

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

mr Aleksandar R. Čosović

**Sinteza nanokristalnog niki-ferita u natkritičnim
uslovima i primenom skrobne mikroemulzije**

- Doktorska disertacija -

Beograd, 2016.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

mr Aleksandar R. Ćosović

**Synthesis of nanocrystalline nickel-ferrite in
supercritical conditions and with use of starch
microemulsion**

- Doctoral Dissertation -

Belgrade, 2016.

Podaci o mentoru i članovima komisije

Mentor:

Dr **Aleksandar Orlović**, redovni profesor

Univerzitet u Beogradu,

Tehnološko-metalurški fakultet

Članovi komisije:

Dr **Sandra Glišić**, viši naučni saradnik

Univerzitet u Beogradu,

Tehnološko-metalurški fakultet

Dr **Rada Petrović**, redovni profesor

Univerzitet u Beogradu,

Tehnološko-metalurški fakultet

Dr **Miroslav Sokić**, viši naučni saradnik

Institut za tehnologiju nukleranih i drugih mineralnih sirovina, Beograd

Datum odbrane: _____

ZAHVALNICA

Ova doktorska disertacija je realizovana uz pomoć i podršku profesora i kolega sa Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu, iz Instituta za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina (ITNMS) i Centra za materijale i metalurgiju Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju (IHTM-CMM) iz Beograda.

Prvenstveno želim da se zahvalim svom mentoru dr Aleksandru Orloviću, redovnom profesoru TMF-a u Beogradu, na angažovanju tokom izrade ove doktorske disertacije.

Posebno se zahvaljujem dr Sandri Glišić, višem naučnom saradniku TMF, na pomoći tokom realizacije eksperimenata i sugestijama tokom pisanja teze.

Takođe, zahvaljujem se dr Radi Petrović, redovnom profesoru TMF-a u Beogradu i dr Miroslavu Sokiću višem naučnom saradniku ITNMS na savetima i pomoći tokom pisanja teze.

Veliku zahvalnost dugujem dr Tomášu Žáku i dr Bohumilu Davidu iz Instituta za fiziku materijala Češke akademije nauka iz Brna na neiscrpoj pomoći pri instrumentalnoj analizi prahova.

Iskreno se zahvaljujem dr Nadeždi Talijan na pruženoj podršci i pomoći, kao i dr Ani Mraković iz Instituta za nuklearne nauke Vinča.

Zahvaljujem se i svim kolegama iz Instituta za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina na podršci tokom izrade ove disertacije.

Najveću zahvalnost dugujem mojoj porodici, na podršci i razumevanju.

Sinteza nanokristalnog nikel-ferita u natkritičnim uslovima i primenom škrobne mikroemulzije

IZVOD:

Istraživanja sprovedena u okviru ove doktorske disertacije osmišljena su sa ciljem da se ispita mogućnost dobijanja nanokristalnog nikel-ferita novim metodama sinteze koje bi se zasnivale na upotrebi jeftinih i lako dostupnih hemijskih jedinjenja i koje bi po mogućnosti bile lake za izvođenje.

Pregledom do sada objavljenih rezultata istraživanja u oblasti sinteze nanokristalnih prahova oksida metala u raspoloživoj literaturi i teorijskih osnova na kojima se zasniva sinteza nanomaterijala identifikovana su dva moguća pravca istraživanja. Uočeno je da se u reakcijama taloženja i metodi „kalupa“ često koriste skupe površinski aktivne supstance na bazi organskih makromolekula za ostvarivanje bolje disperzije reaktanata i stabilizaciju nanočestica. Na osnovu toga postavljena je hipoteza da se u tu svrhu može primeniti jeftiniji i lakše dostupni prirodni polimer kao što je rastvorljivi škrob. Takođe, uočeno je da se za sintezu oksida metala natkritični fluidi ne koriste u meri u kojoj bi mogli da se koriste, da su do sada ispitane reakcije sinteze nikel-ferita zasnovane ili na primeni izrazito retkih i skupih organskih jedinjenja, ili jeftinijih nitrata ali u veoma ekstremnim reakcionim uslovima. Na osnovu iznetog donesena je pretpostavka da bi se sinteza nikel-ferita mogla ostvariti iz nitrata u nešto umerenijim reakcionim uslovima u rastvoru primarnog alkohola u natkritičnim uslovima. Na osnovu postavljenih hipoteza osmišljene su dve nove metode sinteze nanokristalnog praha nikel-ferita zasnovane na primeni mikroemulzije rastvorljivog škroba i etanola u natkritičnom stanju. Istinitost polaznih hipoteza i karakteristike predloženih metoda su verifikovane i ispitane u okviru eksperimentalnog dela istraživanja.

Uporedo sa ispitivanjem predloženih metoda sinteze sintetisano je i nekoliko prahova klasičnim metodama radi poređenja svojstava dobijenih prahova i sagledavanja njihove moguće primene. Od klasičnih reakcija korišćene su reakcija taloženja u vodenoj i alkoholnoj sredini, kao i reakcija u čvrstoj fazi. Za prekursore jona metala korišćene su neorganske soli nitrati i sulfati, a u reakcijama taloženja kao taložna sredstva korišćeni su NaOH i Na₂CO₃. Poređenje je izvršeno sa aspekta izvodljivosti

metode i kvaliteta kristalne strukture, morfoloških i magnetnih svojstava dobijenih prahova.

Karakteristike dobijenih prahova određene su fizičko-hemijskom karakterizacijom koja je obuhvatala sledeće instrumentalne tehnike: infracrvenu spektroskopiju sa Furijeovom transformacijom (FTIR), difrakciju rendgenskog zračenja (XRD), skenirajuću elektronsku mikroskopiju (SEM), transmisionu elektronsku mikroskopiju (TEM), Brunauer-Emmett-Teller (BET) metodu, magnetna i termomagnetna merenja na vibracionom magnetometru (VSM) i ^{57}Fe Mössbauer-ovu spektroskopiju (MS).

Na osnovu dobijenih rezultata zaključeno je da je postupak sinteze taloženjem u emulziji skroba lako izvodljiv i ponovljiv i da se može koristiti za sintezu većih količina nanokristalnih prahova. Postupkom se dobijaju fini prahovi skoro potpuno monokristalnih čestica veličine od oko 20 nm, što je manje nego kod drugih razmatranih metoda. Dobijeni prahovi srazmerno veličini čestica ispoljavaju nešto manje izražena magnetna svojstva nego kod prahova dobijenih u subkritičnom i natkritičnom etanolu, ali sa druge strane imaju veliki odnos površine i zapremine pogodan za primenu u oblastima detekcije gasova, proizvodnje vodonika, katalize, biohemije i medicine.

Nasuprot tome sinteza u subkritičnom i natkritičnom etanolu je dala nešto krupnije čestice (37 – 107 nm) koje su u određenoj meri amorfne. Nažalost naknadni korak žarenja je neophodan, ali dobijeni rezultati ukazuju da bi duže vreme reakcije ili nešto intenzivniji natkritični uslovi mogli da dovedu do potpunog ili bar značajnijeg formiranja mešovitog oksida. Dobijeni prahovi imaju nešto veću srednju veličinu kristalita od kontrolnog uzorka dobijenog koprecipitacijom u etanolu (~70 nm) i nešto izraženije magnetne osobine od prahova dobijenih drugim metodama. Izmerene vrednosti koercitivnosti i remanence ovih prahova su znatno više, što ukazuje da bi mogli naći primenu u domenu funkcionalnih magnetnih nanomaterijala.

Ključne reči: Nikl-ferit, sinteza nanomaterijala, natkritični etanol, skrobna mikroemulzija

Naučna oblast: Tehničko-tehnološke nauke

Uža naučna oblast: Hemija i hemijska tehnologija

UDK:661.874:661.872'02:547.458.61:544.773.3

Synthesis of nanocrystalline nickel-ferrite in supercritical conditions and with use of starch microemulsion

ABSTRACT:

Primary goal of the investigation carried out within this doctoral thesis was to assess the possibility to synthesize nano-crystalline powder of nickel-ferrite using novel reaction routes based on cheap and easily available chemical compounds, which are if possible easy to perform.

Based on the results of the conducted survey on the synthesis of nano-crystalline metal oxide powders in previously published research results and theory behind the synthesis of nanomaterials two possible paths for further investigation were identified. According to the survey in many precipitation routes and soft mould techniques expensive surfactant compounds based on organic macromolecules are used as capping and dispersion agents. Therefore an assumption was made that for such purpose a natural and easily available polymer such as soluble starch could be used. Also, it was noticed that so far supercritical fluids have not been used as much as they could have been used in the synthesis of metal oxides. Nickel-ferrite has been synthesized either from very rare and expensive organic precursors or from cheap nitrates but under severe reaction conditions. An assumption was made that synthesis of nickel-ferrite could be carried out in somewhat milder reaction conditions from nitrates in solution of primary alcohol in supercritical conditions. On these preliminary hypotheses two new synthesis methods have been defined based on starch micro-emulsion and supercritical ethanol. Validity of starting hypotheses and characteristics of proposed methods were verified and determined in experimental part of the research.

Parallel to the synthesis of powders using two novel methods, several control samples have been prepared using classical methods like co-precipitation in aqueous and alcohol medium, and solid state reaction. Such action was taken in order to compare properties of the obtained powders and assess their potential use. In all reaction routes nitrate and sulphate salts were used as precursors for metal ions. Additionally, in precipitation routes NaOH and Na₂CO₃ were used as precipitating agents. Used

methods were compared on applicability and quality of crystal structure, morphological and magnetic properties of the obtained powders.

Properties of the obtained powders were determined through physicochemical analysis which included following instrumental techniques: infrared spectroscopy with Fourier transformation (FTIR), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), Brunauer-Emmett-Teller (BET) method, magnetic and thermomagnetic measurements on vibrational sample magnetometer (VSM) and ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy (MS).

According to the obtained results it can be concluded that proposed co-precipitation route in starch micro-emulsion is easily repeatable and can be used to manufacture large quantities of nano-crystalline powders. This route provides fine powders of almost fully monocrystalline particles about 20 nm in diameter, which is less than with other routes. Proportional to the size of the particles magnetic properties are less pronounced than for powders obtained under sub- and supercritical conditions. However, they have large surface to volume ratio which is favourable for application in gas sensing, hydrogen production, catalysis, biochemistry and medicine.

In contrast, synthesis in sub- and supercritical ethanol has yielded slightly larger particles (37 – 107 nm) which are to a certain degree still amorphous. Unfortunately, subsequent annealing stage is necessary, but results show that perhaps slightly longer reaction time or more intense reaction conditions could lead to the formation of pure mixed oxide. The obtained powders have somewhat larger particles than control sample prepared by co-precipitation in ethanol (~70 nm) and to some degree more pronounced magnetic properties than rest of the samples. Measured values of their coercivity and remanence are considerably higher and indicate that they could be potentially used as functionalized magnetic nanomaterials.

Key words: Nickel-ferrite, synthesis of nanomaterials, supercritical ethanol, starch microemulsion

Scientific area: Technical and technological sciences

Scientific sub-area: Chemistry and chemical technology

UDC number:661.874:661.872'02:547.458.61:544.773.3

Mojim roditeljima

SADRŽAJ

Spisak slika.....	iv
Spisak tabela.....	vi
<u>POGLAVLJE I – UVOD I TEORIJA</u>	<u>1</u>
1.1 UVOD.....	2
1.2 Feriti.....	6
1.2.1 Struktura ferita	7
1.2.2 Dobijanje ferita	9
1.2.3 Nikl-ferit	10
1.3 Sinteza nanočestičnog nikel-ferita na atmosferskom i povišenom pritisku	12
1.3.1 Taloženje u tečnoj fazi (koprecipitacija)	12
1.3.2 Mehanohemijske metode sinteze (visko energetska mlevenje)	14
1.3.3 Sol-gel	14
1.3.4 Hidrotermalni postupak sinteze nikel-ferita.....	18
1.3.5 Solvotermalni postupak sinteze	20
1.4 Procesi sinteze u natkritičnim uslovima	22
1.4.1 Natkritični fluid	22
1.4.2 Natkritična voda.....	24
1.4.3 Primena natkritičnog ugljen-dioksida u sintezi nanočestica oksida metala	27
1.4.4 Primena natkritičnih alkohola u sintezi nanočestica oksida metala	28
1.5 Poređenje metoda sinteze nanokristalnog praha nikel-ferita	30
1.6 Svojstva magnetnih materijala.....	31
1.6.1 Magnetizam nanočestičnih materijala	33
<u>POGLAVLJE II – EKSPERIMENTALNI DEO.....</u>	<u>35</u>
2.1 Sinteza NiFe₂O₄ reakcijom u čvrstoj fazi	36
2.1.1 Materijali i sinteza	36

2.1.2	<i>Karakterizacija</i>	37
2.2	Sinteza NiFe₂O₄ taloženjem u vodenom rastvoru	38
2.2.1	<i>Materijali i sinteza</i>	38
2.2.2	<i>Karakterizacija dobijenog praha</i>	38
2.3	Sinteza nanočestičnog NiFe₂O₄ taloženjem u skrobnoj emulziji i metodom „kalupa“	40
2.3.1	<i>Materijali i sinteza</i>	40
2.3.2	<i>Metoda „kalupa“</i>	44
2.3.3	<i>Karakterizacija</i>	44
2.4	Sinteza nanokristalnog praha nikel-ferita reakcijom u uslovima subkritičnog i natkritičnog etanola	46
2.4.1	<i>Materijali i sinteza</i>	46
2.4.2	<i>Koprecipitacija sa NaOH</i>	48
2.4.3	<i>Karakterizacija</i>	49
2.5	Metode za karakterizaciju materijala	51
<u>POGLAVLJE III – REZULTATI I DISKUSIJA</u>		60
3.1	Sinteza NiFe₂O₄ reakcijom u čvrstoj fazi	62
3.1.1	<i>Analiza sastava dobijenih prahova i uticaj temperature žarenja</i>	62
3.1.2	<i>Morfologija i mikrostruktura obijenih prahova</i>	67
3.1.3	<i>Magnetna svojstva dobijenih prahova</i>	68
3.2	Sinteza NiFe₂O₄ taloženjem u vodenom rastvoru	71
3.2.1	<i>Analiza sastava dobijenih prahova</i>	71
3.2.2	<i>Morfologija i mikrostruktura dobijenih prahova</i>	72
3.3	Sinteza nanočestičnog NiFe₂O₄ taloženjem u skrobnoj emulziji i metodom „kalupa“	78
3.3.1	<i>Analiza sastava dobijenih prahova</i>	78
3.3.2	<i>Morfologija i mikrostruktura dobijenih prahova</i>	80
3.3.3	<i>Analiza magnetnih osobina dobijenih prahova</i>	83
3.4	Sinteza nanokristalnog praha nikel-ferita reakcijom u etanolu u subkritičnim i natkritičnim uslovima	89

3.4.1 Analiza sastava dobijenih prahova	89
3.4.2 Morfologija i mikrostruktura dobijenih prahova	95
3.4.3 Uticaj uslova žarenja na morfologiju i nanostrukturu dobijenih prahova.....	97
3.4.4. Analiza magnetnih svojstava dobijenih prahova.....	100
3.5 Zapažanja i diskusija dobijenih rezultata	114
<u>POGLAVLJE IV - ZAKLJUČAK.....</u>	<u>119</u>
LITERATURA.....	122
BIOGRAFIJA AUTORA	137
NAUČNI RADOVI I SAOPŠTENJA PROIZAŠLI IZ REZULTATA DOKTORSKE DISERTACIJE.....	138
PRILOG I – Pregled metoda sinteze nanokristalnih prahova oksida metala.....	140
PRILOG II – FTIR merenja	141
PRILOG III – XRD merenja.....	146
PRILOG IV – EDS analiza.....	163
PRILOG V – Elektronska mikroskopija (SEM, FE-SEM, TEM).....	164
PRILOG VI – BET merenja.....	177
PRILOG VII – Magnetna merenja (VSM).....	185
PRILOG VIII – Termomagnetna merenja (VSM).....	189
PRILOG IX – Mössbauer-ova spektrometrija	191
IZJAVA I.....	204
IZJAVA II	205
IZJAVA III.....	206

Spisak slika

1. Slika 1.2.1. Šematski prikaz dve podćelije u jediničnoj ćeliji spinelne strukture, A tetraedarski i B oktaedarski položaji
2. Slika 1.2.2. Strukturna formula normalne spinelne strukture
3. Slika 1.2.3. Strukturna formula inverzne spinelne strukture
4. Slika 1.2.4. Prah nikel-ferita
5. Slika 1.3.1. Šematski prikaz sinteze različitih oblika materijala sol-gel postupkom
6. Slika 1.3.2. Mogući mehanizmi formiranja oksida u organskom medijumu
7. Slika 1.3.3. Zavisnost dielektrične konstante vode od temperature i pritiska (preuzeto od M. Bremholm 2009, iz [65])
8. Slika 1.4.1. P-T fazni dijagram čiste supstance
9. Slika 1.4.2. Opšta šema RTDS protočnog sistema
10. Slika 1.4.3. Opšta šema CSHS protočnog sistema
11. Slika 1.4.4. Opšta šema aparature za RESS proces
12. Slika 1.5.1. Histerezisna kriva, zavisnost magnetizacije M od jačine magnetnog polja H
13. Slika 1.5.2. Promena koercitivnosti u zavisnosti od veličine nanočestice
14. Slika 2.3.1. Struktura skroba
15. Slika 2.3.2. Grafički prikaz sinteze sa skrobom
16. Slika 2.3.3. Koraci u metodi kalupa: a) rastvor skroba i soli u vodi, b) čvrsti kompozit dobijen sušenjem rastvora, c) prah dobijen nakon spaljivanja i žarenja
17. Slika 2.4.1. Autoklav proizvođača Autoclave Engineers BTRS-Jr, Division of Snap-tite, Inc., Erie, PA, USA
18. Slika 2.4.2. Fazni dijagram sa označenim eksperimentalnim putevima: eksperiment 1 izveden u subkritičnim uslovima etanola (crvena linija) i eksperiment 2 izveden u natkritičnim uslovima etanola (plava linija)
19. Slika 2.5.1. Kombinacija i redosled primene izabranih metoda karakterizacije sintetisanih prahova
20. Slika 2.5.2. Princip XRD analize
21. Slika 2.5.3. Osnovni principi Mössbauer-ove spektroskopske fazne analize
22. Slika 2.5.4. Aparatura za termomagnetna merenja: a) EG&G vibracioni magnetometar (VSM), b) peć za zagrevanje uzoraka [117]
23. Slika 2.5.5. Princip snimanja IC spektra ATR metodom
24. Slika 3.1.1. Difraktogram uzorka žarenog na 700°C
25. Slika 3.1.2. Mössbauer spektar uzorka praha žarenog na 700°C
26. Slika 3.1.3. Termomagnetne krive ispitivanog uzorka
27. Slika 3.1.4. Difraktogram ispitivanog NiFe_2O_4 praha posle termomagnetnih merenja
28. Slika 3.1.5. Mössbauer spektar ispitivanog uzorka nakon termomagnetnih merenja
29. Slika 3.1.6. SEM fotografija dobijenog NiFe_2O_4 praha nakon termomagnetnih merenja

30. Slika 3.1.7. TEM fotografija dobijenog NiFe_2O_4 praha nakon termomagnetnih merenja
31. Slika 3.1.8. Magnetne osobine analiziranih uzoraka a) uzorak žaren na 700°C i b) nakon termomagnetnih merenja do 800°C
32. Slika 3.1.9. DTA/TGA kriva za nežareni uzorak
33. Slika 3.2.1. FTIR spektar uzorka sintetisanog taloženjem u vodenom rastvoru
34. Slika 3.2.2. XRD difraktogram uzorka sintetisanog taloženjem u vodenom rastvoru
35. Slika 3.2.3. SEM snimci uzorka sintetisanog taloženjem u vodenom rastvoru (ET-4), detalj a i b
36. Slika 3.2.4. Magnetna svojstva uzorka dobijenog taloženjem u vodenom rastvoru
37. Slika 3.2.5. Kriva dobijena tokom termomagnetnih merenja za uzorak sintetisan taloženjem u vodenom rastvoru
38. Slika 3.2.6. Difraktogram dobijen XRD analizom uzorka nakon termomagnetnih merenja
39. Slika 3.2.7. Mössbauer-ov spektar uzorka ET-4@9004h pre termomagnetnih merenja
40. Slika 3.2.8. Mössbauer-ov spektar uzorka ET-4@9004h nakon termomagnetnih merenja
41. Slika 3.3.1. FTIR spektri sintetisanih uzoraka NF1, NF2 i NF3
42. Slika 3.3.2. – Difraktogrami analiziranih uzoraka nikel ferita (NF1, NF2 i NF3)
43. Slika 3.3.3. – SEM snimci sintetisanih uzoraka Ni-ferit prahova: a) NF1, b) NF2, c) NF3 i d) NF2 pri većem uvećanju
44. Slika 3.3.4. – FESEM snimci dobijenih prahova Ni-ferita: a) NF1, b) NF2 i c) NF3
45. Slika 3.3.5. Mössbauer spektri sintetisanih nanočestičnih prahova nikel-ferita: a) NF1 b) NF2 i c) NF3
46. Slika 3.3.6. Histerezisne krive ispitivanih uzoraka nikel-ferita (NF1, NF2 i NF3)
47. Slika 3.3.7. Krive dobijene termomagnetnim merenjima za uzorke NF1, NF2 i NF3
48. Slika 3.4.1. FTIR spektri uzoraka ET-1 pripremljenih u oblasti bliskoj natkritičnoj (nativni, žarenih na 650°C tokom 4h i 8h i na 900°C tokom 4h)
49. Slika 3.4.2. FTIR spektri uzoraka ET-2 pripremljenih u natkritičnoj oblasti (nežareni nativni, žarenih na 650°C tokom 4h i 8h i na 900°C tokom 4h)
50. Slika 3.4.3. FTIR spektri nežarenog (ET-3 nativni) i žarenog kontrolnog uzorka na 900°C tokom 4h (ET-3@9004h)
51. Slika 3.4.4. XRD difraktogrami za sintetisane prahove: a) ET-1, b) ET-2 i c) ET-3
52. Slika 3.4.5. SEM mikrografije dobijenih NiFe_2O_4 prahova žarenih na 900°C tokom 4h: a) ET-1@9004h, b) ET-2@9004h, c) ET-3@9004h
53. Slika 3.4.6. TEM mikrografije nativnih prahova: a-b) ET-1, c-d) ET-2 i e-f) ET-3
54. Slika 3.4.7. XRF dijagram nativnog uzorka ET-3
55. Slika 3.4.8. Histerezis krive žarenih uzoraka dobijene na sobnoj temperaturi

56. Slika 3.4.9. Uticaj procesa žarenja na magnetna svojstva i veličinu kristalita nikel-ferita
57. Slika 3.4.10. Termomagnetne krive uzoraka: a) ET-1@9004h, b) ET-2@9004h i c) ET-3@9004h
58. Slika 3.4.11. Histerezis krive žarenih uzoraka dobijene na sobnoj temperaturi nakon termomagnetnih merenja
59. Slika 3.4.12. Mössbauer-ovi spektri uzoraka pre termomagnetnih merenja : a) ET-1@9004h, b) ET-2@9004h i c) ET-3@9004h
60. Slika 3.4.13. Mössbauer-ovi spektri uzoraka nakon termomagnetnih merenja: a) ET-1@9004h, b) ET-2@9004h i c) ET-3@9004h

Spisak tabela

1. Tabela 1.3.1. Tipični uslovi izvođenja postupka sinteze taloženjem u tečnoj fazi
2. Tabela 1.3.2. Tipični parametri sol-gel postupka sinteze nanokristalnog nikel-ferita
3. Tabela 1.4.1. Podaci za kritične tačke nekih rastvarača
4. Tabela 3.1. Sumarni prikaz eksperimentalnih rezultata
5. Tabela 3.2.1. Rezultati XRD analize uzorka sintetisanog taloženjem u vodenom rastvoru
6. Tabela 3.2.2. Teksturalne karakteristike uzorka ET-4 pre i posle žarenja na 900°C dobijene BET merenjem
7. Tabela 3.3.1. Parametri Mössbauer spektara analiziranih uzoraka NiFe₂O₄
8. Tabela 3.3.2. Izmerena osnovna magnetna svojstva uzoraka NF1, NF2 i NF3
9. Tabela 3.4.1. Lista uzorka i uslovi sinteze
10. Tabela 3.4.2. Sastav i veličina kristalita sintetisnih prahova
11. Tabela 3.4.3. Poroznost struktura određena BET metodom
12. Tabela 3.4.4. Magnetna svojstva žarenih NiFe₂O₄ prahova
13. Tabela 3.4.5. Svojstva prahova NiFe₂O₄ sintetisanih različitim metodama sinteze (literaturni podaci)
14. Tabela 3.4.6. Sastav i veličina kristalita prahova nakon termomagnetnih merenja
15. Tabela 3.5.1. Sumarni prikaz osnovnih karakteristika sintetisanih nanokristalnih prahova nikel-ferita

POGLAVLJE I – UVOD I TEORIJA

1.1 UVOD

Spinelni feriti opšte formule AFe_2O_4 ($A = Mn, Co, Ni, Mg, Zn, \dots$), kojima pripada i nikel-ferit ($NiFe_2O_4$), su jedni od najznačajnijih i najšire korišćenih funkcionalnih materijala, koji se u velikoj meri koriste zahvaljujući svojim magnetnim, električnim i optičkim svojstvima. Iako su poznati i nalaze se u primeni već duže vreme, sa razvojem nanotehnologije i mikroelektronike došlo je do nove ekspanzije njihove primene. Naročito veliko interesovanje vlada za nanostrukturnim feritima, s obzirom da poseduju znatno drugačija svojstva od klasičnih mikrokristalnih materijala. Danas se ovi materijali koriste u izradi magnetnih memorijskih uređaja visoke gustine, mikrotalasnih uređaja, telekomunikacione opreme, magnetnih fluida, magnetnih sistema za dostavu lekova, zaštite od elektromagnetnog zračenja, katalizatora, gorivnih ćelija i senzora gasova.

$NiFe_2O_4$ je u osnovi keramički materijal, čija sinteza u nanokristalnoj formi još uvek predstavlja izazov. Kako funkcionalna svojstva ovog materijala direktno zavise od njegove strukture (morfologije, veličine kristala) i faznog sastava, tako je izbor uslova kao i same metode sinteze presudan za njegovu dalju primenu. Konvencionalne metode sinteze $NiFe_2O_4$ podrazumevaju proces termičke obrade – žarenja, koju karakteriše potrošnja velike količine energije, i koja ima jako veliki uticaj na strukturu, a time i na svojstva materijala. Ovo je prvenstveno značajno zbog toga što su mnoge poželjne karakteristike materijala, kao što su nano dimenzije, razvijena površina i visok kvalitet magnetnih svojstava upravo favorizovane suprotnim reakcionim uslovima. U tom smislu izbor metode sinteze $NiFe_2O_4$ uvek predstavlja kompromis i izbor između veličine kristala, oblika čestica, morfologije i kvaliteta magnetnih svojstava materijala. Iz tog razloga postoji značajan interes za istraživanje i razvoj novih metoda sinteze koje ne bi uključivale proces žarenja ili bi zahtevale manji utrošak energije i na taj način omogućavale drugačiji odnos željenih svojstava.

Upotreba natkritičnih fluida u sintezi nanočestičnih metala i oksida metala uopšteno privlači dosta pažnje zahvaljujući njihovim jedinstvenim i podesivim svojstvima. Posebnu pogodnost predstavlja to što pružaju određeni stepen kontrole nad procesom sinteze, jer se jednostavnim podešavanjem pritiska i temperature u sistemu, koji direktno utiču na gustinu, viskoznost i polarnost fluida, mogu ostvariti povoljni

uslovi za kristalizaciju. U ovom domenu poslednjih godina naročito je interesantna upotreba primarnih alkohola, koji u natkritičnim uslovima pokazuju i redukujuća svojstva. Takođe, natkritični fluidi pružaju mogućnost da se skupa organska jedinjenja koja se koriste kao prekursori, površinski aktivne susptance i rastvarači mogu zameniti jeftinijim, manje toksičnim i ekološki prihvatljivijim neorganskim solima metala, i rastvaračima kao što su primarni alkoholi. U do sada objavljenoj literaturi, njihova upotreba je ispitana za sintezu pojedinačnih metala i oksida metala, ali ne i za sintezu nikel-ferita, što ostavlja prostor za dalja istraživanja.

Osim istraživanja novih metoda sinteze primenom natkritičnih fluida, postoji i potencijal za optimizaciju postojećih klasičnih metoda sinteze modifikacijom koja podrazumeva primenu pomoćnih materijala na bazi prirodnih supstanci kao što je rastvorljivi škrob.

Predmet ove disertacije predstavlja ispitivanje inovativnih metoda sinteze nanokristalnog praha nikel-ferita iz jeftinih i lako dostupnih prekursora, kao što su neorganske soli, primenom mikroemulzije na bazi rastvorljivog skroba i natkritičnog fluida.

Naučni cilj istraživanja je da se ispita mogućnost primene novih metoda za sintezu nikel-ferita, definišu reakcioni parametri za njih i kvantifikuju njihove performanse u odnosu na klasične i već dostupne metode.

Plan rada ove doktorske disertacije obuhvatao je sintezu nanokristalnog praha nikel-ferita iz neorganskih soli primenom klasičnih i novih metoda i fizičko-hemijsku karakterizaciju dobijenih prahova u cilju ispitivanja performansi ispitivanih metoda sinteze i definisanja optimalnih parametara za njihovo izvođenje. Ovaj plan je realizovan eksperimentalnim ispitivanjem sprovedenim u okviru tri segmenta. U prvom segmentu eksperimentalnog rada nanokristalni prah nikel-ferita je sintetisan primenom klasičnih metoda kao što je reakcija u čvrstoj fazi i taloženje u vodenom rastvoru i rastvoru alkohola, upotrebom neorganske baze kao taložnog sredstva. Prahovi dobijeni u ovom segmentu korišćeni su kao referentni materijali u odnosu na koje su poređene karakteristike prahova dobijenih novim metodama. U drugom segmentu klasična metoda taloženja je modifikovana primenom rastvorljivog skroba, tako da je reakcija izvedena u formiranoj mikroemulziji prirodnog polimera. Pored toga, mikroemulzija rastvorljivog skroba je iskorišćena za dispergovanje prekursora i pripremu čvrstog

polimera kao mekog kalupa za reakciju samosagorevanja. U trećem segmentu sinteza nano kristalnih prahova izvedena je u rastvoru primarnog alkohola u subkritičnim i natkritičnim uslovima. Uporedo sa sintezom prahova izvođena je i njihova karakterizacija, kako bi se stekao uvid u kvalitet dobijenih materijala (sastav, morfologiju i magnetna svojstva), a samim tim i u prednosti, ograničenja i eventualne nedostatke predloženih metoda.

Tokom realizacije istraživanja za karakterizaciju dobijenih prahova i ocenu korišćenih postupaka sinteze primenjivane su različite karakterizacione instrumentalne tehnike za određivanje hemijskog sastava, fizičko-hemijskih i magnetnih svojstava. Preliminarni hemijski sastav dobijenih prahova određivan je primenom infracrvene spektroskopije sa Furijeovom transformacijom (FTIR). Za izvođenje kvantitativne mikrostrukturne analize i određivanje prosečne veličine kristala korišćena je metoda difrakcije rendgenskog zračenja (XRD), a za obradu i interpretaciju dobijenih difraktograma korišćenisu softverski paketi FullProf i Topas 4.2. Morfologija prahova je ispitivana metodama skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) i transmisione elektronske mikroskopije (TEM). Poroznost i specifična površina materijala određivani su primenom Brunauer-Emmett-Teller (BET) metode. Kvantifikacija i analiza magnetnih svojstava izvođene su na vibracionom magnetometru (VSM) kroz merenja na sobnoj temperaturi, kao i putem termomagnetnih merenja do 800°C. Za sticanje boljeg uvida u fazni sastav i magnetnu prirodu sintetisanih prahova korišćena je ⁵⁷Fe Mössbauer-ova spektroskopija (MS). Analiza dobijenih MS spektara izođena je uz pomoć softverskog paketa CONFIT.

Istraživanjima tokom realizacije teme razvijene su dve nove inovativne metode za sintezu nikel-ferita, koje se potencijalno mogu koristiti i za sintezu drugih mešovutih oksida metala. Proširena su fundamentalna znanja u oblasti sinteze nanokristalnih prahova oksida metala u natkritičnim uslovima, posebno primene natkritičnih primarnih alkohola i stečena su nova saznanja o vezi reakcionih uslova i strukturnih i magnetnih svojstava materijala dobijenog predloženim metodama.

Ova doktorska disertacija realizovana je okviru projekta tehnološkog razvoja Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije (MNRS): TR 34023 “Razvoj tehnoloških procesa prerade nestandardnih koncentrata bakra u cilju optimizacije emisije zagađujućih materija“ (2011-2016).

Eksperimentalna istraživanja su većim delom realizovana u Institutu za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, u Beogradu, osim sinteze u natkričnom etanolu koja je realizovana na Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu. Deo karakterizacije materijala koji obuhvata XRD analizu i određivanje magnetnih svojstava realizovan je u Institute of Physics of Materials, Czech Academy of Sciences, Brno, Češka Republika. Analiza morfoloških karakteristika metodom elektronske mikroskopije izvođena je na Tehnološko-metalurškom, Rudarsko-geološkom i Poljoprivrednom fakultetu u Beogradu.

Rezultati proistekli iz ove distertacije objavljeni su vodećim međunarodnim i međunarodnim časopisima, a jedan deo je prezentovan javnosti i na domaćim i međunarodnim naučnim konferencijama.

1.2 Feriti

Feriti su u osnovi neprovodni keramički materijali najviše poznati i korišćeni zbog svojih magnetnih svojstava. Po sastavu predstavljaju mešovite okside gvožđa i različitih metala koji imaju presudan uticaj na svojstva mešovitog oksida. Odlikuju se specifičnim svojstvima na osnovu kojih su do sada našli veliku primenu u energetici, elektronici, senzorskoj i mikrotalasnoj tehnologiji. Od svih ferita jedino magnetit Fe_3O_4 se može naći u prirodi, svi ostali su razvijeni za različite potrebe u industriji.

U zavisnosti od veličine, naelektrisanja i udela jona metala u odnosu na jone kiseonika feriti se javljaju u tri različite strukturne simetrije: garnet, heksagonalnoj i kubnoj [1].

Opšta formula garnet ferita je $\text{Me}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, gde Me predstavlja jon metala retkih zemalja. Garnet feriti su otkriveni 50-tih godina prošlog veka, a njihov najpoznatiji predstavnik je itrijum ferit $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ koji je našao veliku primenu u mikrotalasnoj tehnologiji [2].

Feriti sa heksagonalnom simetrijom imaju opštu formulu $\text{MeO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$, gde Me predstavlja jon metala kao što su Ba, Sr ili Fe. Karakteriše ih visoka vrednost koercitivnosti, zbog čega se svrstavaju u grupu tzv. „tvrdih“ ferita. Naziv „tvrdi“ potiče od opšte podele magnetnih materijala na „tvrde“ i „meke“ u zavisnosti od vrednosti njihove koercitivnosti koja određuje koliko ih je lako demagnetizovati [3]. Zahvaljujući visokoj vrednosti koercitivnosti i remanence, malim troškovima proizvodnje i velikoj hemijskoj otpornosti široko se primenjuju kao permanentni magneti za različite potrebe od ukrasnih magenta, preko magneta za zvučnike, do medijuma za snimanje podataka i magnetnih kartica [4, 5].

Feriti sa kubnom strukturnom simetrijom se mogu predstaviti opštom formulom tipa MFe_2O_4 , gde M predstavlja katjon divalentnih metala kao što su Mn, Ni, Zn i Mg. Nazivaju se još i spinelima, jer imaju istu kristalografsku strukturu kao i mineral spinel (MgAl_2O_4). Spadaju u grupu „mekih“ ferita zbog niske vrednosti koercitivnosti koja omogućava da se njihova magnetizacija može lako okrenuti bez značajnog gubitka energije. U elektronici se zbog toga najčešće koriste kada je potrebno obezbediti mogućnost višekratnog namagnetisavanja i razmagnetisavanja npr. u cilju beleženja i privremenog čuvanja podataka. Istovremeno, zbog velike vrednosti električne otpornosti

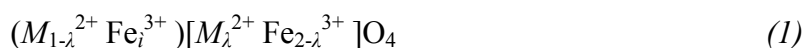
koja sprečava pojavu indukovane struje u unutrašnjosti materijala u velikoj meri se koriste za izradu RF transformatora i induktora kod uređaja za napajanje, magnetnih glava, mikrotalasnih uređaja i magnetne zaštite [4, 5]. U poslednje vreme spinelini feriti zaokupljaju dosta pažnje, posebno u formi nanokristalnih prahova, koji se zbog svojih specifičnih svojstava smatraju za jedan od najznačajnijih neorganskih nanomaterijala [1].

1.2.1 Struktura ferita

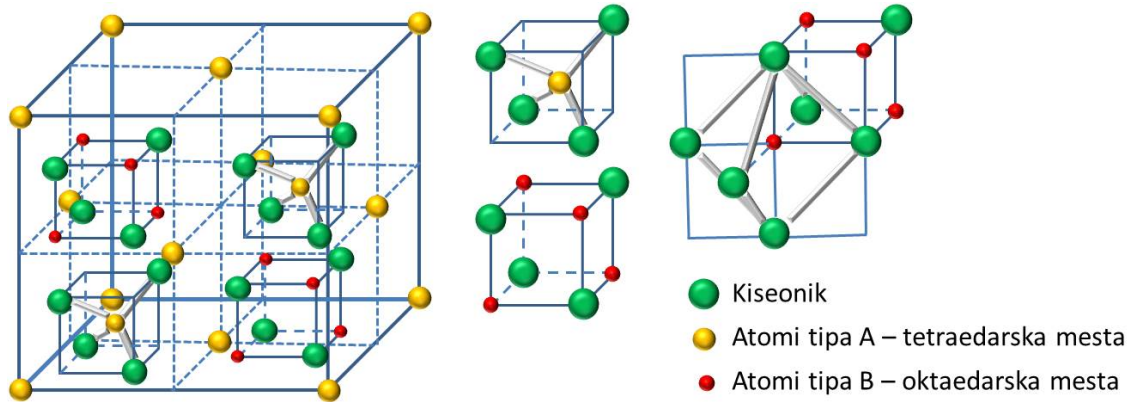
Uopšteno spinelnim materijalima se nazivaju svi oni koji imaju istu kristalografsku strukturu kao i mineral spinel ($MgAl_2O_4$). Formula ovih materijala se može predstaviti opštom jednačinom AB_2O_4 u kojoj A označava katjone u tetraedarskom položaju, B katjone u oktaedarskom položaju, a O položaj jona kiseonika (anjona) u temenima oktaedara i tetraedara, **Slika 1.2.1**.

U skladu sa ovom opštom formulom spinelni feriti se mogu predstaviti kao $Me(II)Fe_2(III)O_4$, gde Me označava jone dvovalentnih metala kao što su Fe, Co, Mn, Ni, Cu, Cd, a Fe(III) jon trovalentnog gvožđa. Elementarna ćelija spinelnih ferita ima kubnu strukturu (prostorna grupa $Oh7-F3dm$) i predstavlja kocku sačinjenu od osam jona Me^{2+} , šesnaest jona Fe^{3+} i trideset i dva jona kiseonika O^{2-} . Joni kiseonika (anjoni) formiraju 64 tetraedarska i 32 oktaedarska položaja (šupljine) koji su delimično popunjeni sa Fe^{3+} i Me^{2+} jonima. Ukupno 24 položaja su popunjena katjonima [6].

Prema tome kakva je raspodela jona u rešetci, koji tip jona i kojim redom popunjava slobodne pozicije, razlikuju se normalna, mešana i inverzna spinelna struktura. Opšta strukturna formula se u ovom slučaju može predstaviti izrazom(1):

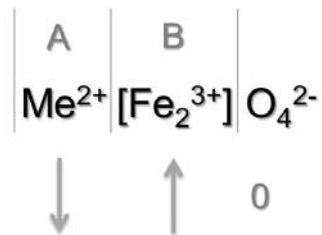


gde je malom zagradom predstavljen tetraedarski položaj, a srednjom zagradom oktaedarski položaj u rešetci. Oznakom λ prikazan je stepen inverzije, koji je definisan kao udeo tetraedarskih položaja na kojima se nalazi Fe^{3+} katjon.



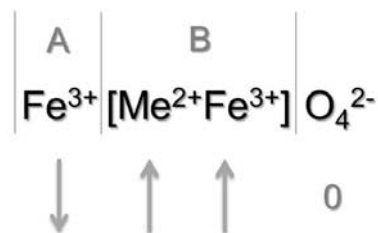
Slika 1.2.1. Šematski prikaz dve podćelije u jediničnoj ćeliji spinelne strukture, A tetraedarski i B oktaedarski položaji

Vrednost stepena inverzije jednaka nuli označava normalnu spinelnu strukturu kod koje je M^{2+} katjoni zauzimaju tetraedarske položaje, a Fe^{3+} katjoni oktaedarske položaje. Strukturna formula ovih jedinjenja ima oblik (**Slika 1.2.2**):



Slika 1.2.2. Strukturna formula normalne spinelne strukture

Nasuprot tome vrednost stepena inverzije jednaka jedinici označava inverznu spinelnu strukturu. To je struktura u kojoj svi M^{2+} joni zauzimaju oktaedarske pozicije, a Fe^{3+} joni su ravnomerno raspoređeni između tetraedarskih i oktaedarskih položaja. Strukturna formula inverznog spinela se može predstaviti jednačinom (**Slika 1.2.3**):



Slika 1.2.3. Strukturna formula inverzne spinelne strukture

Feriti sa inverznom spinelnom strukturom pokazuju feromagnetno svojstvo koje potiče od antiparalelnih spinova Fe^{3+} i Me^{2+} jona na tetraedarskim i oktaedarskim položajima. U inverznoj spinelnoj strukturi magnetni momenti jona gvožđa u tetraedarskom položaju su poništeni sa magnetnim momentima jona gvožđa u oktaedarskom položaju, tako da je magnetni moment ferita sa inverzno spinelnom strukturom potiče ustvari od dvovalentnih jona metala na oktaedarskom položaju.

Mešovita spinelna struktura je struktura u kojoj je raspodela katjona negde između prethodna dva granična slučaja.

1.2.2 Dobijanje ferita

Tradicionalno feriti se dobijaju iz čvrstih prekursora u reakcijama u čvrstoj fazi, na visokim temperaturama. U takvim reakcijama dobijaju se polikristalni prahovi, koji se po završenoj reakciji usitnjavaju i sinteruju do konačnog oblika. Nikl-ferit se na ovaj način sintetiše iz oksida NiO i Fe_2O_3 na temperaturi od 1400 °C [7]. Svojstva finalnog materijala u mnogome zavise od postupka dobijanja, temperature i vremena sinterovanja, i primenjene atmosfere, a male promene reakcionih uslova mogu da dovedu do značajnih razlika u poroznosti i kristalnoj strukturi proizvoda.

U opštem slučaju sinteza se izvodi u više koraka. U prvom se izvodi umešavanje prekursora, a ostali uključuju termički tretman, mlevenje i sinterovanje. Umešavanje polaznih oksida se izvodi na nekoliko načina, pri čemu izabrani postupak ima veliki uticaj na karakteristike finalnog proizvoda. U tu svhu koriste se:

- „Oksidna metoda“, koja podrazumeva dobro umešavanje oksida visoke čistoće, zagrevanje na 500 – 700 °C i mlevenje tako dobijenog proizvoda;
- „Metoda dekompozicije“ koja je delom ista kao i prethodna metoda, s tom razlikom što se polazni oksidi u ovom slučaju dobijaju in situ termičkim razlaganjem neorganskih soli metala (nitrata, karbonata, oksalata);
- Taložne tehnike, kod kojih se umešavanje izvodi ustvari istovremenim taloženjem odabranih hidroksida metala iz odgovarajućih soli ili taloženjem oksalata metala iz rastvora [7].

U drugom koraku vrši se zagrevanje dobijne smeše kako bi prisutni oksidi proreagovali i kako bi se nagradio ferit. U narednim koracima vrši se mlevenje dobijenih ferita do granulacije potrebne za proces sinterovanja i sinterovanje. Proces sinterovanja se uobičajeno izvodi u vazduhu, ali se može primeniti i zaštitna atmosfera, na temperaturi od 1200 – 1400 °C tokom 24h [7].

Proizvodnja i primena feritnih materijala je u jednom dužem periodu bila zapostavljena zbog nastojanja da se sinterovani oksidni materijali zamene čistijim monokristalnim strukturama [7]. Vremenom što zbog zahtevnijeg postupka sinteze, što zbog donekle lošijih operativnih karakteristika, obnavlja se interes za feritne materijale i otvaraju se istraživanja u cilju razvoja novih metoda sinteze i primene.

Sa razvojem nanotehnologije i mikroelektronike došlo je do nove ekspanzije njihove primene. Naročito veliko interesovanje vlada za nanostrukturnim feritima, s obzirom da poseduju znatno drugačija svojstva od klasičnih mikrokristalnih materijala. Danas se ovi materijali koriste u izradi magnetnih memorijskih uređaja visoke gustine, mikrotalasnih uređaja, telekomunikacione opreme, magnetnih fluida, magnetnih sistema za dostavu lekova, zaštite od elektromagnetnog zračenja, katalizatora, gorivnih ćelija i senzora gasova [8-12].

1.2.3 Nikl-ferit

Nikl-ferit je mešoviti oksid gvožđa i nikla sa formulom NiFe_2O_4 . U osnovi to je keramički materijal tamno oker do tamno braon boje (**slika 1.2.4**) koji u opštem slučaju pripada grupi ferita sa kubnom strukturnom simetrijom i inverznom spinelnom strukturom [13]. U takvoj strukturi joni nikla su pozicionirani na oktaedarskom položaju i odgovorni su za feromagnetno ponašanje ovog materijala. Kao i u slučaju drugih ferita poslednjih godina je dosta pažnje posvećeno nanokristalnom obliku ovog materijala zbog različitih svojstava koje poprima sa smanjenjem dimenzija čestica. U formi finih prahova nikl-ferit takođe u većini slučajeva ima inverznu spinelnu strukturu, ali je vrednost magnetnog momenta takvih prahova uobičajeno znatno manja nego kod voluminoznih materijala [14]. Ono što je posebno interesantno je da za jako male prečnike čestica (<13 nm) dolazi do promene strukture, odnosno formira se mešoviti spinel [15, 16].



Slika 1.2.4. Prah nikel-ferita

Nikel-ferit spada u grupu „mekih“ ferita sa relativno niskim vrednostima koercitivnosti i saturacione magnetizacije, ali i velikom električnom otpornošću. Njegova primena je uslovljena ovim osobinama, pa je kao takav našao veliku primenu kao materijal za izradu jezgara električnih transformatora, u elektronici i telekomunikacionoj opremi. U nanokristalnom obliku je istraživana za izradu senzora za vlagu i gasove, elektronskih uređaja, elektrohemijskih baterija, magnetnih memorijskih uređaja, kao i za primenu u MRI tehnici i katalizi [17-24]. Takođe, i u domenu biomedicine kao sredstva za kontrolisano dostavljanje lekova [25, 26] i ferrofluida [27-31].

Novi pravci istraživanja uključuju dopiranje različitim jonima metala [32, 33] i izradu heterostruktura [34, 35] u cilju povećanja kvaliteta fizičkih i hemijskih svojstava.

1.3 Sinteza nanočestičnog nikel-ferita na atmosferskom i povišenom pritisku

Pregledom literature uočeno je da se razvoj metoda sinteze nanokristalnog nikel-ferita u najvećoj meri bazira na taloženju u vodenom rastvoru, mehanohemijским i sol-gel reakcijama, kao i hidrotermalnim i solvotermalnim procesima [36-80]. U znatnoj meri se koriste i istražuju i klasične metode sinteze zasnovane na reakcijama u čvrstom stanju, dok su u nešto manjoj meri ispitivane reakcije termičkog razlaganja prekursora, sa ili bez upotrebe poroznih čvrstih materijala ili makromolekula kao „kalupa“ za ograničavanje reakcione zapremine [36]. Takođe, uočeno je i da oblast primene natkritičnih fluida nudi mogućnost otkrivanja novih naprednih metoda sinteze [81-101].

1.3.1 Talozenje u tečnoj fazi (koprecipitacija)

Hemijско talozenje je najčešće korišćen pristup u sintezi nanokristalnih prahova nikel-ferita i nanomaterijala uopšte. Podrazumeva istovremeno talozenje (koprecipitaciju) jona gvožđa i nikla u vidu nerastvornih jedinjenja, najčešće u obliku hidroksida, a u većini slučajeva se ostvaruje upotrebom prekursora koji su jedinjenja trovalentnog gvožđa (Fe^{3+}) i dvovalentnog nikla (Ni^{2+}). Kao prekursori se najčešće koriste jednostavne neorganske i organske soli metala kao što su hloridi [37-40], nitrati [6], acetati [41] ili sulfati [42, 37]. U nekim slučajevima može se realizovati i iz jedinjenja dvovalentnog gvožđa, kada sinteza ustvari predstavlja kombinaciju oksidacije Fe^{2+} i koprecipitacije [37, 41].

Koprecipitacija je jednostavan postupak sinteze koji se najčešće izvodi u vodenom rastvoru $\text{Fe}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ soli dodatkom baze na sobnoj ili povišenoj temperaturi [6] uz intenzivno mešanje. Veličina, oblik i sastav nanočestica jako zavise od vrste soli od koje se polazi, odnosa $\text{Fe}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ u rastvoru, reakcione temperature, pH vrednosti i jonske jačine sredine u kojoj se odigrava reakcija. U vodenom rastvoru uobičajeno se izvodi pri molarnom odnosu $\text{Fe}^{3+}/\text{Ni}^{2+} = 2:1$ i pri pH vrednosti od 8 do 12 (vodeni rastvor KOH ili NaOH) [37-42].

Koprecipitacija je intenzivno istraživana za dobijanje magnetnih nanočestica zbog toga što je pogodna za izvođenje sinteze u većem obimu (na grame). Prednost postupka je to što kada se jednom utvrde potrebni uslovi sinteze, dobijeni kvalitet

nanočestica je u potpunosti ponovljiv. Nedostatak je to što se koprecipitacijom najčešće dobijaju polidisperzni prahovi, pa glavni izazov kod ovog procesa sinteze predstavlja kontrola veličine čestica, odnosno ostvarivanje uske raspodele veličine čestica. U tom smislu za dobijanje monodisperznih prahova je ključno obezbediti kratak period nukleacije i naknadni spor kontrolisan rast čestica.

U poslednje vreme, značajan napredak u procesu sinteze monodisperznih nanokristalnih prahova ostvaren je korišćenjem organskih aditiva kao agenasa za stabilizaciju [37-39]. U tu svrhu koriste se jedinjenja kao što supolivinil alkohol (PVA) [41], polietilenglikol (PEG) [37] ili oleinska kiselina [38, 6]. Izbor odgovarajuće površinski aktivne materije je veoma važan za stabilizaciju ovakvih čestica, a njen uticaj na formiranje oksida metala ili oksihidroksidase može objasniti preko dva konkurentna mehanizma. Prvi mehanizam je helacija jona metala, koja sprečava nukleaciju i dovodi do formiranja većih čestica, a drugi adsorpcija aditiva na nukleusima koja usporava rast čestica i promovise nastajanje manjih čestica.

Takođe, u cilju ostvarivanja što manje veličine i veće uniformnosti nanočestica ispitivana je i primena emulzija na bazi makromolekula i inverznih mikroemulzionih sistema [43]. Tipični uslovi za izvođenje postupka sinteze koprecipitacijom prikazani su u **Tabeli 1.3.1**.

