Sonokemijska sinteza i karakterizacija nanočestica ZrO2

Ćorić, Ivan

Master's thesis / Diplomski rad

2022

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:182:918860

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Department of Chemistry, Osijek







Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Diplomski sveučilišni studij Kemija

Ivan Ćorić

Sonokemijska sinteza i karakterizacija nanočestica ZrO_2

Diplomski rad

Osijek, 2022.

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Diplomski sveučilišni studij Kemija

Ivan Ćorić

Sonokemijska sinteza i karakterizacija nanočestica ZrO_2

Diplomski rad

Mentorica:

izv. prof. dr. sc. Elvira Kovač – Andrić

Osijek, 2022.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA **Diplomski rad**

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Odjel za kemiju
Diplomski studij kemije
Znanstveno područje: Prirodne znanosti
Znanstveno polje: Kemija

Sonokemijska sinteza i karakterizacija nanočestica ZrO2

Ivan Ćorić

Rad je izrađen na: Odjel za kemiju, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Mentorica: izv. prof. dr. sc. Elvira Kovač – Andrić

Sažetak

Nanočestice imaju široku primjenu zahvaljujući svojim dimenzijama (1 – 100 nm) i svojstvima. Jedna od učinkovitijih metoda njihove sinteze je sonokemijska sinteza.
Cilj ovog rada je odrediti utjecaj trajanja sinteze, amplitude i trajanja pulsa ultrazvukom potpomognute sinteze na konačni omjer faza i veličinu kristalita nanočestica ZrO_2. Za sintezu korišteni su $ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ i etilendiamin u vodenom mediju. U literaturnom pregledu opisan je ultrazvuk i sonokemijska sinteza, njezine sastavnice i mehanizam. Detaljno je opisana kavitacija, cirkonijev dioksid i njegove faze. FT-IR analiza prekursora (prije kalcinacije) ne pokazuje prisutnost OH skupine hidroksida i upućuje na nastanak hidratiziranih oksida. Nakon kalcinacije može se uočiti maksimum pri 504 cm^{-1} koji pripada istezanju Zr – O. FT-IR analizom utvrđeno je da je kvalitativni sastav prekursora (i kalciniranih uzoraka) jednak i ne ovisi o parametrima sinteze. Kvantitativna PXRD analiza pokazuje prisutnost monoklinske i tetragonske faze ZrO_2 u uzorcima nakon kalcinacije. Povećani udio monoklinske faze detektiran je u uzorcima sonificiranim do 15 min i uzorcima s sonificiranim pulsom ultrazvuka u trajanju od 1 i 2 s. Čista tetragonska faza nastaje isključivo u uzorku sonificiranom 30 min. Utjecaj na veličinu kristalita nije zapažen. Usprkos prisutnosti dviju faza TEM analiza pokazuje sličnost u veličinama kristalita

Diplomski rad obuhvaća: *51* stranica, *30* slika, *6* tablica, *29* literaturnih navoda.

Jezik izvornika: Hrvatski

Ključne riječi: cirkonijev dioksid, etilendiamin, kavitacija, nanočestice, sonokemija, ultrazvuk, utjecaj parametara

Rad prihvaćen: 23.08.2022.

Stručno povjerenstvo za ocjenu:

1. izv. prof. dr. sc. Tomislav Balić, predsjednik
2. izv. prof. dr. sc. Elvira Kovač-Andrić, mentorica i članica
3. izv. prof. dr. sc. Vlatka Gvozdić, članica
4. doc. dr. sc. Olivera Galović, zamjena člana

Rad je pohranjen: Knjižnica Odjela za kemiju, 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

Sonochemical synthesis and characterization of ZrO_2 nanoparticles

Ivan Ćorić

Thesis completed at: Department of Chemistry, Josip Juraj Strossmayer University of Osijek

Supervisor: Elvira Kovač – Andrić, PhD. Associate Professor

Abstract

Dimensions and properties of nanoparticles enables their wide application. Sonochemical synthesis is effective method for their preparation.
The aim of this work is to determine the influence of synthesis duration, amplitude and pulse duration of ultrasound assisted synthesis on the final phase ratio and crystallite size of ZrO_2 nanoparticles. $ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ and ethylenediamine were used for synthesis in an aqueous media. In theoretical part we discussed ultrasound, sonochemical synthesis, its components and mechanism. Cavitation, zirconia and its phases were discussed. FT-IR analysis of precursors doesn't show presence of hydroxide OH group and refers to synthesis of hydrated oxides. After calcination peak at 504 cm^{-1} is present (Zr – O stretching). FT-IR analysis shows same qualitative composition of precursors (and calcinated samples) so it doesn't depend on synthesis parameters. Quantitative PXRD analysis show presence of monoclinic and tetragonal ZrO_2 phases in samples after calcination. Increased share of monoclinic phase was detected in samples sonicated up to 15 min and samples sonicated with ultrasound pulse of 1 – 2 s. Pure tetragonal phase is present only in a sample sonicated for 30 min. Influence on crystallite size was not detected. Even though there are two phases present, TEM analysis shows similar crystallite sizes.

Thesis includes: *51* pages, *30* figures, *6* tables, *29* references.

Original in: Croatian

Keywords: zirconium dioxide, ethylenediamine, cavitation, nanoparticles, PXRD, sonochemistry, influence of parameters

Thesis accepted: 23.08.2022.

Reviewers:

1. izv. prof. dr. sc. Tomislav Balić, president
2. izv. prof. dr. sc. Elvira Kovač-Andrić, mentor and member
3. izv. prof. dr. sc. Vlatka Gvozdić, member
4. doc. dr. sc. Olivera Galović, member replacement

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

Zahvaljujem svojoj mentorici izv. prof. dr. sc. Elviri Kovač – Andrić na prihvaćanju mentorstva unatoč velikom broju svakodnevnih obaveza te na pomoći oko pripreme eksperimenta, analize rezultata i smjernica tijekom pisanja.

Hvala dr. sc. Jeleni Kojčinović i mag. chem. Daliboru Tataru na velikoj angažiranosti i pomoći oko rada na uređajima i rada u programima.

Zahvaljujem prof. dr. sc. Berislavu Markoviću na ustupanju PXRD difraktometra.

Velike zahvale doc. dr. sc. Aleksandru Sečenjiu na snimanju TEM – ova uzoraka.

Hvala doc. dr. sc. Oliveri Galović, izv. prof. dr. sc. Vlatki Gvozdić i izv. prof. dr. sc. Tomislavu Baliću na nekoliko vrlo korisnih savjeta i posuđenoj opremi.

Hvala obitelji i prijateljima na podršci i razumijevanju tijekom svih 5 godina studija.

Sadržaj

1. UVOD 1

2. LITERATURNI PREGLED 2

2.1. Primjena ultrazvuka i sonokemija 2

2.2. Izvori ultrazvuka 3

2.3. Osnovni tipovi uređaja u sonokemiji 5

2.4. Kavitacija 6

2.4.1. Vrste kavitacije 7

2.4.2. Utjecaj plina na kavitaciju 9

2.4.3. Utjecaj viskoznosti na kavitaciju 10

2.5. Nukleacija i rast mjehurića 10

2.6. Sonokemijska sinteza metalnih oksida 13

2.7. Cirkonijev dioksid 14

3. EKSPERIMENTALNI DIO 16

3.1. Cilj 16

3.2. Postupak sinteze ZrO_2 16

3.2. Instrumentalne metode 17

3.2.1. IR spektroskopija 18

3.2.2. Rendgenska difrakcija 20

3.2.3. Transmisijska elektronska mikroskopija 22

4. REZULTATI I RASPRAVA 23

4.1. Analiza FT – IR spektroskopijom 23

4.2. Rendgenska difrakcija na prahu 29

4.3. TEM analiza 35

5. ZAKLJUČAK 37

6. LITERATURA 38

7. PRILOZI 41

8. ŽIVOTOPIS..... 42

1. UVOD

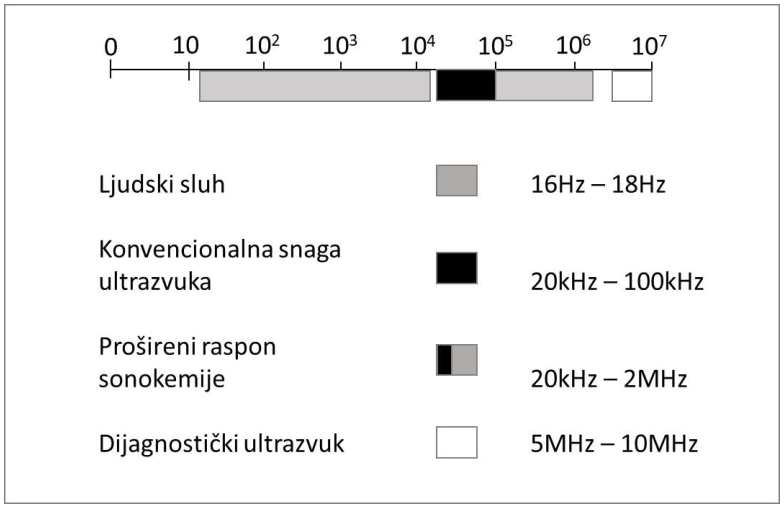
Suvremena kemija se sve više usmjerava prema sintezi nanočestica. U nanočestice se ubrajaju sve čestice s barem jednom dimenzijom nanometarskog reda veličina. Svojstva nanomaterijala različita su od istovrsnih „bulky“ materijala, a glavni razlog tomu je veliki omjer površine i volumena čestica. Sve metode sinteze nanočestica svrstavaju se u dvije skupine: „top – down“ i „bottom – up“. Sonokemijska sinteza poznata je još od 1980. godine i bazira se na kavitaciji u tekućem mediju te oslobađanju energije potrebne za sintezu. Cilj ovog rada je opisati utjecaj pojedinih parametara ultrazvukom potpomognute sinteze nanočestica ZrO_2 iz $ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ i etilendiamina. Ispitan je utjecaj pojedinih parametara na nastale faze bez mijenjanja temperature kalcinacije. U prvom poglavlju opisan je pojam ultrazvuka i širina njegove primijene. Slijedi opis uređaja za generiranje ultrazvuka (transduktori), a potom opis i usporedba ultrazvučne sonde i kupelji. U sljedećim poglavljima opisana je kavitacija, utjecaji krutih čestica i plina na kavitaciju, nukleacija i rast mjehurića. U nastavku slijedi opis sonokemijske sinteze nanočestica metalnih oksida i njihova primjena, opis cirkonijevog dioksida i njegova svojstva. Eksperimentalni dio sastoji se od kratkog opisa i sheme postupka. Slijedi kvalitativna analiza prekursora dobivenih promjenom trajanja sinteze, amplitude i trajanja pulsa infracrvenom spektroskopijom (eng. *Fourier transform infrared spectroscopy*, FT-IR). Kvantitativna analiza opisana je u narednom poglavlju. Korištena je rendgenska difrakcija na prahu (eng. *Powder X-ray diffraction*, PXRD) i određen je utjecaj parametara na udjele faza i veličinu kristalita.

2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Primjena ultrazvuka i sonokemija

Pojam ultrazvuk obuhvaća zvučne valove frekvencije veće od maksimalne frekvencije koju ljudsko uho može detektirati. Detekcija uha mijenja se tijekom života, ali odrasla osoba čuje frekvencije od 16 – 18000 Hz. Po literaturama granice ultrazvuka su razne, no uglavnom se uzima raspon frekvencije od 20 kHz do 500 MHz. Sonokemijska *sinteza* metoda je koja koristi fragment navedenog raspona za izazivanje kemijske promjene. Zasniva se na kavitaciji, odnosno nastanku kavitacijskih mjehurića, njihovom rastu te kolapsu mjehurića u tekućoj fazi djelovanjem ultrazvučne energije. Sonokemijska sinteza primjenjiva je u svakom sustavu i ne zahtjeva prisutnost posebnih reagensa [1].

Tekući medij nužan je za izvedbu metode jer omogućava prijenos zvučnog vala zgušnjavanjem i razrjeđivanjem tekućine (prijenos energije ultrazvuka). Do nastanka kavitacijskog mjehurića dolazi ukoliko proces razrjeđivanja sredstva bude jači od intermolekularnih sila u tekućini. Energija potrebna za sonokemijsku sintezu nastaje pucanjem kavitacijskih mjehurića prilikom kompresije. Temperatura u tom području doseže barem 5000 K, a nastali tlak iznosi više od 1000 bar [2].

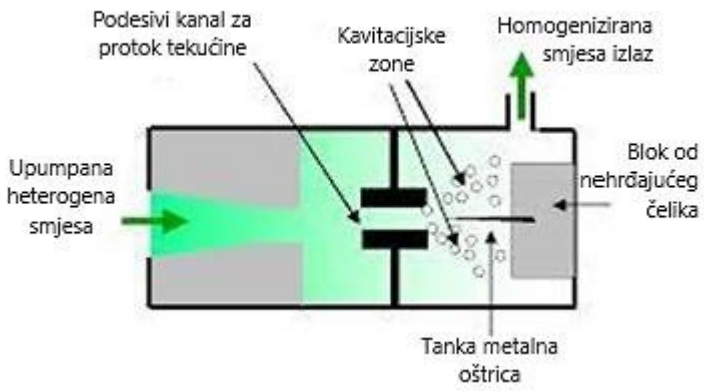


Slika 1. Upotreba ultrazvuka određenih raspona frekvencije.

Za sintezu je primjenjiv svaki ultrazvuk čija je frekvencija dostatna za kavitaciju. Granična frekvencija iznosi oko 3 MHz, iako se u pravilu ne primjenjuje u sonokemijskoj sintezi (slika 1). Sustavi sa sondom obično koriste frekvencije od 20 KHz, dok ultrazvučne kupelji generiraju valove od 40 kHz [2].

