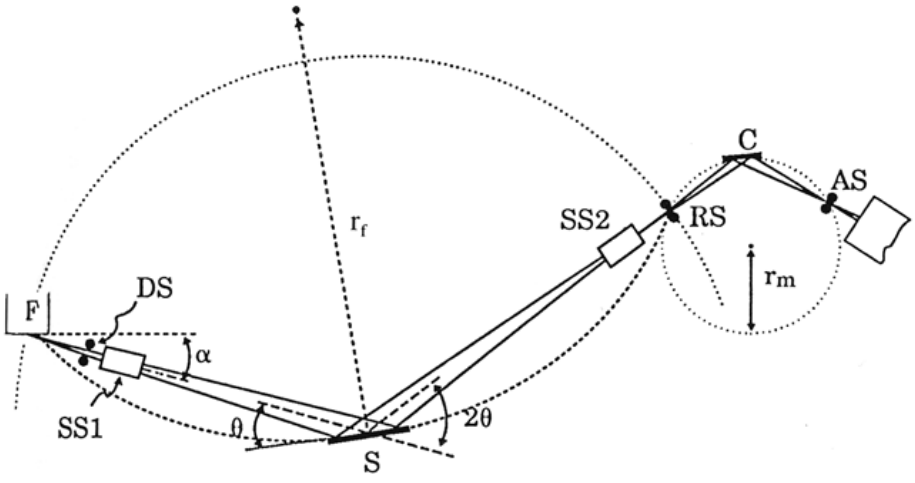


Slika 20. *Debye prstenovi – Braggovi vrhovi te DS-kamera* [43].

Geometrijska konstrukcija Debye – Scherrer kamere prikazana je na **slici 20 (b)**. Upadni snop zračenja dolazi najprije na monokromatorski filter F nakon čega upadom na kolimator C nastaje uski konvergentni snop rentgenskog zračenja. Slijedeće na što zračenje nailazi, jest cilindrični nosač na kojemu se nalazi uzorak X. Njihovom međusobnom interakcijom dolazi do difrakcije uslijed čega nastaju Debyevi prstenovi koji sijeku kružno namotani fotografski film P u različitim linijama. Upravo te linije predstavljaju difrakcijske maksimume d_i. Zračenje se konačno zaustavlja na zaustavljaču E. Prikupljanje cjelokupnog sadržaja podataka potrebnog za kvalitetnu analizu praha postiže se rotacijom nosača oko cilindrične osi, čime se polikristal dovodi u mnogo više položaja što osigurava detekciju većeg broja kristalita koji pridonose svakom refleksu. Takvom aparaturom moguće je snimiti i maksimume koji difraktiraju unatrag, odnosno za koje je $2\theta > 90°$ [43].

Unatoč nedvojbenom povijesnom značaju Debye – Scherrer kamere i fotografskog filma, danas se rijetko koriste u svakodnevnoj praktičnoj analizi difrakcije praha te su zamijenjene automatiziranim analitičkim instrumentima poznatima kao difraktometri praha. Budući da standardne rentgenske cijevi generiraju divergentne zrake, većina difraktometara praha visoke rezolucije upotrebljava samofokusirajuću geometriju koja poboljšava razlučivost instrumenta te difrakcijski intenzitet. Kako bi se to postiglo potrebno je idealno uskladiti goniometar koji je ključni dio instrumenta i koji sadrži iznimno preciznu rentgensku optiku [43]. Bragg – Brentano

difraktometri su najpoznatiji i vrlo česti u praktičnoj upotrebi, a može ih se opisati kao vertikalni *θ:2θ* parafokusirajuće dikfraktometre (**slika 21**). Sastavni dijelovi su: izvor rentgenskog zračenja (F) (CuKα zračenje valnih duljina λ_1 = 1,540600 Å, λ_2 = 1,544390 Å), divergentna pukotina (DS), kolimator SS1 (Sollerov procijep). Kolimator služi za generiranje divergentnog snopa zračenja koji jednoliko pada na svaki dio površine nosača uzorka i samoga uzorka (S) pod kutem *θ*. Zrake se difraktiraju pod kutem *2θ* u odnosu na upadni snop. Prije nego što difraktirane zrake dospiju na monokromator, najprije moraju proći kroz sekundarni kolimator (SS2) te prijamnu pukotinu (RS). Monokromatorom (C) uklanja se $K\alpha_2$ zračenje. Posljednji dio sustava, detektor, bilježi rezultate prema zrakama koje su pale na njega [46]. Prema tim podacima iz širine maksimuma može se odrediti veličina kristalita. Drugim riječima, ukoliko je širina difrakcijskog maksimuma veća, to je pokazatelj da je veličina kristalita manja [46].



Slika 21. *Bragg – Brentano difraktometar* [46].

Prednost Bragg – Brentano geometrije vidljiva je osim u visokoj rezoluciji i intenzitetu, još i prilikom priprave uzorka za analizu koja je relativno jednostavna. Prah se postavlja na silikonski nosač koji se stavlja u difraktometar. Postoji i mogućnost snimanja tekućih uzoraka kada je difrakcijska geometrija uparena s vodoravnom osi goniometra.

Naravno, metoda nije savršena pa tako posjeduje i određene nedostatke kao što su osjetljivost na perifernu orijentaciju i precizno postavljanje odgovarajuće debljine uzorka. Ukoliko je debljina prevelika može se dogoditi da uzorak postane neproziran za rentgenske zrake. To se posebno odnosi na ispitivanje slabo apsorbirajućih materijala, primjerice za molekulske spojeve koji sadrže samo lake elemente (C, N, O i H) [43].

2.5.5. UV/VIS spektroskopija

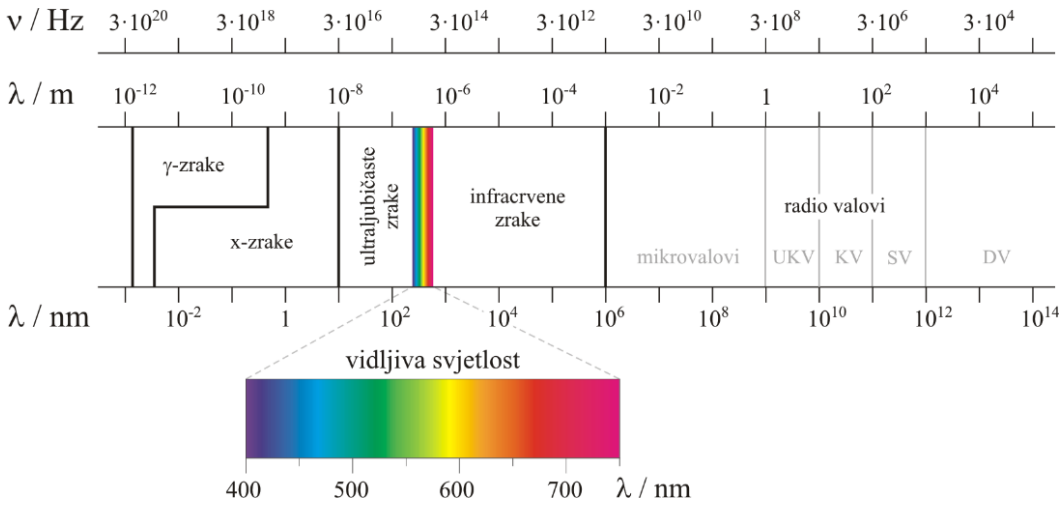
Elektroni stacionarnog stanja imaju sposobnost prelaska iz nižeg u više energetsko područje ukoliko na njih dospije svjetlost. Odnosno, ultraljubičasto (UV, 200 – 380 nm) ili vidljivo zračenje (VIS, 380 – 780 nm) mora biti točno odgovarajućeg kvanta energije jer su i same energijske razine kvantizirane (**Slika 22**) [47]. Molekulska spektroskopija često je korištena metoda za određivanje nepoznate koncentracije anorganskih i organskih uzoraka. Prilikom izvođenja eksperimentalnoga mjerenja, bilježi se količina neapsorbiranog zračenja, to jest, transmitancija upadnog snopa svjetlosti [48]. Apsorbancija predstavlja recipročan pojam transmitanciji te se definira kao količina apsorbiranog zračenja koja je ujedno i proporcionalna koncentraciji određivanog analita u uzorku. Prema Beer – Lambertovom zakonu, apsorbancija se može iskazati pomoću **jednadžbe (6)**:

$$A = - log\ T = log \frac{P_0}{P} \qquad (6)$$

odnosno:

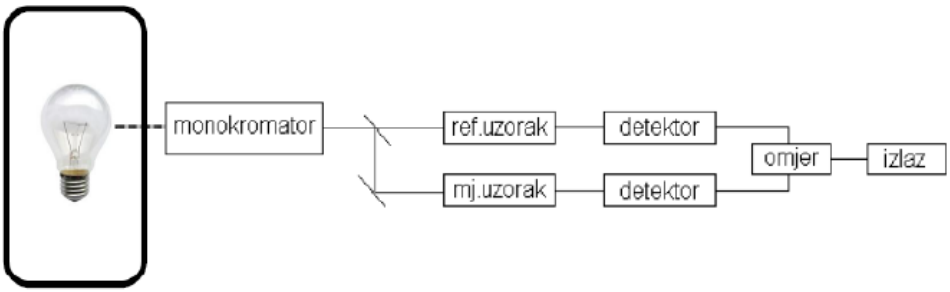
$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l \qquad (7)$$

Oznaka A predstavlja apsorbanciju, T transmitanciju, P_0 intenzitet upadnog zračenja, P intenzitet propuštenog zračenja, ε molarni apsorpcijski koeficijent koji se izražava u L cm $^{-1}$ mol $^{-1}$, c koncentraciju uzorka izraženu u mol dm $^{-3}$ i na kraju, l predstavlja duljinu puta zračenja kroz uzorak koja se iskazuje u centimetrima [47].



Slika 22. *Spektar elektromagnetskog zračenja* [49].

Suvremena znanja i tehnike omogućile su izradu naprednih i za upotrebu relativno jednostavne UV/VIS spektrofotometrijske uređaje. Razlikuju se jednosnopni i dvosnopni, a njihova razlika je u toliko što dvosnopni ima mogućnost istovremenog mjerenja referenta uzorka za slijepu probu i uzorka koji se mjeri. Nedostatak jednosnopnog uređaja je taj što je potrebno najprije mjeriti slijepu probu, a potom željeni uzorak [50]. Sastavni dijelovi dvosnopnog UV/VIS spektrofotometra shematski su prikazani na **slici 23**.



