

# Sinteza željezova oksida elektroispredanjem

---

Ćutić, Lejla

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:213605>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-16**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**  
**SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ**

**Lejla Ćutić**

**ZAVRŠNI RAD**

**Zagreb, rujan 2023.**

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
POVJERENSTVO ZA ZAVRŠNE ISPITE

Kandidatkinja Lejla Ćutić

Predala je izrađen završni rad dana: 15. rujna 2023.

Povjerenstvo u sastavu:

prof. dr. sc. Danijela Ašperger, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

dr. sc. Željka Petrović, viši znanstveni suradnik, Institut Ruđer Bošković, Zagreb

doc. dr. sc. Matija Cvetnić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 20. rujna 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije  
Sveučilišni preddiplomski studij

Lejla Ćutić

## **SINTEZA ŽELJEZOVA OKSIDA ELEKTROISPREDANJEM**

### **ZAVRŠNI RAD**

Mentor: prof. dr. sc. Danijela Ašperger

Komentor: dr. sc. Željka Petrović, znanstveni savjetnik

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Danijela Ašperger

prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković

dr. sc. Željka Petrović, znanstveni savjetnik

Zagreb, rujan 2023.

*Zahvaljujem se mentorici, prof. dr. sc. Danijeli Ašperger na ukazanoj prilici i povjerenju, na izdvojenom vremenu i trudu.*

*Zahvaljujem se svojoj komentorici, dr. sc. Željki Petrović na izdvojenom vremenu i prilici za obradu izabrane teme u laboratoriju na Institutu Ruđer Bošković, na iznimnom strpljenju, brojnim savjetima i prenesenom znanju prilikom izrade završnoga rada.*

*Najveće hvala mojoj obitelji i prijateljima na razumijevanju i podršci koja je beskrajno značila u mnogim trenucima i bez kojih bi sve bilo puno teže.*

## SADRŽAJ:

1.	UVOD .....	1
2.	OPĆI DIO.....	3
2.1.	ŽELJEZOVI OKSIDI .....	3
2.2.	NANOSTRUKTURIRANI ŽELJEZOVI OKSIDI.....	5
2.3.	ELEKTROISPREDANJE .....	6
2.4.	EKSPERIMENTALNE METODE .....	8
2.4.1.	Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom s prigušenom totalnom refleksijom (ATR-FTIR).....	8
2.4.2.	Pretražna mikroskopija s emisijom elektrona s pomoću polja (FE-SEM) uz energijski razlučujuću rendgensku spektrometriju (EDS).....	9
2.4.3.	Rendgenska difrakcija (XRD).....	10
3.	EKSPERIMENTALNI DIO.....	12
3.1.	Priprema otopina .....	12
3.1.1.	Priprema PVP otopine.....	12
3.1.2.	Priprema otopine za sintezu $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	12
3.2.	Sinteza $\alpha$ – Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> vlakana .....	12
3.3.	Karakterizacija uzoraka.....	13
3.3.1.	Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom u modu prigušene totalne refleksije (ATR-FTIR) .....	13
3.3.2.	Pretražna mikroskopija s emisijom elektrona s pomoću polja (FE-SEM) uz energijski razlučujuću rendgensku spektrometriju (EDS).....	13
3.3.3.	Rendgenska difrakcija (XRD).....	14
4.	REZULTATI.....	15
4.1.	Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom u modu prigušene totalne refleksije (ATR-FTIR) .....	15
4.2.	Pretražna mikroskopija s emisijom elektrona s pomoću polja (FE-SEM) uz energijski razlučujuću rendgensku spektrometriju (EDS) .....	17
4.2.1.	Uzorci elektroispredenih vlakana.....	17
4.2.2.	Uzorci elektroispredenih kompozitnih vlakana (PVP uz željezovu sol) .....	18
4.2.3.	Uzorci žarenih vlakana.....	19
4.2.4.	Elementna analiza vlakana .....	20
4.3.	Rendgenska difrakcija (XRD).....	22
5.	RASPRAVA .....	23
5.1.	Kvalitativna identifikacija sintetiziranih uzoraka vlakana ATR-FTIR spektroskopijom.....	23

5.2.	Morfologija i kemijski sastav uzoraka vlakana.....	25
5.3.	Kristalna struktura uzoraka vlakana.....	28
6.	ZAKLJUČAK.....	31
	POPIS SIMBOLA.....	33
	LITERATURA.....	34

## SAŽETAK

### **Sinteza vlakana željezova oksida elektroispredanjem**

Posljednjih godina se oksidi željeza intenzivno istražuju kao potencijalni fotokatalizatori i materijali za izradu anoda zbog dobre stabilnosti, netoksičnosti, niske cijene, dostupnosti te vrijednosti energijskog procijepa od  $\sim 2,1$  eV. Međutim, mala električna provodnost te vrlo brza rekombinacija fotogeneriranih nosioca naboja (elektrona i šupljina) ograničavaju njihovu primjenu. Jedan od mogućih načina prevladavanja spomenutih nedostataka je sinteza oksida u formi nanostrukturiranih vlakana malog promjera, a velike specifične površine što utječe na njihova magnetska, optička i elektronska svojstva. U ovom radu su metodom elektroispredanja sintetizirana vlakna hematita te je provedena njihova kemijska, strukturna i morfološka, karakterizacija.

**Ključne riječi:** *okisidi željeza, nanostrukturirana vlakna, elektroispredanje*



## ABSTRACT

### **Synthesis of iron oxide fibres by electrospinning**

In recent years, iron oxides have been intensively investigated as potential photocatalysts and materials for anode fabrication due to their good stability, non-toxicity, low cost, availability and energy gap value of ~2.1 eV. However, the low electrical conductivity and the very fast recombination of the photogenerated charge carriers (electrons and holes) limit their application. One of the ways to overcome the above shortcomings is the synthesis of oxides in the form of nanostructured fibres with small diameter and large specific surface area, which affect their magnetic, optical and electronic properties. In this work, the hematite fibres were synthesised by electrospinning method and their chemical, structural and morphological properties were characterised.

**Key words:** *iron oxides, nanostructured fibres, electrospinning method*

## 1. UVOD

Svjedoci smo vrlo ozbiljnih posljedica čovjekovog štetnog djelovanja na okoliš i prirodu. Globalno zagrijavanje posljedica je intenzivnog korištenja fosilnih goriva koja se i danas dominantno koriste. Razvoj i napredak industrijske proizvodnje praćen je ogromnim zagađenjem voda te odumiranjem vodene flore i faune. Posebno se ističe farmaceutska industrija koja ispušta velike količine toksičnih nusprodukata proizvodnjom lijekova. Također, porast svjetskog stanovništva prati porast otpadnih voda iz kućanstva kao i sve veća potreba za proizvodnjom energije. Stoga je znanstveni interes sve više usmjeren na razvoj novih materijala i tehnoloških postupaka smanjena posljedica čovjekovog štetnog djelovanja na okoliš.

Jedan od postupaka, koji se posljednjih godina intenzivno istražuje, je fotokatalitički postupak razgradnje onečišćivala iz otpadnih industrijskih voda primjenom Sunčevog zračenja i pogodnih materijala – fotokatalizatora. Da bi neki materijal bio pogodan kandidat za fotokatalizu, od izuzetne važnosti su njegova poluvodička i optička svojstva. Međutim, iako postoji velik broj poluvodiča poput  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnO}$  i njihovih kombinacija, do danas ni jedan materijal nije ispunio sve zahtjeve za uspješno fotokatalitičko djelovanje. Temeljni zahtjevi jesu stabilnost i dugotrajnost u vodenim medijima, a specifični su vezani za elektronsku strukturu materijala.

Među brojnim oksidnim materijalima izdvaja se željezov oksid – hematit ( $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) koji se intenzivno istražuje zbog njegove lake dostupnosti u prirodi, stabilnosti u vodenom mediju i niske cijene. Stoga se sve više koristi u raznim područjima od biomedicine zbog svoje biokompatibilnosti i magnetskih svojstva, preko pigmenata do zaštite okoliša. Poluvodička i optička svojstva hematita dijelom se poklapaju s traženim svojstvima za fotokatalizatore, no praktična primjena mu je ograničena zbog slabe vodljivosti i brze rekombinacije elektronsko-šupljina para. Stoga je posljednjih godina u fokusu brojnih istraživanja kako bi se svladali spomenuti nedostaci. Budući da je poznato da nanomaterijale odlikuju specifična i jedinstvena električka, magnetska i optička svojstva potpuno različita od svojstava materijala istog sastava ali većih dimenzija, jedan od mogućih načina poboljšanja fotokatalitičkih svojstava hematita je dobivanje nanostruktiranog hematita.

Cilj ovoga rada bio je usmjeren na sintezu nanostrukturiranog hematita i karakterizaciju njegovih svojstava. Da bi se sintetizirao nanostrukturirani hematit, korištena je metoda elektroispredanja, relativno jednostavna metoda koja omogućava dobivanje 1D anorganskih, kompozitnih ili organskih materijala u formi dugačkih vlakana, a malog promjera što im daje veliku specifičnu površinu. Velika specifična površina je od izuzetne važnosti za fotokatalizu jer se fotokatalitičke reakcije odvijaju na međufaznoj granici fotokatalizator (hematit)/otpadna voda. U fokusu rada bio je utjecaj eksperimentalnih parametara elektroispredanja (udaljenost između elektroda) na morfologiju, odnosno oblik i veličinu te kemijski i fazni sastav konačnog produkta. Hematitna vlakna su sintetizirana pri tri različite udaljenosti dok su za karakterizaciju uzoraka vlakana korištene sljedeće mjerne tehnike: ATR–FTIR, SEM/EDS i XDR.

## 2. OPĆI DIO

### 2.1. ŽELJEZOVI OKSIDI

Željezo je davno poznati i korišteni metal, koji se u periodnom sustavu elemenata nalazi među prijelaznim elementima. Prema svojoj raspoloživosti je deseti element u Svemiru i četvrti element na Zemlji koja se sastoji od 80 % željeza. [1] Postoji 16 željeznih oksida i u većini spojeva željezo se nalazi u trovalentnom stanju, a dva najčešća željezna oksida su magnetit,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  i hematit  $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Svi željezni oksidi se sastoje od gusto pakiranih nizova aniona čiji međuprostor djelomično ispunjava dvovalentno ili trovalentno željezo, a budući da su anioni puno veći od kationa opravdano određuju kristalnu strukturu. [2]

Magnetit je crni magnetski mineral (**Slika 2.1.**), koji kristalizira u kubičnoj jediničnoj ćeliji. Izvor njegove magnetske prirode je kombinacija dvovalentnog i trovalentnog željeznog iona u kristalnoj rešetci. Budući da posjeduje svojstvo najjačeg magnetizma od bilo kojeg drugog prijelaznog elementa industrijski je vrlo važna ruda. Magnetske nanočestice su od velikog interesa za sve znanstvene discipline, a posebice za biomedicinsku primjenu kao što je magnetska rezonanca, označavanje i razdvajanje stanica ili ciljani sustavi za isporuku lijekova. [3–5]



**Slika 2.1.** Magnetit,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . [6]

Hematit, poznat kao bubrežasta ruda, je najstarije poznati željezov oksid, kristalizira u heksagonskoj kristalnoj strukturi, specifično je crveno-smeđe boje (**Slika 2.2.**), a pri poliranju pokazuje zadivljiv metalni sjaj po čemu se prepoznaje u odnosu na druge minerale. [2, 7] Ima apsorpcijski spektar u vidljivom području između 600 i 295 nm te se njegova fotoelektrokemijska svojstva intenzivno proučavaju kako bi se proizveli jeftini poluvodiči velikog kapaciteta apsorpcije Sunčevog spektra. [1] Njegove primjene su brojne, od pigmenta u industriji lakova i boja, preko sirovine u industriji čelika gdje se uz magnetit, limonit (smjesa različitih oksida željeza i hidroksida) i siderit ( $\text{FeCO}_3$ ) koristi kao glavni izvor željeza. [8]