2.2. Izvori ultrazvuka

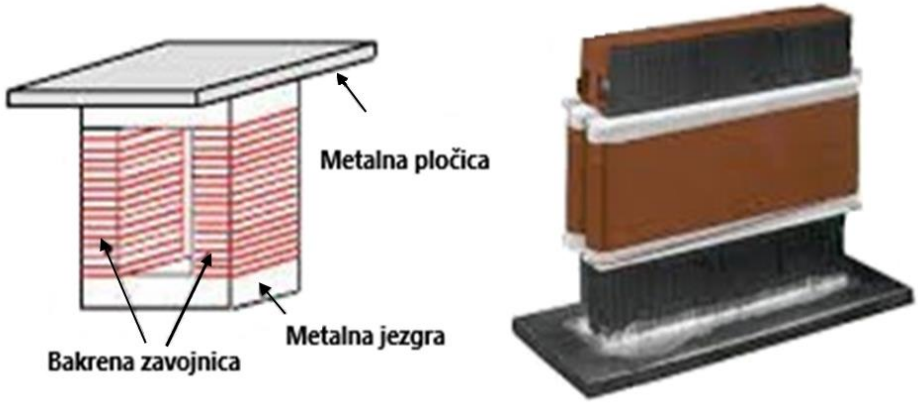
Energija ultrazvuka nastaje pretvorbom iz električne ili mehaničke energije, a uređaji koji obavljaju pretvorbu nazivaju se transduktori. Najslabiji su transduktori koji rade usmjeravanjem tekućine (slika 2). Nakon prolaza kroz prigušnicu, tekućina prelazi preko tankog lista metala pri čemu metal vibrira i nastaje ultrazvuk. Pumpa za vodu jedini je pokretni dio uređaja. Dizajn transduktora nije se značajno mijenjao napretkom tehnologije. Transduktor koji radi usmjeravanjem tekućine vrlo rijetko se koristi za sonokemijsku sintezu, uglavnom služi za homogenizaciju uzorka [3].



Slika 2. Shematski prikaz transduktora koji radi usmjeravanjem tekućine [4].

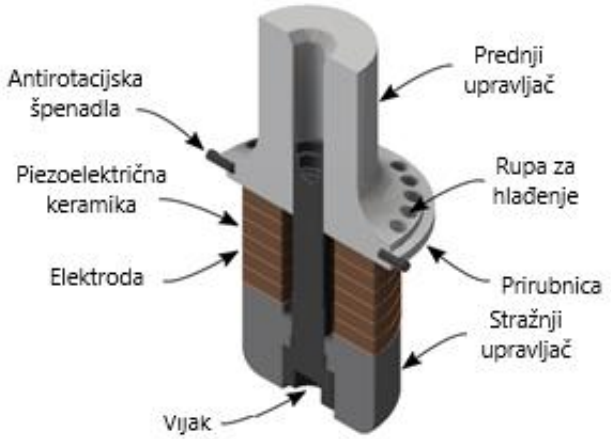
Magnetostriktivni transduktori (slika 3) rade na principu magnetostriktivnog efekta, odnosno smanjenja veličine određenog feromagnetičnog materijala pod utjecajem magnetnog polja. Uklanjanjem materijala iz magnetnog polja dimenzije se vraćaju na početnu veličinu. Primjenom magnetnog polja u kratkim i brzim pulsovima materijal će vibrirati na jednakoj frekvenciji. Nikal ima vrlo dobra magnetostriktivna svojstva i često se koristi u izradi ovakvih transduktora. Laminirani nikal jezgra je transduktora, a oko nikla nalazi se omotana bakrena žica (solenoid). Najveći nedostatak ovakvog transduktora relativno je niska iskoristivost energije (60%) zbog zagrijavanja samog uređaja te je vanjsko hlađenje nužno za neometan rad.

Generirana frekvencija iznosi maksimalno 100 kHz, što je dovoljno za većinu sonokemijskih sinteza. Ipak, za dijagnostiku ultrazvukom ovakav transduktor nije dostatan (slika 1). Terfenol je kristalinična legura željeza, terbija i disprozija koja se sve češće koristi za izradu magnetostriktivnih transduktora. Uređaji s terfenolom su jači, imaju veću iskoristivost energije i manjih su dimenzija od uobičajenih za ovakve transduktore.



Slika 3. Shematski prikaz magnetostriktivnog transduktora [4].

Najčešći transduktori rade na principu piezoelektričnog efekta pa se stoga ubrajaju u piezoelektrične transduktore (slika 4). Radni materijali su piezoelektrične keramike poput $BaTiO_3$ ili $Pb[Zr_xTi_{1-x}]O_3$ ($0 \leq x \leq 1$) i uglavnom se oblikuju u disk. Primjenom naboja na jednu stranu diska i suprotnog naboja na drugu stranu diska dolazi do ekspanzije ili kontrakcije istog. Ukoliko je došlo do ekspanzije, primjenom naboja suprotne polarnosti dolazi do kontrakcije. Brzom promjenom polarnosti primijenjenog naboja dolazi do naglih promjena dimenzija diska i nastanka ultrazvučnih valova, koji se prenose na sredstvo u kontaktu. Piezoelektrični transduktori iskorištavaju 95 % uložene energije, što ih u pravilu čini superiornijim u odnosu na ostale tipove transduktora. Velika prednost u odnosu na magnetostriktivne je mnogo širi raspon frekvencije generiranog ultrazvuka, od 20 kHz do nekoliko MHz pa su primjenjivi i za potrebe dijagnostike [3].



Slika 4. Shematski prikaz piezoelektričnog transduktora [5].

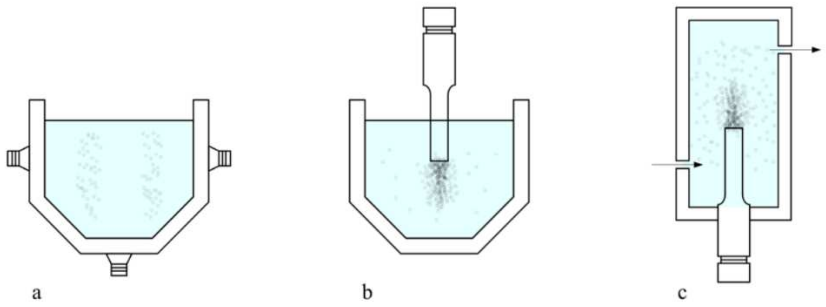
2.3. Osnovni tipovi uređaja u sonokemiji

Ovisno o načinu prijenosa ultrazvuka od izvora do reaktanata, razlikuje se indirektna i direktna sonikacija. Indirektna sonikacija, odnosno ultrazvučna kupelj, podrazumijeva tekući medij u koji je uronjena reakcijska posuda. Ultrazvuk generiran transduktorom prolazi kroz tekući medij do stijenki reakcijske posude, a zatim do uzorka. S obzirom da ultrazvučni valovi (relativno jednoliko) prolaze kroz cijeli volumen tekućeg medija, samo relativno mali dio ukupnih valova dospijeva do uzorka. Takav sustav nije pogodan za reakcije koje zahtijevaju veliku količinu energije. Ultrazvučna kupelj prvenstveno nije namijenjena za sintezu, nego za čišćenje posuđa. Usprkos tome vrlo je korisna za povećanje iskorištenja nekih reakcija i pripremu otopine (miješanje i otapanje tvari), a može utjecati i na veličinu čestica produkta. Najveći nedostatci ultrazvučne kupelji su nemogućnost promjene frekvencije i amplitude ultrazvuka, nedostatna snaga za mnoge reakcije i loša reproducibilnost. Mnogi znanstveni radovi ukazuju na poteškoće u ponavljanju prethodnih rezultata pa naglašavaju važnost ponavljanja reakcijskih uvjeta koji naizgled nemaju utjecaj, poput položaja, oblika i materijala tikvice [6, 7].

Za razliku od kupelji, ultrazvučna sonda direktno provodi generirani ultrazvuk do uzorka putem sonde uronjene u uzorak. Sonda je ujedno i ključni dio navedenog uređaja, a njezin oblik može utjecati na energiju ultrazvuka. Sonda koja se sužava prema vrhu povećava energiju ultrazvuka, odnosno amplitudu. Nudi širi spektar prilagodljivih parametara, od kojih se ističu amplituda i vrijeme pulsa/tišine. Gubitak otapala česta je pojava zbog vrlo visoke temperature lokalne vruće točke, a u manjoj mjeri i cijelog uzorka. Stoga je pri dugotrajnoj sintezi uz višu energiju često

poželjna i primjena vanjskog hlađenja. Glavne prednosti ovakvog sustava su bolja kontrola i usmjeravanje ulaznih valova te efikasnija upotreba energije. Nedostatci su moguća kontaminacija uzorka i nekompatibilnost sa sondom.

Sljedeći tehnološki iskorak integracija je protočne ćelije u sustav s ultrazvučnom sondom. Takav sustav omogućava sonifikaciju većeg volumena u kratkom vremenu, što također podrazumijeva i kraću sonifikaciju segmenata otopine. Često ovakav pristup ne zadovoljava potrebe sinteze i nije industrijski primjenjiv. Uglavnom se koristi za pripremu stabilnih suspenzija i reakcije koje ne zahtijevaju dugotrajnu sonifikaciju. Jedan od načina produljenja sonifikacije dijelova otopine je recikliranje, odnosno ponavljanje protoka uzorka koji je već završio jedan ciklus. Uz navedena tri osnovna sustava (slika 5) postoji i nekoliko manje zastupljenih izvedenica [6].



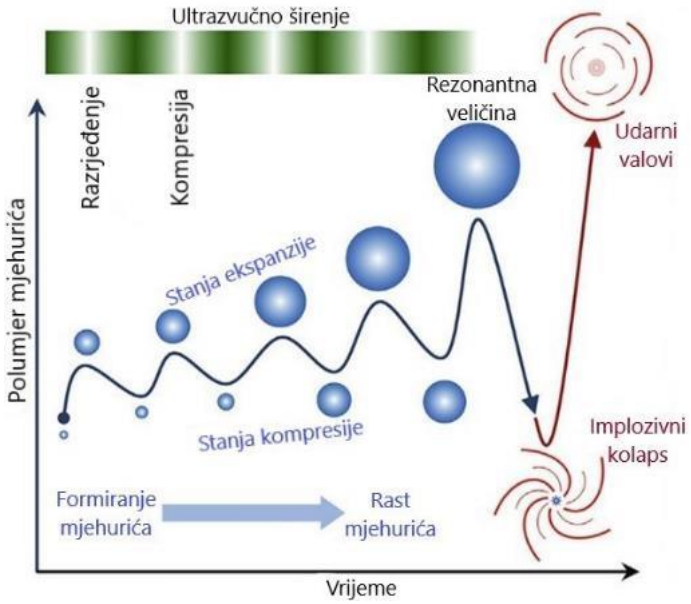
Slika 5. Osnovni sonokemijski sustavi: **a** – ultrazvučna kupelj, **b** – ultrazvučna sonda, **c** – sustav s protočnom ćelijom [8].

2.4. Kavitacija

Ultrazvučni val može se promatrati kao poremećaj koji se širi sredstvom. Ultrazvučni valovi u tekućem mediju šire se kao longitudinalni valovi i prilikom oscilacije u mediju dolazi do promjene u lokalnom tlaku. Kada nastali lokalni tlak pod utjecajem ultrazvuka postane veći od atmosferskog nastaje specifična pojava nazvana negativni tlak. Sukladno definiciji tlaka, negativni tlak omjer je sile i površine na koju djeluje, ali s ciljem povećanja površine tvari. Pojavljuje se tijekom faze razrjeđivanja ultrazvučnog vala.

U prisutnosti negativnog lokalnog tlaka tijekom prolaska ultrazvuka kroz tekućinu nastaju mjehurići. Razlog tomu je tendencija plina da napusti područje višeg tlaka (kompresija) i kreće se prema nižem (ekspanzija), odnosno u području negativnog tlaka plin ne može biti otopljen. Nastajanje i formiranje mjehurića naziva se kavitacija (lat. *cavus*: šupalj, prazan), pojava vrlo slična vrenju, ali je uzrok nastanka kavitacije mehaničke prirode. Od vrenja se još razlikuje i u činjenici da tijekom kavitacije mjehurići pucaju, a prilikom vrenja ostaju postojani jer je tlak cijele otopine homogen i dostiže atmosferski [9].

Kompresijom ultrazvučnog vala kavitacijski mjehurići rastu do volumena na kojem ne mogu učinkovito apsorbirati energiju, dolazi do implozije te pucaju. Prije samog pucanja mjehurići rastu, što se događa dok traje faza razrjeđivanja. Pucanjem se iz mjehurića oslobađa energija u vidu topline i vrlo visokog tlaka u okolnu tekućinu (slika 6). Iz tekućine (najčešće vode) nastaju jaka oksidacijska sredstva koja zatim reagiraju s otopljenim tvarima [10].



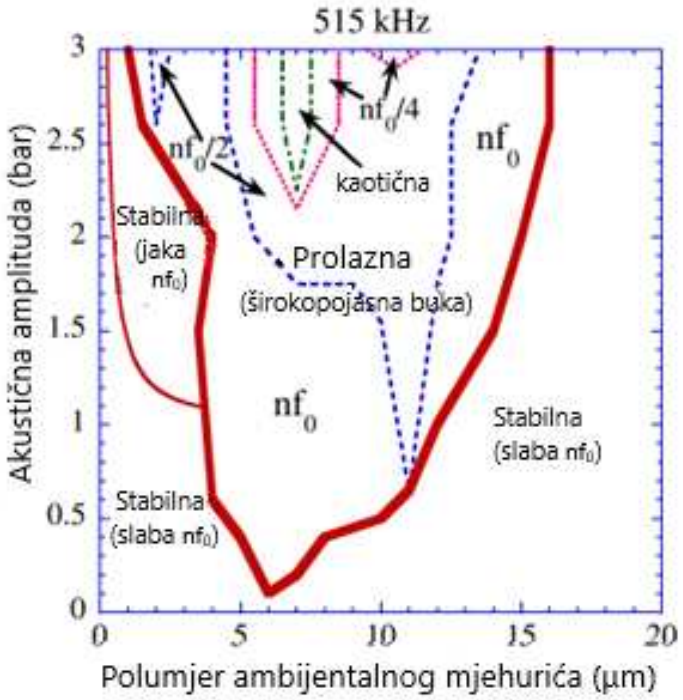
Slika 6. Ilustracija akustične kavitacije [11].

