Organsko-anorganski hibridi

Basara, Roberto

Undergraduate thesis / Završni 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:182:206710

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

PREDDIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ KEMIJE

Roberto Basara

ORGANSKO-ANORGANSKI HIBRIDI

ZAVRŠNI RAD

Mentor: Prof. dr. sc. Igor Đerđ

Neposredni voditelj: Jelena Bijelić

Osijek, 2020.



Ovaj je završni 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 pomoć neposredne voditeljice asistentice Jelene Bijelić.

SAŽETAK

Organsko-anorganski hibridi su spojevi dobiveni kombinacijom anorganskih i organskih komponenti. Kako se sastoje od anorganskih i organskih dijelova mogu imati svojstva karakteristična za anorganske i organske spojeve. Sol-gel metoda je najrasprostranjenija metoda dobivanja takvih hibrida, no u ovom završnom radu istražit će se mehanokemijska metoda dobivanja organsko-anorganskih hibrida pomoću planetarnog kugličnog mlina. Cilj je bio sintetizirati 2D hibridni perovskit MA_2CuBr_4 ($MA = CH_3NH_3^+$) koji je dopiran s Ni^{2+} u različitim masenim udjelima: a) 20% $MA_2Cu_{0.8}Ni_{0.2}Br4$, b) 30% $MA_2Cu_{0.7}Ni_{0.3}Br4$, c) 40% $MA_2Cu_{0.6}Ni_{0.4}Br4$ i d) 50% $MA_2Cu_{0.5}Ni_{0.5}Br4$. Za dobivanje hibrida korišteni su metil-amonijev bromid, niklov(II) bromid i bakrov(II) bromid. Sinteze su provedene na 900 rpm pri različitim vremenskim intervalima od 10, 20 i 30 minuta kako bi se istražili optimalni uvjeti za nastanak ciljanih spojeva. Dobiveni hibridi su analizirani pomoću infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FTIR) te termogravimetrijske analize (TGA).

Ključne riječi: organsko-anorganski hibridi, kombinacija, planetarni kuglični mlin, sol-gel metoda, mehanokemijska metoda.

ABSTRACT

Organic-inorganic hybrids are family of compounds made from the combination of inorganic and organic components. Since they are made from organic and inorganic parts, they possess properties from both sides. Sol-gel method is the most widespread method for synthesis of these hybrids, however, in this thesis a different method is used, called the mechanochemical method using a planetary ball mill. The goal was to synthesize 2D hybrid perovskite MA_2CuBr_4 ($MA = CH_3NH_3^+$) doped with Ni^{2+} in different mass fractions: a) 20% $MA_2Cu_{0.8}Ni_{0.2}Br4$, b) 30% $MA_2Cu_{0.7}Ni_{0.3}Br4$, c) 40% $MA_2Cu_{0.6}Ni_{0.4}Br4$ and d) 50% $MA_2Cu_{0.5}Ni_{0.5}Br4$. Methylammonium bromide, nickel (II) bromide and copper (II) bromide were used in this synthesis. All the combinations were tried out at 900 rpm in three different time intervals of 10, 20 and 30 minutes to investigate optimal conditions for the formation of targeted compounds. These compounds were analyzed with Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) and thermogravimetric analysis (TGA).

Keywords: organic-inorganic hybrids, combination, planetary ball mill, sol-gel method, mechanochemical method.

SADRŽAJ

1. UVOD 6

2. LITERATURNI PREGLED 7

2.1. ORGANSKO-ANORGANSKI HIBRIDI 7

2.1.1. Klasifikacija hibrida 7

2.1.2. Organske matrice 9

2.1.3. Svojstva hibridnih materijala 10

2.2 PEROVSKITI 10

2.3. HIBRIDNI PEROVSKITI 12

2.3.1. Cu^{2+} hibridi 13

2.3.2. Hibridni 2D perovskit MA_2CuBr_4 13

2.3.3. Dopiranje s Ni^{2+} 14

2.5. MEHANOKEMIJSKA SINTEZA 14

2.5.1. Planetarni kuglični mlin 16

3. EKSPERIMENTALNE METODE ISTRAŽIVANJA 19

3.1. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA (TGA) 19

3.1.1. Termogravimetrijska krivulja 20

3.2. INFRACRVENA SPEKTRSKOPIJA FOURIEROVOM TRANSFORMACIJOM (FTIR) 21

4. EKSPERIMENTALNI DIO 25

4.1. SINTEZA 25

4.3 ANALIZA REZULTATA 27

4.3.1. IR spektroskopija 27

4.3.2. TGA analiza 29

5. REZULTATI I RASPRAVA 31

5.1. INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA 31

5.2. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA 36

6. ZAKLJUČAK 41

7. POPIS LITERATURE 42

1. UVOD

Integracija organskih i anorganskih komponenti radi se u svrhu poboljšanja već postojećih svojstava nekog materijala ili kako bi se dobila posve nova svojstva u novonastalim organsko-anorganskim hibridima. Zanimljivo je da te kombinacije drugačijih materijala postoje čak i od drevnih Maja koji su izrađivali hibride pigmenata [1]. Postoji nekoliko klasifikacija ovih hibrida ovisno o njihovim interakcijama ili njihovim sastavima. Hibridni nanomaterijali mogu imati primjenu u gotovo svim granama znanosti pa tako u optici, elektronici, mehanici, solarnim ćelijama, senzorima, pročišćivanju te u biologiji i medicini. Zbog velikog broja mogućih kombinacija u ovom završnom radu koristio se drugačiji pristup sinteze već postojećeg hibrida MA_2CuBr_4, te se ispitao utjecaj dopiranja sa izovalentnim Ni^{2+}. Najviše istraživanja ovakvih hibrida provelo se na organoolovnim perovskitima zbog njihovih fotoelektričnih svojstava radi kojih se mogu koristiti kao komponente solarnih ćelija. Bitno svojstvo ovih organometalnih halidnih perovskitnih solarnih ćelija je relativno veliki unutarnji napon ($V_{OC} \approx 1$ V) [2]. Kako su novije sinteze bile sve uspješnije i poboljšavale svojstva ovih perovskita, krenula su se provoditi istraživanja o štetnosti olova koja su od prije poznata. U istraživanjima se dokazalo da čak i male koncentracije olova u krvi 0-15 mikrograma/dL kod novorođenčadi i djece mlađe dobi mogu izazvati kognitivne poremećaje. Nakon ovih istraživanja došlo je do pokušaja zamjene olova s nekim drugim elementima poput kositra i nekih drugih prijelaznih metala [3].

2. LITERATURNI PREGLED

2.1. ORGANSKO-ANORGANSKI HIBRIDI

Hibridni materijali se sastoje od dvije ili više različitih komponenti, a to su najčešće anorganske komponente (metalni ioni, metalni klasteri ili čestice, oksidi, soli, sulfidi, itd.) i organske komponente (organske grupe ili molekule, farmaceutske supstance, polimeri, itd.) koje se povezuju specifičnim interakcijama koje na kraju rezultiraju komplementarnim poboljšanjima ili nastankom posve novih funkcionalnih svojstava. Veliki broj različitih interakcija može sudjelovati u konstrukciji hibridnih materijala od spajanja molekula (kovalentne veze, π-kompleksacija, itd.) do slaganja na nanoskalama i samoslaganja (velika raznolikost međumolekulskih interakcija koje uključuju elektrostatske interakcije i vodikove veze) te mikrostrukturiranja (kooperativne interakcije). Iz ovoga se vidi da kombinacije različitih komponenti mogu proizvesti bezbroj jedinstvenih materijala. Organsko-anorganski hibridi mogu odlično imitirati prirodne strukture. Nedavno provedeno istraživanje demonstriralo je kako kombinacija već dviju dobro poznatih komponenti (aluminijev oksid kao anorganski dio i polimetil metakrilat kao organski dio) pojačava mehanizme prirodnog očvršćivanja materijala koji mogu postići čvrstoću od 200 megapaskala (MPa) i ~30 MPa·m1/2 [2]. Kombiniranjem koncepta nanotehnologije s današnjim znanjem sintetskih metodologija koje se baziraju na supramolekulskoj kemiji otvara se veliki prostor za napredak u proizvodnji nanouređaja i mašina.

2.1.1. Klasifikacija hibrida

Kako su kombinacije mnogobrojne tako dolazi do razlike u hibridima i njihovim slaganjima kao, npr. modifikacija anorganskih materijala s organskim molekulama i obrnuto te modifikacije organskih matrica pomoću anorganskih konstituenata. Stoga se klasificiraju na:

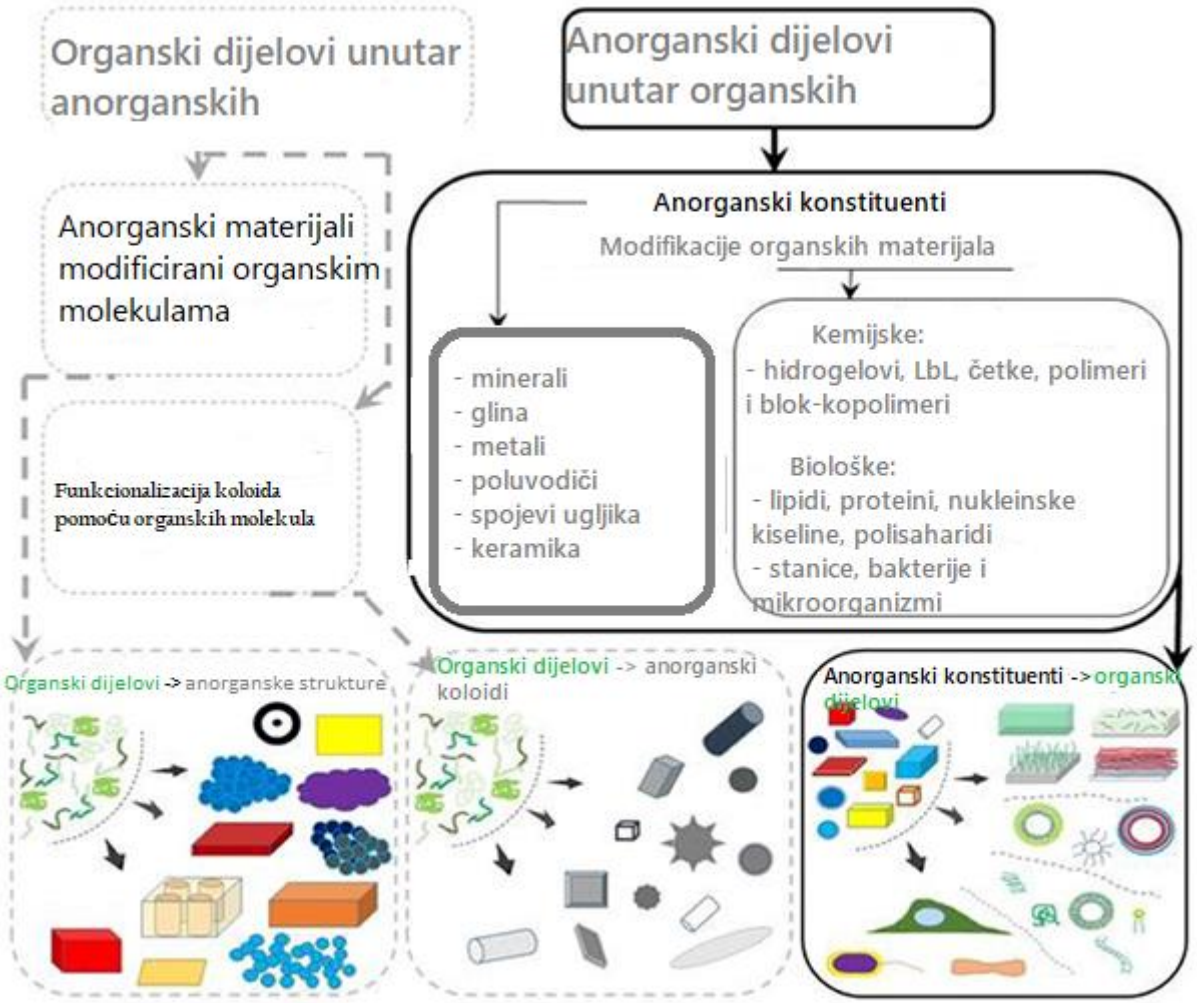
(1) Anorganski materijali modificirani organskim molekulama (eng. organic-in-inorganic):

(a) anorganske strukture modificirane organskim molekulama;

(b) koloidne čestice stabilizirane organskim molekulama.

(2) Organski materijali modificirani anorganskim komponentama (eng. inorganic-in-organic).

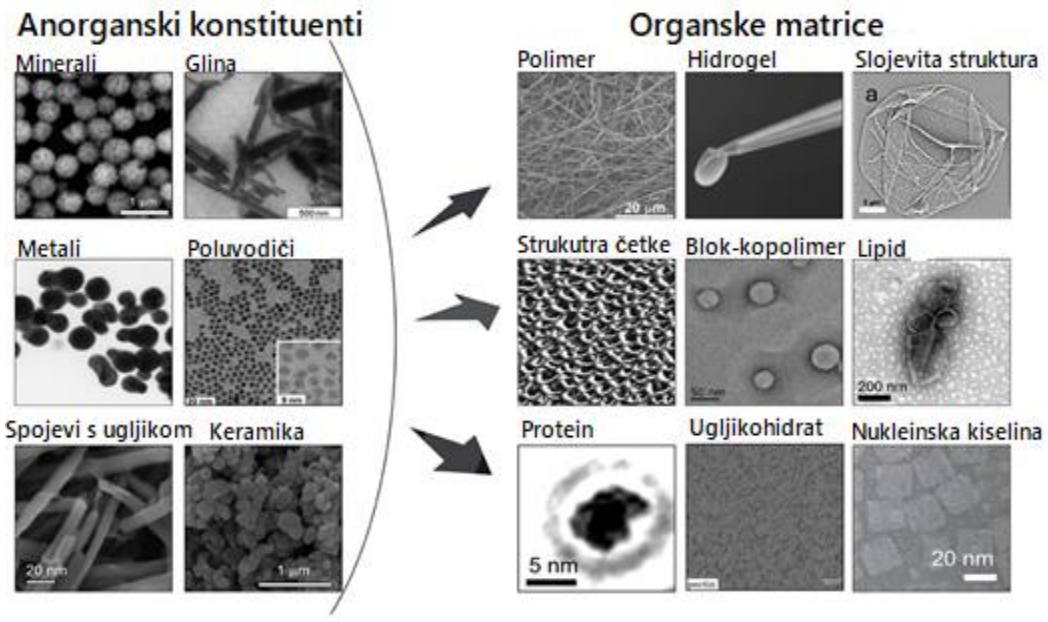
Razlike u klasifikaciji hibrida opisane su **slikom 1.**



Slika 1. Razlika klasifikacije (1) i (2) [1].