**Slika 2.2.** Hematit,  $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ . [9]

Jedan od oblika hematita je  $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ , poznat kao maghemit, mineral crveno – smeđe boje, koji posjeduje feromagnetna svojstva za razliku od  $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$  koji može biti antiferomagnetičan kao i feromagnetičan. [2, 10]

Maghemit (**Slika 2.3.**) je po svojoj kristalnoj strukturi vrlo sličan magnetitu, kristalizira u kubičnoj kristalnoj rešetci, a razlika je u tome što su sve ili većina prisutnih iona željeza u trovalentnom stanju. Uz dovoljnu količinu kisika maghemit može preći u kristalnu strukturu hematita jer željezovi oksidi posjeduju svojstvo polimorfije. [1]



**Slika 2.3.** Maghemit,  $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ . [11]

## 2.2. NANOSTRUKTURIRANI ŽELJEZOVI OKSIDI

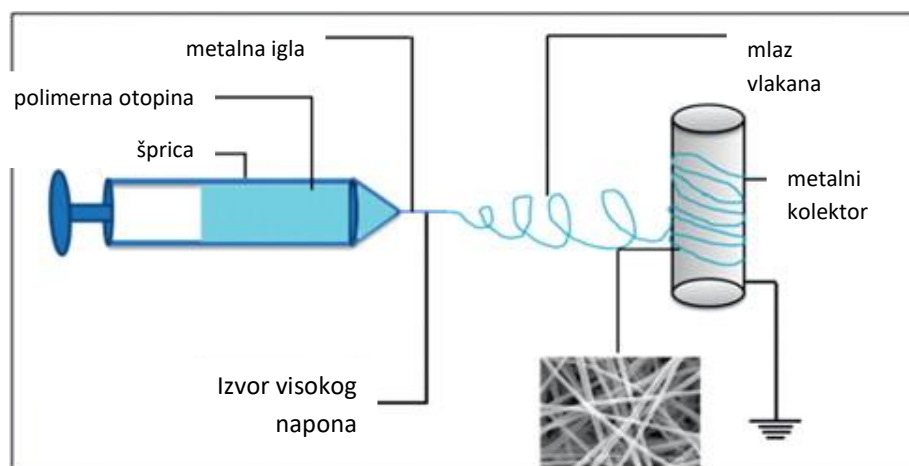
Nanostrukturirani materijali su materijali koji su dizajnirani s ciljem postizanja jedinstvenih svojstava i ponašanja na atomskom ili molekulskom nivou zbog njihove male veličine i velikog omjera površina/volumen. Svi materijali, koji imaju jednu dimenziju manju od 100 nm, nazivaju se nanostrukturiranim materijalima. [12] Posljednjih desetljeća nalaze se u fokusu znanstvenih istraživanja koja uključuju metode/načine njihovog dobivanja te primjene u naprednim tehnologijama (napredni oksidacijski procesi, fotokataliza, pohrana energije u Li-ionskim baterijama i superkondenzatorima, proizvodnja vodika itd.). Poznato je da su se nanostrukturirani materijali uspješno primijenili u baterijama, gorivnim ćelijama te sustavima za pohranu vodika. [13, 14] Također, velik broj publikacija pokazuje da strukturne dimenzije igraju važnu ulogu u dizajnu nanomaterijala. Tako se nanomaterijali mogu klasificirati kao 3D (čestice, prahovi, multislojevi), 2D (tanki filmovi, nano ploče), 1D (nanožice, nanovlakna, nanocjevi) i OD (klasteri, nanosfere i kvantne točke). [15]

Intenzivno istraživanje u posljednje vrijeme odvija se i na nanostrukturama hematita. Prema dosadašnjim rezultatima moguća je različita morfologija  $\alpha$  -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ovisno o uvjetima sinteze pa tako mogu nastati nanoštapići, nanopločice, šuplja nanovlakna, nanopahuljice, nanofilmovi. Najčešće metode sinteze za dobivanje takvih nanostrukture su hidrotermalna i solvotermalna sinteza, metode termičke razgradnje Fe(III) oksihidroksida i drugih Fe(III) spojeva, metode nanošenja tankih filmova (kemijska depozicija iz pare, magnetronsko raspršivanje, elektrodepozicija, itd.), elektrokemijske metode. [16, 17] Iako je hematit zbog dostupnosti (jedan od najčešće zastupljenih elemenata na Zemlji), relativno niske cijene i stabilnosti potencijalni kandidat za mnoge primjene, pokazuje ograničenja/nedostatke koja limitiraju njegovu primjenu. Hematit je poluvodič n-tipa s energijskim procijepom (**eng. band gap**) od oko 2,1 eV. [14] Zbog toga snažno apsorbira elektromagnetsko zračenje energija viših od 2,1 eV ( $\lambda < 600$  nm), tj. ultraljubičasto (UV) i dio vidljivog (Vis) zračenja, što čini velik dio energije elektromagnetskog zračenja koje emitira Sunce. Međutim, kratki životni vijek nosioca naboja, velika brzina rekombinacije elektron/šupljina te duljina difuzijskog puta nosioca naboja faktori su koji ograničavaju njegovu primjenu. Jedan od načina savladavanja tih poteškoća je sinteza nanostrukturiranog hematita. Bolja kontrola strukture utječe na njegove elektronske i optičke karakteristike koje igraju odlučujuću ulogu u naprednim tehnologijama. [16, 18, 19]

### 2.3. ELEKTROISPREDANJE

Jedan od postupaka proizvodnje nanomaterijala je i elektroispredanje (**eng.** *electrospinning*). To je učinkovita metoda za proizvodnju nanovlakana uz podesive parametre, poznata je od kraja 19. stoljeća, a patentirana 1902. [20] Moguće je oblikovati visoko poroznu mrežu s promjerima vlakna od desetak do stotinu nanometara, te velik omjer površine i volumena rezultira poboljšanim svojstvima materijala. Metoda je prikladna za dobivanje polimernih, anorganskih i organskih vlakana koja nalaze primjenu od biomedicine (regeneracija tkiva/organa, inženjering tkiva), farmacije/kozmetičke industrije (nosači lijekova ili drugih suplemenata), senzora plinova, pa sve do vojne industrije (antibakterijska vlakna u vojnim uniformama). [21]

Shema procesa je prikazana na **Slici 2.4**, a proces se izvodi pri sobnoj temperaturi, osnovni dijelovi aparature su pumpa, šprica koja sadrži polimernu otopinu, metalna igla, izvor visokog napona, te metalni kolektor. Stvara se električno polje između dvije elektrode od kojih je jedna igla, a druga metalni kolektor te ono uzrokuje nestabilnost otopine u šprici. Polimerna otopina putuje u smjeru električnog polja u šprici i stvara kapljicu na vrhu metalne igle te se iz nabijenog vrha kapljice tanka vlakna sakupljaju na metalnom kolektoru. [22]



**Slika 2.4.** Shematski prikaz elektroispredanja. [23]

Na elektroispredanje utječe nekoliko parametara, a općenito se mogu klasificirati na parametre otopine, procesa i okoline. Koncentracija i viskoznost polimerne otopine određuju veličinu i morfologiju vlakana. Može nastati mješavina kuglica i vlakana ili mikrovrpce u obliku spirale u slučaju veće koncentracije, dok pri odgovarajućoj koncentraciji nastaju glatka nanovlakna. Vodljivost otopine pogoduje stvaranju tanjih vlakana, no uvelike ovisi o koncentraciji otopine, dok utjecaj primijenjenog napona varira s koncentracijom otopine i udaljenošću. Preporuča se da brzina protoka unutar šprice bude manja jer tada polimerna otopina ima dovoljno vremena za polarizaciju, u suprotnome se formiraju zrnasta vlakna debelih promjera. Također je poželjno da kolektori koji djeluju kao vodljiva podloga za prikupljanje nabijenih vlakana budu na minimalnoj udaljenosti za odgovarajuće rezultate. Vanjski čimbenici kao što su vlažnost i temperatura uvelike utječu na morfologiju vlakna. Naime, igla na vrhu šprice predstavlja jednu od elektroda na koju se primjenjuje visoko električno polje te kako otapalo isparava pri stvaranju mlaza vlakana dolazi do savijanja i istezanja, a visoka vlažnost dovodi do toga da sile koje uzrokuju istezanja polimerne otopine postaju male što rezultira debelim vlaknima ili stvaranju kvržica.

[23]



## 2.4. EKSPERIMENTALNE METODE

### 2.4.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom s prigušenom totalnom refleksijom (ATR-FTIR)

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom predstavlja jednu od najvažnijih metoda instrumentalne analitike jer omogućava izravnu identifikaciju strukturnih funkcionalnih skupina unutar molekule. Infracrveno zračenje (IR) uzrokuje molekulske vibracije i rotacije, a do njegove apsorpcije će doći ako i samo ako pri rotacijama i vibracijama molekule dolazi do promjene dipolnog momenta. Tako dvoatomne molekule s jednakim atomima ili jednoatomni plinovi ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ , He, Ne) nisu aktivni u IR području jer ne posjeduju dipolni moment, pa one samo propuštaju IR zračenje. [24, 25]

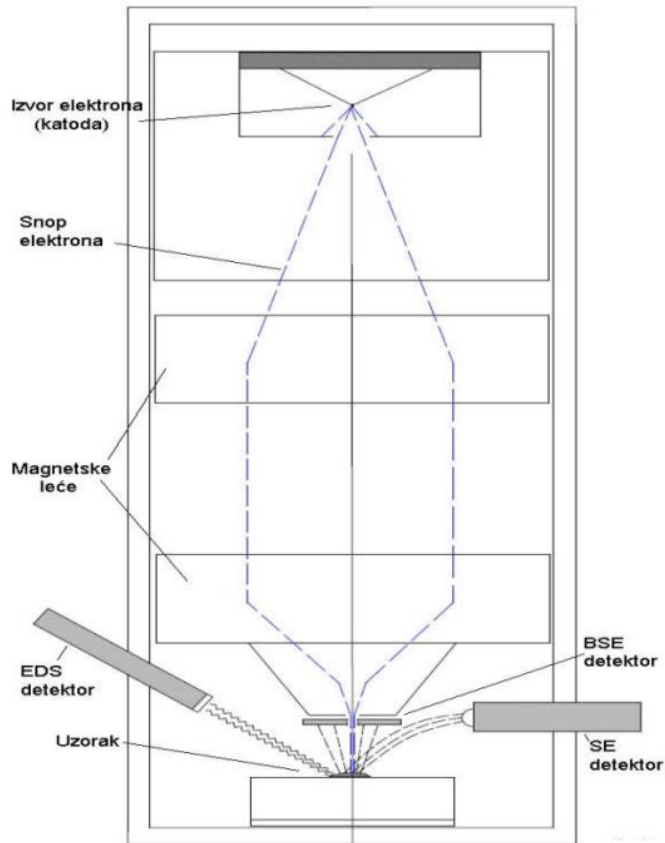
IR spektar prikazuje ovisnost apsorpcije ( $A$ , apsorbirano zračenje) ili transmitancije ( $T$ , propušteno zračenje) o valnom broju. Položaj i intenzitet apsorpcijskih vrpca u IR spektru neke tvari jesu karakteristično svojstvo, pa se spektar koristi za identifikaciju. Infracrveni spektar je tzv. „fingerprint“ za svaku pojedinu molekulu. [26, 27] Spektar molekule obično sadrži mnoštvo pikova/vrpca kao rezultat preklapanja vrpca/pikova koje/koji su slabije/slabiji i pri nižim frekvencijama, a izrazito jaki signali su posljedica promjene dipolnog momenta molekule.