Slika 23. *Shematski prikaz dvosnopnog spektrofotometra*.

Tvari koje se određuju, prije mjerenja najčešće se otapaju u polarnim otapalima. Spektar uslijed toga može sadržavati interferencije zbog interakcije između otapala i otopljene tvari, a osim toga može doći i do narušavanja strukture određivane tvari. Konačna otopina se sipa u kivete (**Slika 24**) koje se postavljaju u nosač spektrofotometrijskog uređaja nakon čega slijedi snimanje.



Slika 24. *Kivete za UV/VIS spektrofotometar* [51].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Pribor i aparatura

Vodena otopina prekursora u reakcijskoj posudi, postavljena je na magnetsku miješalicu (IKA RCT Basic) te se otopina miješala na 600 okr/min. Također u svrhu miješanja, odnosno otapanja reaktanata, korištena je ultrazvučna kupelj (Bandelin Sonorex). Hidrotermalna sinteza izvedena je u autoklavu (Parr Instrument Company) volumena 45 cm^3 s teflonskim uloškom koji je postavljen u sušionik (Instrumentaria ST-05). Dobiveni uzorci isprani su pomoću automatske centrifuge (Hettich EBA 20). Dijelovi hidrotermalnog reaktora (autoklava) prikazani su na **slici 25**.



Slika 25. *Dijelovi hidrotermalnog reaktora (autoklava).*

Sastavljanje autoklava brzo je i jednostavno. Najprije se u teflonski uložak ulije željena otopina. Zatim se teflon postavi u cilindričnu metalnu posudu od nehrđajućeg čelika te se na teflonski poklopac postavi prvo vrlo tanka (aluminijska) folija koja sprječava hlapljenje otapala i moguću eksploziju pod visokim tlakom. Nadalje na tanku foliju dolazi čvrsta folija. Ravni disk, koji u svojem središtu ima urezan prostor za odgovarajuću oprugu, pritišće folije na teflonskom poklopcu. Nakon što se opruga postavi na disk, potrebno je na gornju stranu opruge postaviti dodatan disk, ovoga puta s udubljenjem kako bi opruga bila što bolje amortizirana i centrirana. Posljednji dio jest poklopac koji dolazi na cilindrični plašt od nehrđajućeg čelika te ga je potrebno iznimno dobro pričvrstiti kako bi cjelokupni autoklav izdržao visoki tlak.

3.2. Popis kemikalija

U **tablici 1** dan je popis metalnih prekursora korištenih za sintezu dvostrukih perovskita na bazi mangana.

Tablica 1. *Popis kemikalija i njihovih količina korištenih za sintezu* $Sr_3Mn_2WO_9$.

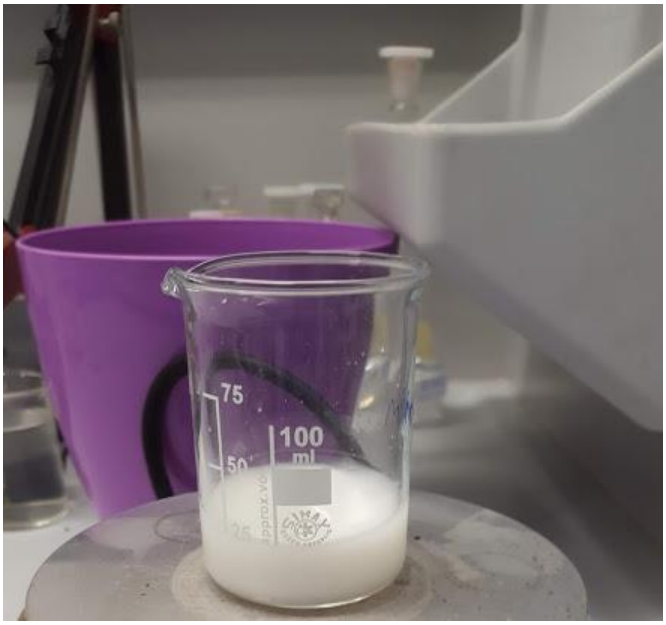
Naziv kemikalije	Kemijska formula	Proizvođač	Količina (mmol)
Amonij volframat	$(NH_4)_{10}(H_2W_{12}O_{42}) \cdot H_2O$	Alfa Aesar	1/12
Manganov(II) nitrat tetrahidrat	$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	T.T.T. d.o.o.	2
Stroncijev(II) nitrat	$Sr(NO_3)_2$	Sigma Aldrich	3
Manganov(III) acetat dihidrat	$(CH_3COO)_3Mn \cdot 2H_2O$	Sigma Aldrich	2

Uz navedene reaktante bilo je potrebno pripremiti 25 cm^3 otopine NaOH, različitih koncentracija: 1 mol dm^{-3}, 3 mol dm^{-3}, 6 mol dm^{-3}. Ovaj reaktant je korišten kao mineralizator. Otopine su pripremljene u ultračistoj MiliQ vodi (provodnosti ≤ 0,055 μS/cm) pripravljenoj u TKA GenPure Water System prema **jednadžbi 8**:

$$m\,(NaOH) = c(NaOH) \cdot M(NaOH) \cdot V(otopine) \qquad (8)$$

Odvagani reaktanti otopljeni su u 20 cm^3 MiliQ vodi (otopina 1), promiješani staklenim štapićem te ostavljeni na magnetskoj miješalici 15 min. Miješanjem se stvorilo bijelo zamućenje kao na **slici 26**. Kako bi otapanje bilo uspješnije, a otopina što homogenija, reakcijska smjesa je postavljena 1h na ultrazvučnu kupelj. Laboratorijska čaša s reakcijskom smjesom je nakon toga ponovno postavljena na magnetsku miješalicu 15 min te je potom nadokapana otopina NaOH i etanola (otopina 2) u otopinu 1 koja se miješa. Otopina 2 sastojala se od 10 cm^3 NaOH (koncentracija 1 mol dm^{-3}, 3 mol dm^{-3}, 6 mol dm^{-3}) sa ili bez puferskog sredstva tj. slabe kiseline (0,6 cm^3 etanola, 10 mL 10% otopine limunske kiseline). Za vrijeme dokapavanja jasno je vidljiva promjena boje površinskoga sloja koja poprima smeđu boju, dok ostatak otopine postaje kremast sa zrnatim agregatima. Novoobojena otopina miješa se idućih

1h, prilikom čega je uočen postupni prijelaz boje iz žuto-krem u tamniju nijansu smeđe. Sadržaj svake čaše prebačen je u pripadajući autoklav koji je potom postavljen u sušionik, prethodno zagrijan na 150 ºC ili 200 ºC. Reakcija je trajala 24 h. Nakon toga sušionik je ugašen te su autoklavi ostavljeni u njemu dok se nisu potpuno ohladili, a zatim su otvoreni. U idućem koraku bilo je potrebno ispirati dobivene uzorke pomoću centrifuge. Uzorci su ispirani tri puta s vodom i zatim tri puta s etanolom na 4000 okr. tijekom 10 min. Nakon ispiranja uzorci su ostavljeni u sušioniku na sušenju pri 60 ºC. Osušeni uzorci prebačeni su u plastične epruvete (epice). Na samome kraju provedena je kalcinacija dobivenoga praha u jednome koraku. Kalciniranje je trajalo 12 h pri temperaturi od 950 °C, a brzina zagrijavanja je iznosila 10 °C/min. Taj završni postupak proveden je na svim uzorcima osim na uzorku koji za prekursor sadrži manganov (III) acetat dihidrat, koji je zamijenio $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ zbog pretpostavke da će se smanjiti udio neželjenih produkata. Oznake uzoraka sažete su u **tablici 2**. Prefiks svih oznaka bio je HT što je označavalo hidrotermalnu sintezu.



Slika 26. *Reaktanti $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Sr(NO_3)_2$, $(NH_4)_{10}(H_2W_{12}O_{42}) \cdot H_2O$ otopljeni u vodi*.

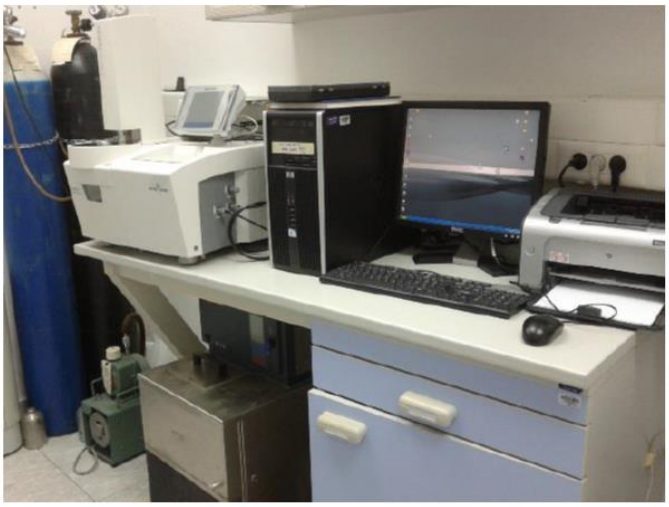
Tablica 2. *Sintetizirani uzorci $Sr_3Mn_2WO_9$ s obzirom na temperaturu i s pripadajućim oznakama.*

Oznaka	Mn prekursor	c(NaOH)/ mol dm^{-3}	pufersko sredstvo	Temperature sinteze/ °C
SMW_1M_E_150	$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	1	etanol	150
SMW_3M_E_150	$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	3	etanol	150
SMW_6M_E_150	$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	6	etanol	150
SMW_1M_E_200	$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	1	etanol	200
SMW_3M_E_200	$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	3	etanol	200
SMW_6M_E_200	$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	6	etanol	200
SMW_6M_Cit_150	$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	6	limunska kiselina	150
SMW_6M_Ac_150	$(CH_3COO)_3Mn \cdot 2H_2O$	6	etanol	150