2.4.1. Vrste kavitacije

Akustična kavitacija dijeli se na prolaznu i stabilnu kavitaciju. Imena prvenstveno opisuju životni ciklus mjehurića. Prolazna kavitacija podrazumijeva kratak životni vijek pojedinog mjehurića, od jednog do nekoliko ciklusa. Oblik je nestabilan i mjehurić se raspada na manje mjehuriće. Također, u prolaznu kavitaciju ubrajaju se mjehurići aktivni u sonoluminiscenciji

(emisija svjetlosti) i sonokemijskim reakcijama. Ukoliko su nastali mjehurići stabilnog oblika te sonokemijski i sonoluminiscencijski inertni, tada se ubrajaju pod stabilnu kavitaciju.

Kategoriziranje kavitacije može biti vrlo subjektivno, odnosno ovisno o svrsi istraživanja. Primjerice, ukoliko su mjehurići dugog životnog vijeka, a sonoluminiscencijski i sonokemijski aktivni, tada će klasifikacija ovisiti o istraživanju. Ako je rad baziran na proučavanju sonoluminiscencije, kategorizirat će mjehuriće u prolaznu kavitaciju (naravno, uz naglašavanje primijenjenog kriterija) [9]. Karakterizacija kavitacije pri različitim akustičnim amplitudama prikazana je na slici 7.



Slika 7. Područja prolazne i stabilne kavitacije u parametrima akustične amplitude i ambijentalnog polumjera mjehurića pri frekvenciji ultrazvuka od 515 kHz [12].

Slika 7 prikazuje simulaciju prirode kavitacijskih mjehurića pri različitim setovima ambijentalnog radijusa mjehurića (radijus bez prisutnosti ultrazvuka) i akustične amplitude. Potrebno je naglasiti da se pojmovi prolazna i stabilna kavitacija u slici 7 odnose isključivo na stabilnost oblika mjehurića. Područje prolazne kavitacije nalazi se unutar široke crvene linije, dok su s vanjske strane prisutni stabilni kavitacijski mjehurići. Pojmovi „jaka“ i „slaba“ odnose se na kavitacijsku buku. Svaki mjehurić koji pulsira djeluje kao izvor novog akustičnog vala, a

snaga njegovih harmonijskih komponenti definirana je kao akustična buka. Oznaka „nf_0“ označava da je pulsiranje mjehurića periodično s akustičnim periodom izvora. Pulsiranje periodom dvostrukim od akustičnog označava „$nf_0/2$“, a četverostrukim „$nf_0/4$“. Kavitacijska buka s ne periodičnim titranjem označena je pojmom „kaotično“.

Širokopojasna buka definirana je kao široki spektar frekvencija pulsirajućih mjehurića, odnosno akustične buke. Na slici 7 također je vidljivo da je širokopojasna buka karakteristična za prolaznu, a ne pojavljuje se u stabilnoj kavitaciji. Razlog tome je raspad roditeljskih mjehurića u prolaznoj kavitaciji na manje mjehuriće, što dovodi do nagle promjene količine prisutnih mjehurića. Vrlo često dolazi do nukleacije i srastanja novonastalih mjehurića, a periodi njihovih pulsiranja se razlikuju. Može se zaključiti da su pri frekvenciji od 515 kHz stabilni vrlo maleni i relativno veliki mjehurići. Povećanje akustične amplitude omogućava nastanak prolazne kavitacije za širi raspon ambijentalnih radijusa mjehurića. Dakle, količina stabilnih mjehurića može se povećati smanjenjem akustične amplitude. Sniženje frekvencije ultrazvuka također ima povoljan utjecaj na prolaznu kavitaciju. Srastanje mjehurića direktno je povezano s prolaznom kavitacijom pa je stabilnu kavitaciju moguće pospješiti dodatkom određene količine sufraktanata. Sufraktanti smanjuju srastanje i pogoduju nastajanju manjih mjehurića, koji su uglavnom stabilni [12].

2.4.2. Utjecaj plina na kavitaciju

S obzirom da ultrazvučni val uzrokuje oscilacije molekula tekućine, relativni položaj molekula vrlo se brzo mijenja. Iz ranijeg teksta može se zaključiti da se prosječna udaljenost između molekula smanjuje tijekom kompresijskog, a povećava tijekom ciklusa razrjeđenja. Praznine u sustavu (kavitacijski mjehurići) nastaju ukoliko prosječni razmak između molekula iznosi više od kritičnog razmaka u kojem djeluju intermolekularne sile. To je moguće s dovoljno velikim negativnim tlakom, odnosno akustičnim tlakom u ciklusu razrjeđenja. Mjehurići rastu do maksimalnog negativnog tlaka, ali samo u ciklusu razrjeđenja.

Ukoliko primijenjeni akustični tlak nije dovoljan za razdvajanje molekula tekućine neće doći do kavitacije. Za vodeni medij potreban je tlak od 1500 atm. Međutim, mjehurići nastaju već pri 20 atm. Razlog tomu je prisutnost čestica u otopini koje olakšavaju pucanje kohezijskih sila u vodi. Prisutnost plina glavni je razlog smanjenja kavitacijskog praga, stoga upotrebom vode iz koje je uklonjen plin kavitacija započinje pri znatno višem akustičnom tlaku. Također, upotreba

jakog vanjskog tlaka ima dvije negativne uloge; čvršće drži na okupu molekule tekućine i zahtjeva upotrebu akustičnog izvora većeg intenziteta. Molekule plina u tekućini pri visokom vanjskom tlaku otapaju se i ne mogu sudjelovati u smanjenju kavitacijskog praga. Prisutnost krutih čestica također smanjuje kavitacijski prag i nije ih moguće potpuno ukloniti iz sustava. One u kavitaciji sudjeluju s plinovima zarobljenim u površinskim udubinama, o čemu je više napisano u poglavlju 2.5 .Nukleacija i rast mjehurića [13].

2.4.3. Utjecaj viskoznosti na kavitaciju

S obzirom da kavitacija zahtjeva pucanje intermolekulskih sila, porastom viskoznosti raste i kavitacijski prag. Međutim, navedena pojava nije previše značajna. Povećanje viskoznosti 10 puta uzrokuje povećanje kavitacijskog praga od 30 %, što je vidljivo u tablici 1 usporedbom tlaka potrebnog za kavitaciju u kukuruznom i ricinusovom ulju. U sonokemiji voda je najčešće odabrani tekući medij i moguće male promjene u viskoznosti nemaju gotovo nikakav utjecaj na kavitaciju [13].

Tablica 1. Kavitacijski prag u medijima s različitom viskoznosti, pri atmosferskom tlaku i sobnoj temperaturi [13].

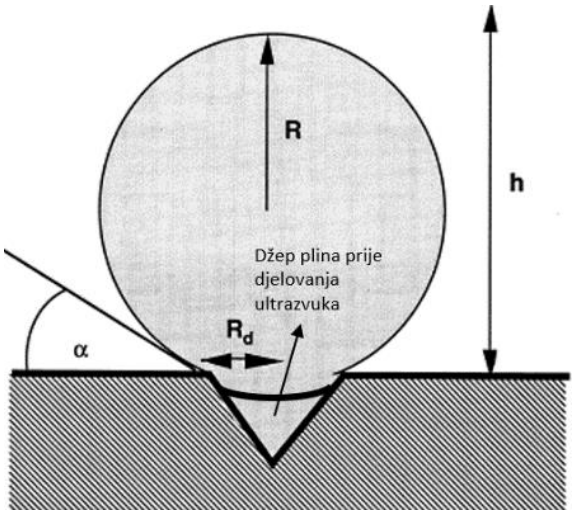
Tekući medij	η **(poise)**	ρ **(g/cm^3)**	p_{kav} **(atm)**
Ricinusovo ulje	6,30	0,969	3,90
Maslinovo ulje	0,84	0,912	3,61
Kukuruzno ulje	0,63	0,914	3,05
Laneno ulje	0,38	0,921	2,36
Tetraklormetan	0,01	1,600	1,75

2.5. Nukleacija i rast mjehurića

Jedan od mehanizama nukleacije zahtjeva prisutnost krutih čestica ili materijala. Barem jedna kruta faza uvijek je prisutna u sustavu, a to je unutarnji dio stijenki posude. Druga mogućnost je prisutnost krutih nakupina čestica. Nukleacija započinje unutar površinskih nepravilnosti, odnosno udubina na površini čestica ili posude. Unutar udubina nalaze se male količine plina („plinski džepovi“). Stabilni su ukoliko je tlak plina u džepu manji ili jednak parcijalnom tlaku plina u otopini. Upravo zbog stabilizacije površina plina poprima konkavni oblik (slika 8) pa površinska napetost džepa raste i smanjuje se tlak unutar džepa. Tijekom faze razrjeđenja

ultrazvuka dolazi do ekspanzije plinskog džepa i smanjenja tlaka unutar istog. Smanjenjem tlaka otopljeni plin difundira unutar proširenog džepa. Ponovno se smanjuje tijekom faze kompresije ultrazvuka i plinovi izlaze iz džepa. S obzirom da je površina džepa veća tijekom ekspanzije, količina plina koja napusti džep manja je od količine plina koja ulazi.

Prilikom ekspanzije džepa/mjehurića međufazni sloj se stanjuje. Eksperimentalno je dokazano da je volumen međufaznog sloja u svakom trenutku približno jednak, stoga ukoliko se površina džepa/mjehurića znatno povećava debljina se znatno smanjuje. Navedena pojava omogućava lakšu difuziju plina unutar mjehurića tijekom ekspanzije, kada je volumen džepa veći. Kada volumen džepa dovoljno naraste nastane mjehurić, odnosno započinje kavitacija. Ukratko, krute čestice smanjuju graničnu vrijednost akustičnog tlaka potrebnog za kavitaciju [14, 15].



Slika 8. Ilustracija nukleacije mjehurića primjenom ultrazvuka u prisutnosti krutih čestica ili stijenki posude [16].

Druga vrsta nukleacijskih klica za kavitaciju su već prisutni stabilni mjehurići u tekućini. Stabilizaciju mjehurića osiguravaju prisutne nečistoće koji djeluju kao sufraktanti i pokrivaju površinu mjehurića. Daljnji postupak kavitacije sličan je kao u prethodnom mehanizmu [9].

Posljednji mehanizam baziran je na cijepanju postojećih kavitacijskih mjehurića nestabilnog oblika, karakterističnih za prolaznu kavitaciju. Cijepanje postojećih mjehurića uglavnom nastaje zbog nejednakog djelovanja ultrazvuka na različite dijelove mjehurića, čemu je uzrok prisutnost

susjednih mjehurića, krutih čestica i nepravilnosti stijenki posude [15]. Ranije u tekstu spomenuto je da cijepanju mjehurića pogoduju povećanje akustične amplitude i smanjenje frekvencije ultrazvuka. Novonastali manji mjehurići djeluju kao nukleusi.

Prvi način rasta mjehurića je srastanje manjih mjehurića u jedan. Sekundarna Bjerkensova sila privlačna je sila koja djeluje između dva mjehurića i omogućava njihovo srastanje. Drugi je naziv za akustični val emitiran iz susjednog mjehurića. Ukoliko je ambijentalni radijus mjehurića znatno različit, sekundarna Bjerkensova sila može biti odbojna. Ukoliko je pulsiranje linearno i nastali valovi su u fazi, sila je privlačna. Aktivni mjehurići pulsiraju nelinearno (slika 7), što znači da za njih navedeni mehanizam rasta ne vrijedi. Primarna Bjerkensova sila ulazni je ultrazvučni val. Ukoliko je pulsiranje mjehurića u fazi s ulaznim valom, primarna Bjerkensova sila privlači mjehuriće u tlačni antičvor polja stojnog vala (antičvor je amplituda) i dolazi do srastanja. Mjehurići u gibanju pokreću i okolnu tekućinu u smjeru propagacije vala, što uzrokuje kvazi – akustični protok tekućine [17].

Drugi mehanizam rasta uključuje difuziju plinova unutar mjehurića. Kao što je prethodno opisano, ovisi o akustičnoj amplitudi i frekvenciji. Manje tlačne amplitude (npr. 0,2 bar) uzrokuju rast od nekoliko mikrometara tijekom 100 s primjene ultrazvuka. Veće tlačne amplitude (npr. 2 bar) uzrokuju oko 10^4 puta brži rast. Veće frekvencije s jednakom amplitudom uzrokuju sporiji rast [9].

2.6. Sonokemijska sinteza metalnih oksida

Metalni oksidi vrlo su široko primjenjivi materijali s velikim brojem korisnih svojstava. Upotrebljivi su za pohranu energije i podataka, (foto)katalizu, izradu senzora, a vrlo su često korišteni u biomedicini (slika 9). Za industrijsku primjenu nužna je energetski učinkovita priprema sitnih i čistih čestica bez primjesa, stoga je sonokemijska sinteza sve češće odabirana metoda.

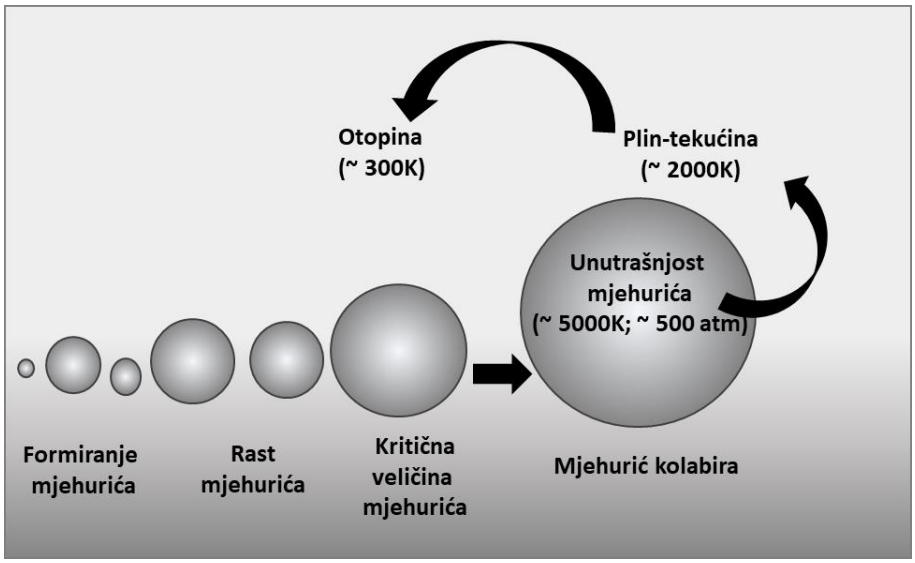


Slika 9. Upotreba nanočestica metalnih oksida u biomedicini [18].