2.1.2. Organske matrice

Organski materijali, još nazvani organske matrice, igraju veliku ulogu u dizajnu hibridnih materijala, a mogu se dijeliti na organske i biološke materijale. Organske matrice su najčešće izgrađene od sintetičkih molekula, polimera i monomera koji se mogu slagati u forme hidrogelova, slojevitih struktura, modela četke i blok-kopolimera. Primjeri anorganskih konstituenata i organskih matrica dani su na **slici 2**.



Slika 2. Tipovi anorganskih konstituenata i organskih matrica [1].

2.1.3. Svojstva hibridnih materijala

Analizirajući svojstva organsko-anorganskih hibridnih materijala treba naglasiti da se sjedinjavanjem anorganskih konstituenata radi sa specifičnim ciljevima poput – dodavanja komplementarnih svojstava ili svojstava koja nedostaju, a često su to: mehanička snaga, vodljivost, optička/električna i termalna svojstva ili masa. **Slika 3** daje uvid u veliki broj mogućnosti dobivanja različitih svojstava koja mogu biti selektivno odabrana za granu znanosti u kojoj bi se upotrebljavali ti materijali.



Slika 3. Svojstva koja anorganski i organski materijali pridodaju hibridima [1].

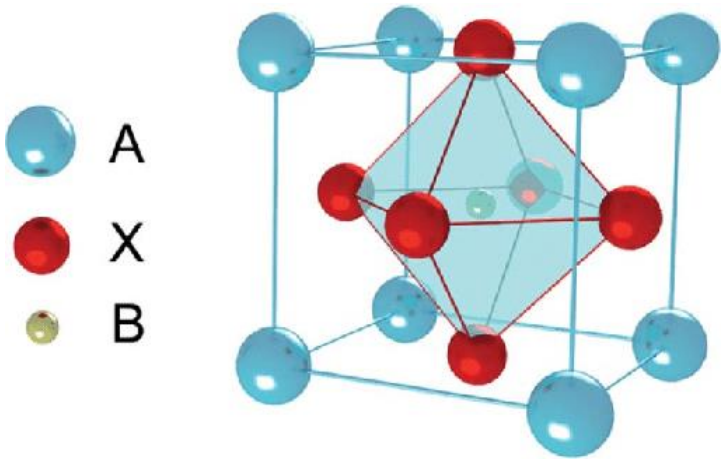
2.2 PEROVSKITI

Perovskiti su klasa spojeva koji imaju kristalnu strukturu sličnu $CaTiO_3$ ($^{XII}A^{2+VI}B^{4+}X^{2-}{}_3$) koja je poznata kao struktura perovskita. $CaTiO_3$ mineral prvi je otkrio Gustav Rose u planinama Urala no njegova struktura tada nije bila poznata. Taj novi mineral nazvan Perovskit u čast grofu Levu Aleksejeviču Perovskom [4]. Veliki broj različitih kationa može se ugraditi u ovu strukturu i upravo zbog toga su zanimljiva klasa spojeva. Perovskiti posjeduju faktor tolerancije koji je prvi

uveo Victor Moritz Goldschmidt. Faktor tolerancije je prvi uvjet nastanka strukture, a on je mjera pomoću koje se može predvidjeti može li se neka određena kombinacija iona složiti u strukturu perovskita. Ako faktor tolerancije iznosi $0.9 < t < 1.0$ onda je rešetka perovskita kubična, a ako je faktor tolerancije $0.75 < t < 0.87$ onda je rešetka perovskita rompska. Drugi uvjet nastanka stukture je elektronski uvjet koji nalaže da zbroj naboja svih iona mora biti jednak nuli. Svojstva perovskita određuju interakcije između kationa. Ona se mogu promijeniti ili poboljšati dopiranjem tako da se u njihovu strukturu ugrade elementi odgovarajućih veličina bez da dođe do promjene njihove kristalne strukture [5]. Struktura perovskita i različite mreže i materijali koje perovskiti grade prikazani su **slikama 4** i **5**. Faktor tolerancije može se izračunati pomoću formule prikazane **jednadžbom 1** [6]:

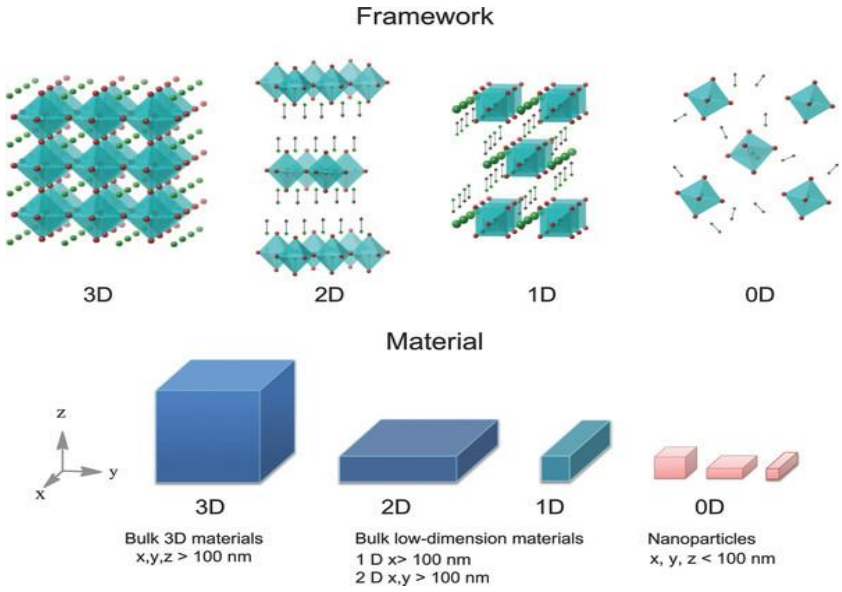
$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} \cdot (r_B + r_O)} \qquad (1)$$

gdje je r_A radijus kationa većeg ionskog promjera, r_O radijus kisikova iona i r_B radijus kationa manjeg ionskog promjera. Na A položaju se najčešće nalaze kationi alkalijskih i zemnoalkalijskih metala dok se na B položaju najčešće nalaze kationi prijelaznih metala ili polumetala. Anionski položaj najčešće zauzima kisik, ali to mogu biti i halogenidni ioni poput Cl^-, Br^- ili I^- [6].



Slika 4. Prikaz strukture perovskita [7].

Perovskiti također mogu posjedovati 0D, 1D, 2D i 3D molekularne strukture.



Slika 5. Prikaz različitih mreža i materijala perovskita [8].

2.3. HIBRIDNI PEROVSKITI

Hibridni perovskiti su perovskiti u kojima položaj A zauzima organski kation, dok položaj B zauzima nekakav metal. Kako se organski kationi sastoje od nekoliko elemenata, njihov točan radijus je nepoznat, stoga se ne može točno izračunati faktor tolerancije kao za anorganske perovskite. Uz faktor tolerancije uzima se novi pojam, oktaedarski faktor čiji je izračun prikazan **jednadžbom 2**:

$$\mu = \frac{r_M}{r_X} \qquad (2)$$

gdje je r_M radijus metalnog kationa, a r_X radijus halogenidnog aniona. Empirijski je pronađeno da optimalna stabilnost za 3D strukturu varira između $0.8 < t < 0.9$ i $0.442 < \mu < 0.895$. U tim područijima se nalazi većina 3D perovskita formule AMX_3. Ako se za pretpostavku uzme da je

ionski radijus metilamonijevog kationa (MA) R_{MA} = 180 pm, hipotetski perovskit $MACuCl_3$ imao bi t = 1.004 i μ = 0.403 što je izvan gore navedenog dosega pa bi došlo do preslagivanja perovskita u niže dimenzije, odnosno u 2D perovskit MA_2CuCl_4 [9].

2.3.1. Cu^{2+} hibridi

Prvi pokušaji zamjene Pb^{2+} bili su pokušaji sa Sn^{2+}. Sinteze su bile vrlo uspješne te se efikasnost hibrida povećala i do 6%, no kako Sn^{2+} lako oksidira u Sn^{4+} ovi pokušaji ubrzo su dovedeni svome kraju. Nove potrage za ekološki prihvatljivim i lako dostupnim materijalima okrenulo je pažnju prema prijelaznim metalima (Fe^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}…). Cu^{2+} posebno je interesantan kation (elektronska konfiguracija $3d^9$) zbog stabilnosti oksidacijskog stanja u aerobnim okolišima te zbog mogućnosti stvaranja spojeva s velikim koeficijentom apsorpcije. 2D Cu-perovskiti su još zanimljivi zbog svojih magnetskih svojstava [10].

2.3.2. Hibridni 2D perovskit MA_2CuBr_4

Kada se izračunaju faktor tolerancije (**jednadžba 1**) i oktaedarski faktor (**jednadžba 2**) za spoj MA_2CuBr_4 ($MA = CH_3NH_3^+$) koristeći podatke iz baze podataka za ionske radijuse [12], dobije se da je t = 0.988, a μ = 0.372. Na osnovi ovih podataka može se zaključiti da će doći do sličnog preslagivanja perovskita kao kod MA_2CuCl_4 u niže dimenzije, odnosno 2D perovskit. Fedoseeva i suradnici [13] prvi su koji su pripravili ovaj 2D perovskit i ispitali mu magnetska svojstva. Ono što je kod ovog perovskita zanimljivo je njegova struktura: distorzirani $CuBr_6$ oktaedri (Jahn-Tellerov učinak) i 2D uređenje. Istraživanja magnetskih svojstava hibridnog perovskita MA_2CuBr_4 ispitana su u magnetskom polju $H \leq 8$ kOe u temperaturnom intervalu T = 4 – 20 K. Pri niskim temperaturama MA_2CuBr_4 kristalizira kao monoklinska faza s vrlo malim kutevima distorzije, stoga se može zaključiti da je kristal ortorompski. Slojevi $CuBr_6$ oktaedara koji sadrže magnetski aktivan Cu^{2+} ion povezani su slabim van der Waals-ovim silama. Svaki sloj posjeduje

feromagnetsko orbitalno uređenje i antiferomagnetsko spinsko uređenje [13] Cortecchia i suradnici [9] su pokazali kako je Ma_2CuBr_4 nestabilan jer dolazi do redukcije bakrovih iona. Dopiranje ovog spoja s Cl^- ključno je za stabilizaciju ovog spoja [9]

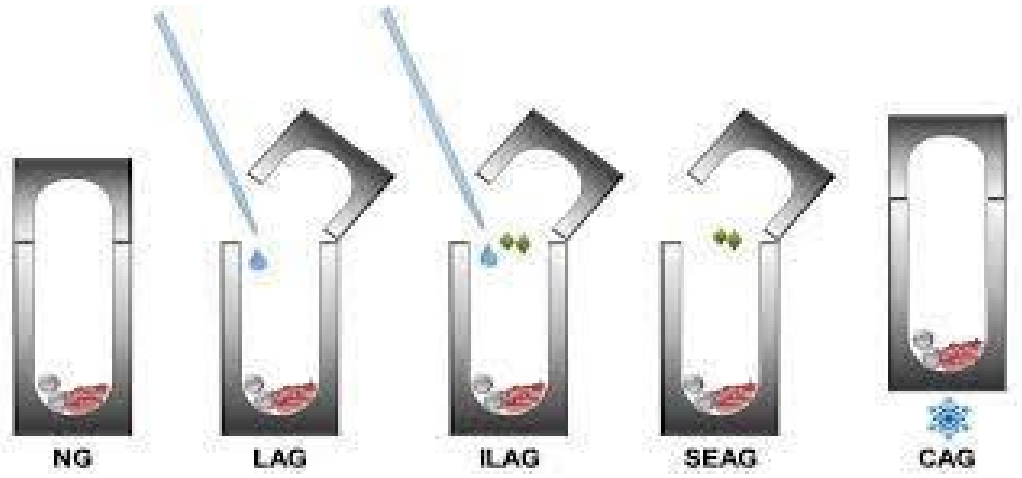
2.3.3. Dopiranje s Ni^{2+}

Nikal (Ni) također pripada elementima prijelaznih metala. On je jedan od tri elementa koji su feromagnetični pri sobnoj temperaturi (željezova trijada: Fe, Co i Ni). Zbog njegovih magnetskih svojstava u ovom eksperimentu koristi se za dopiranje hibrida kako bi se provjerile promjene u strukturi i magnetizmu nastalog spoja. Kako su ionski radijusi Cu^{2+} (0.73 Å pri koordinacijskom broju 6) i Ni^{+2} (0.69 Å pri istom koordinacijskom broju) slični te su uz to i izovalentni, Ni^{2+} kation čini se kao idealni kandidat za izmjenu strukture hibrida [12]. Kako je Ni dio željezove trijade njegovim dopiranjem se potencijalno mogu poboljšati magnetska svojstva ili proizvesti neki novi učinci zbog uvođenja nove ionske vrste u strukturu [11].