3.3. Instrumentalne metode i uređaji

3.3.1. Termogravimetrija

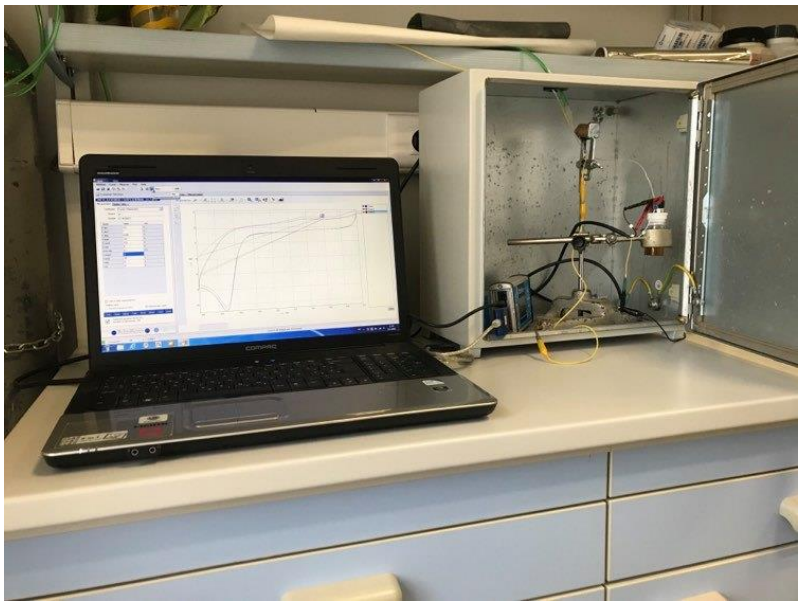
Termogravimetrijska analiza je provedena pomoću uređaja Mettler Toledo TGA/DSC System u struji zraka dinamički u temperaturnom rasponu 30 - 1000 °C, brzinom zagrijavanja 10 °C / min. Podaci su prikupljeni i obrađeni pomoću računalnog programa Star Evaluation Software. Ova su mjerenja provedena na uređaju prikazanom na **slici 28** .



Slika 28. *Mettler Toledo TGA/DSC System termogravimetrijski uređaj korišten za analizu uzoraka*.

3.3.2. Ciklička voltametrija

Elektrokemijska mjerenja su provedena na potenciostatu/galvanostatu PalmSens (PalmSens BV, Utrecht, Nizozemska) uporabom računalnog programa PSTrace 4.2, prikazanim na **slici 29**. Korištena je troelektrodna elektrokemijska ćelija gdje je kao radna elektroda korištena elektroda od staklastog ugljika (geometrijska površina 0,071 cm^2), Ag/AgCl (sa unutrašnjim elektrolitom 3 M NaCl) kao referentna elektroda i platinska žica kao protuelektroda. Radna elektroda je prije svakog mjerenja polirana suspenzijom α-Al_2O_3 (veličina čestica 0,05μm; ALS, Japan). Brzina polarizacije elektrode kod cikličke voltametrije iznosila je 100 mV s^{-1}.



Slika 29. *Potenciostat/Galvanostat PalmSens uparen s računalnim programom PSTrace 4.2 korišten za elektrokemijska mjerenja.*

3.3.3. UV/Vis spektroskopija

UV/Vis spektri snimljeni su na UV-1900 spektrofotometru (Shimadzu, Japan) u području valnih duljina od 200 nm do 1000 nm uporabom standardnih kvarcnih kiveta širine 1,00 cm. Korišteni spektrofotometar prikazan je **slikom 30**.



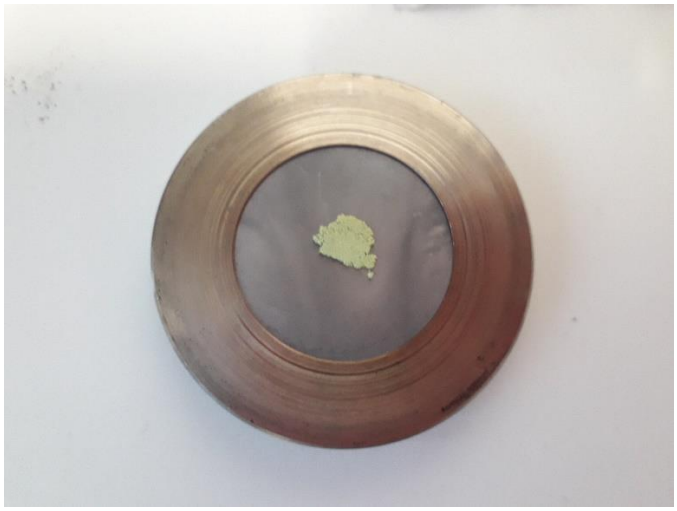
Slika 30. *UV/Vis uređaj korišten za mjerenja.*

3.3.4. Rentgenska difrakcija na prahu

Rentgenska difrakcija na prahu je provedena pomoću difraktometra Panalytical X'Pert Pro s Bragg-Brentano geometrijom u 2θ području od 10 - 90° sa stupnjem snimanja od 0.02°. Praškasti uzorci su stavljeni na silikonske nosače koji su potom postavljeni u difraktometar. Podaci su prikupljeni pomoću računalnog programa Highscore Plus. U istom programu su snimljeni difraktogrami semikvantitativno analizirani, a prikazani su pomoću računalnog programa OriginPro 8.5. Ova su mjerenja provedena na Institutu za fizikalnu kemiju Justus Liebig Sveučilišta u Giessenu. **Slika 31** prikazuje unutrašnjost Panalytical X'Pert Pro difraktometra, dok je na **slici 32** vidljiv nosač uzoraka koji se postavlja u mjerni uređaj.



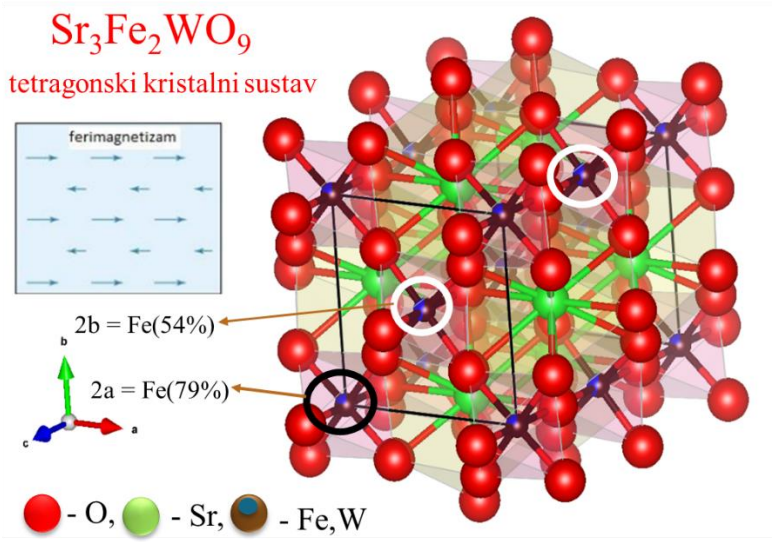
Slika 31. *Panalytical X'Pert Pro difraktometar.*



Slika 32. *Silikonski nosač uzoraka.*

4. REZULTATI I RASPRAVA

Prvobitno su provedena elektrokemijska mjerenja i UV/VIS spektroskopija kako bi se utvrdio utjecaj dodatak mineralizatora (NaOH) na oksido-redukcijska svojstva elektroaktivnog Mn^{2+} koji dolazi od prekursora manganovog (II) nitrata. Pokušalo se utvrditi dolazi li do oksidacije Mn^{2+} u Mn^{3+} koji bi se kao takav ugradio u trostruki perovskit $Sr_3Mn_2WO_9$. Kasnije je korišten i prekursor koji sadrži Mn^{3+}, manganov (III) acetat dihidrat kako bi se olakšao sintetski mehanizam. Rentgenskom strukturnom analizom pokušalo se utvrditi koji od naveden pripravljenih spojeva najviše odgovara traženoj strukturi, odnosno potencijalnom trostrukom perovskitu $Sr_3Mn_2WO_9$. Za referent upotrijebljen je difraktogram poznatog $Sr_3Fe_2WO_9$ [3] čija je struktura prikazana **slikom 33**. Prije rentgenske analize provedena su i termogravimetrijska mjerenja kako bi se uvidjelo termičko ponašanje sintetiziranih uzoraka.

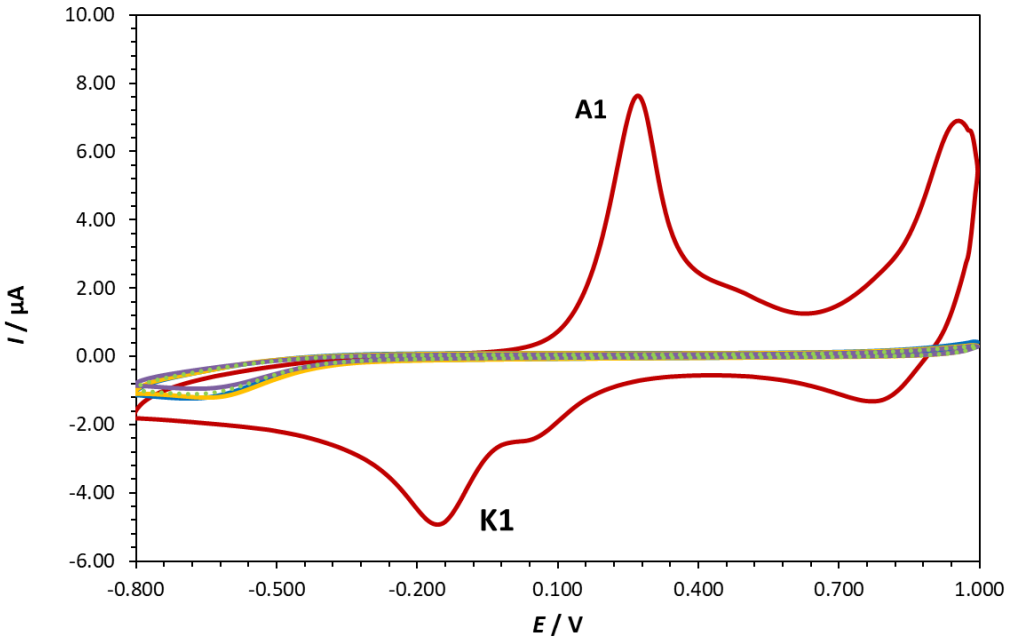


Slika 33. *Prikaz jedinične kristalne rešetke $Sr_3Fe_2WO_9$ s naznačenim B položajima na kojima Fe i W zauzimaju različite udjele.*