Sinteza se izvodi u sustavima sa sondom ili u ultrazvučnoj kupelji, odnosno s ultrazvukom od 20 kHz ili 40 kHz. Nužan je tekući medij (najčešće voda), a ponekad i inertna atmosfera npr. argonova. U usporedbi s klasičnim tehnikama sinteze nano metalnih oksida, sonokemija u pravilu omogućava sintezu sitnijih čestica i bolju kontrolu oblika čestica. Štetni aditivi često nisu potrebni sintetskom procesu pa je sonokemijska sinteza u skladu s načelima zelene kemije.

Sinteza započinje kavitacijom, a reaktanti se mogu nalaziti u jednom od tri dijela sustava (unutrašnjost mjehurića, dodirna površina tekuće i plinovite faze ili okolna tekućina). U unutrašnjosti prevladavaju ekstremni uvjeti, dok je okolna tekućina na sobnoj temperaturi i

atmosferskom tlaku. U sučelju mjehurić – tekućina uvjeti su blaži od onih u unutrašnjosti (slika 10). Visoka lokalna temperatura i tlak znače brzu sintezu, ali i ekstremno brzo hlađenje (barem 10^{10} K/s). Dakle, ukoliko prekursori dospiju u unutrašnjost mjehurića brzo hlađenje ne dopušta pravilno slaganje kristalne rešetke i produkt (međuprodukt) je amorfan. Nakon takve sinteze uglavnom slijedi dodatni postupak (npr. kalcinacija) kojim nastaju kristalinični metalni oksidi. Kristalinični produkt nastaje u prvom koraku ukoliko se prekursori nalaze u sučelju. Rezultat su kristalići metalnog oksida vrlo slične veličine i oblika. Pretpostavlja se da je za to zaslužna sličnost u parametrima mjehurića generiranih pomoću ultrazvuka određene frekvencije i amplitude [9].

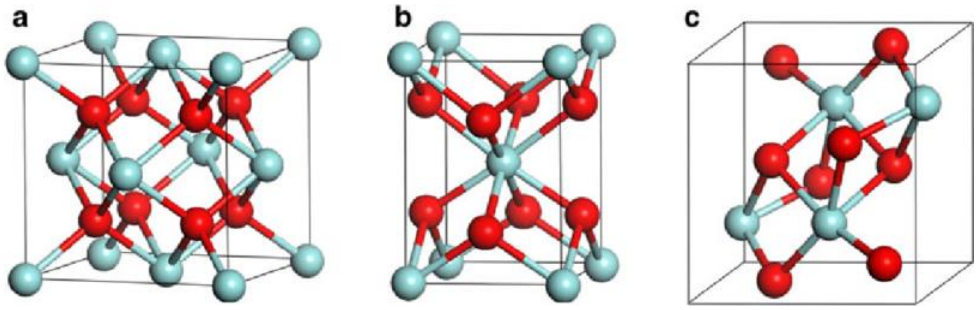


Slika 10. Kavitacijski ciklus i uvjeti u različitim dijelovima sustava.

2.7. Cirkonijev dioksid

Cirkonijev dioksid, ZrO_2, ubraja se u skupinu poluvodiča sa širokom energetskom barijerom. Nanočestice ZrO_2 koriste se za izradu katalizatora, plinskih senzora, optoelektronike, materijala otpornih na koroziju i gorivih ćelija. Osim široke energetske barijere karakteriziraju ga slaba termička provodnost, visoko talište, otpornost na trošenje, mehanička čvrstoća, otpornost na koroziju, termička stabilnost i oksidacijsko/redukcijsko djelovanje u redoks procesima. Često se dodaje materijalima za poboljšanje njihovih svojstava. Npr. miješanjem tetragonskog ZrO_2 i cerijevog dioksida, CeO_2 (čvrsta otopina) dolazi do značajnog poboljšanja termičke stabilnosti

i kapaciteta za skladištenje kisika u usporedbi s čistim tetragonskim CeO_2, što je vrlo značajno jer se navedena čvrsta otopina uglavnom koristi za oksidaciju CO iz ispušnih plinova automobila. Energetska barijera ZrO_2 iznosi oko 5 eV. Veliki broj kisikovih vakancija u kristalnoj rešetci čini ZrO_2 pogodnim za fotokatalizu. ZrO_2 kristalizira u kubičnom, monoklinskom i tetragonskom kristalnom sustavu (slika 11). Na kristalizaciju utječe temperatura kalcinacije, sintetski proces, veličina čestica i defekti [20].



Slika 11. Kristalni sustavi ZrO_2: a – kubični, b – tetragonski, c – monoklinski [21].

Tetragonska faza pokazuje najbolja fotokatalitička svojstva, a monoklinska je fotokatalitički neaktivna. Kubična faza je također prikladna za fotokatalizu i stabilna je pri ambijentalnim uvjetima. Tetragonska faza je metastabilna i obično zahtjeva prisutnost dopanada, najčešće Y_2O_3. Ipak, čisti ZrO_2 može nastati ukoliko su veličine kristalita od 10 nm do 50 nm zbog površinske slobodne energije čestica. U suprotnom tetragonska faza prelazi u monoklinsku. Takve tetragonske faze nastaju kalcinacijom prekursora što može utjecati na katalitička svojstva materijala. Prekursori nastaju iz cirkonijevih soli uz prisutnost stabilizatora koji sprječava rast čestica iznad nanoskale. Stabilizator ima opsežnu ulogu, između ostalog i smanjuje broj sudara čestica pa tako i njihov rast [22].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Cilj

Cilj rada je bio sintetizirati ZrO_2 nanočestice iz $ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ i etilendiamina pri različitim parametrima sonokemijske sinteze, bez mijenjanja temperature kalcinacije. Uspješnost sinteze i karakterizacija nanočestica provedena je pomoću FTIR, PXRD i TEM metoda. Pretpostavka je da mijenjanje parametara sonokemijske sinteze ima utjecaj na sastav međuprodukta, što dovodi do promjene faza i veličina čestica produkta ZrO_2.

3.2. Postupak sinteze ZrO_2

Za sintezu su korištene otopine $ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ (0.06 mol/L) i etilendiamina (0.12 M), koje su pomiješane u molarnom omjeru 1:4, odnosno u volumnom omjeru 1:2. U čašu ili Erlenmayerovu tikvicu dodano je 15 mL otopine $ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ i u otopinu je uronjena ultrazvučna sonda uređaja Sonoplus 3100, Bandelin (slika 12). Program ultrazvuka podešen je na parametre dane u tablici 2. S početkom programa dodana je prva kap otopine etilendiamina, a cijela otopina (30 mL) dodana je kroz nekoliko minuta. Otopina etilendiamina dokapavana je isključivo tijekom trajanja ultrazvučnog pulsa radi postizanja brže homogenizacije otopine. Otopina je hlađena u vodenoj kupelji s malom količinom leda tijekom sonifikacije.



Slika 12. Uređaj za sonokemijsku sintezu sa sondom Sonoplus 3100, Bandelin.

Nastali bijelo – sivi talog filtriran je na Büchnerovom lijevku i ispran tri puta s 20 mL vode zbog uklanjanja zaostalog etilendiamina. Talog je osušen u sušioniku na 80 °C tijekom 24 sata. Nakon sušenja provedena je kalcinacija uzorka na 600 °C tijekom 4 sata, a peć se zagrijavala tijekom 5 sati (2 °C po minuti). Sinteza u ultrazvučnoj kupelji (Badelin Sonorex) provedena je s jednakim volumenima i koncentracijama početnih otopina te je trajala 20 minuta. Otopina etilendiamina dodana je kap po kap tijekom nekoliko minuta, a daljnji postupak jednak je postupku nakon ultrazvučne sonde.

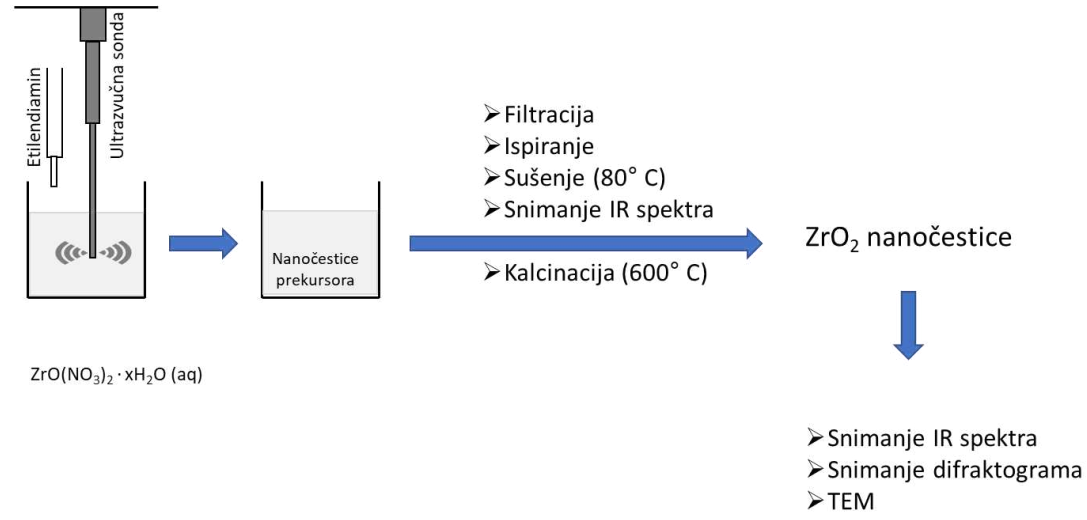
Tablica 2. Parametri sinteze pomoću ultrazvučne sonde

Promjenjivi parametri			Početni parametri		
Amplituda/%	**Vrijeme/min**	**Puls : tišina/s**	**Amplituda/%**	**Vrijeme/min**	**Puls : tišina/s**
40 (ZN40a)	10 (ZN10v)	1 : 1 (ZN1p)	70	20	3:1
50 (ZN50a)	15 (ZN15v)	2 : 1 (ZN2p)			
60 (ZN60a)	X (ZN70a)	X (ZN70a)			
70 (ZN70a)	25 (ZN25v)	4 : 1 (ZN4p)			
80 (ZN80a)	30 (ZN30v)	5 : 1 (ZN5p)			

3.2. Instrumentalne metode

Nakon ultrazvučne sinteze i ispiranja, priroda prekursora određena je IR spektroskopijom. Korišten je Shimadzu FT-IR 8400S spektrofotometar DRIFT. Snimljeni su transmisijski spektri u području valnih brojeva od 4000 – 400 cm^{-1}. Nakon kalcinacije snimljeni su IR spektri produkata i uspoređeni sa spektrima prekursora. Rendgenska analiza, odnosno difrakcija na prahu obavljena je nakon kalcinacije prekursora pomoću Panalytical Empyrean difraktometra (Cu K_α zračenje valne duljine 0,15406 nm). TEM analiza obavljena je na uzorcima s promjenom vremena te i uzorku pripravljenom u ultrazvučnoj kupelji uređajem JEOL – 1400 TEM (Institut farmaceutske tehnologije i biofarmacije sveučilišta u Pečuhu). Korišten je bakreni TEM grid od 200 mesh (Micro to Nano Ltd.) obložen s tankim polimernim filmom Butvar B-98. Uzorci su

naneseni drop – cast metodom na Butvar film iz razrijeđene suspenzije. Shema cijelog postupka prikazana je na slici 13.



Slika 13. Shematski prikaz postupka sinteze nanočestica ZrO_2.

3.2.1. IR spektroskopija

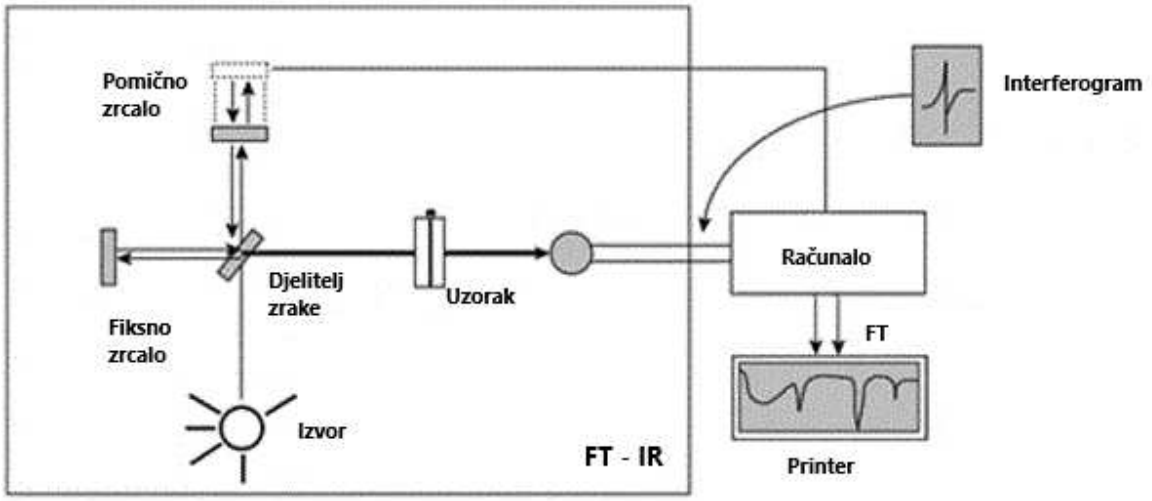
IR spektroskopija je globalno prihvaćena metoda koja se najčešće upotrebljava za preliminarnu, kvalitativnu analizu. Široki spektar IR zraka propušta se kroz uzorak te se pojedini fragmenti navedenog spektra apsorbiraju. Maksimumi se pojavljuju na određenim energijama koje predstavljaju frekvenciju vibracije dijela molekule uzorka. Rezultati se mogu prikazati u apsorpcijskom ili transmisijskom načinu. IR zračenje (tablica 3) dijeli se blisko (NIR), srednje (MIR) i daleko (FIR).