Tabela 1.3.1. Tipični uslovi izvođenja postupka sinteze taloženjem u tečnoj fazi

Prekursori	Taložno sredstvo	Aditiv	pH	T, °C	Referenca
NiSO ₄ ·6H ₂ O Fe ₂ (SO ₄) ₃ ·xH ₂ O	NaOH	-	11 - 14	50 - 57	[43]
NiCl ₂ ·6H ₂ O FeSO ₄ ·7H ₂ O	KOH	Poliglikol PEG6000		90	[37]
FeCl ₃ ·6H ₂ O NiCl ₂ ·6H ₂ O	NaOH	Oleinska kiselina	12 -13	80	[38]
Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	NaOH	Oleinska kiselina	10 - 11	80	[41]
FeCl ₃ ·6H ₂ O NiCl ₂ ·6H ₂ O	NaOH	Oktanska kiselina	7 - 8	80	[39]
FeCl ₃ ·6H ₂ O NiCl ₂ ·6H ₂ O	NaOH	-	-	60	[40]
FeSO ₄ ·7H ₂ O Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O Ni(CH ₃ COO) ₂	NaOH	Polivinil alkohol	-	60	[42]

1.3.2 Mehanohemijske metode sinteze (visko energetska mlevenje)

Mehanohemijska sinteza nikel-ferita se zasniva u većini slučajeva na mlevenju smeše prahova oksida nikla (NiO) i gvožđa (Fe₂O₃) prisutnih u stehiometrijskom odnosu [44, 13, 45]. Cilj mlevenja je da se redukuje veličina čestica i da se od njih pod dejstvom energije udara dobije nova faza [46].

Mlevenje se izvodi u visoko energetskom mlinu sa kuglama na sobnoj temperaturi. Količina energije koja se prenosi na materijal tokom mlevenja zavisi od više parametara, kao što su tip mlina, veličina komore za mlevenje, brzina mlevenja, broj i tip kugli [46]. Uobičajeno se koriste kugle izrađene od postojanog i gustog materijala kao što su čelik ili volfram-karbid, jer od njihove mase i brzine zavisi vrednost kinetičke energije koju će predati materijalu. Odnos mase kugli i praha je obično 20:1 [13, 44-47], ali može biti i drugačiji [48]. Mlevenje traje u proseku od 2 – 8 h, s tim što sa produženjem vremena mlevenja raste sadržaj nikel-ferita i smanjuje veličina kristalita. Obično se melju suvi prahovi, ali istraživanja je i mogućnost mokrog mlevenja i primena dodatnih tretmana kao što je izlaganje ultrazvuku [48]. Tipično se dobijaju jako fini prahovi sa veličinom kristalita od približno 9 nm [44, 13]. Ovakvi prahovi su veoma nestabilni zbog male veličine čestica, nepravilne strukture i velike hemijske reaktivnosti. Nanokristalni prahovi nikel-ferita dobijeni mehanohemijskom sintezom iz oksida imaju znatno lošija magnetna svojstva od prahova sintetisanih drugim metodama sinteze [44], pa se vrlo često žare posle mlevenja kako bi se postigla bolja kristalna struktura i magnetna svojstva. Nedostatak takvog pristupa je što prilikom žarenja nastaju veće čestice.

Osim oksida kao prekursori za sintezu nikel-ferita su korišćeni sulfati i hidroksidi i karbonati gvožđa i nikla [47-49], a metoda se vrlo često koristi i samo za usitnjavanje već sintetisanog nikel-ferita u formi čestica makro veličine do nano dimenzija [50].

1.3.3 Sol-gel

Uopšteno postoji gruba podela sol-gel procesa sinteze prema tipu medijuma u kojem se odigrava reakcija na: sol-gel procese u vodenoj sredini i procese u organskim rastvaračima. Obe grupe procesa imaju svoje prednosti i mane, ali se stiče utisak da je sinteza u organskim medijumima znatno pogodnija. U literaturi se u većoj meri sreće

sinteza nikel-ferita u vodenoj sredini, najverovatnije zbog cene i dostupnosti potrebnih hemikalija, ali je za očekivati da će se u narednom periodu zbog prednosti koje nude sinteze u organskim medijumima podjednako istraživati.

Proces sinteze u vodenoj sredini

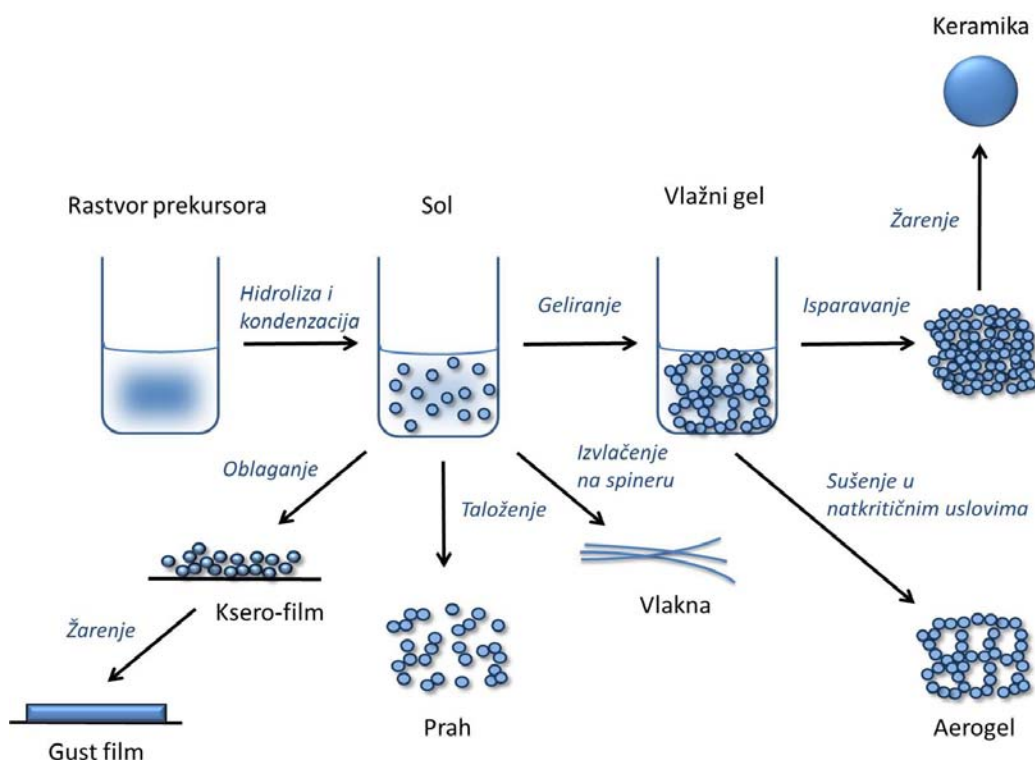
Sol-gel sinteza u vodenoj sredini se izvodi u više koraka. Prvi korak u sintezi podrazumeva pripremu homogenog rastvora prekursora metala. Kao prekursori se najčešće koriste neorganske soli, kao što su nitrati [51-57], ili organska jedinjenja metala rastvorna u vodi ili odgovarajućem organskom rastvaraču koji je rastvoran u vodi. U praksi se kao organski prekursori metala najviše koriste alkoksidi metala, ali zbog visoke cene upotreba Fe i Ni alkoksida je retka. Drugi korak podrazumeva prevođenje homogenog rastvora u sol primenom odgovarajućeg reagensa, što je najčešće voda sa ili bez dodatka odgovarajuće kiseline ili baze [57] (korekcija pH). Naredne korake čine: geliranje, starenje, sušenje i žarenje.

Sama sol-gel transformacija se odigrava preko dve reakcije:

- hidrolize prekursora i nastajanja sola i
- kondenzacije kojom nastaje gel.

Sol je disperzija koloidnih čestica hidroksida metala u rastvoru u kojoj se podešavanjem pH vredosti rastvora, povišenjem temperature ili promenom oksidacionog stanja metala [58] podstiče kondenzacija pri kojoj nastaje porozna neorganska struktura u kojoj je zarobljena tečnost, odnosno gel. Po nastanku gela proces sol-gel transformacije je završen, a dalja sinteza uključuje sušenje i termičku obradu dobijenog gela kao što je već napomenuto. Posebnu pogodnost procesa sinteze predstavlja to što se uz izbor odgovarajuće tehnike sušenja prvobitno sintetisani materijal može dobiti u više različitih oblika kao što su filmovi, vlakna, čestice, ili aerogel [60]. Važno je napomenuti da je takav materijal u većini slučajeva amorfan i da se mora žariti kako bi se dobila kristalna struktura, odnosno željeni oksid. Šematski prikaz sinteze oksida metala sol-gel metodom prikazan je na **Slici 1.3.1**.

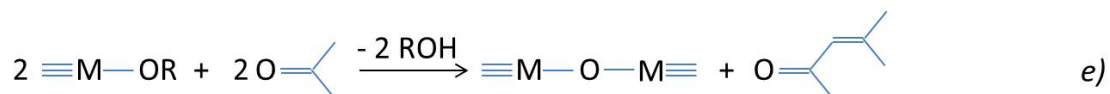
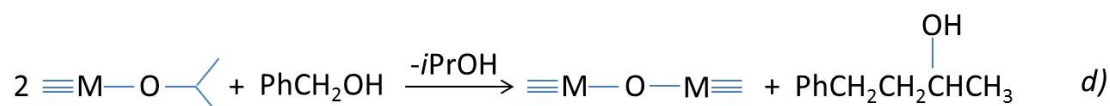
Metoda ima više nedostataka, od kojih većina potiče od velike reaktivnosti prelaznih metala. Najveći nedostatak predstavlja nemogućnost kontrole brzine reakcija koje su za većinu prekursora oksida prelaznih metala suviše velike, čime se umanjuje mogućnost kontrole morfoloških svojstava i strukture krajnjeg proizvoda. Takođe, razlike u reaktivnosti različitih prekursora otežavaju istovremenu sintezu multimetalnih oksida. Oba problema se donekle mogu izbeći dodatkom organskih aditiva kao što su karboksilne kiseline ili funkcionalni alkoholi koji deluju kao helirajući ligandi i na taj način smanjuju reaktivnost prekursora [53-55, 60]. Ostale nedostatke čine prevelika osetljivost na uslove sinteze (pH, temperatura, mešanje) i, kao što je već napomenuto, nastajanje amorfnih materijala. Nastajanje amorfnih materijala prilikom sinteze predstavlja problem jer zahteva dodatni termički tretman koji ima veliki uticaj na veličinu i oblik kristala čime se u određenoj meri gubi mogućnost izbora i održanja prvobitno dobijenih morfoloških karakteristika, odnosno podešavanja ovih karakteristika tokom same reakcije. Mnogi od ovih nedostataka se mogu izbeći ukoliko se reakcija izvodi u organskom medijumu.



Slika 1.3.1. Šematski prikaz sinteze različitih oblika materijala sol-gel postupkom

Proces sinteze u organskom medijumu

Za sintezu u organskom medijumu se koriste uglavnom organski prekursori kao što su alkoksidi, acetati ili acetilacetoni [58, 61, 62], ali i neorganske soli kao što su nitrati [51, 52, 62, 63]. Sinteza se bitno razlikuje od sinteze u vodenoj sredini, a jedna od ključnih razlika je u tome što se kiseonik neophodan za formiranje oksida obezbeđuje iz rastvarača (etar, alkohol, keton ili aldehid), ili organskog dela prekursora (alkoksidi ili acetilacetoni). Druga ključna razlika je u mehanizmu. U reakciji u organskom medijumu do formiranja oksida dolazi preko jednog od nekoliko mogućih mehanizama (**Slika 1.3.2.**), kao što su: a) alkil halid eliminacija, b) etarska eliminacija, c) kondenzacija karboksilatnih grupa (etarska i amidna eliminacija), d) C-C kuplovanje benzil alkohola i molekula alkoksida, e) aldol/ketaminska kondenzacija [58]. Mehanizam reakcije uslovljen je tipom korišćenog prekursora i uslovima sinteze.



Slika 1.3.2. Mogući mehanizmi formiranja oksida u organskom medijumu

Ovaj vid sinteze ima više prednosti u odnosu na sintezu u vodenoj sredini. Pre svega reakcije se odigravaju znatno sporije zbog umerene reaktivnosti C-O veze, a pored toga prisutni organski molekuli putem koordinacije znatno utiču na veličinu i oblik nastalih čestica. Zbirni rezultat ovih uticaja je da se dobijaju čestice sa znatno

uniformijom raspodelom veličine, boljom kristalnom strukturom i malom veličinom kristalita.

Tipični parametri za obe vrste procesa sol-gel sinteze dati su u **Tabeli 1.3.2.**

Tabela 1.3.2. Tipični parametri sol-gel postupka sinteze nanokristalnog nikel-ferita

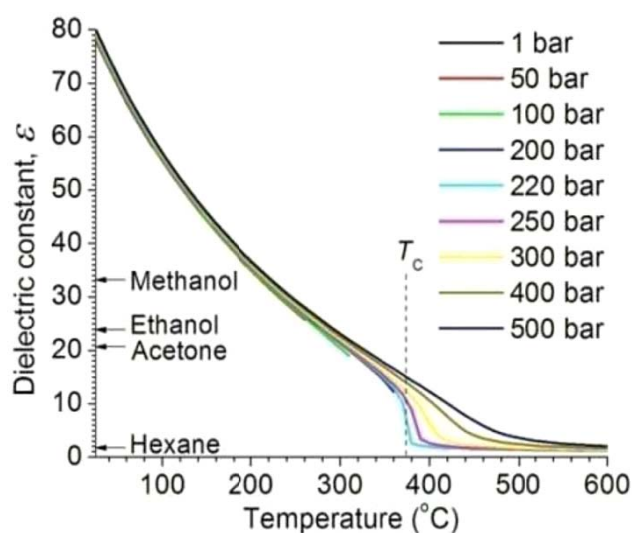
Prekursori	Rastvarač	T , <i>rastv.</i> °C	T , <i>gel.</i> °C	T , <i>sag.</i> °C	Veličina kristalita, nm	Referenca
Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Etilen-glikol	40	60	100	9-22	[51]
Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Glicerol Glicerol i voda (2:1)	sobna	80	400	15-35 17-48	[52]
Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Limunska kiselina	50	100	220	22-169	[53]
Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Limunska kiselina				17-35	[54]
Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Limunska Malaonska Vinska PEG	60 60 60 70	110		15 11 16 33	[55]
Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O C ₄ H ₆ NiO ₄ ·4H ₂ O	2-metoksi- etanol	sobna	80	400	film 55×45×1500	[61]

1.3.4 Hidrotermalni postupak sinteze nikel-ferita

U literaturi se može naći više definicija ovog postupka i više oprečnih mišljenja o tome šta tačno potpada pod taj naziv. U širem smislu hidrotermalni postupak se može definisati kao heterogena reakcija u prisustvu vode kao rastvarača, na visokim temperaturama i/ili visokim pritiscima, kojom se rastvaraju i rekristalizuju materijali koji su inače slabo rastvorni u vodi na standardnim uslovima [64]. Međutim, zbog bolje klasifikacije, u novije vreme, u upotrebi je definicija da hidrotermalni proces predstavlja specijalni slučaj tzv. solvotermanog procesa u kome se kao rastvarač koristi voda. U grupu solvotermanih procesa spadaju sve hemijske reakcije koje se odigravaju u rastvaraču koji je na temperaturi višoj od njegove tačke ključanja i pritisku većem od 1 bar [65]. Uopšteno govoreći hidrotermalni proces obuhvata i subkritičnu i natkritičnu oblast vode, pa se zbog toga uslovno može podeliti na procese u subkritičnim i natkritičnim uslovima. U daljem tekstu govoriće se o procesima u subkritičnoj oblasti, dok će o procesima u natkritičnoj oblasti biti nešto više reči u posebnom poglavlju.

Inače, postupak je poznat i koristi se još od 19. veka, a razvijen je po uzoru na prirodne geotermalne procese. Tokom vremena je uglavnom bio korišćen za dobijanje sintetičkih mineralnih materijala, tako da je do sada ovim putem sintetisan veliki broj oksida gvožđa, od hematita i magnetita, do više različitih mešovityh oksida - ferita.

Hidrotermalni postupak sinteze oksida metala se uopšteno zasniva na činjenici da se osnovna svojstva vode, kao što su gustina, viskoznost i dielektrična konstanta, menjaju sa pritiskom i temperaturom [65]. Drugim rečima izborom i podešavanjem odgovarajućeg pritiska i temperature u zatvorenom sistemu može se uticati na osnovna svojstva vode od kojih zavise karakteristike vode kao rastvarača. Tako na primer, dielektrična konstanta ima veliki uticaj na rastvorljivost polarnih i jonskih vrsta koje se koriste za sintezu neorganskih materijala [65], a pritom njena vrednost jako zavisi od pritiska i temperature u sistemu (**Slika 1.3.3**). Jednostavnim povećanjem temperature u sistemu može se smanjiti vrednost dielektrične konstante i na taj način izazvati taloženje jonskih vrsta prisutnih u rastvoru.



Slika 1.3.3. Zavisnost dielektrične konstante vode od temperature i pritiska (preuzeto od M. Bremholm 2009, iz [65])

Hidrotermalni postupak se tipično izvodi u šaržnom sistemu – autoklavu, u dva koraka. U prvom koraku rastvor se polako zagreva do temperature od 373 – 573K, pri čemu dolazi do formiranja monomera koje je praćeno nukleacijom i rastom kristala. U drugom koraku rastvor stari na konstantnoj temperaturi tokom dužeg vremenskog perioda (nekoliko sati do nekoliko dana). Prekursori koji se koriste u sintezi su obično

jednostavne organske ili neorganske soli metala kao što su nitrati ili acetati. Mehanizam sinteze oksida metala jako zavisi od sistema u kome se vrši proces sinteze, ali se može predstaviti jednostavnim modelom u dva koraka koji je predložio Adschiri [64]:



Mehanizam nažalost nije u potpunosti poznat iz razloga što je jako teško odrediti strukturne karakteristike hidratizane faze koja se dobija kao međuproizvod $M(OH)_x$. U većini slučajeva ona je amorfna i nano veličine [65].

U sistemu odgovarajućeg vodenog rastvora soli metala grejanjem se pomera položaj ravnoteže ka formiranju hidroksida i oksida metala. Sa daljim povišenjem temperature, pri višim temperaturama u reakcionom sistemu, favorizuje se nastajanje dehidratiranih proizvoda usled daljeg pomeranja ravnoteže.

Vrlo često se sinteza realizuje kao kombinacija taloženja i hidrotermalnog postupka [66-68]. Dodatkom odgovarajuće baze u reakcionu smešu talože se nerastvorni hidroksidi metala, koji se u dalje u hidrotermalnim procesu dehidratiraju i dovode do željenog stepena kristalizacije [66, 67].

Glavni nedostatak ovog postupka je što usled promene položaja ravnoteže sa temperaturom dolazi do rastvaranja čestica nastalih pri nižim temperaturama i ponovne kristalizacije na višim temperaturama, pa je potrebno dugo vremena da se dobiju kristali sa ravnotežnim sastavom.

Nadgradnju ovog postupka predstavlja upotreba protočnih reaktora koji su razvijani zahvaljujući posebnim svojstvima vode u natkritičnim uslovima.

1.3.5 Solvotermalni postupak sinteze

U užem smislu solvotermalni postupak sinteze se odnosi na sintezu u organskom medijumu - rastvaraču. Pored koprecipitacije jedan je od najzastupljenijih procesa sinteze nanomaterijala. Po prirodi je analogan hidrotermalnom postupku i izvodi se na povišenom pritisku u rasponu reakcionih temperatura od 160-200°C [69-77].

Solvotermalni postupak omogućava sintezu većih količina nanokristalnih

prahova sa uskom raspodelom veličine kristala na čiju veličinu se može uticati promenom parametara procesa.

Proces sinteze ferita se može realizovati na dva načina:

- Razlaganjem organskih prekursora metala u organskom medijumu koje je praćeno parcijalnom redukcijom jona gvožđa i dehidratacijom u organskom rastvaraču [62, 69-71];
- Koprecipitacijom jona metala i gvožđa u organskom medijumu i parcijalnom redukcijom jona gvožđa, kojima se kao talog dobija smeša amorfnih hidroksida (hidratisanih oksida) koja se prevodi u odgovarajuću kristalnu strukturu dehidratacijom-zagrevanjem u organskom rastvaraču [72-75].

U oba slučaja parcijalna redukcija jona gvoždase ostvaruje ili dodatkom dodatnog redukcionog agensa [70], ili korišćenjem rastvarača koji ima ulogu i redukcionog agensa („poliolni proces“) [69, 74, 76, 77].

Uopšteno, izborom reakcione temperature, vremena odigravanja reakcije i odnosa prekursora i disperzionog sredstva utiče se na morfologiju i veličinu čestica dobijenih prahova.

Glavni nedostatak ovog procesa je dosta dugo vreme potrebno za izvođenje reakcije 8 – 48h [72, 73], i potreba za dodavanjem agenasa za disperziju/stabilizaciju čestica [62, 76, 77]. Takođe, u slučaju sinteze ferita razlaganjem organskih prekursora u većini slučajeva podrazumeva se upotreba skupih, retkih i otrovnih organskih jedinjenja kao što su acetilacetonati [62, 69-71].

U domenu sinteze ferita i niki-ferita poslednjih godina istraživanja ovog procesa usmerena su ka razvoju reakcionih puteva koji ne zahtevaju dodatak posebnih agenasa za disperziju i stabilizaciju korišćenjem alkohola kao rastvarača i liganda (heksanol, benzil alkohol, etilen glikol) [69, 75], ilise zasnivaju na više dostupnim i jeftinijim prekursorima kao što su nitrati [62] i hloridi [72-75].

1.4 Procesi sinteze u natkritičnim uslovima

U ovom poglavlju predstavljani su samo najznačajniji procesi sinteze nanočesica korišćenjem natkritičnih fluida koji su do sada korišćeni za sintezu ferita i nikl-ferita, ili bi potencijalno mogli da budu korišćeni. Oblast sinteze i procesiranja neorganskih nanomaterijala primenom natkitičnih fluida je znatno šira i obuhvata raspon od hemijske sinteze, izrade tankih filmova i nanočestica, do inkapsulacije, izrade mesoporoznih materijala, impregnacije ili deponovanja nanočestica [78-80].

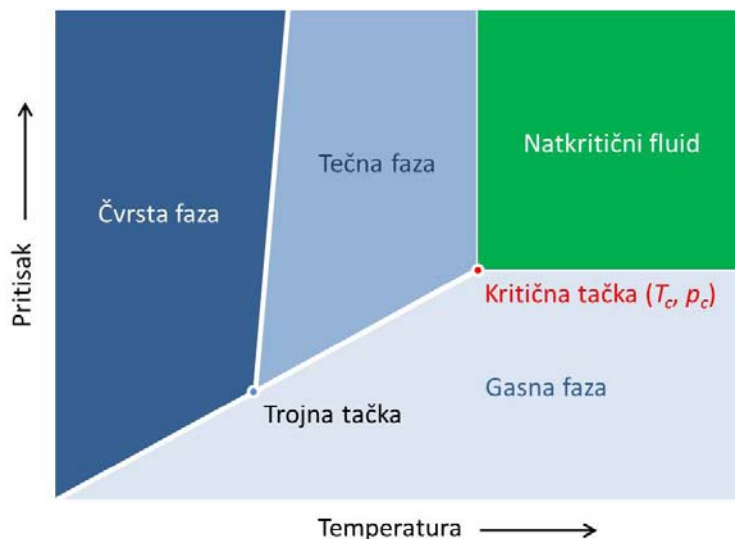
Iako su reakcije u natkritičnoj oblasti izvođene još u 19. veku, tek krajem 20. i početkom 21. veka se javlja značajniji interes za upotrebu natkritičnih fluida u procesnoj industriji. Ovo povećano interesovanje je generisano od strane dva trenda koji se javljaju u tom periodu, potrebe za sintezom funkcionalnih nanomaterijala i težnji da se razvijaju i primene novi procesi sinteze i obrade materijala kojima se ostvaruje manje nepovoljan uticaj na životnu sredinu. Natkritični fluidi zbog specifičnih svojstava pružaju mogućnost sinteze visoko-tehnoloških materijala, povećanja efikasnosti postojećih procesa proizvodnje njihovom realizacijom u protočnom sistemu, i u određenoj meri zamene isparljivih organskih rastvarača u procesnoj industriji. Od raspoloživih supstanci za različite primene u natkritičnoj oblasti do sada su najviše ispitivani voda, ugljen-dioksid i različiti alkoholi.

Generalno, dalji razvoj primene natkritičnih fluida u sintezi oksida metala ide u pravcu formulisanja procesa koji ne bi zahtevao dodatnu upotrebu organskih rastvarača i površinski aktivnih supstanci, a kojim bi se dobijao uniforman nanokristalni materijal i koji bi omogućavao podešavanje morfoloških karakteristika proizvoda, a istovremeno bio dovoljno jednostavan i brz da se realizuje u protočnom sistemu.

1.4.1 Natkritični fluid

Natkritični fluid je naziv koji se koristi za supstancu (jedinjenje ili smešu) koja se nalazi na pritisku i temperaturi iznad njene kritične tačke [81, 82]. Kada se neka supstanca dovede u natkritično stanje – iznad kritične tačke postoji u jednoj fazi, a tako dobijeni fluid ima svojstva koja su između svojstava tečnosti i gasova (**Slika 1.4.1**). Primera radi difuzivnost i viskoznost su slične kao kod gasova, dok su gustina i stepen

kvašenja slični onima kod tečnosti. U najvećoj meri se koriste u oblasti $1 < T/T_c < 1,1$ i $1 < p/p_c < 2$ kada pokazuju neka od poželjnih svojstava obe faze [82].



Slika 1.4.1. P-T fazni dijagram čiste supstance

Kritični parametri (T_c, p_c) su karakteristični za svaku supstancu i dostupni su u literaturi (**Tabela 1.4.1**). Međutim, važno je napomenuti da se prikazani dijagram (**Slika 1.4.1**) i podaci odnose na čiste supstance. U hemijskim reakcijama u natkritičnoj oblasti se skoro uvek nalazi više supstanci istovremeno rastvorenih u reakcionom medijumu. Takav sistem je višekomponentan i za njega ne važe vrednosti kritičnih parametara za čiste supstance. Drugim rečima, parametre pri kojima takav rastvor prelazi u natkritičnu oblast je znatno teže odrediti, pa se moraju preduzeti dodatne mere kako bi se osiguralo da se u reaktoru formirala jedna faza.

Natkritičnih fluidi su po fizičkim svojstvima mnogo pogodniji od gasova ili tečnosti za hemijsku sintezu nanočestica. Ova prednost se pre svega ogleda kroz vrednosti viskoznosti, gustine i površinskog napona za natkritični fluid. Niska vrednost viskoznosti omogućava bolji prenos mase i toplote, što omogućava postizanje većih brzina reakcije. Vrednost gustine natkritičnog fluida zavisi od pritiska i temperature u sistemu i može se podešavati izborom odgovarajućih reakcionih uslova. Njena vrednost utiče na rastvorljivost neke supstance u natkritičnom fluidu, od koje zavisi ravnoteža reakcije, pa se jednostavnim promenom temperature i/ili pritiska u sistemu može uticati na rastvorljivost, položaj ravnoteže i brzinu reakcije [81, 82, 85]. Ovo je posebno

značajno ako se ima u vidu da je u takvom sistemu moguće dostići znatno višu temperaturu od one pri ambijentalnom pritisku. Vrednost površinskog napona na granici čvrsto-natkritični fluid je znatno niža od onog na granici čvrsto-tečno, pa je iz tog razloga impregnacija poroznih materijala npr. nosača katalizatora česticama oksida metala, znatno jednostavnija u natkritičnom fluidu [81].

Zahvaljujući takvim svojstvima mnoge reakcije koje se koriste za sintezu oksida metala, kao što su hidroliza i kondenzacija soli metala, se mogu izvoditi znatno brže u natkritičnom fluidu, pa se vreme reakcije može skratiti sa nekoliko dana na red veličine sata ili kraće. Drugim rečima reakcije koje se konvencionalno izvode u šaržnom sistemu se potencijalno mogu izvesti i u protočnim sistemima. Posebnu pogodnost predstavlja to što se odvajanje natkritičnog fluida od proizvoda na kraju reakcije izvodi jednostavnim snižavanjem pritiska u sistemu - dekompresijom i ispuštanjem fluida [81].

Tabela 1.4.1. Podaci za kritične tačke nekih rastvarača [83]

Rastvarač	Kritična temperatura T_c , °C	Kritični pritisak p_c , MPa	Kritična gustina ρ_c , g/cm ³
Voda	374,3	22,06	0,32
Ugljen-dioksid	31,1	7,38	0,47
Etanol	240,6	7,99	0,27
Metanol	243,5	6,38	0,28

1.4.2 Natkritična voda

U oblasti primene natkritičnih fluida za sintezu oksida metala u najvećoj meri se istraživala upotreba vode kao rastvarača i reakcionog medijuma. Sam proces sinteze predstavlja specijalan slučaj dobro poznatog i široko primenjivanog hidrotermalnog procesa, sa razlikom što se u ovom slučaju sinteza izvodi u uslovima bliskim ili iznad kritične tačke za vodu ($T_c=374,3$ °C, $p_c=22,1$ MPa).

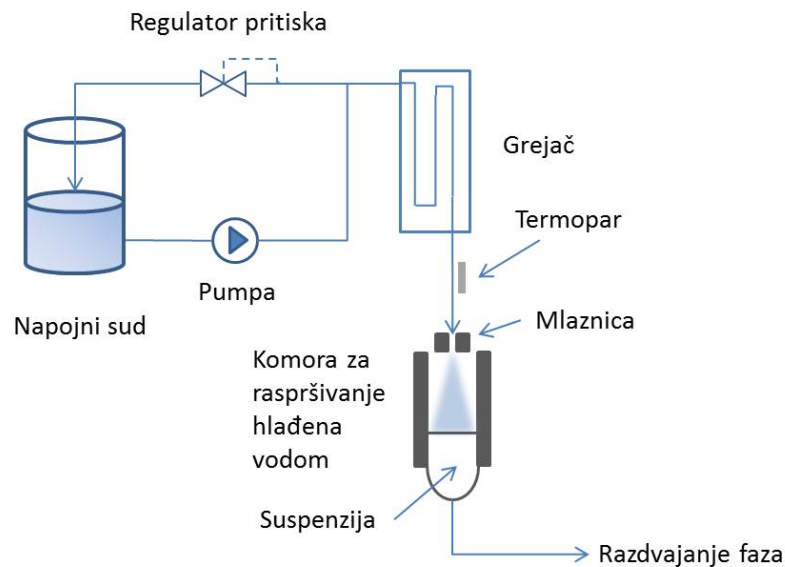
Sinteza oksida metala u uslovima bliskim ili iznad kritične tačke za vodu je favorizovana je usled velikih vrednosti konstante disocijacije i niske vrednosti dielektrične konstante vode na tim uslovima pritiska i temperature (**Slika 1.3.3**), koje omogućavaju hidrolizu soli metala bez dodatka baze. Niska vrednost dielektrične konstante indukuje supersaturaciju (zasićenje) i taloženje finih čestica hidroksida metala

koje potom prolaze brzu dehidraciju. Kao proizvod dobijaju se visoko kristalizovani nanočestični materijali.

Ovakav proces sinteze je prvobitno razvijen u šaržnom sistemu, da bi se krajem 90-tih godina prošlog veka pojavila i prva istraživanja u protočnom sistemu, u radovima autora kao što su Adschiri, Arai i Poliakoff [82, 84, 85, 86]. Većina ispitivanih procesa u šaržnom sistemu u tom periodu u suštini predstavlja kombinaciju hidrotermalnog procesa i procesa koprecipitacije, u kojima se praktično koristi samo drugi korak hidrotermalnog postupka – dehidracija [85]. Nešto kasnije razvijeni su i čisti hidrotermalni protočni procesi koji uključuju kompletnu sintezu kroz reakcije hidrolize i dehidracije [87, 88, 89]. Uopšteno dva tipa protočnih reaktora su razvijena na bazi cevnog reaktora, a prema njima su razvijene i metode sinteze oksida metala. Prvi tip sinteze je nazvan: **brza termalna razgradnja prekursora u rastvoru (RTDS)**, kod koje se rastvor soli metala direktno prevodi u natkritično stanje, a drugi **kontinualna natkritična hidrotermalna sinteza (CSHS)**, kod koje se rastvor soli metala meša sa drugom strujom vode u natkritičnom stanju [87].

Brza termalna razgradnja prekursora u rastvoru (RTDS)

U ovom procesu rastvor soli metala se propušta pri velikoj brzini proticanja kroz grejač (Slika 1.4.2) gde dostiže potreban pritisak i temperaturu i prelazi u natkritično stanje.

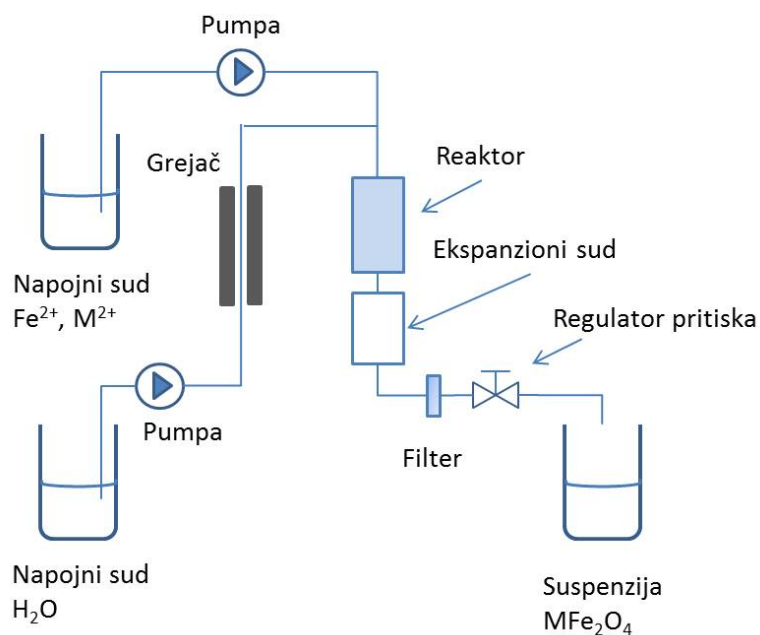


Slika 1.4.2. Opšta šema RTDS protočnog sistema

U ovoj sekciji ujedno dolazi i do kristalizacije koja se odigrava sve dok nastala suspenzija ne pređe u kondenzator. Suspenzija se u kondenzatoru raspršuje pomoću mlaznice, brzom dekompresijom gde se brzo hladi. Ukupno vreme zadržavanja je u opsegu od 5 – 30 s [87]. Usled velike brzine grejanja, velike brzine reakcije i kratkog vremena zadržavanja u reaktoru nastaju čestice nano dimenzija. U odnosu na šaržnu metodu ovim procesom se dobijaju čestice oksida metala manjih dimenzija. Iz raspoložive literature može se videti da je ovaj proces do sada uspešno iskorišćen za sintezu hematita i magnetita pri temperaturi od 300-400 °C i pritisku od 34,5-55,2 MPa [87].

Kontinualna natkritična hidrotermalna sinteza (CSHS)

Ovaj protočni sistem se suštinski razlikuje od prethodnog po tome što se natkritični uslovi ostvaruju tako što se rastvor soli koji je na sobnoj temperaturi meša sa vodom u natkritičnom stanju (Slika 1.4.3).



Slika 1.4.3. Opšta šema CSHS protočnog sistema

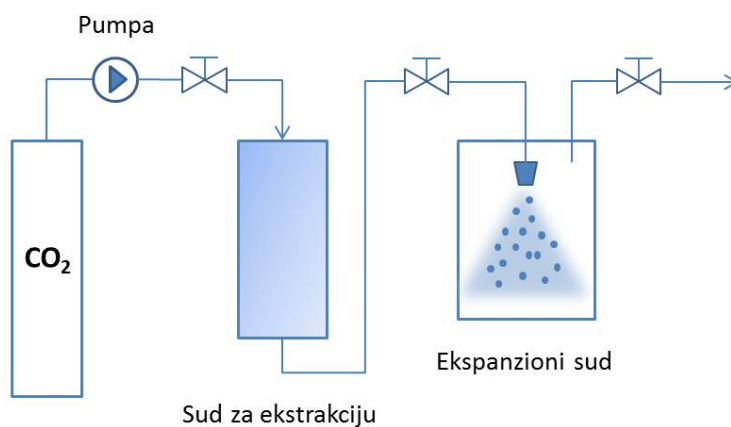
Brzo i intenzivno mešanje dve struje ostvaruje se u T spoju, što je i glavna karakteristika ovog procesa. Nukleacija se primarno odigrava u tački mešanja, dok se veruje da se rast kristala i aglomeracija odigravaju u reaktoru. Zbog toga što su

hidroksidi metala slabo rastvorljivi u natkritičnoj vodi, izražena supersaturacija se može ostvariti odmah posle tačke mešanja [89]. Ovaj proces sinteze pokazao se kao veoma pogodan za sintezu oksida i mešovutih oksida metala i njime su uspešno dobijeni nanokristalni prahovi Fe_2O_3 i Fe_3O_4 [87], CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 i $\text{CoNiFe}_2\text{O}_4$ [85, 88]. U sistemu se može ostvariti i homogena redukujuća ili oksidujuća atmosfera uvođenjem dopunskog gasa ili jedinjenja (O_2 , H_2 , H_2O_2) [86].

Primenom protočnih sistema hidrotermalnim postupkom u natkritičnoj i oblastima bliskim natkritičnoj oblasti do sada su uspešno sintetisani nanokristalni prahovi nikel-ferita veličine čestica 4 - 43 nm [84, 89, 91, 90].

1.4.3 Primena natkritičnog ugljen-dioksida u sintezi nanočestica oksida metala

Ugljendioksid je jedan od široko korišćenih fluida u natkritičnoj sintezi materijala, posebno u procesima kao što su brza ekspanzija natkritičnog rastvarača (RESS) i natkritičnog anti-solvent taloženja (SAS) [78, 79, 92] čija primena u sintezi ferita je do sada bila ograničena. Proces sinteze kao što je brza ekspanzija natkritičnog rastvarača (RESS) se zasniva na rastvaranju prekursora željenog materijala u natkritičnom ugljendioksidu i brzom ekspanziji ovog rastvora čime se ostvaruje brza nukleacija čvrstog rastvorka, **Slika 1.4.4**. Zbog male rastvorljivosti neorganskih prekursora metala u natkritičnom ugljendioksidu [92, 78] nije pogodan za dobijanje oksida metala.



Slika 1.4.4. Opšta šema aparature za RESS proces

Primenom RESS procesa i uprošćenih varijanti ovog procesa u šaržnom sistemu su takvim pristupom do sada uspšeno sintetisani magnetni filmovi Fe_2O_3 i Fe_3O_4 [93, 94] iz acetilacetonata gvožđa. Ovakvi rezultati ukazuju da bi se upotrebom organskih prekursora kao što su acetilacetonati gvožđa i nikla mogla dobiti smeša odgovarajućih oksida, ali nije poznato da li bi u tom slučaju nastao i mešoviti oksid. Prostor za dalja istraživanja u ovoj oblasti svakako postoji, ali bi značajniju upotrebu ovakvog procesa sinteze morao da opravda visok kvalitet dobijenog materijala, s obzirom da su takvi organski prekursori relativno skupi i štetni po životnu sredinu.

1.4.4 Primena natkritičnih alkohola u sintezi nanočestica oksida metala

Iako su alkoholi dosta istraživani u solvotermalnim analizama različitih materijala njihova primena u natkritičnom stanju do skora nije bila posebno značajna. U prvobitnim istraživanjima njihova upotreba se ograničava na ulogu pomoćnog rastvarača u natkritičnim procesima kojim se snižava kritična tačka reakcione smeše [85]. Primarne alkohole kao glavni reakcioni medijum za sintezu nanokristalnih prahova oksida metala prvi je upotrebio Pommier 90-tih godina [85]. Glavna prednost takvih procesa sinteze je to što se odigravaju na znatno umerenijim reakcionim uslovima koje je lakše dostići i održavati upravo zbog manje vrednosti kritične tačke za primarne alkohole u odnosu na vodu (**Tabela 1.4.1**). Takođe, kroz ovakva istraživanja došlo se i do prvih saznanja o svojstvima i uticaju natkritičnih alkohola na dobijene prahove, na kojima se zasnivao i veliki deo kasnijih istraživanja. U tom smislu dve važne osobine su identifikovane. U natkritičnom stanju primarni alkoholi:

- pokazuju redukciona svojstva, i
- modifikuju površinu nastalih prahova kroz reakcije alkilacije, alkoksilacije i/ili hidroksilacije.

Redukciona svojstva alkohola najverovatnije potiču od slobodnih hidroksilnih jona u natkritičnom medijumu koji nastaju disocijacijom hidroksilne grupe iz molekula alkohola [95, 96]. Oslanjajući se na ova saznanja Kim je 2009. prvi put upotrebio natkritični metanol za sintezu nanočestica metala (Cu, Ni i Ag) bez dodataka vodonika, redukcionih sredstava i površinski aktivnih supstanci [97]. Sinteza se u potpunosti

zasnivala na redukcionim svojstvima metanola u natkritičnoj oblasti, a uključivala je dvostruku ulogu metanola, kao rastvarača i redukcionog sredstva. S druge strane Aymonier i njegova grupa su iskoristili svojstvo primarnih alkohola (metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol i heksanol) da u natkritičnim uslovima modifikuju površinu čestica za sintezu nanočestičnog CeO₂ [98]. Danas istraživanja primene natkritičnih alkohola uglavnom uključuju pored uloge reakcionog medijuma i ove dopunske efekte.

U do sada sprovedenim istraživanjima objavljenim u literaturi uglavnom su korišćeni metanol i etanol za sintezu metala ili odgovarajućih oksida i mešovutih oksida metala iz nitrata [95-101]. U nešto manjoj meri istraživani su i drugi prekursori (acetati) i alkoholi kao što je propanol [98, 99]. Reakcije se uobičajeno izvode pri visokom pritisku i temperaturi (~400°C, 30 MPa) pri kojima se pojačavaju reaktivnost i redukciona svojstva alkohola koja zavise od temperature. Takvi radikalni reakcioni uslovi nisu pogodni za sintezu mešovitog oksida kao što je nikel-ferit jer dolazi do formiranja elementarnog nikla [97], ali bi izbor umerenijih uslova mogao da omogući formiranje željenog oksida. Na temperaturama nižim od 350°C nastaje smeša Ni(OH)₂ i Ni [95], pa bi pažljivim odabirom nešto umerenijih reakcionih uslova možda mogli da se formiraju hidroksidi gvožđa i nikla, neophodni za sintezu mešovitog oksida NiFe₂O₄ [95–97]. Prema dostupnoj literaturi takav postupak sinteze do sada nije korišćen za sintezu nikel-ferita.

Nedostatak primene natkritičnih alkohola kao reakcionih medijuma je to što u nekim slučajevima u reakciji nastaju prahovi koji su u određenoj meri amorfni. Takve prahove je potrebno dodatno žariti kako bi se preveli u potpuno kristalnu strukturu, pa primena alkohola za sintezu kristalnih materijala u nekim slučajevima nije praktična. Međutim, vrlo često se mogu koristiti za predtretman kojim se poboljšava sinterovanje keramičkih materijala tokom žarenja [85].

1.5 Poređenje metoda sinteze nanokristalnog praha nikel-ferita

Pregledom najzastupljenijih procesa sinteze nanokristalnog praha nikel-ferita može se uočiti da se svi opisani procesi u manjoj ili većoj meri razlikuju po kvalitetu dobijenog proizvoda. Svaki od njih daje određeni kvalitet finalnog proizvoda koji za određenu namenu tog proizvoda može predstavljati prednost ili manu. Drugim rečima, namena finalnog proizvoda je glavni kriterijum koji određuje ekonomičnost i praktičnost ovih procesa za dati slučaj, pa se s tog aspekta jedino mogu posmatrati i porediti. Međutim, mogu se izvojiti neka opšta zapažanja za ove procese koja mogu biti od koristi prilikom izbora metode sinteze. Sumarni prikaz ovih zapažanja dat je u **PRILOGU I**, a sadrži prednosti i mane najčešće korišćenih metoda sinteze metalnih oksida.

Analizom uporednog prikaza najčešće korišćenih metoda sinteze nikel-ferita može se zaključiti da solvotermalni i hidrotermalni postupci izvedeni pod uslovima visoke temperature i pritiska daju najbolje morfološke i strukturne karakteristike. Pored toga, malim promenama procesnih promenljivih (p , T), a i izborom organskog rastvarača, može se znatno promeniti kvalitet dobijenog proizvoda. Solvotermalni postupak ima većih prednosti jer zahteva nešto niže temperature i pritiske u reakcionom sudu u odnosu na hidrotermalni postupak. Takođe, u okviru solvotermalnih procesa čini se da je nedovoljno istražena primena primarnih alkohola. Stoga, dalja istraživanja novih metoda sinteze nanokristalnog praha nikel-ferita analizirana u ovoj doktorskoj disertaciji zasnovana su na ovim činjenicama.

1.6 Svojstva magnetnih materijala

Kako se u okviru istraživanja ispituju i porede različite metode sinteze nikel-ferita potrebno je bilo usvojiti karakteristike materijala koje će poslužiti kao osnova za poređenje kvaliteta dobijenih prahova. Izabrane karakteristike bi trebalo da obuhvate kako morfologiju i raspodelu veličina čestica praha, tako i svojstva od kojih zavisi buduća primena takvih materijala. Primena nikel-ferita se u praksi u najvećoj meri zasniva na njegovim magnetnim svojstvima, pa je krajnje logično da se neka od njih izaberu kao parametri kvaliteta preko kojih će se međusobno porediti sintetisani prahovi. U tom cilju neophodno je predstaviti i objasniti određene pojmove i svojstva koja će se pratiti. Bez namere da se ulazi u detaljno objašnjenje fizičkih uzroka i fenomena, koji stoje iza veličina koje će se koristiti, dat je kratak opis nekoliko najvažnijih.

Magnetni odziv koji ispoljava neki materijal se u najvećoj meri može predstaviti pomoću tri vektora:

B – vektora magnetne indukcije,

H - vektora magnetnog polja i

M - vektora magnetizacije.

Magnetna indukcija- Bopisuje koncentraciju magnetnog fluksa u nekoj tački u prostoru koja se izražava jedinicom Tesla(T). Vektor magnetnog polja - H opisuje magnetno polje formirano oko permanentnog magneta ili provodnika kroz koji teče struja i izražava se u jedinicama Oersted ili A/m.

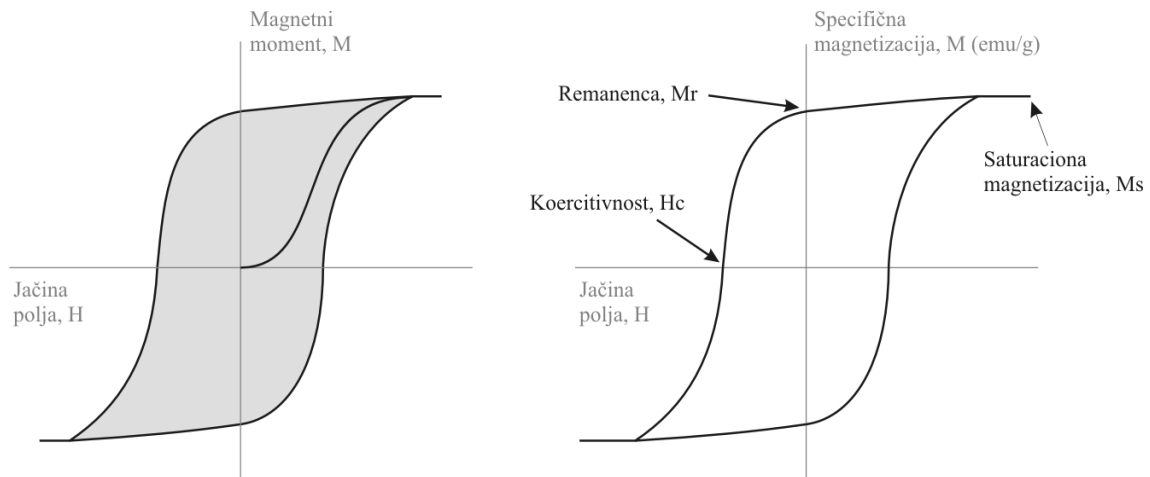
Magnetizacija– M je veličina koja opisuje magnetno stanje materijala i predstavlja zbir individualnih magnetnih momenata atoma po jedinici zapremine. Izražava se u jedinicama emu/cm³ ili A/m. U literaturi se vrlo često može naći i specifična magnetizacija koja predstavlja magnetizaciju izraženu po gramu uzorka. Magnetni momenti atoma su posledica postojanja nesparenih elektrona u 3d i 4f orbitalama atoma [102].

Ova tri vektora nisu nezavisni i povezani su sledećom relacijom(2):

$$B = \mu_0 H + \mu_0 M, \quad (2)$$

gde je μ_0 magnetna permeabilnost prostora.

Jedan od načina sagledavanja kvaliteta magnetnog odziva nekog materijala jeste ispitivanje njegovog ponašanja u magnetnom polju. Tipično se prati intenzitet magnetizacije koja nastaje u uzorku materijala kao posledica promene jačine spoljašnjeg polja u zavisnosti od jačine tog spoljašnjeg polja. Takvim ispitivanjem dobija se karakteristična histerezis kriva kao na **Slici 1.6.1**.



Slika 1.6.1. Histerezis kriva, zavisnost magnetizacije M od jačine magnetnog polja H

Kao što se može videti u prvom kvadrantu dijagrama na **Slici 1.5.1**, sa povećanjem jačine spoljašnjeg magnetnog polja od nule magnetizacija koja nastaje u materijalu raste sve dok se ne dostigne određena maksimalna vrednost. Ova maksimalna vrednost se naziva saturaciona magnetizacija (M_s) i predstavlja jednu od važnih karakteristika svakog magnetnog materijala. Takođe, bitna karakteristika je i minimalna jačina polja H_s koja odgovara ovoj vrednosti magnetizacije, ali je ređe u upotrebi zbog toga što ju je teže precizno odrediti. Sa daljim smanjenjem jačine magnetnog polja može se primetiti da veliki deo magnetizacije zaostaje u materijalu, a vrednost koja ostaje pri nultoj vrednosti jačine polja naziva se rezidualna magnetizacija ili remanenca. Povećavanjem jačine polja u suprotnom pravcu (negativna vrednost polja) uočava se da je potrebna određena jačina polja kako bi se zaostala magnetizacija u uzorku materijala smanjila do nule. Ova vrednost jačine polja se naziva koercitivnost (H_c) i predstavlja još jednu bitnu karakteristiku magnetnih materijala. Daljim povećavanjem jačine polja dolazi ponovo do zasićenja materijala i dobija se ekvivalentan maksimum u suprotnom pravcu polja. Ponovnim smanjenjem jačine polja dobija se identičan odgovor kao u

prethodnom slučaju, a povećanjem jačine polja u početnom pravcu kriva se zatvara u simetričnu petlju.

Ovakvo ponašanje materijala u magnetnom polju povezano je sa postojanjem magnetnih domena na površini materijala, grupa spinova koji imaju istu orijentaciju i koje su međusobno odvojene zidovima domena. Promena magnetizacije u nekom materijalu, kao odgovor na dejstvo spoljašnjeg polja se primarno ostvaruje pomeranjem zidova domena.