2.5. MEHANOKEMIJSKA SINTEZA

Mehanokemija je grana kemije čvrstog stanja koja se bavi raznim procesima nastajanja produkata u čvrstom stanju odnosno u obliku krutina uz primjenu mehaničke energije. Kako početne sirovine najčešće imaju različite reaktivnosti, a i strukture, nastaje problem pri njihovim međusobnim reakcijama i slaganju koji se rješava pomoću visoko intenzivnih uređaja za miješanje i mljevenje. Korištenjem uređaja kao što su rotacijski mlinovi koji proizvode mehaničku silu, početne sirovine u čvrstom stanju mogu reagirati i dati produkte [14]. Mehanokemijske sinteze još uvijek nisu krajnje definirane no iz dosadašnjih rezultata vidi se širok spektar primjene. Ova metoda također pronalazi primjenu u novim područjima kemije kao što je supramolekulska kemija, koja se bavi kemijom međumolekulskih veza te obuhvaća uloge molekulskih skupina i struktura dobivenih

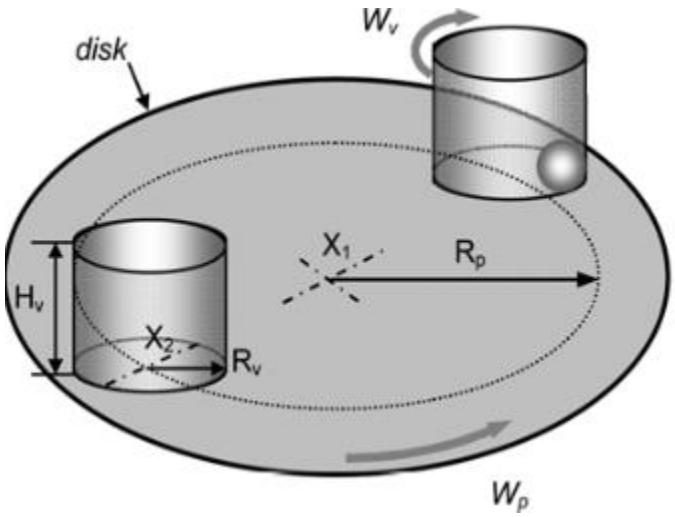
udruživanjima različitih kemijskih veza [15]. U mehanokemiji postoje tri glavna procesa, a to su: sonokemijske reakcije, jednomolekulske manipulacije i mljevenje koje je najrasprostranjenije i ujedno najčešće korišteno. Kako bi se reakcije odvijale, čvrsti reaktanti se ručno ili strojno usitnjavaju i miješaju iz razloga povećanja dodirne površine i osiguranja dovoljnih količina energije potrebnih za gibanje molekula. Postoje različite metode mehanokemijskog mljevenja (**slika 6**) kao što su: suho mljevenje (eng. *Neat grinding*, NG), tekućinom potpomognuto mljevenje (eng. *Liquid-assisted grinding*, LAG), mljevenje potpomognuto ionima i tekućinom (eng. *Ion-liquid-assisted grinding*, ILAG), mljevenje u prisutnosti klica određenih polimorfa (eng. *Seed assisting grinding*, SEAG) i mljevenje taljevina (eng. *Grinding annealing*, GA). Suho mljevenje (NG) je najjednostavnija od ovih metoda i provodi se bez otapala, odnosno u suhim uvjetima, a mljevenje se može izvesti ručno ili strojno. Jedna od najučinkovitijih metoda je LAG metoda koja stvara precizne uvjete prezasićenosti tvari te na taj način izbjegava učinke relativnih topljivosti, a to proizlazi iz katalitičke količine otapala koja ima dvostruka svojstva. Prvo se stvara sloj otapala na površinama čestica u reakcijskoj smjesi što omogućava prianjanje čestica molekula i difuziju molekula reaktanata. Otapalo također ima i katalitičku ulogu koja ne samo da ovisi o vrsti otapala nego i o svojstvima samog otapala.



Slika 6. Shematski prikaz metoda mehanokemije [16].

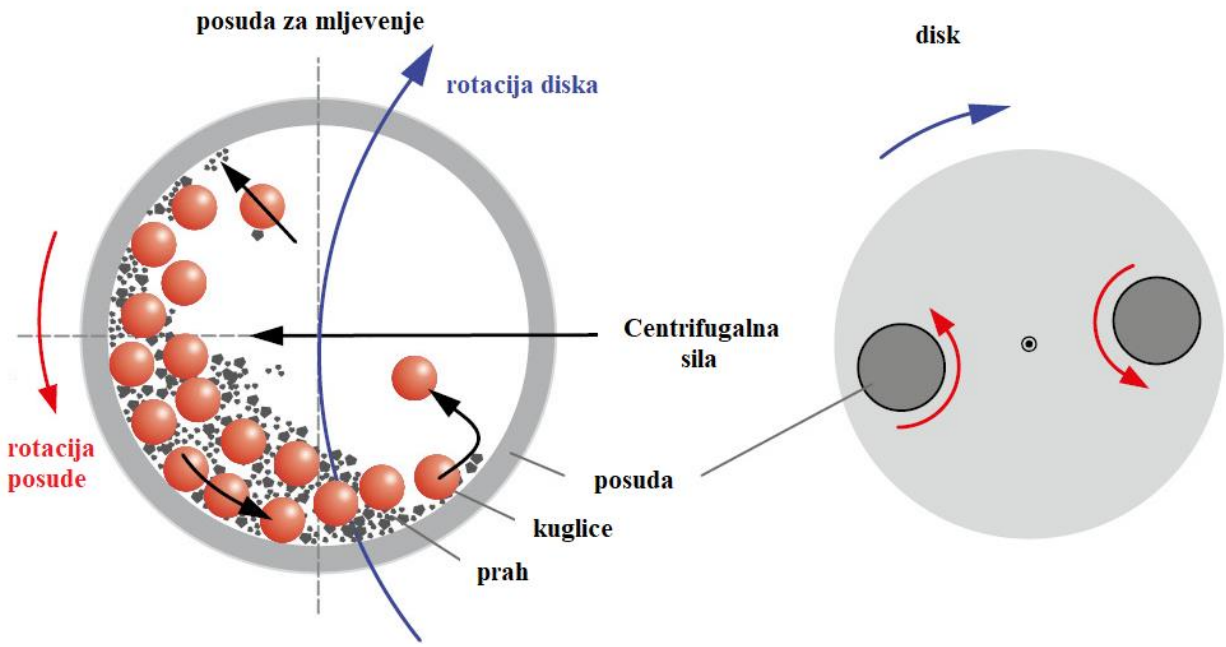
2.5.1. Planetarni kuglični mlin

Planetarni kuglični mlin je jedan od primjera visokoenergijskih mlinova zajedno s vibracijskim mlinom i mlinom za trešenje odnosno miješanje. Pripada visokoenergijskom mljevenju jer koristi energijski intenzivnu tehnologiju koja se koristi još i kod mehaničke proizvodnje legura i mehaničke aktivacije. Razlikuje se od niskoenergijskih konvencionalnih kugličnih mlinova pa je tako i dobio izraz "visokoenergijski". Sastoji se od dvije posude za mljevenje koje se okreću oko svoje osi rotacijskom brzinom W_v (kutna brzina okretanja posude) [17]. Posude se nalaze na disku koji se okreće oko svoje osi revolucijskom brzinom W_p (kutna brzina okretanja diska) kako bi se pojačao učinak kuglica koje se stavljaju u posude za mljevenje. Shema koja prikazuje kako planetarni kuglični mlin izgleda u unutrašnjosti nalazi se na **slici 7**.



Slika 7. Shema unutarnjeg izgleda planetarnog kugličnog mlina [17].

Tehnika je analogna planetarnom gibanju te je tako mlin i dobio svoje ime. Zbog načina gibanja sustava uz gravitacijsku silu postoje dodatne sile kao što su: centrifugalna sila i Coriolisova sila (**slika 8**). Zbroj tih sila povećava kinetičku energiju cijelog sustava za vrijednosti koje su i do 100 puta veće od vrijednosti unutar samog gravitacijskog polja.



Slika 8. Prikaz sila unutar posude za mljevenje [18].

Centrifugalna se sila javlja zbog rotacije posude, ali i rotacije diska. Coriolisova sila pokreće kuglice u smjeru rotacije posude, a suprotno od smjera rotacije diska. Ovisno o postavljenim parametrima mljevenja, u ovakvom se sustavu može razviti energija jednaka energiji aktivacije prilikom sinteze različite vrste spojeva iz početnih reaktanata. Zbog toga je potrebno optimalno podesiti parametre sinteze.

Postoji različit broj varijabli koje utječu na procese mljevenja, a to su:

- Kuglice: gustoća, masa, promjer i broj.
- Posuda za mljevenje: promjer, visina i masa uzorka.
- Mlin: udaljenost između rotacijskih osi.
- Operacije: rotacijska kutna brzina i revolucijska kutna brzina.

Procesne varijable dijele se na one koje se odnose na mlin kao uređaj, te one koje se odnose na samo mljevenje, te su navedene u **tablici 1**.

Tablica 1. Podjela procesnih varijabli.

One koje se odnose na mlin kao uređaj	**One koje se odnose na operaciju mljevenja**
Posuda za mljevenje: promjer D_v i visina H_v	Broj kuglica
Vrsta mlina: W_v/W_p (kinetički faktor) i R_p/R_v (geometrijski faktor – omjer udaljenosti između X_1 i X_2 s polumjerom posude R_v)	Promjer kuglica
	Frekvencija mljevenja (ili intenzitet – f)
	Gustoća kuglica (ρ)
	Vrijeme mljevenja
	Brzina mljevenja W_p
	Omjer punjenja (n_v) – filling ratio

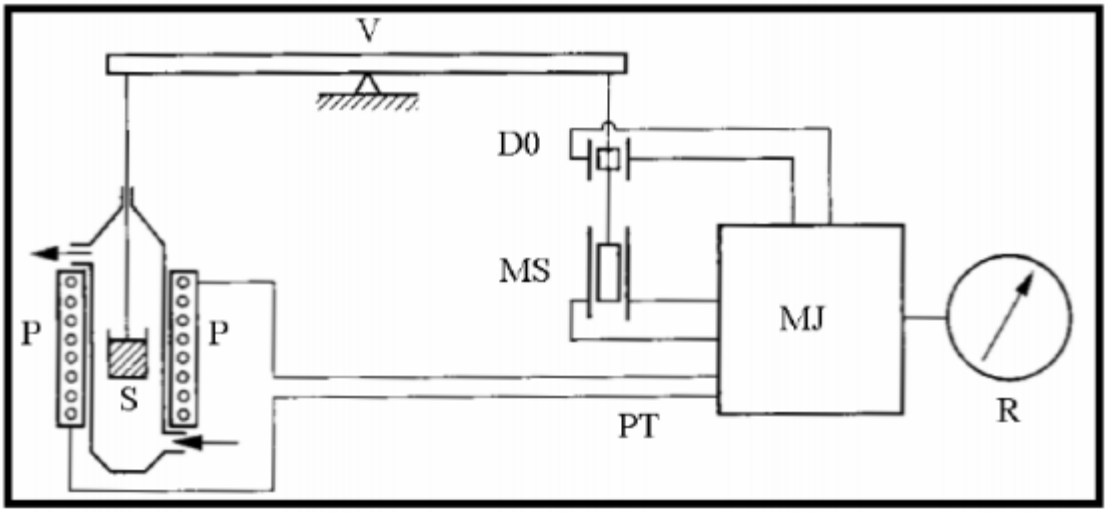
Druge varijable koje mogu utjecati na mljevenje su: atmosfera pri kojoj se mljevenje odvija, dodatak agensa za kontrolu procesa mljevenja i temperatura.

Iz ovih brojnih varijabli može se zaključiti da bi konstruiranje matematičkog modela bilo itekako problematično, a cilj takvog modela je stvaranja poveznice između frekvencije sudara kuglica sa stijenkama posude i drugim kuglicama unutar posude te energije kuglica s parametrima mljevenja.

3. EKSPERIMENTALNE METODE ISTRAŽIVANJA

3.1. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA (TGA)

Termogravimetrijska analiza je jedna od najkorištenijih metoda termičke analize, a temelji se na kontinuiranom praćenju promjene mase uzorka, najčešće pri povišenju temperature u nekom vremenskom intervalu. Promjena mase omogućava analizu uzorka. Tijekom analize uzorka najvažnije je odrediti pojedine stupnjeve kod kojih dolazi do promjena mase te odrediti temperaturu pri kojoj se događa navedena promjena mase. Kada se odredi promjena mase ona se najčešće izražava kao postotni udio početne mase uzorka. Kako bi se te promjene mogle pratiti uređaj posjeduje elektronsku mikrovagu i peć koje su međusobno povezane s računalom. Također se pri provođenju analize propušta plin kao što su N_2 i O_2. Tijekom kontroliranog zagrijavanja ili hlađenja uzorka, masa se kontinuirano prati i nastaje termogravimetrijska krivulja. Uzorak se mora nalaziti u kontroliranoj atmosferi te kako ne bi došlo do vanjskih utjecaja atmosfere propušta se inertni plin kao što je N_2 ili općenito O_2. Uz ovu metodu također je moguće koristiti i diferencijalno pretražnu kalorimetriju (eng. *Differential scanning calorimetry* – DSC) koja mjeri količine apsorbirane ili oslobođene topline tijekom zagrijavanja i/ili hlađenja uzorka pri konstantnoj temperaturi [19]. Sam uređaj za TGA se sastoji od nosača uzorka koji je spojen s termovagom i pećnice koja mu osigurava kontrolirano zagrijavanje uzorka u inertnoj atmosferi (argon ili dušik) ili reaktivnoj atmosferi (kisik ili zrak) [20]. Najbitniji dio ove tehnike je upravo termovaga koja je prikazana na **Slici 9**.