Tablica 3. Segmenti IR spektra.

Područje	Valna duljina (μm)	Valni broj (cm^{-1})
IR	0,8 – 1000	12500 – 10
NIR	0,8 – 2,5	12500 – 4000
MIR	2,5 – 50	4000 – 200
FIR	50 – 1000	200 – 10

Preduvjet za detekciju molekule IR spektroskopijom je promjena u dipolnom momentu tijekom apsorpcije dijela IR spektra, odnosno mora doći do promjene relativnog položaja atoma u molekuli. Ukoliko dipolni moment nije prisutan prije apsorpcije IR zračenja ipak može doći do pojave dipolnog momenta. Inducirani dipolni moment u ovom slučaju nastaje izbacivanjem centralnog atoma iz ravnoteže. Navedena pojava razlog je vidljivosti nepolarne molekule poput CO_2 u IR spektru. Apsorpcijom IR zračenja dolazi do vibracije i/ili rotacije molekule. Spektar se dijeli na područje otiska prsta (1400 – 400 cm^{-1}) i područje funkcionalnih skupina (4000 – 400 cm^{-1}). Naziv „područje otiska prsta“ dolazi zbog kompleksnosti tog dijela spektra te je taj dio specifičan za svaku molekulu vidljivu IR spektroskopijom. U području funkcionalnih skupina spektri sličnih molekula pokazuju visoki stupanj poklapanja. Kombinacijom IR spektroskopije i Fourier – ovih matematičkih transformacija za obradu podataka nastala je metoda FTIR (eng. *Fourier transform infrared spectroscopy*) [23].

FTIR spektrometar (slika 14) sastoji se od izvora IR zračenja, interferometra, nosača uzorka, detektora i računala. Interferogram je dio sustava koji se sastoji od kolimatora, djelitelja zrake, pomičnog i stacionarnog zrcala. FTIR spektrometar omogućuje brzu analizu u cijelom odabranom spektru tijekom jednog snimanja. Metode pripreme uzoraka i nosači uzoraka mogu biti razni, najstariji primjer je priprema pastile od KBr i uzoraka (100 : 1). U ovome radu korištena je jednostavnija tehnika nanošenja homogenizirane smjese KBr i praha uzorka na metalni nosač. Detektor pretvara svjetlosni signal u neobrađene podatke (interferogram) i prenosi ih do računala. Računalni program pretvara podatke u IR spektar pomoću Fourier – ovih tranformacija, odnosno nastaje grafički ovisnosti apsorbancije ili transmitancije o valnom broju (energiji) IR zračenja [23].

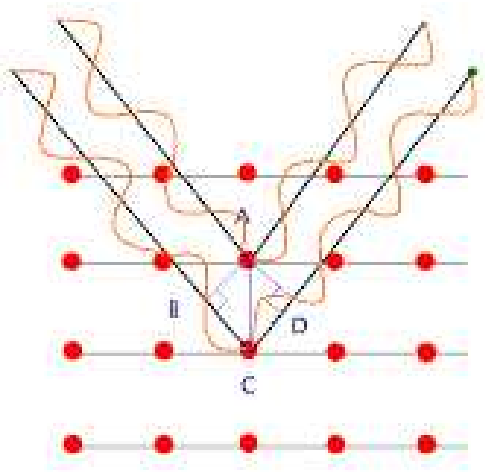


Slika 14. Prikaz IR spektrometra [24].

3.2.2. Rendgenska difrakcija

Područje elektromagnetskog spektra valnih duljina od 10^{-3} – 10 nm pripada X – zrakama. Ove zrake su otkrivene 1895. godine te njihova primjena u istraživanju materijala započinje relativno brzo. Usprkos širokom rasponu u elektromagnetskom spektru, za istraživanje materijala koriste se fotoni valne duljine 0,1 – 0,2 nm. Razlog tomu je sličnost valne duljine X – zrake i prosječne duljine veza u između atoma. Također, relativno duboko prodiru u materijal i omogućuju istraživanje strukture na atomskoj razini.

X – zrake nastaju u evakuiranoj cijevi u kojoj se nalaze katoda i anoda. Proces započinje zagrijavanjem volframovog filamenta ugrađenog u elektrodu negativnog napona (katodu). Elektroni dobivaju energiju i oslobađaju se s katode. Razlika potencijala između katode i anode iznosi 20 – 60 kV, što uzrokuje akceleraciju oslobođenih elektrona. Sudaraju se s anodom (najčešće bakrenom) i elektroni naglo gube brzinu. Promjena akceleracije čestica uzrokuje emisiju elektromagnetskog zračenja, u ovom slučaju X – zraka. Valna duljina emitiranih zraka ovisi o materijalu od kojeg je izrađena anoda. Ukoliko je anoda bakrena, dominantno zračenje ima valnu duljinu 0,15405 nm (Cu K_α). Većina kinetičke energije elektrona transformira se u toplinsku energiju te je potreban sustav hlađenja za normalan rad rendgenske cijevi. Vakuum je nužan prilikom generiranja X – zraka jer plinovi predstavljaju prepreku izbačenim elektronima [25].

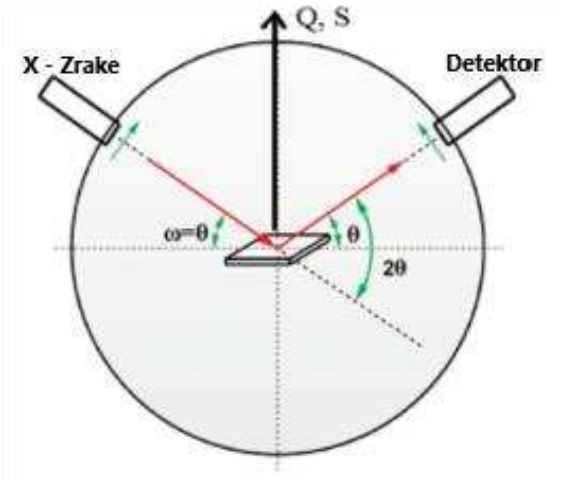


Slika 15. Ilustracija Bragg – ovog zakona [26].

U usporedbi s ukupnim brojem X – zraka u interakciji s kristalom, samo mali dio se reflektira. Metoda se temelji na Bragg – ovom zakonu. Bragg – ov zakon objašnjava da za konstruktivnu interferenciju zraka reflektiranih s različitih Mullerovih ravnina, optički put zrake reflektirane od kristalografske ravnine udaljenije od izvora zračenja mora biti dulji za $n\lambda$ (n = 1, 2, 3…) od zrake reflektirane s ravnine koja se nalazi bliže izvoru zračenja (slika 15). θ je kut između upadne zrake i kristalografske ravnine, λ je valna duljina, a d je udaljenost između kristalografskih ravnina.

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \qquad (1)\ [25]$$

PXRD (eng. *powder X – ray diffraction*) je metoda za proučavanje polikristalnog sustava (kristalinični prah) na temelju njegove interakcije s rendgenskim zrakama. Prvenstveno se koristi za identifikaciju faza, a daje i uvid u parametre kristalne rešetke. Svaki kristalinični materijal ima karakterističnu kristalnu rešetku pa tako i PXRD difraktogram. Usprkos tome identifikacija uzorka isključivo na temelju njegovog difraktograma gotovo je nemoguća te su potrebne dodatne informacije o sastavu uzorka. Cijeli uzorak skenira se promjenom 2θ kuta jer u suprotnom nije moguća konstruktivna interferencija uslijed interakcije X – zrake sa svim orijentacijama kristalnih rešetki u polikristalnom sustavu [25]. Ilustracija PXRD sustava nalazi se na slici 16.



Slika 16. Shematski prikaz uređaja za PXRD [26].

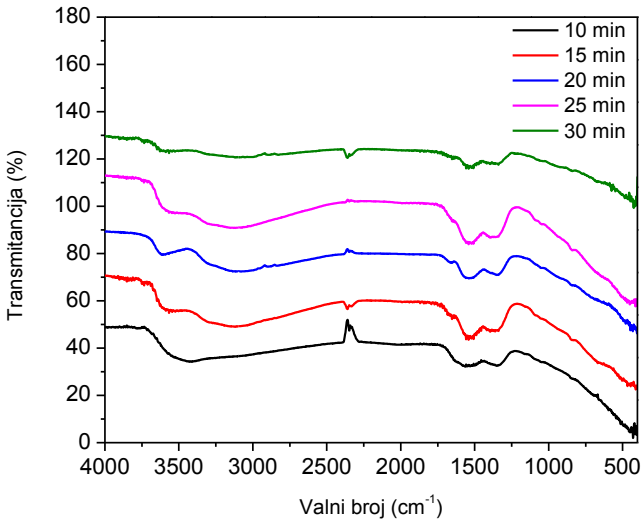
3.2.3. Transmisijska elektronska mikroskopija

Transmisijska elektronska mikroskopija (TEM) vrlo je široko rasprostranjena mikroskopijska tehnika. U kristalografiji primarno se koristi za istraživanje strukture kristala, odnosno određivanje lokalne veličine kristalita i čestica. Velika mana TEM – a je broj čestica koje je moguće analizirati pa je uvijek upitno je li ispitivana količina uzorka reprezentativna za ukupnu količinu uzorka. Metoda se temelji na detekciji transmitiranih elektrona, odnosno elektrona koji su propušteni kroz tanki uzorak na nosaču (grid). TEM omogućuje direktnu vizualizaciju nanočestica u 2D projekciji. Veličina kristalita može se odrediti i pomoću XRD – a i Scherrer – ove formule, no ukoliko su potrebni vrlo precizni podatci TEM je neizostavna metoda. Međutim, za određivanje morfologije uzorka 2D prikaz koji omogućuje TEM nije poželjan i nezgodan je za interpretaciju. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) mnogo je prikladnija za određivanje morfologije [27].

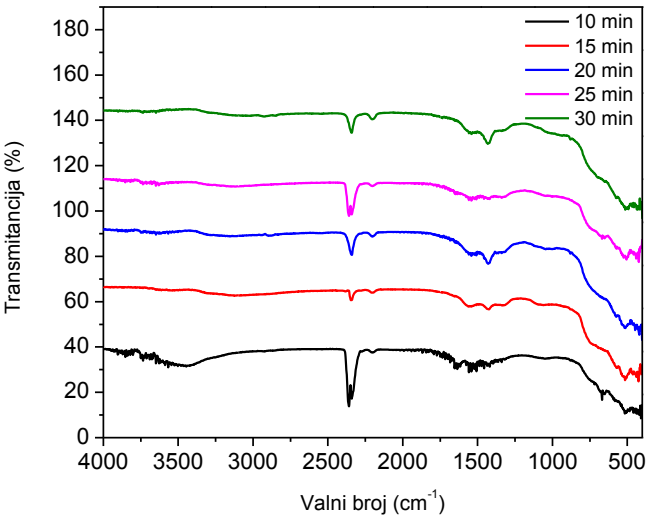
4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Analiza FT – IR spektroskopijom

IR spektroskopija se često koristi za utvrđivanje prisutnosti pojedinih funkcionalnih skupina zahvaljujući činjenici da su apsorpcijske vrpce određenih skupina smještene na istim položajima u spektru neovisno o ostatku analizirane molekule.



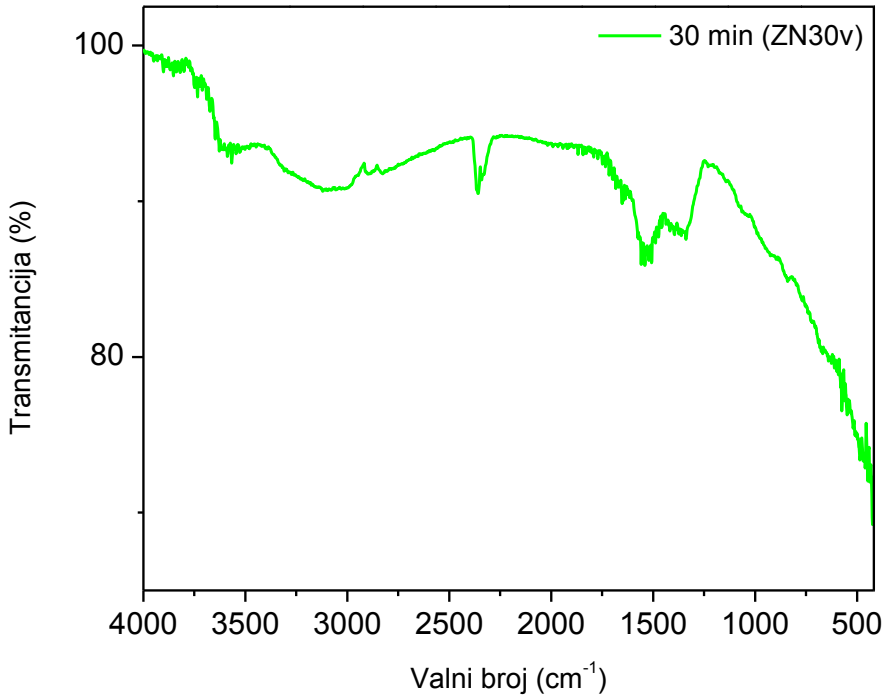
Slika 17. IR spektri prije kalcinacije uzoraka sintetiziranih uz različita trajanja sinteza.



Slika 18. IR spektri nakon kalcinacije uzoraka sintetiziranih uz različita trajanja sinteza.