U novije vrijeme razvijene su brojne IR tehnike koje uključuju različite refleksijske dodatke kako bi se mogli izmjeriti kompleksniji uzorci ili uzorci koji se teško pripremaju za snimanje. Jedna od tih tehnika je i prigušena totalna refleksija (ATR) koja daje spektar gornje površine uzorka, a prikladna je za predebele ili uzorke koji prejako apsorbiraju zračenje u standardnom modu mjerenja. Njena efektivna dubina prodora iznosi samo nekoliko valnih duljina i ATR spektar je gotovo neovisan o debljini uzorka. Rad ATR-FTIR spektrometra se temelji na kontaktu uzorka i internog refleksijskog elementa (IRE) koji ima visok indeks loma poput dijamanta, germanija, silicija ili cinkovog selenida. Da bi se postigla totalna refleksija, potrebno je ostvariti što bolji kontakt uzorka i IRE. Metoda omogućava analizu prašaka, pasti, ljepila, guma, tekstila, papira, masti, viskoznih tekućina, vlakana. [24]

#### **2.4.2. Pretražna mikroskopija s emisijom elektrona s pomoću polja (FE-SEM) uz energijski razlučujuću rendgensku spektrometriju (EDS)**

Pretražna elektronska mikroskopija daje informaciju o morfologiji i sastavu uzorka. SEM koristi snop elektrona visoke energije (2-40 keV) koji prelazi preko površine uzorka (**Slika 2.5.**), a dubina penetracije elektronskog snopa ovisi o energiji snopa, upadnom kutu i atomskoj masi uzorka. Uslijed međudjelovanja s uzorkom nastaju sekundarni elektroni, povratno raspršeni i Augerovi elektroni te X-zrake koje se skupljaju na detektorima te dolazi do izbijanja elektrona iz vanjskog elektronskog omotača atoma uzorka. Detektori prvenstveno povratno raspršenih i sekundarnih elektrona šalju signale računalu te se dobiva crno-bijela slika čija svjetlina ovisi i razmjerna je težini atoma uzorka. SEM daje izvrsnu sliku površine, a osim dobre razlučivosti prednost SEM-a je velika dubina polja pri svim povećanjima. [28]

Ako je SEM uređaj dodatno opremljen s detektorom X-zraka, koji mjeri energije (valne duljine) tih zraka, moguće je dobiti informaciju o kemijskom sastavu uzorka. X-zrake se detektiraju energijski razlučujućim spektrometrom (EDS) koji omogućava brzu kvalitativnu analizu uzorka. Temelji se na emisiji rendgenskog zračenja prilikom prijelaza elektrona iz viših energijskih razina (ljuski) u niže kako bi se popunile šupljine iz kojih su izbačeni elektroni. Elektronski skokovi se nastavljaju sve dok sve šupljine nisu popunjene (iz L u K ljusku, zatim M u L ljusku itd.). Pri svakom stupnju, emitiraju se X-zrake kako bi se očuvala energija, a svaka emisija je povezana s elektronskom strukturom pojedinog kemijskog elementa, pa je na temelju toga moguće napraviti i semi-kvantitativnu analizu uz poznate standarde za svaki element. Detektor mjeri količinu X-zraka u ovisnosti o energiji što je vidljivo u obliku karakterističnih maksimuma u EDS spektru. [28]



**Slika 2.5.** Shema SEM-a. [29]

### 2.4.3. Rendgenska difrakcija (XRD)

Rendgenska difrakcija (**eng.** *X-ray diffraction*, XRD) je metoda za određivanje kristalne strukture s pomoću ogiba ili difrakcije rendgenskih zraka kristalom. [30] Koristi se za analizu kristaličnih uzoraka, njome se mogu identificirati materijali, razaznati njihove strukture i postojanje defekata u građi te onečišćenja. Za analizu je potrebno monokromatsko rendgensko zračenje točno određene valne duljine kojime se obasjava uzorak [31]. Rendgenske zrake pobude elektrone u atomima na titranje, pa atomi postanu izvori rendgenskih zraka koje se interferencijom, ovisno o smjeru, ponište ili pojačaju. Ako elektroni osciliraju frekvencijom upadne zrake i u svim smjerovima, javljaju se destruktivne interferencije. Iako su atomi u kristalu smješteni točno po određenom pravilu, konstruktivne interferencije će se javiti ako je zadovoljena Braggova jednačina koja povezuje valnu duljinu zračenja ( $\lambda$ ), difrakcijski kut ( $\theta$ ) i

razmak u rešetki kristala ( $d$ ). Poznata još kao Braggov zakon refleksije rendgenskih zraka na kristalu, **Slika 2.6** [30]:

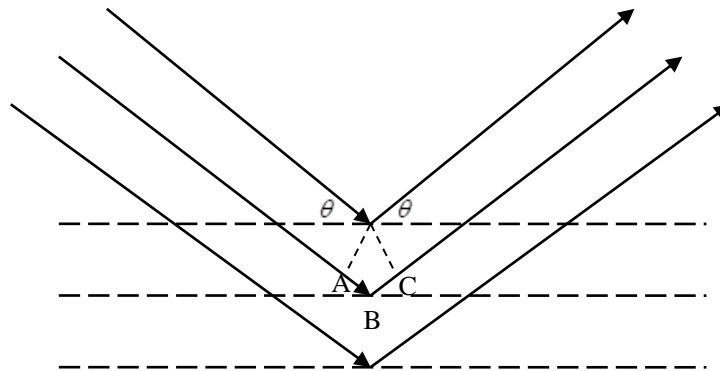
$$2d\sin\theta = n\lambda$$

$d$  – međuplošni razmak,

$\theta$  – difrakcijski kut,

$\lambda$  – valna duljina upadnog zračenja.

Razlika puta  $AB + BC$  upadne i reflektirane zrake pod kutom  $\theta$  na mrežnim ravninama razmaknutim za  $d$ , koja je jednaka  $2d\sin\theta$ , mora biti jednaka cijelom broju  $n$  valnih duljina  $\lambda$ . Drugim riječima, rendgenske zrake valne duljine  $\lambda$  ogibom na kristalu s razmakom  $d$ , pojačavaju se samo pod onim kutom  $\theta$  za koji je razlika puta  $AB + BC$  jednaka  $2d\sin\theta$ . Reflektirane zrake se detektiraju i obrađuju, a pretvorba difrakcijskih maksimuma u razmak  $d$  omogućava identifikaciju uzorka u usporedbi sa standardom. [30]



**Slika 2.6.** Difrakcija rendgenskih zraka na kristalu [30].

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Priprema otopina

##### 3.1.1. Priprema PVP otopine

Upotrijebljene su sljedeće kemikalije:

- › polivinilpirolidon, PVP, M. W.= 1 300 000, Alfa Aesar ®,
- › C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, apsolutni, pro analysi, Gram Mol ®.

Otopina PVP-a je pripremljena miješanjem 9,0 g PVP, 150 mL C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH te 15 mL mQ H<sub>2</sub>O tijekom pet sati na magnetskoj miješalici na 70 °C i 400 o/min, pri čemu je tikvica bila obložena aluminijskom folijom.

##### 3.1.2. Priprema otopine za sintezu $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Upotrijebljene su sljedeće kemikalije:

- › prethodno pripremljena otopina PVP-a,
- › Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O, analitičke čistoće, Kemika ®,
- › ledena octena kiselina, CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H, 99,9 %, Alfa Aesar ®.

Koncentracija potrebne otopine za sintezu vlakana željezovog oksida je 0,1 mol L<sup>-1</sup>, a otopina je dobivena miješanjem Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O, koncentracije 2 mol L<sup>-1</sup> i viskozne otopine PVP-a u koju je dodano 0,2 mL CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H kako bi postigli pH jednak 1. Otopinu je bilo potrebno miješati na 400 o/min i 70 °C tijekom jednog sata.

#### 3.2. Sinteza $\alpha$ – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vlakana

Sustav za elektroispredanje (Linari Engineering ®) se sastojao od 40 kV generatora visokog napona, kontrolne ploče, šprice i sakupljača vlakana prekrivenog aluminijskom folijom. Unutar šprice se nalazila viskozna otopina čija je vrijednost protoka iznosila 1,0 mL h<sup>-1</sup>, a napon koji je pritom narinut je iznosio 10 kV. Udaljenosti između metalnog vrha šprice ( $r = 1,0$  mm) i sakupljača vlakana su iznosile 5, 10 i 15 cm. Elektroispredena vlakna su kompozitna vlakna koja se sastoje od anorganskog (Fe – sol) i organskog dijela (PVP). Termički su obrađena u peći na 500 °C tijekom četiri sata, tako što se lončići s dobivenim vlaknima stavljaju u hladnu peć (24 °C) te se temperatura mijenja brzinom 1 °C/min kako bi se dobio željeni željezni oksid.

### 3.3. Karakterizacija uzoraka

#### 3.3.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom u modu prigušene totalne refleksije (ATR-FTIR)

Za snimanje spektara elektroispredenih vlakana korišten je spektrometar Perkin Elmer Frontier prikazan na **Slici 3.1**. Spektri su snimljeni na sobnoj temperaturi,  $T = 22 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ , u području valnih brojeva od 4000 do 400  $\text{cm}^{-1}$  uz rezoluciju od 4  $\text{cm}^{-1}$  kroz 20 ciklusa.



**Slika 3.1.** FTIR spektrometar Perkin Elmer Frontier. [32]

#### 3.3.2. Pretražna mikroskopija s emisijom elektrona s pomoću polja (FE-SEM) uz energijski razlučujuću rendgensku spektrometriju (EDS)

Dobiveni uzorci su ispitani pretražnom mikroskopijom s emisijom elektrona s pomoću polja (FE-SEM), model JSM – 7000F, Jeol Ltd. (**Slika 3.2.**), u kombinaciji s EDS / INCA 350, Oxford Instruments, (energijski disperzivni analizator X-zraka). SEM snimke su snimljene pri naponu od 5 kV i različitim uvećanjima, dok je uz pomoć EDS/INCA analizatora učinjena semi-kvantitativna i kvalitativna analiza elemenata u uzorcima.



**Slika 3.2.** Fe – SEM, model JSM – 7000F, Jeol Ltd. [33]

### 3.3.3. Rendgenska difrakcija (XRD)

Rendgenskom difrakcijom je provedena identifikacija kristalne strukture i kemijskog sastava elektroispredenih vlakana. Na difraktometru Panalytical Empyrean, prikazanom na **Slici 3.3**, na sobnoj temperaturi,  $T = 22 \pm 2$  °C su snimljene difrakcijske krivulje ispitivanih uzoraka u području  $2\theta$  od 15 do 70° pri jakosti struje  $I = 40$  mA i naponu od  $U = 45$  kV u trajanju od pola sata.