4.1. Ciklička voltametrija

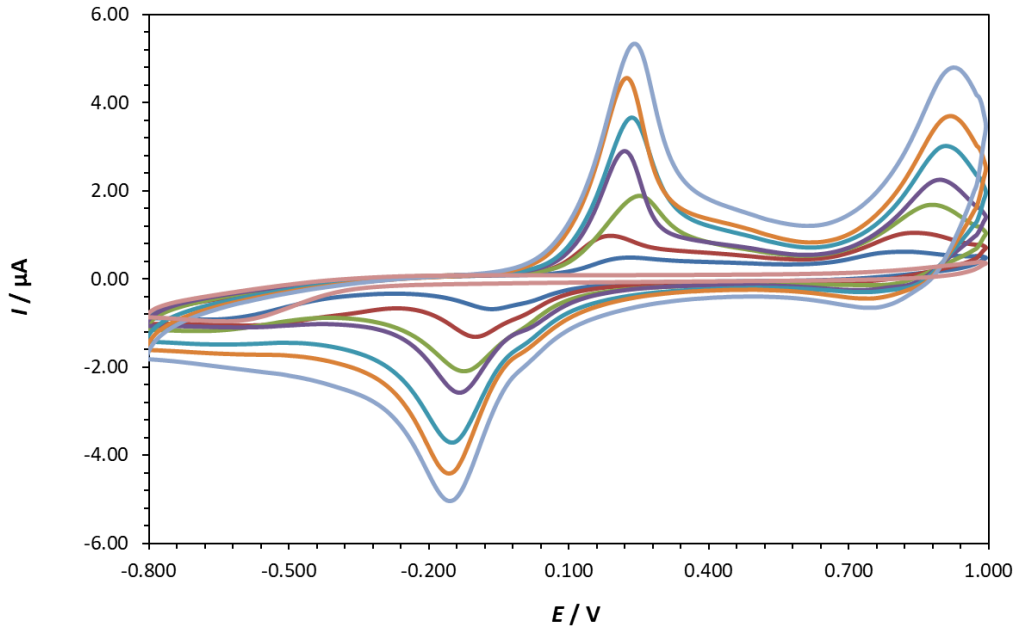
Na **slici 34** prikazani su ciklički voltamogrami amonijevog volframata, stroncijevog(II) nitrata i manganovog(II) nitrata ($c = 1 \cdot 10^{-3}$ mol dm^{-3}). Rezultati su pokazali da amonijev volframat i stroncijev(II) nitrat ne pokazuju oksido/redukcijske strujne vrhove dok je za manganov(II) nitrat uočen jedan oksidacijski strujni vrh (A1) pri potencijalu, $E_{p,a}$ = 0,28 V, koji se odnosi na

oksidaciju Mn^{2+} u Mn^{3+} te jedan redukcijski strujni vrh (K1) pri potencijalu, $E_{p,k}$ = 0,15 V koji se odnosi na redukciju Mn^{3+} u Mn^{2+} [52].



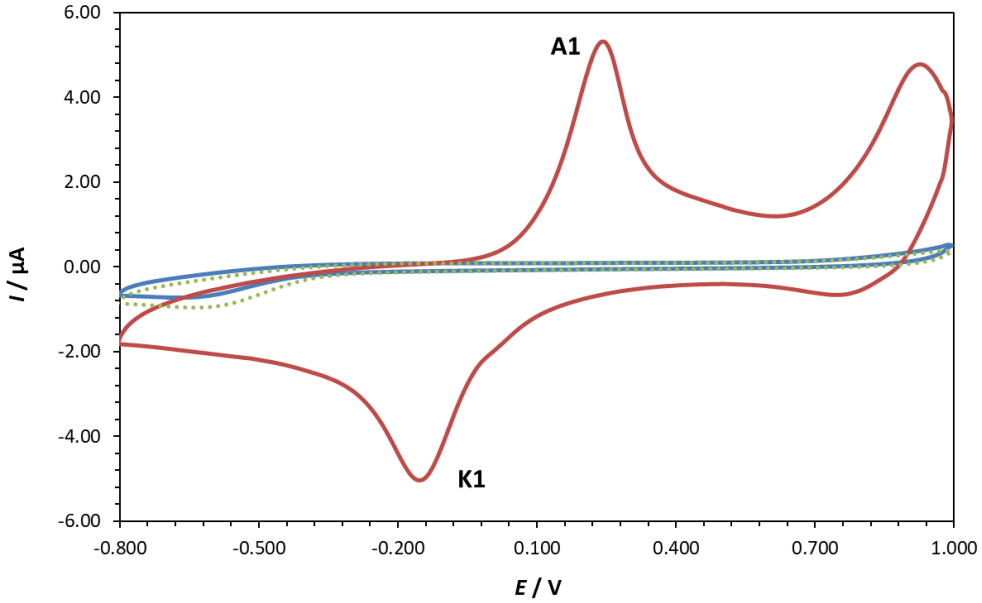
Slika 34. *Ciklički voltamogrami slijepe probe (••••), $(NH_4)_{10}H_2(W_2O_7)_6$ (—), $Sr(NO_3)_2$ (—) i $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (—) ($c = 1 \cdot 10^{-3}$ mol dm^{-3}, I_c = 0.1 M KNO_3). Brzina polarizacije elektrode, 100 mV/s.*

Ispitivana je i interakcija manganovog(II) nitrata s natrijevim hidroksidom. Na **slici 35** prikazani su ciklički voltamogrami otopine maganovog(II) nitrata (c = 5 · 10^{-4} mol dm^{-3}) i natrijevog hidroksida u omjerima 3:1, 1,5:1, 1:1, 1:1,3, 1:1,6 te 1:2. Iz voltamograma je vidljivo da su u otopinama gdje je manganov(II) nitrat u suvišku (3:1, 1,5:1) vidljivi oksidacijski i redukcijski strujni vrh mangana, dok se s povećanjem udjela natrijevog hidroksida u otopini (1:1,3, 1:1,6 i 1:2) smanjuju oksidacijski i redukcijski strujni vrh mangana, što upućuje na interakciju Mn^{2+} i OH^- iona u otopini.



Slika 35. *Cikličkи voltamogrami slijepe probe (—), $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (—) ($c = 5 \cdot 10^{-4}$ mol dm^{-3}, I_c = 0,1 M KNO_3) te otopine manganovog(II) nitrata i natrijevog hidroksida u omjeru 3:1 (—), 1,5:1(—), 1:1 (—), 1:1,3 (—), 1:1,6 (—) te 1:2. (—). Brzina polarizacije elektrode, 100 mV/s.*

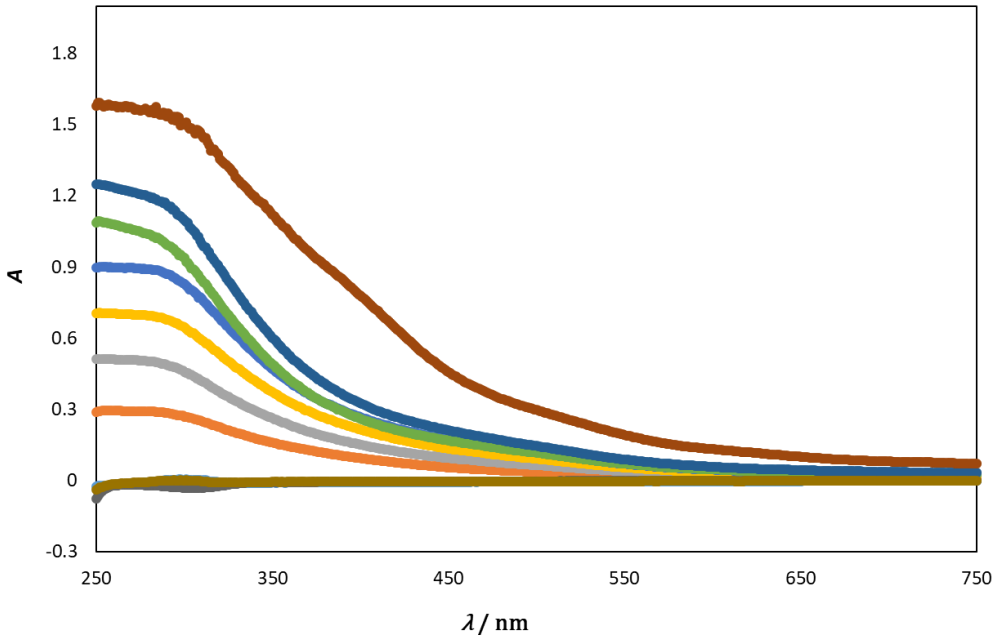
Na cikličkom voltamogramu otopine manganovog(II) nitrata i natrijevog hidroksida u omjeru 1:3 (**Slika 36**) nije uočen ni oksidacijski niti redukcijski strujni vrh, što može upućivati na nastanak kompleksa $[Mn(OH)_2(H_2O)_4]$ u otopini [53].



Slika 36. *Cikličkи voltamogrami slijepe probe (••••), $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (—) ($c = 5 \cdot 10^{-4}$ mol dm^{-3}, I_c = 0,1 M KNO_3) te otopine manganovog (II) nitrata i natrijevog hidroksida u omjeru 1:3 (—). Brzina polarizacije elektrode, 100 mV/s.*

4.2. UV/VIS spektroskopija

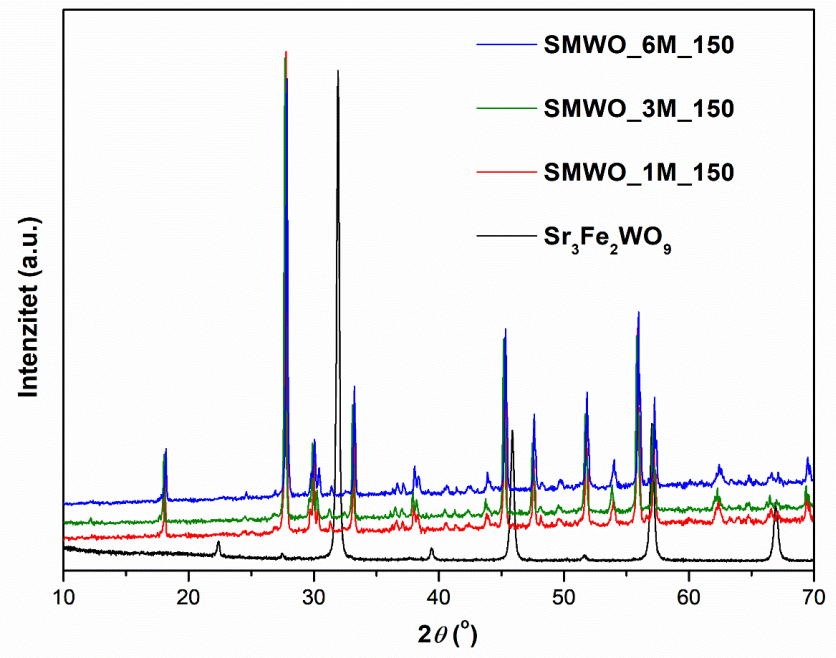
Na **slici 37** prikazani su UV/VIS spektri manganovog(II) nitrata ($c = 5 \cdot 10^{-4}$ mol dm^{-3}), natrijevog hidroksida te otopina manganovog(II) nitrata i natrijevog hidroksida u omjerima 3:1, 1,5:1, 1:1, 1:1,3, 1:1,6, 1:2 te 1:3. Iz slike je vidljivo da manganov(II) nitrat i natrijev hidroksid ne pokazuju apsorpcijske vrpce u ispitivanom području valnih duljina, dok je u otopinama s dodanim natrijevim hidroksidom vidljiva apsorpcijska vrpca pri 290 nm, koja se povećava s povećanjem udjela natrijevog hidroksida u otopini i može ukazivati na postojanje interakcija između Mn^{2+} i OH^- iona u otopini [54].