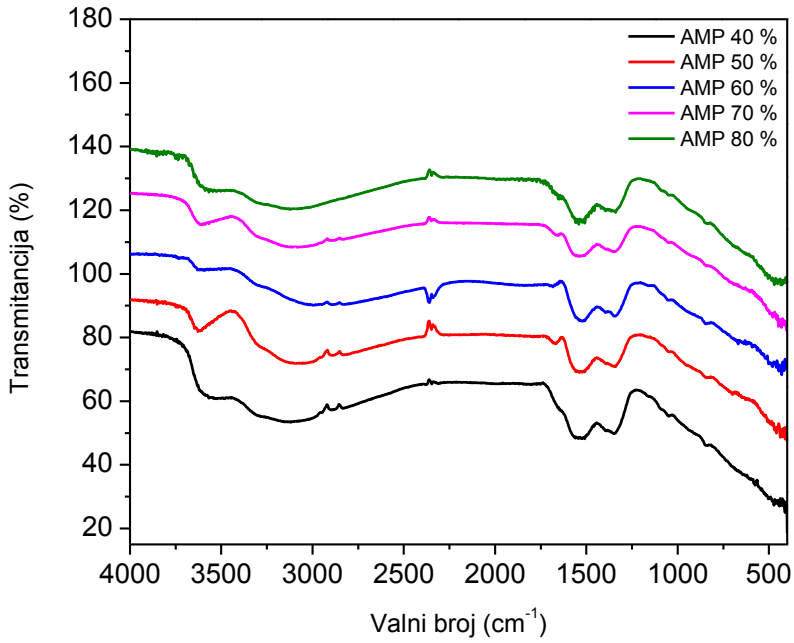
Na slici 17 prikazani su IR spektri uzoraka ZN10v, ZN15v, ZN70a, ZN25v i ZN30v prije kalcinacije, a na slici 18 nakon kalcinacije. Spektri su vrlo slični, što dokazuje da je kvalitativni sastav prekursora, odnosno produkata jednak. Spektri prekursora pokazuju prisutnost etilendiamina signalima s vrhovima na 1348, 1534 i 3066 cm^{-1}. Vrh na 1348 cm^{-1} pripisuje se istezanju C – N veze, vrh na 1534 cm^{-1} savijanju N – H veze, a vrh na 3066 cm^{-1} pripada asimetričnim vibracijama -CH_2-. Prisutnost vode otkriva široki vrh na 3500 cm^{-1}, koji nastaje zbog vibracije istezanja O – H veze u molekuli vode. S obzirom da se u povezanim literaturama spominje da je prekursor smjesa hidroksida ($ZrO(OH)_2$) i hidratiziranih oksida može se zaključiti da se tijekom sušenja odvija prijelaz iz hidroksida u hidratizirane okside jer na IR spektru nije vidljiva prisutnost hidroksida. Uz to, tijekom sušenja dolazi do promjene boje praha iz bijelo – sive u crnu. Naravno, prekursor je i dalje amorfan jer sonokemijska sinteza zbog brzog hlađenja ne dozvoljava slaganje kristalne rešetke, a temperatura sušenja nije dostatna za slaganje kristalne rešetke oksida (nedovoljno energije).

Nakon kalcinacije signali od etilendiamina gotovo potpuno nestaju, a razvija se novi vrh na 504 cm^{-1} koji pripada vibraciji Zr – O. Uzorci nakon kalcinacije pokazuju neobično jak vrh koji pripada vibraciji CO_2 (atmosferski), neovisno o novo snimljenoj pozadini (KBr). Eventualni mali zaostatak etilendiamina nije utjecao na PXRD analizu jer je difraktometar neosjetljiv na lakše atome poput C, O i N zbog malog broja elektrona [28]. Slika 19 odabrana je kao dodatni spektar prekursora ZN30v zbog slabije vidljivog vrha na 3066 cm^{-1} u slici 17.

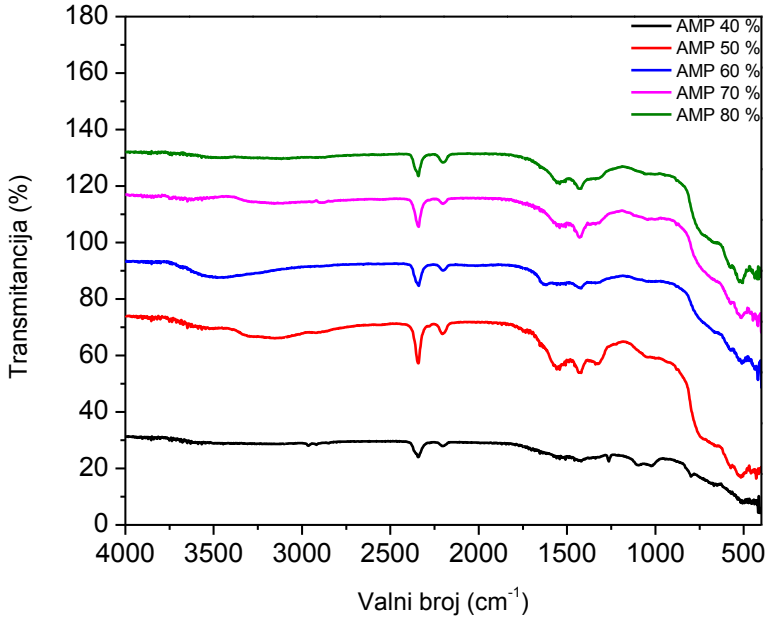


Slika 19. IR spektar uzorka ZN30v prije kalcinacije.

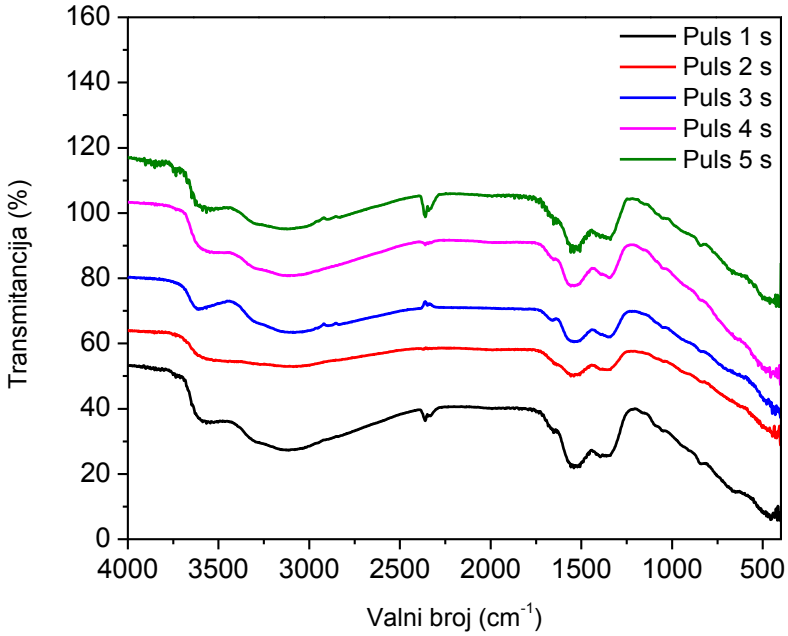
Uspoređujući IR spektre uzoraka sintetiziranih uz primjenu ultrazvuka različitih amplituda prije kalcinacije (slika 20) i nakon kalcinacije (slika 21) uočava se nestanak široke vrpce za vodu (oko 3500 cm^{-1}) nakon kalcinacije uzoraka. Vidljive su karakteristične vrpce za primarne amine u razrijeđenim otopinama u području od 1620-1590 cm^{-1}. Vrpca C – N istezanja vidljiva je u području oko 1400 cm^{-1}.



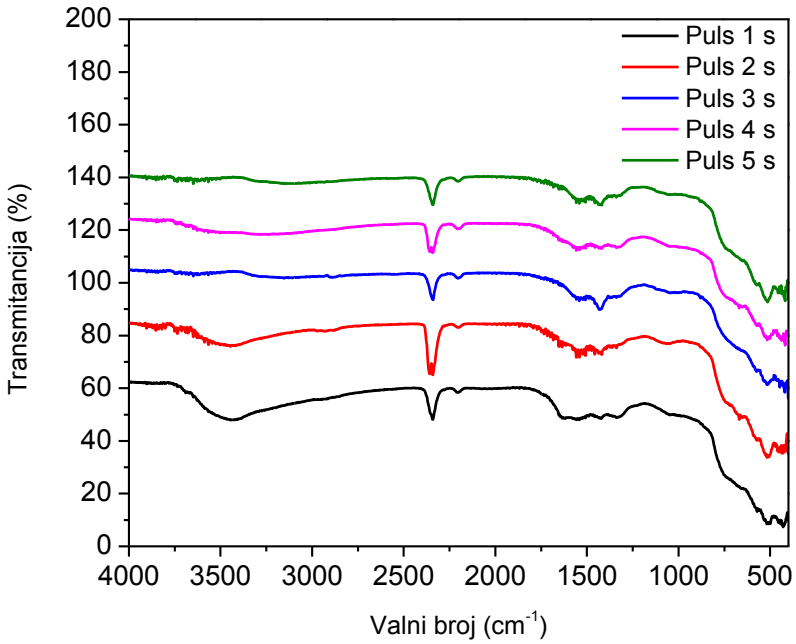
Slika 20. IR spektri prije kalcinacije uzoraka sintetiziranih uz primjenu ultrazvuka različitih amplituda.



Slika 21. IR spektri nakon kalcinacije uzoraka sintetiziranih uz primjenu ultrazvuka različitih amplituda.



Slika 22. IR spektri prije kalcinacije uzoraka sintetiziranih uz različite duljine trajanja ultrazvučnog pulsa.

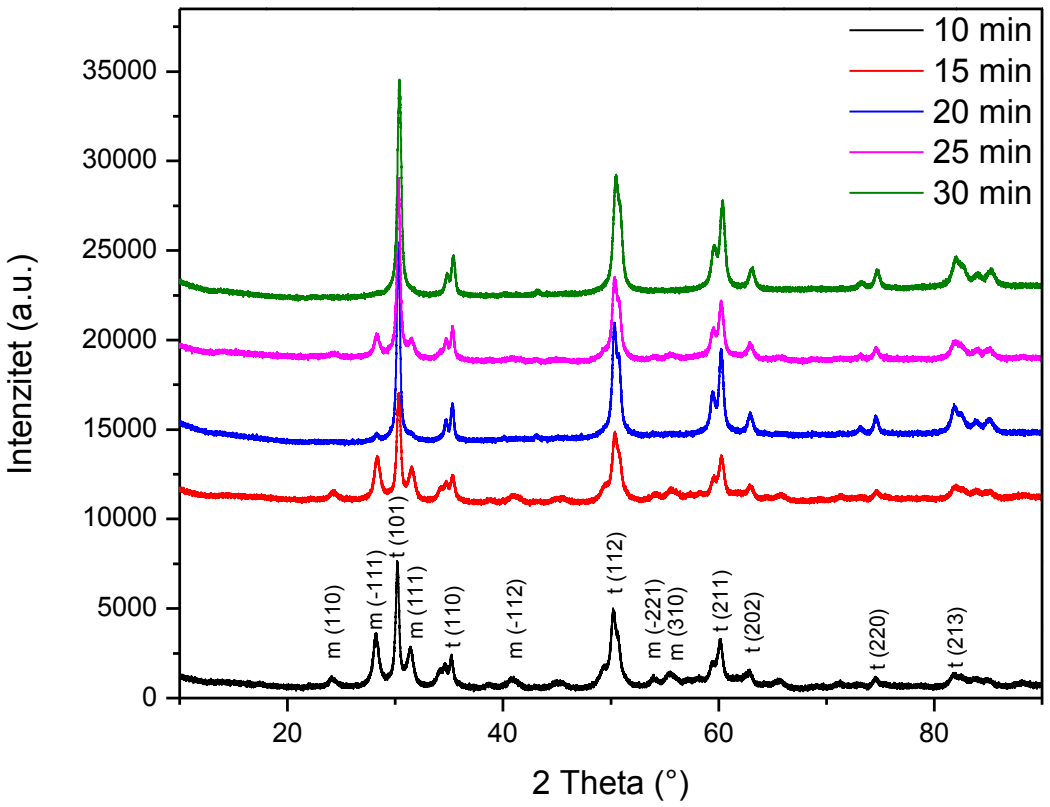


Slika 23. IR spektri nakon kalcinacije uzoraka sintetiziranih uz različite duljine trajanja ultrazvučnog pulsa.

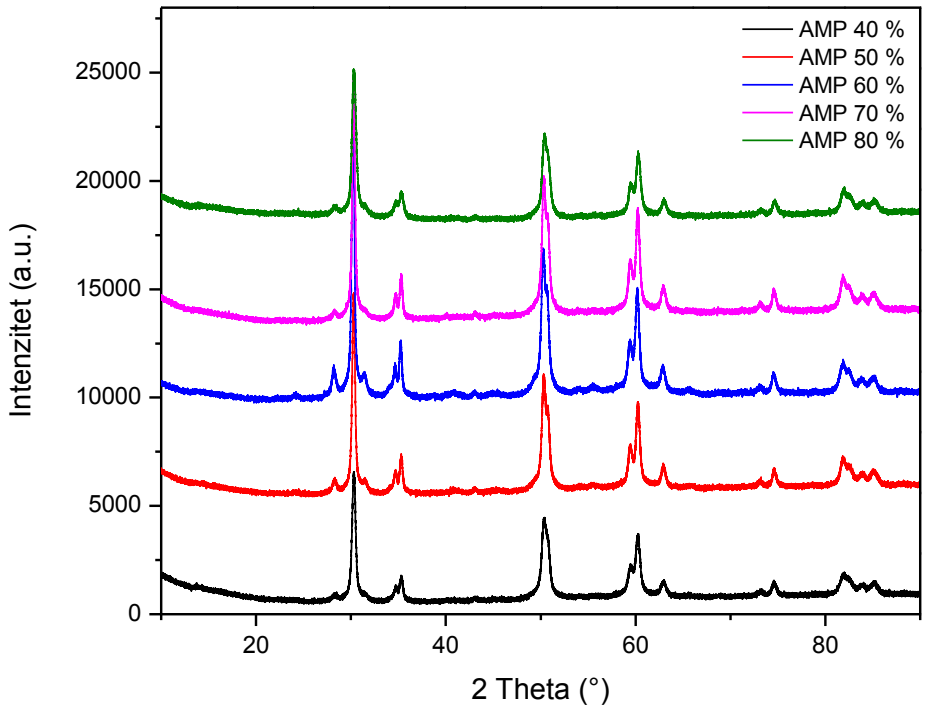
IR spektri uzoraka sintetiziranih uz različite duljine trajanja ultrazvučnog pulsa prije kalcinacije (slika 22) i nakon kalcinacije (slika 23) slični su kao i u prethodnom slučaju kada se mijenjala amplituda ultrazvuka pri sintezi. Vrpce amina (1600 – 1575 cm^{-1} i 1550 – 1504 cm^{-1}) posljedica su asimetričnog i simetričnog savijanja N – H veze.