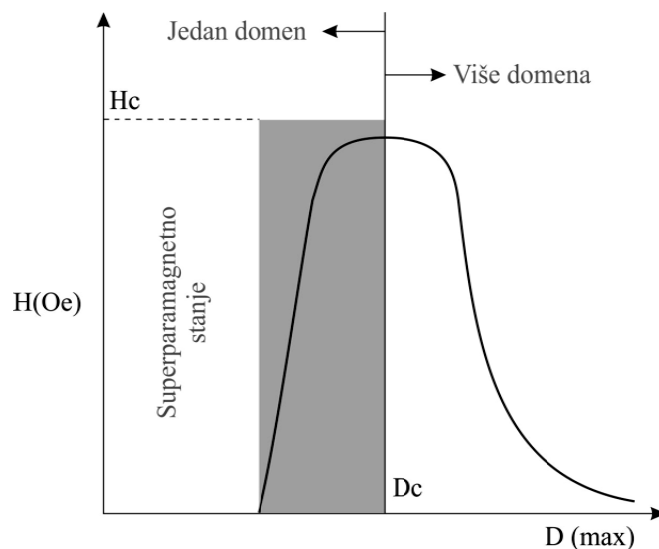
1.6.1 Magnetizam nanočestičnih materijala

Generalno, pod pojmom nanočestica mogu se podrazumevati sve čestice čiji je prečnik manji od 1 μm . Međutim, iako ne postoji zvanična podela prema veličini, u užem smislu ovim pojmom se označavaju čestice prečnika manjeg od 100 nm. U ovom rasponu dimenzija mnoge pojave i efekti postaju dominantni, pa je za materijale u tako finoj granulaciji karakteristično da im se svojstva u određenoj meri razlikuju od onih koje imaju u prahovima makro dimenzija. Shodno tome, magnetne osobine nanočestičnih materijala odlikuju dva važna ograničenja do kojih dolazi usled malih dimenzija čestica. Prvi efekat je vezan za konačnu veličinu takvih čestica i potiče od ograničenog kretanja elektrona, dok je drugi vezan za uticaj površinskih efekata koji potiču od odstupanja od simetrije kristalne strukture na granici čestica. Oba efekta postoje i prisutni su i kod čestica makro veličine, ali je njihov uticaj na magnetna svojstva takvih materijala znatno manje izražen.

Od efekata vezanih za konačnu veličinu čestica, dva najznačajnija i najintenzivnija su: formiranje jednog domena i pojava superparamagnetizma [103]. Kod čestica makro veličine prisutna je višedomenska struktura kod koje su površine sa uniformnom magnetizacijom ograničene zidovima domena. Formiranje zidova domena je uslovljeno ravnotežom između magnetostatičke energije i energije zidova domena. Magnetostatička energija je proporcionalna zapremini čestica, a energija zidova domena je proporcionalna međugraničnoj površini između domena. U takvoj zavisnosti od strukturnih karakteristika, da bi se održala pomenuta ravnoteža, sa smanjenjem veličine čestice dolazi do smanjenja broja domena u njoj. Međutim, ovo smanjivanje broja domena je moguće samo do određene veličine čestice, ispod koje postoji samo jedan

domen. Tipično za veliki broj materijala ova veličina iznosi nekoliko desetina nanometara i karakteristična je za svaki materijal.

Čestica sa jednim domenom je uniformno namagnetisana, pri čemu svi spinovi zauzimaju isti pravac. U takvom slučaju promena pravca magnetizacije pod dejstvom spoljašnjeg polja suprotnog pravca moguća je jedino okretanjem spina atoma što zahteva nešto veću jačinu polja, pa rezultuje povećanom koercitivnošću materijala (**Slika 1.6.2**). U ovom slučaju nema mogućnosti pomeranja zidova domena jer postoji samo jedan. Povećana koercitivnost je jedna od karakterisitka malih nano čestica[104].



Slika 1.6.2. Promena koercitivnosti u zavisnosti od veličine nanočestice (prema [3])

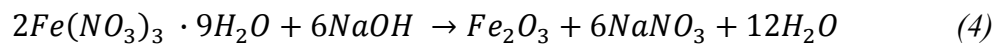
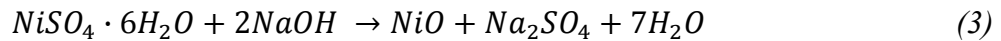
Drugi značajan efekat je pojava superparamagnetizma. Pravac koji zauzima vektor magnetnog momenta čestice u prostoru održava se u određenom položaju zahvaljujući energiji magnetne anizotropije čestice. Između dva ravnotežna energetska ekvivalentna položaja magnetizacije postoji energetska barijera čija je vrednost direktno proporcionalna zapremini čestice. Sa smanjenjem veličine čestice smanjuje i njena vrednost, tako da se pri određenoj veličini čestice izjednačava sa termičkom energijom čestica. Pri manjim vrednostima prečnika termička energija je dovoljno velika da promeni položaj vektora magnetizacije i čestica više nije u stanju da zadrži odgovarajući pravac vektora magnetizacije u prostoru i ponaša se kao paramagnet. U njoj umesto pojedinačnih magnetnih momenata atoma tada postoji jedan veliki (super) moment, pa se i takvo stanje naziva superparamagnetno.

POGLAVLJE II – EKSPERIMENTALNI DEO

2.1 Sinteza NiFe₂O₄ reakcijom u čvrstoj fazi

2.1.1 Materijali i sinteza

Za potrebe sinteze NiFe₂O₄ reakcijom u čvrstoj fazi usvojena je modifikovana metoda koju su ispitali S. L. Darshane i saradnici [105]. Ova metoda je izabrana jer je jeftina, daje visok prinos, a zasniva na upotrebi neorganskih soli kao prekursora za Fe i Ni. U sintezi su korišćeni nikel-sulfat heksahidrat (NiSO₄·6H₂O), gvožđe(III)-nitrat nonohidrat (Fe(NO₃)₃·9H₂O), natrijum-hidroksid (NaOH) i natrijum-hlorid (NaCl), svi p.a. čistoće. Kako bi se odigrala reakcija odmerene hemikalije se na suvo mešaju u ahatnom avanu konstantno tokom 1h. Masa reaktanata je određena prema masi nikel-sulfata na osnovu potrebnog molskog odnosa u reakcionoj smeši, koji je iznosio 1:2:8:10 redom. Smatra se da se navedena reakcija odigrava sledećim mehanizmom [105]:



Tokom mešanja gvžđe(III)-nitrat i nikel-sulfat reaguju sa natrijum-hidroksidom dajući kao intermedijere odgovarajuće hidrokside, koji se usled velike reaktivnosti razlažu dalje, i uz oslobađanje toplote daju okside metala kao finalni proizvod. U reakcionoj smeši NaCl ima ulogu inhibitora rasta čestica, jer utiče na stvaranje omotača oko nastalih nanočestica i na taj način sprečava njihovu dalju aglomeraciju [106]. Mešanjem polazna smeša prelazi u tečnu pastu koja se zgušnjava sa vremenom i menja boju u oker i braon. Finalni proizvod ima teksturu vlažne gline.

U drugom koraku nastala smeša oksida metala se žari tokom 4h na 700°C da bi se nagradio mešoviti oksid.



Modifikacija u odnosu na originalnu metodu se odnosi na povećanje vremena i temperature žarenja jer prema originalnoj metodi nije bilo moguće dobiti mešoviti oksid i ponoviti objavljeni rezultat. Dobijeni materijal je dalje ponovo usitnjen, i ispiran

dejonizovanom vodom više puta kako bi se uklonili hloridi iz njega. Ispiranje i odvajanje čvrste i tečne faze vršeni su u kivetu, u centrifugi 10 min na 10000 o/min. Tokom ispiranja vršen je test sa srebro-nitratom kako bi se utvrdilo prisustvo hlorida u vodi. Postupak je ponavljan dok nije dobijen negativan rezultat testa.

2.1.2 Karakterizacija

Dobijeni prahovi ispitivani su različitim instrumentalnim tehnikama kako bi se odredio njihov sastav i svojstva. Fazni sastav dobijenih prahova određivan je XRD metodom na ambijentalnoj temperaturi. Kvantitativna analiza i određivanje veličine kristalita izvedeni su uz pomoć softverskog paketa Panalytical High Score plus sa Ritveldovim (Rietveld) strukturnim modelima zasnovanim na ICSD bazi podataka [107]. Mössbauer spektri su snimljeni u standardnoj transmisionoj geometriji koristeći $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ izvor na sobnoj temperaturi. Kalibracija je izvedena prema alfa-gvozdenoj foliji. Za fitovanje i dekonvoluciju dobijenih spektara korišćen je softverski paket „CONFIT“ [108]. Termomagnetne krive su izmerene na EG&G vibracionom magnetometru u polju od 4 kAm^{-1} i vakuumu. Primenjena brzina grejanja i hlađenja iznosila je $4 \text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$, sa zadržkom od 30 minuta na maksimalnoj temperaturi od $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Morfologija i struktura dobijenih prahova su analizirane primenom skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) na JEOL JSM 6610LV elektronskom mikroskopu i transmisione elektronske mikroskopije (TEM) na JEOL JEM 1400 elektronskom mikroskopu. Magnetna svojstva su određena na sobnoj temperaturi, na vibracionom magnetometru pri jačini polja od 800 kAm^{-1} .

2.2 Sinteza NiFe₂O₄ taloženjem u vodenom rastvoru

2.2.1 Materijali i sinteza

Sinteza nikel-ferita taloženjem u vodenom rastvoru izvedena je u sudu od 2l, a kao prekursori su korišćene soli Ni(NO₃)₂·6H₂O i Fe(NO₃)₃·9H₂O. Kako bi se ostvario potreban stehiometrijski odnos Fe i Ni u rastvoru od 2:1 odmereno je 1,454 g Ni(NO₃)₂·6H₂O i 4,04 g Fe(NO₃)₃·9H₂O i rastvoreno u destilovanoj vodi. Po rastvaranju u rastvor je uz energično mešanje dodavana baza u vidu vodenog rastvora da bi se izazvalo taloženje hidroksida metala. Kao taložno sredstvo korišćen je NaOH u formi 4% vodenog rastvora, a tokom dodavanja baze je praćena pH vrednost rastvora. Dodatkom stehiometrijske količine NaOH, rastvor u sudu se zamutio i ostvarena je pH vrednost rastvora od 8,2. Neko vreme je nastavljeno je sa mešanjem kako bi se ostvario što bolji kontakt između reaktanata, a po prestanku mešanja rastvor u sudu se razdvojio u dve faze, gustu mutnu oker boje i bistru bezbojnu fazu. Sa vremenom gušća mutna faza se polako taložila, a gornji deo prozirne faze je polako dekantovan. Dobijena gusta faza je progresivno prebacivana u manje sudove uz dekantovanje prozirne bistre faze. Kada je zapremina guste mutne faze dostigla približno 50 ml, čaša je prebačena u sušnicu, a ostatak rastvarača je otparen na temperaturi od 60°C. Dobijen je čvrst pravilan disk tamno braon boje, koji je potom žaren na 900°C tokom 4h.

2.2.2 Karakterizacija dobijenog praha

Preliminarna analiza sastava uzorka je izvedena infracrvenom spektroskopijom sa Furijevom transformacijom (FTIR), na instrumentu Bruker Optics Tensor 27 FTIR Spectrometer u ATR modu, u opsegu od 370-4000 cm⁻¹. Kristalna struktura dobijenog praha je analizirana difrakcijom X zraka (XRD metodom), na sobnoj temperaturi, na difraktometru PAN analytical X'Pert PRO MPD sa CoK α zračenjem. Fitovanje dobijenih XRD dijagrama izvedeno je prema ICDD bazi podataka i uz pomoć softverskog paketa „FullProf“ [107]. Tokom analize određeni su kvalitativni i kvantitativni sastav faza, kao i srednja veličina kristalita za identifikovane faze. Dodatna analiza faznog sastava izvedena je i primenom ⁵⁷Fe Mössbauer spektroskopije (MS).

MS spektar je snimljen u standardnoj transmisionoj geometriji, na sobnoj temperaturi. Kao izvor je korišćen $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$, a kalibracija je izvedena prema podacima za foliju od α -gvožđa. Za fitovanje i dekonvoluciju dobijenog spektara korišćen je softverski paket CONFIT [108]. Magnetna svojstva dobijenog praha određena su magnetnim merenjima na sobnoj temperaturi koja su izvedena na vibracionom magnetometru (VSM) sa snagom magnetog polja od 10 kOe. Morfologija prahova je analizirana metodom skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM), na JEOL JSM 6610LV elektronskom mikroskopu. Poroznost praha je ispitivana praćenjem adsorpcije i desorpcije azota na 77 K primenom Brunauer–Emmett–Teller (BET) metode, a ispitivanja su izvedena na aparaturi Micrometrics ASAP 2020. Neposredno pre ispitivanja BET metodom, uzorak je degaziran u vakuumu na temperaturi od 150°C tokom 10h. Raspodela veličine pora i ukupna zapremina pora pri $p/p_0 = 0,998$ određivane su iz desorpcione izoterme, dok je zapremina mezopora određivana primenom BJH metode. Prečnik najzastupljenijih pora D_{max} je određen kao maksimum na BJH Halsey dV/dW desorpcionom dijagramu (zavisnosti zapremine pora od širine pora). Zapremina mikropora je određena Alfa s-plot metodom.

2.3 Sinteza nanočestičnog NiFe_2O_4 taloženjem u skrobnoj emulziji i metodom „kalupa“

2.3.1 Materijali i sinteza

Pored klasične reakcije koprecipitacije, za potrebe sinteze nanočestičnog NiFe_2O_4 korišćena je i reakcija koprecipitacije uz primenu disperzionog sredstva. Uloga disperzionog sredstva je da obezbedi uslove u kojima će nastati manji kristali u odnosu na klasičnu reakciju tako što će se hemijski ili fizički ograničiti reakciona zapremina, odnosno količina reaktanata koja stupa u reakciju. Za potrebe sinteze odabran je rastvorljivi skrob kao disperziono sredstvo. Rastvorljivi skrob je prirodni polimer koji u vodenom rastvoru neorganskih soli svojom razgranatom strukturom deli zapreminu rastvora na kapljice mikronske veličine i na taj način fizički ograničava reakcionu zapreminu, odnosno količinu reaktanata koji stupaju u reakciju.

Za sintezu su od hemikalija korišćene neorganske soli $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, kao prekursori za okside, rastvorljivi skrob $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ i anhidrovani Na_2CO_3 . Sve hemikalije su p.a. čistoće, od proizvođača Merck i korišćene su bez dodatnog prečišćavanja.

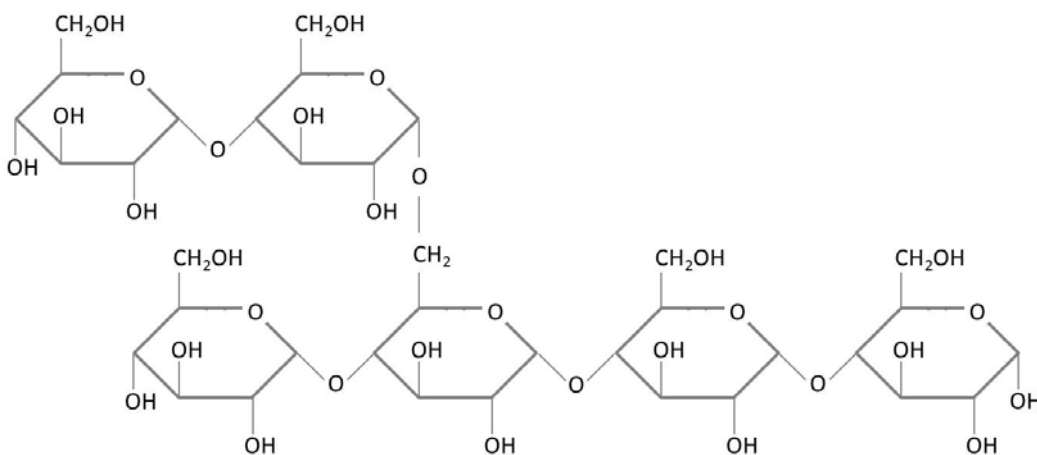
U teoriji, u reakciji Na_2CO_3 sa NiSO_4 , u vodenom rastvoru, kao proizvod se dobija NiCO_3 i/ili $\text{Ni}(\text{OH})_2$, koji se naknadnim žarenjem prevode u NiO . U praksi, taloženje NiCO_3 se nikada ne odigrava samostalno, već paralelno i u konkurenciji sa taloženjem $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Tako nastala čvrsta faza je uopšteno mešoviti kompleks nikel-hidroksi-karbonata, čiji sastav verovatno zavisi od odnosa karbonatnih jona i jona nikla u reakcionoj smeši [109]. Takođe, prema raspoloživoj literaturi, pri pH vrednosti rastvora nižoj od 9 nikel-karbonat je dominantna faza u talogu, a pri višim pH vrednostima nikel-hidroksid [109,110]. Međutim, kako se oba proizvoda prilikom žarenja razlažu do istog oksida NiO , za potrebe ove sinteze nije posebno važno koja faza (proizvod) je dominantan u reakciji. Za samu reakciju sinteze je mnogo važnije obezbediti pH vrednost u opsegu u kome se očekuje najintenzivnije taloženje, odnosno najveći prinos reakcije. Iz tog razloga tokom reakcije pH vrednost reakcione smeše je održavana u opsegu od 9 – 11, u kome se prema raspoloživim podacima očekuje najniža koncentracija nikla u rastvoru [109,110]. S druge strane, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ u reakciji sa

Na_2CO_3 nastaje isti proizvod kao i sa NaOH , gvožđe(III)-hidroksid ili hidratizani gvožđe(III)-oksid, koji žarenjem prelazi u Fe_2O_3 . Nastali oksidi, NiO i Fe_2O_3 , tokom termičkog tretmana na temperaturama $>700^\circ\text{C}$ reaguju dajući mešoviti oksid NiFe_2O_4 .

Reaktanti su korišćeni u količinama sračunatim na osnovu mogućih reakcija u rastvoru. Primarne reakcije u rastvoru su taloženje hidroksida gvožđa i nikla za koju je potrebno ostvariti molski odnos $\text{Ni}:\text{Fe}:\text{CO}_3^{2-}$ od 1:2:10. Međutim, sa mešanjem reaktanata dolazi i do sekundarne reakcije, alkalizacije skroba [111], u kojoj rastvorljivi skrob reaguje sa natrijumom iz Na_2CO_3 . Ova sekundarna reakcija nema značajniji uticaj na primarne reakcije, osim što se određena količina Na_2CO_3 gubi. Takođe, ova reakcija nema negativan uticaj ni na skrob. Štaviše, ona verovatno pospešuje proces solidifikacije skroba pri sušenju, jer se jedinjenja natrijuma (NaOH) uveliko koriste kao želatinizirajući agensi u proizvodnji lepкова na bazi skroba. Količina Na_2CO_3 koja se gubi u sekundarnoj reakciji, može se predvideti korišćenjem stepena supstitucije (DS) [111]. Skrob predstavlja smešu dva polisaharida, amiloze i amilopektina, koji su polimeri monosaharida D-glukoze. Stepen supstitucije (jednačina 6) je definisan kao srednji broj supstituenata po jednoj anhidro glukoznoj jedinici (AGU) polimera, a kako svaka od njih ima tri (jednu primarnu i dve sekundarne) hidroksilne grupe (Slika 2.3.1) koje mogu da reaguju sa jonima natrijuma, on može imati vrednost između 0 i 3.

$$DS_i = \frac{n_{A,0}}{n_{AGU,0}} \quad (6)$$

Gde je: $n_{AGU,0}$ – broj molova AGU u skrobu i $n_{A,0}$ – početni broj molova limitirajućeg reaktanta.



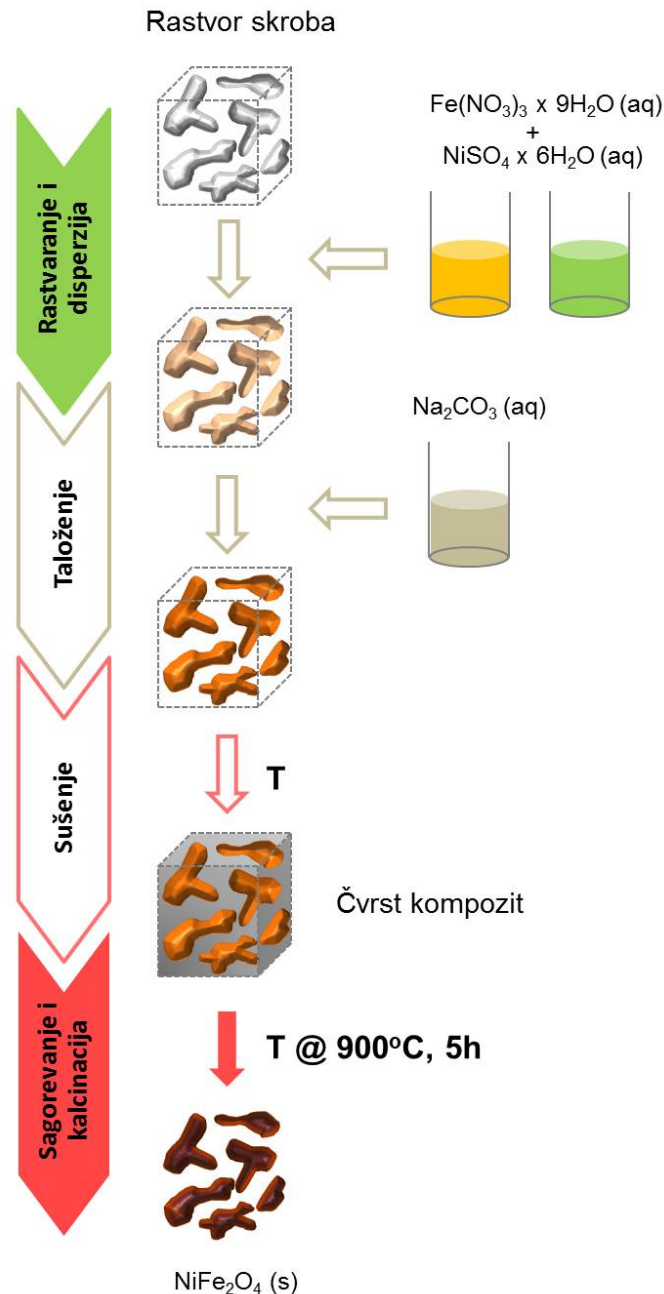
Slika 2.3.1. Struktura skroba

Kako bi se pojednostavio problem i izbegla dublja analiza kinetike ove reakcije, dva moguća ishoda su izabrana kao reprezentativni slučajevi pri kojima će se vršiti sinteza. U prvom slučaju, škrob reaguje sa jonima natrijuma u toj meri da se ostvaruje stepen supstitucije jednak 1. Uzorak dobijen pri tim uslovima označen je sa NF2. U drugom slučaju, ostvaren je maksimalni stepen supstitucije (DS=3), a odgovarajući uzorak je označen sa NF3. Koristeći izabrane vrednosti stepena supstitucije i broj molova AGU u dodatoj količini skroba izračunata je potreban broj molova Na_2CO_3 za oba ishoda.

U prvom koraku 1g rastvorljivog skroba je dodat u 100 ml destilovane vode koja je prethodno zagrejana na $40\text{-}50^\circ\text{C}$. Po dodatku skroba, dobijeni rastvor je dalje zagrevan do tačke ključanja ($\sim 100^\circ\text{C}$), gde je održavan tokom 15 min, a potom hladjen do temperature od $50\text{-}70^\circ\text{C}$. Tokom celokupnog postupka vodeni rastvor skroba je konstantno intenzivno mešan pomoću magnetne mešalice. Neorganske soli $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ su lagano dodavane u rastvor uz konstantno mešanje, u količini određenoj molskim odnosom Ni:Fe u krajnjem proizvodu. Tokom narednih 10 min temperatura rastvora je održavana u opsegu od $50\text{-}70^\circ\text{C}$ uz konstantno mešanje. Nakon toga taložno sredstvo, Na_2CO_3 , je dodat odjednom u količini određenoj prema stehiometrijskom odnosu za glavne i usvojene slučajeve za sporedne reakcije, a potom je nastavljeno sa mešanjem narednih 10 min. Nakon mešanja dobijena želatinozna masa je sušena u sušnici na temperaturi od 80°C . U poslednjem koraku dobijeni suvi, čvrsti kompozit je spaljen i potom žaren u peći na temperaturi od 900°C tokom 5h. Dobijeni praškasti materijal je potom isprat par puta destilovanom vodom i odvojen centrifugiranjem kako bi se uklonio eventualno preostali Na_2CO_3 . Grafički prikaz koraka u sintezi dat je na **Slici 2.3.2**.

Kako pH vrednost rastvora ima veliki uticaj na efikasnost taloženja, ovaj parametar je pažljivo praćen u svakom koraku sinteze. Pripremljeni vodeni rastvor rastvorljivog skroba, ohlađen na $50\text{-}70^\circ\text{C}$, pre dodatka neorganskih soli ima vrednost pH od 5,53. Sa dodatkom soli prekursora pH vrednost se menja i pada do 1,93 zbog kiselosti $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ jona. Dodatkom natrijum-karbonata u količini koja je potrebna za sintezu uzorka NF2 (0,4881g) za prvi analizirani slučaj u kome se dostiže stepen supstitucije jednak 1, pH vrednost se povećala do 9,83 čime su reaktanti dovedeni u

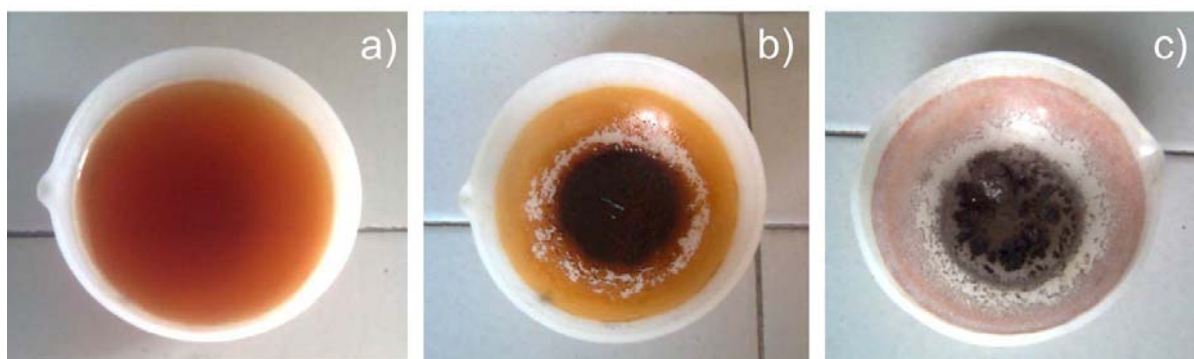
opseg pH vrednosti gde se očekuje maksimalno taloženje i gde se očekuje da nikel-hidroksid bude dominantan proizvod u nastaloj čvrstoj fazi. U drugom slučaju, sa dodatkom 1,1418g natrijum karbonata za sintezu uzorka NF3 i dostizanje maksimalnog stepena supstitucije, pH vrednost rastvora se povećala do 10,03 što je jošuvek u željenom opsegu pH.



Slika 2.3.2. Grafički prikaz sinteze sa skrobom

2.3.2 Metoda „kalupa“

Tokom sinteze prethodnih uzoraka došlo se na ideju da se iskoristi svojstvo nitrata gvožđa i nikla da se termički razlažu do odgovarajućih oksida. Polazeći od istih prekursora i koristeći rastvorljivi škrob kao „mekani kalup“ na isti način je dobijen vodeni rastvor soli i polimera koji je potom sušen. U dobijenom rastvoru unutar razgranate strukture polimera, rastvor soli je dispergovan u kapljice mikronske veličine. Tokom sušenja polimer očvršćava i na taj način zarobljava kristale neorganskih soli koji nastaju u odvojenim kapljicama. Veličina kristala koji nastaju tom prilikom određena je zapreminom kapljica i koncentracijom neorganskih soli u vodenom rastvoru. Naknadnim sagorevanjem i kalcinacijom (žarenjem) uklanja se organska faza i kristali soli se transformišu u odgovarajuće okside koji daljem reakcijom na visokoj temperaturi daju nanočestice mešovitog oksida. Primenjeni termički tretman je identičan kao u prethodnom slučaju. Prah NiFe_2O_4 dobijen ovom metodom sinteze označen je sa NF1. Koraci u sintezi metodom kalupa prikazani su na **Slici 2.3.3**.



Slika 2.3.3. Koraci u metodi kalupa: a) rastvor škroba i soli u vodi, b) čvrsti kompozit dobijen sušenjem rastvora, c) prah dobijen nakon spaljivanja i žarenja

2.3.3 Karakterizacija

Strukturna karakterizacija i analiza faznog sastava pripremljenih NiFe_2O_4 prahova izvedena je metodom difrakcije X zraka (XRD) i infracrvene spektroskopije sa Furijevom transformacijom u ATR modu. Uzorci su analizirani na ambijentalnoj

temperaturi na PANalytical X'Pert PRO MPD X-ray difraktometru, koristeći CoK_α zračenje. Registrovani odzivi su fitovani korišćenjem komercijalnog softvera i baze podataka, na osnovu čega je procenjena i prosečna veličina kristalita d_{XRD} za analizirane uzroke [61]. FTIR-ATR analiza izvedena je na Nicolet 380 spektrofotometru. Mikrostruktura i morfologija dobijenih prahova ispitivane su primenom skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) na uređaju JEOL JSM 6610LV i skenirajuće elektronske mikroskopije sa emisijom polja (FESEM) na uređaju Tescan MIRA3 XM. Dodatna analiza faznog sastava uzoraka sintetisanih nanokristalnih prahova nikel-ferita izvedena je primenom ^{57}Fe Mössbauer spektroskopije (MS). MS spektri su snimani u standardnoj transmisionoj geometriji, na sobnoj temperaturi. Kao izvor je korišćen $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$, a kalibracija je izvedena prema podacima za foliju od α -gvožđa. Za fitovanje i dekonvoluciju dobijenih spektara korišćen je softverski paket CONFIT [108].

2.4 Sinteza nanokristalnog praha nikel-ferita reakcijom u uslovima subkritičnog i natkritičnog etanola

2.4.1 Materijali i sinteza

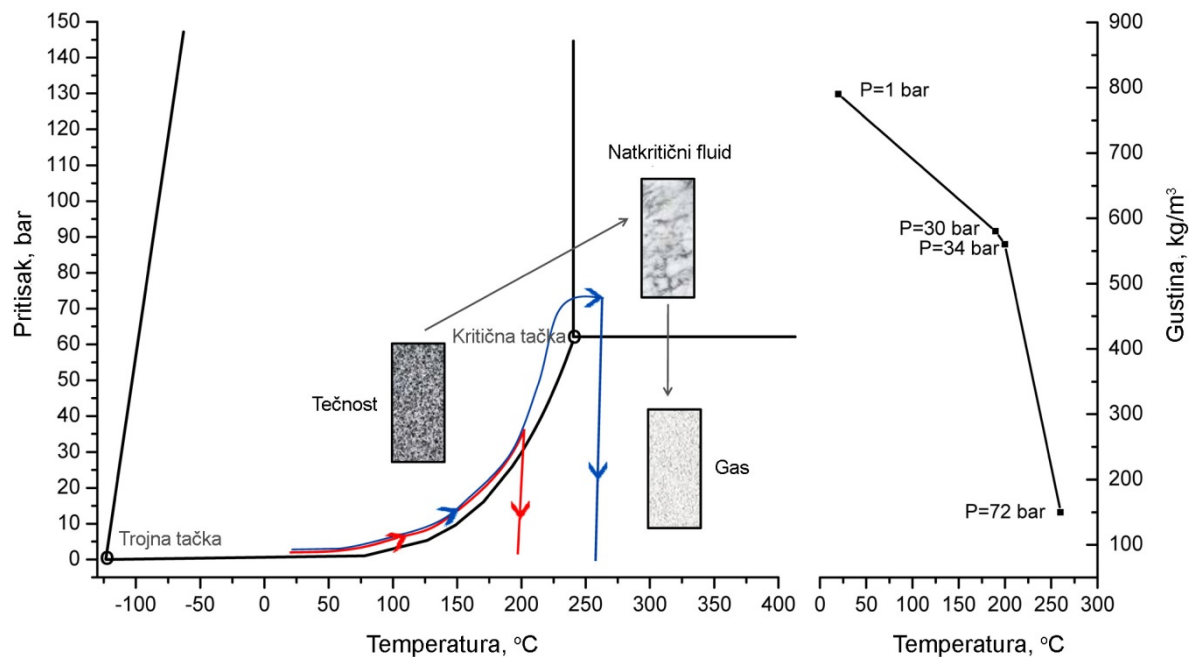
Nanokristalni prah nikel-ferita je sintetisan novom metodom koja koristi samo neorganske soli nikel(II)-nitrat heksahidrat i gvožđe(III)-nitrat nonohidrat kao prekursore oksida metala i etanol kao rastvarač. Za sintezu nikel-ferita u eksperimentu su korišćene sledeće hemikalije: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (p.a, $\geq 98,5$, Sigma-Aldrich); $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (p.a, 98-101,0%, Alfa Aesar GmbH); etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 96%, Zorka Pharma D.O.O) i natrijum hidroksid (NaOH p.a, 99.0%, Merck). Sve hemikalije su korišćene u proizvedenom stanju, bez dodatnog prečišćavanja.

Reakciona smeša je pripremljena tako da se u njoj ostvari molski odnos Ni:Fe od 1:2. U 100 ml etanola rastvoreno je 2,9 g nikel(II)-nitrata heksahidrata i 8,08 g gvožđe(III)-nitrata nonohidrata. Smeša je dobro izmešana kako bi se rastvorile soli i dobijen je gust zasićen rastvor. U ekperimentu je korišćen ovako jako koncentrovan rastvor da bi se ostvario što veći prinos u reakciji. Dobijena reakciona smeša je presuta u staklenu posudu koja je uneta u autoklav. U prostor između staklene posude i zida autoklava usuta je dodatna količina etanola tako da ispuni raspoloživi prostor. Ovaj korak je neophodan kako bi se obezbedilo da pore unutar nastalog čvrstog materijala budu uvek ispunjene jednofaznim rastvorom etanola (tečnim, gasovitim ili natkritičnim) i da se izbegne formiranje dvofaznog fluida u porama [112]. Autoklav je izrađen od čelika od proizvođača Autoclave Engineers BTRS-Jr, Division of Snap-title, Inc., Erie, PA, USA (**Slika 2.4.1**). Visina reakcionog suda je 130 mm, a prečnik 76 mm. Autoklav je opremljen keramičkim grejačem sa termostatom preko koga se zadaje i održava temperatura u reakcionom sudu. Reakcioni sud je potom zatvoren i zagrevan tokom narednih 45 minuta sa brzinom grejanja od $5,5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ do željene temperature. Različiti reakcioni uslovi su primenjeni kako bi se utvrdili optimalni uslovi za izvođenje sinteze i uočile moguće promene u reaktivnosti.



Slika 2.4.1. Autoklav proizvođača Autoclave Engineers BTRS-Jr,
Division of Snap-title, Inc., Erie, PA, USA

Reakcija sinteze prahova nikel ferita je izvedena u subkritičnim i natkritičnim uslovima za rastvarač, odnosno etanol. Put eksperimentalnih procedura, kombinacija pritiska i temperature, odnosno i gustine, je prikazan na faznom dijagramu, **Slika 2.4.2.** U uslovima subkritičnog etanola (crvena linija na dijagramu datom na **Slici 2.4.2.**) reakciona smeša je održavana tokom dva časa na temperaturi od 200°C i pritisku od 33,7 bar. U okviru drugog načina sinteze, u natkritičnim uslovima etanola (plava linija na dijagramu, **Slika 2.4.2.**), reakciona smeša je održavana tokom dva časa na temperaturi od 260°C i pritisku od 72,7 bar. Po isteku vremena, izvršena je dekompresija postepenim smanjenjem pritiska u reakcionom sudu uz naknadno snižavanje temperature do ambijentalne. Vreme trajanja reakcije od dva sata je usvojeno na osnovu pregleda literature i ranijih istraživanja sinteze oksida metala u natkritičnom metanolu [113].



Slika 2.4.2. Fazni dijagram sa označenim eksperimentalnim putevima: eksperiment 1 izveden u subkritičnim uslovima etanola (crvena linija) i eksperiment 2 izveden u natkritičnim uslovima etanola (plava linija)

Dobijeni prahovi su dalje termički tretirani i karakterisani. Prah dobijen pod uslovima bliskim natkritičnim je obeležen oznakom ET-1, dok je uzorak praha dobijenog u natkritičnim uslovima označen sa ET-2. Termička obrada dobijenih prahova je izvedena na temperaturi od 650 °C tokom 4h i 8h, kao i na temperaturi od 900 °C tokom 4 h. Žareni uzorci su obeleženi prema odgovarajućoj temperaturi žarenja i vremena žarenja sa ET-1@6504h, ET-1@6508h, ET-1@9004h i ET-2@6504h, ET-2@6508h, ET-2@9004h.

2.4.2 Koprecipitacija sa NaOH

U cilju poređenja kvaliteta dobijenih prahova NiFe_2O_4 je sintetisan konvencionalnom ko-precipitacijom na atmosferskom pritisku. Za ovu metodu sinteze korišćeni su isti prekursori, kao i koncentrovani etanol kao rastvarač. Razlika u odnosu na prethodne metode je u tome što je u ovom slučaju korišćen NaOH, kao taložno sredstvo. Neorganske soli prekursora $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ su rastvorene u

2l koncentrovanog etanola u molskom odnosu 1:2 (1,46 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i 4,04 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). Nakon homogenizacije rastvora energičnim mešanjem pomoću magnetne mešalice, u rastvor je dodato 1,6 g NaOH. Rastvor je mešan dodatnih 15 minuta da se omogući dobar kontakt između reaktanata, nakon čega je ostavljen da se istaloži dobijena čvrsta faza. Talog se u prvi mah formirao kao ravnomerno zamućenje po celoj zapremini rastvora. Sa vremenom dva sloja su počela da se razdvajaju na gornji prozirni sloj rastvarača i donji gusti sloj sa u kome je počeo da se izdvaja talog oker boje. Gornji sloj rastvarača je periodično dekantovan dok u sudu nije ostalo oko 100 ml tečnosti. Preostala tečnost je u manjem staklenom sudu dalje zagrejana na 60 °C u sušnici i održavana na toj temperaturi dok nije otpario sav preostali rastvarač. Na kraju je dobijen pravilan disk tamno braon boje, koji je potom žaren na 900°C tokom 4h. Ovaj uzorak je označen oznakom ET-3@9004h.

2.4.3 Karakterizacija

Da bi se stekao uvid u strukturu, morfologiju i sastav dobijenih prahova korišćeno je više instrumentalnih tehnika. Kristalna struktura dobijenih prahova je analizirana difrakcijom X zraka (XRD metodom). Nativni uzorci i uzorci žareni na 900 °C analizirani su na sobnoj temperaturi na difraktometru PAN analytical X'Pert PRO MPD sa $\text{CoK}\alpha$ zračenjem. Fitovanje dobijenih XRD dijagrama izvođeno je na osnovu ICDD baze podataka i uz pomoć Full Prof softvera [107]. Uzorci žareni na 650 °C analizirani su na uređaju D2 Phaser Bruker sa KFL-Cu-2K anodom, a dobijeni dijagrami fitovani su na osnovu ICDD baze (PDF 2, 2013) pomoću Topas 4.2 softvera. Tokom analize određeni su kvalitativni i kvantitativni sastav faza, kao i srednja veličina kristalita za identifikovane faze. Analiza faznog sastava uzoraka sintetisanih prahova nikel-ferita izvedena je i primenom ^{57}Fe Mössbauer spektroskopije (MS). MS spektri su snimani u standardnoj transmisionoj geometriji, na sobnoj temperaturi. Kao izvor je korišćen $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$, a kalibracija je izvedena prema podacima za foliju od α -gvožđa. Za fitovanje i dekonvoluciju dobijenih spektara korišćen je softverski paket CONFIT [108]. Takođe, određivana su i magnetna svojstva dobijenih prahova putem magnetnih merenja na sobnoj temperaturi koja su izvođena na vibracionom magnetometru (VSM) sa snagom magnetog polja od 10 kOe. Morfologija prahova je analizirana metodom

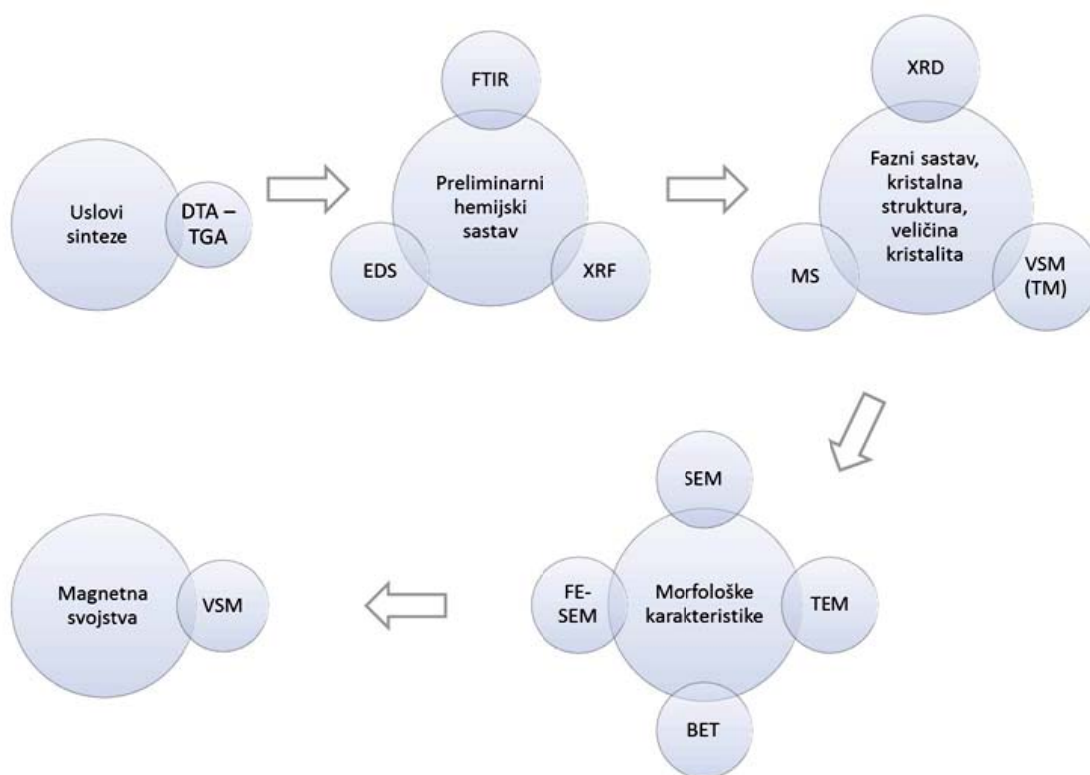
skanirajuće elektronske mikroskopije (SEM), na JEOL JSM 6610LV elektronskom mikroskopu i metodom transmisione elektronske mikroskopije (TEM), na JEOL JEM 1400 elektronskom mikroskopu. Uzorci prahova za TEM analizu pripremljeni su na „lacey carbon“ mrežicama (Ted Pella). Poroznost prahova je ispitivana praćenjem adsorpcije i desorpcije azota na 77 K primenom Brunauer–Emmett–Teller (BET) metode, a ispitivanja su izvedena na aparaturi Micrometrics ASAP 2020. Neposredno pre ispitivanja BET metodom, svi uzorci su degazirani u vakuumu na temperaturi od 150°C tokom 10h. Raspodela veličina pora i ukupna zapremina pora pri $p/p_0 = 0,998$ određivane su iz desorpcione izoterme, dok je zapremina mezopora određivana primenom BJH metode. Prečnik najzastupljenijih pora D_{max} je određen kao maksimum na BJH Halsey dV/dW desorpcionom dijagramu (zavisnosti zapremine pora od širine pora). Zapremina mikropora je određena Alfa s-plot metodom.

Pored primenjene XRD analize sastav uzoraka je analiziran i infracrvenom spektroskopijom sa Furijeovom transformacijom (FTIR). Ova analiza izvođena je na instrumentu Thermo Fisher Scientific Nicolet IS-50 u ATR modu. Iako se najznačajnije IC trake za čvrste neorganske materijale, koje odgovaraju vibracijama jona u kristalnoj rešetci, uobičajeno nalaze u opsegu od 1000–100 cm^{-1} [114], FTIR analiza je izvođena u znatno širem 370-4000 cm^{-1} . Tako širok opseg je izabran kako bi se detektovali eventualno prisutni prekursori i međuproizvodi u uzorcima.

2.5 Metode za karakterizaciju materijala

Karakterizacija dobijenih nanokristalnih prahova ferita podrazumeva primenu više instrumentalnih metoda od kojih svaka u svom domenu daje određene informacije o materijalu. Kombinovanjem ovih metoda stiče se uvid u hemijski i fazni sastav materijala, u njegovu kristalnu strukturu i njegova morfološka i magnetna svojstva. Proučavanjem ovih karakteristika dobijaju se saznanja o uticaju uslova sinteze na svojstva krajnjeg materijala, što omogućava i poređenje izabranih procesa sinteze.

Primenjene metode za karakterizaciju izabrane su da budu komplementarne, da bi se ispitivane karakteristike potvrdile na osnovu više fenomena i da bi se sa većom pouzdanošću doneli zaključci o njima. Tipičan izbor metoda karakterizacije za ispitivana svojstva materijala i redosled njihove primene prikazan je na **Slici 2.5.1**.



Slika 2.5.1. Kombinacija i redosled primene izabranih metoda karakterizacije sintetisanih prahova

2.5.1 Skenirajuća elektronska mikroskopija – SEM

Jedna od tehnika kojom je ispitivana morfologija čestica dobijenih prahova je skenirajuća elektronska mikroskopija. Uobičajeno ova metoda se koristi za izučavanje površine uzoraka, a zasniva se na upotrebi posebne vrste elektronskog mikroskopa, tzv. skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM). Princip rada ovog uređaja zasniva se na interakciji snopa elektrona koji se emituje na površinu uzorka i površine materijala koja se ispituje. Elektronski snop se emituje sa katode izrađene od volframa ili lantanheksaborida (LaB_6) i ubrzava u pravcu anode, pri čemu se ostvaruje energija elektronskog snopa u opsegu od nekoliko stotina eV do 100 keV. Tako dobijen elektronski snop se fokusira i pozicionira horizontalno i vertikalno tako da se obuhvati pravougaoni deo površine uzorka koji se skenira. Karakteristike elektronskog snopa se biraju u zavisnosti od vrste materijala koji se ispituje, primenjenog uvećanja i metode formiranja lika, a podešavaju se izborom parametara snopa kao što su prečnik, divergencija i jačina struje. U kontaktu sa površinom dolazi do interakcije primarno emitovanih elektrona iz snopa i materijala, pri čemu elektroni gube deo energije tokom naizmeničnog rasejanja i apsorpcije unutar interakcione zapremine. Ova razmena energije između elektrona iz snopa i uzorka rezultuje emisijom elektrona i elektromagnetnog zračenja koji se detektuju i koriste za formiranje slike.

Mikroskop generiše visoko rezolutivnu sliku površine uzorka koja se može formirati direktno od reflektovanog snopa elektrona ili od sekundarnih elektrona. Slika formirana od sekundarnih elektrona ima karakterističan, skoro trodimenzionalni izgled i pruža mogućnost izučavanja strukture površine uzorka.

Mikroskop može biti opremljen i dopunskim detektorima za energodispeziону spektroskopiju (EDS) ili talasno disperziону spektroskopiju (WDS) pomoću kojih se može vršiti i istovremena hemijska analiza posmatranog dela površine uzorka. Takođe, može se naći i u izvedbi kod koje su elektroni emitovani preko emisije polja (field emission – FE), kada nosi oznaku FE-SEM.

Ograničenje ove metode predstavlja to što se njom mogu analizirati samo uzorci elektroprovodnih materijala. Uzorci neprovodnih materijala zahtevaju dodatnu pripremu, koja podrazumeva napanje provodnog sloja od ugljenika ili metala koji ne remeti topologiju uzorka.

2.5.2 Transmisiona elektronska mikroskopija - TEM

Transmisiona elektronska mikroskopija kao metoda ispitivanja i transmisioni elektronski mikroskop su razvijeni za potrebe izučavanja struktura na nano nivou [115]. Transmisioni elektronski mikroskop (TEM) se fundamentalno razlikuje od skenirajućeg elektronskog mikroskopa jer formira sliku posmatranog dela uzorka analizom elektronskog snopa propuštenog kroz uzorak [116]. Snop elektrona se emituje iz usijane volframske niti i ubrzava u elektronskom topu do zadate energije koja se kreće u intervalu od 20 - 300 keV. Snop se dalje fokusira i usmerava na uzorak postavljen iznad otvora objektivna pomoću kondenzorskog sočiva. Uzorak mora da bude dovoljno tanak kako se brzina propuštenih elektrona ne bi značajno promenila. Zbog toga su uzorci voluminoznih materijala uobičajeno pripremaju u obliku tanke folije propusne za elektrone, a uzorci nanočestičnih prahova nanose na specijalne mrežice. Po prolasku kroz uzorak elektroni sa sobom nose informacije o samom uzorku u obliku intenziteta (amplituda) i faznih razlika i dospevaju na objektiv koji formira uveličanu sliku posmatranog dela uzorka - objekta u oblasti projekcionih sočiva. Projekciona sočiva uveličavaju ovu sliku i projektuju je na fluorescentni ekran za posmatranje. Na fluorescentnom ekranu se odabira deo uzorka koji želi da se posmatra i uveličanje, a uveličana slika izabranog dela ispitivanog uzorka se zatim snima pomoću kamere.

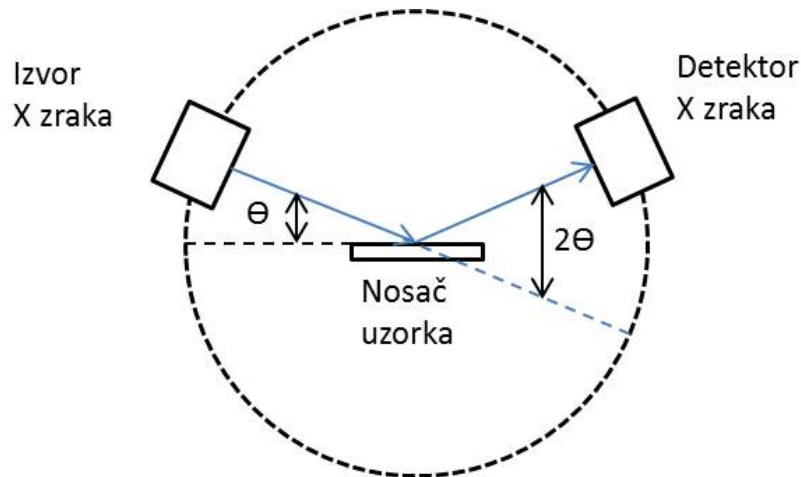
2.5.3 Rendgenska difrakciona analiza praha

Rendgenska difrakciona analiza se zasniva na difrakciji X-zraka pri prolasku kroz kristalnu strukturu. Sam princip ispitivanja proizilazi iz Bragg-ovog zakona (jednačina 7) i zasniva se na određivanju rastojanja d između ravni koje sadrže strukturne elemente kristala merenjem ugla θ pri prolasku X-zraka poznate talasne dužine kroz kristal [116].

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (7)$$

Uzorak se skenira rotiranjem rendgenske cevi i detektora u opsegu od ~ 5 do 90° (ugao θ), kako bi se registrovali svi uglovi pri kojima dolazi do difrakcije. Kao rezultat

analize dobija se grafička zavisnost intenziteta zračenja u funkciji ugla difrakcije (θ ili 2θ u zavisnosti od tipa uređaja). Uprošćen prikaz principa analize prikazan je na **Slici 2.5.2.**



Slika 2.5.2. Princip XRD analize

Sa dobijenog difraktograma očitavaju se vrednosti ugla difrakcije (θ ili 2θ) za difrakcione maksimume, na osnovu kojih se primenom Bregove jednačine izračunava vrednost atomskog rastojanja d . Na osnovu atomskog rastojanja dobijaju se podaci o kristalnoj strukturi i veličini jedinične ćelije.