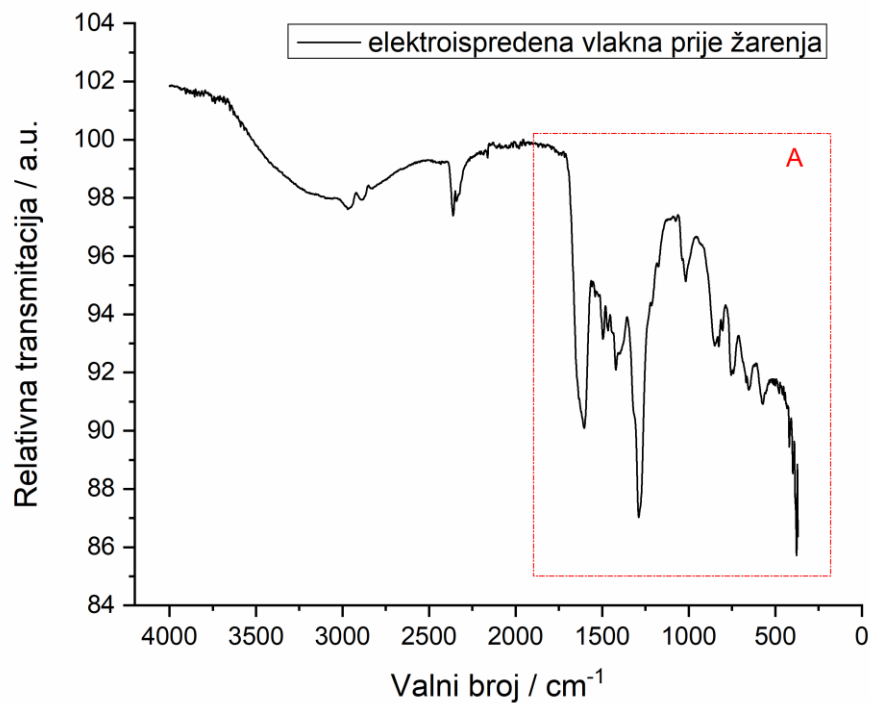


**Slika 3.3.** Difraktometar Panalytical Empyrean. [34]

## 4. REZULTATI

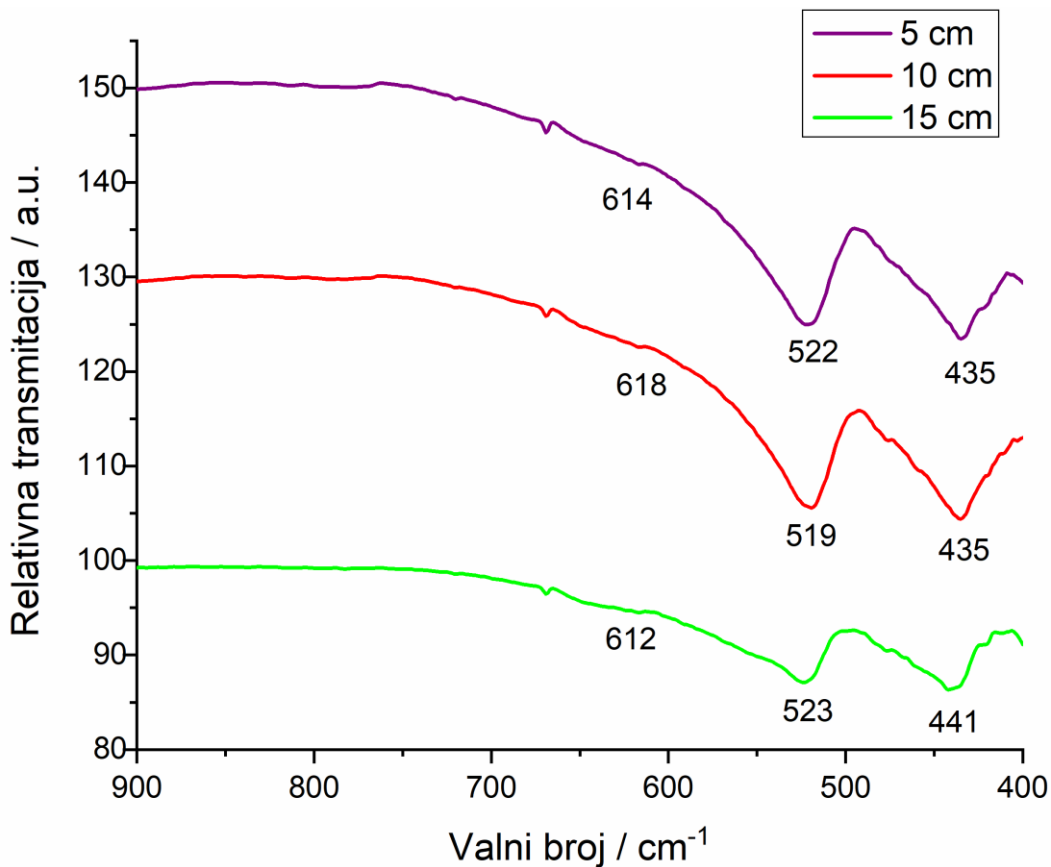
### 4.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom u modu prigušene totalne refleksije (ATR-FTIR)

Neposredno nakon sinteze vlakana (kompozitna vlakna) kao i nakon žarenja na 500 °C u trajanju od 4 sata provedena je kvalitativna identifikacija ATR-FTIR spektroskopijom. Rezultati za kompozitna vlakna sintetizirana pri udaljenosti od 10 cm, su prikazani na **Slici 4.1**, dok su za elektroispredena vlakna, sintetizirana pri tri različite udaljenosti; 5, 10 i 15 cm te nakon žarenja, prikazani na **Slici 4.2**.



**Slika 4.1.** ATR-FTIR spektar nežarenih elektroispredjenih (kompozitnih) vlakana sintetiziranih pri udaljenosti od 10 cm, protoku 1 mL h<sup>-1</sup> i naponu od 10 kV. Spektar je snimljen u području valnih brojeva od 4000 do 400 cm<sup>-1</sup> na  $T = 22 \pm 2$  °C. Područje A: odziv karakterističan za PVP.



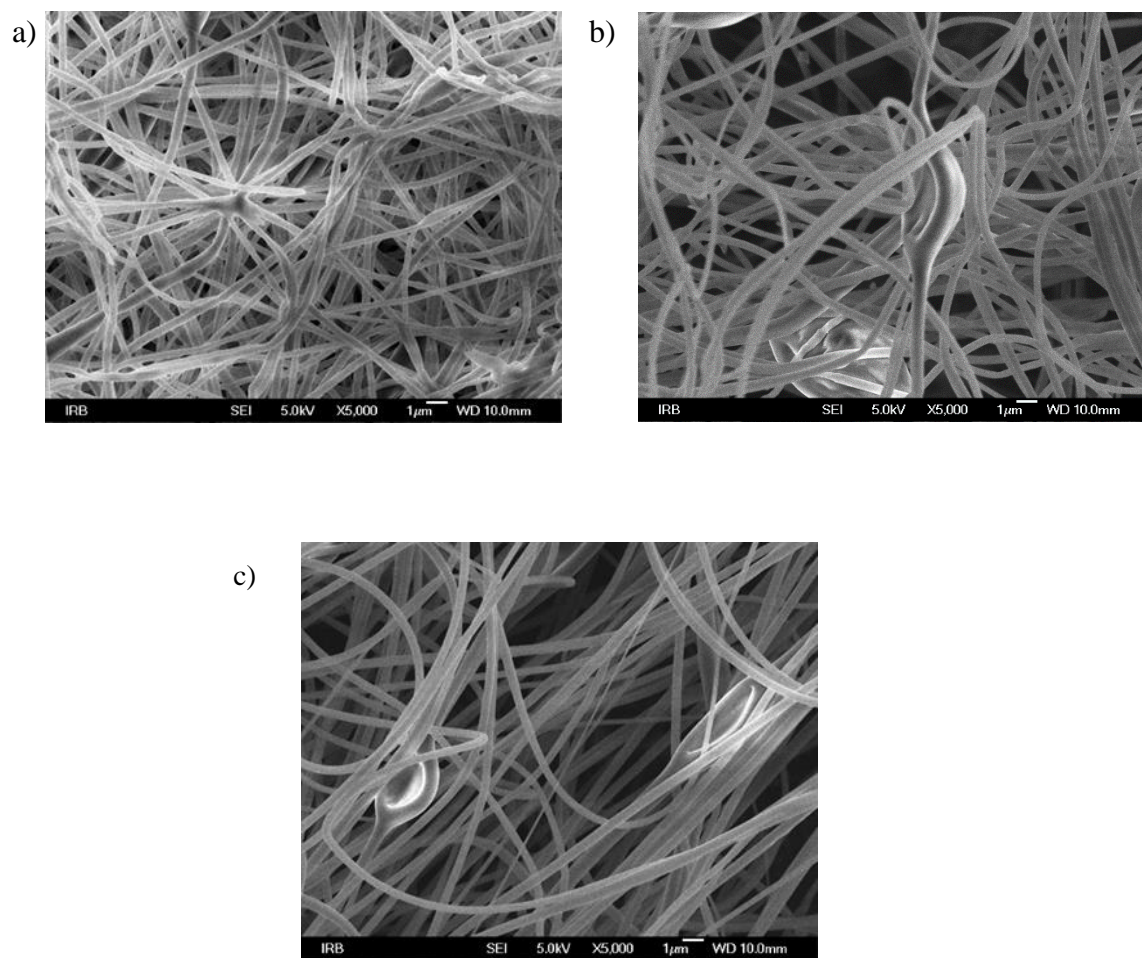


**Slika 4.2.** ATR-FTIR spektri elektroispredjenih vlakana sintetiziranih pri različitim udaljenostima; 5 cm, 10 cm i 15 cm te istoj brzini protoka  $1,0 \text{ mL h}^{-1}$  i naponu od 10 kV. Spektri su snimljeni nakon termičke obrade vlakana ( $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ , 4 sata) u području valnih brojeva od 4000 do  $400 \text{ cm}^{-1}$  na  $T = 22 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ . Na slici su prikazani spektri u području od  $900$  do  $400 \text{ cm}^{-1}$ .

## 4.2. Pretražna mikroskopija s emisijom elektrona s pomoću polja (FE-SEM) uz energijski razlučujuću rendgensku spektrometriju (EDS)