IR spektri uzoraka pripravljenih mijenjanjem amplitude (ZN40a, ZN50a, ZN60a, ZN70a i ZN80a) prije i nakon kalcinacije te uzoraka pripravljenih uz različitu duljinu trajanja pulsa (ZN1p, ZN2p, ZN70a, ZN4p i ZN5p) daju očekivane rezultate, odnosno potvrđuju jednak kvalitativni sastav svih prekursora i svih produkata neovisno o parametrima sinteze. Također se pojavljuje ključan vrh u području „otiska prsta“, na 504 cm^{-1} koji pripada vibraciji Zr – O u spektrima nakon kalcinacije. Spektri uzorka iz ultrazvučne kupelji jednaki su spektrima sintetiziranim pomoću sonde.

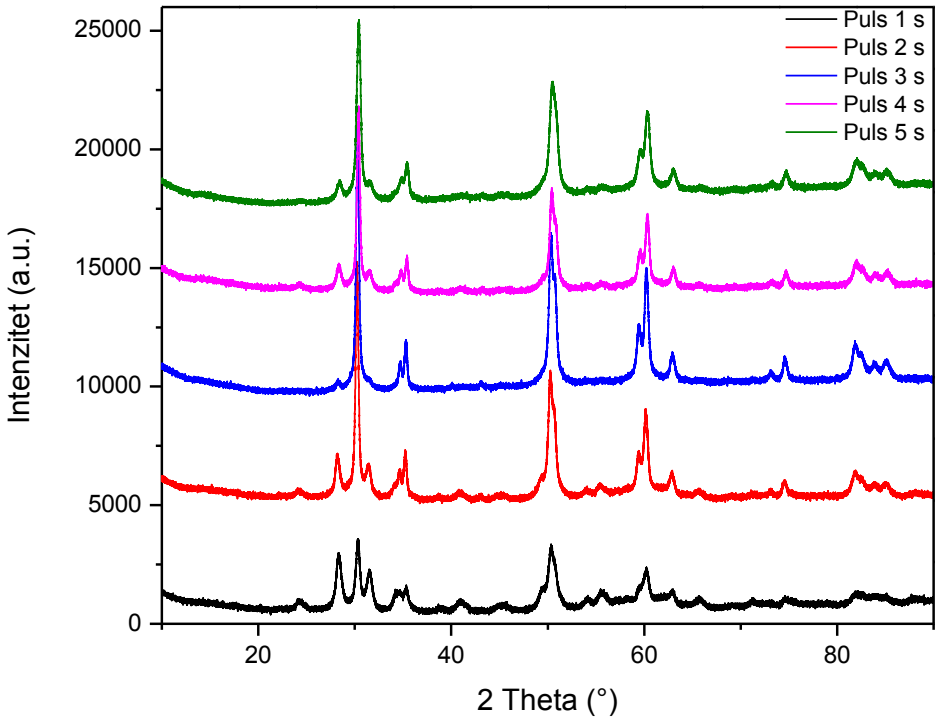
4.2. Rendgenska difrakcija na prahu



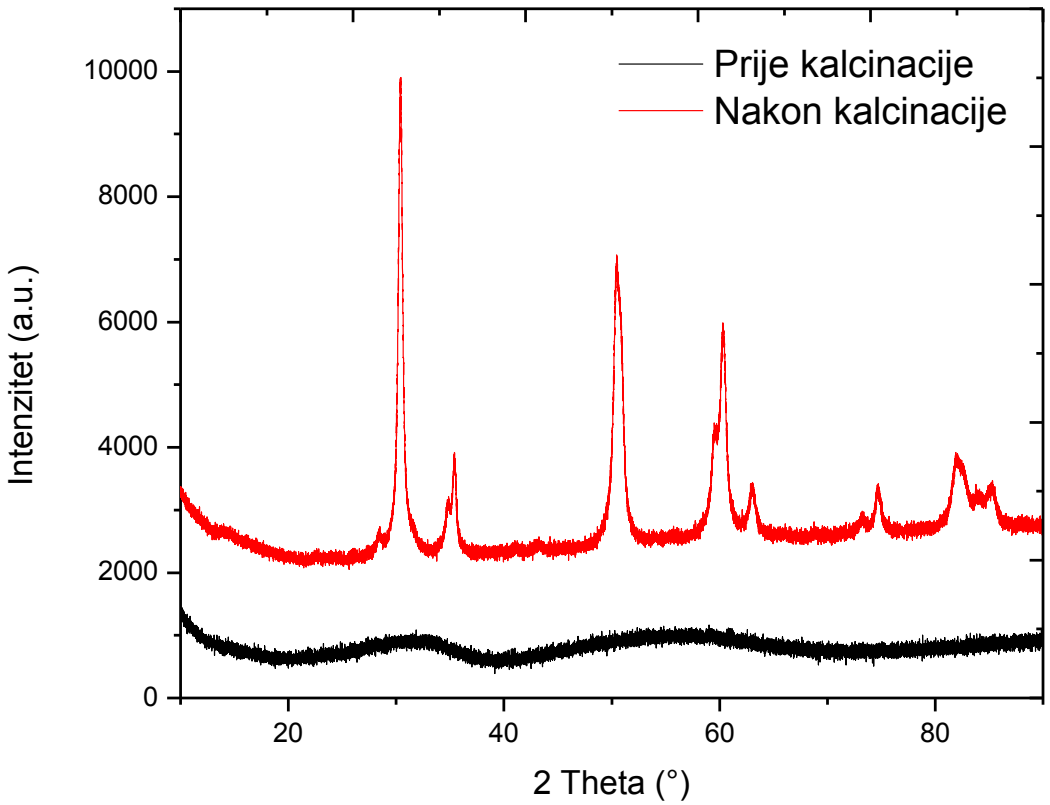
Slika 24. Difraktogrami uzoraka sintetiziranih uz različito vrijeme sinteze.



Slika 25. Difraktogrami uzoraka sintetiziranih uz različite amplitude.



Slika 26. Difraktogrami uzoraka sintetiziranih uz različita trajanja ultrazvučnog pulsa.



Slika 27. Difraktogrami uzoraka sintetiziranog u ultrazvučnoj kupelji snimljeni prije i nakon kalcinacije.

Tablica 4. Prosječna veličina kristalita i udio faza u seriji uzoraka sintetiziranih uz promjenu trajanja sinteze

Uzorak	ZN10v	ZN15v	ZN70a	ZN25v	ZN30v
Prosječna veličina kristalita (nm)	13,3	13,1	16,2	14,3	15,0
Udio tetragonske faze (%)	74,9	76,7	97,7	94,1	100
Udio monoklinske faze (%)	25,1	23,3	2,3	5,9	0

Tablica 5. Prosječna veličina kristalita i udio faza u seriji uzoraka sintetiziranih uz promjenu amplitude ultrazvuka.

Uzorak	ZN40a	ZN50a	ZN60a	ZN70a	ZN80a
Prosječna veličina kristalita (nm)	13,8	14,7	14,8	16,2	14,4
Udio tetragonske faze (%)	96,3	95,9	97,9	97,7	97,2
Udio monoklinske faze (%)	3,7	4,1	2,1	2,3	2,8

Tablica 6. Prosječna veličina kristalita i udio faza u seriji uzoraka sintetiziranih uz promjenu trajanja pulsa ultrazvuka i uzorka pripravljenog u ultrazvučnoj kupelji.

Uzorak	ZN1p	ZN2p	ZN70a	ZN4p	ZN5p	Kupelj
Prosječna veličina kristalita (nm)	10,9	14,5	16,2	15,7	12,3	14,3
Udio tetragonske faze (%)	62,1	88,3	97,7	91,2	93,7	98,1
Udio monoklinske faze (%)	37,9	21,7	2,3	8,8	6,3	1,9

Na slikama 24 – 27 nalaze se difraktogrami uzoraka sintetiziranih uz promjenu vremena, amplitude i ultrazvučnog pulsa te sintetiziranog u ultrazvučnoj kupelji. Na difraktogramima jasno je vidljiva prisutnost dvije faze ZrO_2, tetragonska (prostorna grupa P $4_2/nmc$) i monoklinska (prostorna grupa $P\ 2_1/a$). Po intenzitetu difrakcijskih maksimuma na prvi pogled jasno je da je u svim uzorcima dominantna tetragonska faza, iako su pojedinim uzorcima značajno izraženi maksimumi monoklinske faze. Pomoću Scherrer – ove formule (2) izračunate su prosječne veličine kristalita za svaki pojedini uzorak. Volumni udio faza izračunat je po formuli (3) danoj u literaturi [20]. Navedeni podatci prikazani su u tablicama 4 – 6.

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \qquad (2)\ [29]$$

L je veličina kristalita (nm). Za faktor oblika K uzet je broj 0,9. Valna duljina Cu – Kα (λ) iznosi 1,5406 nm. Kut θ očitava se iz difraktograma, kao i širina na pola visine vrha (β).

$$\%\ \mathrm{t}\ -\ \mathrm{faze} = \frac{It(101) + It(110)}{\mathrm{It}(101) + It(110) + Im(-111)} \qquad (3)\ [20]$$

It predstavlja intenzitete vrhova kristalografskih ravnina t(101) i t(110). *Im* je intenzitet vrha ravnine m(-111) [20].

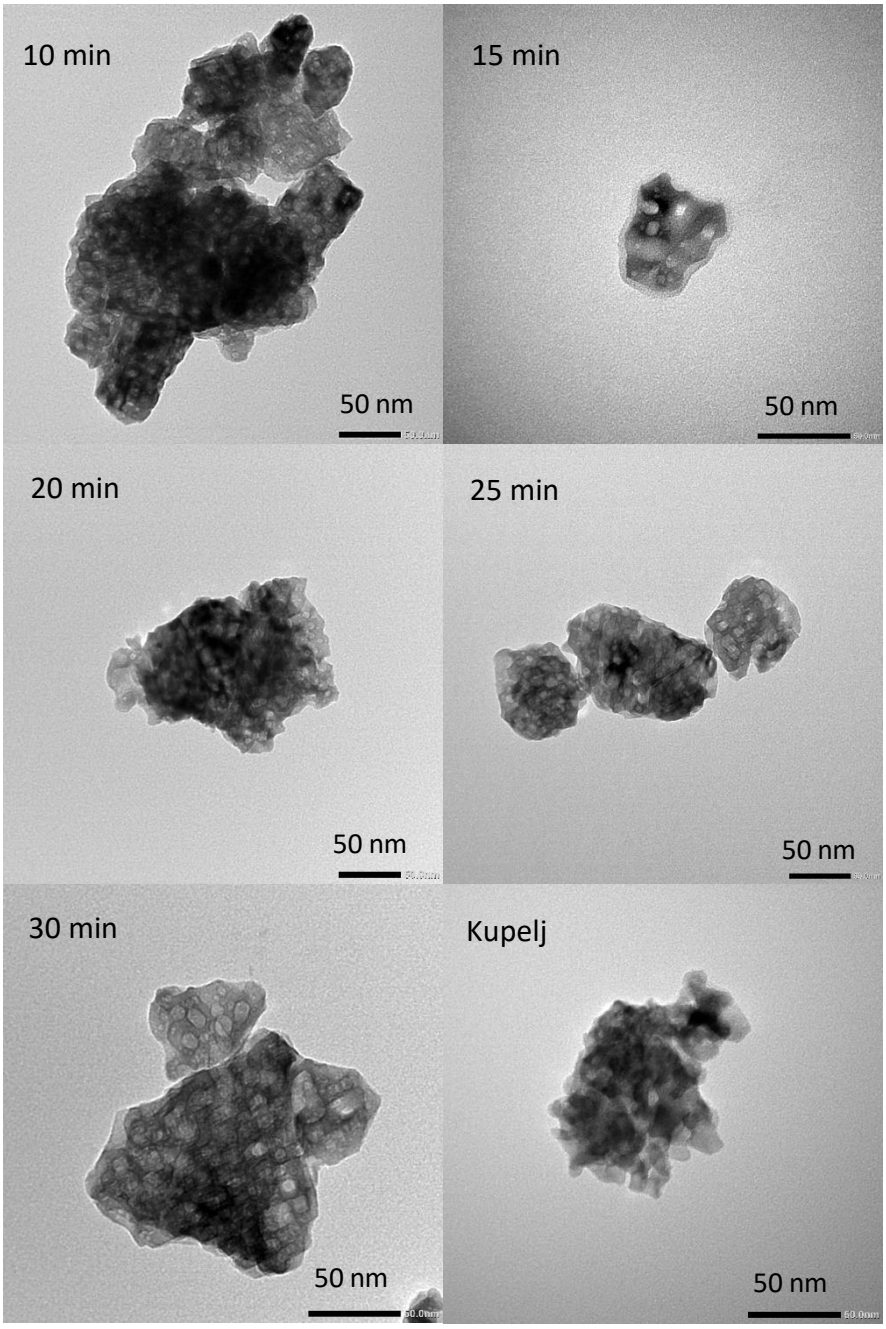
Serija s promjenom vremena (slika 24) jasno pokazuje da vrijeme sinteze prekursora ima znatan utjecaj na udjele faza u produktu. Uzorak ZN10v sadrži 25,1 % monoklinske faze, što je vidljivo iz znatnih intenziteta vrhova karakterističnim ravninama m(-111) i m(111). Nakon 15 min utjecaj vremena na dobivene faze znatno se smanjuje te su udjeli tetragonske faze uzoraka ZN70a i ZN80v preko 90 %. Fazno čisti t – ZrO_2 dobiven je isključivo u uzorku ZN30v, što se može zaključiti iz nedostatka vrha ravnine m (-111) na 2θ = 28,3 °. Prosječne veličine kristalita uzoraka iz ove serije iznose 13,1 – 16,2 nm (tablica 4).