Svaki difrakcioni spektar odgovara određenoj kristalnoj strukturi, tako da se spektri različitih jedinjenja mogu koristiti za identifikaciju supstanci prisutnih u analiziranom uzorku. Ovakvi spektri se mogu pronaći u bazama podataka kao što je baza Internacionalnog centra difrakcionih podataka (International Center Diffraction Data - ICDD), tako da se dalje određivanje sastava analiziranog uzorka svodi na poređenje dobijenog spektra sa postojećim spektrima u bazi.

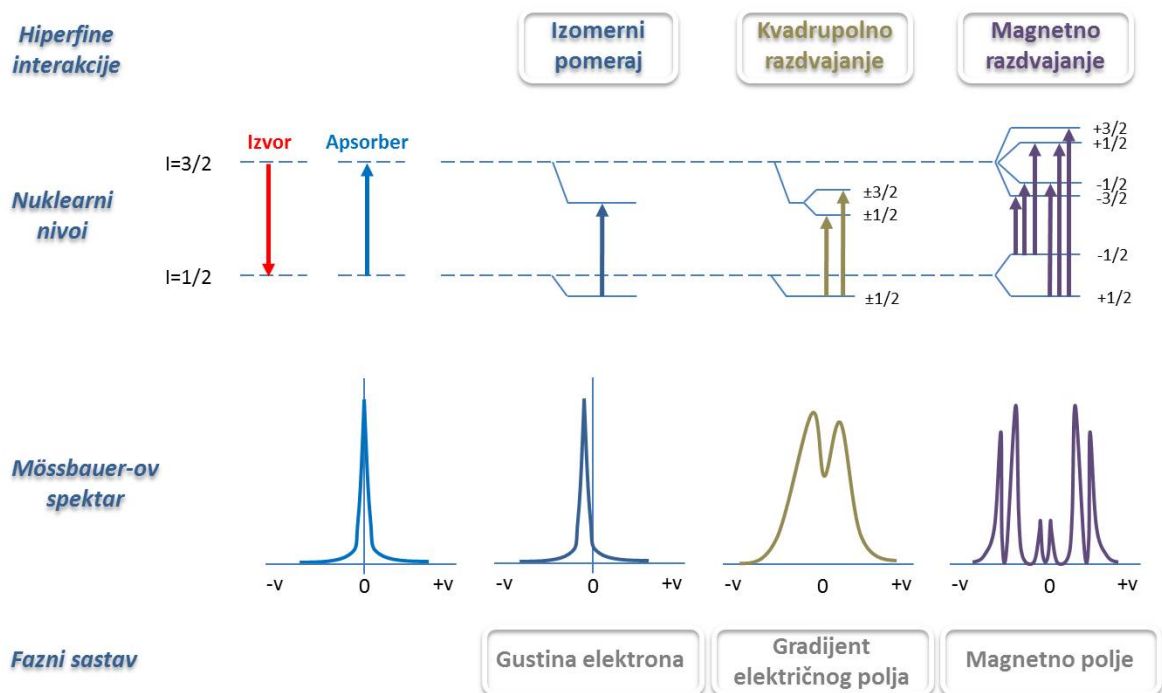
2.5.4 Mössbauer-ova ^{57}Fe spektroskopska analiza

Metoda Mössbauer-ove spektroskopske analiza se zasniva na “Mössbauer-ovom efektu” emisije i apsorpcije gama zraka bez uzmarka. Koristi se za ispitivanje strukturnih, magnetnih, vremenski zavisnih i dinamičkih svojstava materijala i odlikuje

se velikom osetljivošću i tačnošću. Zasniva se na detekciji apsorbovanog gama zračenja koje je posledica prelaska atoma u različita energetska stanja čija je energija određena okolinom tog atoma. Proučavanjem dobijenih spektara dobija se uvid u hiperfine interakcije između atoma na osnovu kojih se dobijaju informacije o strukturi materijala koji se ispituje.

Mössbauer-ov efekat uključuje rezonantnu apsorpciju gama zraka od strane atoma istog izotopa, tako da se za analizu sistema koji sadrže Fe kao izvor zračenja koristi ^{57}Co u Rh, koji raspadanjem prelazi u ^{57}Fe u njegovom $I=5/2$ ekscitovanom (pobuđenom) stanju. Dobijeni spektar je ustvari slika hiperfinskih interakcija u uzorku na čiji oblik utiču tri parametra: izomerni pomeraj, kvadropolno razdvajanje i magnetno razdvajanje. Očitavanjem ovih parametara sa spektra identifikuju se prisutne faze u uzorku.

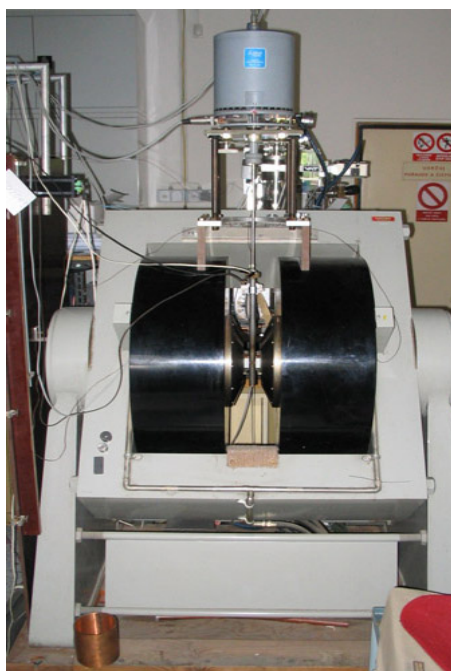
Uticaj hiperfinskih interakcija u slučaju ^{57}Fe , kao i nastali spektri prikazani su na **Slici 2.5.3**.



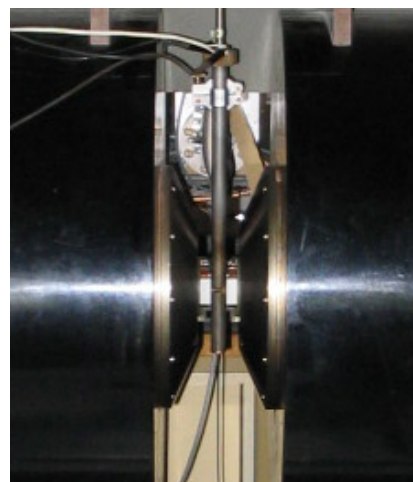
Slika 2.5.3. Osnovni principi Mössbauer-ove spektroskopske fazne analize

2.5.5 Vibracioni magnetometar (VSM)

Određivanje magnetnih svojstava sintetisanih prahova realizuje se pomoću uređaja kao što je vibracioni magnetometar (VSM), **Slika 2.5.4a**. Princip merenja je zasnovan na Faradejevom zakonu, a ostvaruje se registrovanjem naizmeničnog električnog signala koji se generiše prilikom periodičnog, sinusnog, kretanja uzorka odgovarajućom frekvencijom u uniformnom magnetnom polju. Uređaj meri magnetni moment uzorka, pa se može koristiti za određivanje karakteristika magnetnih materijala kao što je saturaciona magnetizacija M_s . Tipično na ovakvom uređaju je moguće sa velikom tačnošću meriti magnetne momente i do vrednosti od $5 \times 10^4 \text{ Am}^2$ ($5 \times 10^{-5} \text{ emu}$) [115].



a)



b)

Slika 2.5.4. Aparatura za termomagnetna merenja: a) EG&G vibracioni magnetometar (VSM), b) peć za zagrevanje uzoraka [117]

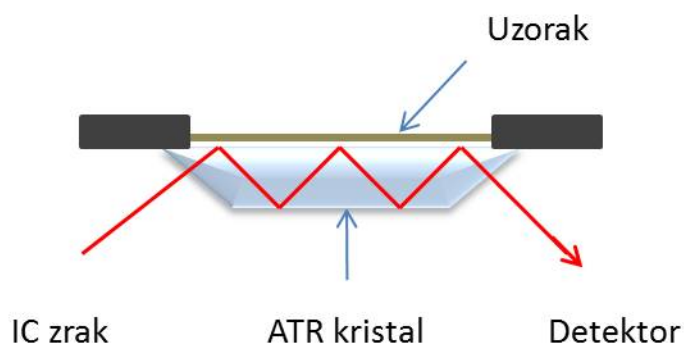
Na ovom uređaju može se proučavati i termomagnetno ponašanje dobijenih prahova, samo što se za potrebe merenja mora postaviti odgovarajuća peć za grejanje uzorka (**Slika 2.5.4b**). Tokom analize ispitivani uzorci se greju i hlade u magnetnom

polju, pri čemu se prate temperatura i veličina ukupnog magnetnog momenta, čime se dobija uvid u fazne transformacije i sastav analiziranog materijala. Uobičajeno uzorci prahova se greju dok se ne dostigne temperatura koja je iznad Kiri temperature za dati materijal. Tipično termomagnetna merenja se izvode u intervalu temperatura od ambijentalne do 800°C, pri brzini zagrevanja od 4 °C/min i jačini magnetnog polja od 50 Oe. Ceo proces merenja, grejanje i hlađenje, traje oko 8 časova. Za potrebe analize uzorci se presuju u pilule prečnika 3 mm i debljine 1-1,5 mm.

2.5.6 Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR)

Metoda ispitivanja se zasniva na pojavi da pri kontaktu neke supstance sa snopom infracrvenog zračenja dolazi do selektivne apsorpcije zračenja od strane molekula te supstance. Razlaganjem propuštenog zračenja na monohromatske komponente i predstavljanjem intenziteta zračenja u zavisnosti od frekvencije ili talasnog broja dobija se spektar koji je u direktnoj vezi sa strukturom molekula jedinjenja i koji je karakterističan za svako jedinjenje. Na osnovu položaja apsorpcionih maksimuma, njihovog broja, oblika i intenziteta moguća je identifikacija jedinjenja, pa je ova metoda našla primenu i u kvalitativnoj i u kvantitativnoj analizi organskih i neorganskih jedinjenja. Identifikacija jedinjenja se svodi na poređenje dobijenog spektra sa spektrima poznatih jedinjenja. Koristi se za ispitivanje čvrstih, tečnih i gasovitih uzoraka, a izvodi se uz pomoć posebnog uređaja – spektrometra ili spektrofotometra. Infracrveni spektrometar sa Furijeovom transformacijom predstavlja unapređenu verziju IC spektrometra i zasniva se na dve dobro poznate metode: interferometriji i Furijeovoj transformaciji [118]. Propuštanjem interferisanog polihromatskog IC zraka kroz uzorak dobija se složeni interferogram koji se potom analizira uz pomoć računara primenom Furijeove transformacije na osnovu koje se dobija zavisnost intenziteta propuštenog zračenja od frekvencije, odnosno talasnog broja. Iz ove zavisnosti se dalje određuju transmitancija ili apsorbancija. Metodu karakteriše velika osetljivost, preciznost i brzina snimanja. Uzorci u različitim agregatnim stanjima zahtevaju različitu pripremu i dodatke. Za snimanje spektara čvrstih uzoraka uobičajeno se koriste dva pristupa, priprema KBr pilule i ATR postupak.

ATR je skraćenica za oslabljenu totalnu refleksiju (attenuated total reflection) i predstavlja metodu snimanja IC spektara uzoraka u čvrstom i tečnom stanju. Izvodi se pomoću posebnog dela opreme koji predstavlja dodatnu opremu standardnom uređaju. Princip merenja ovom metodom prikazan je na **Slici 2.5.5**.



Slika 2.5.5. Princip snimanja IC spektra ATR metodom

Snimanje spektra se zasniva na primeni totalne refleksije IC zraka u optički gustom kristalu [119] i interakciji između kratkotrajnog talasa IC zračenja koji tom prilikom nastaje na gornjoj površini kristala i gusto nabijenog uzorka na površini tog kristala. Ovaj metod snimanja ne zahteva nikakvu prethodnu pripremu uzorka osim što uzorak mora biti u takvom obliku da može da se ostvari dobar kontakt sa kristalom. Glavno ograničenje metode predstavlja to što indeks refrakcije uzorka mora da bude značajno manji od indeksa refrakcije kristala kako bi se ostvarila totalna refleksija. U opštem slučaju ovo nije značajno ograničenje jer su vrednosti indeksa refrakcije za većinu čvrstih i tečnih supstanci daleko manje od vrednosti indeksa kristala koji se koriste za ATR (2,38 - 4,0 pri talasnoj dužini od 2000 cm^{-1}) [119, 120].

2.5.7 BET

Za određivanje teksturalnih karakteristika materijala korišćena je i BET metoda kojom se određuju osnovne fizičke karakteristike čvrstih supstanci kao što su specifična površina, poroznost, ukupna zapremina pora i raspodela veličina pora. U osnovi ove metode je BET teorija koju su razvili su Stephen Brunauer, Paul Emmett i Edward

Teller 1938. godine [121], koja se odnosi na fizičku višeslojnu adsorpciju gasa na površini čvrstog materijala i koja predstavlja nadgradnju Lengmirove teorije.

BET metoda se u suštini zasniva na određivanju adsorpcione izoterme - dijagrama zavisnosti količine izabranog adsorbovanog gasa (u mmol/g) od relativnog pritiska p/p_0 . Najčešće korišćen gas je azot na temperaturi ključanja (77,3 °C) zbog velike dostupnosti u čistom stanju i jake interakcije sa većinom čvrstih supstanci. U slučaju malih specifičnih površina ($\leq 1 \text{ m}^2/\text{g}$) da bi se dobila odgovarajuća osetljivost instrumenta umesto azota se koristi kripton [122]. Ova zavisnost koja ima oblik histerezisa uključuje adsorcionu i desorpcionu granu i opisuje više fenomena kao što su formiranje monomolekulskog sloja i kapilarna kondenzacija [123]. Ovi fenomeni se odigravaju pri različitim vrednostima relativnog pritiska, pa se registruju u različitim delovima dijagrama. Analizom ovih posebnih oblasti na dijagramu zavisnosti dolazi se do podataka o specifičnoj površini materijala, poroznosti, ukupnoj površini pora i raspodeli veličina pora u materijalu.

POGLAVLJE III –REZULTATI I DISKUSIJA

Istraživanja sprovedena u okviru ove doktorske disertacije osmišljena su sa ciljem da se ispita mogućnost dobijanja nanokristalnog nikel-ferita novim metodama sinteze koje bi se zasnivale na upotrebi jeftinih i lako dostupnih hemijskih jedinjenja i koje bi po mogućnosti bile lake za izvođenje.

Na osnovu postavljenih hipoteza u prethodnim poglavljima osmišljene su dve nove metode sinteze nanokristalnog praha nikel-ferita zasnovane na primeni mikroemulzije rastvorljivog skroba i etanola u natkritičnom stanju.

Uporedo sa ispitivanjem predloženih metoda sinteze sintetisano je i nekoliko prahova klasičnim metodama radi poređenja svojstava dobijenih prahova i sagledavanja njihove moguće primene. Od klasičnih reakcija korišćene su reakcija taloženja u vodenoj i alkoholnoj sredini, kao i reakcija u čvrstoj fazi. Za prekursore jona metala korišćene su neorganske soli nitrati i sulfati, a u reakcijama taložnja kao taložna sredstva korišćeni su NaOH i Na₂CO₃. Poređenje je izvršeno sa aspekta izvodljivosti metode i kvaliteta kristalne strukture, morfoloških i magnetnih svojstava dobijenih prahova. Zbog kompleksnosti i obima dobijenih i analiziranih prahova nikel-ferita, u **Tabeli 3.1** po poglavljima su sumirani dobijeni rezultati.

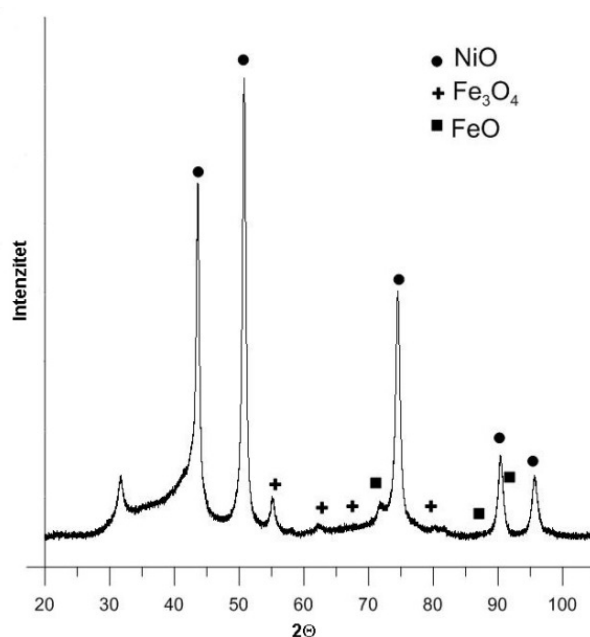
Tabela 3.1. Sumarni prikaz eksperimentalnih rezultata

Poglavlje	Uzorak	Metoda sinteze	Metode analize	Žarenje
3.1	SS	Reakcija u čvrstoj fazi	XRD, MS, SEM, TEM, VSM, DTA/TGA	700 °C 4h 800 °C 4h
3.2	ET-4	Taloženjem u vodenom rastvoru	FTIR, XRD, SEM, BET, VSM, MS	900 °C 4h
3.3	NF1, NF2 i NF3	Taloženjem u skrobnoj emulziji i metodom „kalupa“	FTIR, XRD, SEM, FESEM, MS, VSM	900 °C 4h
3.4	ET-1	Subkritični etanol	FTIR, XRD, SEM, TEM, BET, MS, VSM	650 °C 4 i 8h 900 °C 4h
3.4	ET-2	Natkritični etanol	FTIR, XRD, SEM, TEM, BET, MS, VSM	650 °C 4 i 8h 900 °C 4h
3.4	ET-3	Koprecipitacija sa NaOH	FTIR, XRD, SEM, TEM, BET, MS, VSM	900 °C 4h

3.1 Sinteza NiFe_2O_4 reakcijom u čvrstoj fazi

3.1.1 Analiza sastava dobijenih prahova i uticaj temperature žarenja

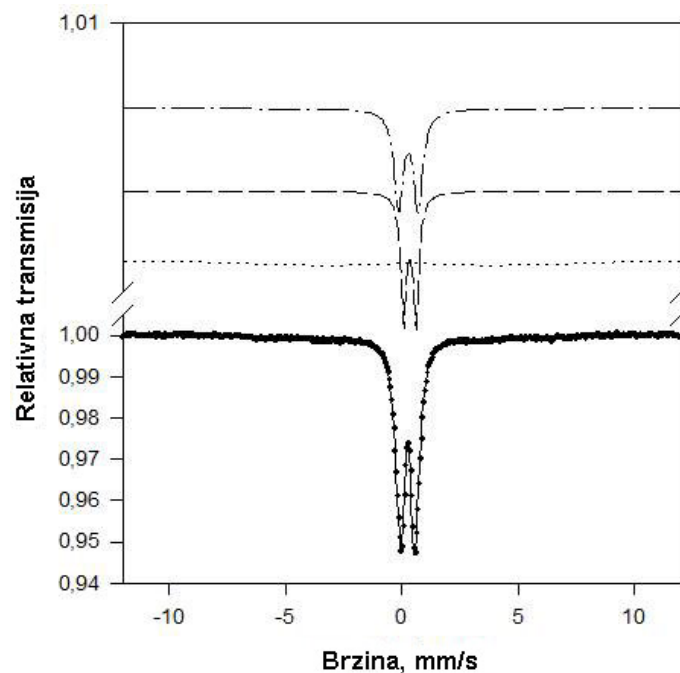
Prema predloženom mehanizmu formiranja NiFe_2O_4 [105], dobijena smeša oksida nikla i gvožđa je prvo žarena na 700°C . XRD analizom uzorka nakon žarenja detektovano je prisustvo samo polaznih oksida i otkriveno da mešoviti oksid nije formiran (**Slika 3.1.1**). Razlozi zbog kojih nije formirana željena magnetna faza mogu biti da potrebni procesni uslovi nisu ispunjeni u potpunosti i/ili je vreme žarenja kratko.



Slika 3.1.1. Difraktogram uzorka žarenog na 700°C

Dalja ispitivanja faznog sastava primenom Mössbauer spektroskopije potvrđuju zapažanja do kojih se došlo XRD analizom. Uopšteno govoreći, utvrđivanje faznog sastava ^{57}Fe MS tehnikom nije tako jednostavno, iz razloga što se ovom tehnikom mogu detektovati i ispitivati samo faze koje sadrže gvožđe. To je ujedno i glavna karakteristika ove tehnike, ali i njeno najveće ograničenje. U tom smislu dobijeni MS dijagram prikazan na **Slici 3.1.2** sadrži samo informacije vezane za faze koje sadrže gvožđe, dok informacije o prisutnom niklu i nikl-oksidu u ispitivanom uzorku nije bilo moguće dobiti. Veći deo uzorka je predstavljen parom dubleta i u uzorku je prisutno samo oko 16% feromagnetnog gvožđa. Međutim, faza je jako slaba, pa nije moguće

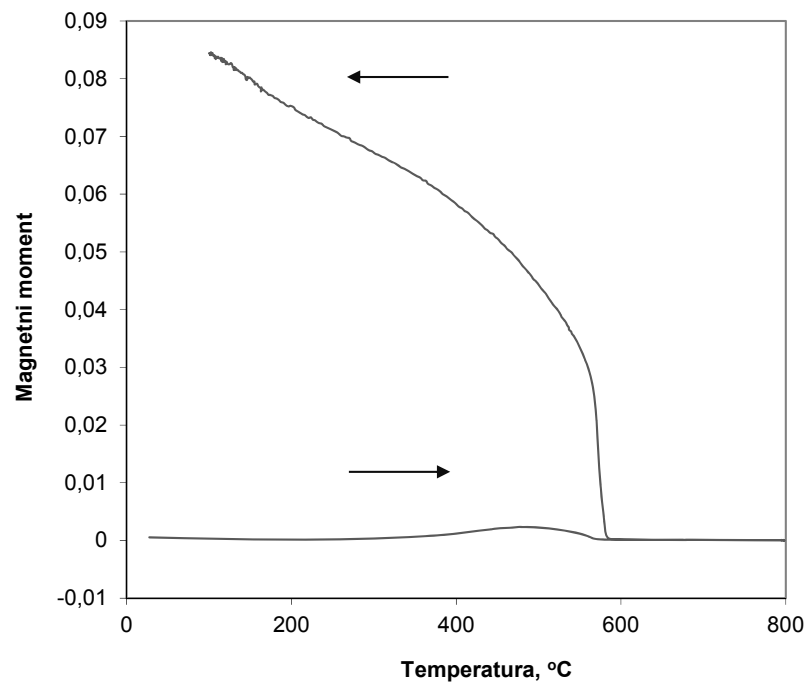
individualne komponente spektra povezati sa nekom specifičnom strukturom. Prema dostupnoj literaturi, Goya et al. [124], dobijene vrednosti hiperfinih parametara na sobnoj temperaturi (kvadrupolarnog razdvajanja $QS = 0,52(4)$ mm/s i izomersko pomeranje $IS = 0,30(2)$ mm/s) za prvi dublet u spektru (D1) su tipične za Fe_3O_4 nanočestice u superparamagnetnom stanju. Stoga, dublet verovatno potiče od brze relaksacije magnetnog momenta čestice u superparamagnetnom stanju. Takođe, kvadrupolno razdvajanje $QS = 0.84(2)$ mm/s i izomersko pomeranje $IS = 0.29(1)$ mm/s za drugi dublet u spektru (D2) se slažu sa vrednostima parametara koji su objavljeni u istraživanju Saeed Kamali-M i saradnika [125] superparamagnetnih nanočestica gvožđe oksida, u kome se dalje tvrdi da ovaj dublet potiče od Fe^{3+} (jona) koji se nalaze u nesferičnom lokalnom okruženju, verovatno sa ivice jezgra od gvožđe-oksida. Uticaj površinskih (graničnih) atoma i atoma na neregularnim pozicijama na Mössbauer spektre je dobro poznat od ranije [126]. Pored toga, potpuno je jasno da što je veličina čestica u uzorku manja, to je veći udeo ovakvih atoma, a samim tim i njihov uticaj.



Slika 3.1.2. Mössbauer spektar uzorka praha žarenog na $700^{\circ}C$

Široka linija spektra levo i desno od dubleta sugerise da u određenoj meri dolazi do superpozicije slabih seksteta u blizini temperature blokiranja gde su prisutne i superparamagnetna i feromagnetna interakcija.

Uzimajući u obzir uslove odigravanja slične reakcije u čvrstoj fazi [127] koji sugerišu da se formiranje mešovitog oksida odigrava na višim temperaturama žarenja, termomagnetna merenja u opsegu temperatura do 800°C su izvedena kako bi se uočila željena promena faze. Dobijena zavisnost ukupnog magnetnog momenta od temperature je prikazana na **Slici 3.1.3**.

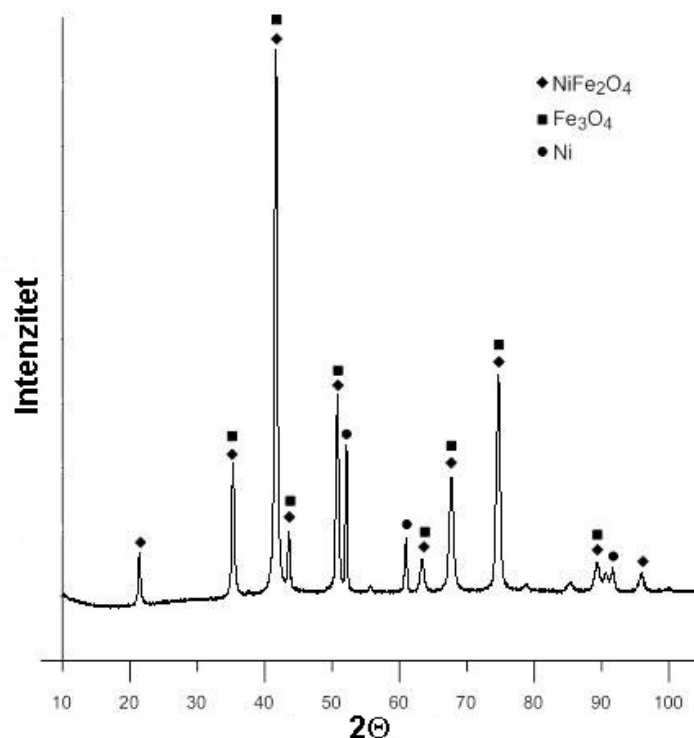


Slika 3.1.3. Termomagnetne krive ispitivanog uzorka

U skladu sa konstatovanim faznim sastavom polaznog materijala, kao i činjenice da on nije namagnetisan, tokom zagrevanja od sobne temperature do 800°C, nije registrovan značajan porast ukupnog magnetnog momenta. Nasuprot tome kriva hlađenja pokazuje brz i značajan porast ukupnog magnetnog momenta sa opadanjem temperature. Ovakvo ponašanje je najverovatnije rezultat formiranja optimalnog faznog sastava i magnetične mikrostrukture tokom zagrevanja pri merenju, koje u ovom slučaju u stvari predstavlja termički tretman. Pored toga, dodatni porast ukupnog magnetnog momenta tokom naknadnog hlađenja se može pripisati „hlađenju u polju“, kao i ukupnom sniženju toplotne energije. Na osnovu toga, polazeći od magnetno neuređenog stanja tokom hlađenja magnetni momenti teže da smanje energiju u odnosu na spoljašnje magnetno polje, tako da krajnje stanje rezultuje anizotropnom

raspodelom magnetnih momenata koje se manifestuje spolja kao povećanje ukupnog magnetnog momenta.

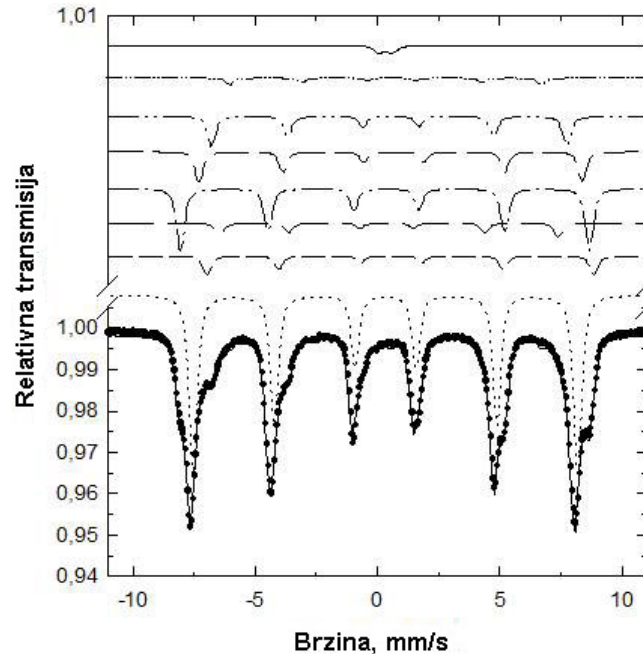
Da bi se stekao uvid u sastav novoformirane faze nakon termomagnetnih merenja, ponovo je izvedena XRD analiza uzorka. Naknadnom XRD analizom uzorka praha nakon termomagnetnih merenja utvrđeno je da se formirao mešoviti oksid i da je pored njega u uzorku prisutan i Ni (**Slika 3.1.4**). Sadržaj NiFe_2O_4 u uzorku je određen na 89 mas. %, a sadržaj Ni na 11 mas.%. Pored toga procenjena je i veličina kristalita na 25 nm za NiFe_2O_4 i 45 nm za Ni.



Slika 3.1.4. Difraktogram ispitivanog NiFe_2O_4 praha posle termomagnetnih merenja

Takođe, u uzorku je analizirano i prisustvo Fe_3O_4 faze, jer se većina pikova na difraktogramu koji potiču od te faze preklapa sa maksimumima koji potiču od NiFe_2O_4 . Analizom je utvrđeno da na pozicijama na kojima se javljaju maksimumi specifični samo za Fe_3O_4 zabeležen jako slab ili skoro nepostojeći signal, što navodi na zaključak da Fe_3O_4 faza najverovatnije nije prisutna u uzorku, a ako je i prisutna, prisutna je u zanemarljivoj količini.

Fazni sastav dobijenog NiFe_2O_4 praha nakon termomagnetnih merenja je analiziran i Mössbauer spektroskopijom, pri čemu je dobijen spektar prikazan na **Slici 3.1.5.**

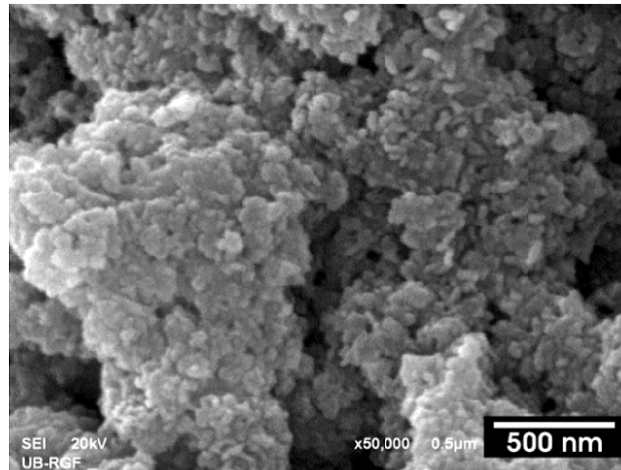


Slika 3.1.5. Mössbauer spektar ispitivanog uzorka nakon termomagnetnih merenja

Dobijeni rezultati ukazuju da je oko 60% atoma gvožđa pripada kompletnoj, regularnoj, strukturi nikel-ferita. Ostatak prisutnih atoma gvožđa se nalazi ili na nekim udaljenim tetraedarskim položajima ili na položajima koji nije u potpunosti oktaedarski i kao takvi nemaju očekivani broj najbližih susednih atoma gvožđa. Takav rezultat se može objasniti uzimajući u obzir rezultate XRD analize, odnosno utvrđeni fazni sastav i prateću veličinu kristalita. Rezultati istraživanja dostupni u literaturi sugerišu da se odnos tetraedarskih i oktaedarskih položaja u ultrafinim uzorcima donekle razlikuje od onih u balk materijalima [127]. Štaviše, u sličnom istraživanju ultrafinih NiFe_2O_4 čestica, sa veličinom kristalita od približno 25 nm, Morrish i Hanada [14] ističu mogućnost da je dobijeni uzorak nestehiometrijski ili da nije u potpunosti inverzan. Upravo ovo može da bude slučaj i sa analiziranim uzorkom, jer je tokom XRD analize otkriveno prisustvo metalnog nikla. Takođe, u pitanju može da bude i ograničena supstitucija Fe^{2+} sa Ni^{2+} kao rezultat reakcije u čvrstoj fazi. U saglasnosti sa dobijenim XRD rezultatima MS analiza nije utrdila prisustvo Fe_3O_4 faze.

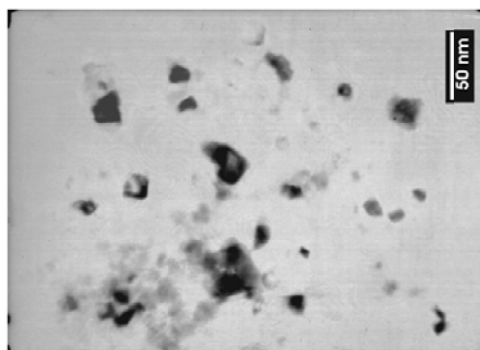
3.1.2 Morfologija i mikrostruktura obijenih prahova

Morfologija i struktura uzorka praha NiFe_2O_4 dobijenog sintezom u čvrstom fazi ispitivana je nakon termomagnetnih merenja u opegu temperatura do 800°C . Prikazana SEM fotografija (**Slika 3.1.6**) ilustruje prisustvo nanočestica NiFe_2O_4 koje formiraju znatno veće aglomerate koji prikrivaju stvarnu morfologiju čestica praha.



Slika 3.1.6. SEM fotografija dobijenog NiFe_2O_4 praha nakon termomagnetnih merenja

Da bi se stekao bolji uvid u morfologiju čestica dobijenog praha korišćena je i TEM analiza. Data TEM fotografija (**Slika 3.1.7**) jasno prikazuje pojedinačne nanočestice nanokristalnog nikel ferita. Takođe, srednja veličina čestica procenjena ovom tehnikom je u saglasnosti sa veličinom kristalita koja je određena XRD tehnikom.

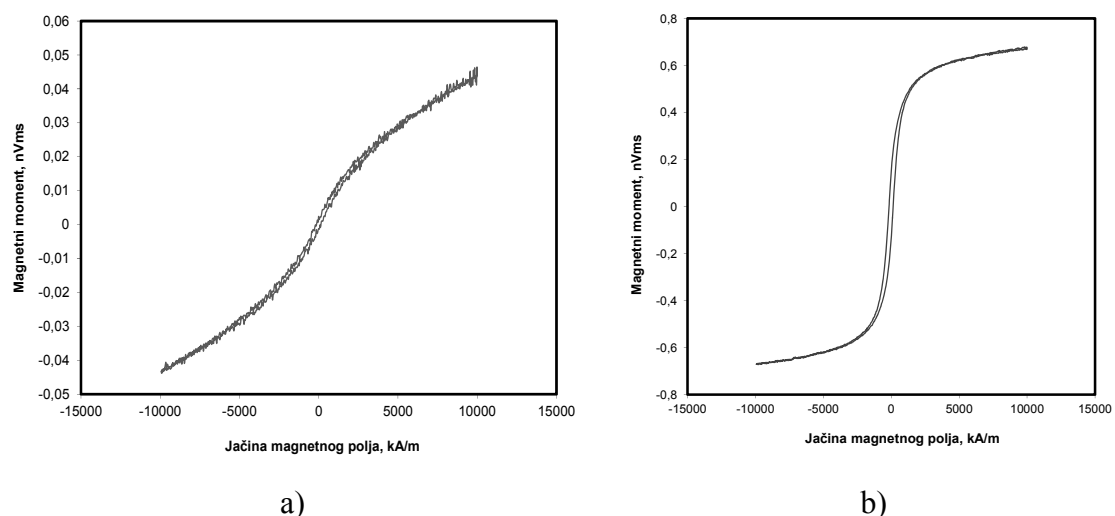


Slika 3.1.7. TEM fotografija dobijenog NiFe_2O_4 praha nakon termomagnetnih merenja

3.1.3 Magnetna svojstva dobijenih prahova

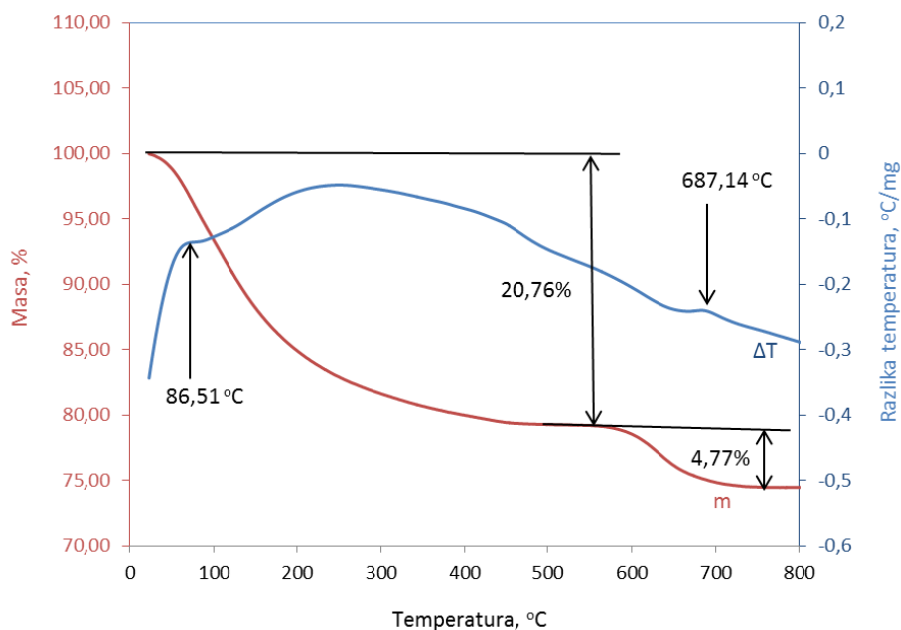
Pored analize sastava i strukture dobijenog materijala, analizirane su i njegove magnetne osobine. Za potrebe određivanja magnetnih osobina materijala korišćen je vibracioni magnetometar (VSM), a merenja su vršena pri jačini magnetnog polja od 800 kAm^{-1} i na sobnoj temperaturi. Prilikom analize razmatrana su dva slučaja. Magnetne osobine dobijenog materijala određivane su nakon žarenja na 700°C , kao i nakon termomagnetnih merenja prilikom kojih je uzorak zagrevan do 800°C . Dobijene krive, koje prikazuju zavisnost magnetizacije od jačine magnetnog polja (histerezis) za ova dva slučaja date su na **Slici 3.1.8**.

Na prikazanim krivama može se uočiti značajna razlika u magnetnom kvalitetu dva uzorka. Uzorak žaren na 700°C pokazuje superparamagnetne osobine sa značajno malom magnetizacijom bez koercitivnosti (Slika 3.1.8a). Kao što se moglo videti iz rezultata analiza strukture i sastava, tokom termomagnetnih merenja dolazi do promena strukture i sastava uzorka materijala usled izlaganja višoj temperaturi i nastajanja NiFe_2O_4 koji je ferimagnetičan. Otuda se, kao posledica ovog povećanja udela magnetno aktivnog materijala u uzorku, pri analizi uzorka nakon TM merenja javlja značajno povećanje ukupne magnetizacije i magnetnog kvaliteta (**Slika 3.1.8b**). Ovo povećanje ukupne magnetizacije i sveukupnog magnetnog kvaliteta ilustrovano krivom dobijenom analizom uzorka nakon termo magnetnih merenja sugerise na povećan udeo magnetno aktivnog materijala u uzorku i podržava prethodna zapažanja.



Slika 3.1.8. Magnetne osobine analiziranih uzoraka a) uzorak žaren na 700°C i b) nakon termomagnetnih merenja do 800°C

Nakon ovog prvog eksperimenta postalo je jasno da bi uslovi primenjeni tokom žarenja morali detaljnije da se ispituju, jer literaturni podaci ne odgovaraju uvek u potpunosti. Opšte prihvaćeno mišljenje je da se reakcija formiranja nikel-ferita u klasičnim metodama sinteze iz neorganskih soli (koprecipitacija, reakcija u čvrstoj fazi) koja su praćene termičkim tretmanom, odvija preko hidroksida i hidratiranih oksida koji se dehidrišu prilikom žarenja i prelaze u odgovarajuće okside metala, NiO i Fe₂O₃. Nastali oksidi dalje reaguju u čvrstoj fazi pri čemu nastaje NiFe₂O₄. Prema dostupnoj literaturi ova reakcija između oksida se odigrava u značajnijoj meri tek od 700°C, a za balk materijal i materijal krupnije granulacije, potreban je dugotrajan termički tretman na visokim temperaturama >1100°C da bi se u potpunosti odigrala. Ovako visoka temperatura i dugo vreme žarenja su potrebni jer difuzija u čvrstoj fazi upravlja brzinom ukupnog procesa. Naime, po površini čestica NiO i Fe₂O₃ se formira sloj proizvoda NiFe₂O₄ kroz koji reaktanti moraju da difunduju da bi dalje reagovali [128]. Brzina ukupne reakcije se povećava sa temperaturom, ali i veličina nastalih kristalita. U slučaju nanokristalnih materijala ovako intezivan termički tretman bi mogao da bude štetan u pogledu očuvanja veličine kristala, pa se pribeglo daljoj analizi sintetisanog praha. U tu svrhu izvršena je DTA/TGA analiza nežarenog uzorka, u opsegu temperature do 900°C i u atmosferi azota (**Slika 3.1.9**).



Slika 3.1.9. DTA/TGA kriva za nežareni uzorak

Pri analizi zagrevanje je obavljeno brzinom od 20 °C/min, a protok azota je iznosio 100 ml/min.

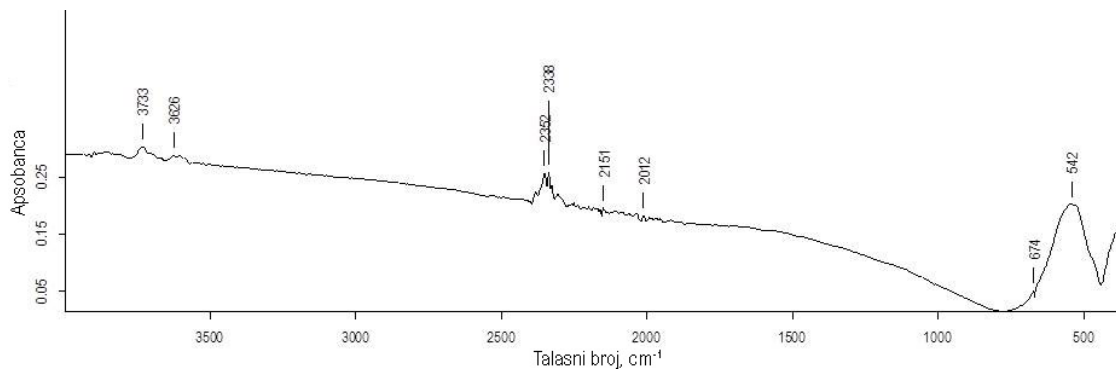
Prema opšte-prihvaćenoj teoriji, oksidi reaguju u nekoliko koraka u oblasti temperatura daleko ispod oblasti gde se može detektovati formiranje balk proizvoda. Zabeleženi toplotni efekti u oblasti od 230 do 400°C se mogu povezati sa početkom nastajanja ferita površinskom difuzijom. Spinel se formira na favorizovanim položajima i na temperaturama između 500 i 600°C formiran je potpuno koherentan sloj. Ugradnja atoma nikla u kristalnu rešetku gvožđe-oksida u ovom trenutku već može da se detektuje. Mali egzotermni efekat zabeležen između 670 – 700°C (maksimum na 686°C) odgovara interakciji putem zapreminske difuzije. Do 800°C kompletna reakcija bi trebalo da je završena i da se prisustvo dobijenog proizvoda može utvrditi putem XRD analize. Sa daljim porastom temperature dolazi do relaksacije strukture i smanjenja broja defekata kroz rast kristala. Iz literature je poznato da reakciju između NiO i Fe₂O₃ prahova prati oslobađanje značajane količine kiseonika koji se može videti i na TGA krivoj [128]. Takav značajan gubitak kiseonika ukazuje da formiranje ferita prolazi kroz međuproizvod – fazu siromašnu kiseonikom, koja ima strukturu magnetita, što je u saglasnosti sa dobijenim rezultatima.

Da bi se osiguralo formiranje mešovito oksida i postigla struktura sa što manje nesavršenosti, a sa druge strane u određenoj meri izbegao preteran rast kristala, u daljem eksperimentalnom radu temperatura od 900 °C je odabrana za tretman svih uzoraka koji se pripremaju klasičnim metodama sinteze koje uključuju žarenje.

3.2 Sinteza NiFe_2O_4 taloženjem u vodenom rastvoru

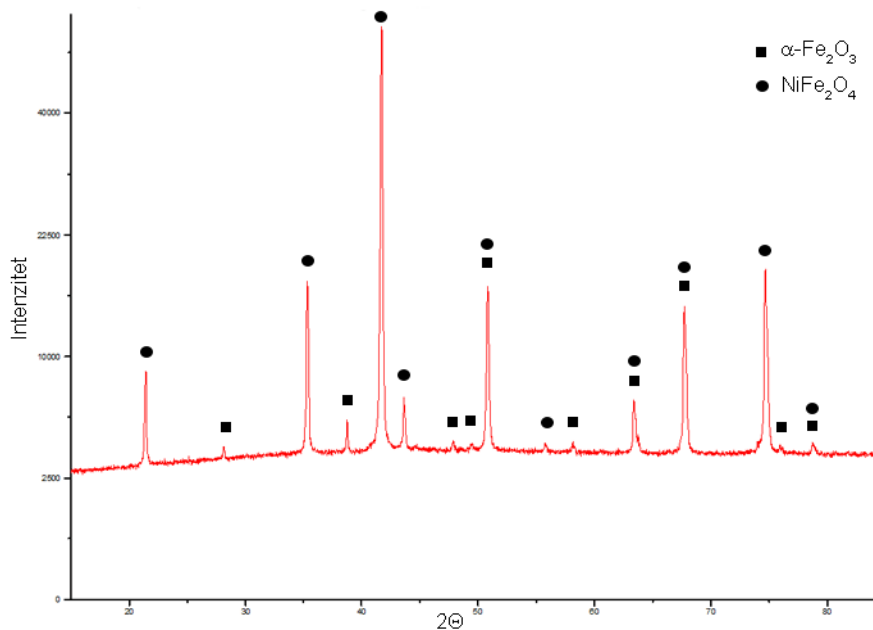
3.2.1 Analiza sastava dobijenih prahova

U spektru žarenog uzorka ET-4@9004h, u opsegu gde se javljaju spektralne trake karakteristične za okside metala i inverzni spinel, vidljiva su dva apsorpciona maksimuma srednjeg intenziteta na 674 i 542 cm^{-1} , kao i deo trećeg oko 400 cm^{-1} (**Slika 3.2.1**). Traka na 674 cm^{-1} se može pripisati Fe_2O_3 , dok ostala dva maksimuma na 542 i oko 400 cm^{-1} odgovaraju vibracijama jona metala na tetraedarskim i oktaedarskim položajima u strukturi NiFe_2O_4 [129,130]. Dva zabeležena maksimuma su karakteristični za vezu između metala i kiseonika M-O na tetraedarskom i oktaedarskom položaju i jasno pokazuju da je u uzorku prisutan NiFe_2O_4 [131]. Široke trake na 3626 i 3733 cm^{-1} se mogu pripisati vodi koja je adsorbovana na površini uzoraka [132] (**Slika 3.2.1**).



Slika 3.2.1. FTIR spektar uzorka sintetisanog taloženjem u vodenom rastvoru

XRD analizom je utvrđeno prisustvo dve faze (**Slika 3.2.2**). U većoj meri je prisutna NiFe_2O_4 faza sa udelom od 95,5%, a pored nje je nađena još i Fe_2O_3 faza. Prisustvo Fe_2O_3 faze se može objasniti odstupanjem od stehiometrijskih uslova tokom sinteze. Izračunata veličina kristalita za NiFe_2O_4 iznosi 84 nm, dok je za Fe_2O_3 nešto manja i iznosi 54 nm. Dobijeni rezultati prikazani su u **Tabeli 3.2.1**.



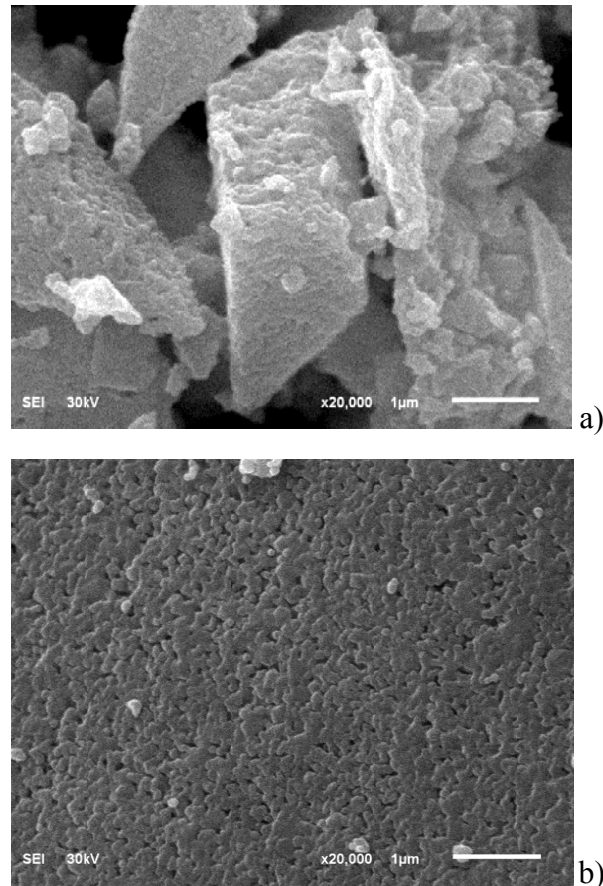
Slika 3.2.2. XRD difraktogram uzorka sintetisanog taloženjem u vodenom rastvoru

Tabela 3.2.1. Rezultati XRD analize uzorka sintetisanog taloženjem u vodenom rastvoru

Uzorak	Pre termomagnetnih merenja			Posle termomagnetnih merenja		
	Faza	Sadržaj (mas.%)	Veličina kristalita (nm)	Faza	Sadržaj (mas.%)	Veličina kristalita (nm)
ET-4@9004h	NiFe ₂ O ₄ Fe ₂ O ₃	95,5 4,5	83,71 54,24	NiFe ₂ O ₄ Fe ₂ O ₃ Fe ₃ O ₄ Ni	97,5 0,4 1,2 0,9	98,24 - - -

3.2.2 Morfologija i mikrostruktura dobijenih prahova

U pogledu morfologije dobijeni prah karakterišu krupni aglomerati sa poroznom strukturom, nastali usled intenzivne aglomeracije tokom procesa žarenja. Na SEM snimcima vidljiva je površina jednog takvog agregata (Slika 3.2.3a, b).