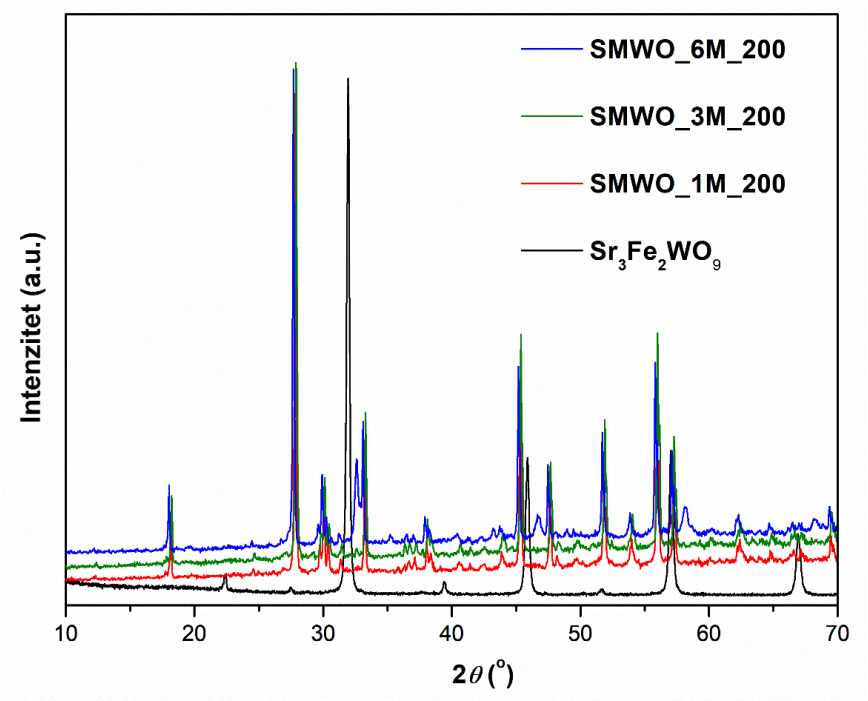
Slika 37. *UV/VIS apsorpcijski spektri $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (—) i NaOH (—) ($c = 5 \cdot 10^{-4}$ mol dm^{-3}) te otopine $Mn(NO_3)_2$ sa natrijevim hidroksidom u omjeru 3:1 (—), 1,5:1 (—), 1:1 (—), 1:1,3 (—), 1:1,6 (—), 1:2 (—) te 1:3 (—).*

4.3. Utjecaj koncentracije mineralizatora i temperature sinteze

Utjecaj koncentracije mineralizatora i temperature tijekom sinteze prikazan je **slikama 38** i **39** pomoću prikupljenih difraktograma.



Slika 38. *Difraktogrami sintetiziranih uzoraka s 1 mol dm^{-3}, 3 mol dm^{-3}, 6 mol dm^{-3} NaOH na temperaturi 150 °C u usporedbi s referentnim $Sr_3Fe_2WO_9$.*



Slika 39. *Difraktogrami sintetiziranih uzoraka s 1 mol dm^{-3}, 3 mol dm^{-3}, 6 mol dm^{-3} NaOH na temperaturi 200 °C u usporedbi s referentnim $Sr_3Fe_2WO_9$.*

Ukoliko se pozornost obrati na položaje refleksa moguće je uočiti kako nema preklapanja između sintetiziranih uzoraka s referentnim difraktogramom $Sr_3Fe_2WO_9$ [3] pri svim koncentracijama i temperaturama. Također je moguće uočiti da povišenjem temperature i koncentracije mineralizatora, ali i obrnuto, dolazi do nastanka ili nestanka pojedinih maksimuma. Naposljetku se može uočiti da uzorci sintetizirani na 150 °C u konačnici imaju manji pozadinski šum što upućuje na veću kristaliničnost uzoraka. Analizom prikupljenih rezultata pomoću programa Highscore Plus (**tablica 3**) utvrđeno je da većinu uzorka čini $SrWO_4$ dok su ostale primjese različiti oksidi. Semikvantitativnu analizu nije bilo moguće provesti jer se neki od maksimuma ne podudaraju s ponuđenim maksimumima. Pomoću računalnog programa OriginPro 8.5 određene su širine na polovinama maksimuma (eng. *Full width at half maximum* – FWHM) na danim 2θ položajima te je pomoću Scherrerove jednadžbe (**jednadžba 9**) preko InstaNano kalkulatora [55] određena prosječna veličina kristalita za svaki od sintetiziranih uzoraka.

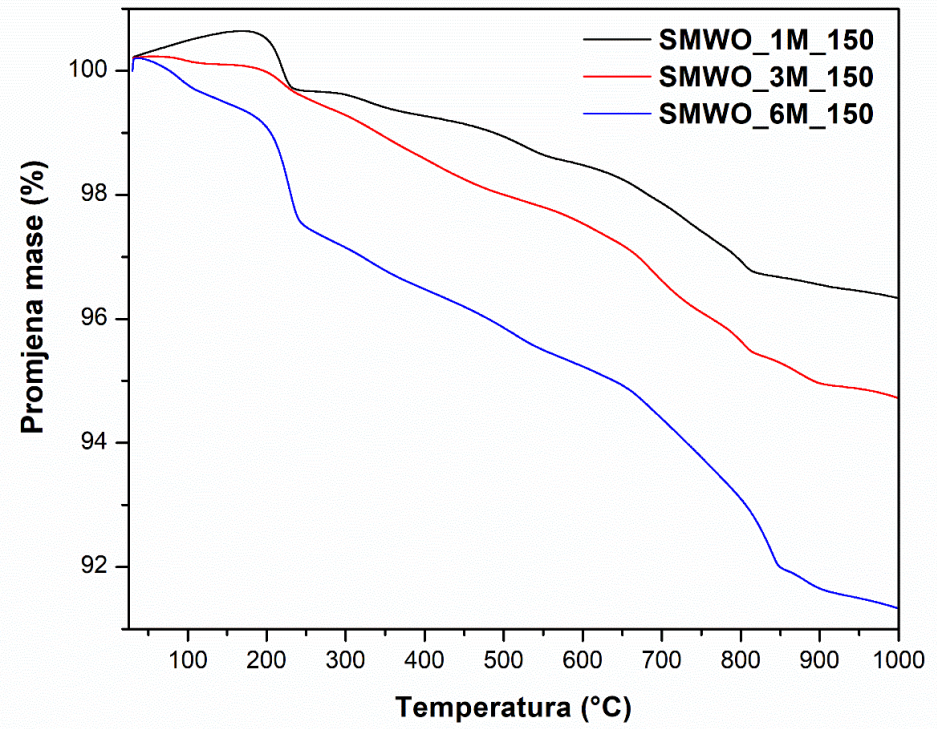
$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (9)$$

Proširenje difrakcijskih maksimuma indikator je smanjenja veličine kristalita [46]. Scherrerova jednadžba je aproksimacija pomoću koje je moguće okvirno odrediti prosječnu veličinu kristalita. U jednadžbi 9 K je faktor oblika i iznosi 0.9, L je prosječna veličina kristalita, β je FWHM vrijednost, λ je valna duljina upadnog rentgenskog zračenja, a θ Braggov kut [55].

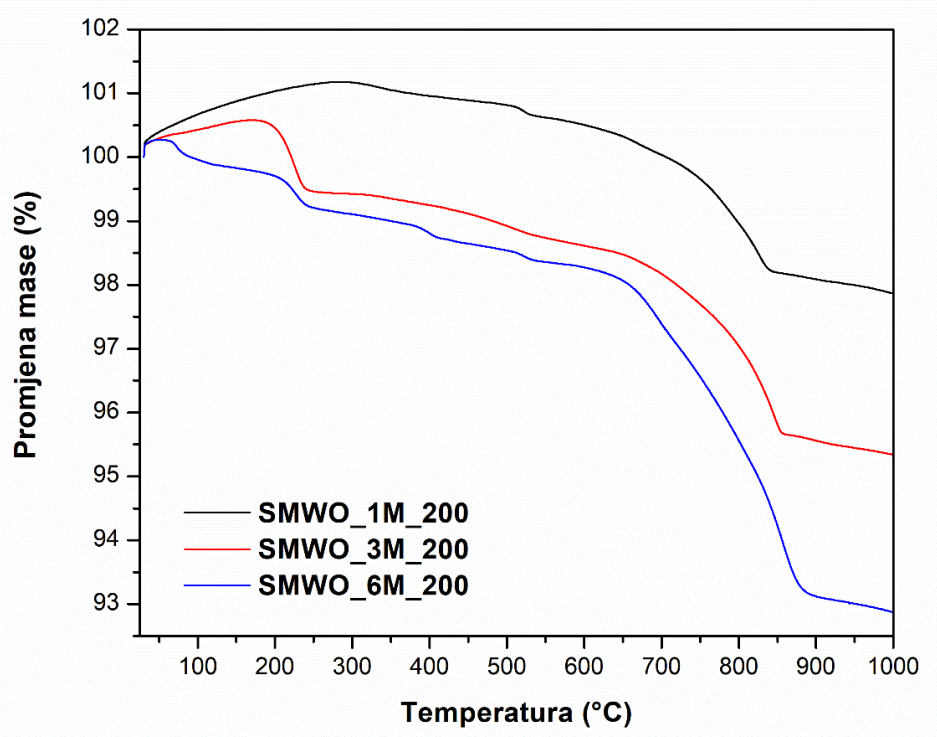
Tablica 3. *Fazni sastav uzoraka sintetiziranih dodatkom različitih koncentracija NaOH kao mineralizatora pri 150 i 200 °C.*