### 4.2.1. Uzorci elektroispredenih vlakana

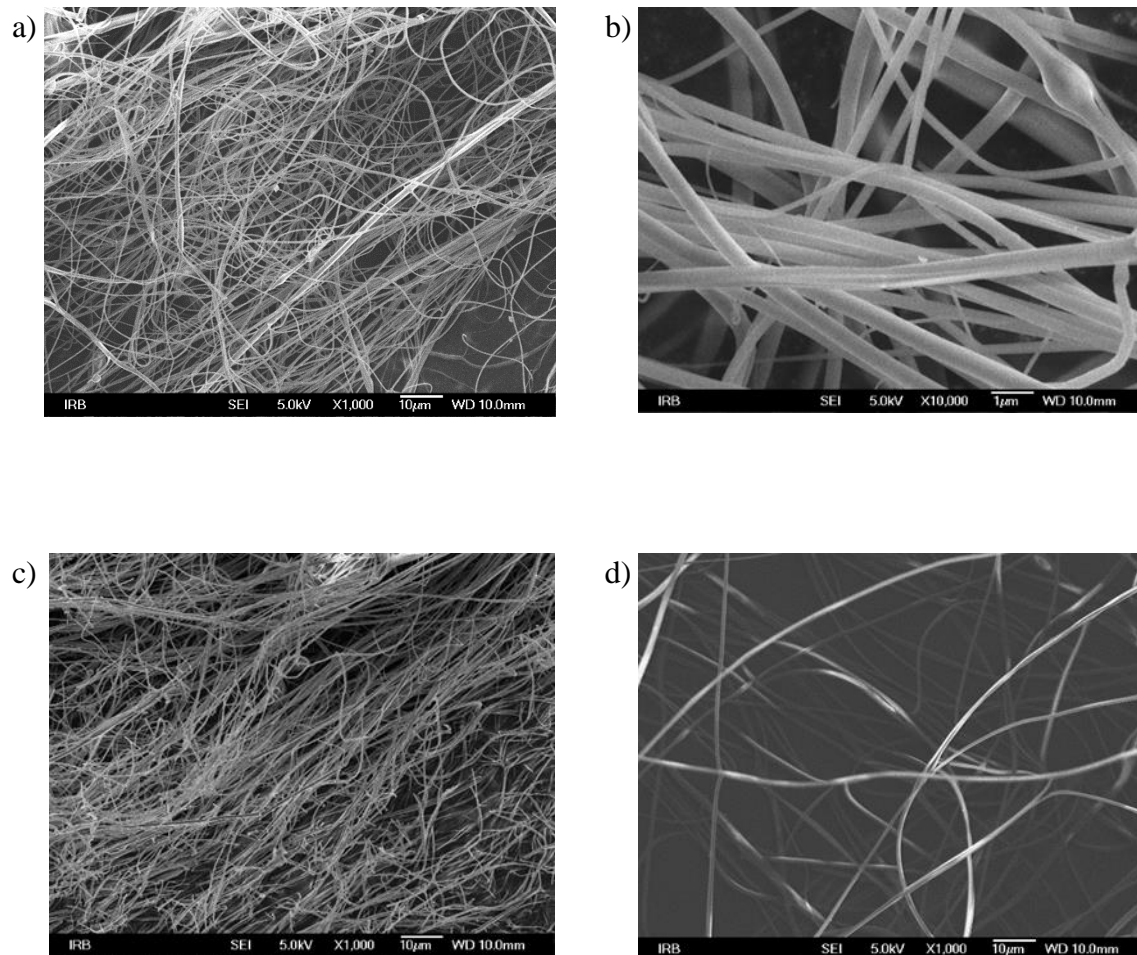
FE-SEM tehnikom je određena morfologija; oblik i veličina vlakana čistog PVP, kompozitnih kao i žarenih vlakana. Iz otopine PVP elektroispredena su vlakna pri udaljenostima od 5, 10 i 15 cm, a njihova morfologija je prikazana na **Slici 4.3**. Snimci su snimljeni pri  $U = 5$  kV te pri različitim uvećanjima.



**Slika 4.3.** FE-SEM snimke dobivenih vlakana iz otopine PVP na udaljenosti 5 cm (a), 10 cm (b) i 15 cm (c).

#### 4.2.2. Uzorci elektroispredjenih kompozitnih vlakana (PVP uz željezovu sol)

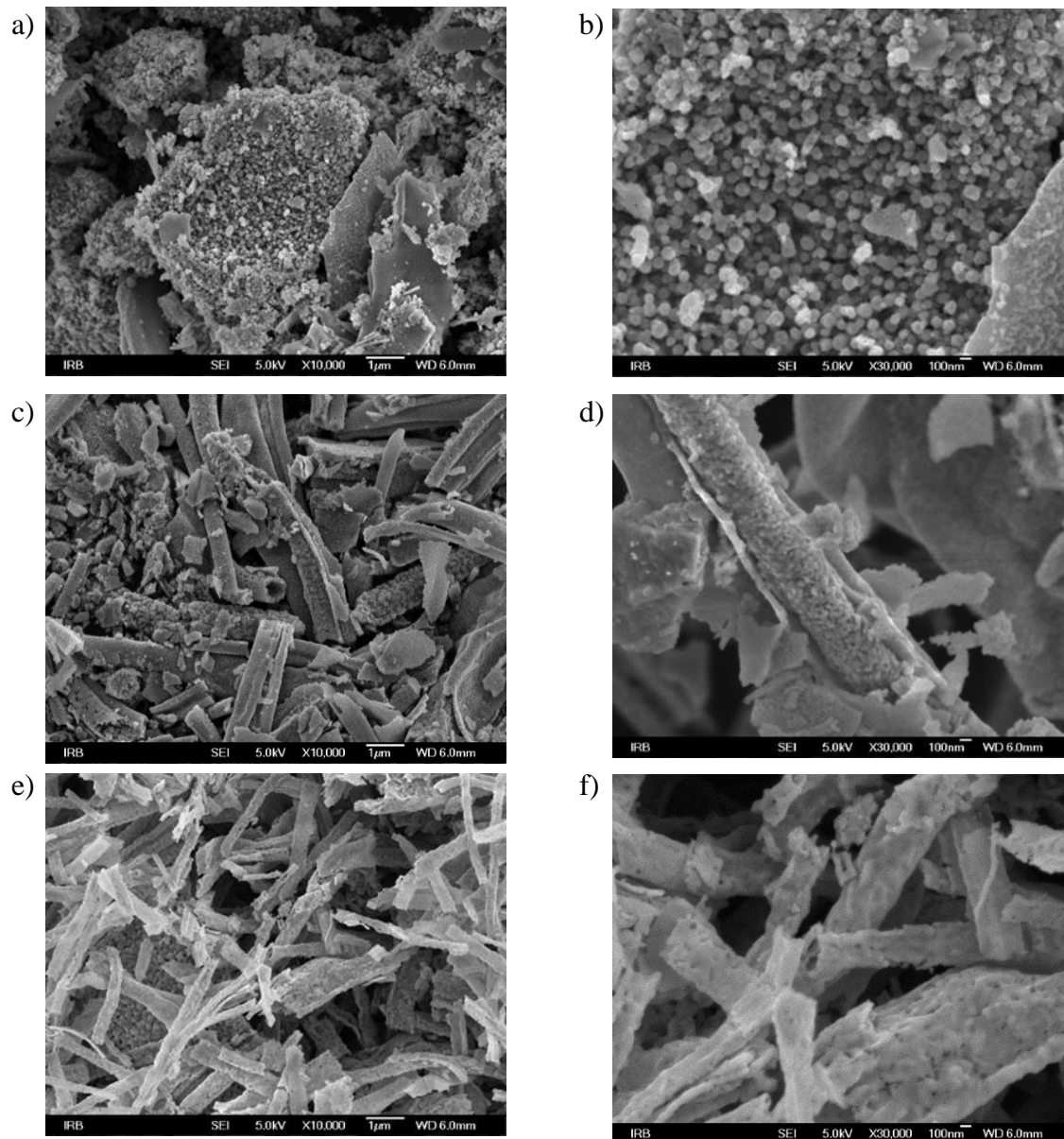
FE-SEM tehnikom je određena morfologija; oblik i veličina kompozitnih vlakana dobivenih pri udaljenostima od 5, 10 i 15 cm. Snimci su snimljeni pri  $U = 5$  kV pri različitim uvećanjima, te prikazani na **Slici 4.4**.



**Slika 4.4.** FE-SEM snimke dobivenih kompozitnih vlakana na udaljenosti 5 cm (a), 10 cm (b i c) i 15 cm (d).

### 4.2.3. Uzorci žarenih vlakana

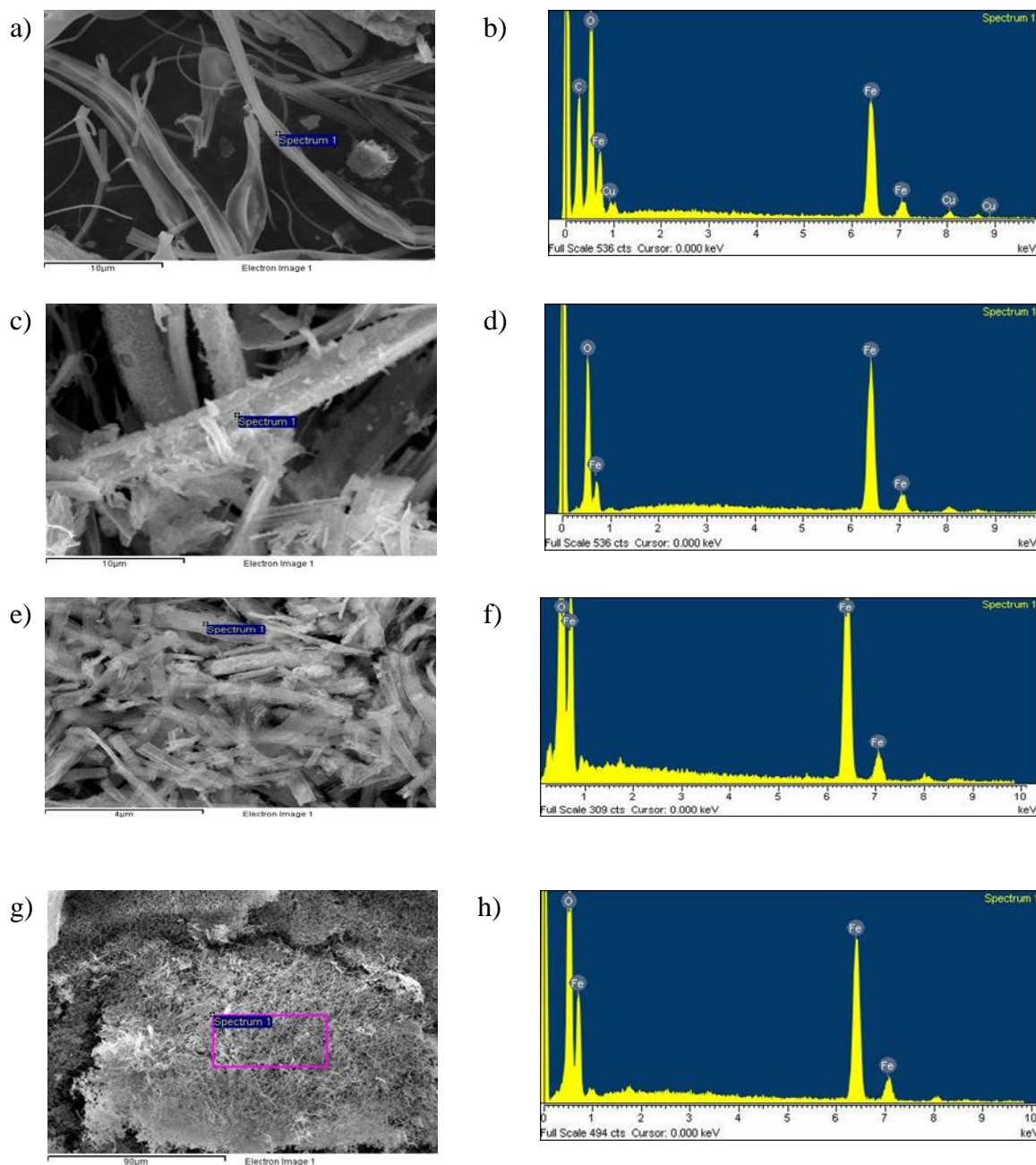
FE-SEM tehnikom je određena morfologija; oblik i veličina vlakana nakon žarenja na temperaturi od 500 °C tijekom 4 sata. Vlakna su dobivena elektroispredanjem pri udaljenostima od 5, 10 i 15 cm. Snimci su snimljeni pri  $U = 5$  kV pri različitim uvećanjima, te prikazani na Slici 4.5.