Slika 3.2.3. SEM snimci uzorka sintetisanog taloženjem u vodenom rastvoru (ET-4), detalj a i b

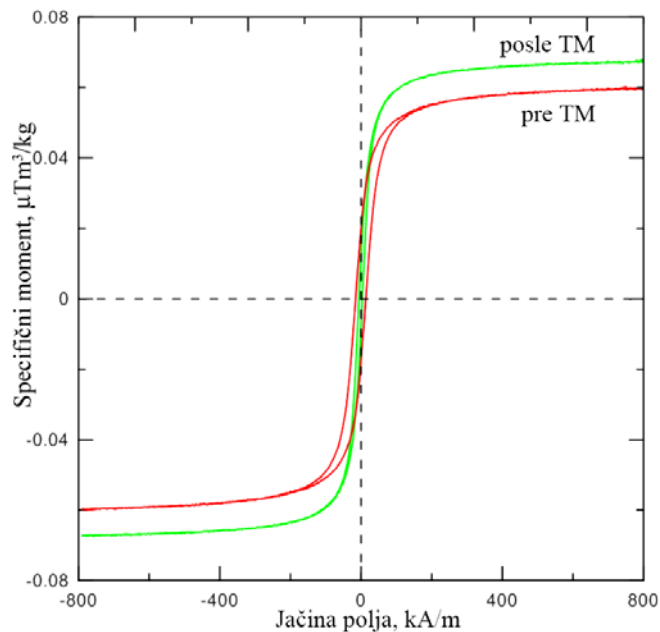
U prilog ovoj konstataciji idu i rezultati BET analize koji takođe pokazuju da uzorak ET-4 karakterišu velike primarne čestice sa mikro-poroznom strukturom. Mezopore čine oko 76% ukupne zapremine pora, a značajan udeo u poroznosti imaju i mikropore (**Tabela 3.2.2**). Zbog prisustva mikropora uzorak ET-4 ima izraženu specifičnu površinu koju zadržava i posle žarenja. Ovo se može objasniti time da tokom žarenja najverovatnije dolazi do pucanja velikih mikroporoznih primarnih čestica usled stresa koji je izazvan isparavanjem rastvarača.

Tabela 3.2.2. Teksturalne karakteristike uzorka ET-4 pre i posle žarenja na 900°C dobijene BET merenjem

Uzorak	S_{BET} , m^2/g	V_{ukupno} , cm^3/g	$V_{mezo-pora}$, cm^3/g	$V_{mikro-pora}$, Alpha s- plot cm^3/g	$D_{sr. mezo-pora}$, nm	D_{max} , nm
ET-4	245,0	0,149	0,113	0,0894	2,51	3,17
ET-4@9004h	249,2	0,145	0,111	0,0851	2,49	3,14

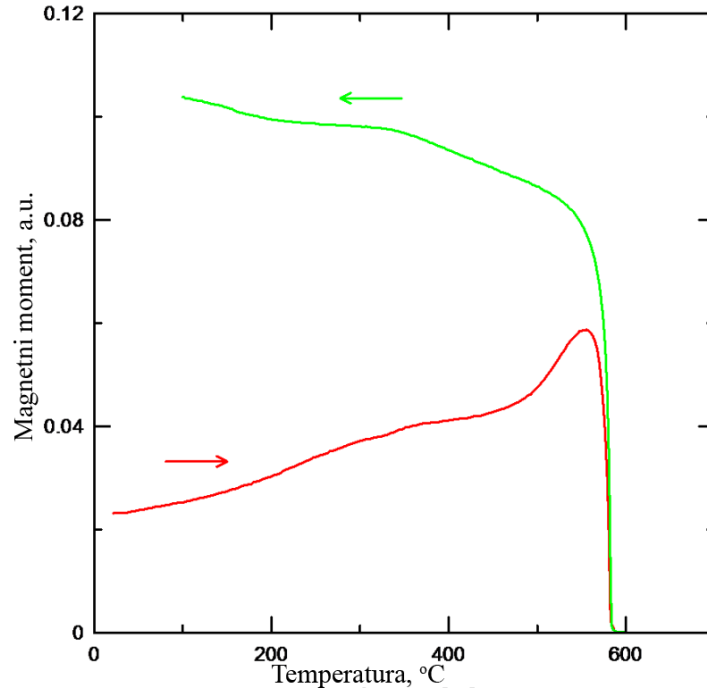
3.2.3 Magnetna svojstva dobijenih prahova

Tokom magnetnih merenja utvrđeno je da uzorak pokazuje tipično ponašanje za „meke“ magnetne materijale kao što su feriti. Vrednosti saturacione magnetizacije, remanence i koercitivnosti određene iz zavisnosti magnetnog momenta uzorka od jačine magnetnog polja (**Slika 3.2.4**) nalaze se u granicama za nanokristalini prah nikel-ferita i iznose, 48 emu/g, 16 emu/g i 195 Oe redom.



Slika 3.2.4. Magnetna svojstva uzorka dobijenog taloženjem u vodenom rastvoru

Naknadno sprovedena termomagnetna merenja su pokazala da se dodatnim žarenjem u određenoj meri dobija izraženije magnetno ponašanje uzorka, **Slika 3.2.5**. Vrednosti specifične saturacione magnetizacije je nešto veća, ali su zato vrednosti remanence i koercitivnosti manje. Nova vrednost specifične saturacione magnetizacije iznosi 54 emu/g, što je za 13% veće nego pre termomagnetnih merenja. Nasuprot tome nova vrednost remanence se smanjila za 42% i iznosi 9,3 emu/g, a koercitivnosti za čak 61%. Identifikovane promene potiču od stvaranja nešto urednije strukture sa većom veličinom kristalita i manjim brojem defekata. Detaljnija diskusija o ovim fenomenima data je u poglavljima 3.3 i 3.4.

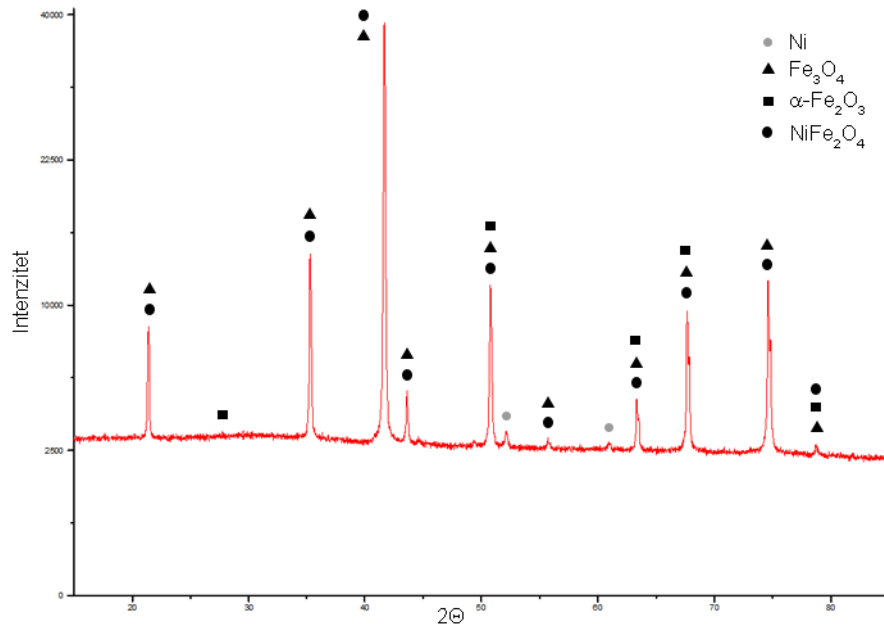


Slika 3.2.5. Kriva dobijena tokom termomagnetnih merenja za uzorak sintetisan taloženjem u vodenom rastvoru

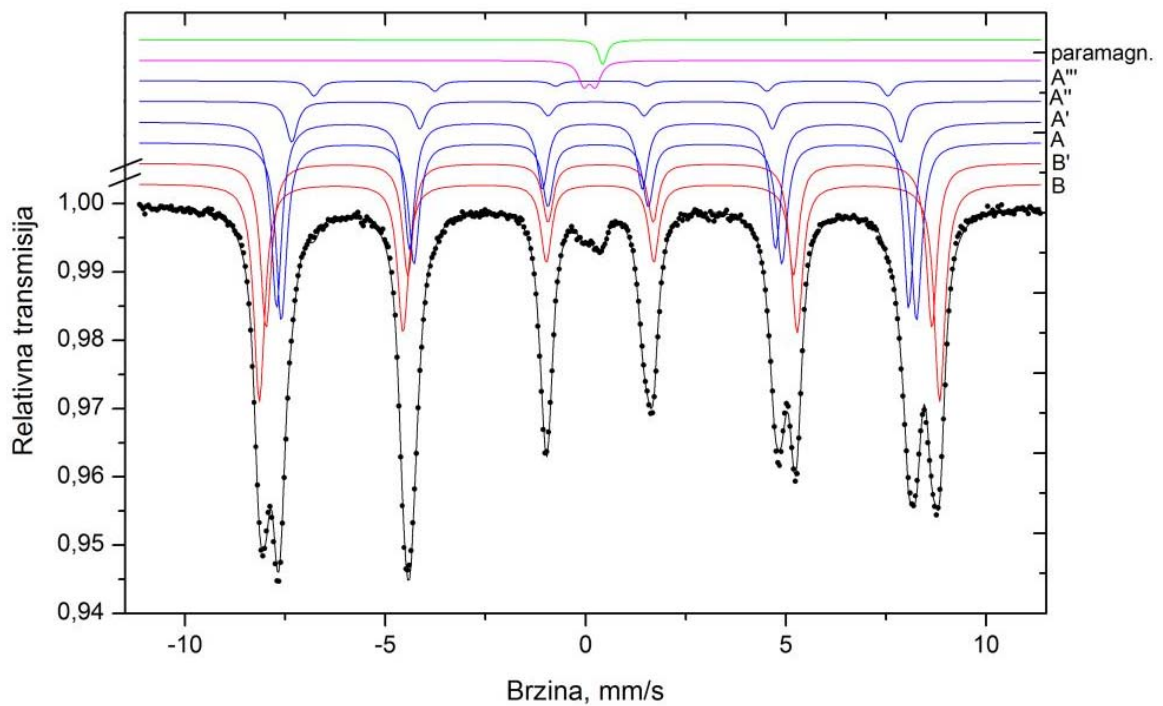
Nakon izvršenih termomagnetnih merenja ponovo je urađena XRD analiza uzorka, kako bi se detektovao eventualni nastanak nove magnetne faze. Dobijeni rezultati prikazani u **Tabeli 8.3.1** i na **Slici 3.2.6** potvrdili su da su se tokom merenja formirale dve nove faze, magnetična Fe_3O_4 i nemagnetična Ni. Takođe, udeo nikel-ferita je porastao oko 2%, tako da se može zaključiti da zabeleženo povećanje magnetnih svojstava potiče od većeg sadržaja nikel-ferita i prisustva Fe_3O_4 faze u uzorku.

Dobijeni prah je ispitan i Mössbauer-ovom spektroskopskom analizom. Dobijeni rezultati su u saglasnosti sa rezultatima XRD analize uzorka, i dobijen je spektar karakterističan za nikel-ferit (**Slika 3.2.7**). Detaljnija diskusija o samom spektru data je u poglavlju 3.3.

Analogno XRD analizi, nakon termomagnetnih merenja uzorak praha je ispitan i Mössbauer-ovom spektroskopijom (**Slika 3.2.8**). I ovom slučaju dobijeni rezultati podržavaju nalaze XRD analize.



Slika 3.2.6. Difraktogram dobijen XRD analizom uzorka nakon termomagnetnih merenja

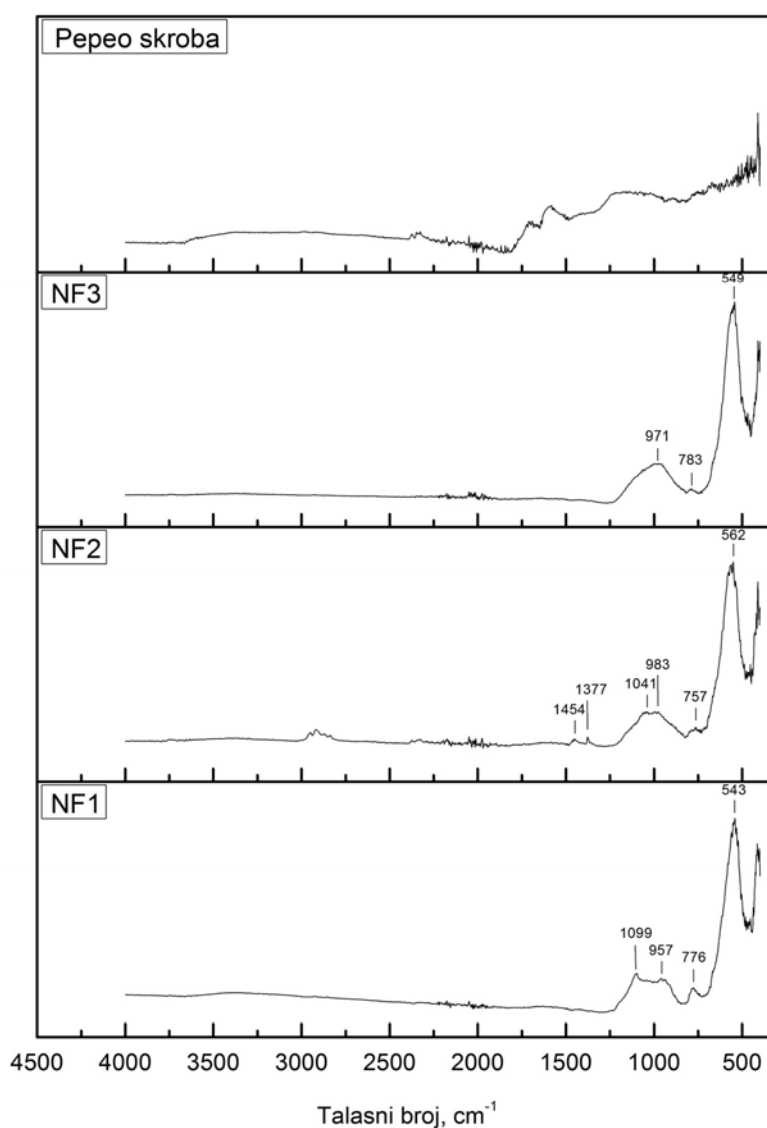


Slika 3.2.7. Mössbauer-ov spektar uzorka ET-4@9004h pre termomagnetnih merenja

3.3 Sinteza nanočestičnog NiFe_2O_4 taloženjem u skrobnoj emulziji i metodom „kalupa“

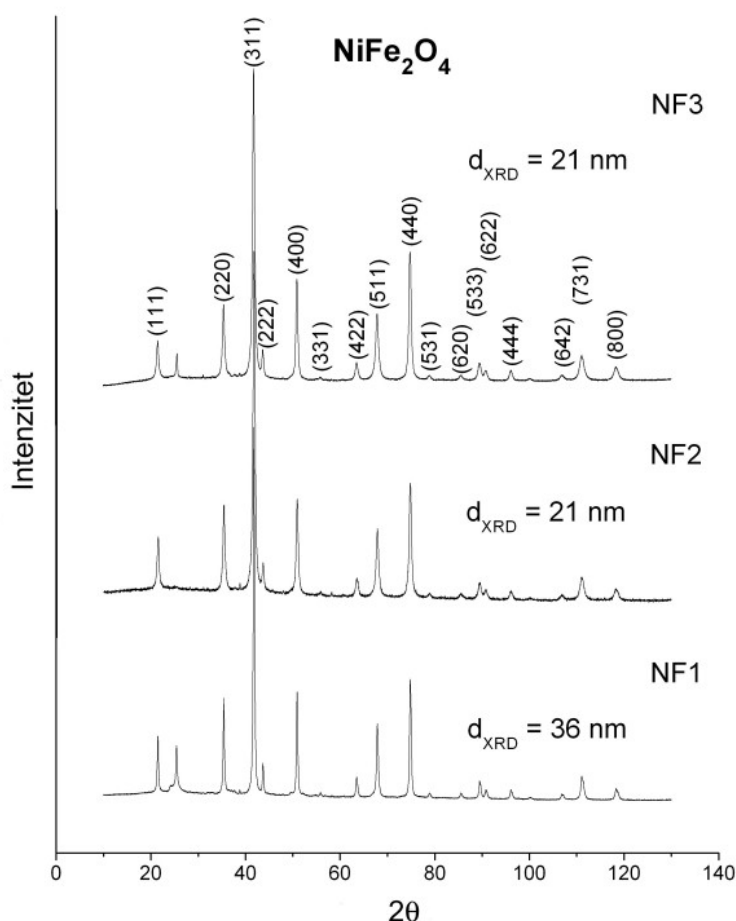
3.3.1 Analiza sastava dobijenih prahova

Preliminarnom FTIR –ATR analizom je utvrđeno da je tokom termičke obrade uklonjen sav skrob iz uzoraka. Na prikazanim spektrima (Slika 3.3.1) vidljiva su dva karakteristična apsorpciona maksimuma koja pripadaju valentnim vibracijama Fe-O i Ni-O veze na oktaedarskim i tetraedarskim položajima [133], što ukazuje da se u uzorcima formirao nikel-ferit.



Slika 3.3.1. FTIR spektri sintetisanih uzoraka NF1, NF2 i NF3

Prema dobijenim rezultatima XRD analize (**Slika 3.3.2**) uzorak NF1 se uglavnom sastoji od NiFe_2O_4 faze (ICSD #158834). Maksimum koji se može videti na $2\theta = 25,5^\circ$ verovatno pripada Fe_2O_3 . Moguće je da pri određenom odnosu Ni:Fe postoji smeša NiFe_2O_4 i Fe_2O_3 . Zbog sličnost kristalnih rešetki (razlika u zapremini rešetki je svega $4 \cdot 10^{-7} \text{ pm}^3$) nemoguće je razlikovati dve faze. Dodatni maksimum koji se može primetiti na $2\theta = 24,3^\circ$ najverovatnije pripada fazi sličnoj $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, koja je verovatno ekvivalentna sa Ni-Fe fazom. Izračunata veličina kristalita iznosi 36 nm. Imajući u vidu da prilikom sinteze nije korišćen natrijum-karbonat kao taložno sredstvo, na njenu vrednost su imali uticaja kinetika reakcije (reakcioni uslovi) i raspoloživi intersticijalni prostor u čvrstoj matrici skroba.



Slika 3.3.2. – Difraktogrami analiziranih uzoraka nikl ferita (NF1, NF2 i NF3)

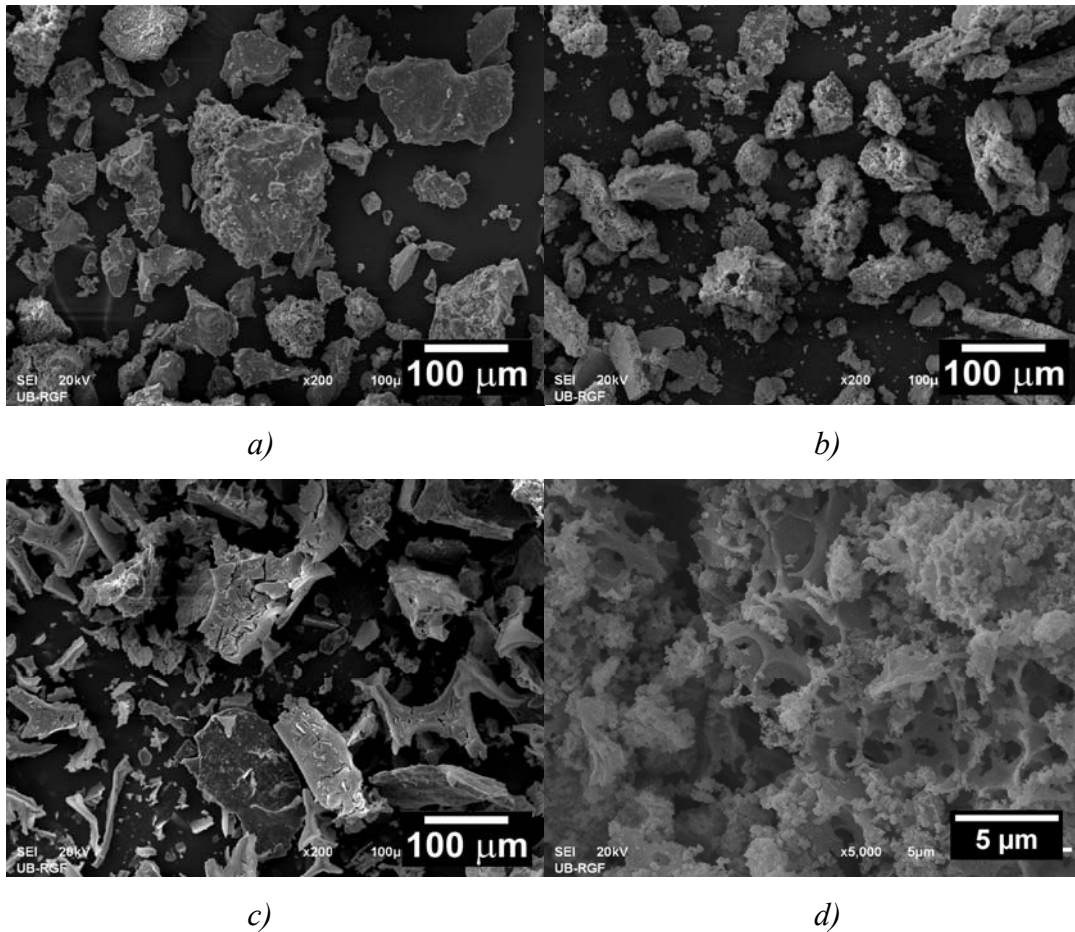
Difraktogram uzorka NF2 otkriva monofazni sastav uzorka koji se sastoji od čiste NiFe_2O_4 faze (ICSD #158834). Ovakav rezultat ujedno i potvrđuje da su u

postupku sinteze prekursori dodati u stehimetrijskom odnosu. Izračunata veličina kristalita iznosi 21 nm, što se slaže sa rezultatima koji su dobijeni drugim metodama (FE-SEM).

Slično uzorku NF1 i uzorak NF3 se pretežno sastoji od NiFe_2O_4 faze sa istim maksimumom na $2\theta = 25,5^\circ$. Međutim, za razliku od uzorka NF1 pored ovog maksimuma ne javljaju se i dodatni. Veličina kristalita od $d_{\text{XRD}} = 21$ nm ukazuje na strukturu koja je slična strukturi uzorka NF2. Takođe, stiče se utisak da veća količina taložnog sredstva Na_2CO_3 nema značajniji uticaj na veličinu kristalita. Ovakav ishod je interesantan jer je poznato da Na_2CO_3 umanjuje retrogradaciju i uvećava bubrenje i rastvorljivost skroba, što potencijalno dovodi do formiranja manjeg intersticijskog prostora koji ispunjava rastvor prekursora.

3.3.2 Morfologija i mikrostruktura dobijenih prahova

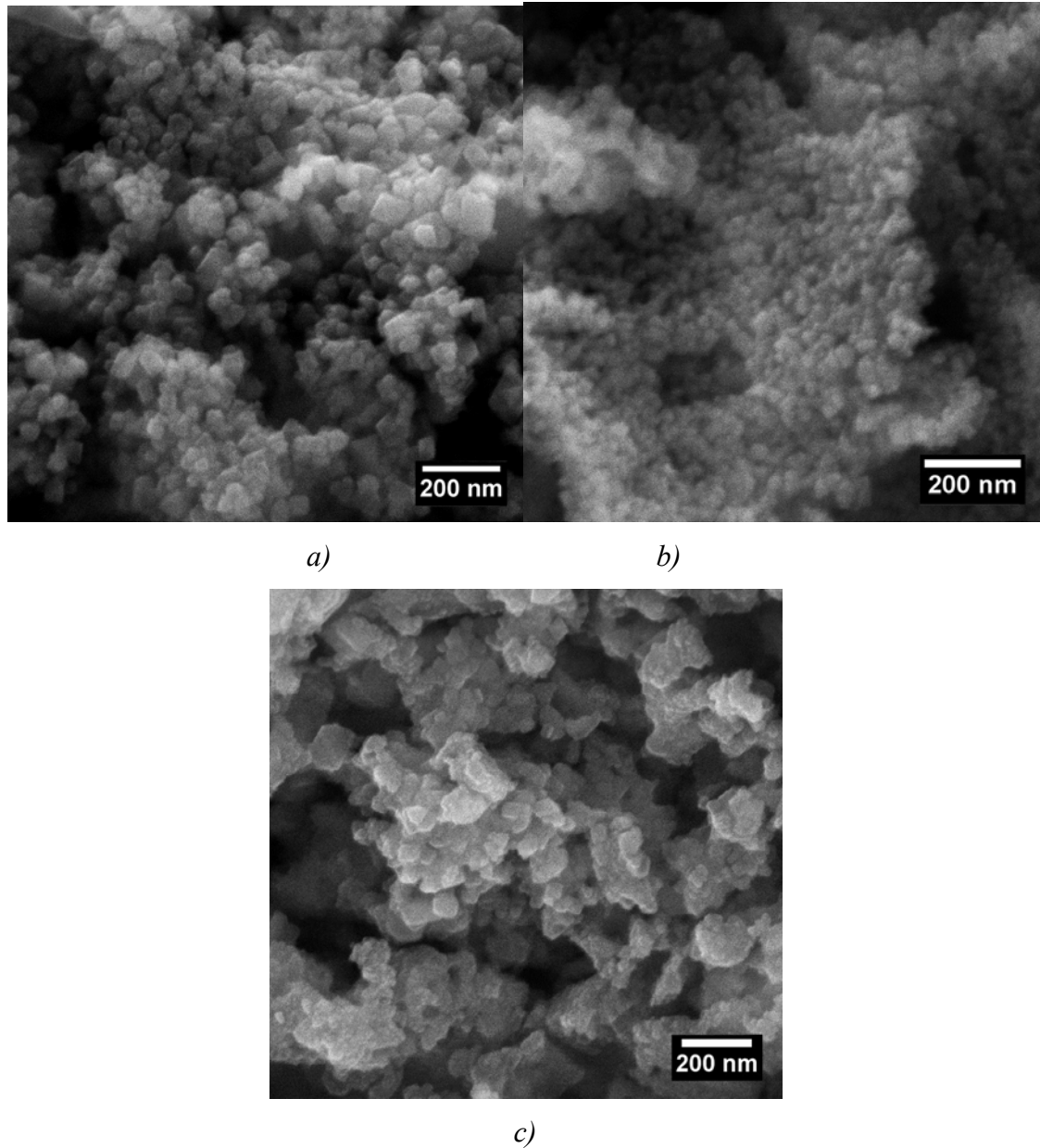
Morfologija dobijenih prahova je ilustrovana odgovarajućim SEM snimcima datim na **Slici 3.3.3**. Na prikazanim snimcima uočljive su razlike u mikrostrukturi dobijenih prahova koje su posledica različitih metoda sinteze (dodatak Na_2CO_3). Uzorak NF1 (**Slika 3.3.3a**) dobijen metodom kalupa je značajno manje porozan od druga dva uzorka koji su dobijeni taloženjem. Ovo je posebno primetno u poređenju sa uzorkom NF2 (**Slika 3.3.3b**) pri čijoj sintezi je dodat Na_2CO_3 u količini sračunatoj za stepen supstitucije jednak jedinici ($\text{DS}=1$). Nešto niža poroznost uzorka NF3 (**Slika 3.3.3c**) u poređenju sa uzorkom NF2 (**Slika 3.3.3b**) može biti posledica dodatka nešto veće količine Na_2CO_3 u postupku sinteze ($\text{DS} = 3$) i uticaja Na_2CO_3 na skrob u svojstvu želatinizirajućeg agensa.



Slika 3.3.3. – SEM snimci sintetisanih uzoraka Ni-ferit prahova: a) NF1, b) NF2, c) NF3 i d) NF2 pri većem uvećanju

SEM snimak uzorka NF2 napravljen pri većem uvećanju (**Slika 3.3.3d**) prikazuje mikrostrukturu koja se sastoji od poroznih mrežastih struktura nalik koralu. Ovaj tip strukture odgovara obliku intersticijalnog prostora u okviru čvrste matrice skroba koju zauzimaju prekursori (rastvor prekursora). Takođe, nešto veća poroznost ovog uzorka se svakako delom može pripisati i formiranju gasa tokom procesa sagorevanja.

FE-SEM snimci dobijenih prahova Ni-ferita napravljeni pri većim uvećanjima (**Slika 3.3.4**) otkrivaju više-manje istu finu granulastu teksturu mrežastih struktura.



Slika 3.3.4. – FESEM snimci dobijenih prahova Ni-ferita: a) NF1, b) NF2 i c) NF3

Međutim, iako male, primetne su određene razlike u morfologiji prahova. Snimak dat na **Slici 3.3.4a** prikazuje mikrostrukturu uzorka NF1 koji se sastoji od čestica veličine od 20-70 nm. Mikrostruktura uzorka NF2 je nešto finija, sa česticama veličine oko 20 nm (**Slika 3.3.4b**), dok mikrostrukturu uzorka NF3 čine znatno veće čestice (**Slika 3.3.4c**).

3.3.3 Analiza magnetnih osobina dobijenih prahova

Uopšteno govoreći rezultati MS analize potvrđuju ranija zapažanja do kojih se došlo tokom mikrostrukturne i XRD analize. Međutim, treba napomenuti da je ^{57}Fe Mössbauer spektroskopska analiza u mogućnosti da identifikuje samo faze koje sadrže gvožđe, pa se dobijeni rezultati moraju diskutovati s tim u vidu. Sva tri spektra (**Slika 3.3.5a-c**) imaju karakterističan izgled za materijale na bazi nikel-ferita. Kako dobijeni Mössbauer parametri kao što su izomersko pomeranje (IS) i hiperfino polje (B_{hf}), dati u tabeli 3.3.1, pokazuju dobro slaganje sa vrednostima ovih parametara za NiFe_2O_4 na sobnoj temperaturi do kojih se došlo pregledom literature [39, 45], odgovarajuće komponente spektara su pripisane tetraedarskom (A) i oktaedarskom (B) položaju Fe^{3+} atoma.

Tabela 3.3.1. Parametri Mössbauer spektara analiziranih uzoraka NiFe_2O_4

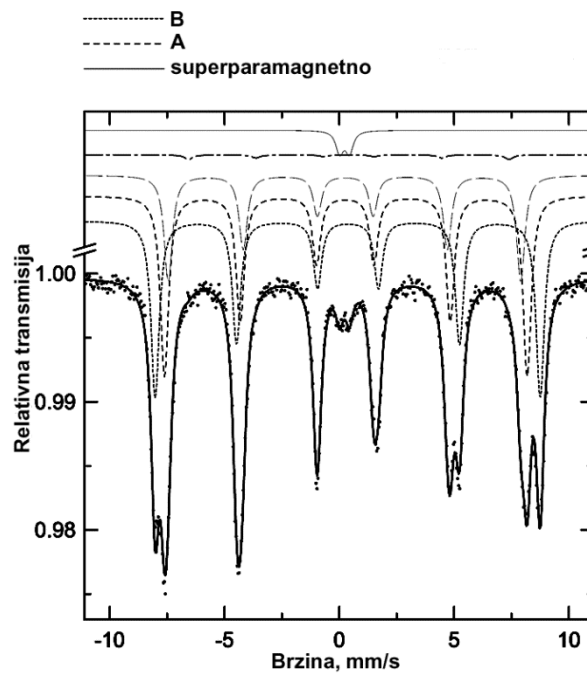
Uzorak	Komponenta	IS / $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	B_{hf} / T
NF1	sektet (A)	$0,271\pm 0,003$	$49,08\pm 0,04$
	sektet (B)	$0,372\pm 0,002$	$52,09\pm 0,02$
NF2	sektet (A)	$0,299 \pm 0,003$	$48,75\pm 0,05$
	sektet (B)	$0,380 \pm 0,003$	$51,46\pm 0,02$
NF3	sektet (A)	$0,280 \pm 0,003$	$48,83\pm 0,04$
	sektet (B)	$0,377 \pm 0,003$	$51,74\pm 0,00$

Zabeleženi magnetno razdvojeni sekteti opadajućeg intenziteta i prisustvo superparamagnetnih dubleta ukazuju na nehomogenu veličinu kristalita NiFe_2O_4 faze. Dubleti zabeleženi na sva tri spektra se mogu pripisati superparamagnetizmu tj. prisustvu superparamagnetne frakcije NiFe_2O_4 faze čija je veličina manja od kritične. Prema podacima iz literature [134, 135] kritična veličina čestica za superparamagnetni NiFe_2O_4 kristalit iznosi oko 10–13 nm. Kod čestica čija je veličina u ovom rasponu termička energija može biti veća od energije anizotropije potrebne za promenu pravca magnetnog momenta od jedne ose do druge, pa je za očekivati da će kao takve ispoljiti superparamagnetnu relaksaciju [16].

Važne karakteristike nano kristalne strukture ispitivanih nikel-ferita, koji imaju veličinu blisku kritičnoj, su smanjeno (redukovano) hiperfino polje i smanjena magnetizacija [136, 137]. Za razliku od NiFe_2O_4 makroskopske veličine, koje

karakteriše kolinearna ferimagnetna struktura sa magnetizacijom tetraedarskih i oktaedarskih podrešetki koje su međusobno postavljene antiparalelno, kod ultrafinih NiFe_2O_4 je u površinskim slojevima utvrđena nekolinearna magnetna struktura [138]. Jedno od mogućih objašnjenja ove neuređenosti površinskih spinova je da ona najverovatnije potiče od prekinutih veza, kao i od visoke anizotropije ili gubitka uređenosti na većem delu površinskog sloja [16]. Kako specifična površina raste sa smanjenjem veličine čestica, tako udeo i uticaj površine ili atoma na granici faza, kao i atoma u nekim nepravilnim položajima, raste [126].

Sa ove tačke gledišta, uzorak NF1 (**Slika 3.3.5a**) daje najjasniji spektar, što se može pripisati nešto većoj veličini zrna kristala, a samim tim i manjem uticaju nanokristalne komponente i atoma u površinskom sloju.

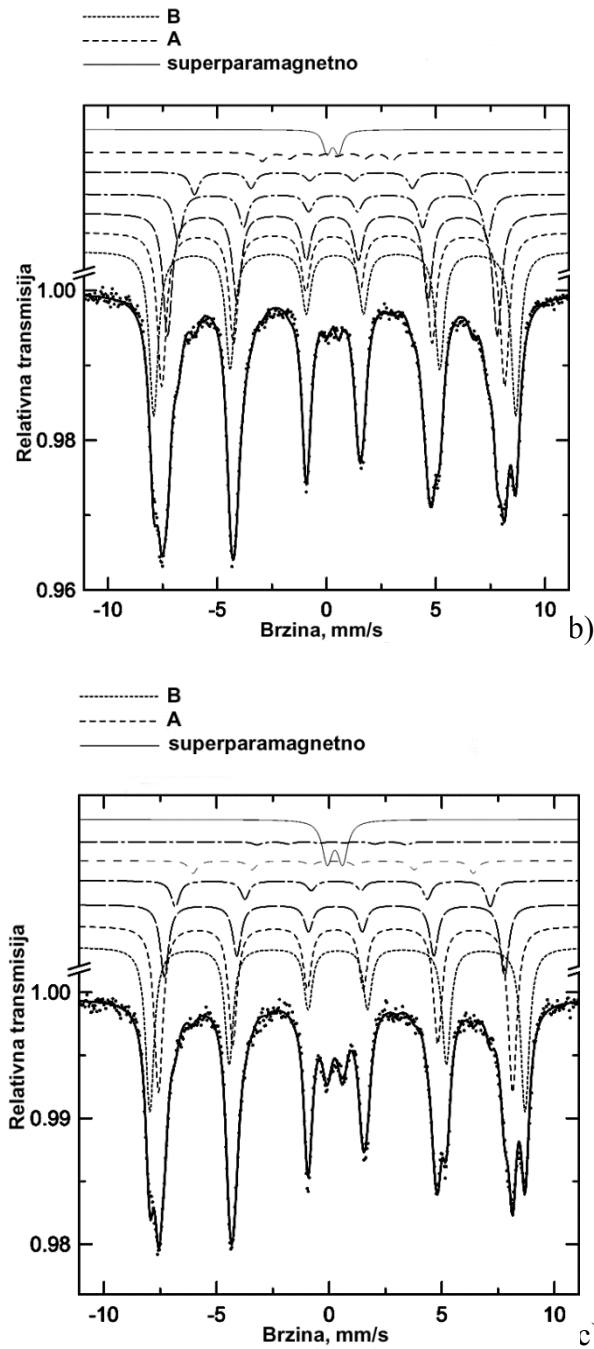


a)

Slika 3.3.5. Mössbauer spektri sintetisanih nanočestičnih prahova niki-ferita: a) NF1

Uočeno smanjenje intenziteta šesteta kod uzorka NF2 (**Slika 3.3.5b**) i relativno mala superparamagnetna komponenta mogu se pripisati većem uticaju granice faza usled izraženije nanokristalne strukture materijala, koja je uočena i tokom XRD analize. Takođe, kao što je i očekivano, spektar uzorka NF3 (**Slika 3.3.5c**) je u saglasnosti sa

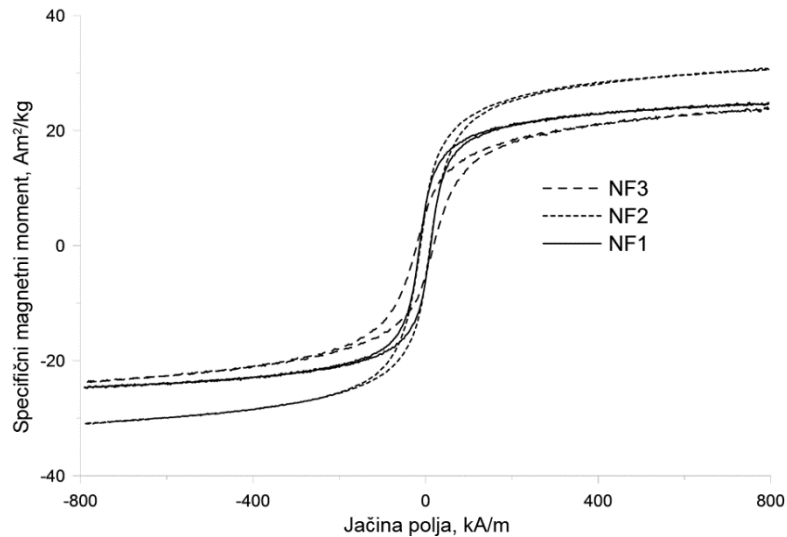
rezultatima XRD analize i izračunatom srednjom veličinom kristalita i pokazuje najveći uticaj nanostrukturne komponente, odnosno atoma u površinskom sloju.



Slika 3.3.5. Mössbauer spektri sintetisanih nanočestičnih prahova nikel-ferita: b) NF2 i
c) NF3

Uzorci dobijeni metodom precipitacije analizirani su pomoću vibracionog magnetometra (VSM) pri jačini magnetnog polja od 1000 kAm^{-1} i na sobnoj

temperaturi. Magnetne osobine ispitivanih uzoraka prikazane su pomoću odgovarajućih krivih na **Slici 3.3.6**.



Slika 3.3.6. Histerezisne krive ispitivanih uzoraka nikel-ferita (NF1, NF2 i NF3)

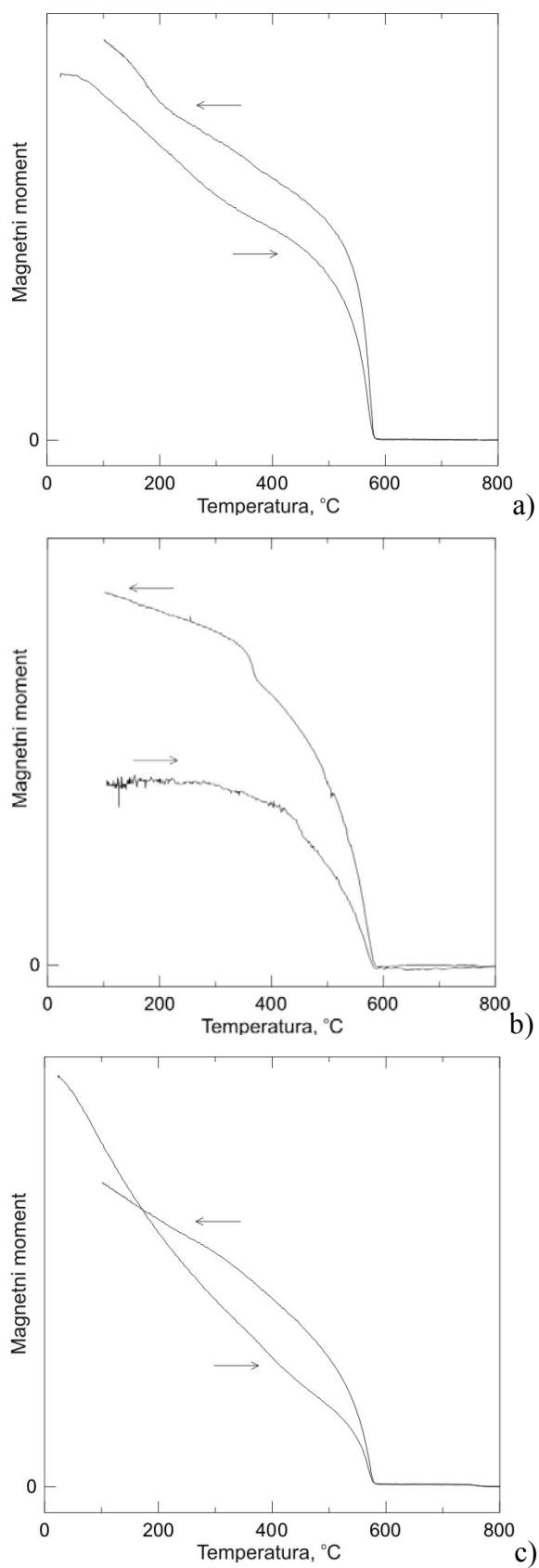
Uopšteno, postoji značajna povezanost između magnetnih osobina (ponašanja) nano kristalnog nikel-ferita i njegove mikrostrukture i morfologije (veličine čestica i kristalizacije). Promene u magnetnim osobinama ovih mahom jednofaznih materijala se često mogu pripisati promenama u interakciji između tetraedarskih i oktaedarskih podrešetki [139], magneto-kristalnoj i anizotropiji oblika kristala, veličini i strukturi domena, kao i prisustvu defekata – naprezanja [140]. Međutim, i pored toga prikazane histerezis krive pokazuju samo male razlike u magnetnim osobinama ispitivanih uzoraka. Ovo nije potpuno neočekivano, posebno ako se uzmu u obzir fine razlike u strukturi i faznom sastavu uzoraka. Uzorak NF2 dobijen u reakciji sa Na_2CO_3 u kojoj je Na_2CO_3 dodat u količini potrebnoj da se dostigne stepen supstitucije jednak jedinici ($\text{DS}=1$), pokazuje donekle veću masenu magnetizaciju u poređenju sa ostala dva. Međutim, ta razlika je toliko mala da ne zaslužuje veću pažnju i ne ostavlja prostor za neku opširniju i ozbiljniju diskusiju. Ono što se može zaključiti je da su magnetne osobine sva tri uzorka uporedive i u očekivanom opsegu za ovaj tip materijala (**Tabela 3.3.2**).

Tabela 3.3.2. Izmerena osnovna magnetna svojstva uzoraka NF1, NF2 i NF3

Uzorak	Ms, emu/g	Mr, emu/g	Hc, Oe
NF1	24,9	7,0	173
NF2	30,8	6,6	153
NF3	24	5,6	265

Sa druge strane uočene razlike u morfologiji i veličini čestica dobijenih prahova NiFe_2O_4 mogu biti jako značajne za druge funkcionalne osobine kao što je npr. reakcija na prisustvo gasova-detekcija gasova. Objavljeni rezultati prethodnih istraživanja pokazuju da su adsorpcija gasova na površini materijala [37], vreme odziva [141], osetljivost i odziv na prisustvo određenih gasova [105] direktno povezani sa oblikom i veličinom čestica, i odnosom njihove površine i zapremine. Uopšteno, mala veličina čestica i velika specifična površina pospešuju osobine materijala koje zavise od površine, kao što su reakcija na prisustvo gasova-detekcija gasova i katalitičke osobine [142]. S te tačke gledišta, uzorak NF2 verovatno daje najveći odnos površine i zapremine, jer se sastoji od najfinijih, skoro monokristalnih čestica. Nasuprot tome, uprkos maloj veličini čestica (21 nm), FE-SEM mikrografije sugerišu da se uzorak NF3 sastoji od dosta većih polikristalnih čestica. Takva struktura uzorka NF3 se može objasniti aglomeracijom inicijalno veoma finih čestica i njihovom sinterovanju pri žarenju tokom pripreme uzorka. U tom smislu može se očekivati da će razlike u performansama ispitivanih uzoraka postati očiglednije.

Izvedena termomagnetna merenja pokazala su da je samo kod uzorka NF2 zabeleženo značajnije povećanje magnetnog momenta (**Slika 3.3.7b**) u odnosu na vrednost pre merenja. Ovo povećanje magnetnog momenta se može pripisati hlađenju u polju, a moguće je i da je došlo do uklanjanja zaostalih defekata i naprezanja u strukturi materijala tokom grejanja/hlađenja, čime je dobijena uređenija struktura sa većim kristalinitima.



Slika 3.3.7. Krive dobijene termomagnetnim merenjima za uzorke NF1, NF2 i NF3

3.4 Sinteza nanokristalnog praha niki-ferita reakcijom u etanolu u subkritičnim i natkritičnim uslovima

U cilju ispitivanja predložene metode sinteze i ispitivanja uticaja reakcionih uslova na morfološke i magnetne osobine dobijenih prahova, sintetisano je više prahova pod različitim uslovima. Pregled sintetisanih uzoraka i uslova pod kojima su sintetisani je dat u **Tabeli 3.4.1**.

Tabela 3.4.1. Lista uzorka i uslovi sinteze

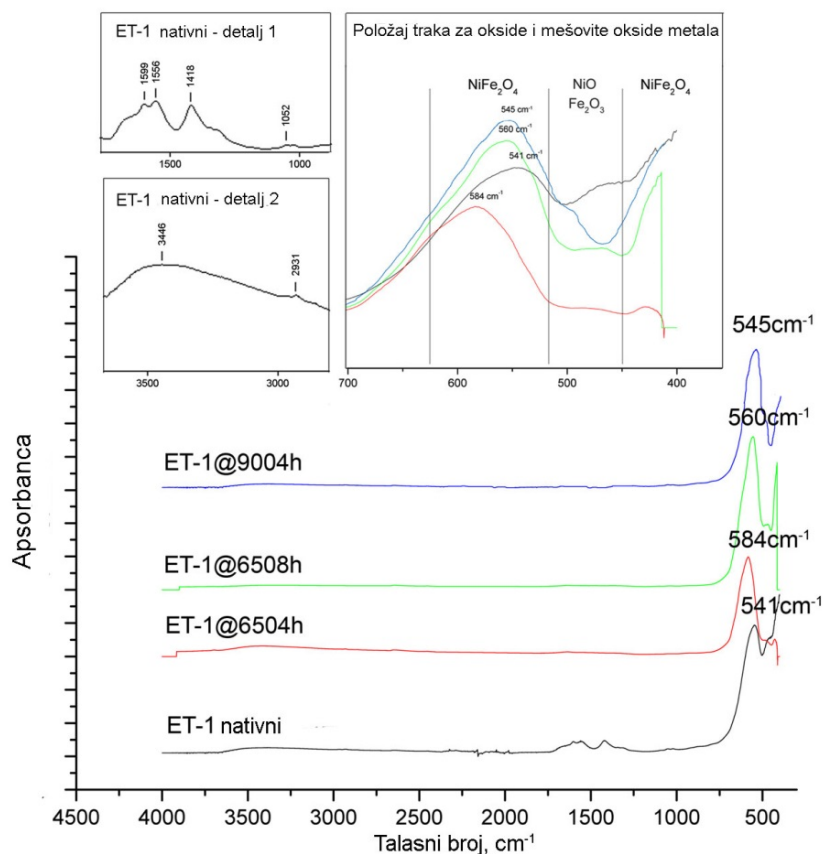
Oznaka uzorka	Reakcioni uslovi	Vreme žarenja, h	Temperatura žarenja, °C
ET-1 - nativni	2h na 200 °C i 33,7 bar $\rho=130-550^a$ kg/m ³	0	0
ET-1@6504h		4	650
ET-1@6508h		8	650
ET-1@9004h		4	900
ET-2- nativni	2h na 260 °C i 72,7 bar $\rho=171$ kg/m ³	0	0
ET-2@6504h		4	650
ET-2@6508h		8	650
ET-2@9004h		4	900
ET-3@9004h – kontrolni uzorak	Koprecipitacija sa NaOH	4	900

^advofazna oblast [143]

3.4.1 Analiza sastava dobijenih prahova

FTIR analiza dobijenih prahova niki-ferita se zasniva na identifikaciji dve najznačajnije IC trake (apsorpcionih maksimuma) koje odgovaraju vibracijama jona metala na tetraedaskim i oktaedarskim pozicijama u kristalnoj rešetci NiFe₂O₄. Dobijeni spektri analiziranih prahova su prikazani na **Slikama 3.4.1** i **3.4.2**. U spektru nativnog ET-1 uzorka, u opsegu gde se javljaju spektralne trake karakteristične za okside metala i inverzni spinel, vidljiva su dva apsorpciona maksimuma srednjeg intenziteta na 541 i 469 cm⁻¹, kao i deo trećeg oko 400 cm⁻¹ (**Slika 3.4.1**). Traka na 469 cm⁻¹ se može

pripisati NiO, dok ostala dva maksimuma na 541 i oko 400 cm^{-1} odgovaraju vibracijama jona metala na tetraedarskim i oktaedarskim položajima u strukturi NiFe_2O_4 [129,130].



Slika 3.4.1. FTIR spektri uzoraka ET-1 pripremljenih u oblasti bliskoj natkritičnoj (nativni, žarenih na 650 °C tokom 4h i 8h i na 900 °C tokom 4h)

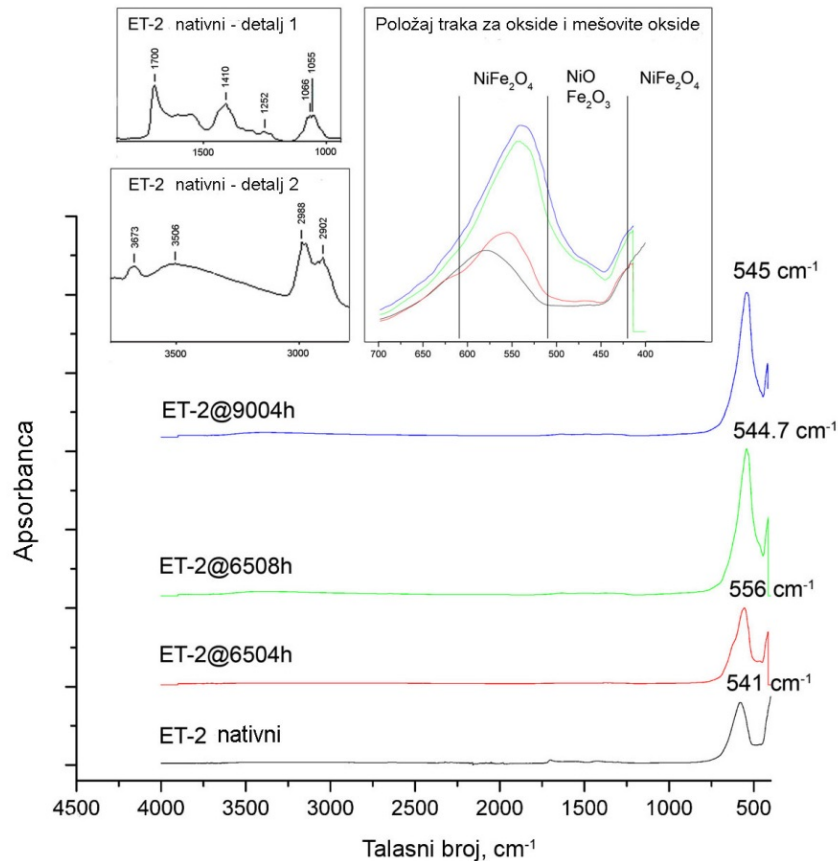
Apsorpcioni maksimumi na položajima 1052, 2931 i 3446 cm^{-1} , pokazuju da je površina praha modifikovana tokom sinteze i potvrđuju zaključke prethodnih istraživanja po kojima alkoholi u blizini kritične tačke i u natkritičnoj oblasti dovode do alkoksilacije i hidroksilacije [98, 101, 144, 145]. Maksimum na 1052 cm^{-1} odgovara valentnoj vibraciji -C-O veze u alkosidnoj grupi, maksimum na 2931 cm^{-1} se može pripisati valentnoj vibraciji -CH₃ grupe, dok maksimum na 3446 cm^{-1} odgovara valentnoj vibraciji -OH grupe. Takođe, u opsegu od 1400 – 1600 cm^{-1} je vidljivo još nekoliko maksimuma koji su pripisani različitim međuproizvodima i sporednim proizvodima u reakciji, uglavnom hidratisanim oksidima i hidroksidima nikla i gvožđa,

ali i vibracijama nitro grupe. Prisustvo ovih traka u spektru jasno pokazuje da su u prahu još prisutni reaktanti i međuproizvodi i da reakcija nije završena u potpunosti. U spektru uzorka ET-1 žarenog na 650 °C tokom 4h (ET-1@6504h) vidljiva su dva izražena maksimuma na 584 i 429 cm^{-1} , koji se mogu pripisati valentnoj vibraciji jona metala na tetraedarskim i oktaedarskim položajima, redom [129, 130] (Slika 3.4.1). Dva zabeležena maksimuma su karakteristični za vezu između metala i kiseonika M-O na tetraedarskom i oktaedarskom položaju i jasno pokazuju da je u uzorku prisutan NiFe_2O_4 [131]. U spektru uzorka žarenog na 650 °C tokom 8h (ET-1@6508h) ova dva izražena maksimuma su blago pomerena prema nižim talasnim brojevima, tako da je u potpunosti vidljiv samo maksimum za tetraedarski položaj na 560 cm^{-1} .