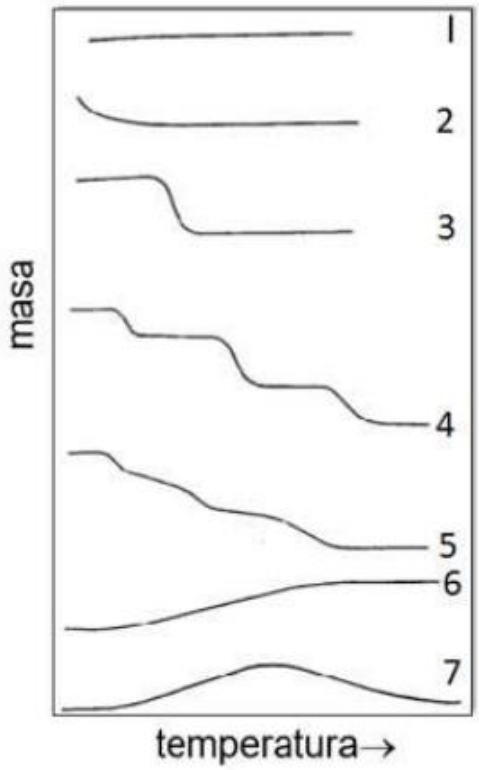


Slika 9. Shematski prikaz TG uređaja (V – vaga, S – uzorak, P – pećnica, PT – programiranje temperature, D0 – detektor nulte točke, MS – magnetski svitak za kompenzaciju mase, MJ – modularna jedinica, R – registracijski uređaj) [20].

3.1.1. Termogravimetrijska krivulja

Ovisnost promjena varijabli kao što su masa uzorka o temperaturi i/ili vremenu opisuje se termogravimetrijskom (TGA) krivuljom. Kako se različiti uzorci raspadaju na različite načine, može postojati jednostupanjska ili višestupanjska TGA krivulja (**Slika 10**) [21]. Analizom TGA krivulje određuju se temperature pri kojima se događaju promjene masa, odnosno maseni udio komponente koji se eliminirao iz analizirajućeg uzorka. Iz dobivene TGA krivulje može se zaključiti do kakve promjene u masi dolazi. Gubitci mase pri temperaturama od 100 ^{o}C najčešće su povezani s gubitkom vode kod vlažnih uzoraka. Pri višim temperaturama postoje mogućnosti stvaranja metalnih oksida, no sve promjene mase ovise o kemijskom sastavu uzorka. Kako bi se dobila TGA krivulja koja se može analizirati, potrebno je prilikom postavljanja eksperimenta postaviti parametre kao što su maksimalna temperatura zagrijavanja, brzina zagrijavanja (za koliko se temperatura uzorka povećava u nekom određenom vremenu). Također, mora se pažljivo odabrati tip posudice u kojoj će se uzorak analizirati. Kako bi se parametri dobro postavili za

početak eksperimenta treba poznavati neke karakteristike uzorka kao što su masa uzorka i priroda uzorka. Za svaku promjenu mase koja se događa mora se definirati početna i završna temperatura.



Slika 10. Prikaz termogravimetrijskih krivulja različitih oblika [21].

3.2. INFRACRVENA SPEKTRSKOPIJA FOURIEROVOM TRANSFORMACIJOM (FTIR)

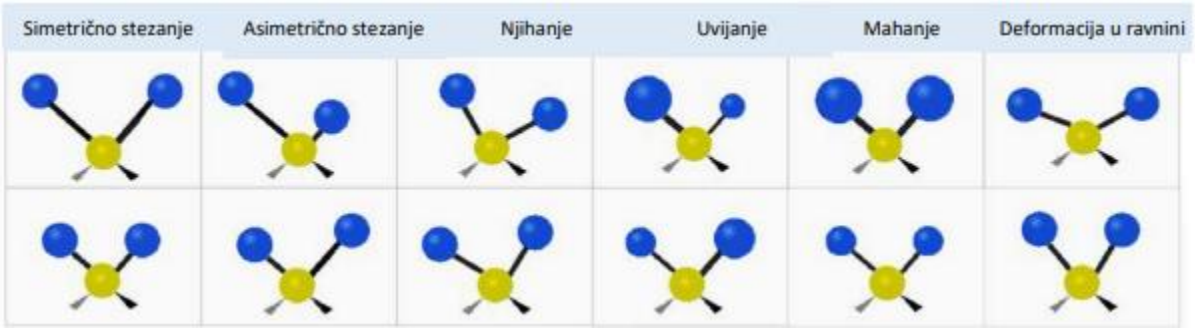
Spektroskopija je grana znanosti koja se bavi proučavanjem spektara i njihovim nastajanjem, upotrebom spektrometara, spektrografa, spektroskopa i spektrofotometara. Spektri se dobivaju koristeći se infracrvenim zrakama koje ili prolaze kroz uzorak ili ih uzorak apsorbira i time daje krivulje na spektru. Dobiveni spektri predstavljaju molekularnu apsorpciju i transmisiju, stvarajući određeni molekularni spektar. Kao kod otiska prsta svaka molekula ima različiti infracrveni spektar što zapravo čini ovu metodu korisnu za razotkrivanje kemijskog sastava i strukture nekog

uzorka. U atomima i molekulama postoje različiti energijski nivoi, a energija apsorbiranog, emitiranog ili raspršenog zračenja odgovara razlici tih nivoa. Skup tih energijskih nivoa je svojstvo atoma ili molekule kemijske tvari te se detekcijom i tumačenjem spektara mogu odrediti podatci o kemijskom sastavu i strukturi tvari. IR- metoda se bazira na elektromagnetskom zračenju u rasponu valnih duljina od 0.7 do 500 nm (infracrveno zračenje) koje se nalazi između mikrovalnog zračenja i vidljive svjetlosti [22]. IR spektar se dijeli na 3 područja prikazana **tablicom 2**.

Tablica 2. Podjela IR područja po kratici i valnim duljima.

Oznaka	Kratica	Valna duljina
Blisko IR područje	NIR	0.78 - 3μm
Srednje IR područje	MIR	3 – 50 μm
Daleko IR područje	FIR	50 – 500 μm

Da bi u molekulama došlo do aktivnosti tijekom apsorpcije IR zračenja, molekule moraju posjedovati promjenjivi dipolni moment. Kako neki atomi ne posjeduju dipolne promjene, poput metalnih atoma, oni ostaju neaktivni tijekom apsorpcije IR zračenja. Molekulske vibracije dijele se na vibracije istezanja i vibracije deformacije. Vibracije deformacije jedino vrijede za slučaj kada su prisutna najmanje tri atoma kod kojih dolazi do promjene kuta između dvije veze koje vibriraju [22]. Dijele se na: mahanje (eng. *Wagging*), uvijanje (eng. *Twisting*), njihanje (eng. *Rocking*) i deferomacije u ravnini (eng. *Scissoring*). Shema vrsta molekulskih vibracija može se vidjeti na **slici 11**.



Slika 11. Vrste molekulskih vibracija [23].

Vibracije istezanja odvijaju se na području dužine međunuklearne osi i može biti samo simetrično i antisimetrično. Antisimetrično istezanje predstavlja udaljavanje jedne jezgre i približavanje druge jezgre centru mase. Simetrično istezanje predstavlja istovremeno udaljavanje, odnosno približavanje dviju jezgri od centra mase [24]. Molekule mogu apsorbirati foton iz IR svijetla i povećati svoju vibracijsku energiju jedne od mogućih molekulskih vibracija (**Slika 11**.). Međutim, ne mogu svi vibracijski načini povećati svoju energiju apsorbiranjem IR fotona. Da bi molekule mogle postati IR aktivne, njihov dipolni moment se mora promijeniti tokom vibracije. Za primjer može se uzeti zrak koji se sastoji najviše od dušika, kisika i argona. Plin argon se sastoji od individualnih atoma koji ne mogu imati molekulske vibracije. Dušik i kisik su diatomne molekule s jednom mogućnosti vibracija no dipolni moment im ostaje nula tokom istezanja i kompresije stoga nemaju mogućnost apsorpcije u IR spektru. Dok H_2O ima 3 različite vrste molekulskih vibracija u kojima su sve tri aktivne u IR spektru, a CO_2 koji je linearna molekula posjeduje 4 vrste molekulskih vibracija. Iako CO_2 nema trajni dipolni moment, njegov dipolni moment se mijenja u 3 od 4 vibracijska načina što mu omogućava aktivnost u IR spektru [25].

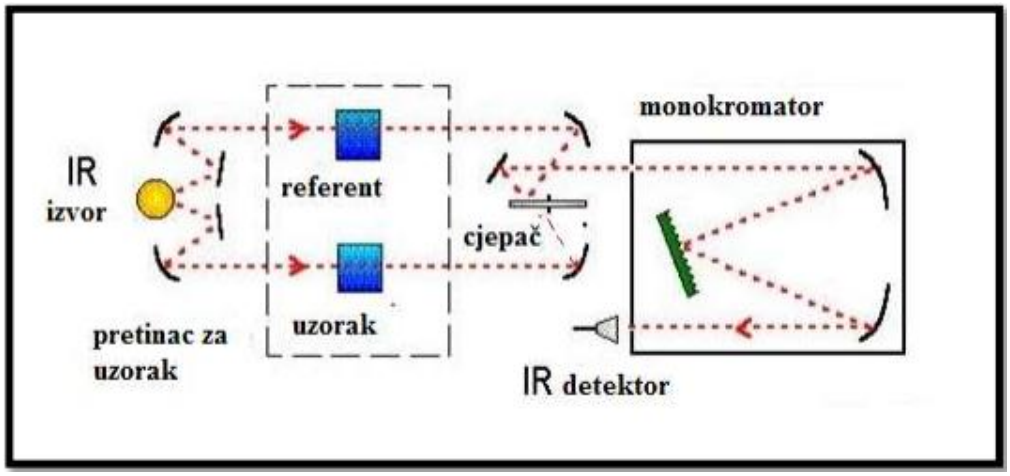
Postoje dvije vrste IR spektrofotometara:

1. Disperzivni (IR spektrofotometri)
2. FT-IR spektrofotometri (eng. *Fourier transform infrared*)

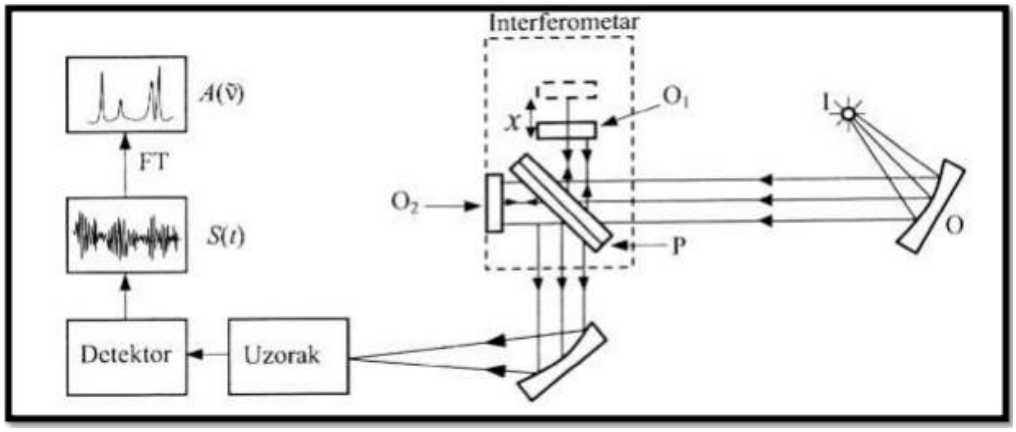
Razlika između tih spektrofotometara je ta da disperzivni spektrofotometri imaju monokromatski izvor infracrvenog zračenja te mjere apsorpcije tog izvora u vremenu i daju jedan spektar. FT-IR spektrofotometri (infracrveni spektrofotometar koji koristi Fourierove transformacije) istovremeno mjere apsorpcije polikromatskog izvora, unutar širokog spektra valnih duljina. Signale zatim interferometrom pomoću Fourierovih transformacija prevodi u IR spektar. Kako su FT-IR spektrofotometri noviji, oni posjeduju velike prednosti kao što su [26]:

- brže snimanje i veća osjetljivost
- mogućnost višestrukog snimanja i zbrajanja interferograma
- veći spektralni opseg i mogućnosti naknadnih izmjena

Na **slici 12** nalazi se shematski prikaz disperzivnog IR spektrofotometra, a na **slici 13** shematski prikaz FT-IR spektrofotometra.



Slika 12. Shematski prikaz disperzivnog IR spektrofotometra [27].



Slika 13. Shematski prikaz FT-IR spektrofotometra [27].

4. EKSPERIMENTALNI DIO

4.1. SINTEZA

Reaktanti potrebni za sinteze bili su: metil-amonijev bromid, niklov(II) bromid i bakrov(II) bromid čije su mase varirale ovisno od ciljanog masenog udjela u krajnjem produktu. Tako su mase niklova (II) bromida i bakrova (II) bromida bile različite dok je masa organskog dijela ostala nepromijenjena. Prije početka sinteza izvagane su mase svih reaktanata (**Tablica 3**).

Tablica 3. Mase potrebne za sintezu pojedinih hibrida.

Smjesa	W	m(MA)/g	m($NiBr_2$)/g	m($CuBr_2$)/g
$\mathbf{MA_2Cu_{0.8}Ni_{0.2}Br_4}$	20%	0.224	0.0437	0.179
$\mathbf{MA_2Cu_{0.7}Ni_{0.3}Br_4}$	30%	0.224	0.0656	0.156
$\mathbf{MA_2Cu_{0.6}Ni_{0.4}Br_4}$	40%	0.224	0.0874	0.134
$\mathbf{MA_2Cu_{0.5}Ni_{0.5}Br_4}$	50%	0.224	0.1093	0.112

Sinteze su se provodile u planetarnom kugličnom mlinu Fritsch Pulverisette 7 Premium Line (**Slika 14**). Izvagani reaktanti postavljeni su u reakcijske posude od 20 mL (**Slika 15)** u koje su dodane kuglice od nehrđajućeg čelika, promjera 5 mm. Nakon što su posude postavljene i osigurane, u mlinu se postavljaju parametri pri kojima će se odvijati sinteza. Sve sinteze odrađene su pri istoj brzini okretaja (900 okr/mim), no u različitim vremenskim intervalima (10 min, 20 min i 30 min). Tako je dobiveno 12 produkata (**tablica 4**) koji su ostavljeni da se osuše, a zatim su priređeni za daljnje analize. Sinteza nedopiranog MA_2CuBr_4 koji je korišten za usporedbu s ostalim uzorcima odvijala se pri 10 min i 900 okr/min.