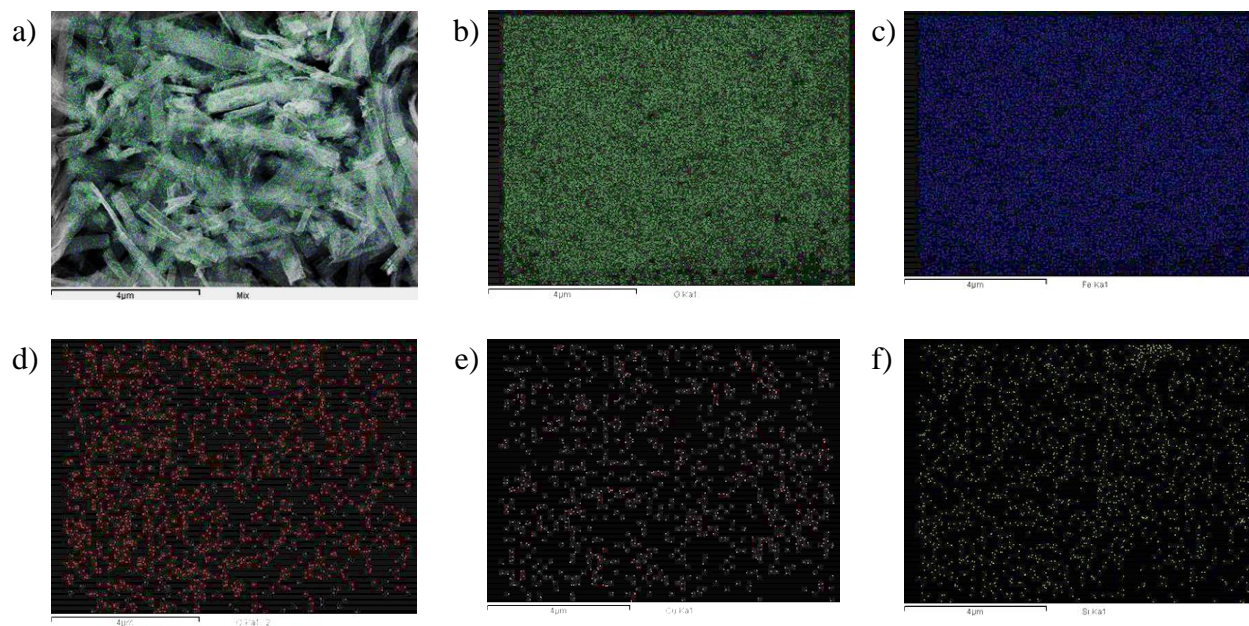
**Slika 4.5.** FE-SEM snimke termički obrađena vlakna dobivena elektroispredanjem na udaljenosti 5 cm (a i b), 10 cm (c i d) i 15 cm (e i f).

#### 4.2.4. Elementna analiza vlakana

EDS analizom je provedena kvalitativna i semi – kvantitativna analiza vlakana žarenih na 500 °C tijekom 4 sata, prikazana na **Slici 4.6**. Uvjeti snimanja su  $U = 15$  kV. Također je napravljeno mapiranje uzorka vlakana sintetiziranih pri udaljenosti od 15 cm i žarenog na 500 °C, 4 sata, kako bi se dobio uvid u rasprostranjenost elemenata prisutnih u uzorku (**Slika 4.7**).



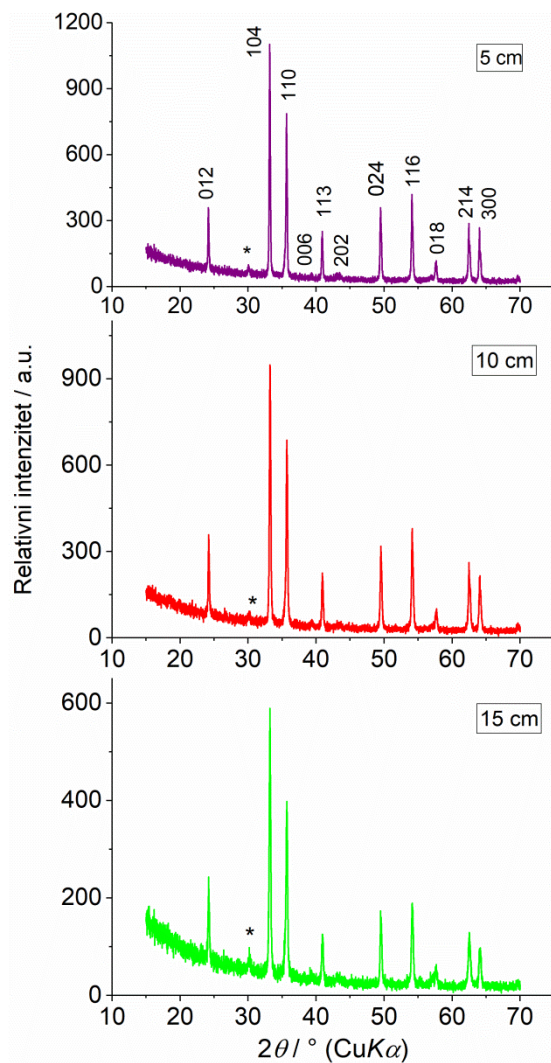
**Slika 4.6.** SEM snimci žarenih vlakana sa prikazom spektara sadržanih elemenata obzirom na udaljenost tijekom elektroispredanja; 5 cm (a i b), 10 cm (c i d), 15 cm (e, f, g i h).



**Slika 4.7.** EDS snimka mapiranja vlakana sintetiziranih elektroispredanjem na 15 cm udaljenosti i naknadnim žarenjem na 500 °C tijekom 4 sata. Slika a) prikazuje analizirano područje uzorka kao i raspodjelu svih detektiranih elemenata. Pojedini prisutni elementi su: kisik, zelena boja (b), željezo, plava boja (c), ugljik, crvena boja (d), bakar, roza boja (e) i silicij, žuta boja (f).

### 4.3. Rendgenska difrakcija (XRD)

Uz pomoć rendgenske difrakcije je određena kristalna struktura elektroispredenih vlakana sintetiziranih pri udaljenostima 5, 10 i 15 cm te termički obrađenih na 500 °C tijekom 4 sata. Uzorci su snimljeni na nosačima od čistog silicija uz uvjete  $U = 45$  kV,  $I = 40$  mA u trajanju od pola sata za svaki uzorak, a rezultati su prikazani na **Slici 4.8**.



**Slika 4.8.** Difrakcijske slike uzoraka elektroispredenih vlakana pri  $1,0 \text{ ml h}^{-1}$ , udaljenostima od 5, 10 i 15 cm te termički obrađenih na 500 °C tijekom 4 h. Slike su snimljene u području  $2\theta$  od 15 do 70° na  $T = 22 \pm 2$ . Na slici su označeni Millerovi indeksi za hematit (JCPDS 33-0664), a \* označava prisutnost maghemita (JCPDS 39-1346).

## 5. RASPRAVA

Procesom elektroispredanja su sintetizirana vlakna željezova oksida, hematita,  $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ , koja zbog svojih brojnih prednosti pronalaze primjenu u različitim područjima. Vlakna su dobivena pri uvjetima temperature od  $T = 22 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ , pri visokom naponu od 10 kV uz protok otopine od  $1,0 \text{ mL h}^{-1}$  i tri različite udaljenosti od 5, 10 i 15 cm. Tako pripremljena vlakna su kompozit organske (PVP) i anorganske faze (Fe – sol). Procesom žarenja na  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  tijekom 4 h se uklanjala organska faza (PVP) i stvarao željezov oksid, odnosno hematit iz Fe – soli. Elektroispredena kao i žarena vlakna su karakterizirana ATR-FTIR, SEM/EDS i XRD mjernim tehnikama.

### 5.1. Kvalitativna identifikacija sintetiziranih uzoraka vlakana ATR-FTIR spektroskopijom

ATR-FTIR spektroskopija poslužila je za brzu detekciju sintetiziranih uzoraka vlakana. **Slika 4.1** prikazuje spektar elektroispredanih vlakana pri udaljenosti od 10 cm i prije postupka žarenja, odnosno prije formiranja željezovog oksida, dok **Slika 4.2** prikazuje spektre elektroispredanih vlakana pri različitim udaljenostima od 5, 10 i 15 cm i nakon provedbe procesa žarenja na  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ . Usporedbom spektara može se uočiti da je odziv uzorka vlakana snimljenog prije žarenja kompleksan i s brojnim vrpčama, dok su spektri žarenih uzoraka znatno jednostavniji.

Spektar nežarenog uzorka (**Slika 4.1.**) karakterističan je za upotrijebljeni polimer PVP. Kompleksan odziv PVP vlakana je posljedica strukture PVP – a u kojoj prisutnost C=O skupine i heteroatoma (N) uzrokuje smanjenje simetrije pirilidonskog prstena. Identifikacija vrpci prikazana je u **Tablici 5.1.** [35, 36, 37]



**Tablica 5.1.** Položaj IR vrpce za spektar nežarenih (kompozitnih) vlakana (**Slika 4.1.**)

Položaj / $\text{cm}^{-1}$	Značenje vibracije
3050	H <sub>2</sub> O rastezna
2963	Asy CH <sub>2</sub> rastezna, prsten
2860	C-H rastezna
1605	C=O; C-N rastezna
1495	C-N
1464	CH <sub>2</sub> strižna
1423	
1311	CH <sub>2</sub> njihanje, C-N rastezna
1288	
1212	CH <sub>2</sub> uvojna
1178	
1016	C-N skupina
850	C-C prsten
739	C-C lanac
645	N-C=O svijanje, deformacija prstena
572	

Za razliku od kompozitnih vlakana, na spektrima uzoraka žarenih vlakana (**Slika 4.2.**) jasno se uočavaju karakteristične vrpce za hematit pri  $519 - 523 \text{ cm}^{-1}$  i  $435 - 441 \text{ cm}^{-1}$  te slabije izražene vrpce, odnosno „rame” pri  $612 - 618 \text{ cm}^{-1}$ . Vrpce pri  $435 - 441 \text{ cm}^{-1}$  predstavljaju „fingerprint“ područja hematita [2, 4, 5], a vrpce pri  $612 - 618 \text{ cm}^{-1}$  ukazuju na oblik čestica hematita. Pojava „ramena“ u području između  $600-634 \text{ cm}^{-1}$  karakteristična je za vrpčasti oblik čestica hematita. [38] Prema dobivenim spektrima je vidljivo kako različita udaljenost ne utječe značajno na položaj vrpce i može se zaključiti da se očito morfologija ne mijenja značajno, te su oblikom čestice vrlo slične.

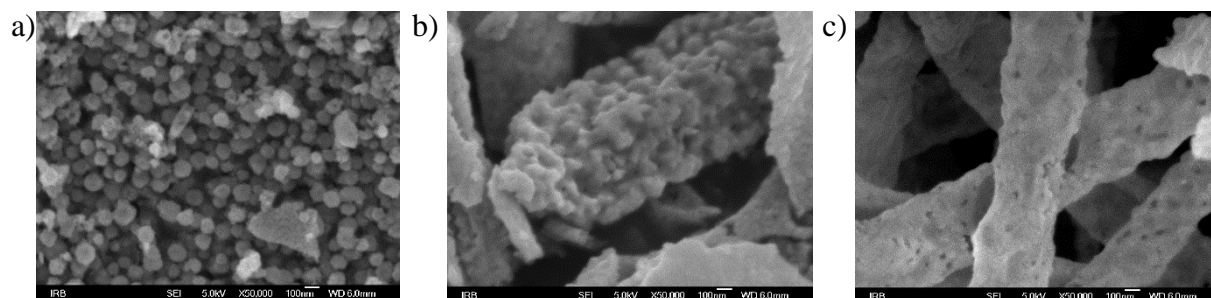
## 5.2. Morfologija i kemijski sastav uzoraka vlakana

Budući da je za uspješan postupak ispredanja odnosno za nastanak vlakana potrebna optimalna viskoznost otopine, Fe-sol se dodaje u otopinu polimera PVP (vidi 3.1.2.). Stoga je bilo potrebno istražiti i optimirati viskoznost otopine PVP kako bi se dobila vlakna. **Slika 4.3** pokazuje da su iz otopine PVP pri svim istraženim udaljenostima dobivena vlakna, pa je ta otopina (vidi 3.1.1.) poslužila za elektroispredanje kompozitnih i u konačnici vlakana željezovog oksida. Neovisno o udaljenosti pri kojoj se odvijala sinteza, sintetizirana vlakna su glatkih površina i gotovo su uniformne veličine. Prosječan promjer vlakana iznosi 356 nm (5 cm), 366 nm (10 cm) te 395 nm (15 cm). Može se zamijetiti da kod uzoraka sintetiziranih pri 10 i 15 cm vlakna sadrže čvoriće (**Slika 4.3. b, c**), dok ih nema kod uzorka sintetiziranog pri 5 cm (**Slika 4.3. a**). Vlakna sintetizirana pri 15 cm sadrže znatno više čvorića nego vlakna sintetizirana pri 10 cm. Općenito, čvorići u strukturi vlakana nisu poželjni te su takva vlakna „slabije kvalitete“. Faktori koji su doprinijeli pojavi čvorića su: premala viskoznost/koncentracija polimera, visoka površinska napetost i/ili premala gustoća naboja. [39] Dodatno, velik utjecaj na svojstva elektroispredanih vlakana ima relativna vlažnost. Utječe na površinsku morfologiju, poroznost, strukturu i mehanička svojstva vlakana, a za postizanje optimalnih svojstava vlakana potrebno je pronaći optimalne uvjete relativne vlažnosti i otapala koje se koristi. [40] Iz dobivenih rezultata i gore navedenoga proizlazi da bi trebalo bolje optimirati eksperimentalne uvjete elektroispredanja kako bi se sintetizirala vlakna bez čvorića.