Serija s promjenom amplitude (slika 25) pokazuje znatno manje razlike u intenzitetima pojedinih difrakcijskih maksimuma od prethodne serije. Monoklinska faza prisutna je u vrlo malom postotku u svim ispitivanim uzorcima te fazno čisti uzorak nije dobiven. Može se zaključiti da amplituda nema značajan utjecaj na sastav produkta poput vremena trajanja sinteze. Prosječna veličina kristalita ne prelazi 17 nm te poveznica između veličine kristalita i primijenjene amplitude nije uočena (tablica 5).

Serija s promjenom trajanja pulsa (slika 26) pokazuje znatnije promjene udjela faza. Uzorci ZN1p i ZN2p sadrže veće udjele monoklinskih faza, 37,9 % i 21,7 %. Učinak pulsa na faze smanjuje se već kod pulsa od 3 s, odnosno od uzorka ZN70a te ostali uzorci ponovno sadrže preko 90 % tetragonske faze. Jednoznačna poveznica s veličinom kristalita nije uočena, a prosječne veličine kristalita iznose 10,9 – 16,2 nm (tablica 6).

Uzorak u ultrazvučnoj kupelji (slika 27) pokazuje iznenađujuće velik udio tetragonske faze (98,1 %), s obzirom da dosadašnji rezultati upućuju na poveznicu između većeg utroška energije i tetragonske faze. Snimljen je i difraktogram istog uzorka prije kalcinacije te pokazuje amorfnu strukturu, koja je pretpostavljena i kod ostalih uzoraka prije kalcinacije, s obzirom na znatno veću brzinu hlađenja prilikom upotrebe ultrazvučne sonde. Prosječna veličina kristalita iznosi 14,3 nm (tablica 6).

4.3. TEM analiza



Slika 28. TEM slike uzoraka sintetiziranih uz promjenu vremena i uzorka sintetiziranog u ultrazvučnoj kupelji.

Radi boljeg uvida u strukturu produkata prikazane su TEM slike produkata sinteza s promjenom vremena i produkta iz ultrazvučne kupelji (slika 28). Prosječna veličina kristalita relativno se dobro poklapa s izračunatim vrijednostima pomoću Scherrer – ove formule u tablicama 3 – 6, iako je granica kristalita slabije vidljiva na slikama uzoraka priređenim uz kraće trajanje sonikacije. Kristaliti su sličnih dimenzija iako su u uzorku prisutne dvije faze (osim u uzorku ZN30v). Uzorci pokazuju znakove aglomeracije.

5. ZAKLJUČAK

Sonokemijska sinteza koristi ultrazvuk frekvencije 20 kHz do 500 MHz za pokretanje kemijske reakcije. Akustična kavitacija podrazumijeva nastajanje i rast kavitacijskog mjehurića tijekom faze razrjeđenja longitudinalnog ultrazvučnog vala te pucanje mjehurića, što dovodi do nastanka ekstremnih uvjeta u lokalnom području. Za sonokemijsku sintezu ZrO_2 nužan je stabilizator nanočestica, radi sprječavanja njihovog rasta. U tu svrhu koriste se etilendiamin, trioktilfosfin oksid i sl. IR analiza uzoraka ZrO_2 sintetiziranih pomoću ultrazvučne sonde i ultrazvučne kupelji pokazuje jednak kvalitativni sastav prekursora i kvalitativni sastav produkata, neovisno o promjeni parametara sinteze. Može se zaključiti da su prekursori hidratizirani, amorfni oksidi zbog nedostatka vrha OH skupine na 3391 cm^{-1} te prisutnosti vrha na 3537 cm^{-1}, koji nastaje zbog vibracije istezanja O – H veze u molekuli vode. Pretpostavlja se da se prijelaz hidroksida u okside odvija tijekom faze sušenja jer u tom razdoblju dolazi i do promjene boje uzorka. Kvantitativna analiza otkriva dvije faze ZrO_2, tetragonsku ($P\ 4_2/nmc$) i monoklinsku ($P\ 2_1/a$). Vrijeme sinteze i trajanje pulsa najviše utječu na sastav nakon kalcinacije. Uzorci sonificirani dulje od 15 min sadrže udjele tetragonske faze preko 90 %, dok uzorci ZN10v i ZN15V sadrže 74,9 % i 76,7 % tetragonske faze. Jedini fazno čisti uzorak (tetragonska faza) dobiven je sonifikacijom od 30 min. Promjena amplitude nema znatan utjecaj na sastav praha. Primjenom ultrazvučnog pulsa u trajanju od 1 i 2 s nastaje 37,9 i 21,7 % monoklinske faze, dok dulji puls ponovno daje preko 90 % tetragonske faze. Prosječna veličina kristalita računata po Scherrer – ovoj formuli ne prelazi 20 nm, korelacija s promjenom parametara sinteze nije pronađena. TEM analiza pokazuje slične dimenzije kristalita unatoč prisutnosti dviju faza te znakove aglomeracije.

6. LITERATURA

[1] J. Clark, D. Macquarrie, Handbook of Green Chemistry & Technology, Wiley – Blackwell, Hoboken, New Jersey, 2002.

[2] C. V. Reddy, I. N. Reddy, J. Shim, D. Kim, K. Yoo, Ceramics International, 44 (2018), 12329–12339.

[3] S. Baig, F. Farooq, A, Malik, Journal of the Chemical Society of Pakistan, 31 (2009), 857-862.

[4] http://www.sonochemistry.info/introdution.htm (2.5.2022)

[5] http://www.ultrasonic-resonators.org/design/transducers/transducer_design.html (4.5.2022)

[6] J. Berlan, T. J. Mason, Ultrasonics, 30 (1992.), 203–212.

[7] A. Weissler, H. W. Cooper, S. Snyder, Journal of the American Chemical Society, 72 (1950.), 1769–1775.

[8] J. González-García, V. Sáez, I. Tudela, M. I. Díez-Garcia, M. Deseada Esclapez, O. Louisnard, Water, 2 (2010.), 28–74.

[9] K. Yasui, Fundamentals of Acoustic Cavitation and Sonochemistry. Theoretical and Experimental Sonochemistry Involving Inorganic Systems, Springer Netherlands, Heidelberg, Njemačka, 2011.

[10] T.J. Mason, A. Tiehm, Advances in Sonochemistry: Ultrasound in Environmental Protection, JAI Press, Stamford, Connecticut, 2001.

[11] B. Kumari, B. K. Tiwari, M. B. Hossain, N. P. Brunton, D. K. Rai, Food and Bioprocess Technology, 11 (2017), 223–241.

[12] K. Yasui, T. Tuziuti, J. Lee, T. Kozuka, A. Towata, Y. Iida, Ultrasonics Sonochemistry, 17 (2010), 460–472.

[13] T. J. Mason, J. P. Lorimer, Applied Sonochemistry_ Uses of Power Ultrasound in Chemistry and Processing, Wiley-VCH, Weinheim, Njemačka, 2002.

[14] S. I. Madanshetty, R. E. Apfel, The Journal of the Acoustical Society of America, 90 (1991), 1508–1514.

[15] N. Bremond, M. Arora, S. M. Dammer, D. Lohse, Physics of Fluids, 18 (2006), 121505.

[16] S. F. Jones, G. M. Evans, K. P. Galvin, Advances in Colloid and Interface Science, 80 (1999), 27–50.

[17] T. J. Matula, S. M. Cordry, R. A. Roy, L. A. Crum, The Journal of the Acoustical Society of America, 102 (1997), 1522–1527

[18] M. P. Nikolova, M. S. Chavali, Biomimetics, 5 (2020), 27.

[19] J. L. WANG, L. J. XU, Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 42 (2012), 251–325.

[20] N. C. Horti, M. D. Kamatagi, S. K. Nataraj, M. N. Wari, S. R. Inamdar, Nano Express, 1 (2020), 010022.

[21] Y. Han, J Zhu, Topics in Catalysis, 56 (2013), 1525–1541.

[22] L. Chen, T. Mashimo, E. Omurzak, H Okudera, C. Iwamoto, A. Yoshiasa, The Journal of Physical Chemistry C, 115 (2011), 9370–9375.

[23] B. Stuart, (2005). Infrared Spectroscopy. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2001.

[24] J. J. A. Lozeman, P. Führer, W. Olthuis, M. Odijk, The Analyst, 145 (2020), 2482–2509.

[25] M. Lee, X-Ray Diffraction for Materials Research: From Fundamentals to Applications, Apple Academic Press, Oakville, Kanada, 2016.

[26] http://www.abhipod.com/researchpage/UGCMRP_05_06_ForWeb/elearningnode12.html (28.6.2022.)

[27] W. Zhou, H. F. Greer, European Journal of Inorganic Chemistry, 7(2016), 941–950.

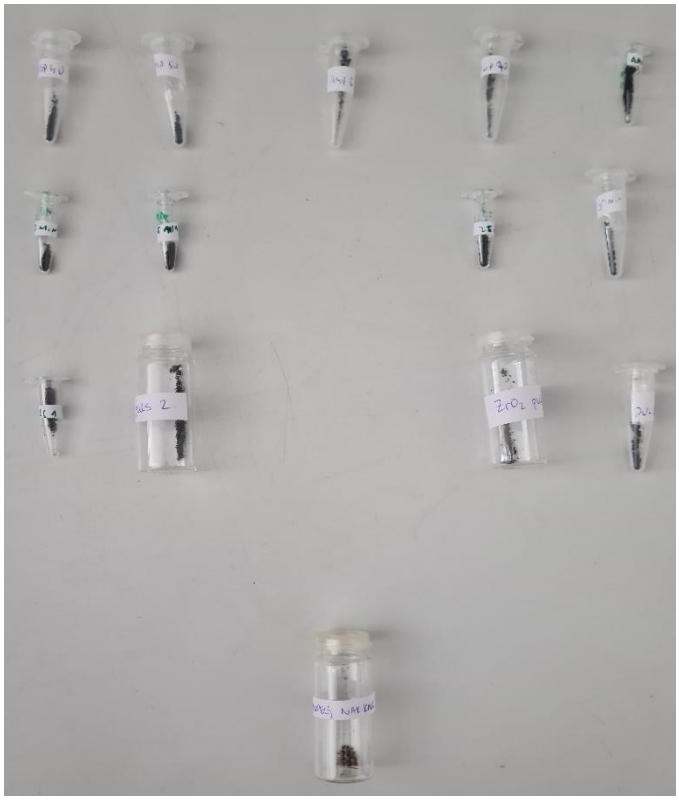
[28] A. Pandey, S. Dalal, S. Dutta, Journal of Materials Science: Materials in Electronics 32 (2021), 1341–1368.

[29] M. T. Taghizadeh, M. Vatanparast, Journal of Colloid and Interface Science, 483 (2016), 1–10.

7. PRILOZI



Slika 29. Uzorak ZN70a prije sušenja



Slika 30. Uzorci s promjenom amplitude (prvi red), vremena (drugi red) i pulsa (treći red) te uzorak iz ultrazvučne kupelji (četvrti red).

8. ŽIVOTOPIS

Ivan Ćorić

Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Sveučilišni diplomski studij

Cara Hardijana 8/A, 31000 Osijek

OSOBNI PODATCI

Ante Starčevića 7

31216 Antunovac

099/209-3630

ivan.coric1998@gmail.com

Rođenje: 29.10.1998., Osijek

ŠKOLOVANJE

2020. – 2022. Sveučilišni diplomski studij na Odjelu za kemiju; istraživački smjer (anorganska i analitička kemija), Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku.

2017. – 2020. Sveučilišni preddiplomski studij na Odjelu za kemiju, Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku.

2013. – 2017. Tehnička škola i prirodoslovna gimnazija Ruđera Boškovića Osijek, smjer Ekološki tehničar.

2005. – 2013. Osnovna škola „Antunovac“.

AKTIVNOSTI

2018. – 2022. Aktivno volontiranje održavanjem instrukcija iz kemije, matematike i fizike. učenicima osnovnih i srednjih škola u sklopu udruge „Mathoteka“.

2018. Sudjelovanje na Danima otvorenih vrata Odjela za kemiju.

2020. Sudjelovanje na Ružičkinim danima posterskim priopćenjem.

Ćorić, Ivan; Janđel, Kristina; Bijelić, Jelena; Kovač-Andrić, Elvira, „Razvoj mehanokemijske metode za sintezu metalo- organskih mreža“. Book of abstracts 18th Ružička days “Today Science- Tomorrow Industry" / Jukić, Ante (ur.). Zagreb, Osijek: Croatian Society of Chemical Engineers ; Faculty of Food Technology of Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, 2020. str. 26-26.

2021. Sudjelovanje na Festivalu znanosti.

2021. Dobitnik nagrade pročelnika za najboljeg studenta 3. godine preddiplomskog studija Odjela za kemiju.

2022. Sudjelovanje na Danima otvorenih vrata Odjela za kemiju.

2022. Sudjelovanje na međunarodnoj konferenciji GREEN s posterskim priopćenjem.

Ćorić, Ivan; Kovač- Andrić, Elvira; Petrović, Ana; Gvozdić, Vlatka, „Ultrasound Assisted Green synthesis of Zirconia Nanoparticles Using the Aqueous Extract of *Viscum album* L. Leafs“. 2st International Students' GREEN Conference, Osijek, 2022.

2022. Sudjelovanje na međunarodnoj konferenciji Voda Za Sve s posterskim priopćenjem.

Ćorić, Ivan; Kojčinović, Jelena; Kovač-Andrić, Elvira, „Potential application of activated MOF-5 in decomposition of organic pollutants from wastewater“, 9th International Scientific and Professional Conference WATER FOR ALL, Osijek, 2022.

2022. Završen tečaj stupnja 1 Njemačkog jezika (A1/1) u Lingua d.o.o. Osijek.