Slika 14. Mlin Fritsch Pulverisette 7 Premium Line.



Slika 15. Reakcijska posudica 20 mL.

Tablica 4. Popis sintetiziranih spojeva pri različitim vremenima sinteza.

Smjesa	t/min
$\mathbf{MA_2Cu_{0.8}Ni_{0.2}Br_4}$	10, 20, 30
$\mathbf{MA_2Cu_{0.7}Ni_{0.3}Br_4}$	10, 20, 30
$\mathbf{MA_2Cu_{0.6}Ni_{0.4}Br_4}$	10, 20, 30
$\mathbf{MA_2Cu_{0.5}Ni_{0.5}Br_4}$	10, 20, 30

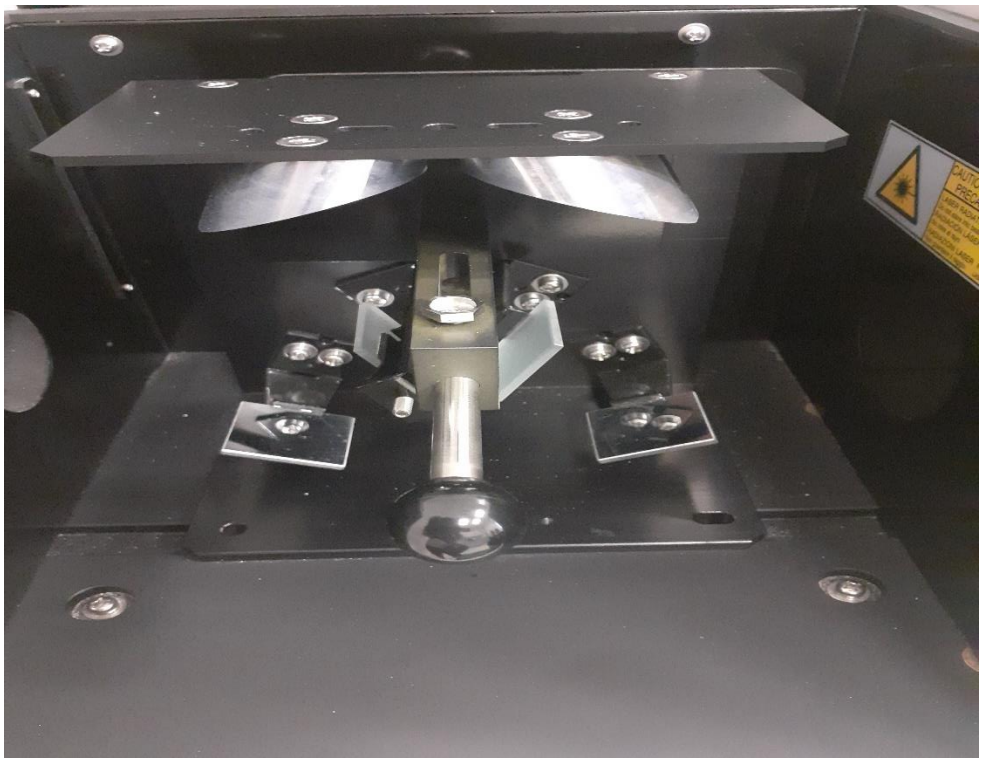
4.3 ANALIZA REZULTATA

4.3.1. IR spektroskopija

Nakon što su se završni uzorci osušili provedene su analize. Prva analiza hibrida provela se pomoću Shimadzu FTIR 8400S uređaja (**Slika 16**) u valnom području između 400 i 4000 cm^{-1} DRIFT (eng. Diffuse reflectance infrared Fourier transform) tehnikom. Prije nego što je uzorak postavljen u nosač (**Slika 17**) snimljena je pozadina pomoću fino usitnjenog kalijevog bromida (KBr) jer je on transparentan na valnim duljinama između 400 i 4000 cm^{-1} te transmitira IR zračenje u tom području. Nakon što je pozadina snimljena uzeta je mala količina uzorka (3 mg uzorka na 100 mg KBr-a) koja je izmiješana s praškastim KBr-om u ahatnom tarioniku čime je smjesa dobro homogenizirana. Obrada dobivenih podataka izvedena je pomoću računalnog programa IR Solution 1.30.



Slika 16. Shimadzu FT-IR 8400S uređaj.



Slika 17. Nosač za uzorak unutar FT-IR uređaja.

4.3.2. TGA analiza

Druga vrsta analize produkata je termogravimetrijska analiza. Rezultati su prikupljeni na TGA-DSC Mettler Toledo System 1 uređaju (**Slika 18**) i obrađeni pomoću računalnog programa STARe Software 10.0. Prije samog početka analize izvagane su prazne 70 µL posudice od glinice (Al_2O_3). Nakon toga su posudice napunjene uzorcima i ponovno izvagane kako bi se razlika masa mogla unijeti u računalni program. Potom su posudice postavljene na određene položaje na postolju uređaja (**Slika 19**) te su uneseni parametri analize, navedeni u **tablici 5**.

Tablica 5. Parametri TGA analize.

Plin(atmosfera)	Protok plina	Porast temperature u vremenu	Temperaturno područje (°C)
O_2	200 mL/min	5 °C / min	30 – 650



Slika 18. TGA-DSC Mettler Toledo System 1 uređaj.

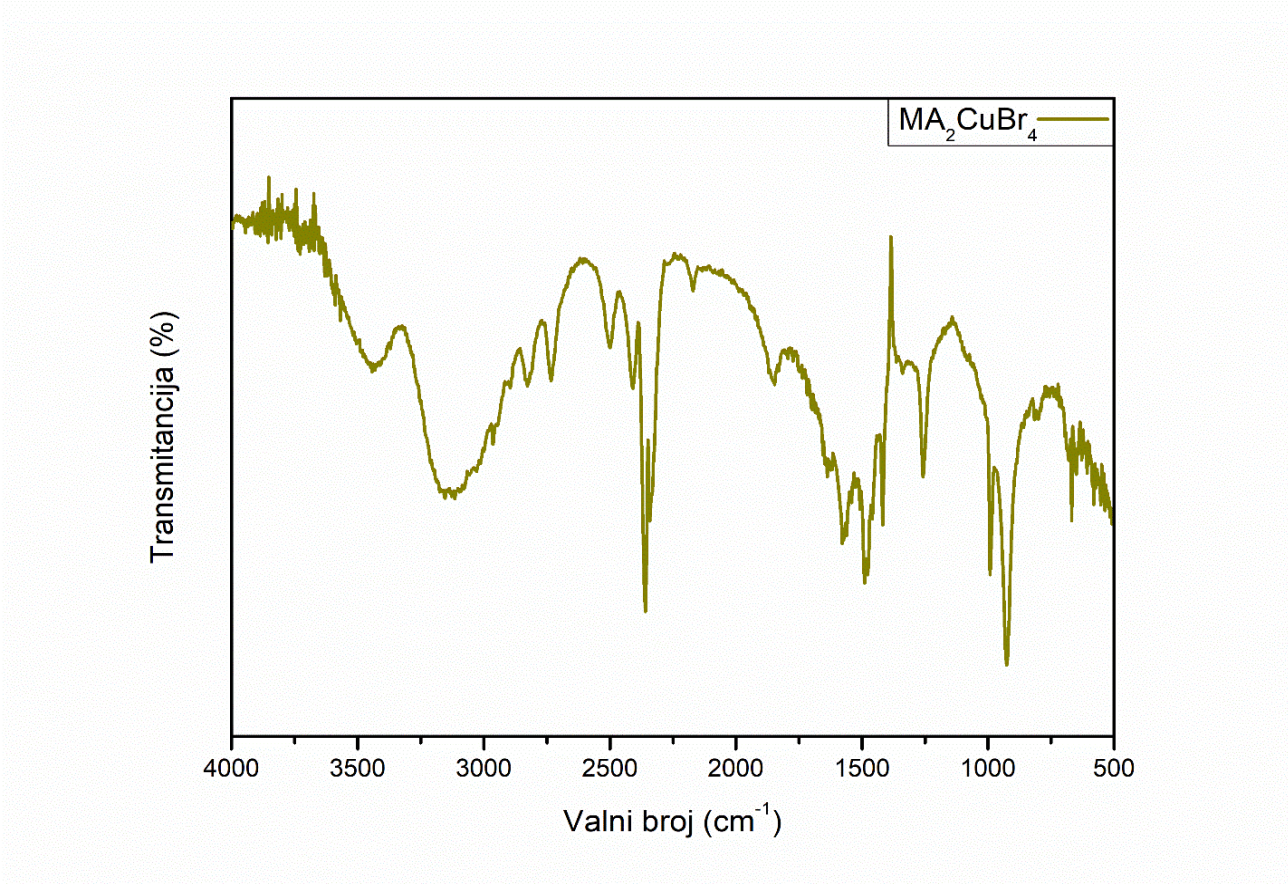


Slika 19. Postolje TGA-DSC uređaja.

5. REZULTATI I RASPRAVA

5.1. INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA

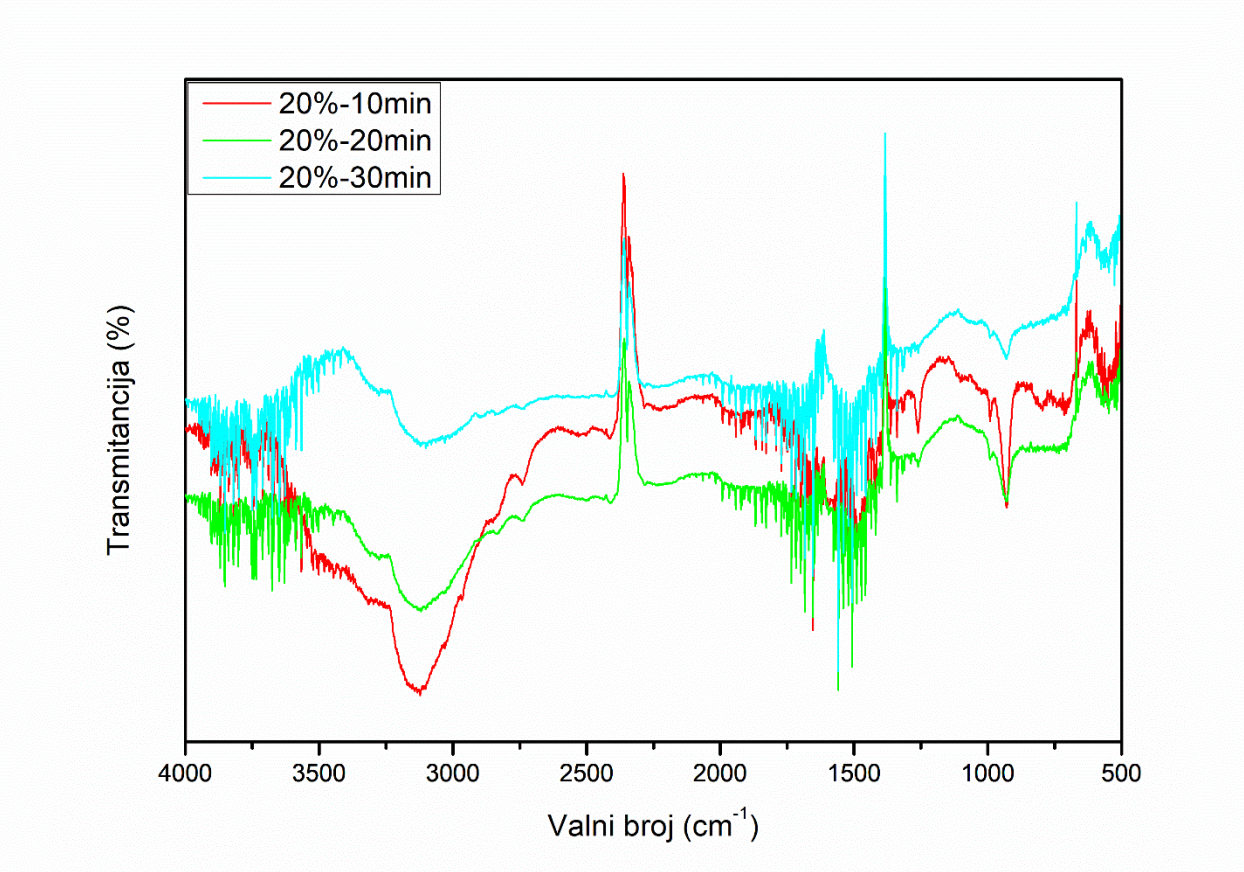
Svi IR spektri snimljeni su na Shimadzu FTIR 8400S uređaju (**slika 16.**) DRIFT tehnikom. IR spektri prikazani su **slikama 20** – **24**.



Slika 20. IR spektar nedopiranog MA_2CuBr_4.