Na **Slici 4.4** su prikazana elektroispredena vlakna prije termičke obrade (kompozitna vlakna). Primjećuje se da dodatak Fe-soli nije znatno utjecao na morfologiju vlakana te je pri svakoj udaljenosti zadržana struktura vlakana. Također su pri svakoj od udaljenosti elektroispredanja prisutni čvorići kao i nehomogenost veličine. Prosječan promjer vlakana iznosi 337 nm (5 cm), 395 nm (10 cm) te 1071 nm (15 cm).

Nakon procesa termičkog žarenja na 500 °C došlo je do raspada vlakana i poprimanja manje idealne strukture, a razlog može biti razgradnja organske faze (PVP) do CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O što se jasno vidi na **Slici 4.5**. Najvjerojatnije, uklanjanje ugljikovog dioksida i vode iz vlakana uzrokuje pucanje i njihov raspad te poroznost (**Slika 4.5. f**). [8] Kod uzorka sintetiziranog kod 5 cm gotovo se u potpunosti izgubila struktura vlakana, zaostale su samo sitne sferne čestice hematita

(kemijski sastav potvrđen ATR-FTIR, **Slika 4.2.**). Prosječan promjer tih sfernih čestica iznosi 105 nm (**Slika 5.1. a**).



**Slika 5.1.** FE-SEM snimke uzoraka elektroispredjenih i žarenih vlakana: (a) vlakna su sintetizirana pri 5 cm; (b) vlakna su sintetizirana pri 10 cm; (c) vlakna su sintetizirana pri 15 cm.

Kod uzorka sintetiziranog pri 10 cm, prisutne su sitne čestice te znatno kraća i izlomljena vlakna. Pojedina vlakna imaju poroznu strukturu što je najvjerojatnije posljedica žarenja. Na FE-SEM snimkama jasno je vidljivo da su vlakna također izgrađena od sitnih sfernih čestica (**Slika 5.1. b**) hematita (potvrđeno ATR-FTIR, **Slika 4.2.**).

Kod uzorka sintetiziranog pri 15 cm, dominira vlaknasta i vrpčasta struktura s prisutnim porama. Kao i kod uzorka pripremljenog pri 10 cm, vlakna su razlomljena i znatno kraća (**Slika 4.5. e, f**) te su također izgrađena od sitnih sfernih čestica (**Slika 5.1. c**) hematita.

Budući da se pri elektroispredanju na udaljenosti od 15 cm dominantno zadržala struktura vlakana nakon termičke obrade na 500 °C u odnosu na vlakna dobivena pri 5 i 10 cm gdje je došlo do raspada vlaknaste strukture zaključujemo da je to optimalna ili najbolja udaljenost pri danim uvjetima sinteze.

EDS analiza, koja daje informaciju o kemijskom sastavu uzoraka, provedena je za sva tri termički obrađena uzorka elektroispredenih vlakana te su dobiveni vrlo slični rezultati. Vlakna se sastoje dominantno od kisika i željeza, dok su u manjoj mjeri prisutne nečistoće; ugljik, silicij i bakar koje su vidljive na dobivenim EDS spektrima (**Slika 4.6.**). Dobiveni udjeli dominantnih elemenata su prikazani u **Tablici 5.2.** Kao što se može vidjeti, udio Fe i O je blizu stehiometrijskom omjeru elemenata u hematitu gdje je omjer O : Fe = 60 : 40. Rezultati su u skladu s rezultatima ATR-FTIR-a koji su također ukazali na hematitni sastav vlakana neovisno o uvjetima sinteze (udaljenost 5, 10 i 15 cm).

Obzirom na vidljivo onečišćenje provedeno je mapiranje uzorka vlakana elektroispredenih pri 15 cm udaljenosti, kako bi se vidjela rasprostranjenost elemenata prisutnih u uzorku (**Slika 4.7.**). Identificirani su elementi ugljik, silicij i bakar uz glavne elemente željezo i kisik. Onečišćenje ugljikom može biti posljedica prisutne vodljive ugljične trake na koju su stavljeni uzorci tijekom SEM/EDS analize. Prisutnost silicija i bakra može biti posljedica zagađenih kemikalija i/ili nedovoljno čistog posuđa. Dodatno izvor bakra može biti i nosač na koji je stavljen uzorak, a koji je napravljen od mjedi. Budući se analiza radila kod visokog napona od 15 kV, signal pobude je mogao pobuditi i emisiju X-zraka iz nosača.

**Tablica 5.2.** Udjeli gradivnih elemenata elektroispredenih vlakana ovisno o uvjetima sinteze (udaljenosti između elektroda)

UDALJENOST	ELEMENTI	UDIO ELEMENATA at. [%]
5 cm	Fe	43,45
	O	56,55
10 cm	Fe	40,88
	O	59,12
15 cm	Fe	34,57
	O	65,43

### 5.3. Kristalna struktura uzoraka vlakana

XRD analiza je provedena za sva tri uzorka elektroispredenih vlakana nakon termičke obrade na 500 °C tijekom 4 h, te su za sve uzorke dobivene difrakcijske slike koje se razlikuju jedino u intenzitetu difrakcijskih linija, što je vidljivo na **Slici 4.8.** Ujedno su svi difrakcijski maksimumi jasno izraženi što ukazuje na dobru kristalnost ispitivanih uzoraka.

Dobiveni podaci obrađeni su u programu *Match!* 3 kako bi se identificirale faze prisutne u uzorcima i napravila semi-kvantitativna analiza sastava faza. Usporedbom difrakcijskih slika (**Slika 4.8.**) s literaturnim podacima, JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) PDF karticama br. 33-0664 i 39-1346 [41] potvrđena je prisutnost dominantno hematitne ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) i u malom udjelu maghemitne ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) faze što se vidi iz faznog sastava prikazanog u **Tablici 5.3** Prisutnost vrlo malog udjela maghemitne faze posljedica je termičke obrade vlakana u prisutnosti organske faze (PVP) koja se reducira uslijed nedostatka kisika tijekom procesa žarenja pa nastaje i maghemit. [2] Važno je istaknuti da tijekom termičke obrade u peći nije dodatno uvođen kisik. Maghemitna faza je na spektru (**Slika 4.8.**) označena zvjezdicom.

**Tablica 5.3.** Fazni sastav elektroispredenih vlakana

UDALJENOST [cm]	UDIO HEMATITA [%]	UDIO MAGHEMITA [%]
5	96,0	4,0
10	94,9	5,1
15	95,6	4,4

Kao što je vidljivo iz rezultata FE-SEM (**Slika 4.5.**), bilo da je struktura vlakana zadržana ili se raspala tijekom termičke obrade, svi sintetizirani uzorci su izgrađeni od sitnih, sfernih čestica-kristalita koji su po sastavu dominantno hematit (potvrđeno ATR-FTIR, EDS i XRD). Drugim riječima, vlakna žarenih uzoraka, sintetiziranih pri 10 i 15 cm udaljenosti, su izgrađena od kristalita koji čine osnovnu gradivnu jedinicu vlakana (**Slike 4.5. d, f; 5.1. b, c**). U slučaju uzorka sintetiziranog pri 5 cm udaljenosti, struktura vlakana je narušena, ali su zaostali pojedinačni kristaliti (sferne čestice) nakon žarenja (**Slike 4.5. b, 5.1. a**).

Iz širine dva najznačajnija difrakcijska maksimuma (104) i (110) su procijenjene prosječne veličine kristalita  $-D_s$ , koji izgrađuju vlakno, primjenom Debye Scherrerove relacije. [42] Potrebni podaci za izračunavanje prosječne veličine kristalita prikazani su u **Tablici 5.4**, a rezultati dobiveni primjenom spomenute relacije u **Tablici 5.5**.

Debye Scherrerova relacija:

$$D_s = \frac{0,94 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta}$$

$D_s$  – prosječna veličina kristalita, nm;

0,94 - konstanta za sferni oblik kristalita  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [2];

$\lambda$  - valna duljina X – zraka, nm (CuK $\alpha$  = 0,15406 nm);

$\theta$  - Braggov kut najintenzivnijeg maksimuma, °;

$\beta$  - širina na polovici visine maksimuma, rad.

**Tablica 5.4.** Podaci potrebni za izračunavanje prosječne veličine kristalita prema Debye Scherrerovoj relaciji

UDALJENOST [cm]	(104)		(110)	
	$2\theta$ [°]	$B$ [rad]	$2\theta$ [°]	$B$ [rad]
5	33,18	$3,86 \times 10^{-3}$	35,65	$4,06 \times 10^{-3}$
10	33,20	$3,26 \times 10^{-3}$	35,67	$3,49 \times 10^{-3}$
15	33,16	$2,61 \times 10^{-3}$	35,62	$2,84 \times 10^{-3}$

**Tablica 5.5.** Prosječne veličine kristalita,  $D_s$ , izračunate primjenom Debye Scherrerove relacije za sintetizirana vlakna ovisno o udaljenosti između elektroda

UDALJENOST [cm]	$D_s$ [nm]
5	38,30
10	44,99
15	55,79

Rezultati XRD kao i vrijednosti prosječne veličine kristalita pokazuju da su sva elektroispredena i termički obrađena vlakna većinski sastavljena od čestica hematita,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanometarskih veličina. Porast udaljenosti elektroda pri sintezi, odnosno smanjenje električnog polja uzrokuje porast prosječnog promjera kristalita (**Tablica 5.5.**). Rezultat je u suglasnosti sa FE-SEM rezultatima (**Slike 4.5, 5.1.**) koji ukazuju na vlakna izgrađena od čestica (kristalita) nanometarske veličine.

## 6. ZAKLJUČAK

U ovom radu fokus istraživanja je bio na sintezi nanostrukturiranih oksida željeza metodom elektroispredanja. Detaljno je istražen utjecaj geometrijskih karakteristika procesa elektroispredanja (udaljenost između dviju elektroda) na morfologiju i kemijski sastav završnog produkta.