Slično tome, i na spektru uzorka žarenog na 900 °C tokom 4h (ET-1@9004h) se ova traka može videti na 545 cm^{-1} . Spektralna traka slabog inteziteta na 1654 i široke trake na 3406 i 3727 cm^{-1} se mogu pripisati vodi koja je adsorbovana na površini uzoraka [132] (**Slika 3.4.1a**). Maksimumi pripisani različitim alkoksidnim grupama zabeleženi kod nežarenog uzorka nisu prisutni u spektrima žarenih uzoraka, što navodi na zaključak da su ove grupe uklonjene sa površine prahova tokom žarenja.

Za spektar nativnog uzorka sintetisanog u natkritičnoj oblasti ET-2 zabeležena su slična zapažanja kao i za spektar nativnog uzorka ET-1 (**Slika 3.4.2**). Karakteristična spektralna traka vibracije M-O veze u oksidu metala na tetraedarskom položaju zabeležena je na 541 cm^{-1} , a za oktaedarski položaj ispod 400 cm^{-1} . Međutim, primetna je razlika u intenzitetu. Maksimum za tetraedarski položaj je znatno intenzivniji nego za uzorak ET-1. Povećani intenzitet ovog maksimuma ukazuje da je transformacija pekursora u NiFe_2O_4 u natkritičnim uslovima bila potpunija. Nažalost, kao i u prethodnom slučaju reakcija se nije odigrala u potpunosti. U oblasti između 800 - 1700 cm^{-1} prisutno je više maksimuma koji su pripisani različitim hidratizanim oksidima i hidroksidima nikla i gvožđa, međuproizvodima željene reakcije i vibracijama nitro grupe (893, 1252 and 1410 cm^{-1}). Takođe, kao i u prethodnom slučaju u ovoj oblasti prisutni su i maksimumi koji potiču od alkoksidnih grupa (1055, 1066 and 1700 cm^{-1}), koji i u ovom slučaju potvrđuju da je došlo do modifikacije površine nastalog praha. Tome u prilog govori i prisustvo maksimuma u oblasti od 2900 – 3000 cm^{-1} koji pripadaju valentnoj vibraciji metilenske ($-\text{CH}_2-$) i metil ($-\text{CH}_3$) grupe [81], kao i trake u oblasti od 3000 – 3700 cm^{-1} koje potiču od $-\text{OH}$ grupe. Spektri uzoraka ET-2@6504h,

ET-2@6508h i ET-2@9004h sadrže slične izražene maksimume u oblasti od 400 – 600 cm^{-1} , ali blago pomerene prema nižim vrednostima talasnog broja (Slika 3.4.2). Na ovim spektrima samo IC traka valentne vibracije jona metala na tetraedarskom položaju je u potpunosti vidljiva i nalazi se na 556 cm^{-1} , 544.69 cm^{-1} and 545 cm^{-1} , redom.



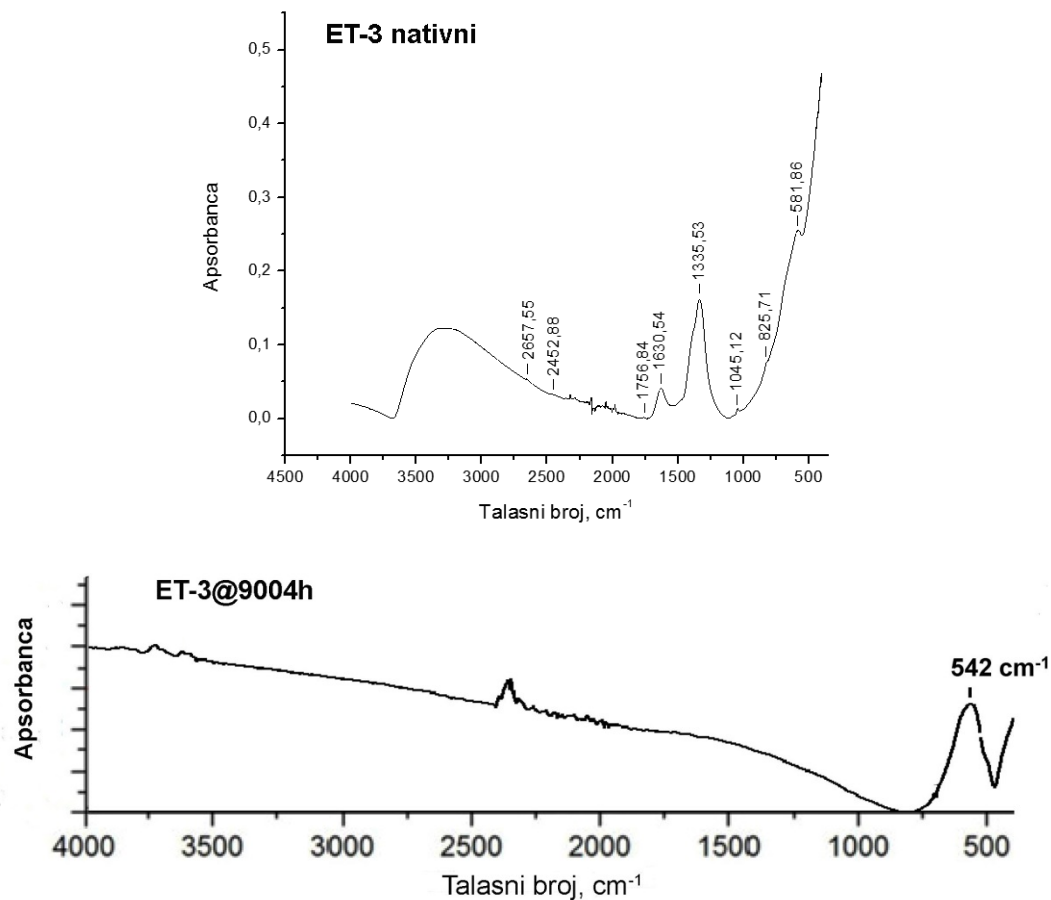
Slika 3.4.2. FTIR spektri uzoraka ET-2 pripremljenih u natkritičnoj oblasti (nežareni nativni, žarenih na 650 °C tokom 4h i 8h i na 900 °C tokom 4h)

Iz dobijenih spektara je evidentno da je nakon procesa žarenja u svakom od ovih uzoraka formirana određena količina NiFe_2O_4 , bez obzira na primenjene uslove pri sintezi nativnih prahova. Takođe, u oba slučaja, i natkritičnim uslovima i uslovima bliskim natkritičnim, u spektrima se može uočiti pomeranje karakterističnih IC maksimuma ka višim talasnim brojevima. Uopšteno, ovakvo pomeranje se može objasniti uticajem razlike u veličini atomskog radijusa gvožđa i nikla [146, 147].

Promena položaja karakterističnih maksimuma je primećena i u ranijim istraživanjima i smatra se da je njihov položaj određen uslovima koji su primenjeni tokom sinteze [147].

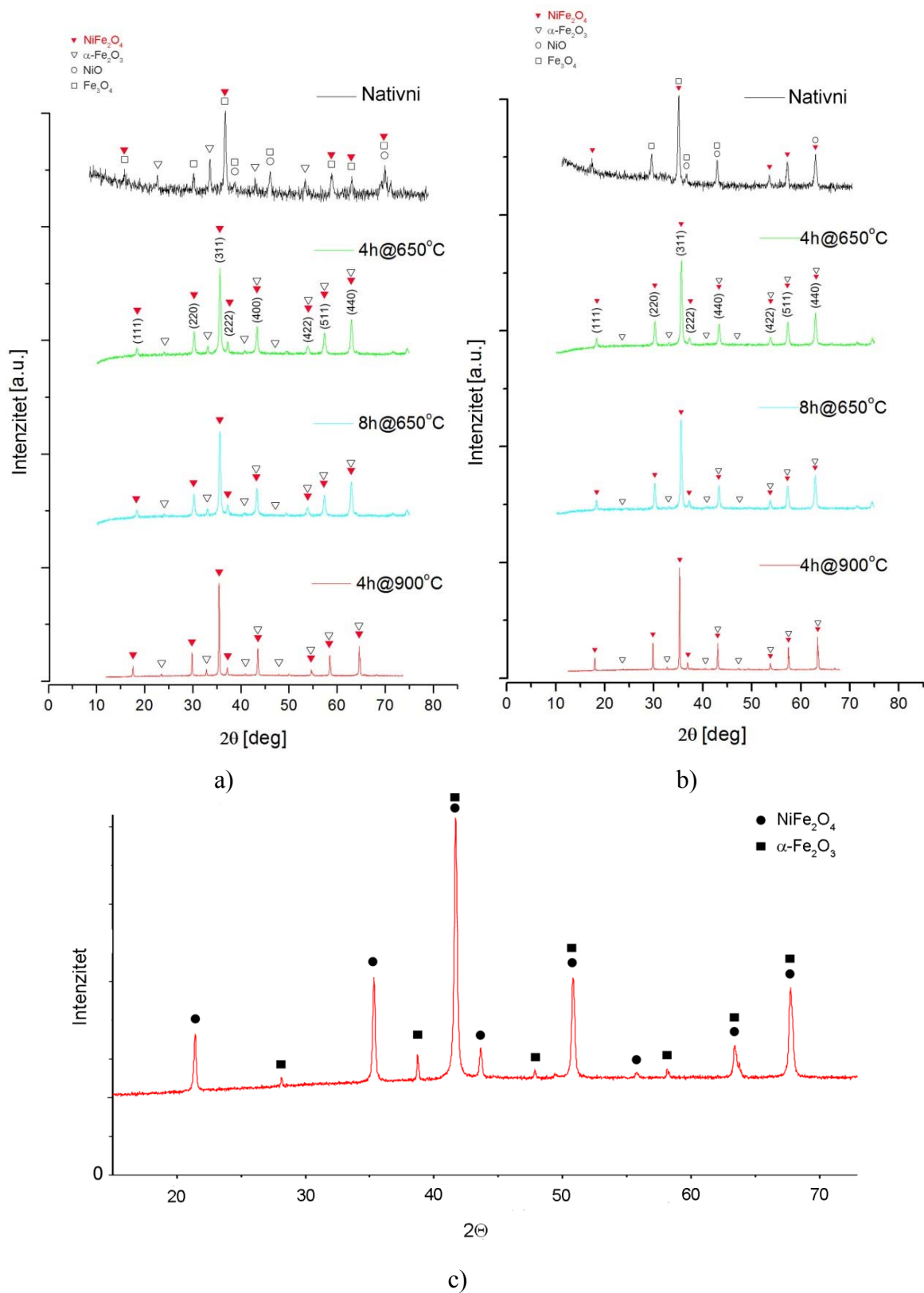
Spektar kontrolnog uzorka ET-3 žarenog na 900 °C tokom 4h je uporediv sa spektrima uzoraka iz grupacija ET-1 i ET-2 (Slika 10.5.3) i ukazuje da je došlo do formiranja NiFe_2O_4 .

Karakteristični maksimum vibracije oksida metala na tetraedarskom položaju se može uočiti na 542 cm^{-1} .



Slika 3.4.3. FTIR spektri nežarenog (ET-3 nativni) i žarenog kontrolnog uzorka na 900 °C tokom 4h (ET-3@9004h)

Nastanak niki-ferita u subkritičnim i natkritičnim uslovima etanola je analiziran i potvrđen i XRD metodom. Dobijeni difraktogrami za analizirane uzorke su prikazani na Slici 3.4.4. Difraktogrami žarenih uzoraka dobijenih u oba slučaja odgovaraju kristalnim NiFe_2O_4 (ICDD PDF 00-054-0964) i $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ICDD PDF 01-077-9925) fazama.



Slika 3.4.4. XRD difraktogrami za sintetisane prahove: a) ET-1, b) ET-2 i c) ET-3

Mala razlika između primenjenih reakcionih uslova se može videti u sastavu dobijenih uzoraka (**Tabela 3.4.2**). Udeo dve faze u prahu dobijenom subkritičnim uslovima iznosi oko 94% za NiFe_2O_4 i 6% za $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, dok je u prahovima dobijenim u natkritičnim uslovima ovaj odnos nešto drugačiji. Tipično udeo NiFe_2O_4 je nešto veći i iznosi oko 97-98%, što je u saglasnosti i sa intezitetom maksimuma na FTIR spektrima. Takođe, udeo Fe_2O_3 u uzorcima iz natkritične reakcije je niži nego u uzorcima dobijenim u subkritičnim uslovima ET-1 i konvencionalnom metodom ET-3 (**Tabela 3.4.2**) što ukazuje da je ostvaren veći stepen konverzije u nikel-ferit.

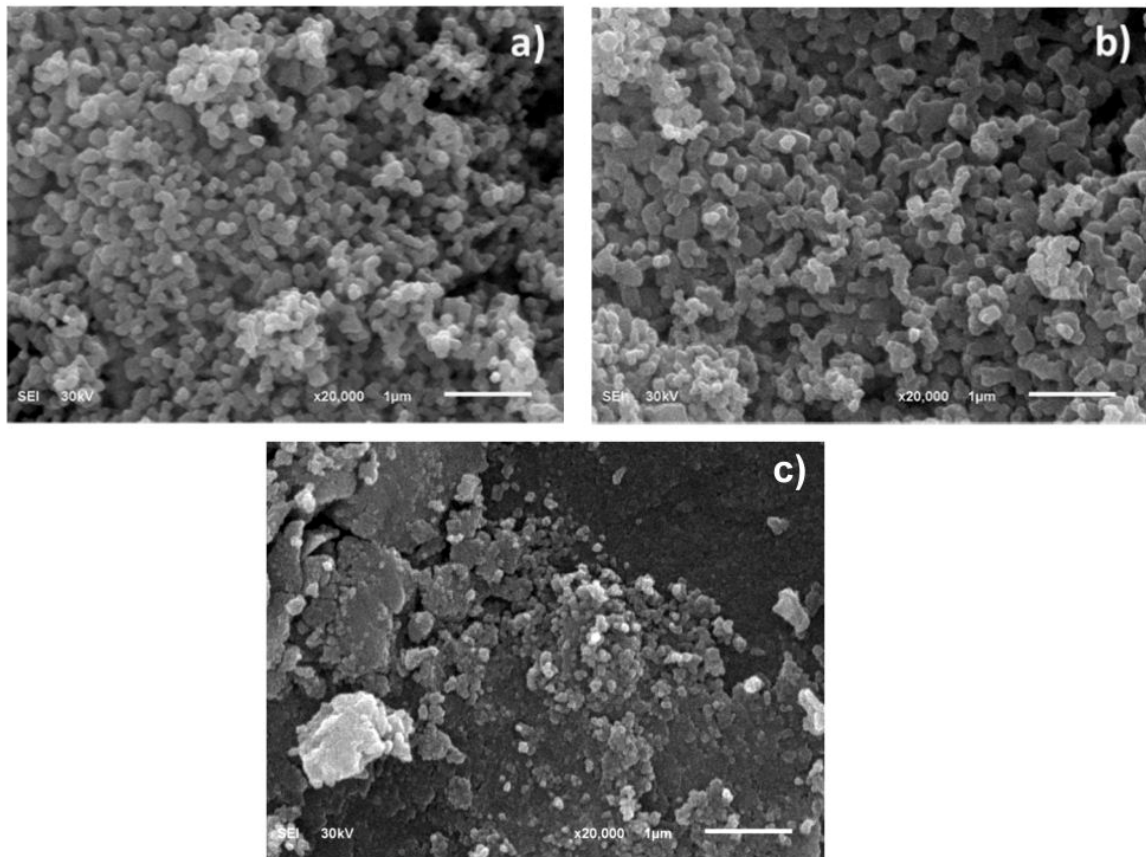
Tabela 3.4.2. Sastav i veličina kristalita sintetičnih prahova

Uzorak	Faza	Sadržaj, mas. %	Veličina kristalita, nm
ET-1@6504h	NiFe_2O_4 Fe_2O_3	94,20 5,80	37,7 46,5
ET-1@6508h	NiFe_2O_4 Fe_2O_3	94,04 5,96	42,4 74,3
ET-1@9004h	NiFe_2O_4 Fe_2O_3	92,10 7,90	80,6 107,6
ET-2@6504h	NiFe_2O_4 Fe_2O_3	97,82 2,18	47,7 109,9
ET-2@6508h	NiFe_2O_4 Fe_2O_3	97,22 2,78	53,0 289,8
ET-2@9004h	NiFe_2O_4 Fe_2O_3	96,70 3,30	107,6 -
ET-3@9004h	NiFe_2O_4 Fe_2O_3	95,10 4,90	69,3 187,8

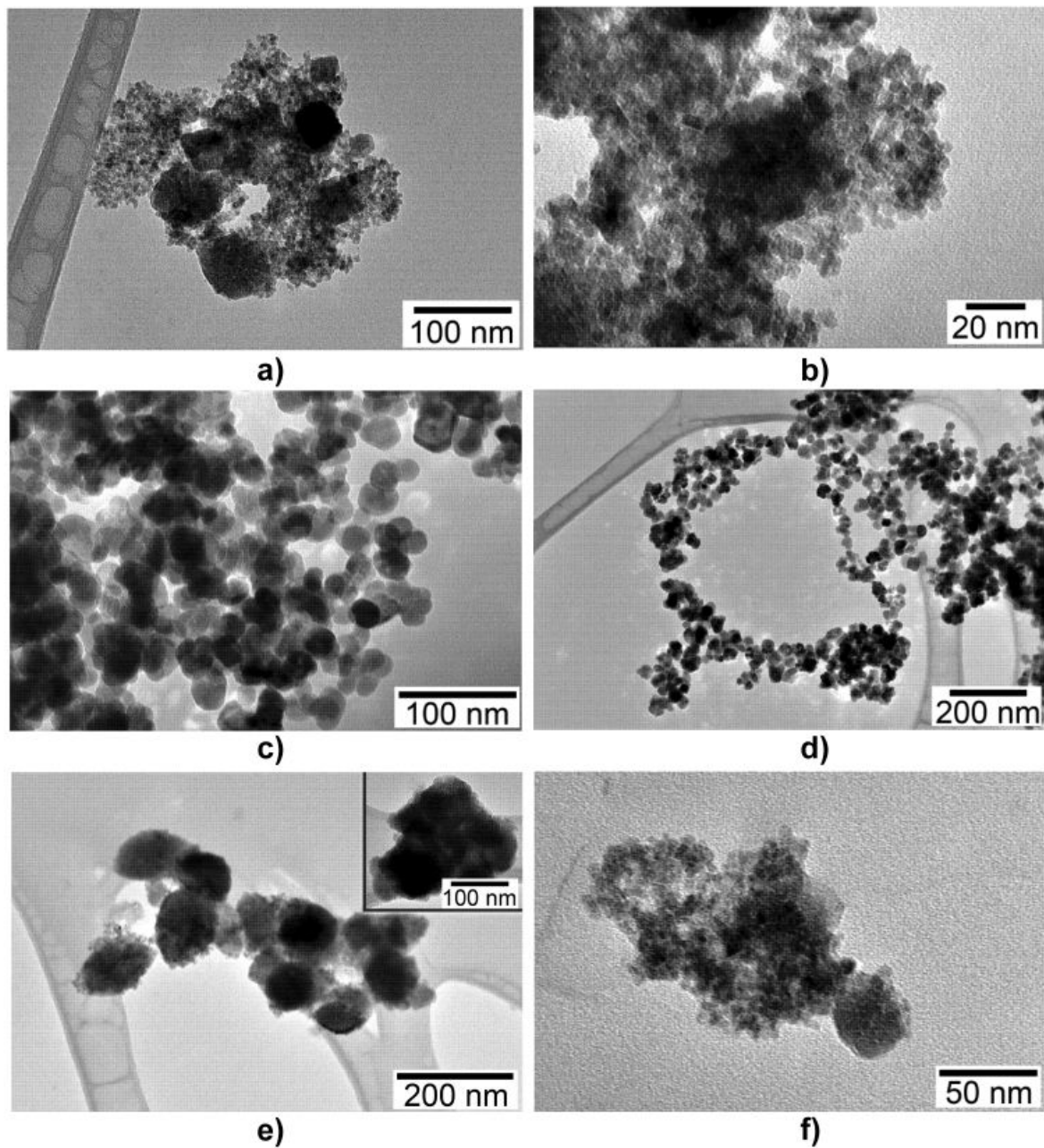
3.4.2 Morfologija i mikrostruktura dobijenih prahova

Morfologija dobijenih NiFe_2O_4 prahova ilustrovana je SEM mikrografijama na **Slici 3.4.5**, na kojoj su prikazani uzorci prahova žareni na 900°C . Oba uzorka, ET-1@9004h i ET-2@9004h, imaju sličnu morfologiju koju čine oble i relativno velike čestice (cca. 100 nm). Na prikazanim snimcima uzorak praha ET-1@9004h izgleda da ima nešto finiju strukturu od ET-2@9004h i da je sačinjen od nešto manjih čestica. Ovu tvrdnju podržavaju i rezultati XRD analize (**Tabela 3.4.2**).

Dalja ispitivanja transmisijom elektronskom mikroskopijom su utvrdila da morfološke i strukturne razlike između dva ispitivana praha potiču od različitih uslova pri sintezi i primetne su još kod nežarenih, nativnih prahova **Slika 3.4.6**. Sinteza prahova u subkritičnim i natkritičnim uslovima etanola rezultuje formiranjem primarnih čestica oksida (hidroksida) metala nano veličine koje su labavo aglomerisane u porozne strukture. Nešto finija struktura uzorka ET-1 koji je dobijen pod subkritičnim uslovima se može objasniti većom gustinom etanola tokom sinteze [143]. Uslovno rečeno gušći medijum je bolji „kalup“ za formiranje primarnih nano struktura i promoviše formiranje manjih primarnih čestica (**Slika 3.4.6, a-d**). Prah dobijen konvencionalnom metodom ko-precipitacije ET-3 karakterišu znatno veće primarne čestice sa mikro-poroznom strukturom (**Slika 3.4.6, e-f**).



Slika 3.4.5. SEM mikrografije dobijenih NiFe_2O_4 prahova žarenih na $900\text{ }^\circ\text{C}$ tokom 4h:
a) ET-1@9004h, b) ET-2@9004h, c) ET-3@9004h



Slika 3.4.6. TEM mikrografije nativnih prahova: a-b) ET-1, c-d) ET-2 i e-f) ET-3

3.4.3 Uticaj uslova žarenja na morfologiju i nanostrukturu dobijenih prahova

Tokom žarenja u oba slučaja dolazi do intenzivne aglomeracije što se može videti poređenjem prikazanih TEM i SEM snimaka. Takođe, primetna je i porozna struktura nastalih aglomerata. Prahovi dobijeni pod subkritičnim i natkritičnim uslovima

etanola, žareni na visokoj temperaturi, imaju finiju strukturu od ET-3@9004h što je moguće posledica toga da njihove manje primarne čestice (videti **Sliku 3.4.6**) gušće aglomerišu.

Veličina kristalita sintetisanih NiFe₂O₄ prahova je određena tokom XRD analize (**Tabela 3.4.2**), a dobijeni rezultati ukazuju da je veličina kristalita proporcionalna temperaturi i vremenu žarenja. Za uzorke dobijene u subkritičnim uslovima ona se kreće u opsegu 37 – 80 nm, za natkritične 47 – 107 nm, a za kontrolni uzorak dobijen ko-precipitacijom 70 – 187 nm. Rezultati analize poroznosti BET metodom upotpunjuju prethodno iznesene tvrdnje da uzorci dobijeni u subkritičnom i natkritičnom stanju (**Slika 3.4.5**) imaju uniformniju veličinu, strukturu i morfologiju (**Tabela 3.4.3**).

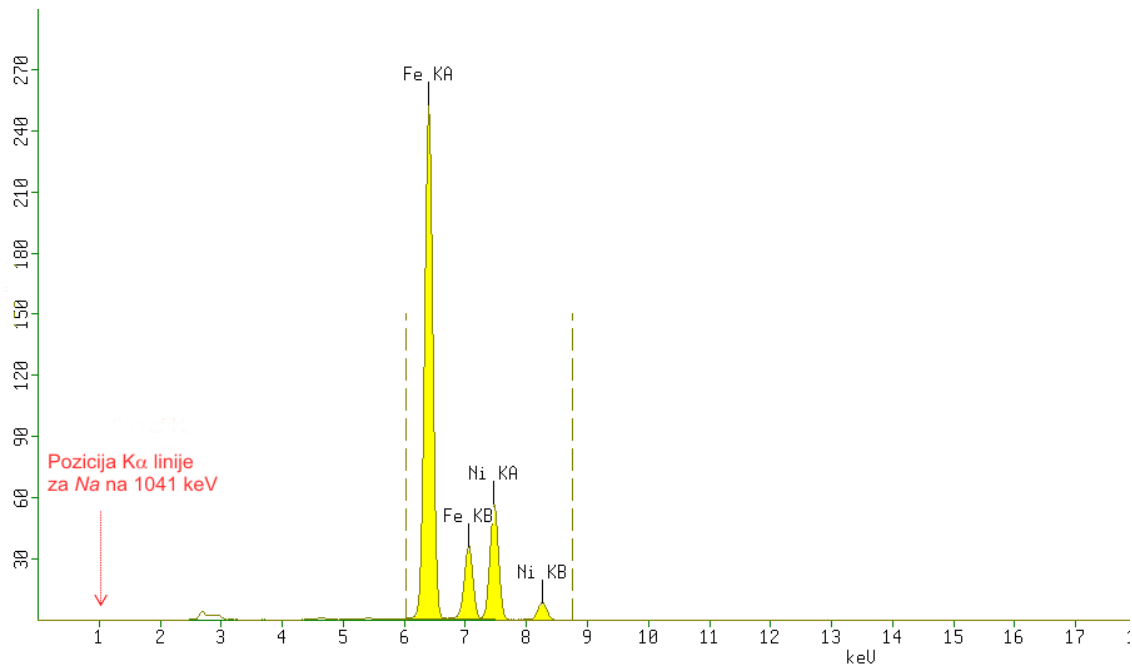
Tabela 3.4.3. Poroznost struktura određena BET metodom

Uzorak	S _{BET} , m ² /g	V _{ukupno} , cm ³ /g	V _{mezo-pora} , cm ³ /g	V _{mikro-pora} , Alpha s-plot cm ³ /g	D _{sr. mezo-pora} , nm	D _{max} , nm
ET-1 - nativni	62,8	0,300	0,2913	0,0157	16,9	11,2
ET-1@6504h	21,6	0,061	0,0586	0,0070	14,4	27,3
ET-1@6508h	24,2	0,076	0,0721	0,0061	12,6	31,5
ET-1@9004h	6,0	0,013	0,0120	0,0020	13,1	-
ET-2- nativni	39,1	0,187	0,1803	0,0107	18,9	19,4
ET-2@6504h	25,5	0,087	0,0818	0,0075	16,1	35,1
ET-2@6508h	24,9	0,078	0,0736	0,0069	14,0	34,7
ET-2@9004h	7,6	0,017	0,0154	0,0023	12,1	-
ET-3- nativni	120,6	0,072	0,0411	0,0429	2,66	-
ET-3@9004h	224,1	0,115	0,0723	0,0822	2,31	-

Prikazani rezultati pokazuju da u strukturi nativnih prahova dobijenih u subkritičnom i natkritičnom stanju etanola preovlađuju mezopore, koje čine 90% ukupne poroznosti (zapremine pora). Ovakva struktura se značajno razlikuje od

strukture nativnog ET-3 uzorka kod koga mezopore čine oko 60% ukupne zapremine pora i značajan deo poroznosti čine mikropore (**Tabela 3.4.3**). Takođe, ukupna poroznost nativnih uzoraka ET-1 i ET-2 je 2 do 4 puta veća od ukupne poroznosti nativnog uzorka ET-3. Ove razlike u zapremini pora i raspodeli veličine pora se ogledaju i u specifičnoj BET površini nativnih uzoraka. ET-3 uzorak ima značajno veću specifičnu površinu od uzoraka ET-1 i ET-2 jer značajan deo poroznosti čine mikropore. Potvrda ovih strukturnih razlika se može videti i na TEM snimcima nativnih uzoraka (**Slika 3.4.6**), gde su jasno vidljive mezopore u uzorcima ET-1 i ET-2, kao i indikacija izrazito mikroporozne strukture velikih primarnih čestica uzorka ET-3. Tokom procesa žarenja uzoraka ET-1 i ET-2, koje u nativnom stanju karakterišu aglomerati malih primarnih čestica sa mezoporama srednje veličine, dolazi do skoro potpunog gubitka mezoporoznosti (**Tabela 3.4.3** i **Slika 3.4.5**) i formiranja kompaktnih struktura koje su posledica viskoznog toka i sinterovanja. Tokom žarenja uzorka ET-3 izgleda dolazi do pucanja velikih mikroporoznih primarnih čestica (**Slika 3.4.6** i **Tabela 3.4.3**), tako da ovaj uzorak ima veću površinu i mikroporoznost. Uzrok pucanja primarnih čestica može biti stres koji je izazvan isparavanjem rastvarača tokom zagrevanja, ali i sagorevanje NaNO_3 ukoliko je prisutan u prahu. Pošto je za taloženje hidroksida korišćen NaOH i nitratne soli metala, moguće je da se tokom taloženja u rastvoru nagradila određena količina NaNO_3 , koja je preostala u uzorku nakon sušenja. Natrijum-nitrat je jako zapaljiv i eksplozivan, tako da bi njegovog prisustvo u uzorku tokom žarenja sigurno dovelo do primećenog pucanja. Verovatnoća za tako nešto je mala jer je NaNO_3 dobro rastvorljiv u etanolu, ali da bi se bolje rasvetlila ova pojava urađena je dodatna analiza nativnog praha ET-3. Prah je analiziran XRF metodom kojom je utvrđeno da NaNO_3 nije prisutan u uzorku. Dobijeni rezultat (**Slika 3.4.7**) navodi na zaključak da do pucanja dolazi verovatno usled stresa koji je izazvan isparavanjem rastvarača tokom zagrevanja.

Proces žarenja ima veliki uticaj na poroznost nastale strukture, kao što je prikazano u **Tabeli 3.4.3**. Sa povećanjem temperature i vremena žarenja značajano se smanjuju specifične površina, ukupna zapremina pora i zapremina mezopora kod obe vrste prahova dobijenih sintezom u etanolu pod visokim pritiskom. Prah dobijen ko-precipitacijom na atmosferskim uslovima se ponaša potpuno suprotno tokom žarenja, vrednosti njegove specifične površine, ukupne površine pora i mezopora rastu.



Slika 3.4.7. XRF dijamogram nativnog uzorka ET-3

3.4.4. Analiza magnetnih svojstava dobijenih prahova

Magnetna merenja i analiza magnetnih svojstava su urađene samo za žarene uzorke. Ovakva analiza nije rađena za nativne uzorke je u njima nije došlo do značajnijeg formiranja nikel-ferita koji je jedina magnetna faza od interesa. Određivanje magnetnog histerezisa je obavljeno na sobnoj temperaturi na vibracionom magnetometru (VSM) sa jačinom magnetnog polja od 10 kOe. Dobijene histerezis krive su prikazane na **Slici 3.4.8**. Uopšteno, svi uzorci pokazuju tipično ponašanje za meko magnetne materijale, u skladu sa očekivanim za ovaj tip materijala. Osnovna magnetna svojstva kao što su magnetizacija zasićenja, koercitivnost i remanenca su određena sa ovih krivih (**Tabela 3.4.4**).

Vrednosti saturacione magnetizacije analiziranih prahova ET-1 i ET-2 je uporediva sa konvencionalno dobijenim uzorkom, dok se vrednosti za koercitivnost i remanencu znatno više. Kao što se može videti sa **Slike 3.4.8** i iz **Tabele 3.4.4**, zabeležene vrednosti saturacione magnetizacije ($M_s = M(10,000 \text{ Oe})$) za oba seta uzoraka, ET-1 i ET-2, opadaju u sledećem nizu: $M_s@9004h > M_s@6508h > M_s@6504h$.

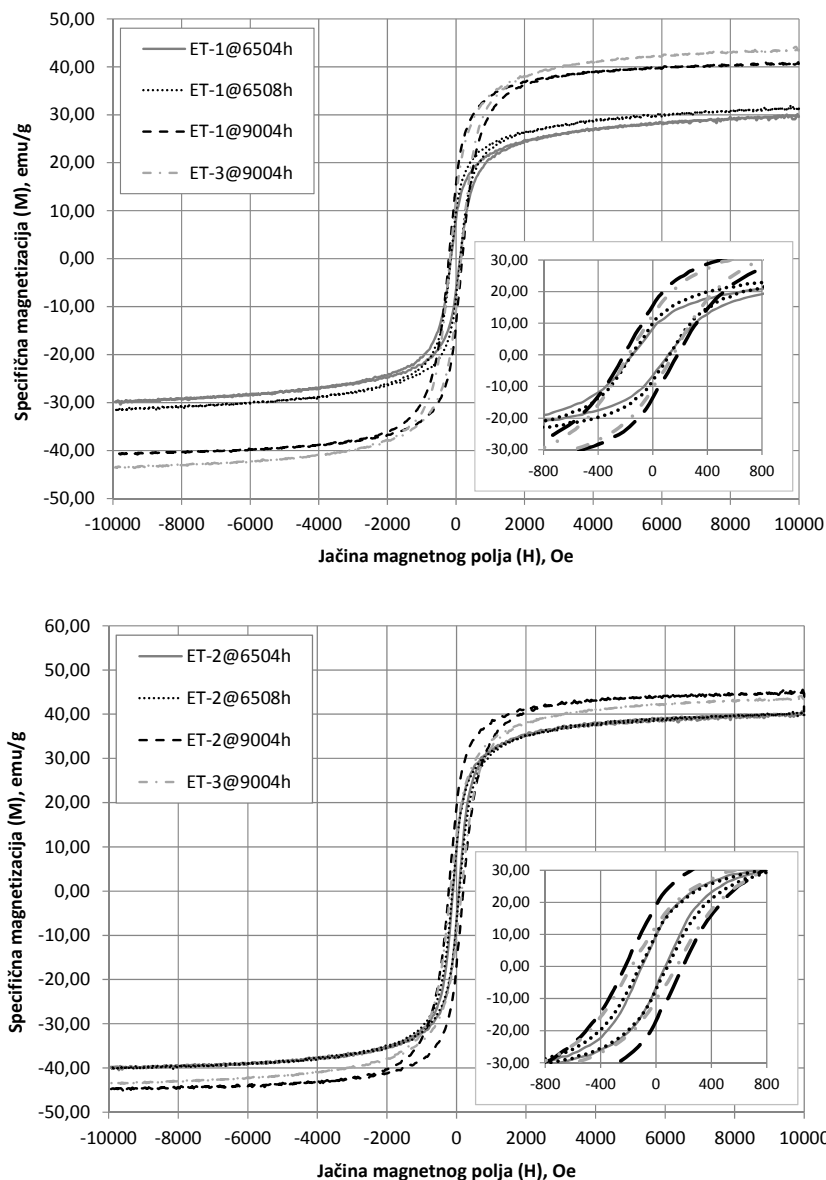
Tabela 3.4.4. Magnetna svojstva žarenih NiFe₂O₄ prahova

Uzorak	Ms, emu/g	Koercitivnost, Oe	Remanenca, emu/g
ET-1@6504h	30	150	8,3
ET-1@6508h	32	154	10,0
ET-1@9004h	41	214	20,1
ET-2@6504h	40	102	9,6
ET-2@6508h	40	119	9,8
ET-2@9004h	46	222	19,0
ET-3@9004h	44	177	12,5

Ovakav trend je u najvećoj meri uslovljen veličinom čestica koje su dobijene pri različitim uslovima sinteze (**Tabela 3.4.2**). Prema rezultatima prethodnih istraživanja [17] magnetizacija nano-kristalnog NiFe₂O₄ je prevashodno zavisna od veličine čestica. Sa smanjenjem veličine čestice, odnos površine i zapremine čestice raste usled čega svojstva koja potiču od površinskih pojava postaju dominantna. Kako površinu čestica karakteriše neuređenost površinskih spinova [148], ukupna magnetizacija se smanjuje sa smanjenjem veličine čestice/kristalita. Male razlike se mogu uočiti i između dva seta uzoraka, ET-2 uzorci uopšteno imaju veću vrednost saturacione magnetizacije, najverovatnije usled većeg sadržaja magnetne NiFe₂O₄ faze.

Koercitivnost oba seta uzoraka se menja na isti način kao i saturaciona magnetizacija: $H_c@9004h > H_c@6508h > H_c@6504h$. Međusobne razlike u koercitivnosti uzoraka se mogu uočiti na uvećanim delovima na **Slici 3.4.8a** i **3.4.8b** kao odsečak na H osi za nultu vrednost magnetizacije $M=0$, kao i u **Tabeli 3.4.4**. Uopšteno, mnogo faktora utiče na vrednost koercitivnosti nekog materijala, od morfologije, raspodele veličine čestica i kristalita, mikronaprezanja, veličine magnetnih domena, do magneto-kristalne anizotropije [149]. Međutim, kod nanočestica postoji jaka zavisnost između koercitivnosti i veličine čestica. U relativno većim česticama magnetni domeni se formiraju kako bi se smanjila statička magnetna energija, a njihov broj opada sa smanjenjem veličine čestice. Kad prečnik čestice dostigne kritični radijus, koji za NiFe₂O₄ iznosi oko 100 nm, čestica prelazi iz višedomenske u jednodomensku, što

rezultuje povećanjem koercitivne sile usled nestajanja magnetizacije koja je izazvana pomeranjem zidova domena. Kako ispod ove kritične veličine čestice se više ne formiraju zidovi domena, jednodomenske čestice postaju stabilne. Ova promena koercitivnosti sa smanjenjem veličine čestica nije linearna i kritični radijus ustvari odgovara maksimumu koercitivnosti. Sve vrednosti za veličinu kristalita između 40 i 100 nm odgovaraju jednom domenu /pseudo domenu sa odnosom M_r/M_s u opsegu od 0,3-0,5.



Slika 3.4.8. Histerezis krive žarenih uzoraka dobijene na sobnoj temperaturi

Takođe, značajno veća vrednost remanence za prahove nikel-ferita dobijene u subkritičnim i natkritičnim uslovima etanola ukazuju na uopšteno bolja magnetna svojstva.

U pokušaju da se kvalitet sintetisanih prahova što bolje sagleda, izmerena magnetna svojstva analiziranih uzoraka su poređena sa podacima iz dostupne literature za prahove dobijene različitim metodama sinteze (**Tabela 3.4.5**). Iako takvo poređenje ne daje definitivnu sliku, jer izmerene vrednosti magnetnih svojstava zavise od više parametara, a uz to nije poznato i da li su svi materijali analizirani pod istim uslovima, ipak daje dosta dobru indikaciju kvaliteta sintetisanih materiala. Prikazani podaci jasno oslikavaju prirodu ferita i njihovu veliku osetljivost na primenjene uslove pri sintezi.

Vrednosti saturacione magnetizacije uzoraka dobijenih u subkritičnim i natkritičnim uslovima su slične vrednostima koje su zabeležene za prahove dobijene klasičnim keramičkim procesiranjem na nižim temperaturama, koprecipitacijom, hidrotermalnim procesima i procesima potpomognutim površinski aktivnim supstancama, ali niže od prahova dobijenih visoko temperaturnim procesiranjem i od balk materijala [13, 150-154] (**Tabela 3.4.5**). Izmerene vrednosti za koercitivnost i remanencu su znatno više od vrednosti za prahove dobijene drugim metodama sinteze (**Tabela 3.4.5**), što ukazuje da prahovi dobijeni ispitivanim metodama sinteze potencijalno imaju superiornija svojstva za primenu u izradi magnetnih memorijskih uređaja i za magnetno snimanje podataka za koje je potreban visok odnos Mr/Ms.

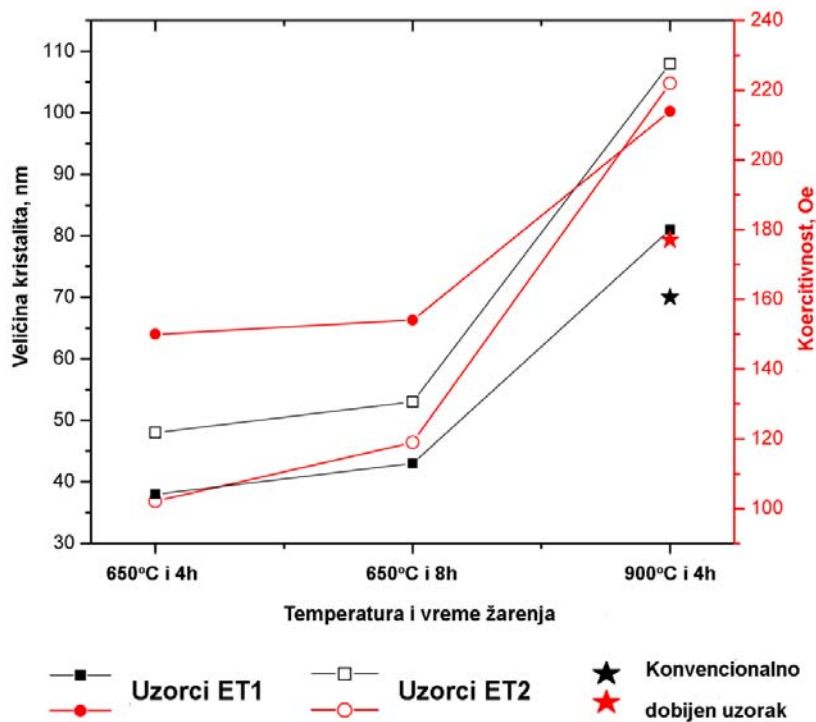
Pri sintezi nano-kristalnih keramičkih materijala proces žarenja je jako važan jer značajno utiče na rezultujuću kristalnu strukturu. Dobro je poznata činjenica da visoke temperature i dugo vreme žarenja promovišu rast kristala i dovode do aglomeracije. Izbor optimalne temperature i vremena žarenja je ključno za dostizanje željenjih svojstava materijala. Takođe, vrednost saturacione magnetizacije ferita sa strukturom inverznog spinela kao što je NiFe_2O_4 je pod jakim uticajem brzine zagrevanja koja se primenjuje tokom žarenja. Tipično feriti žareni pri većim brzinama imaju niže vrednosti saturacione magnetizacije zbog većeg sadržaja defekata koji su rezultat manje pogodnih uslova za kristalizaciju i formiranja $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ faze. U cilju da se izbegnu razlike među uzorcima koje bi potekle od različite brzine zagrevanja tokom žarenja svi uzorci su žareni pri istoj brzini od 12 °C/min. Izabrana brzina zagrevanja pruža umerene uslove za žarenje, a dovoljno je bliska optimalnim uslovima za žarenje ferita [1].

Tabela 3.4.5. Svojstva prahova NiFe₂O₄ sintetisanih različitim metodama sinteze (literaturni podaci)

Referenca	Metoda sinteze	Ms, emu/g	Koercitivnost, Oe	Remanenca (Mr), emu/g	Veličina kristalita, nm	Odnos Mr/Ms
[4]	Standardno keramičko procesiranje (visoko temperaturni tretman) 1073K, 1273K, Voluminozni materijal	49.2 53.6 54.5	-	-	39 83	-
[88]	Ko-precipitacija iz hlorida na 145 °C u atmosferi N ₂ , uz korišćenje etilen- glikola kao rastvarača i capping agensa	36.1 45.8	138 108	9.9 12.7	28 32	0.274 0.277
[1]	Termički tretman u kome se kao prekursori koriste nitrati metala i PVP	26.7 29.1 34.2	107 51 32	-	27 51 69	-
[89]	Hidrotermalna metoda na 120°C, nikel dodecil-sulfat, FeCl ₃ , NaOH	30.4	87	4.8	10-35	0.158
[90]	Hemijsko sagorevanje, etilen-glikol	45.3	131	5.2	25	0.115
[91]	Metoda sagorevanja sa mikrotalasnim zagrevanjem	48.8	177	18.9	35	0.387
Ovo ispitivanje	Sinteza u etanolu pod subkritičnim uslovima Natkritičnim uslovima (plus žarenje na 900 °C tokom 4h)	41.0 46.0	214 222	20.1 19.0	81 108	0.490 0.413

Prethodna istraživanja su pokazala da je brzina zagrevanja od 20 °C/min previše visoka, a da je brzina od 5 °C/min suviše niska i dovodi do izraženijeg spajanja čestica [1].

Uzorci sintetisani pod subkritičnim i natkritičnim uslovima, sa uniformnom mezopornom strukturom i malim dimenzijama kristalita u nativnim prahovima, su prošli strukturnu transformaciju tokom procesa žarenja. Kao što je i očekivano, BET površina i zapremina pora uzoraka su se značajno smanjivale sa povećanjem temperature žarenja (**Tabela 3.4.3**), uz odgovarajuće povećanje srednje veličine kristalita (rezultat XRD analize). Viša temperatura žarenja (900 °C) je favorizovala stvaranje većih NiFe₂O₄ kristala, što je dovelo i do većih vrednosti saturacione magnetizacije, koercitivnosti i remanence (**Slika 3.4.9**).



Slika 3.4.9. Uticaj procesa žarenja na magnetna svojstva i veličinu kristalita nikel-ferita

Uticaj vremena žarenja na karakteristike površine analiziranih prahova nikel-ferita nije toliko značajan. Duže vreme žarenja je dovelo do manjih promena u specifičnoj površini koje se mogu opaziti i kod uzoraka ET-1 i ET-2 žarenih 4 i 8 časova na 650°C (**Tabela 3.4.3**). Duže vreme žarenja od 8h omogućilo je formiranje

materijala sa uređenijom strukturom sa manje defekata, ali je imalo neznatan efekat na magnetna svojstva.

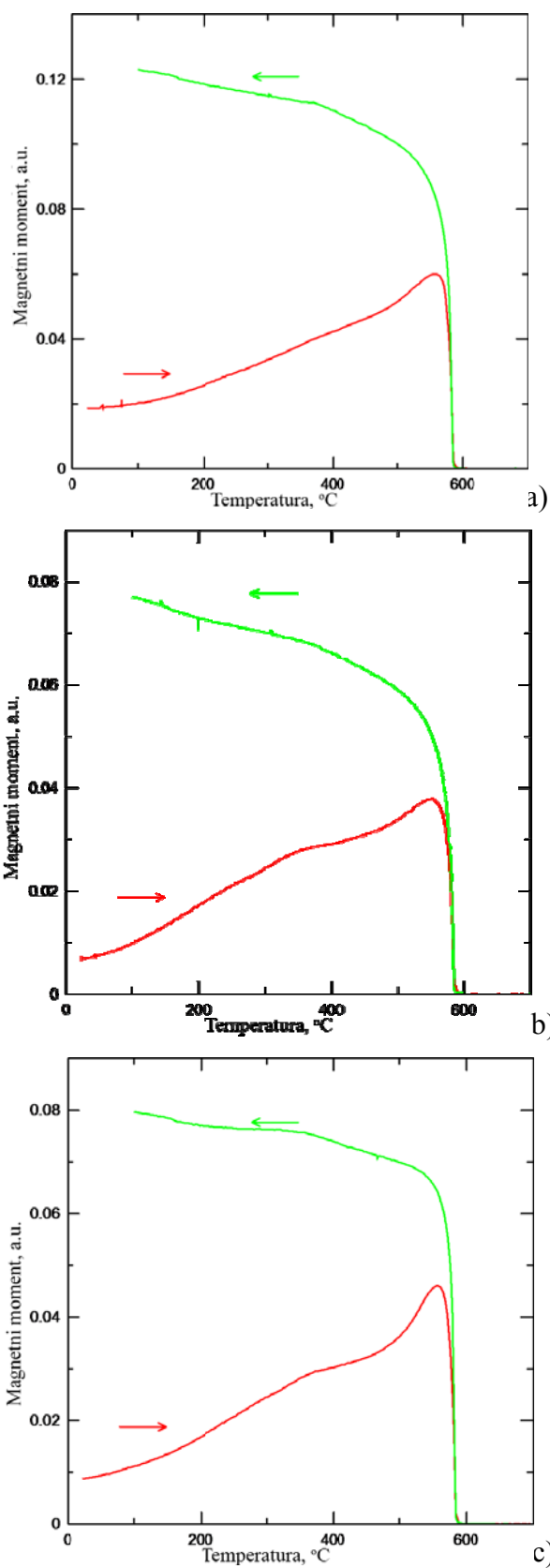
Magnetno ponašanje prahova dobijenih žarenjem na 900 °C u zavisnosti od temperature ambijenta kao i eventualna promena njihovog faznog sastava analizirani su i putem termomagnetnih merenja na modifikovanom vibracionom magnetometru, a dobijene krive prikazane su na **Slici 3.4.10**. Dobijeni rezultati su u opsegu očekivanih za ovaj materijal i nisu primećene bitnije razlike između pojedinačnih uzoraka. Kod svih uzorka je zabeleženo povećanje ukupnog magnetnog momenta tokom hlađenja. To se, kao što je ranije napomenuto, može obasniti time da je prilikom hlađenja uzorka u magnetnom polju pored smanjenja ukupne tremičke energije dobijena i nešto uniformnija orijentacija pojedinačnih magnetnih momenata koja se manifestuje kao povećanje ukupnog magnetnog momenta, a zatim i smanjenjem broja defekata u strukturi i povećanjem veličine kristalita usled izlaganja visokoj temperaturi pri maloj brzini grejanja/hlađenja tokom ovih merenja.

Takođe, uzrok povećanja magnetnog momenta može da bude i promena faznog sastava, zbog čega je izvršena XRD analiza uzoraka nakon termomagnetnih merenja. Prema dobijenim rezultatima u svim uzorcima je došlo do formiranja novih faza tokom termomagnetnih merenja.

Pregled identifikovanih faza i određene veličine čestica prikazani su u **Tabeli 3.4.6**.