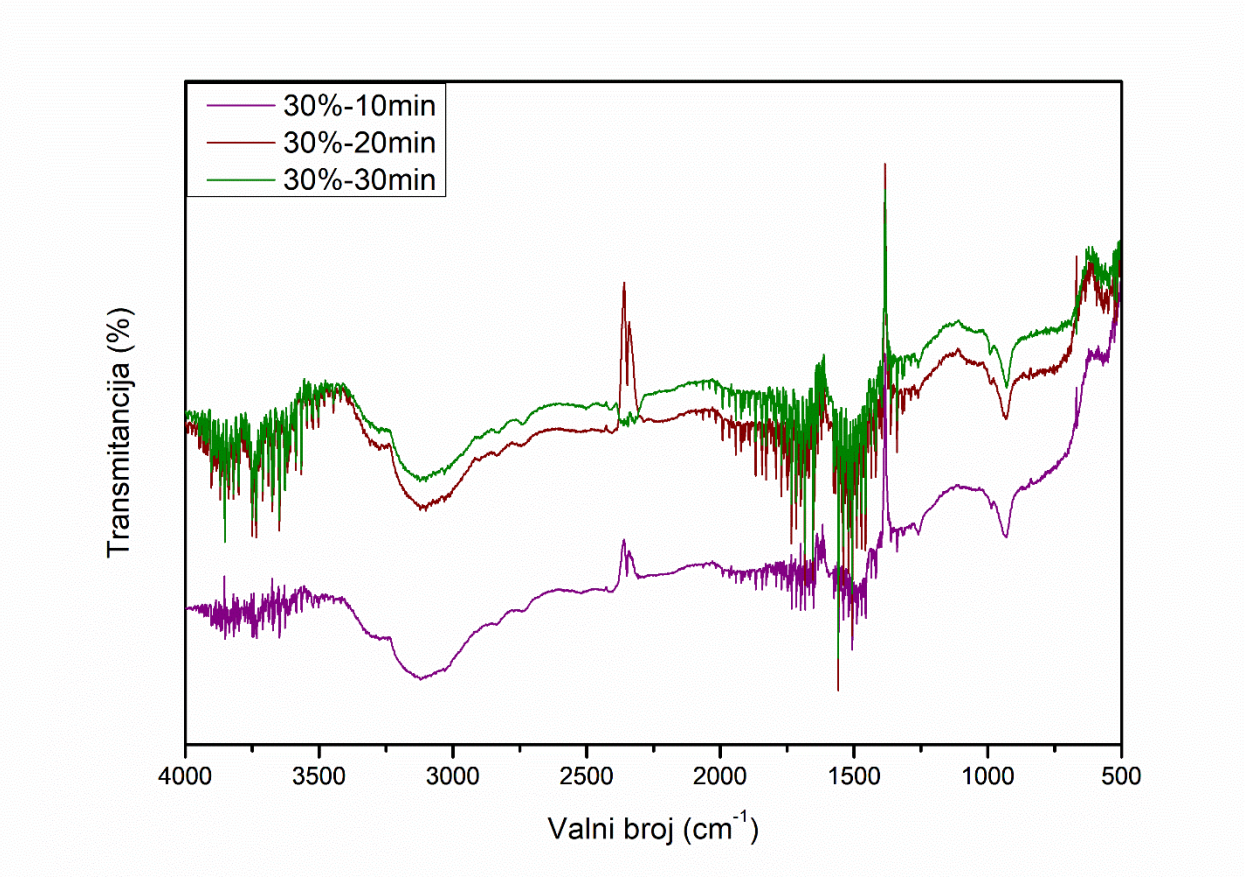
Na IR spektru (**Slika 20**) vidljive su vibracije antisimetričnog istezanja N – H pri 3443 cm^{-1} te pri 3183 cm^{-1} vibracije simetričnog istezanja N – H zbog amino skupine u metilamonijevom kationu. Razlika između antisimetrično i simetričnog istezanja u ovom slučaju iznosi 260 cm^{-1} što upućuje na monodentatni način vezanja metilamonijevog kationa na bromidni anion. Također, pri 2356 cm^{-1} postoji oštri minimum koji može odgovarati vibracijskoj vrpci C – N veze no također može

upućivati na vibracijsku vrpcu CO_2. Pri 2829 cm^{-1} nalazi se vibracijska vrpca koja odgovara sp^3 hibridiziranom ugljiku u C – H vezi, a pri 1478 cm^{-1} postoji minimum za koji odgovara C - H savijanju. Pri 1256 cm^{-1} vidljivo je istezanje C – N veze, dok se pri nešto nižim valnim duljinama opet javljaju minimumi koji odgovaraju N – H vezama pri 927 cm^{-1}. Minimumi pri najmanjim valnim brojevima na spektru pripadaju Cu-N vezama te Cu-Br vezama.



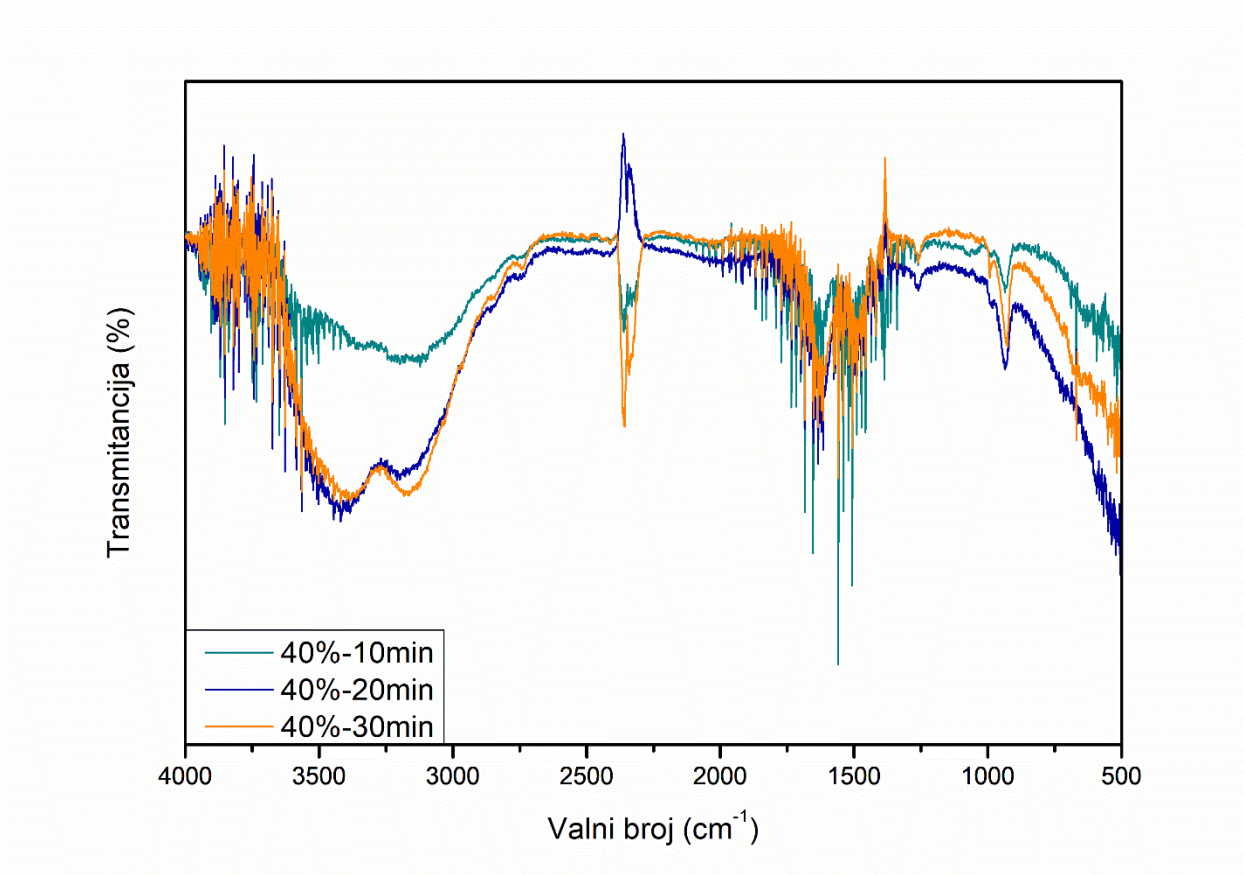
Slika 21. IR spektri 20% dopiranog spoja s niklom ($MA_2Cu_{0.8}Ni_{0.2}Br4$) pri različitim vremenima sinteze.

Na IR spektru (**Slika 21**) vidljivi su slični minimumi kao i kod nedopiranog MA_2CuBr_4 uz nekoliko promjena. Pri valnim duljinama od 3127 do 3108 cm^{-1} javljaju se minimumi koji odgovaraju simetričnim istezanjima N – H veza, a pri dnu spektra nešto više minimuma što može upućivati na to da su uz prijašnje Cu – N veze i Cu – Br veze nastale i Ni – N veze te Ni – Br veze.



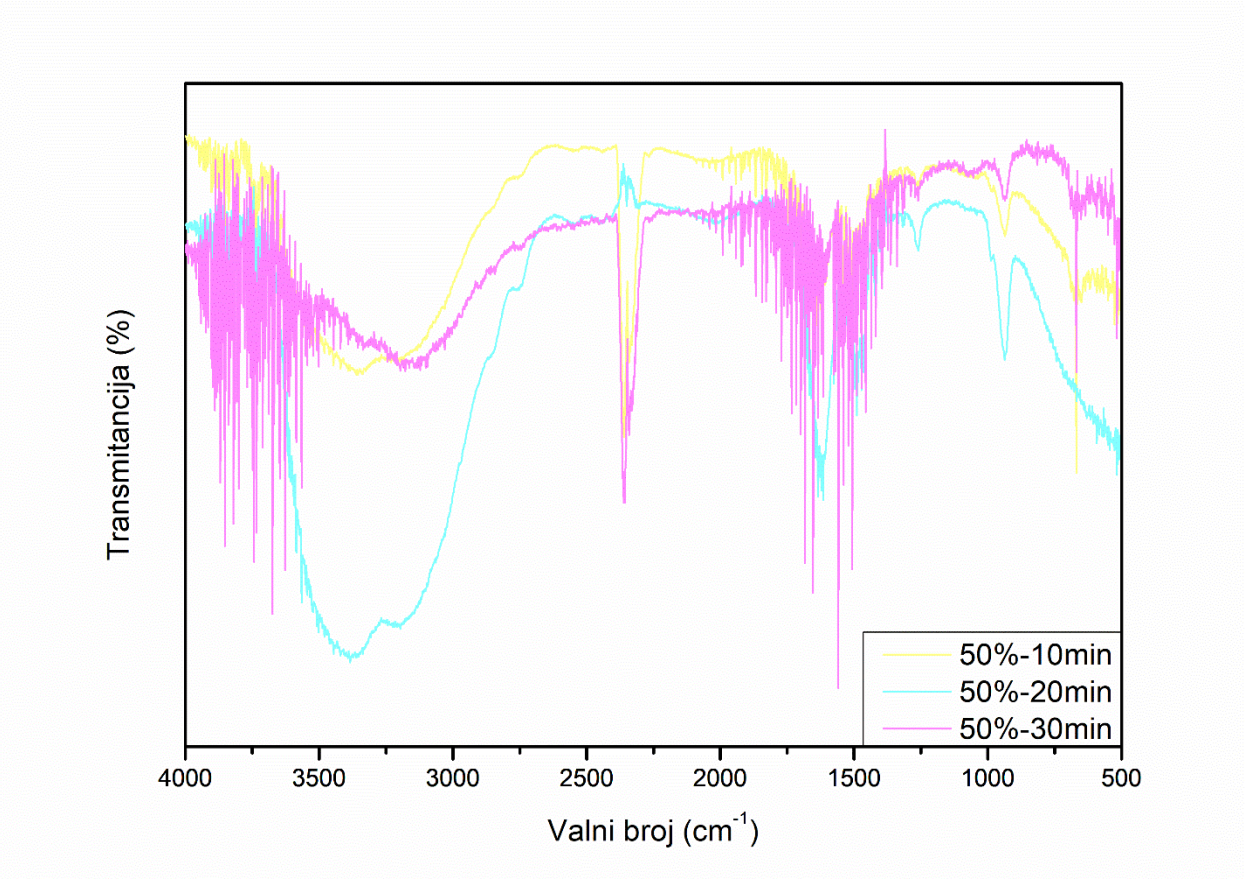
Slika 22. IR spektri 30% dopiranog spoja s niklom ($MA_2Cu_{0.7}Ni_{0.3}Br4$) pri različitim vremenima sinteze.

Na IR spektru (**Slika 22**) vide se sličnosti sa **slikom 21** uz nekoliko različitih vrpci poput onih na 2362 cm^{-1} koji odgovaraju ili CO_2 ili C – N vezama. Međutim, kod spoja koji je sintetiziran na 30 minuta vidi se nešto manje izraženiji minimum što može značiti manjak C – N veza u ovom hibridu ili odsutnost CO_2 skupine. Ispod 625 cm^{-1} kod hibrida sintetiziranog na 10 minuta također dolazi do promjene intenziteta minimuma što može značiti da je nastao drugačiji broj veza između metala (Cu i Ni) i dušika ili bromidnog aniona.



Slika 23. IR spektri 40% dopiranog spoja s niklom ($MA_2Cu_{0.6}Ni_{0.4}Br4$) pri različitim vremenima sinteze.

Na IR spektru (**Slika 23**) također se vide sličnosti sa **slikom 21** i **22**, no i sa **slikom 20**. Kod hibrida sintetiziranog na 20 i 30 minuta javljaju se dva minimuma koji odgovaraju antisimetričnom i simetričnom istezanju N – H veza. Pri 3433 – 3400 cm^{-1} je asimetrično istezanje dok je između 3194 – 3168 cm^{-1} simetrično istezanje. Hibrid sintetiziran pri 10 minuta se razlikuje na tim valnim duljinama jer posjeduje jedan široki minimum pri 3153 cm^{-1} koji može odgovarati simetričnom istezanju N – H veza no zbog manjeg intenziteta upućuje na drugačiji broj veza nego kod hibrida sintetiziranih na 20 minuta i 30 minuta. Također pri valnim brojevima manjim od 718 cm^{-1} dolazi do promjene minimuma i njihovih intenziteta zbog drugačijeg broja nastalih metal – dušik/brom veza jer je veći udio nikla u spoju.