Svi rezultati potvrđuju uspješno formiranje kompozitnih vlakana iz viskozne, vodljive otopine (PVP + Fe-sol) metodom elektroispredanja. Eksperimentalni uvjeti elektroispredanja su:

- napon,  $U = 10$  kV,
- udaljenost između elektroda,  $L = 5, 10$  i  $15$  cm,
- promjer metalne igle (elektroda):  $r = 1,0$  mm,
- protok otopine,  $\varphi = 1,0$  mL h<sup>-1</sup>,
- temperatura,  $T = 22 \pm 2$  °,
- koncentracija Fe-prekursora,  $c[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}] = 0,1$  mol dm<sup>-3</sup>.

Postupkom elektroispredanja nastaju kompozitna vlakna (anorganska + organska faza), a tek nakon termičke obrade vlakana na  $500$  °C tijekom  $4$  h dolazi do kemijske razgradnje organske faze do  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$  i kemijske reakcije nastajanja hematita.

Morfologija nastalih vlakana istražena je FE-SEM, a kemijski i fazni sastav ATR-FTIR, EDS i XRD mjernim tehnikama.

Kemijski sastav vlakana nakon termičke obrade, prema rezultatima ATR-FTIR spektroskopije, odgovara hematitu ( $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) neovisno o udaljenosti pri kojoj su se sintetizirala vlakna. Sastav je dodatno potvrđen EDS i XRD.

Prema EDS analizi, vlakna su dominantno izgrađena od kisika i željeza u atomskim omjerima koji su vrlo blizu stehiometrijskog omjera za hematit. Detektirana je i prisutnost nečistoća (C, Cu i Si) u tragovima koje mogu biti posljedica zagađenosti kemikalija/posuđa i/ili eksperimentalnih uvjeta mjerne tehnike (korištenje nosača uzorka ili ljepljivih vodljivih traka).

XRD je, kod sva tri uzorka, potvrdio prisutnost hematitne faze u udjelu  $\geq 95$  %, dok ostatak otpada na drugu fazu – maghemit ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) čije je nastajanje moguće zbog prisustva organske faze (PVP) koja se u nedostatku kisika, reducira.



Utjecaj udaljenosti pri sintezi i termičke obrade na morfologiju produkta istražen je FE-SEM tehnikom. Rezultati ukazuju na ovisnost oblika produkta o udaljenosti i termičkoj obradi. Vlaknasti oblik hematita može se, pri odabranim uvjetima zadržati kod udaljenosti od 10 i 15 cm, dok se struktura vlakana raspala kod udaljenosti od 5 cm.

Iz FE-SEM rezultata jasno je vidljivo da su produkti, sintetizirani kod sve tri udaljenosti, izgrađeni od vrlo sitnih sfernih čestica nanometarskih promjera ( $r < 100$  nm). Te nanometarske sferne čestice su kristaliti – osnovna gradivna jedinica vlakana, čiji se prosječan promjer prema XRD rezultatima, kreće od 38 nm (5 cm udaljenost) do 56 nm (15 cm udaljenosti). Uočava se da s porastom udaljenosti između elektroda, to jest smanjenjem električnog polja, raste veličina (promjer) kristalita.

## POPIS SIMBOLA

$A$  – apsorbancija

$c$  – koncentracija, mol dm<sup>-3</sup>

$d$  – međuplošni razmak, nm

$D_s$  – prosječna veličina kristalita, nm

$I$  – jakost struje, A

$L$  – udaljenost, cm

$n$  – cijeli broj

$r$  – promjer, nm

$T$  – transmitacija, %

$T$  – temperatura, °C

$U$  – napon, V

$\beta$  – širina na polovici visine maksimuma, rad

$\theta$  – Braggov kut, °

$\lambda$  – valna duljina, nm

$\varphi$  – protok, mL h<sup>-1</sup>

## LITERATURA

- [1] M. Chirita, I. Grozescu, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Nanoparticles, Physical Properties and Their Photochemical And Photoelectrochemical Applications, Chem. Bull. "POLITEHNICA" Univ. (Timișoara), 2009., str. 1-2.
- [2] R. M. Cornell, U. Schwertmann, The Iron Oxides, Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses, 2nd edn., Wiley, Weinheim, 2003.
- [3] M. Wegmann, M. Scharr, Synthesis of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles, Precision Medicine, 2018., str. 145-181.
- [4] C. Pecharroman, T. Gonzalez-Carreno, J. E. Iglesias, The infrared dielectric properties of maghemite,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, from reflectance measurement on pressed powders, *Physics Chemistry of Minerals* **22** (1995) 21-29.
- [5] J. E. Iglesias, M. Ocana, C. J. Serna, Aggregation and Matrix Effects on the Infrared Spectrum of Microcrystalline Powders, *Applied Spectroscopy*, **44** (1990) 418-426.
- [6] Magnetite, <https://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MineralData?mineral=Magnetit> (preuzeto: kolovoz 2023)
- [7] Hematite characteristics, <https://docslib.org/doc/44319/download-pdf-about-minerals-sorted-by-mineral-name> (preuzeto: kolovoz 2023)
- [8] Magnetite, <https://commonminerals.esci.umn.edu/minerals-g-m/magnetite> (preuzeto: kolovoz 2023)
- [9] Hematite characteristics, [https://geology.com/minerals/hematite.shtml#google\\_vignette](https://geology.com/minerals/hematite.shtml#google_vignette) (preuzeto: kolovoz 2023)
- [10] Ž. Petrović, M. Ristić, M. Kraljić Roković, K. Zadro, E. Kuzmann, Z. Homonnay, S. Musić, S. Krehula, Effects of Pt and Ru doping on the magnetic, optical, photoelectrochemical and photocatalytic properties of electrospun hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) fibres, *Journal of Materials Research*, **38** (2023) 974-989.
- [11] Maghemite, <https://www.mindat.org/min-2533.html> (preuzeto: kolovoz 2023)

- [12] T. Sadhasivam, H. T. Kim, S. Jung, S. H. Roh, J. H. Park, H. Y. Jung, Dimensional effects of nanostructured Mg/MgH<sub>2</sub> for hydrogen storage applications: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **72** (2017) 523-534.
- [13] P. G. Bruce, B. Scrosati, J. M. Tarascon, Nanomaterials for rechargeable lithium batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, **47** (2008) 2930-2946.
- [14] S. Shen, S. A. Lindley, X. Chen and J. Z. Zhang, Hematite heterostructures for photoelectrochemical water splitting: rational materials design and charge carrier dynamics, *Energy & Environmental Science*, **9** (2016) 2744-2775.
- [15] P. R. Sajanlal, T. S. Sreepasad, A. K. Samal, T. Pradeep, Anisotropic nanomaterials: structure, growth, assembly, and functions, *Nano Reviews*, **2** (2011) 1-62.
- [16] M. Mohapatra, S. Anand, Synthesis and applications of nanostructured iron oxides/hydroxides – a review, *International Journal of Engineering, Science and Technology* **2**, 2010., 127-146.
- [17] D. A. Wheeler, G. Wang, Y. Ling, Y. Li, J. Z. Zhang, Nanostructured hematite: synthesis, characterization, charge carrier dynamics, and photoelectrochemical properties, *Energy Environmental Science* **5**, 2012., 6682.
- [18] P. Oulego, M. A. Villa-García, A. Laca, M. Diaz, The effect of the synthetic route on the structural, textural, morphological and catalytic properties of iron(III) oxides and oxyhydroxides, *Dalton Transactions*, **45** (2016) 9446-9459.
- [19] N. Tran, A. P. Rajesh, E. Taylor, T. J. Webster, Nanoparticles: Novel drug delivery materials for treating bone diseases, *Advanced Materials Research*, 2010., 89-91, 411-418.
- [20] W. J. Morton, Method of Dispersing Fluids, US Patent, 1902., str. 705-691.
- [21] S. Ramakrishna, K. Fujihara, W. E. Teo, T. Yong, Z. Ma, R. Ramakrishna, Electrospun nanofibers: solving global issues, 2006., str. 40-50.

- [22] A. Haider, S. Haider, I. K. Kang, A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology, *Arabian Journal of Chemistry* **11** (2015) 1165-1188.
- [23] A. R. Unnithan, R. S. Arathyram, C. S. Kim, Electrospinning of Polymers for Tissue Engineering. Nanotechnology Applications for Tissue Engineering, 2015., str. 45–55.
- [24] H. Günzler, H. U. Gremlich, Uvod u infracrvenu spektroskopiju, Školska knjiga, Zagreb, 2006., str. 565-568.
- [25] Z. Popović, Infracrvena spektroskopija, Interna skripta, Sveučilište u Zagrebu Prirodoslovno-matematički fakultet, Kemijski odsjek, Zagreb, 1999.
- [26] I. Škorić, Infracrvena (IR) spektroskopija, Molekulska spektroskopija, interna skripta, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2020.
- [27] D. Ašperger, Instrumentalna analitička kemija, Molekulska spektrometrija, interna skripta, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2022.
- [28] K. D. Vernon-Parry, Scanning Electron Microscopy: an introduction, *Analysis*, **13** (2004) 40-44.
- [29] L. Šimeg, Primjena elektronske mikroskopije u karakterizaciji prirodnih materijala, Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2014., str. 11.
- [30] D. Grdenić, Molekule i kristali, Školska knjiga, Zagreb, 2005.
- [31] J. Macan, Struktura i svojstva anorganskih nemetalnih materijala, interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2006., str. 1-4.
- [32] Perkin Elmer Frontier, <https://www.perkinelmer.com/category/ftir-instruments> (preuzeto: kolovoz 2023)
- [33] FE-SEM, model JSM – 7000F, Jeol Ltd., <https://caeonline.com/buy/scanning-electron-microscopes/jeol-jsm-7000f/9189489> (preuzeto: kolovoz 2023)

- [34] Difraktormetar Panalytical Emyprean, [https://www.researchgate.net/figure/Malvern-PANalyticalR-Emyprean-Series-3-X-ray-diffractometer-at-the-Research-School-of\\_fig1\\_357171189](https://www.researchgate.net/figure/Malvern-PANalyticalR-Emyprean-Series-3-X-ray-diffractometer-at-the-Research-School-of_fig1_357171189) (preuzeto: kolovoz 2023)
- [35] Y. Borodko, S. Habas, M. Koebal, P. Yang, H. Frei, G. Samorjai, Probing the interaction of poly(vinylpyrrolidone) with platinum nanocrystals by UV-Raman and FTIR, *The Journal of Physical Chemistry B* **110** (2006) 23052-23059.
- [36] S. Jin, M. Liu, S. Chen, C. Gao, Synthesis, characterization and the rapid response property of the temperature responsive PVP-g-PNIPAM hydrogel, *European Polymer Journal* **44** (2008) 2162-2170.
- [37] W. H. Eisa, Y. K. Abdel-Moneam, A. A. Shabaka, H. M. Hosam, *Spectrochim Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **95** (2012) 341-346.
- [38] A. M. Jubb, H. C. Allen, Vibrational Spectroscopic Characterization of Hematite, Maghemite, and Magnetite Thin Films Produced by Vapor Deposition, *Applied Materials & Interfaces* **2** (2010) 2804.
- [39] H. Fong, I. Chun, D. H. Reneker, Beaded nanofibers formed during electrospinning, *Polymer*, **40** (1999) 4585-4592.
- [40] P. K. Szewczyk, U. Stachewicz, The impact of relative humidity on electrospun polymer fibres: From structural changes to fiber morphology, *Advances in Colloid and Interface Science* **286** (2020) 1-5.
- [41] ICDD, PDF-2, Powder Diffraction File (ICDD, Newtown Square, PA, 2004)
- [42] Y. J. Xing, Z. H. Xi, X. D. Zhang, J. H. Song, R. M. Wang, J. Xu, Z. Q. Xue, D. P. Yu, Nanotubular structures of zinc oxide, *Solid State Communications* **129** (2004) 671-675.