Tabela 3.4.6. Sastav i veličina kristalita prahova nakon termomagnetnih merenja

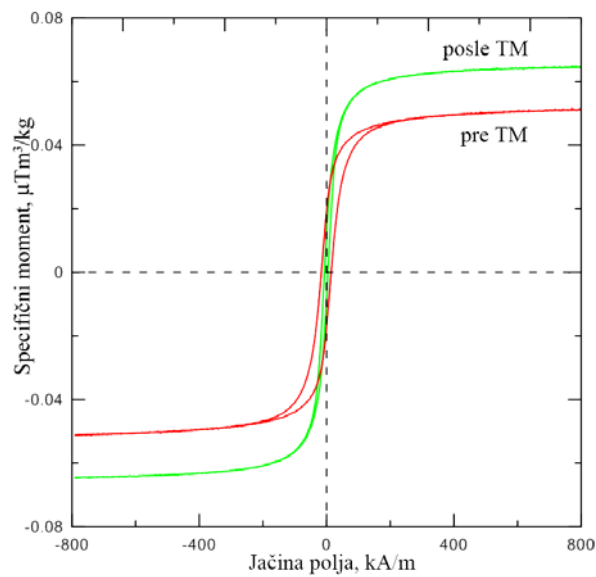
Uzorak	Faza	Sadržaj, mas. %	Veličina kristalita, nm
ET-1@9004h	NiFe ₂ O ₄	94,4	87,8
	Fe ₃ O ₄	0,7	-
	Ni	4,9	-
ET-2@9004h	NiFe ₂ O ₄	95,6	88,9
	Fe ₂ O ₃	0,3	-
	Fe ₃ O ₄	1,6	-
	Ni	2,49	-
ET-3@9004h	NiFe ₂ O ₄	97,6	114,5
	Fe ₂ O ₃	0,3	-
	Fe ₃ O ₄	0,7	-
	Ni	1,38	-



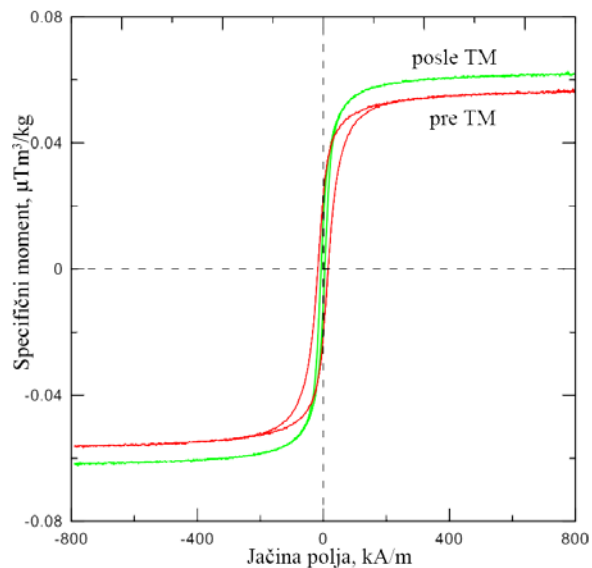
Slika 3.4.10. Termomagnetne krive uzoraka: a) ET-1@9004h, b) ET-2@9004h
i c) ET-3@9004h

Nakon termomagnntnih merenja, koja se mogu efektivno posmatrati i kao produženje temičkog tretmana, u uzorcima ET-1@9004h i ET-3@9004h došlo je do formiranja nove količine nikel-ferita, što se može videti po porastu njegovog udela u ovim uzorcima od oko 2%. Pored nikel-ferita od identifikovanih faza jedino je magnetit Fe_3O_4 mogao da ima uticaj na vrednost magnetnog momenta, mada je prisutan u malom udelu.

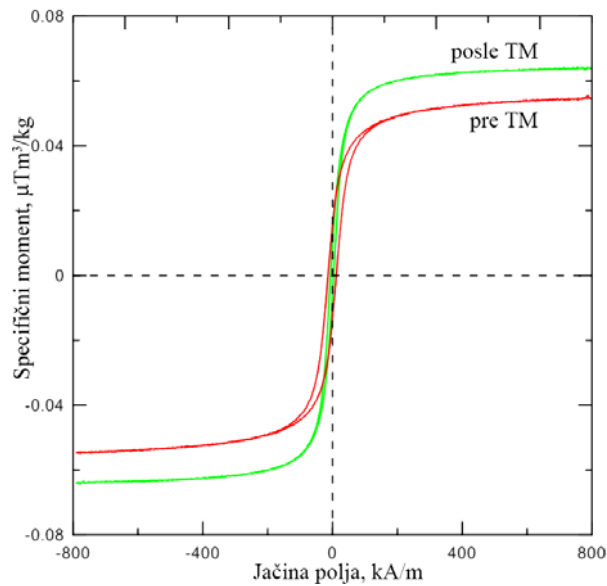
ET-1@9004h



ET-2@9004h



ET-3@9004h

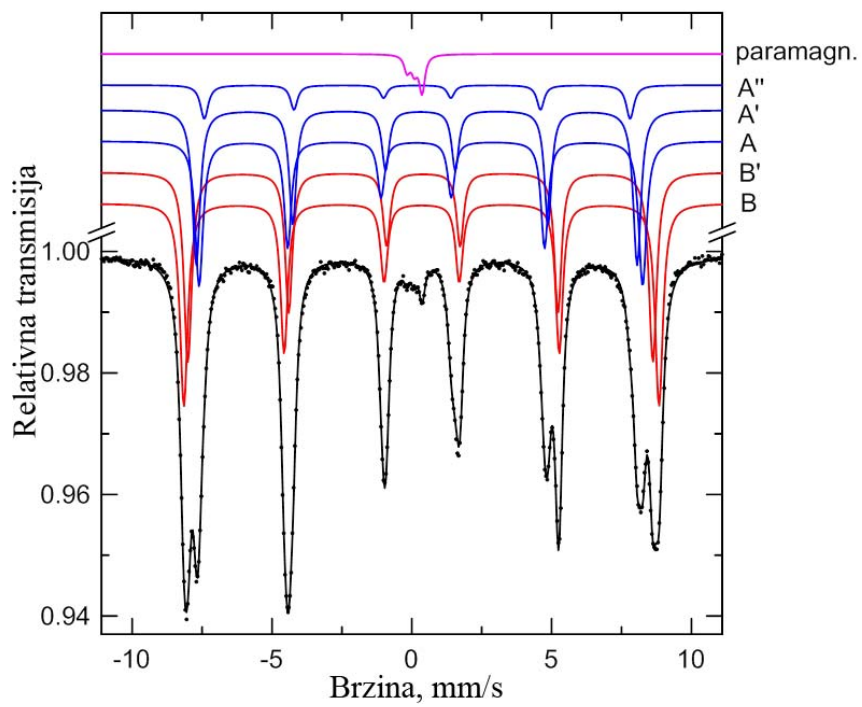


Slika 3.4.11. Histerezis krive žarenih uzoraka dobijene na sobnoj temperaturi nakon termomagnetnih merenja

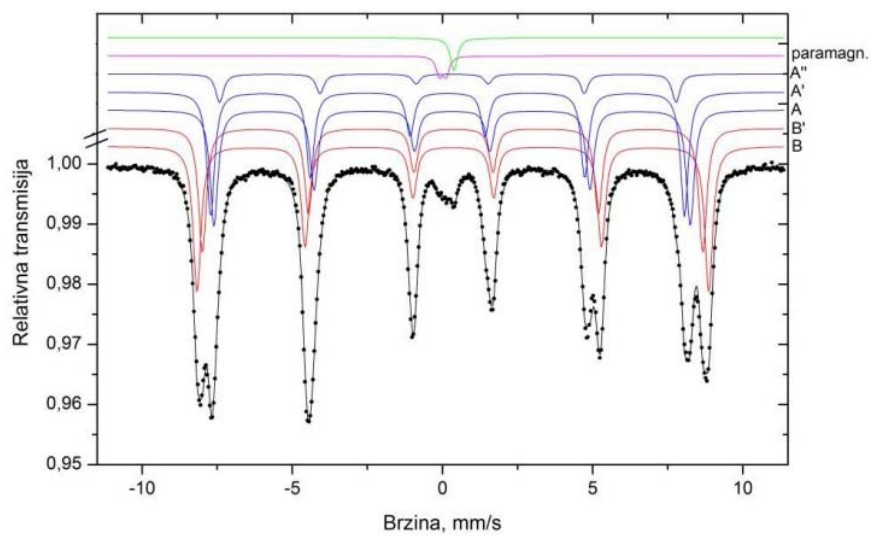
Uočeno povećanje je kvantifikovano ponovljenim magnetnim merenjima, pri čemu je zabeležen porast saturacione magnetizacije od 8-26%, ali i značajno smanjenje remanence od 35-52% i koercitivnosti od oko 60%, **Slika 3.4.11.**

Uočene promene su karakteristične za nanokristalne ferite i dobro ilustruju osnovne zavisnosti magnetnih svojstava od fizičkih osobina materijala. Naime usled porasta veličine čestica tokom termomagnetnih merenja i težnje da se održi ravnoteža između magnetostatičke energije i energije zidova domena, došlo je do formiranja dodatnog broja domena što je prouzrokovalo nagli pad koercitivnosti i remanence.

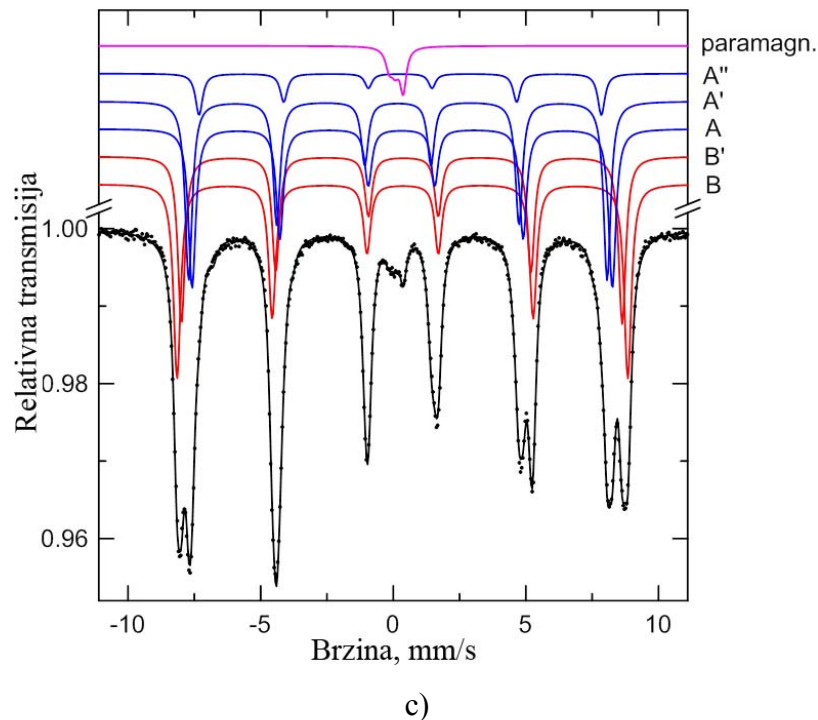
Uzorci žareni na 900 °C su analizirani i Mössbauer-ovom spektroskopijom. Uopšteno govoreći, rezultati Mössbauer-ove spektroskopske analize su u saglasnosti i podržavaju nalaze do kojih se došlo XRD analizom uzoraka, s tim što ponovo treba napomenuti da ^{57}Fe Mössbauer-ova spektroskopska analiza (MS) može jedino da identifikuje faze koje sadrže gvožđe. Dobijeni spektri za sva tri analizirana uzorka, prikazani na **Slici 3.4.12**, su karakteristični za nikel-ferit.



a)



b)

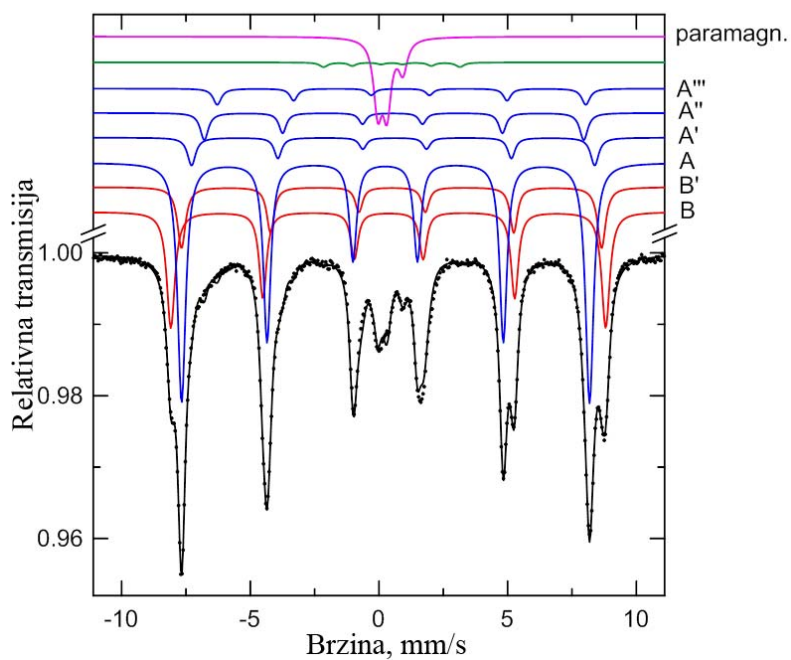


Slika 3.4.12. Mössbauer-ovi spektri uzoraka pre termomagnetnih merenja:

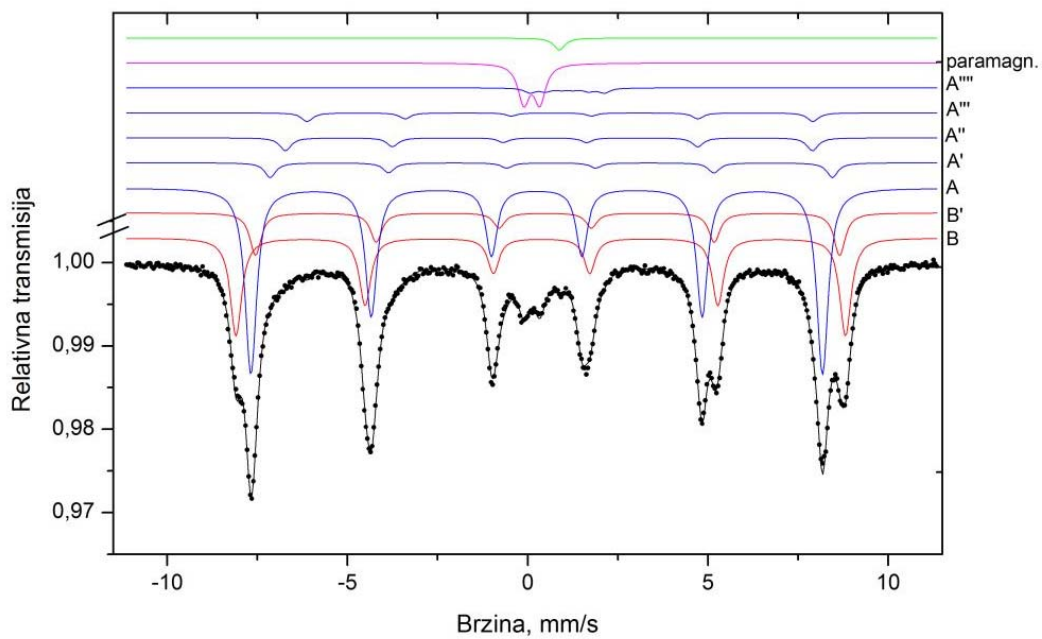
a) ET-1@9004h, b) ET-2@9004h i c) ET-3@9004h

Spektri ispitivanih uzoraka ET1 i ET2 su donekle čistiji u poređenju sa spektrom uzorka ET3, pri čemu spektar ET2 ima najmanje satelita. To se može dovesti u vezu sa faznim sastavom utvrđenim pomoću XRD analize koji ukazuje da je u ovom uzorku prisutan najveći udeo NiFe_2O_4 faze. Pored očekivanog prisustva seksteta koji odgovaraju teraedarskom (A) i oktaedarskom (B) položaju Fe^{3+} atoma, uočeno je i prisustvo malih dubleta u svim spektrima, koje ukazuje na moguće postojanje manjeg udela superparamagnetne NiFe_2O_4 faze, odnosno kristalita sa veličinom 10-13 nm ili manje. Na postojanje raspodele veličine kristala (čestica) ukazuje i prisustvo magnetno razdvojenih seksteta – spektralnih komponenti ' i " sa opadajućim intenzitetima koji potiču od atoma Fe u površinskom ili graničnom sloju koji imaju nešto drugačije okruženje od ostalih atoma u zapremini materijala, bilo da se radi o manjem broju Fe atoma u okruženju ili postojanju atoma na nekim neregularnim pozicijama odnosno defekata u strukturi. Sa smanjenjem veličine čestica raste i udeo atoma u površinskom i graničnom sloju, pa je i ovaj efekat sve izraženiji.

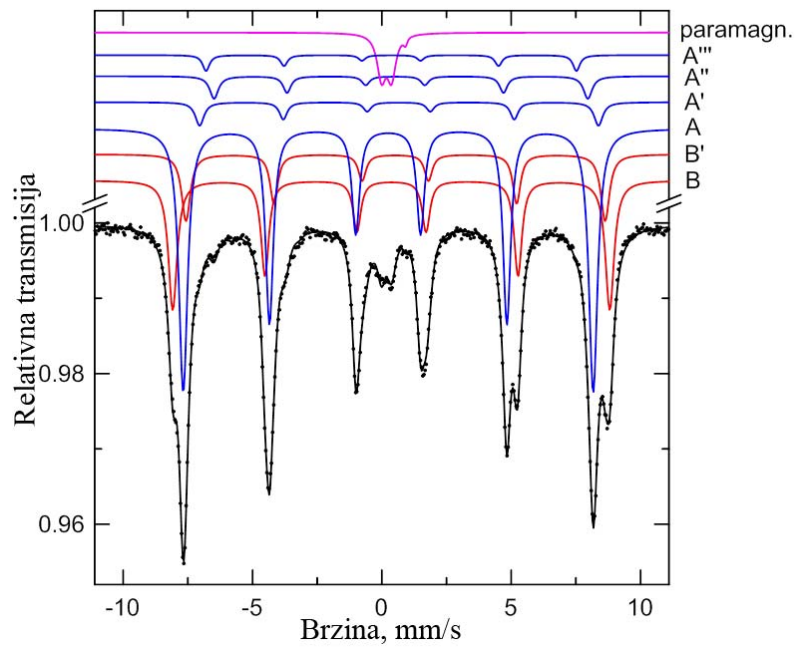
Takođe, radi boljeg uvida u fazni sastav uzoraka nakon termomagnetnih merenja obavljena je i dodatna analiza Mössbauer-ovom spektroskopijom. Dobijeni spektri (Slika 3.4.13) su u saglasnosti sa rezultatima XRD analize uzoraka posle termomagnetnih merenja.



a)



b)



c)

Slika 3.4.13. Mössbauer-ovi spektri uzoraka nakon termomagnetnih merenja: a) ET-1@9004h, b) ET-2@9004h i c) ET-3@9004h

U slučaju ET-2 uzorka rezultati MS analize takođe potvrđuju smanjenje veličine kristalita, što se ogleda u većem uticaju atoma u površinskom i/ili graničnom sloju.

3.5 Zapažanja i diskusija dobijenih rezultata

Osnovne karakteristike sintetisanih nanokristalnih prahova nikel-ferita, kao što su sastav, srednja veličina kristalita i magnetna svojstva, dati su sumarno u **Tabeli 3.5.1**. Za dobijene nanokristalne prahove nikel-ferita i primenjene metode sinteze mogu se sumirati sledeća zapažanja:

- Uzorak je sintetisan jednostavnom i jeftinom metodom sinteze, reakcijom u čvrstoj fazi, kojom se ostvaruje veliki prinos željenog proizvoda. Prvobitno žarenje dobijenog polikristaličnog praha na 700°C nije dovelo do formiranja željene faze, jer tokom sinteze najverovatnije nisu ostvareni svi potrebni reakcioni uslovi. Naknadnim termomagnetnim merenjima do 800°C utvrđen je značajan porast magnetnog momenta po hlađenju uzorka, što je ukazalo na formiranje magnetne faze u uzorku. Novoformirana magnetna faza je identifikovana XRD i MS analizom i potvrđeno je da se radi o nikel-feritu. Pored ove faze u uzorku je identifikovan i značajan udeo metalnog Ni od 11%. Nanokristalna struktura dobijenog praha potvrđena je XRD i SEM/TEM analizom. Dobijena veličina kristalita iznosi 25 nm. Dobijeni rezultati su ukazali da se NaCl pokazao kao dobar inhibitor rasta čestica, ali i da za ovaj tip sinteze nisu obezbeđeni adekvatni uslovi žarenja (temperatura i vreme).

Dobijeni rezultati su ukazali na neophodnost preciznijeg utvrđivanja potrebnog vremena i temperature žarenja, što je i obavljeno DTA-TGA analizom nežarenog praha i pregledom dostupne literature. Po dobijenim rezultatima temperatura žarenja bi trebalo da iznosi najmanje 800°C, a vreme žarenja nekoliko sati. Na višim temperaturama dobijaju se prahovi sa manje nesavršenosti. Predložena temperatura žarenja iznosi 900°C.

- Uzorak praha NF1 dobijen metodom „kalupa“ u velikoj meri se sastoji od nikel-ferita, ali se sa XRD difraktograma vidi da su u uzorku u manjoj meri pristune i druge faze. Pretpostavlja se da su u pitanju Fe₂O₃ i Ni(NO₃)₂, ali zbog velike sličnosti kristalnih rešetki nije moguće uraditi precizniju identifikaciju. Veličina

kristalita iznosi 36 nm. FTIR analizom je utvrđeno da se tokom termičkog tretmana uklanja sva organska faza. SEM i FE-SEM analizom je uočena mikrostruktura koja se sastoji od poroznih mrežastih struktura nalik koralu, koje odgovaraju obliku intersticijalnog prostora u okviru čvrste matrice skroba koju zauzimaju prekursori (rastvor prekursora). Uzorak je manje porozan od druga dva sintetisana taloženjem u skrobnoj emulziji. MS analizom je utvrđeno prisustvo superparamagnetne frakcije, što ukazuje na široku raspodelu veličine čestica. Magnetne osobine uzorka su u očekivanom opsegu za ovaj tip materijala i srazmerne su sadržaju magnetne faze i veličini čestica.

- Uzorak dobijen reakcijom taloženja u skrobnoj emulziji sa stehiometrijski dodatom količinom taložnog sredstva (NF2) se sastoji od čiste NiFe_2O_4 faze i ima nešto više izraženu nanokristalnu strukturu. Srednja vrednost veličine kristalita određena XRD analizom za ovaj uzorak iznosi 21 nm. Očigledno je da je dodatak taložnog sredstva ima velik uticaj na veličinu kristalita. Zbog finije strukture, manje veličine čestica, veći je uticaj graničnih površina na svojstva uzorka, što se može videti kroz nešto slabiji intenzitet šesteta u MS spektru, nego kod uzorka NF1 i prisustvo male superparamagnetne komponente. Magnetne osobine uzorka su u očekivanom opsegu za ovaj tip materijala, ali nešto izraženije zbog čistoće uzorka. Primećena je i nešto veća poroznost praha koja se delom može pripisati i formiranju gasa tokom procesa sagorevanja i žarenja.
- Uzorak dobijen reakcijom taloženja u skrobnoj emulziji sa dodatom količinom taložnog sredstva koja je veća od stehiometrijske (NF3) se u većoj meri sastoji od NiFe_2O_4 faze, pored koje su najverovatnije još prisutne Fe_2O_3 i $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ faze. Srednja vrednost veličine kristalita za ovaj uzorak iznosi 21 nm, što potvrđuje da dodatak taložnog sredstva u višku nije imao značajan uticaj na veličinu kristalita, ali je imao na morfologiju dobijenog praha. Za uzorak je primećena nešto manja poroznost u odnosu na uzorak NF2. Kao i u prethodnom slučaju zbog finije strukture, manje veličine čestica, uticaj graničnih površina na svojstva uzorka je prisutan. U MS spektru je zabeležen najintenzivniji uticaj

nanokristalne strukture što ukazuje da se radi o jako finom prahu. Izmerena magnetna svojstva uzorka su u okviru očekivanih za ovaj tip materijala.

- Sintezom u etanolu pod subkritičnim uslovima za rastvarač dobijen je prah ET-1 koji je u određenoj meri amorfan i koji sadrži prekursore i međuproizvode. TEM analiza je pokazala da se radi o prahu sa izrazito finim primarno formiranim česticama veličine oko 10 nm, koje su grupisane u velike mezoporozne aglomerate. Udeo mezopora u ukupnoj poroznosti je oko 90%. Takođe, FTIR analizom je dokazano da je površina ovog praha modifikovana alkoksidnim, metil i hidroksi grupama. Tek naknadnim žarenjem dobijena je odgovarajuća kristalna struktura koja je potvrđena XRD analizom. Nikl-ferit se iz nativnog praha može dobiti žarenjem već na 650°C tokom 4h. Sastav praha dobijenog žarenjem nativnog uzorka karakteriše prisustvo Fe₂O₃ faze i udeo NiFe₂O₄ faze od oko 94%. Dodatno povećanje vremena i temperature žarenja rezultovalo je povećanjem srednje veličine kristalita NiFe₂O₄ faze u prahu, ali i smanjenjem BET površine i zapremine pora. Zabeležena magnetna svojstva praha su u okviru očekivanih za ovaj tip materijala, koja su sa porastom temperature žarenja postala izrazitija.
- U natkritičnim uslovima za etanol je sintetisan prah koji je u nešto manjoj meri amorfan, ali koji jošuvek sadrži prekursore i međuproizvode (ET-2). TEM analizom je utvrđano da se radi o prahu sa nešto krupnijim primarno formiranim česticama veličine od 30-40 nm, koje su labavo aglomerisane u mezoporozne strukture. Kao i u prethodnom slučaju površina praha je modifikovana alkoksidnim, metil i hidroksi grupama. Naknadnim žarenjem na 650°C tokom 4h dobijena je kristalna struktura nikel-ferita koja je potvrđena XRD analizom. Prah dobijen žarenjem nativnog uzorka takođe karakteriše prisustvo Fe₂O₃ faze, ali i nešto veći udeo NiFe₂O₄ faze od oko 97%. Dodatno povećanje vremena i temperature žarenja je i u ovom slučaju rezultovalo povećanjem srednje veličine kristalita NiFe₂O₄ faze u prahu, kao i smanjenjem BET površine i zapremine pora. Magnetna svojstva praha su takođe u okviru očekivanih za ovaj tip materijala i postaju izraženija sa porastom temperature žarenja.

- Uzorak ET-3 sintetisan postupkom koprecipitacije u etanolu u nativnom stanju karakterišu velike primarne čestice sa izrazito mikroporoznom strukturom. Žarenjem na 900°C dobija se prah koji se u velikoj meri sastoji od nikel-ferita (95%). Pored NiFe_2O_4 faze u prahu je u manjem udelu prisutna i Fe_2O_3 faza. Tokom žarenja najverovatnije dolazi do pucanja velikih mikroporoznih primarnih čestica, pa se formira struktura koju odlikuje velika specifična površina i mikroporoznost. Izmerena magnetna svojstva praha su u okviru očekivanih za ovaj tip materijala i primenjeni postupak sinteze.
- Drugi uzorak sintetisan klasičnim postupkom koprecipitacije u vodenoj sredini (ET-4) takođe karakterišu velike primarne čestice sa izrazito mikroporoznom strukturom u nativnom stanju. Naknadnim žarenjem na 900°C dobija se prah u kome su prisutne dve faze, nikel-ferit (95%) i Fe_2O_3 . Kao i u prethodnom slučaju žarenjem se dobija materijal koji ima veliku specifičnu površinu i mikroporoznost. Magnetna svojstva dobijenog praha u opsegu tipičnih za nanokristalni nikel-ferit i za primenjeni postupak sinteze.

Tabela 3.5.1. Sumarni prikaz osnovnih karakteristika sintetisanih nanokristalnih prahova nikel-ferita

Uzorak	Prisutne faze	Udeo faza, %	Veličina kristalita, nm	Saturaciona magnetizacija Ms, emu/g	Remanenca Mr, emu/g	Mr/Ms	Koercitivnost Hc, Oe
SS	NiFe ₂ O ₄ Ni	89 11	25 45				
NF1	NiFe ₂ O ₄ Ni(NO ₃) ₂ Fe ₂ O ₃	<100 - -	36	24,9	7	0,281	173
NF2	NiFe ₂ O ₄	100	21	30,8	6,57	0,213	153
NF3	NiFe ₂ O ₄ Ni(NO ₃) ₂ Fe ₂ O ₃	<100 - -	21	24	5,64	0,235	265
ET-1@6504h	NiFe ₂ O ₄ Fe ₂ O ₃	94,2 5,8	37,7 46,5	30	8,3	0,277	150
ET-1@6508h	NiFe ₂ O ₄ Fe ₂ O ₃	94,04 5,96	42,4 74,3	32	10	0,313	154
ET-1@9004h	NiFe ₂ O ₄ Fe ₂ O ₃	92,1 7,9	80,6 107,6	41	20,1	0,490	214
ET-2@6504h	NiFe ₂ O ₄ Fe ₂ O ₃	97,82 2,18	47,7 109,9	40	9,6	0,240	102
ET-2@6508h	NiFe ₂ O ₄ Fe ₂ O ₃	97,22 2,78	53 289,8	40	9,8	0,245	119
ET-2@9004h	NiFe ₂ O ₄ Fe ₂ O ₃	96,7 3,30	107,6 -	46	19,0	0,413	222
ET-3@9004h	NiFe ₂ O ₄ Fe ₂ O ₃	95,1 4,90	69,3 187,8	44	12,3	0,280	177
ET-4@9004h	NiFe ₂ O ₄ Fe ₂ O ₃	95,5 4,5	83,71 54,24	48	16	0,333	195

POGLAVLJE IV - ZAKLJUČAK

Poređenjem karakteristika prahova sintetisanih predloženim metodama sinteze sa konvencionalnim metodama i međusobno može se zaključiti sledeće:

Postupak sinteze koprecipitacije u emulziji skroba je potpuno ponovljiv i može se koristiti za sintezu većih količina nanokristalnih prahova. Posebno je pogodan za primenu u slučajevima kada je potrebno na jeftin način iz lako dostupnih prekursora dobiti fine skoro monokristalne čestice koje imaju veliki odnos površine i zapremine. Postupkom se dobijaju prahovi sa malom veličinom kristalita od približno 20 nm, što je manje nego kod drugih klasičnih i novih metoda. Srazmerno toj veličini ispoljavaju i magnetna svojstva koja su nešto manje izražena nego kod prahova dobijenih u subkritičnom i natkritičnom etanolu. Sa druge strane imaju morfologiju i veličinu čestica koje promovišu funkcionalne osobine materijala koje zavise od površine. Shodno tome se i njihova dalja primena očekuje više u segmentu detekcije gasova, proizvodnje vodonika i katalizi. Takođe, daljim podešavanjem parametara sinteze verovatno je moguće dobiti još manje superparamagnetne čestice koje imaju veliku primenu u biomedicini.

Nasuprot tome sinteza u subkritičnom i natkritičnom etanolu daje nešto krupnije čestice, čija je veličina primarno određena vremenom i temperaturom žarenja. U tom smislu sinteza u natkritičnom etanolu se pokazala kao bolja. Ovim putem dobijeni su prahovi sa većim sadržajem nikel-ferita od sinteze u subkritičnoj oblasti, što ukazuje da bi dalja istraživanja trebalo usmeriti u tom pravcu. Duže vreme reakcije ili nešto intenzivniji natkritični uslovi bi mogli da dovedu do potpunog ili bar značajnijeg formiranja mešovitog oksida, čime bi se u potpunosti ili bar u većoj meri izbeglo žarenje. U ispitivanim uslovima dobijeni su prahovi sa nešto većom srednjom veličinom kristalita nego kod klasičnih metoda. Za uzorke dobijene u subkritičnim uslovima kreće se u opsegu 37 – 80 nm, za uzorke dobijene u natkritičnim uslovima 47 – 107 nm, dok je za kontrolni uzorak dobijen koprecipitacijom ~70 nm. Što se tiče magnetnih osobina one su nešto izraženije nego kod prahova dobijenih drugim metodama. Vrednosti saturacione magnetizacije žarenih prahova ET-1 i ET-2 su slične vrednostima koje su zabeležene za prahove dobijene klasičnim keramičkim procesiranjem na nižim

temperaturama, koprecipitacijom, hidrotermalnim procesima i procesima potpomognutim površinski aktivnim supstancama, ali niže od prahova dobijenih visoko temperaturnim procesiranjem i od voluminoznih materijala. Izmerene vrednosti koercitivnosti i remanence su znatno više od prahova dobijenih drugim metodama sinteze, što ukazuje da prahovi dobijeni ispitivanim metodama sinteze potencijalno imaju superiornija svojstva za primenu u vidu funkcionalnih magnetnih nanomaterijala za koje je potreban visok odnos M_r/M_s . S tog aspekta opravdano je očekivati da će prahovi sintetisani u natkritičnom etanolu naći veću primenu u segmentu izrade magnetnih memorijskih uređaja i magnetnog snimanja podataka.

LITERATURA

1. M.G. Naseri, E.B. Saion, Crystallization of Spinel Ferrite Nanoparticles, in: Y.Mastai (Eds.), Advances in crystallization process, InTech, (2012) 349 - 380.
2. W.S. Ishak, "Magnetostatic wave technology: a review", Proceedings of the IEEE 76 (2)(1988) 181-187
3. D.S. Mathew, R. Juang, An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions, Chemical Engineering Journal 129 (2007) 51–65
4. J.L. Dorman, D. Fiorani (Eds), Magnetic Properties of Fine Particles, North-Holland Delta Series - Elsevier, Amsterdam, (1992).
5. M. Kishimoto, Y. Sakurai, T. Ajima, Magneto-optical properties of Ba-ferrite particulate media, Journal of Applied Physics 76 (1994) 7506.
6. S. Joshi, M. Kumar, S. Chhoker, G. Srivastava, M. Jewariya, V.N. Singh, Structural, magnetic, dielectric and optical properties of nickel ferrite nanoparticles synthesized by co-precipitation method, Journal of Molecular Structure 1076 (2014) 55–62
7. D.A. Cucić, A. S. Nikolić, Feriti juče-danas-sutra, Hemijski preglod 52 (6) (2011) 156-160
8. T. Giannakopoulou, L. Kompotiatis, A. Kontogeorgakos, G. Kordas, Microwave behavior of ferrites prepared via sol–gel method, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 246 (2002) 360
9. G.V. Kurlyandskaya, J. Cunanan, S.M. Bhagat, J.C. Apesteguy, S.E. Jacobo, Field-induced microwave absorption in Fe₃O₄ nanoparticles and Fe₃O₄/ polyaniline composites synthesized by different methods, Journal of Physics and Chemistry of Solids 68 (2007) 1527
10. N. Rezlescu, C. Doroftei, E. Rezlescu, P.D. Popa, Lithium ferrite for gas sensing applications, Sensors and Actuators B 133 (2008) 420–425
11. R. Fernandez-Saavedra, M.B. Gomez-Mancebo, C. Caravaca, M. Sanchez, A.J. Quejido, A. Vidal, Hydrogen production by two-step thermochemical cycles based on commercial nickel ferrite: Kinetic and structural study, International Journal of Hydrogen Energy 39 (2014) 6819-6826

12. Y.L. Pang, S. Lim, H.C. Ong, W.T. Chong, Research progress on iron oxide-based magnetic materials: Synthesis techniques and photocatalytic applications, *Ceramics International* 42 (2016) 9–34
13. V. Sepelak, I. Bergmann, A. Feldhoff, P. Heitjans, F. Krumeich, D. Menzel, F.J. Litterst, S.J. Campbell, K.D. Becker, Nanocrystalline Nickel Ferrite, NiFe₂O₄: Mechanosynthesis, Nonequilibrium Cation Distribution, Canted Spin Arrangement and Magnetic Behavior, *Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007) 5026-5033
14. A.H. Morr, K. Haneda, Magnetic structure of small NiFe₂O₄ particles, *Journal of Applied Physics* 52 (1981) 2496.
15. C.N. Chinnasamy, A. Narayannasamy, N. Ponpandian, K. Chatopadhyay, K. Shinoda, B. Jeyaadevan, K. Tohji, K. Nakatsuka, T. Furubayashi, I. Nakatani, *Physics Review B* 63 (2001) 184108.
16. J. Jacob, M.A. Khadar, Investigation of mixed spinel structure of nanostructured nickel ferrite, *Journal of Applied Physics* 107 (2010) 114310
17. X. Shi, S.H. Wang, S.D. Swanson, S. Ge, Z. Cao, M.E. Van Antwerp, Dendrimer-Functionalized Shell-crosslinked Iron Oxide Nanoparticles for In-Vivo Magnetic Resonance Imaging of Tumors, *Advanced Matererials* 20 (2008), 1671–1678.
18. J. Hong, D. Xu, J. Yu, P. Gong, H. Ma, S. Yao, Facile synthesis of polymer-enveloped ultrasmall superparamagnetic iron oxide for magnetic resonance imaging, *Nanotechnology* 18 (13) (2007) 135608–135613.
19. R.F. Ziolo, E.P. Giannelis, B.A. Weinstein, M.P. O'Horo, B.N. Ganguly, V. Mehrotra, M.W. Russell, D.R. Huffman, Matrix-Mediated Synthesis of Nanocrystalline γ -Fe₂O₃: A New Optically Transparent Magnetic Material, *Science* 257 (5067) (1992) 219–223.
20. Z. Wang, X. Liu, M. Lv, P. Chai, Y. Liu, J. Meng, Preparation of Ferrite MFe₂O₄ (M=Co, Ni) Ribbons with Nanoporous Structure and Their Magnetic Properties, *Journal of Physical Chemistry B* 112 (2008) 11292–11297.
21. B. Senthilkumara, R. Kalai Selvana, P. Vinothbabub, I. Perelshteinc, A. Gedanken, Structural, magnetic, electrical and electrochemical properties of

- NiFe₂O₄, synthesized by the molten salt technique, *Materials Chemistry and Physics* 130 (2011) 285–292
22. R. Alcantara, M. Jaraba, P. Lavela, J.L. Tirado, J.C. Jumas, J. Olivier-Fourcade, Changes in oxidation state and magnetic order of iron atoms during the electrochemical reaction of lithium with NiFe₂O₄, *Electrochemistry Communications* 5 (2003) 16–21
 23. J.Y. Patil, D.Y. Nadargi, J.L. Gurav, I.S. Mulla, S.S. Suryavanshi, Synthesis of glycine combusted NiFe₂O₄ spinel ferrite: A highly versatile gas sensor, *Materials Letters* 124 (2014) 144–147
 24. W. Hu, N. Qin, G. Wu, Y. Lin, S. Li, D. Bao, Opportunity of Spinel Ferrite Materials in Nonvolatile Memory Device Applications Based on Their Resistive Switching Performances, *Journal of American Chemical Society* 134 (2012) 14658–14661
 25. X. Lasheras, M. Insausti, I.G. de Muro, E. Garaio, F. Plazaola, M. Moros, L. De Matteis, J.M. de la Fuente, L. Lezama, Chemical Synthesis and Magnetic Properties of Monodisperse Nickel Ferrite Nanoparticles for Biomedical Applications, *Journal of Physical Chemistry C* 120 (2016) 3492–3500
 26. T.J. Yoon, J.S. Kim, B.G. Kim, K.N. Yu, M.H. Cho, J.K. Lee, Multifunctional nanoparticles possessing a “magnetic motor effect” for drug or gene delivery, *Angewandte Chemie International Edition* 44 (2005) 1068–1071.
 27. S. Han, J. Li, R. Gao, T. Zhang, B. Wen, Study of magnetisation behaviours for binary ionic ferro fluids, *Journal of Experimental Nanoscience* 4 (2009) 9–19
 28. S.Y. Fu, X.M. Liu, Synthesis and characterization of nanosized magnetic ferrites and metal oxides, *Progress in Solid State Chemistry Research* (2007) 165–204
 29. M.A.F. Ramalho, A.C.F.M. Costa, L. Gama, R.H.G.A. Kiminami, E.P. Hernandez, D.R. Cornejo, S.M. Rezende, Nanosize nickel ferrite particles synthesized by combustion reaction, Evaluation of Two Synthesization Routes, *Materials Science Forums* 530–531 (2006) 637–642.
 30. Y. Liu, L. Gao, A study of the electrical properties of carbon nanotube-NiFe₂O₄ composites: effect of the surface treatment of the carbon nanotubes, *Carbon* 43 (2005) 47–52.

31. M.H. Sousa, E. Hasmonay, J. Depeyrot, F.A. Tourinho, J.C. Bacri, E. Dubois, R. Perzynski, Y.L. Raikher, NiFe₂O₄ nanoparticles in ferrofluids: evidence of spin disorder in the surface layer, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 242–245 (2002) 572–574
32. W. Jiao, L. Zhang, Preparation and gas sensing properties for acetone of amorphous Ag modified NiFe₂O₄ sensor, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 22(5) (2012) 1127–1132
33. K. N. Harish, H. S. Bhojya Naik, P. N. Prashanth kumar, R. Viswanath, Optical and Photocatalytic Properties of Solar Light Active Nd-Substituted Ni Ferrite Catalysts: For Environmental Protection, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 1(2013) 1143–1153
34. Y. Fu, Y. Wan, H. Xia, X. Wang, Nickel ferrite-graphene heteroarchitectures: Toward high-performance anode materials for lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources* 213 (2012) 338–342
35. J. Singh, A. Roychoudhury, M. Srivastava, V. Chaudhary, R. Prasanna, D.W. Lee, S.H. Lee, B. D. Malhotra, Highly Efficient Bionzyme Functionalized Biocompatible Nanostructured Nickel Ferrite – Chitosan Nanocomposite Platform for Biomedical Application, *Journal of Physical Chemistry C* 117 (2013) 8491–8502
36. M.G. Naseri, E.B. Saion, H. A. Ahangar, M. Hashim, A. H. Shaari, Simple preparation and characterization of nickel ferrite nanocrystals by a thermal treatment method, *Powder Technology* 212 (2011) 80–88
37. L. Yang, Y. Xie, H. Zhao, X. Wu, Y. Wang, Preparation and gas-sensing properties of NiFe₂O₄ semiconductor materials, *Solid-State Electronics* 49 (2005) 1029–1033
38. K. Maaz, A. Mumtaz, S.K. Hasanain, M.F. Bertino, Temperature dependent coercivity and magnetization of nickel ferrite nanoparticles, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 322 (2010) 2199–2202
39. M. Salavati-Niasari, F. Davar, T. Mahmoudi, A simple route to synthesize nanocrystalline nickel ferrite (NiFe₂O₄) in the presence of octanoic acid as a surfactant, *Polyhedron* 28 (2009) 1455–1458

40. R. Galindo, N. Menendez, P. Crespo, V. Velasco, O. Bomati-Miguel, D. Díaz - Fernández, P. Herrasti, Comparison of different methodologies for obtaining nickel nanoferrites, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 361(2014)118–125
41. Y. Tejabhram, R. Pradeep, A.T. Helen, C. Gopalakrishnan, C. Ramasamy, Ferrous sulfate based low temperature synthesis and magnetic properties of nickel ferrite nanostructures, *Materials Research Bulletin* 60 (2014) 778–782
42. L.J. Ma, L.S. Chen, S.Y. Chen, Study of the CO₂ decomposition over doped Ni-ferrites, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 68 (2007) 1330–1335
43. D. Zhang, Z. Tong, G. Xu, S. Li, J. Ma, Templated fabrication of NiFe₂O₄ nanorods: Characterization, magnetic and electrochemical properties, *Solid State Sciences* 11 (2009) 113-117
44. V. Sepelak, M. Menzel, I. Bergmann, M. Wiebcke, F. Krumeich, K.D. Becker, Structural and magnetic properties of nanosize mechanothesized nickel ferrite, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 272–276 (2004) 1616–1618
45. T.F. Marinca, I. Chicinas, O. Isnard, V. Pop, F. Popa, Synthesis, structural and magnetic characterization of nanocrystalline nickel ferrite—NiFe₂O₄ obtained by reactive milling, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 7931– 7936
46. T.P. Yadav, R.M. Yadav, D.P. Singh, Mechanical Milling: a Top Down Approach for the Synthesis of Nanomaterials and Nanocomposites, *Nanoscience and Nanotechnology* 2(3) (2012) 22-48
47. Z.Ž. Lazarević, Č. Jovalekić, D. Sekulić, M. Slankamenac, M. Romčević, A. Milutinović, N.Ž. Romčević, Characterization of Nanostructured Spinel NiFe₂O₄ Obtained by Soft Mechanochemical Synthesis, *Science of Sintering* 44 (2012) 331-339
48. D. Chen, H. Liu, One-step synthesis of nickel ferrite nanoparticles by ultrasonic wave-assisted ball milling technology, *Materials Letters* 72 (2012) 95–97
49. Z. Zhang, G. Yao, X. Zhang, J. Ma, H. Lin, Synthesis and characterization of nickel ferrite nanoparticles via planetary ball milling assisted solid-state reaction, *Ceramics International* 41(2015)4523–4530

50. G. Nabiyouni, M. Jafari Fesharaki, M. Mozafari, J. Amighian, Characterization and Magnetic Properties of Nickel Ferrite Nanoparticles Prepared by Ball Milling Technique, *Chinese Physics Letters*, 27(12) (2010) 126401
51. M. George, A.M. John, S.S. Nair, P.A. Joy, M.R. Anantharaman, Finite size effects on the structural and magnetic properties of sol–gel synthesized NiFe_2O_4 powders, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 302 (2006) 190–195
52. M. Yehia, Sh. Labib, S.M. Ismail, Structural and magnetic properties of nano NiFe_2O_4 prepared using green nanotechnology, *Physica B* 446 (2014) 49-54.
53. A. Ahlawat, V.G.Sathe, V.R.Reddy, A. Gupta, Mössbauer, Raman and X-ray diffraction studies of superparamagnetic NiFe_2O_4 nanoparticles prepared by sol–gel auto-combustion method, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 323 (2011) 2049–2054
54. S. Alamolhoda, S.M. Mirkazemi, T. Shahjooyi, N. Benvidi, Effect of Cetyl trimethylammonium bromide (CTAB) amount on phase constituents and magnetic properties of nano-sized NiFe_2O_4 powders synthesized by sol–gel auto-combustion method, *Journal of Alloys and Compounds* 638(2015) 121–126
55. A.S. Nikolic, N. Jovic, J. Rogan, A. Kremenovic, M. Ristic, A. Meden, B. Antic, Carboxylic acids and polyethyleneglycol assisted synthesis of nanocrystalline nickel ferrites, *Ceramics International* 39 (2013) 6681–6688
56. T. Prabhakaran, J. Hemalatha, Chemical control on the size and properties of nano NiFe_2O_4 synthesized by sol–gel autocombustion method, *Ceramics International* 40 (2014) 3315–3324
57. F. Tudorache, E. Rezlescu, P.D. Popa, N. Rezlescu, Study of some simple ferrites as reducing gas sensors, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 10(7)(2008) 1889 – 1893
58. M. Niederberger, N. Pinna, *Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents: Synthesis, Formation, Assembly and Application*, Chapter 2: Aqueous and Nonaqueous Sol-Gel Chemistry, Springer Science & Business Media, (2009) 7-14
59. K.A. Pettigrew, J.W. Long, E.E. Carpenter, C.C. Baker, J.C. Lytle, C.N. Chervin, M.S. Logan, R.M. Stroud, D.R. Rolison, Nickel Ferrite Aerogels with

- Monodisperse Nanoscale Building Blocks - The Importance of Processing Temperature and Atmosphere, *ACS Nano* 2(4) (2008) 784–790
60. J. Azadmanjiri, S.A. Seyyed Ebrahimi, H.K. Salehani, Magnetic properties of nanosize NiFe_2O_4 particles synthesized by sol–gel auto combustion method, *Ceramics International* 33 (2007) 1623–1625
61. G. Rasic, J. Schwatz, Nanoimprint lithographic surface patterning of sol–gel fabricated nickel ferrite (NiFe_2O_4), *MRS Communications: Research Letters* 3 (2013) 207-211
62. B. Baruwati, S.V. Manorama, Monodispersed NiFe_2O_4 nanoparticles: Nonaqueous synthesis and characterization, *Materials Chemistry and Physics* 112 (2008) 631–636
63. P. Sivakumar, R. Ramesh, A. Ramanand, S. Ponnusamy, C. Muthamizhchelvan, Synthesis, studies and growth mechanism of ferromagnetic NiFe_2O_4 nanosheet, *Applied Surface Science* 258 (2012) 6648 – 6652
64. K. Byrappa, T. Adschiri, Hydrothermal technology for nanotechnology, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 53 (2007) 117-166
65. K.M. Ørnsbjerg Jensen, Watching Materials Form: Particle Formation and Growth in Hydrothermal Synthesis, PhD Dissertation, Aarhus University, 2013
66. H. Li, H. Wu, G. Xiao, Effects of synthetic conditions on particle size and magnetic properties of NiFe_2O_4 , *Powder Technology* 198 (2010) 157–166
67. D. Chen, D. Chen, X. Jiao, Y. Zhao, M. He, Hydrothermal synthesis and characterization of octahedral nickel ferrite particles, *Powder Technology* 133 (2003) 247– 250
68. C. Xiangfeng, J. Dongli, Z. Chenmou, The preparation and gas-sensing properties of NiFe_2O_4 nanocubes and nanorods, *Sensors and Actuators B* 123(2) (2007) 793–797
69. S. Yanez-Vilar, M. Sanchez Andujar, C. Gomez-Aguirre, J. Mira, M. A. Senaris-Rodriguez, S. Castro-Garcia, A simple solvothermal synthesis of MFe_2O_4 (M = Mn, Co and Ni) nanoparticles, *Journal of Solid State Chemistry* 182 (2009) 2685–2690
70. K.P. Naidek, F. Bianconi, T.C. Rizuti da Rocha, D. Zanchet, J.A. Bonacin, M.A. Novak, M. das Graças Fialho Vaz, H. Winnischofer, Structure and morphology

- of spinel MFe_2O_4 ($M = Fe, Co, Ni$) nanoparticles chemically synthesized from heterometallic complexes, *Journal of Colloid and Interface Science* 358 (2011) 39–46
71. U. Kurtan, H. Güngüneş, H. Sözeri, A. Baykal, Synthesis and characterization of monodisperse $NiFe_2O_4$ nanoparticles, *Ceramics International* 42(2016)7987–7992
72. M. Penchal Reddy, A.M.A. Mohamed, One-pot solvothermal synthesis and performance of mesoporous magnetic ferrite MFe_2O_4 nanospheres, *Microporous and Mesoporous Materials* 215 (2015) 37–45
73. J. Wang, F. Ren, B. Jia, X. Liu, Solvothermal synthesis and characterization of $NiFe_2O_4$ nanospheres with adjustable sizes, *Solid State Communications* 150 (2010) 1141–1144
74. J. Wang, F. Ren, R. Yi, A. Yan, G. Qiu, X. Liu, Solvothermal synthesis and magnetic properties of size-controlled nickel ferrite nanoparticles, *Journal of Alloys and Compounds* 479 (2009) 791–796
75. H. Deng, H. Chen, H. Li, Synthesis of crystal MFe_2O_4 ($M = Mg, Cu, Ni$) microspheres, *Materials Chemistry and Physics* 101 (2007) 509–513
76. H. Deng, X. Li, Q. Peng, X. Wang, J. Chen, Y. Li, Monodisperse Magnetic Single-Crystal Ferrite Microspheres, *Angewandte Chemie International Edition* 44 (2005) 2782–2785
77. S. Sun, H. Zeng, D.B. Robinson, S. Raoux, P.M. Rice, S.X. Wang, G. Li, Monodisperse MFe_2O_4 ($M=Fe, Co, Mn$) Nanoparticles, *Journal of American Chemical Society* 126 (2004) 273–279
78. K. Byrappa, S. Ohara, T. Adschiri, Nanoparticles synthesis using supercritical fluid technology – towards biomedical applications, *Advanced Drug Delivery Reviews* 60 (2008) 299–327
79. H. Wakayama, Y. Fukushima, Supercritical CO_2 for Making Nanoscale Materials, *Industrial Engineering & Chemistry Research* 45(2006) 3328–3331
80. M. Bahrami, S. Ranjbarian, Production of micro- and nano-composite particles by supercritical carbon dioxide, *Journal of Supercritical Fluids* 40 (2007) 263–283

81. R. Sui, P. Charpentier, Synthesis of Metal Oxide Nanostructures by Direct Sol–Gel Chemistry in Supercritical Fluids, *Chemical Reviews* 112 (2012) 3057–3082
82. T. Adschiri, S. Takami, T. Arita, D. Hojo, K. Minami, N. Aoki, T. Togashi, Chapter 11.1.5 Supercritical Hydrothermal Synthesis, *Handbook of Advanced Ceramics (Second Edition)* (2013) 949-978
83. D. Skala, A. Orlović, Particle Production Using Supercritical Fluids, *Surfactant Science Series 130* (2006) 641
84. A. Cabanas, M. Poliakoff, The continuous hydrothermal synthesis of nanoparticulate ferrites in near critical and supercritical water, *Journal of Materials Chemistry* 11 (2001) 1408–1416.
85. J.A. Darr, M. Poliakoff, New Directions in Inorganic and Metal-Organic Coordination Chemistry in Supercritical Fluids, *Chemical Reviews* 99 (1999) 495–541.
86. T. Adschiri, Y. Hakuta, K. Sue, K. Arai, Hydrothermal synthesis of metal oxide nanoparticles at supercritical conditions, *Journal of Nanoparticle Research* 3 (2001) 227–235.
87. U.T. Lam, R. Mammucari, K. Suzuki, N.R. Foster, Processing of Iron Oxide Nanoparticles by Supercritical Fluids, *Industrial Engineering & Chemistry Research* 47 (2008) 599-614
88. K. Sue, M. Aoki, T. Sato, D. Nishio-Hamane, S. Kawasaki, Y. Hakuta, Y. Takebayashi, S. Yoda, T. Furuya, T. Sato, T. Hiaki, Continuous Hydrothermal Synthesis of Nickel Ferrite Nanoparticles Using a Central Collision-Type Micromixer: Effects of Temperature, Residence Time, Metal Salt Molality, and NaOH Addition on Conversion, Particle Size, and Crystal Phase, *Industrial Engineering & Chemistry Research* 50 (2011) 9625–9631
89. A. Aimable, H. Muhr, C. Gentric, F. Bernard, F. Le Cras, D. Aymes, Continuous hydrothermal synthesis of inorganic nanopowders in supercritical water: Towards a better control of the process, *Powder Technology* 190 (2009) 99–106
90. T. Sato, K. Sue, W. Suzuki, M. Suzuki, K. Matsui, Y. Hakuta, H. Hayashi, K. Arai, S. Kawasaki, A. Kawai-Nakamura, T. Hiaki. Rapid and Continuous

- Production of Ferrite Nanoparticles by Hydrothermal Synthesis at 673 K and 30 MPa, *Industrial Engineering & Chemistry Research* 47 (2008) 1855-1860.
91. M. H. Nilsen, C. Nordhei, A. L. Ramstad, D. G. Nicholson, A. Cabanas, M. Poliakoff, XAS (XANES and EXAFS) Investigations of Nanoparticulate Ferrites Synthesized Continuously in Near Critical and Supercritical Water, *Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007) 6252-6262.
 92. A.Orlovic, D. Skala, *Materials Processing Using Supercritical Fluids*, *Hemijaska industrija* 59(9-10) (2005) 213-223
 93. S. De Dea, D. Graziani, D. R. Miller, R. E. Continetti, Growth of magnetic thin films using CO₂ RESS expansions, *Journal of Supercritical Fluids* 42(3)(2007) 410-418
 94. S. De Dea, D. R. Miller, R. E. Continetti, Growth of Nanoscale Magnetic Films Using a Supercritical CO₂/Ferric Acetylacetonate Batch Process Near Room Temperature, *Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008) 17102-17108
 95. H. Choia, B. Veriansyah, J. Kim, J. Kim, J.W. Kang, Continuous synthesis of metal nanoparticles in supercritical methanol, *Journal of Supercritical Fluids* 52 (2010)285–291.
 96. B. Veriansyah, J. Kim, B.K. Min, J. Kim, Continuous synthesis of magnetite nanoparticles in supercritical methanol, *Materials Letters* 64 (2010) 2197–2200.
 97. J. Kim, D. Kim, B. Veriansyah, J.W. Kang, J. Kim, Metal nanoparticle synthesis using supercritical alcohol, *Materials Letters* 63 (2009) 1880–1882.
 98. C.Slostowski, S. Marre, O. Babot, T. Toupance, C. Aymonier, Near- and Supercritical Alcohols as Solvents and Surface Modifiers for the Continuous Synthesis of Cerium Oxide Nanoparticles, *Langmuir* 28 (2012) 16656–16663.
 99. A.Nugroho, K. Y. Chung, J. Kim, A Facile Supercritical Alcohol Route for Synthesizing Carbon Coated, Hierarchically Mesoporous Li₄Ti₅O₁₂ Microspheres, *Journal of Physical Chemistry C* 118 (2014) 183–193.
 100. Y. Roig, S. Marre, T. Cardinal, C. Aymonier, Synthesis of Exciton Luminescent ZnO Nanocrystals Using Continuous Supercritical Microfluidics. *Angewandte Chemie International Edition* 50 (2011) 12071–12074.