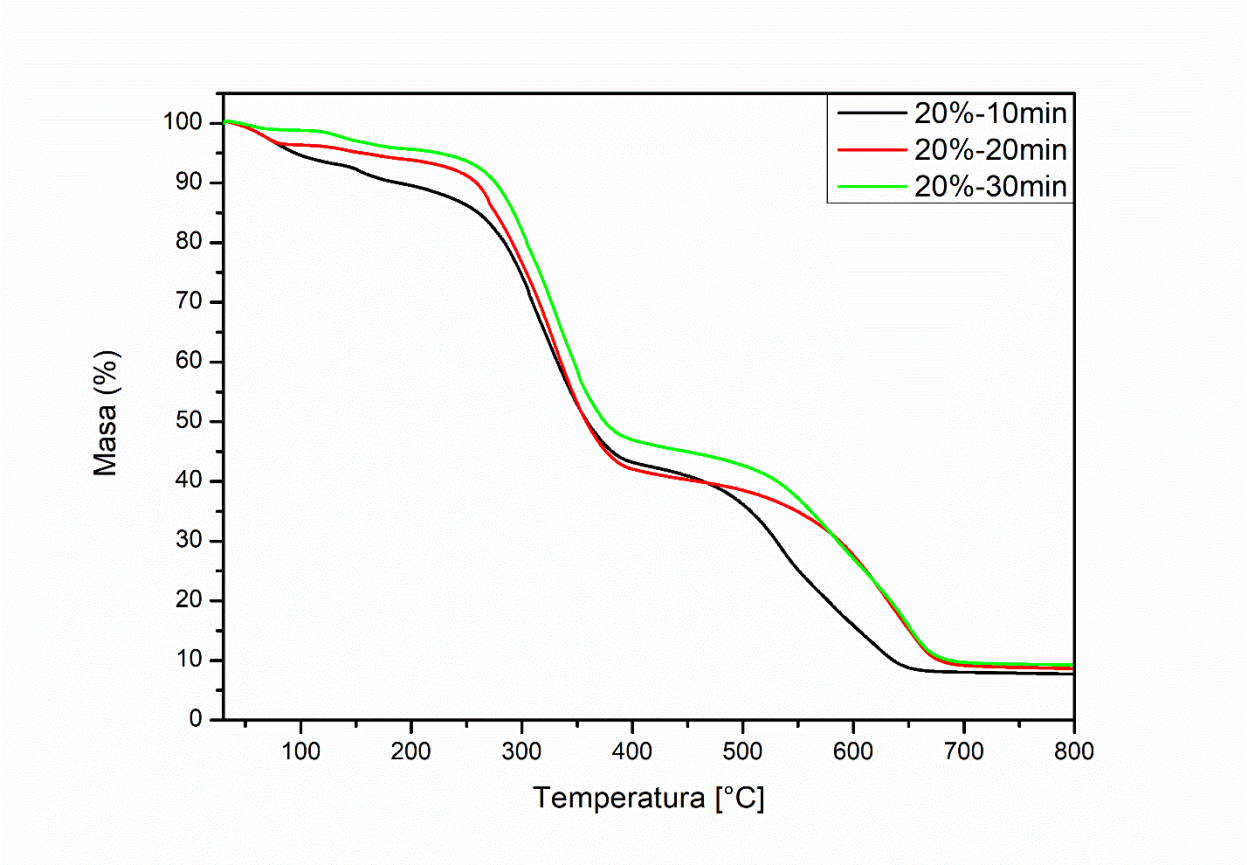


Slika 24. IR spektri 50% dopiranog spoja s niklom ($MA_2Cu_{0.5}Ni_{0.5}Br4$) pri različitim vremenima sinteze.

Na IR spektru (**Slika 24**) dolazi do nešto većih promjena i nepravilnosti nego na prijašnjim spektrima. Tako spoj sintetiziran na 20 minuta pokazuje intenzivni široki luk s dva minimuma koji se opet mogu pridružiti antisimetričnim i simetričnim istezanjima N – H veza. Minimum na 3389 cm^{-1} odgovara antisimetričnom istezanju, a na 3190 cm^{-1} simetričnom istezanju. Njihova razlika (199 cm^{-1}) upućuje na monodentatni način vezanja metilamina na metalni kation. Spoj sintetiziran pri 30 minuta sadrži samo jedan minimum na 3157 cm^{-1} koji može odgovarati simetričnim istezanjima N – H. Spoj sintetiziran na 10 minuta također sadrži 2 minimuma jedan na 3351 cm^{-1} koji može odgovarati antisimetričnom istezanju N – H veza, a nešto manji minimum ima pri 3179 cm^{-1} što odgovara simetričnom istezanju N – H veza. Njihova razlika (172 cm^{-1}) bliži se kelatnom načinu vezanja. Pri 662 cm^{-1} za hibride sintetizirane pri 30 minuta i 10 minuta nalazi se oštri minimum za koji se može pretpostaviti da odgovara vibraciji mahanja N – H veza.

5.2. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA

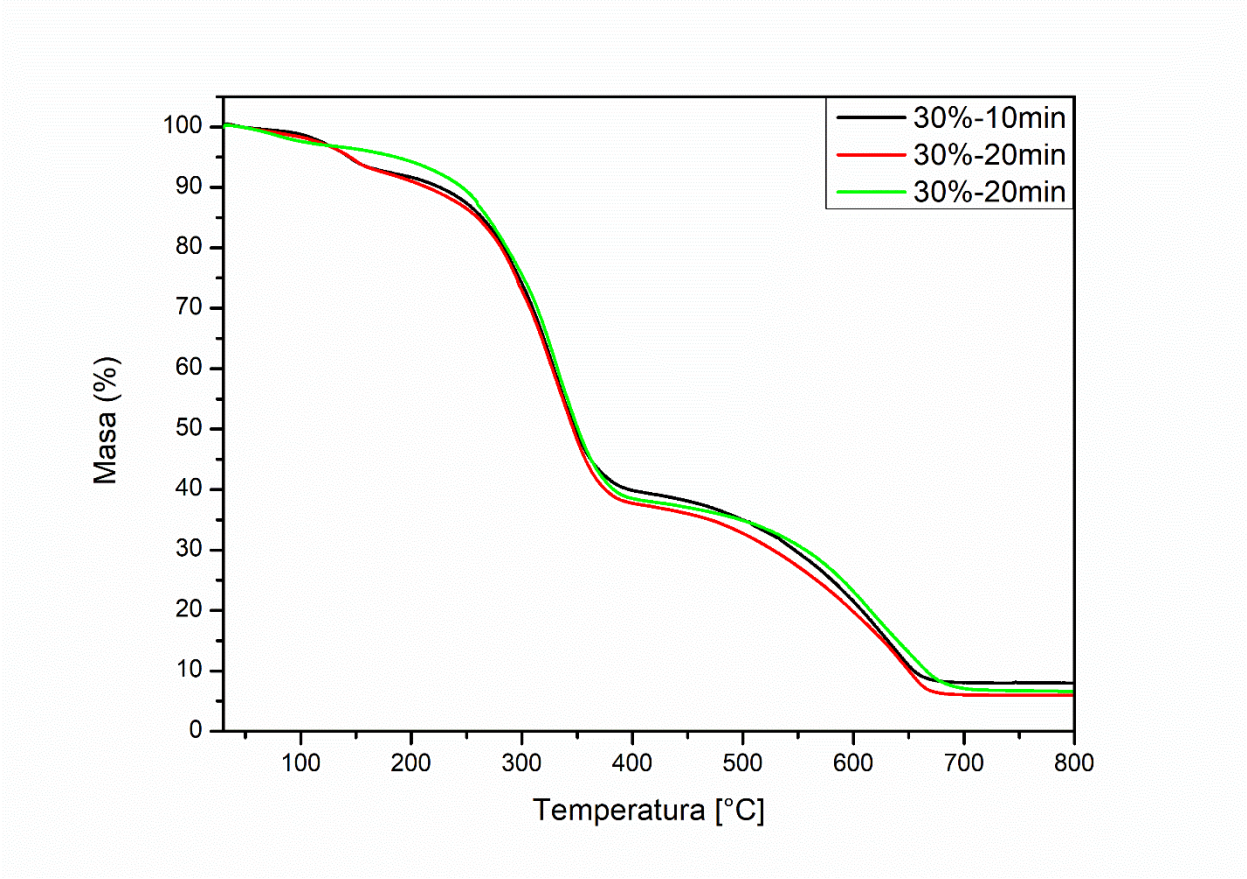
Svi rezultati su prikupljeni na TGA-DSC Mettler Toledo System 1 uređaju (**Slika 18**) i obrađeni pomoću računalnog programa STARe Software 10.0. Termogrami sintetiziranih spojeva prikazani su **slikama 25** – **28**.



Slika 25. Termogram 20% dopiranog spoja s niklom ($MA_2Cu_{0.8}Ni_{0.2}Br4$) pri različitim vremenima sinteze.

Na termogramu 20% dopiranog spoja (**Slika 25**) vidi se kako sva tri hibrida sintetizirana na 10, 20 i 30 minuta imaju slične gubitke mase pri istim temperaturama. Tako se za 20% dopirani hibrid vidi da na temperaturama između 33 °C i 252.5 °C dolazi do prvog gubitka mase od 14 % za što se može pretpostaviti da su gubitci zbog isparavanja i dehidratacije apsorbirane vode u materijalu. U drugom koraku između 252.5 °C i 397 °C i u trećem koraku između 397 °C i 483.83 °C dolazi

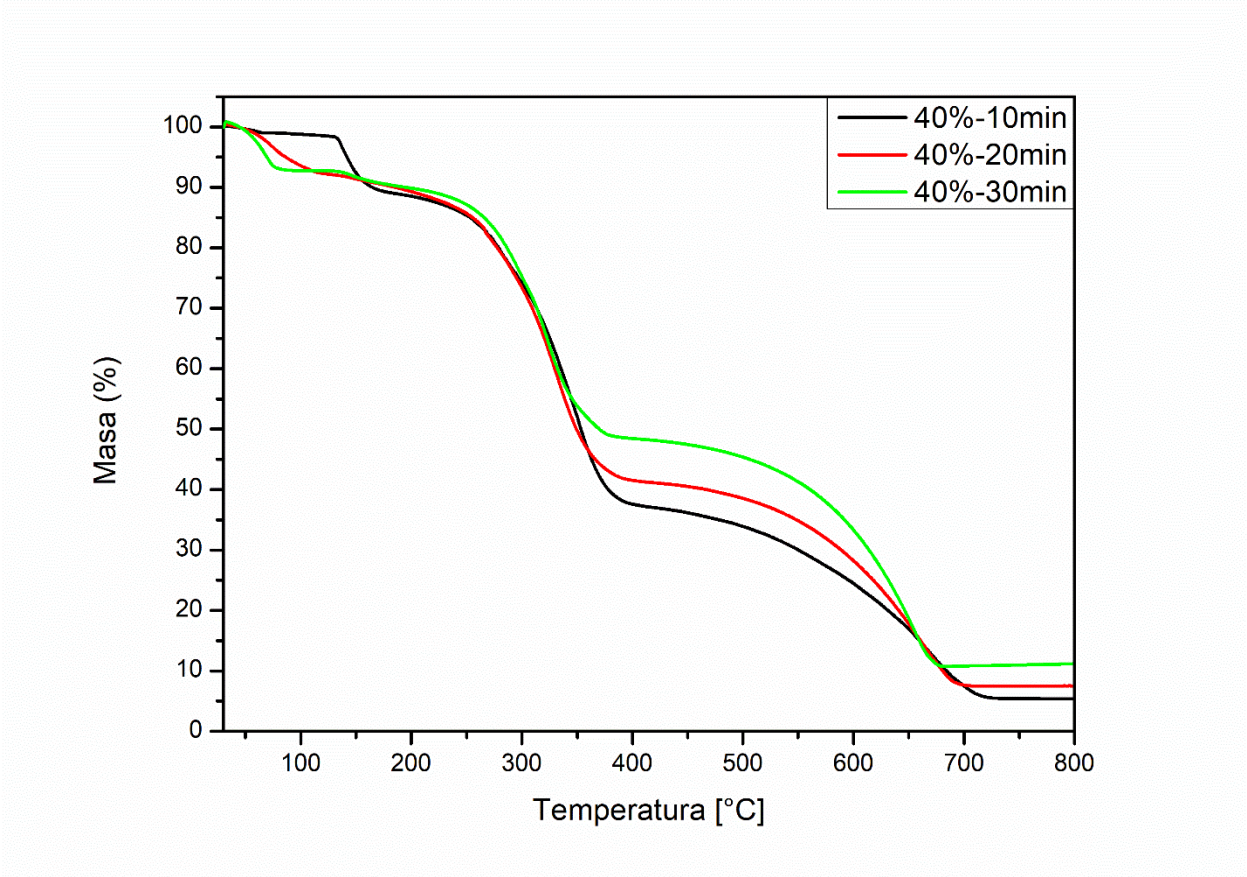
do nešto većeg gubitka mase od 42.63 % (drugi korak) i 5.06 % (treći korak) što odgovara postupnom raspadu organskog dijela ovog hibrida. Zadnji korak nalazi se između 483.83°C i 697.167 °C kod kojeg dolazi do gubitka mase od 30.18 % za koji se može pretpostaviti da je nastanak metalnih oksida u ovom slučaju bakrova (II) oksida i niklova (II) oksida.



Slika 26. Termogram 30% dopiranog spoja s niklom ($MA_2Cu_{0.7}Ni_{0.3}Br4$) pri različitim vremenima sinteze.