OZNAKA	**Koncentracija NaOH (mol/dm^3)**	**Temperatura sinteze (°C)**	**Fazni sastav**	**Prosječna veličina kristalita (nm)**
SMW_1M_E_150	1	150	$SrWO_4$ + nešto primjesa	64.94
SMW_1M_E_200	1	200	$SrWO_4$ + nešto primjesa	66.30
SMW_3M_E_150	3	150	$SrWO_4$ + nešto primjesa	67.72
SMW_3M_E_200	3	200	$SrWO_4$ + nešto primjesa	66.06
SMW_6M_E_150	6	150	$SrWO_4$ + nešto primjesa	64.95
SMW_6M_E_200	6	200	$SrWO_4$ + nešto primjesa	69.35

Iz **tablice 3** vidljivo je kako je veličina kristalita za sve uzorke u rasponu od 60 – 70 nm što je pokazatelj da promjena koncentracije mineralizatora i temperature sinteze ne utječu bitno na promjenu veličine kristalita. Također je provedena termogravimetrijska analiza te su postotci gubitka mase u ovisnosti o pojedinim temperaturama prikazani **slikama 40** i **41**.



Slika 40. *Termogram sintetiziranih uzoraka s 1 mol dm^{-3}, 3 mol dm^{-3}, 6 mol dm^{-3} NaOH pri temperaturi 150 °C.*

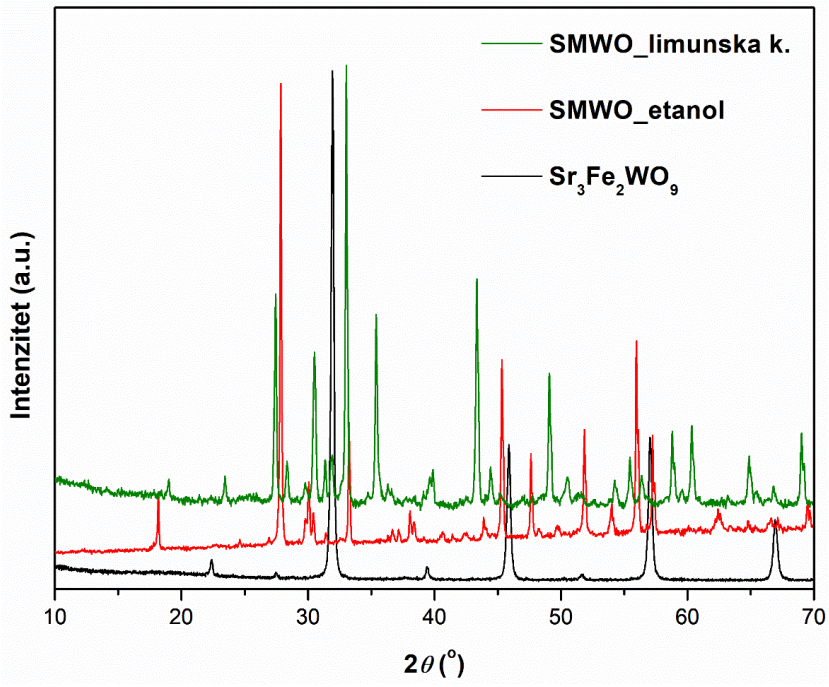


Slika 41. *Termogram sintetiziranih uzoraka s 1 mol dm^{-3}, 3 mol dm^{-3}, 6 mol dm^{-3} NaOH pri temperaturi 200 °C .*

Na **slikama 40** i **41** prikazani su termogrami uzoraka s 1 mol dm^{-3}, 3 mol dm^{-3} i 6 mol dm^{-3} NaOH pri temperaturama 150 °C i 200 °C. Može se zamijetiti kako porastom koncentracije mineralizatora dolazi ujedno i do većeg gubitka mase tijekom zagrijavanja. Pad je prikazan s obzirom na postotak gubitka mase koji za uzorke nakon sinteze na 150 °C najviše iznosi 8% za uzorak sa 6 mol dm^{-3} NaOH, dok za uzorke sintetizirane pri 200 °C za uzorak s jednakom koncentracijom mineralizatora iznosi 7%. TG krivulje za uzorke sintetizirane pri 150 °C (**slika 40**) su linearnije te upućuju na početak raspada uzoraka pri nižim temperaturama nego što je to slučaj kod uzoraka na **slici 41**. Također je vidljivo da nakon 900 °C više nema većih promjena mase zbog čega je za kalcinaciju uzoraka nakon sinteze odabrana temperatura od 950 °C.

4.4. Utjecaj puferskih sredstava

Slika 42 prikazuje rentgenske difraktograme uzoraka u kojima su upotrijebljena različita puferska sredstva, etanol i limunska kiselina, a svi su sintetizirani pri 150 °C uporabom istog mineralizatora, 6 mol dm^{-3} NaOH.



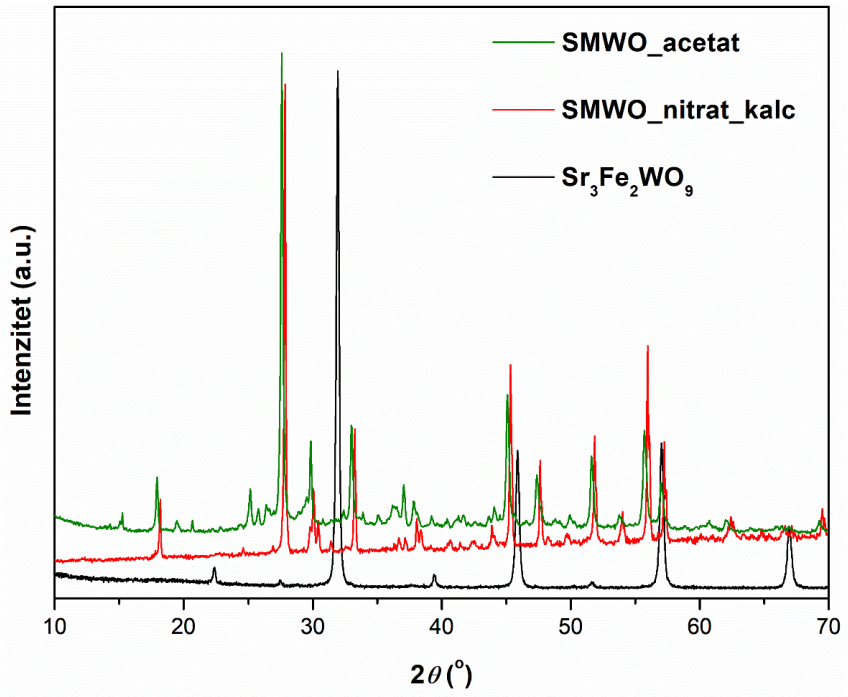
Slika 42. *Difraktogram uzoraka s različitim puferskim sredstvima.*

Na **slici 42** vidljiva je razlika između prethodno analiziranog difraktograma uzorka sintetiziranog uz 6M NaOH kao mineralizator pri 150 °C i dodatak etanola kao puferskog sredstva (crveno) u odnosu na uzorak sintetiziran pri istim uvjetima, ali uz dodatak limunske

kiseline kao puferskog sredstva umjesto etanola (zeleno). Usporedba difraktograma uzorka sintetiziranog uporabom limunske kiseline kao puferskog sredstva (zeleno) i referentnog uzorka $Sr_3Fe_2WO_9$ (crno) [3] pokazuje preklapanje u difrakcijskim maksimumima. Ovo upućuje na mogući nastanak željenog trostrukog perovskita $Sr_3Mn_2WO_9$ koji je izostrukturan s referentnim $Sr_3Fe_2WO_9$, ali uz primjese. Gledajući maksimume može se reći da postoji određeni pomak među refleksima uzoraka i referenta što dodatno može ukazivati na to da uspoređene strukture imaju različite parametre kristalne rešetke. Kvalitativnom analizom difraktograma uzorka gdje je prilikom sinteze korištena limunska kiselina u svojstvu puferskog sredstva pomoću računalnog programa Highscore Plus, utvrđeno je da su primjese $SrMnO_3$, MnO i Mn_2O_3. Prosječna veličina kristalita određena pomoću Scherrerove jednadžbe (**jednadžba 9**) za ovaj uzorak iznosi 57.86 nm [55]. Iz ovih se rezultata može zaključiti da dodatak limunske kiseline u reakcijsku smjesu umjesto etanola daje različit fazni sastav pri istim reakcijskim uvjetima, te da pogoduje mogućem nastanku $Sr_3Mn_2WO_9$, no u malim količinama.

4.5. Utjecaj Mn-prekursora

Difraktogrami uzoraka s različitim polaznim prekursorima prikazani su na **slici 43.** Oba uzorka su sintetizirana pri jednakim uvjetima, osim što se za uzorak s manganovim(III) acetatom dihidratom kao polaznim prekursorom nije provodila daljnja kalcinacija nakon sinteze. Vrijeme sinteze iznosilo je 24 h pri 150 °C uz 6 mol dm^{-3} mineralizator NaOH. Ono što je zanimljivo jest to da u SMWO_acetat uzorku postoji manji pozadinski šum što ujedno znači i bolju kristaliničnost istog iako na njemu nije ranije provedena kalcinacija. Kvalitativnom analizom uzorka sintetiziranog s manganovim(III) acetatom kao prekursorom pomoću programa Highscore Plus utvrđeno je da većinski fazni sastav pripada $SrWO_4$ uz primjese $SrCO_3$ i nekih drugih spojeva koje nije bilo moguće identificirati. Budući da ovaj uzorak sadrži više primjesa u odnosu na prethodno analizirani uzorak sintetiziran uporabom manganovog(II) nitrata tetrahidrata kao prekursora, može se zaključiti kako je dodatni korak kalcinacije zbilja potreban da bi se smanjio broj primjesa. Prosječna veličina kristalita [55] određena pomoću Scherrerove jednadžbe (**jednadžba 9**) iznosi 45.59 nm. Ova je vrijednost manja za otprilike 20 nm od veličine kristalita kalciniranog uzorka, što je očekivano budući da kalcinacija pogoduje rastu kristalita.