Na termogramu 30 % dopiranog spoja (**Slika 26**) vidi se kako sva tri hibrida prate slične gubitke mase pri sličnim temperaturama. Tako za 30% dopirani hibrid vidimo da na temperaturama između 35.47 °C i 226 °C dolazi do prvog gubitka mase od 10.01 % za što se može pretpostaviti da su gubitci zbog isparavanja i dehidratacije apsorbirane vode u materijalu. U drugom koraku između 226 °C i 403 °C dolazi do nešto većeg gubitka mase od 50.04 % dok u trećem koraku između 403 °C i 533 °C dolazi do gubitka mase od 8.07 %. Oba koraka odgovaraju postupnom raspadu organsko dijela ovog hibrida. Zadnji korak raspada odvija se između 533°C i 683 °C gdje dolazi

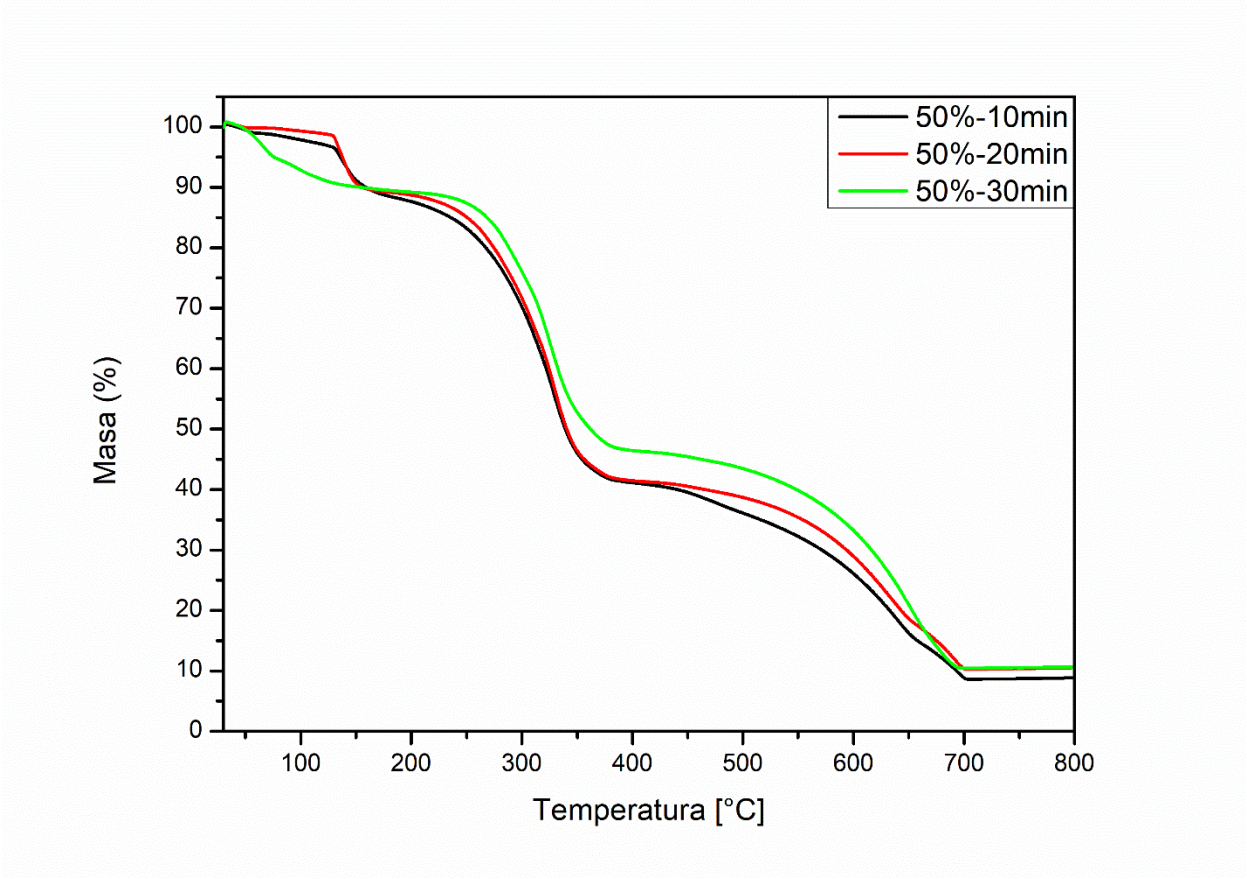
do gubitka mase od 23.63 %. Za zadnji korak se također može pretpostaviti da nastaju metalni oksidi, bakrov (II) oksid i niklov (II) oksid.



Slika 27. Termogram 40% dopiranog spoja s niklom ($MA_2Cu_{0.6}Ni_{0.4}Br4$) pri različitim vremenima sinteze.

Na termogramu (**Slika 27**) vidi se kako hibrid sintetiziran na 10 minuta ima sporiji gubitak mase u prvom koraku pa tako pri temperaturama od 30°C do 136 °C dolazi do malog gubitka mase od svega 2.11 % što odgovara isparavanju i dehidrataciji apsorbirane vode koja je u malom udjelu u spojevima. Spojevi sintetizirani na 20 i 30 minuta imaju sličnu krivulju u prvom koraku s gubitkom mase od 8.39 % (20 minuta) i 7.74 % (30 minuta). U drugom koraku za hibrid sintetiziran na 10 minuta na temperaturi između 136 °C i 175 °C dolazi do gubitka mase od 8.61 % dok za hibrid sintetiziran na 20 minuta drugi korak na temperaturama između 118 °C i 236 °C dolazi do gubitka mase od 4.84 %. Hibrid sintetiziran na 30 minuta ima sličnu krivulju prethodno navedenom hibridu. Treći gubitak mase odvija se pri sličnim temperaturama, između 236 °C i 400 °C, no vidi

se kako dolazi do različitih gubitaka masa za pojedine hibride koji iznose 49.15 % (10 minuta), 45 % (20 minuta) i 39.95 % (30 minuta). Zadnji korak raspada prati slične temperature i slične gubitke masa od 32.38 % (10 minuta), 34 % (20 minuta) i 37.52 % (30 minuta). Kao i u prethodna dva slučaja može se pretpostaviti da zadnji korak odgovara nastanku metalnih oksida.



Slika 28. Termogram 50% dopiranog spoja s niklom ($MA_2Cu_{0.5}Ni_{0.5}Br4$) pri različitim vremenima sinteze.

Na termogramu 50% dopiranog spoja (**Slika 28**) vidi se kako hibrid sintetiziran na 30 minuta odstupa od ostala dva hibrida koja su sintetizirana pri manjim vremenskim intervalima. Tako hibrid sintetiziran na 30 minuta ima prvi gubitak mase na temperaturama između 30 °C i 155.19 °C koji iznosi 10.7 %. Zatim u sljedećem koraku opet postoji odstupanje kod hibrida sintetiziranog na 30 minuta. Na temperaturama između 154 °C i 284.82 °C dolazi do gubitka mase od 8.78 % dok na temperaturama između 284.82 °C i 398 °C postoji veći gubitak mase od 34.57 % što

odgovara raspadu organskog dijela materijala. U zadnjem koraku raspada dolazi do gubitka masa između 30 i 36% nakon čega u konačnici najvjerojatnije nastaju metalni oksidi.

6. ZAKLJUČAK

Zbog lakoće sinteze ovih hibrida i količine različitih svojstava koje mogu posjedovati otvara se novi put u pronalasku boljih i efektivnijih hibrida. Sinteze hibrida u ovom završnom radu usmjerene su sintezi 2D perovskita s poboljšanim svojstvima koja bi se postigla dopiranjem. U ovom slučaju dopiranje MA_2CuBr_4 vršilo se Ni^{2+} kationima, kako zbog njegove sličnosti s bakrenim ionima tako i zbog njegovih magnetskih svojstava. Dopiranje hibrida je analizirano pomoću infracrvene spektroskopije i termogravimetrijske analize. Kod IR spektara mogu se vidjeti razlike u načinu vezivanja usred promjena udjela nikla u spoju te vremenu njihove sinteze. U odnosu na nedopirani spoj MA_2CuBr_4, IR spektri dopiranih spojeva pokazuju više maksimuma koji odgovaraju metal-brom vezama. Povećanje udjela nikla u spoju utječe na smanjenje razlike između antisimetričnog i simetričnog N-H istezanja u metliamonijevom kationu. Upravo to smanjenje razlike između antisimetričnog i simetričnog N-H istezanja može upućivati na nastanak kelatnog vezanja koje se odlikuje velikom stabilnošću. Iz rezultata termogravimetrijske analize se može vidjeti da svi sintetizirani hibridi imaju donekle slična termička svojstva bez obzira na postotak dopiranja i vrijeme njihove sinteze. Raspadi se odvijaju u četiri koraka, gdje zadnji korak odgovara nastanku metalnih oksida, a odvija se na temperaturama oko 500 °C. Rezultati upućuju na stabilizaciju početnog spoja MA_2CuBr_4 dopiranjem s Ni^{2+}, no potrebno je provesti rentgensku strukturnu analizu kako bi se utvrdila točna struktura novonastalih spojeva.

7. POPIS LITERATURE

1. Saveleva, M. S.; Eftekhari, K.; Abalymov, A.; Douglas, T. E. L.; Volodkin, D.; Parakhonskiy, B. V.; Skirtach, A. G. Hierarchy of Hybrid Materials—The Place of Inorganics-in-Organics in It, Their Composition and Applications. *Front. Chem*. **2019**, *7*, 179.
2. Kamat, P. V. Organometal Halide Perovskites for Transformative Photovoltaics. *J. Am. Chem. Soc*. **2014**, *136 (10)*, 3713–3714.
3. Goyer, R. A. Lead Toxicity: Current Concerns. Environmental Health Perspectives. *Environ Health Perspect.* **1993**, *100*, 177–187.
4. West, A. R. *Solid State Chemistry and its Applications, 2nd Edition*, *Student Edition*, Wiley, Chichester, UK, 2014.
5. Johnsson, M.; Lemmens, P. Crystallography and Chemistry of Perovskites. *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials*, John Wiley & Sons, New Jersey, SAD, 2007.
6. Kay, H. F.; Bailey, P. C. Structure and Properties of $CaTiO_3$. *Acta Crystallographica* **1957**, *10 (3)*, 219–226.
7. Chen, Y.; Zhang, L.; Zhang, Y.; Gao, H.; Yan, H. Large-Area Perovskite Solar Cells – a Review of Recent Progress and Issues. *RSC Adv.* **2018**, *8 (19)*, 10489–10508.
8. Soranyel González-Carrero, Raquel E. Galian, Julia Pérez-Prieto. Organometal Halide Perovskites: Bulk Low-Dimension Materials and Nanoparticles. *Particle & Particle Systems Characterization* **2015**, *32(7)*, 709-720.
9. Cortecchia, D.; Dewi, H. A.; Yin, J.; Bruno, A.; Chen, S.; Baikie, T.; Boix, P. P.; Grätzel, M.; Mhaisalkar, S.; Soci, C.; Mathews, N. Lead-Free $MA_2CuCl_xBr_{4-x}$ Hybrid Perovskites. *Inorg. Chem.* **2016**, *55 (3)*, 1044–1052.
10. Boix, P. P.; Nonomura, K.; Mathews, N.; Mhaisalkar, S. G. Current Progress and Future Perspectives for Organic/Inorganic Perovskite Solar Cells. *Materials Today,* 2014, 17 (1), 16–23.
11. Russell, J. B. *General Chemistry*, McGraw-Hill, New York, SAD, 1992.
12. http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php (01.09.2020.)

13. Fedoseeva, N. V.; Volkov, N. V.; Patrin, G. S. Magnetic Properties of the Quasi-Two-Dimensional Crystal $(CH_3CH_2)_2CuBr_4$. *Physics of the Solid State* **2003**, *45(3)*, 499–502.
14. Aláčová, A., J. Ficeriová i M. Golja. Mechanochemistry and Preparation of Nanocrystalline Materials. *Metalurgija* **2004**, *43(4)*, 305-309.
15. Žinić, M. *Predavanja predmeta: Supramolekularna kemija*, Institut Ruđer Bošković, Zagreb, 2012.
16. Cinčić, D. *Reakcije u čvrstom stanju, I. dio, predavanje iz kolegija Kemija molekulskih krutina*, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, Ak. god. 2015./2016.
17. Khoa X. H., Bae S., Bae S., Kim B. W., Kim J. S. Planetary Ball Mill Process in Aspect of Milling Energy. *J. Kor.Powd. Met. Inst.* **2014**, *21 (2)*, 155-164.
18. Wilkening, M.; Düvel, A.; Preishuber-Pflügl, F.; da Silva, K.; Breuer, S.; Šepelák, V.; Heitjans, P. Structure and Ion Dynamics of Mechanosynthesized Oxides and Fluorides. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* **2017**, *232 (1–3)*, 107-127.
19. Basu, P. *Analytical Techniques. In Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction*, Elsevier, Amsterdam, Nizozemska, 2018.
20. Kovačić, T., *Struktura i svojstva polimera*. Udžbenici sveučlišta u Splitu, Split, 2010.
21. M. E. Brown, *Introduction to Thermal Analysis*, Kluwer Academic, New York, SAD, 2004.
22. Peak, D. *Fourier Transform Infrared Spectroscopic Methods of Soil Analysis. In Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences*; Elsevier, Amsterdam, Nizozemska, 2013.
23. Hollas, M. J. *Modern Spectroscopy*, *4th Edition*. Wiley, Weinheim, Njemačka, 2013.
24. Wu, G. *Molecular Vibration In Nonlinearity and Chaos in Molecular Vibrations*, Elsevier, Amsterdam, Nizozemska, 2005.
25. https://www.nku.edu/~hicks/CHE%20120/The%20Greenhouse%20Effect%20alpha.htm#:~:text=Water%20has%20three%20normal%20modes,can%20absorb%20in%20the%20IR. (05.09.2020.)
26. Braun, R. D., *Intoduction to Instrumental Analysis*, McGraw – Hill, New York, SAD, 1987.
27. Theophanides, T., *Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology*, Ed.; InTech Open, London, UK, 2012.