Slika 43. *Difraktogram uzoraka s različitim prekursorima, manganovog (II) nitrata tetrahidrata i manganovog (III) acetata dihidrata.*

4.6. Rasprava

Pregled sintetskih uvjeta i analiziranih faznih sastava sažet je **tablicom 4**. Najčešća primjesa za sve uzorke je $SrWO_4$, osim za slučaj gdje je limunska kiselina korištena kao puferirajuće sredstvo. Pri tim je uvjetima uočeno moguće nastajanje ciljanog i dosad nepoznatog trostrukog perovskita $Sr_3Mn_2WO_9$ koji bi bio izostrukturan s već poznatim $Sr_3Fe_2WO_9$ [3].

Tablica 4. *Pregled sintetskih uvjeta i faznog sastava sintetiziranih uzoraka.*

Mn – prekursor	Pufersko sredstvo	Mineralizator	Temperatura sinteze (°C)	Kalcinacija	Fazni sastav
nitrat	etanol	1M NaOH	150	DA	$SrWO_4$ + nešto primjesa
nitrat	etanol	1M NaOH	200	DA	$SrWO_4$ + nešto primjesa
nitrat	etanol	3M NaOH	150	DA	$SrWO_4$ + nešto primjesa

nitrat	etanol	3M NaOH	200	DA	$SrWO_4$ + nešto primjesa
nitrat	etanol	6M NaOH	150	DA	$SrWO_4$ + nešto primjesa
nitrat	etanol	6M NaOH	200	DA	$SrWO_4$ + nešto primjesa
nitrat	limunska k.	6M NaOH	150	DA	$Sr_3Mn_2WO_9$ (moguć) + $SrMnO_3$ + MnO + Mn_2O_3
acetat	etanol	6M NaOH	150	NE	$SrWO_4$ + $SrCO_3$ + nešto primjesa

5. ZAKLJUČAK

Ljudska narav je oduvijek bila takva da žudi za novim znanjima i otkrićima, ali isto tako i načinima kroz koje će uložiti što manje napore i resurse, kako bi rezultat bio što bolji. Priprava složenih metalnih oksida u ne tako dalekoj prošlosti se odvijala dugotrajnim prženjem na relativno visokim temperaturama, što je naravno iziskivalo ulaganje velike količine toplinske energije kao i polaznih reaktanata te sirovina, uz ne baš tako izdašna krajnja iskorištenja. Stoga je sve popularniji razvoj metoda koje će uz blaže uvjete i kraće vrijeme sinteze te upotrebom manjih količina reaktanata dati bolja iskorištenja, uz manje veličine čestica i veću specifičnu površinu. Time se otvara mogućnost novim svojstvima već poznatih i istraženih materijala. Tako je cilj ovoga rada bio optimizirati hidrotermalnu metodu za sintezu složenih metalnih oksida na bazi mangana te pokušati sintetizirati trostruki perovskit $Sr_3Mn_2WO_9$. Nedostatak literature i njegova neistraženost nadoknađena je zahvaljujući poznatom i istraženom $Sr_3Fe_2WO_9$, koji je poslužio kao referent. Na temelju elektrokemijskih mjerenja provedenih na $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ zaključeno je kako postoji oksidacija iz Mn^{2+} u Mn^{3+}, što vjerojatno dovodi do nastanka sporednih produkata, a to je vidljivo i iz samih rentgenskih difraktograma. Na temelju difraktograma uočeno je kako pri temperaturi od 150 °C postoji manji pozadinski šum što navodi na zaključak o boljoj kristaliničnosti uzoraka pri toj temperaturi. Dosada se potencijalno najboljom pokazala sinteza pri 150 °C, uz 6 mol dm^{-3} NaOH kao mineralizator i limunsku kiselinu kao pufersko sredstvo. Moguće je da u tome uzorku postoji željeni $Sr_3Mn_2WO_9$, ali uz značajnu količinu $SrWO_4$ te ostale metalne okside. Ukoliko se pogledaju rentgenski maksimumi, opazit će se određeni pomak u odnosu na maksimume referenta $Sr_3Fe_2WO_9$ što upućuje na moguću promjenu parametara kristalne rešetke. Na koncu se može reći kako su ovim radom postavljeni temelji za sintezu navedenog trostrukog perovskita te drugih jednostavnijih metalnih oksida. Daljnji napredak u optimizaciji ove metode vidljiv je u mogućim sintezama na uzorcima s limunskom kiselinom, ali uz promjene ostalih parametara kao i mineralizatora.

6. LITERATURA

[1] Eerenstein, Wilma, N. D. Mathur, and James F. Scott. "Multiferroic and magnetoelectric materials." *nature* 442.7104 (2006): 759-765.

[2] Scott, J. F., and R. Blinc. "Multiferroic magnetoelectric fluorides: why are there so many magnetic ferroelectrics?." *Journal of Physics: Condensed Matter* 23.11 (2011): 113202.

[3] Bijelić, Jelena, et al. "Structural characterization and magnetic property determination of nanocrystalline $Ba_3Fe_2WO_9$ and $Sr_3Fe_2WO_9$ perovskites prepared by a modified aqueous sol–gel route." *CrystEngComm* 21.2 (2019): 218-227.

[4] Heiligtag, Florian J., and Markus Niederberger. "The fascinating world of nanoparticle research." *Materials Today* 16.7-8 (2013): 262-271.

[5] Pedersen, Kjeld. "Quantum size effects in nanostructures." *Organic and Inorganic Nanostructures* (2006).

[6] http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php (20.08.2020).

[7] Pavlenko, A. V., et al. "Phase transitions, dielectric, magnetic properties and valence of ions in $AFe_{2/3}W_{1/3}O_{3\pm\sigma}$ (A= Ba, Sr) multiferroic ceramics." *Journal of Alloys and Compounds* 740 (2018): 1037-1045.

[8] Tilley, Richard JD. *Perovskites: structure-property relationships*. John Wiley & Sons, 2016.

[9] Moulson, Anthony J., and John M. Herbert. *Electroceramics: materials, properties, applications*. John Wiley & Sons, 2003.

[10] Wadhawan, V. K. "Ferroic materials: A primer." *Resonance* 7.7 (2002): 15-24.

[11] http://www.irm.umn.edu/hg2m/hg2m_b/hg2m_b.html (30.07.2020.)

[12] Erenstein W., Mathur N. D., Scott J. F., *Multiferroic and Magnetoelectric Materials*, Nature Reviews 442, 2006., 759.-765.

[13] Martin, L. W., et al. "Multiferroics and magnetoelectrics: thin films and nanostructures." *Journal of Physics: Condensed Matter* 20.43 (2008): 434220.

[14] Mitchell, R. H. "Perovskites: Modern and Ancient Almaz Press Inc." *Ontario, Canada* (2002).

[15] Søndenå, Rune, et al. "Electronic structure and magnetic properties of cubic and hexagonal $SrMnO_3$." *Physical Review B* 74.14 (2006): 144102.

[16] Nielsen, Morten Bormann, et al. "Phase stability of the $SrMnO_3$ hexagonal perovskite system at high pressure and temperature." *Physical Review B* 90.21 (2014): 214101.

[17] Takeda, Takayoshi, and Soji Ohara. "Magnetic structure of the cubic perovskite type $SrMnO_3$." *Journal of the Physical Society of Japan* 37.1 (1974): 275-275.

[18] Battle, P. D., T. C. Gibb, and C. W. Jones. "The structural and magnetic properties of $SrMnO_3$: a reinvestigation." *Journal of Solid State Chemistry* 74.1 (1988): 60-66.

[19] Kuroda, Koji, et al. "The crystal structure of α-$SrMnO_3$." *Journal of Solid State Chemistry* 38.3 (1981): 297-299.

[20] Wollan, E. O., and W. C. Koehler. "Neutron diffraction study of the magnetic properties of the series of perovskite-type Compounds [(1− x)La, x Ca] MnO_3." *Physical Review* 100.2 (1955): 545.

[21] Adkin, Josephine J., and Michael A. Hayward. "Structure and magnetism of 4H-$BaMnO_{3-x}$ ($0 \leqslant x \leqslant 0.35$) and 4H-$Ba_{0.5}Sr_{0.5}MnO_{3-x}$ ($0 \leqslant x \leqslant 0.21$)." *Journal of Solid State Chemistry* 179.1 (2006): 70-76.

[22] Vogt, Tom, Patrick M. Woodward, and Brett A. Hunter. "The high-temperature phases of WO_3." *Journal of Solid State Chemistry* 144.1 (1999): 209-215.

[23] Vasala, Sami, and Maarit Karppinen. "$A_2B'B''O_6$ perovskites: a review." *Progress in solid state chemistry* 43.1-2 (2015): 1-36.

[24] Anderson, Mark T., et al. "B-cation arrangements in double perovskites." *Progress in solid state chemistry* 22.3 (1993): 197-233.

[25] King, Graham, and Patrick M. Woodward. "Cation ordering in perovskites." *Journal of Materials Chemistry* 20.28 (2010): 5785-5796.

[26] Azad, A. K., et al. "Structural and magnetic properties of the double perovskite Sr_2MnWO_6." *Journal of magnetism and magnetic materials* 237.2 (2001): 124-134.

[27] Ivanov, S. A., et al. "Nuclear and magnetic structure of $Ba_3Fe_2WO_9$." *Materials research bulletin* 39.4-5 (2004): 615-628.

[28] West A. R., *Solid State Chemistry*, Wiley & Sons, New York, 2014.

[29] Takacs, Laszo. "Quicksilver from cinnabar: The first documented mechanochemical reaction?." *JOM* 52.1 (2000): 12-13.

[30] McNaught, Alan D. *Compendium of chemical terminology*. Vol. 1669. Oxford: Blackwell Science, 1997.

[31] Tanaka, K., and F. Toda. "Solvent-free organic synthesis." *Chemical Reviews* 100.3 (2000): 1025-1074.

[32] Friščić, Tomislav. "Supramolecular concepts and new techniques in mechanochemistry: cocrystals, cages, rotaxanes, open metal–organic frameworks." *Chemical Society Reviews* 41.9 (2012): 3493-3510.

[33] Yanagida, Hiroaki, Kunihito Kōmoto, and Masaru Miyayama. *The chemistry of ceramics*. John Wiley & Son Ltd, 1996.

[34] Parker, Greg. "Encyclopedia of materials: science and technology." (2001): 3703-3707.

[35] Zhang, Jiaqi, et al. "Mineralizer effect on facet-controllable hydrothermal crystallization of perovskite structure $YbFeO_3$ crystals." *CrystEngComm* 20.4 (2018): 470-476.

[36] https://www.newworldencyclopedia.org/entry/Buffer_solution?fbclid=IwAR1N8-lcrU0j16EKPUHQuhwEaGB-s0X5nIPp3Io8hrgpw-Rf_vQIxtkrFEc (06.08.2020.)

[37] Haines, P. J. "Thermogravimetry." *Thermal Methods of Analysis*. Springer, Dordrecht, 1995. 22-62.

[38] Akash, Muhammad Sajid Hamid, and Kanwal Rehman. *Essentials of Pharmaceutical Analysis*. Springer, 2020.

[39] Bard, Allen J., and Larry R. Faulkner. "Fundamentals and applications." *Electrochemical Methods* 2.482 (2001): 580-632.

[40] Wang, J. "Analytical electrochemistry Third edition (Hoboken, New Jersey: A John Wiley & sons, inc.)." (2006).

[41] I. Piljac, Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode, Media Print, Zagreb, 2010.

[42] https://www.comsol.com/blogs/modeling-electroanalysis-cyclic-voltammetry (30.07.2020.)

[43] Pecharsky, Vitalij, and Peter Zavalij. *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials*. Springer Science & Business Media, 2008.

[44] https://physicsmuseum.uq.edu.au/xrd-glass-x-ray-tube-dismantled (30.07.2020.)

[45] Artioli, G., et al. *Fundamentals of crystallography*. Vol. 7. Oxford University Press, USA, 2002.

[46] Jenkins, Ron, and Robert L. Snyder. *Introduction to X-ray powder diffractometry*. No. 543.427 JEN. 1996.

[47] Skoog, Douglas, et al. "Osnove analitičke kemije." (1999).

[48] http://www.chem.ucla.edu/~bacher/UV-vis/uv_vis_tetracyclone.html.html (26.07.2020.)

[49] https://www.periodni.com/gallery/spektar_elektromagnetskog_zracenja.png (30.07.2020.)

[50] http://teaching.shu.ac.uk/hwb/chemistry/tutorials/molspec/uvvisab1.htm (27.07.2020.)

[51] https://shop.spectrecology.com/product/se-flame-abs-uv-vis-ocean-optics-spectrophotometer-200-850nm/ (26.07.2020.)

[52] Karastogianni, Sophia, and Stella Girousi. "Electrochemical behavior and voltammetric determination of a manganese (II) complex at a carbon paste electrode." *AnAlyticAl chemistry insights* 11 (2016): ACI-S32150.

[53] http://www.docbrown.info/page07/transition05Mn.htm (14.2.2019.)

[54] Balan, Lavinia, et al. "Photoassisted synthesis of manganese oxide nanostructures using visible light at room temperature." *Green chemistry* 15.8 (2013): 2191-2199.

[55] https://www.instanano.com/2017/01/xrd-crystallite-size-calculator-scherrer-equation.html (25.08.2020.)

7. ŽIVOTOPIS

OSOBNE INFORMACIJE Dominik Goman

Trg Josipa Runjanina 4, 32100 Vinkovci, Hrvatska

+385 993419007

gomandominik@gmail.com

Spol M | Datum rođenja 15.07.1996 | Državljanstvo hrvatsko

RADNO ISKUSTVO

10.2019. - 12.2019. **Demonstratura na Praktikumu Anorganske kemije 2**

Odjel za kemiju, Ulica cara Hadrijana 8/A, 31000 Osijek
http://www.kemija.unios.hr/
Djelatnost Odgoj i obrazovanje

10.2018. - 12.2018. **Demonstratura na Praktikumu Anorganske kemije 2**

Odjel za kemiju, Ulica cara Hadrijana 8/A, 31000 Osijek
http://www.kemija.unios.hr/
Djelatnost Odgoj i obrazovanje

OBRAZOVANJE

2018. – 2020. **Diplomski sveučilišni studij kemije; istraživački smjer**

Odjel za kemiju, Ulica cara Hadrijana 8/A, 31000 Osijek
Diplomsksi sveučilišni studij kemije; istraživački smjer

2015. – 2018. **Preddiplomski sveučilišni studij kemije; istraživački smjer**

Odjel za kemiju, Ulica cara Hadrijana 8/A, 31000 Osijek
Naslov završnog rada:
Mehanokemijska sinteza kalcijeva oksalata (mentor: izv.prof.dr.sc. Igor Đerđ, neposredna voditeljica: dr.sc. Anamarija Stanković)

2011. – 2015. **Srednja škola „Matije Antuna Reljkovića“ Vinkovci, Opća Gimnazija**

Trg bana Josipa Šokčevića, 32100, Vinkovci
http://gimnazija-mareljkovica-vk.skole.hr/

OSOBNE VJEŠTINE

Materinski jezik Hrvatski

Ostali jezici

	RAZUMIJEVANJE		GOVOR		PISANJE
	Slušanje	Čitanje	Govorna interakcija	Govorna produkcija	
Engleski	B2	B2	B2	B2	B2

Stupnjevi: A1/2: Temeljni korisnik - B1/B2: Samostalni korisnik - C1/C2 Iskusni korisnik

Komunikacijske vještine
- Dobre komunikacijske vještine stečene sudjelovanjem na studentskim konferencijama i kongresima, također tijekom obnašanja studentskih funkcija u studentskom zboru te za vrijeme rada sa drugim studentima u vrijeme demonstrature.

Organizacijske/rukoviteljske vještine
- Organizator studentskog projekta Mas(KEM)bal (24.02.2020 – 27.02.2020.)
- Predsjednik Studentskog zbora Odjela za kemiju (2019. - 2020.)
- Predstavnik studenata u Vijeću Odjela za kemiju (2018. – 2019.)
- Zamjena člana za stegovni sud Studentskog zbora Odjela za kemiju (2017. -2018.)

Kompjuterske vještine
- Svakodnevno korištenje (PowerPoint, Microsoft Word te Microsoft Excel)

Ostale vještine
- TG / DSC analize
- FT-IR spektroskopija
- Ciklička voltametrija
- Odgovornost, upornost, tendencija ka timskom radu, želja za usavršavanjem te posvećenost radu

Vozačka dozvola
- B

Konferencije

Sudjelovanja na domaćim i međunarodnim konferencijama:

1. **Goman, Dominik**; Bijelić, Jelena; Stanković, Anamarija; Medvidović-Kosanović, Martina; Basara, Roberto; Cop, Pascal; Smarsly, Bernd; Đerđ, Igor
Optimizacija hidrotermalne metode pri sintezi složenih metalnih oksida na bazi molibdena // Šesti simpozij studenata kemičara - SiSK6 - Knjiga sažetaka / Liović, Marin (ur.). Zagreb: Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet ; Hrvatsko kemijsko društvo, 2019. str. 56-56 (poster, domaća recenzija)

2. Marković, Berislav; Bijelić, Jelena; Stanković, Anamarija; **Goman, Dominik**; Medvidović- Kosanović, Martina; Cop, Pascal; Sun, Yu; Jagličić, Zvonko; Kukovecz, Akos; Smarsly, Bernd; Djerdj, Igor
Hydrothermal synthesis and structural investigation of perovskite-like mixed oxides of manganese with tungsten or tellurium // American-Chemical-Society (ACS) National Meeting and Exposition - Chemistry & Water San Diego: American Chemical Society, 2019. str. 104-104 (poster, međunarodna recenzija)

3. Sekulić, Marina; **Goman, Dominik**; Bolić, Filip; Šafranko, Silvija; Stanković, Anamarija; Marković, Berislav; Đerđ, Igor
Sinteza kalcijeva oksalata monohidrata primjenom planetarnog kugličnog mlina // Knjiga sažetaka 5. Simpozij studenata kemičara / Baus, Nea ; Becker, Kristina ; Liović, Marin ; Usenik, Andrea ; Zavidić, Virina (ur.). Zagreb: PMF, Kemijski odsjek HKD, 2018. str. 31-31 (predavanje, domaća recenzija)

4. Šafranko, Silvija; **Goman, Dominik**; Bolić, Filip; Sekulić, Marina; Stanković, Anamarija; Matijaković, Nives; Marković, Berislav
New methods for biomaterial preparation: Mechanochemical synthesis of calcium oxalate monohydrate // 1st International Students` GREEN Conference, Book of Abstracts / Habuda-Stanić, Mirna (ur.). Osijek: Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku ; Prehrambeno-tehnološki fakultet, 2018. str. 181-181 (poster, međunarodna recenzija)

5. Šafranko, Silvija; **Goman, Dominik**; Bolić, Filip; Sekulić, Marina; Stanković, Anamarija; Buljan Meić, Iva; Marković, Berislav; Kralj, Damir
Mehanokemijska sinteza kalcijeva oksalata // XII. SUSRET MLADIH KEMIJSKIH INŽENJERA / Vrsaljko, Domagoj ; Dejanović, Igor ; Žižek, Krunoslav (ur.). Zagreb: Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa ; Croatian Society of Chemical Engineers, 2018. str. 183-183 (poster, domaća recenzija)

Nagrade i priznanja

- Rektorova nagrada u akademskoj 2018./2019. godini
- Nagrada za najbolje usmeno priopćenje - 2nd Young Scientists Days Conference (2019.)
- Pročelnikova nagrada za najboljeg studenta 3. godine preddiplomskog sveučilišnog studija kemije za akademsku godinu 2017./2018.

Dodaci

Publikacije

1. Šafranko, Silvija; **Goman, Dominik**; Bolić, Filip; Sekulić, Marina; Stanković, Anamarija; Matijaković, Nives; Erceg, Ina; Marković, Berislav
Mehanokemijska sinteza kalcijeva oksalata // Kemija u industriji : časopis kemičara i tehnologa Hrvatske, 67 (2018), 13; 73-83 doi:10.15255/KUI.2018.021