101. K.S. Kumara, W. Lia, M. Choia, S.M. Kim, J. Kim. Synthesis and lithium storage properties of MoS₂ nanoparticles prepared using supercritical ethanol, *Chemical Engineering Journal* 285(2016) 517-527.
102. S.R. Trout, *Understanding Permanent Magnet Materials; An Attempt at Universal Magnetic Literacy*, EMCW Expo 2000
103. A. Lu, E.L. Salabas, F. Schth, *Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application*, *Angewandte Chemie International Edition* 46 (2007) 1222 – 1244
104. Y. Zhang, Z. Yang, B. Zhu, W. Yu, S. Chen, X. Yang, F. Jin, J. Ou-Yang, Change in the coercivity of CoFe₂O₄ nano-particles verified to result from a change in their domain structure, *Ceramics International* 40 (2014) 3439 – 3443.
105. S.L. Darshane, S.S. Suryavanshi, I.S. Mulla, Nanostructured nickel ferrite: A liquid petroleum gas sensor, *Ceramics International* 35 (2009) 1793.
106. J.B. Wiley, R.B. Kaner, *Rapid Solid-State Precursor Synthesis of Materials*, *Science* 255 (1992) 1093-1097.
107. X'Pert High Score Plus 2.0a, PANalytical BV, Lelyweg 1, Almelo, the Netherlands, ICSD Database release 2010/2, FIZ Karlsruhe, Germany.
108. T. Žák, Y. Jirásková, CONFIT: Mössbauer spectra fitting program, *Surface Interface Analysis* 38 (2006) 710-714.
109. D. Guillard, A.E. Lewis, Nickel Carbonate Precipitation in a Fluidized-Bed Reactor, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40(23) (2001) 5564-5569
110. J.W. Patterson, H.E. Allen, J.J. Scala, Carbonate precipitation for heavy metals pollutants, *Water Pollution Control Federation*, 49(12) (1977) 2397–2410
111. D. Zhang, B. Ju, S. Zhang, J. Yang, Progress in The Synthesis and Application of Green Chemicals, Carboxymethyl Starch Sodium, *Proceedings of The 3rd International Conference on Functional Molecules ICFM*, 8-11 September, Dalian, China, 2005, p. 25-30
112. A.V. Rao, G.M. Pajonk, N.N. Parvathy, Effect of solvents and catalysts on monolithicity and physical properties of silica aerogels, *Journal of Materials Science* 29(7) (1994) 1807-1817

113. J. Ming, C. Wu, H. Cheng, Y. Yu, F. Zhao, Reaction of hydrous inorganic metal salts in CO₂ expanded ethanol: Fabrication of nanostructured materials via supercritical technology, *Journal of Supercritical Fluids* 57 (2011) 137–142
114. A. Baykal, N. Kasapoglu, Y. Koseoglu, M.S. Toprak, H. Bayrakdar, CTAB-assisted hydrothermal synthesis of NiFe₂O₄ and its magnetic characterization, *Journal of Alloys and Compounds* 464 (2008) 514–518.
115. D. Jiles, *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*, Chapman & Hall, London, (1991).
116. S. Mentus, U. Mioč, *Odabrane metode fizičko-hemijske analize*, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, (1993).
117. V. Čosović, *Doktorska disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu*, (2008).
118. S.M. Milosavljević, *Strukturne instrumentalne metode*, Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd (1997).
119. *FTIR Spectroscopy Attenuated Total Reflectance (ATR)*, Technical note, Perkin Elmer, (2005).
120. *ATR Theory and Applications*, Application note – 0402, Pike Technologies
121. N. Hwang, A.R. Barron, *BET Surface Area Analysis of Nanoparticles*, OpenStax-CNX module: m38278
122. *ISO 9277:2010 Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption - BET method*, Second Edition of ISO 9277, ISO, Geneva, 2010
123. J.M. Zielinski, L. Kettle, *Physical Characterization: Surface Area and Porosity*, Whitepaper, Intertek, 2013
124. G.F. Goya, Handling the particle size and distribution of Fe₃O₄ nanoparticles through ball milling, *Solid State Communications*, 130 (2004) 783-787.
125. S. Kamali-M, T. Ericsson, R. Wäppling, Characterization of iron oxide nanoparticles by Mössbauer spectroscopy, *Thin Solid Films*, 515 (2006) 721.
126. J.-M. Grenèche, M. Miglierini, *Mössbauer Spectroscopy in Materials Science*, (Ed.) M. Miglierini, D. Petridis, Kluwer, Dordrecht, 1999.
127. A. Ceylan, S. Ozcan, C. Ni, S.I. Shah, Solid state reaction synthesis of NiFe₂O₄ nanoparticles, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 320 (2008) 857-863.

128. G.A. El-Shobaky, A.A. Ibrahim, Effects of Li₂O Doping on Thermal Solid-Solid Interaction Between Ferric Oxide and Nickel Carbonate, *Thermochimica Acta* 132 (1988) 117-126.
129. Y. Ahn, E.J. Choi, S. Kim, H.N. Ok, Magnetization and Mossbauer study of cobalt ferrite particles from nano phase cobalt iron carbonate, *Materials Letters* 50 (2001) 47-52.
130. N. Hanh, O.K. Quy, N.P. Thuy, L.D. Tung, L. Spinu, Synthesis of cobalt ferrite nanocrystallites by the forced hydrolysis method and investigation of their magnetic properties, *Physica B: Condensed Matter* 327 (2003) 382-384.
131. R.D. Walderon, Infrared Spectra of Ferrites, *Physical review* 99(6)(1955) 1727-1735.
132. T. Shanmugavel, S.G. Raj, G.R. Kumar, G. Rajarajan, D. Saravanan, Cost effective preparation and characterization of nanocrystalline nickel ferrites (NiFe₂O₄) in lowtemperature regime, *Journal of King Saud University – Science* 27 (2015) 176–181.
133. V. Sepelak, D. Baabe, D. Mienert, D. Schultze, F. Krumeich, F.J. Litterst, K.D. Becker, Evolution of structure and magnetic properties with annealing temperature in nanoscale high-energy-milled nickel ferrite, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 257(2-3) (2003) 377-386.
134. H. Yang, L. Zhao, X. Yang, L. Shen, L. Yu, W. Sun, Y. Yan, W. Wang, S. Feng, The synthesis and the magnetic properties of Nd₂O₃-doped Ni–Mn ferrites nanoparticles, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 271(2- 3) (2004) 230-236
135. T. Komatsu, N. Soga, Mössbauer study of the NiFe₂O₄ precipitation process from a silicate glass, *Journal of Applied Physics* 51 (1) (1980) 601-606
136. D. Lin, A.C. Nunes, C.F. Majkrzak, A.E. Berkowitz, Polarized neutron study of the magnetization density distribution within a CoFe₂O₄ colloidal particle II, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 145(3) (1995) 343-348
137. R. Kodama, A. Berkowitz, J.E. Mcniff, S. Foner, Surface Spin Disorder in NiFe₂O₄ Nanoparticles, *Physical Review Letters* 77 (2) (1996) 394-397
138. K. Haneda, Recent advances in the magnetism of fine particles, *Canadian Journal of Physics* 65 (1987) 1233-1244.

139. A. Pradeep, P. Priyadharsini, G. Chandrasekaran, Production of single phase nano size NiFe_2O_4 particles using sol-gel auto combustion route by optimizing the preparation conditions, *Materials Chemistry and Physics* 112(2) (2008) 572-576.
140. A.B. Nawale, N.S. Kanhe, K.R. Patil, S.V. Bhoraskar, V.L. Mathe, A.K. Das, Magnetic properties of thermal plasma synthesized nanocrystalline nickel ferrite (NiFe_2O_4), *Journal of Alloys and Compounds* 509 (12) (2011) 4404-4413.
141. G.F. Fine, L.M. Cavanagh, A. Afonja, R. Binions, Metal Oxide Semi-Conductor Gas Sensors in Environmental Monitoring, *Sensors (Basel)* 10(6) (2010) 5469-502
142. L. Ma, L. Chen, S. Chen, Study on the characteristics and activity of Ni-Cu-Zn ferrite for decomposition of CO_2 , *Materials Chemistry and Physics* 114(2-3) (2009) 692-696.
143. A.R. Bazaev, I.M. Abdulagatov, E.A. Bazaev, A. Abdurashidova, PVT Measurements for Pure Ethanol in the Near-Critical and Supercritical Regions, *International Journal of Thermophysics* 28(1)(2007) 194-219
144. J. Kim, S. Hong, J. Yoo, Continuous synthesis of hierarchical porous ZnO microspheres in supercritical methanol and their enhanced electrochemical performance in lithium ion batteries, *Chemical Engineering Journal* 266 (2015) 179-188
145. A.D. C. Permana, A. Nugroho, K. Y. Chung, W. Chang, J. Kim, Template-free synthesis of hierarchical porous anatase TiO_2 microspheres with carbon coating and their electrochemical properties, *Chemical Engineering Journal* 241 (2014) 216-227.
146. S. C. Watawe, B.D. Sutar, B.D. Sarwade, B.K. Chougule, Infrared studies of some mixed Li-Co ferrites, *International Journal of Inorganic Materials* 3 (2001) 819-823.
147. N. M. Deraz, Production and characterization of pure and doped copper ferrite nanoparticles, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 82 (2008) 212-222
148. R. Topkaya, O. Akman, S. Kazan, B. Aktas, Z. Durmus, A. Baykal, Surface spin disorder and spin-glass-like behaviour in manganese-substituted cobalt ferrite nanoparticles, *Journal of Nanoparticle Research* 14 (2012) 1156

149. B.D. Cullity, C.D. Graham, Introduction to Magnetic Materials, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, (2009) 19
150. K. Nejati, R. Zahibi, Preparation and magnetic properties of nano size nickel ferrite particles using hydrothermal method, Chemistry Central Journal 6 (2012) 23
151. S. S. Umare, R.S. Ningthoujam, S.J. Sharma, S. Shrivastava, S.Kurian, N.S. Gajbhiye, Mössbauer and magnetic studies on nanocrystalline NiFe₂O₄ particles prepared by ethylene glycol route, Hyperfine Interactions 184 (1) (2008) 235-243
152. Q. Liu, H. Huang, L. Lai, J. Sun, T. Shang, Q. Zhou, Z. Xu, Hydrothermal synthesis and magnetic properties of NiFe₂O₄ nanoparticles and nanorods, Journal of Materials Science 44 (2009) 1187-1191
153. S.Singh, N.K. Ralhan, R.K. Kotnala, K.C. Verma, Nanosize dependent electrical and magnetic properties of NiFe₂O₄, Indian Journal of Pure & Applied Physics 50(10)(2012) 739-743
154. M. Kooti, A.N. Sedeh. Synthesis and Characterization of NiFe₂O₄ Magnetic Nanoparticles by Combustion Method, Journal of Materials Science & Technology, 29(1) (2013) 34-38.

BIOGRAFIJA AUTORA

Aleksandar R. Čosović je rođen 07.03.1974. godine u Beogradu. Osnovnu i srednju školu (Gimnazija „Sveti Sava“ – prirodno-matematički smer) je završio u Beogradu, a Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu upisao je 1994. godine gde je diplomirao na odseku za hemijsko inženjerstvo u Oktobru 2001. godine odbranivši diplomski rad pod nazivom “Sušenje suspenzije kalcijum-karbonata u fluidizovanom sloju inertnih čestica“. Nakon diplomiranja upisao je postdiplomske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu, smer Fenomeni prenosa, gde je u martu 2008. godine odbranio magistarsku tezu pod nazivom: „Ispitivanje uklanjanja tečnog otpada kombinovanim postupkom isparavanja i katalitičkog sagorevanja“. Od 2002. godine je zaposlen u Institutu za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina (ITNMS) u Beogradu, gde radi i danas. Angažovan je na projektima Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja u zvanju istraživač saradnik i obavlja funkciju koordinatora Laboratorije za zaštitu životne sredine i rukovodioca Centralne Laboratorije za ispitivanja.

U toku 2009. godine učestvovao je u UNIDO projektu “Čistija proizvodnja” na osnovu čega je postao UNIDO sertifikovani konsultant za čistiju proizvodnju.

U 2013. godini završio je kurs “Regional training on Low Carbon Technologies for LC experts”, u organizaciji UNIDO i Makedonskog nacionalnog centra za čistiju proizvodnju, Skoplje.

Autor je i koautor više radova u vrhunskim međunarodnim, međunarodnim i vodećim nacionalnim časopisima, saopštenja na međunarodnim naučnim konferencijama, kao i nekoliko tehničkih rešenja.

NAUČNI RADOVI I SAOPŠTENJA PROIZAŠLI IZ REZULTATA DOKTORSKE DISERTACIJE

Rad u vrhunskom međunarodnom časopisu - M₂₁

- **Aleksandar R. Čosović**, Vladan R. Čosović, Tomáš Žák, Bohumil David, Nadežda M. Talijan, *Structure and Properties of Nanosize NiFe₂O₄ Prepared by Template and Precipitation Methods*, Journal of Mining and Metallurgy Section B: Metallurgy, Vol. 49, No. 3B, 2013, p. 271-277; (IF (2013) =1,135 (22/75) Metallurgy & Metallurgical engineering) ISSN: 1450 – 5339
- **Aleksandar R. Čosović**, Tomáš Zák, Sandra B. Glišić, Miroslav D. Sokić, Slavica S. Lazarević, Vladan R. Čosović, Aleksandar M. Orlović, *Synthesis of nano-crystalline NiFe₂O₄ powders in subcritical and supercritical ethanol*, Journal of Supercritical Fluids 113 (2016) 96–105(IF (2014) =2,919 (24/135) Engineering, Chemical) ISSN: 0896-8446

Rad u međunarodnom časopisu - M₂₃

- Tomáš Žák, Vladan Čosović, **Aleksandar Čosović**, Bohumil David, Nadežda Talijan, Dragana Živković, *Formation of Magnetic Microstructure of the Nanosized NiFe₂O₄ Synthesized Via Solid-State Reaction*, Science of Sintering, Međunarodni Institut za nauku o sinterovanju, Vol. 44, No. 1, 2012, p. 103-112; (IF (2012) =0,430 (15/27) Materials science, Ceramics) ISSN: 0350-820X
- Tomáš Žák, Bohumil David, **Aleksandar Čosović**, Vladan Čosović, Dragana Živković, Nadežda Talijan, *Structure and Magnetic Properties of Nano crystalline NiFe₂O₄ Prepared via Precipitation Route*, Acta Physica Polonica A, (2014), vol. 126 br. 1, p. 142-143; (IF (2014) =0,530 (69/78) Physics, Multidisciplinary) ISSN: 1898 – 794X

Rad u vodećem nacionalnom časopisu – M₅₁

- Vladan Čosović, **Aleksandar Čosović**, Nadežda Talijan, Dragana Živković, Tomáš Žák, Bohumil David, *NiFe₂O₄ Nanocrystalline Powders Precipitated with Addition of Soluble Starch as a Dispersing Agent*, Journal of Trends in the Development of Machinery and Associated Technology, (2014), vol. 18, br. 1, p. 115-118; ISSN: 2303 – 4009
- **Aleksandar Čosović**, Vladimir Adamović, Miroslav Sokić, Nada Štrbac, *Primena niki-ferita kao senzora za detekciju gasovitih zagađujućih materija*, Ecologica, (2015), vol. 22, br. 80, p. 671-676; ISSN: 0354 - 3285

Rad saopšten na skupu međunarodnog značaja štampan u celini – M₃₃

- Vladan Čosović, **Aleksandar Čosović**, Tomáš Žák, Bohumil David, Nadežda Talijan, Dragana Živković, *Thermomagnetic analysis and its influence on*

structure and magnetic properties of NiFe₂O₄ nanocrystalline powders, Proceedings of the 46th International October Conference on Mining and Metallurgy, 01-04 October 2014, Bor Lake, Bor, Serbia, p. 330-333; ISBN: 978-86-6305-026-6

- Vladan Ćosović, Nadežda Talijan, Dragana Živković, **Aleksandar Ćosović**, Tomáš Žák, Bohumil David, *NiFe₂O₄ Nanocrystalline Powders Precipitated With Addition Of Soluble Starch As A Dispersing Agent*, Proceedings of the 18th International Research/Expert Conference "Trends in the Development of Machinery and Associated Technology" **TMT 2014**, 10-12 September 2014, Budapest, Hungary, p. 141-144; ISSN: 1840-4944
- **Aleksandar Ćosović**, Vladan Ćosović, Ljubiša Balanović, Dragana Živković, Tomáš Žák, Nadežda Talijan, *Nanocrystalline NiFe₂O₄ synthesized by modified precipitation method*, Proceedings of the 1st Metallurgical & Materials Engineering Congress of South-East Europe, May 23rd-25th 2013, Belgrade, Serbia, p. 92-98; ISBN: 987-86-87183-24-7
- Vladan Ćosović, Nadežda Talijan, Tomáš Žák, Bohumil David, **Aleksandar Ćosović**, Dragana Živković, *Characterisation of BaFe₁₂O₁₉ and NiFe₂O₄ Magnetic Materials*, Proceedings of the 9th Scientific - Research Symposium Metallic and Nonmetallic Materials production – properties – application, University of Zenica, Zenica, Bosnia and Herzegovina, 23. – 24. april, 2012; ISBN: 978-9958-785-26-9

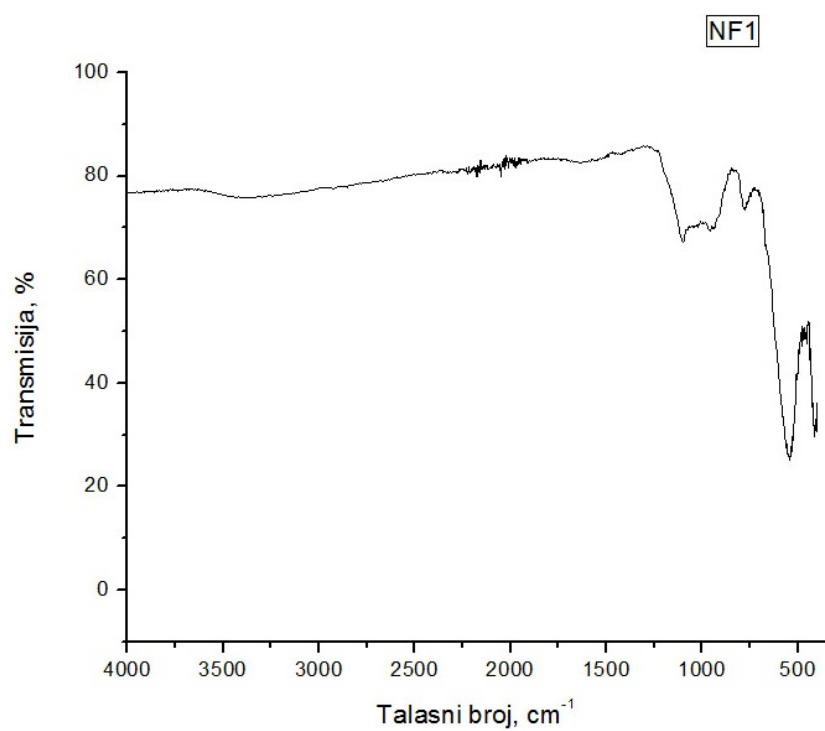
PRILOG I – Pregled metoda sinteze nanokristalnih prahova oksida metala

Proces sinteze	Prednosti	Nedostaci
Taloženje u rastvoru (koprecipitacija)	<ul style="list-style-type: none"> Niska cena Mogućnost sinteze u velikim količinama 	<ul style="list-style-type: none"> Široka raspodela veličina čestica (80-150 nm [41]) Dodatni termički tretman
Mehanohemijska sinteza	<ul style="list-style-type: none"> Jednostavnost 	<ul style="list-style-type: none"> Loša kristalna struktura Široka raspodela veličina čestica (35-85 nm [49]; 40-130 nm [49]) Dugačko vreme sinteze (2-30h) Dodatni termički tretman
Sol-gel sinteza (vodena sredina)	<ul style="list-style-type: none"> Relativno uska raspodela veličina čestica (9-22 nm [51]; 15-35 nm [52]) Mogućnost oblikovanja proizvoda 	<ul style="list-style-type: none"> Dugačko vreme sinteze (2-48h [62, 52]) Otežana sinteza višekomponentnih oksida Upotreba dodatnih organskih agenasa Dodatni termički tretman
Sol-gel sinteza (organska sredina)	<ul style="list-style-type: none"> Mogućnost uticanja na morfologiju čestica praha Uska raspodela veličina čestica (± 1 do ± 5 nm [62]) Mala veličina kristala Dobra kristalna struktura 	<ul style="list-style-type: none"> Dugačko vreme sinteze (2-4h [62]) Dodatni termički tretman Upotreba velike količine organskih rastvarača i otrovnih jedinjenja
Hidrotermalni postupak (subkritični uslovi)	<ul style="list-style-type: none"> Uska raspodela veličina čestica (25-35 nm) [41] 	<ul style="list-style-type: none"> Dugačko vreme sinteze (6-76h) [66]
Solvotermalni postupak* (subkritični uslovi)	<ul style="list-style-type: none"> Uska raspodela veličina čestica (± 5 do ± 8 nm) [70, 71] 	<ul style="list-style-type: none"> Dugačko vreme sinteze (8-48h) [72, 73] Upotreba organskih rastvarača i otrovnih jedinjenja Visoka cena
Hidrotermalni postupak (natkritični uslovi)	<ul style="list-style-type: none"> Uska raspodela veličina čestica (7,5 – 9,6 nm [90]; 28 - 43 nm [84]; 38 – 43 nm [91]) Dobra kristalna struktura Kratko vreme reakcije (i do nekoliko sekundi [84, 90, 91]) Mogućnost sinteze u protočnom sistemu Ne zahteva upotrebu organskih rastvarača Ne zahteva dodatni termički tretman 	<ul style="list-style-type: none"> Visoka reakciona temperatura i pritisak (200-400 °C; 25-30 MPa [84, 90, 91])
Solvotermalni postupak (natkritični uslovi)	<ul style="list-style-type: none"> Uska raspodela veličina čestica Dobra kristalna struktura Relativno kratko vreme reakcije (do par sati) Umerene reakcione temperature i pritisci (200-300 °C; 3,5-7,5 MPa) 	<ul style="list-style-type: none"> Upotreba organskih rastvarača Modifikacija površine čestica

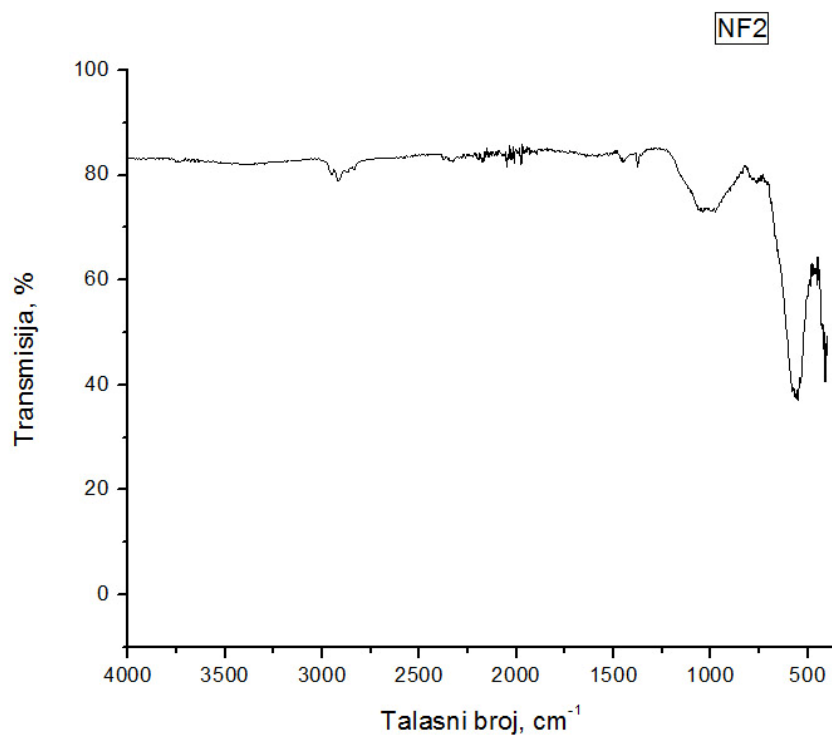
*za reakcioni medijum: benzil alkohol, heksanol, oleinska kiselina, oleilamin, benzil-etar

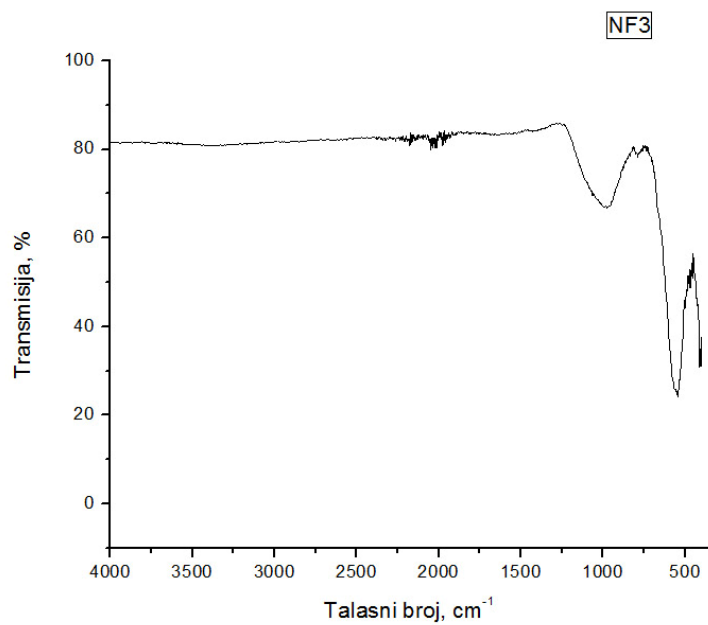
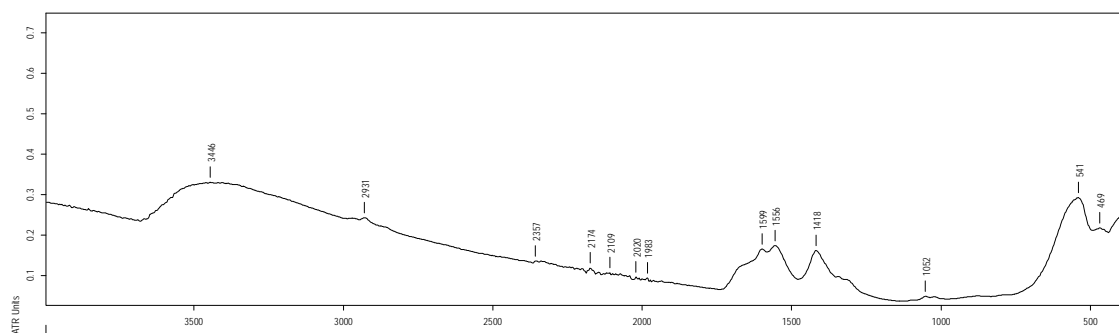
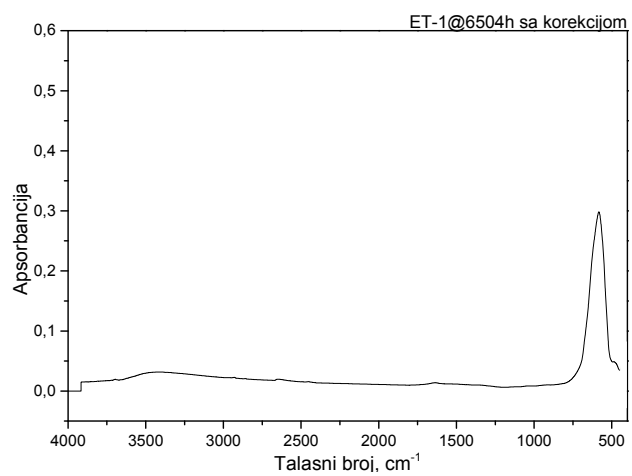
PRILOG II – FTIR merenja

NF1

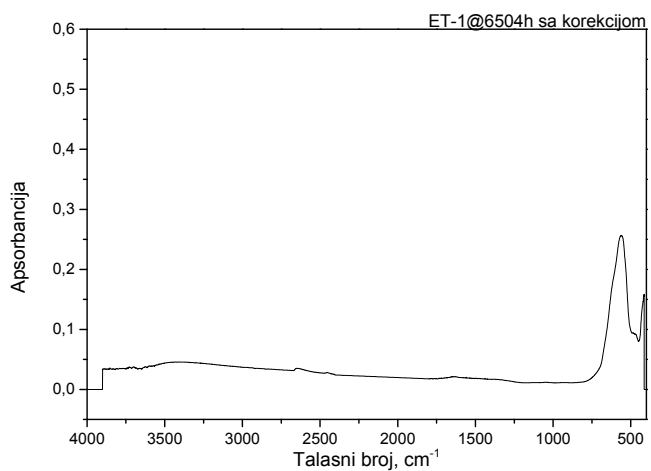


NF2

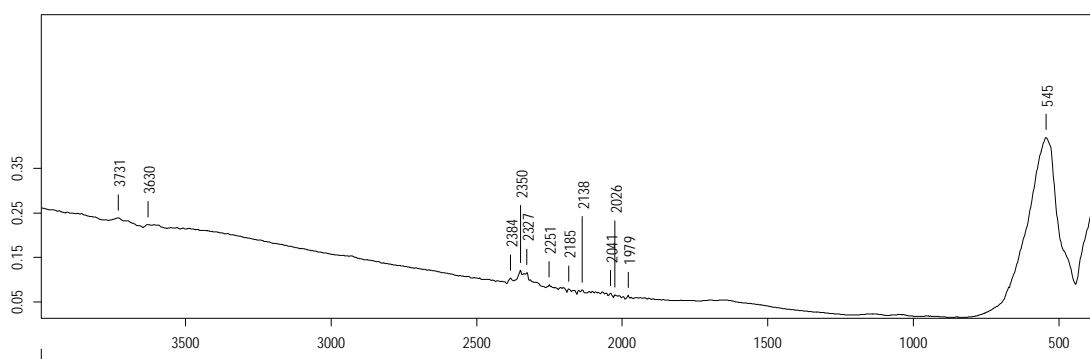


NF3**ET-1 nativni****ET-1@6504h**

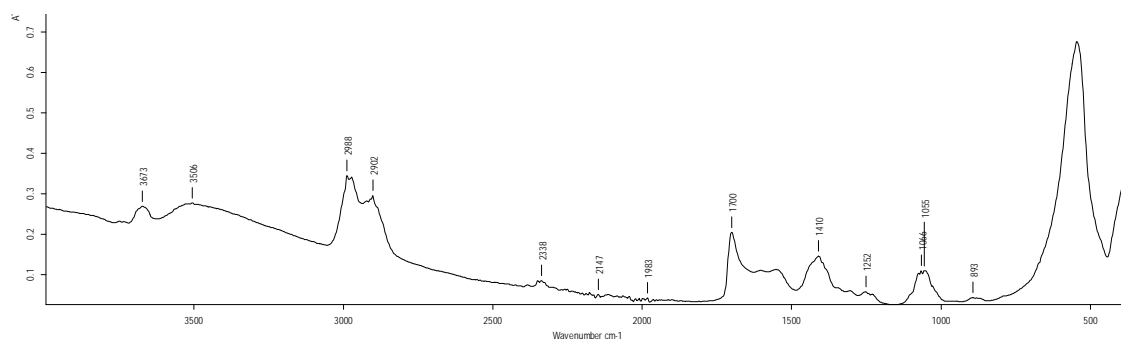
ET-1@6508h

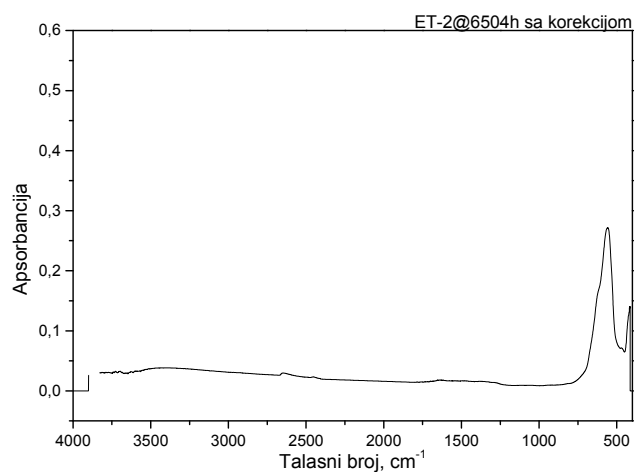
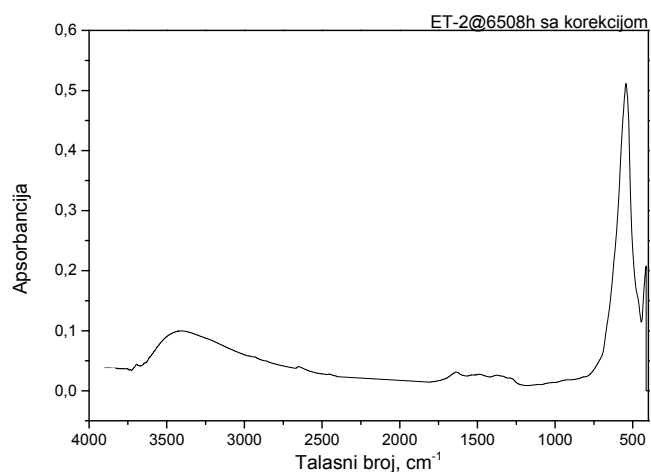
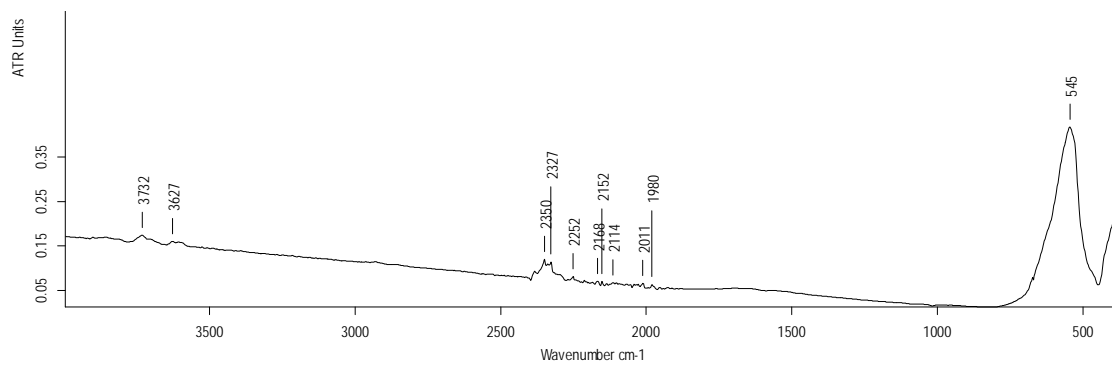


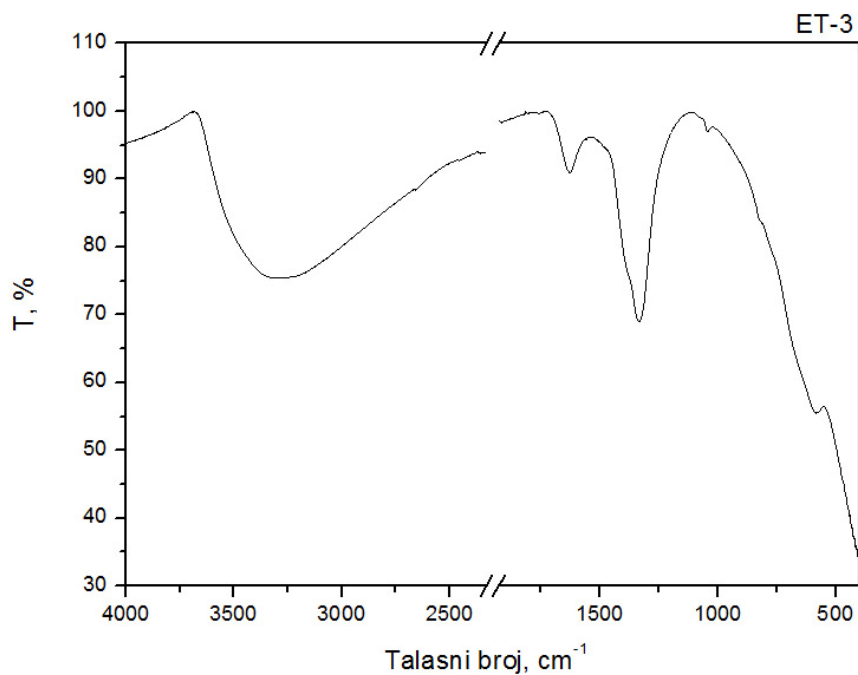
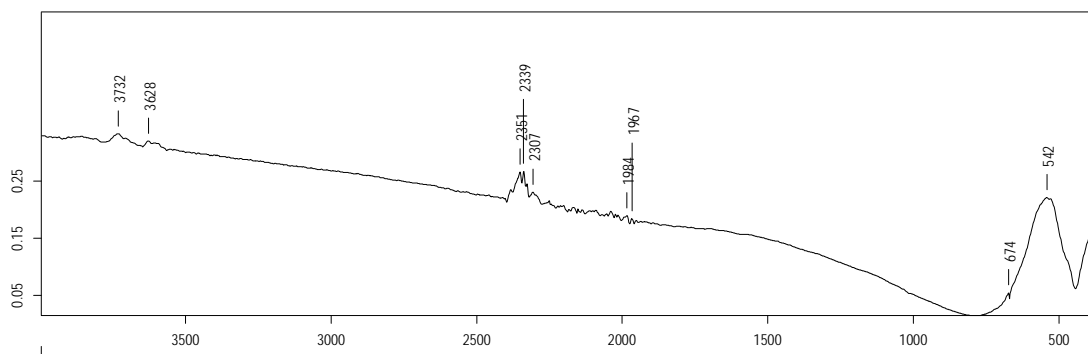
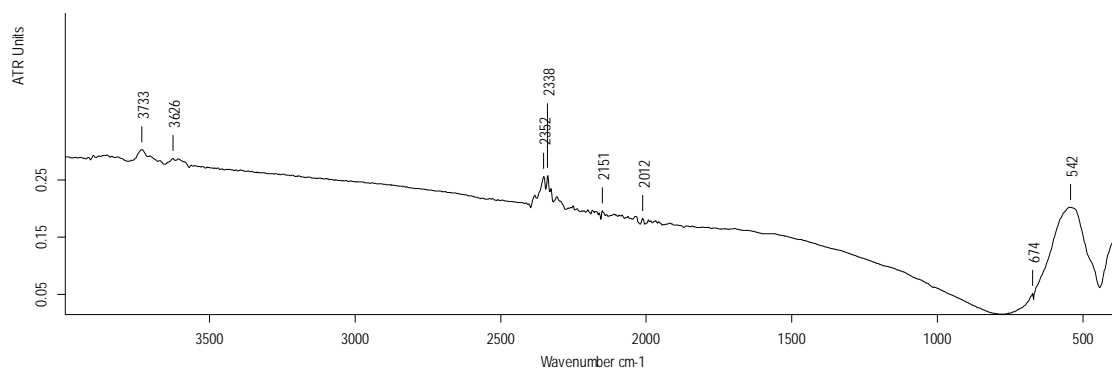
ET-1@9004h



ET-2 nativni

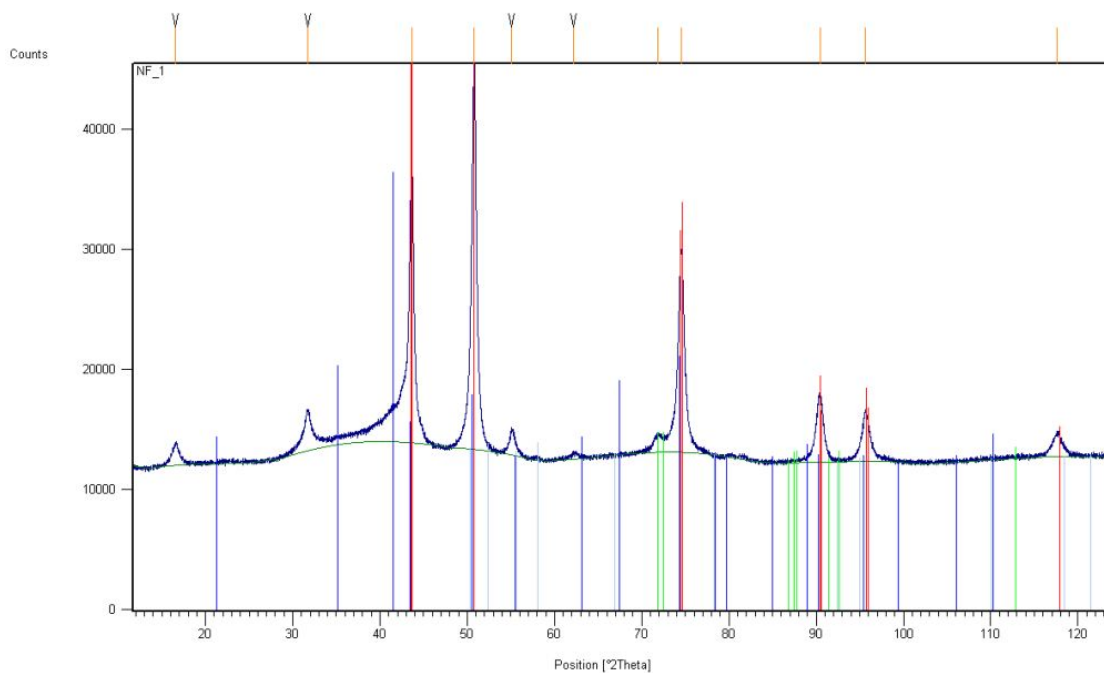


ET-2@6504h**ET-2@6508h****ET-2@9004h**

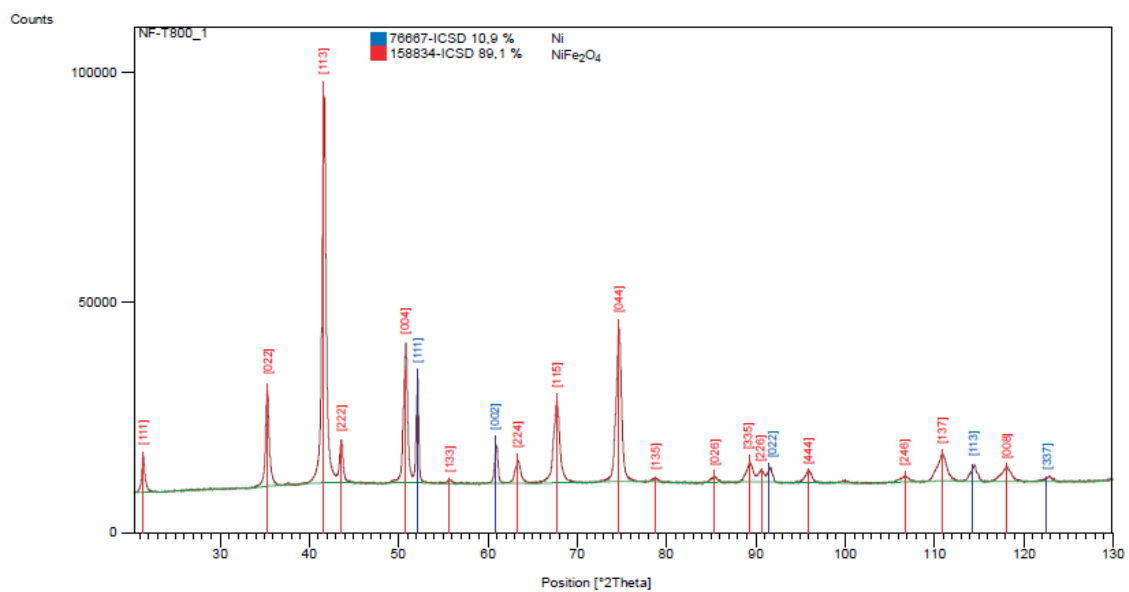
ET-3 nativni**ET-3@9004h****ET-4@9004h**

PRILOG III – XRD merenja

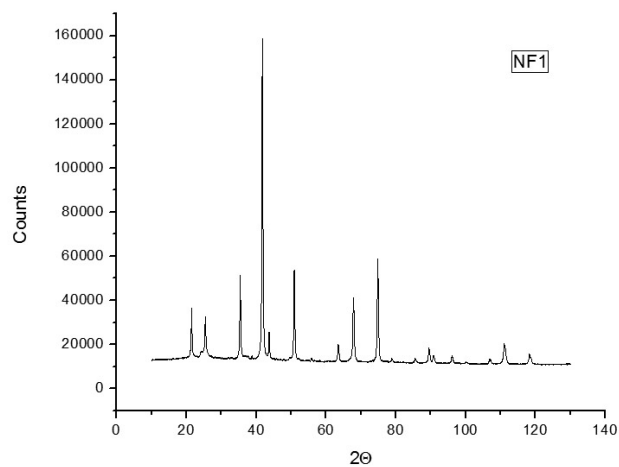
SS (pre termomagnetnih merenja)



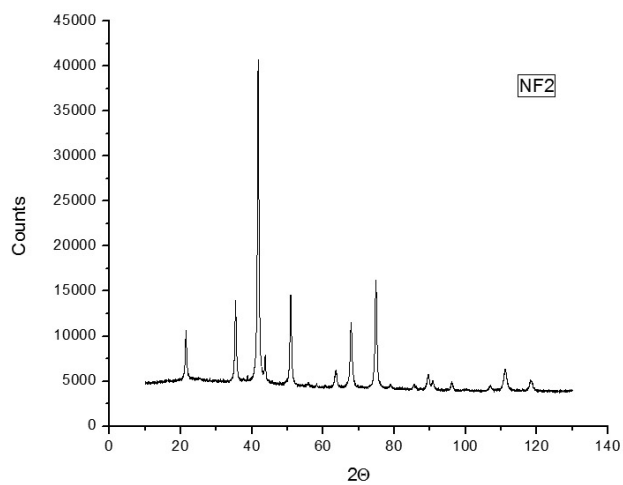
SS (posle termomagnetnih merenja)



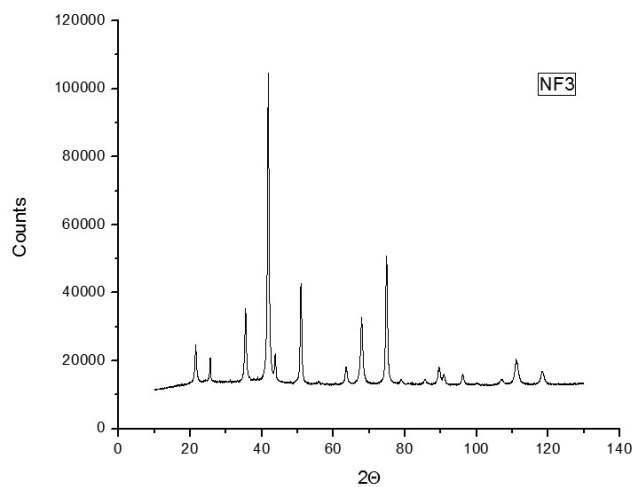
NF1



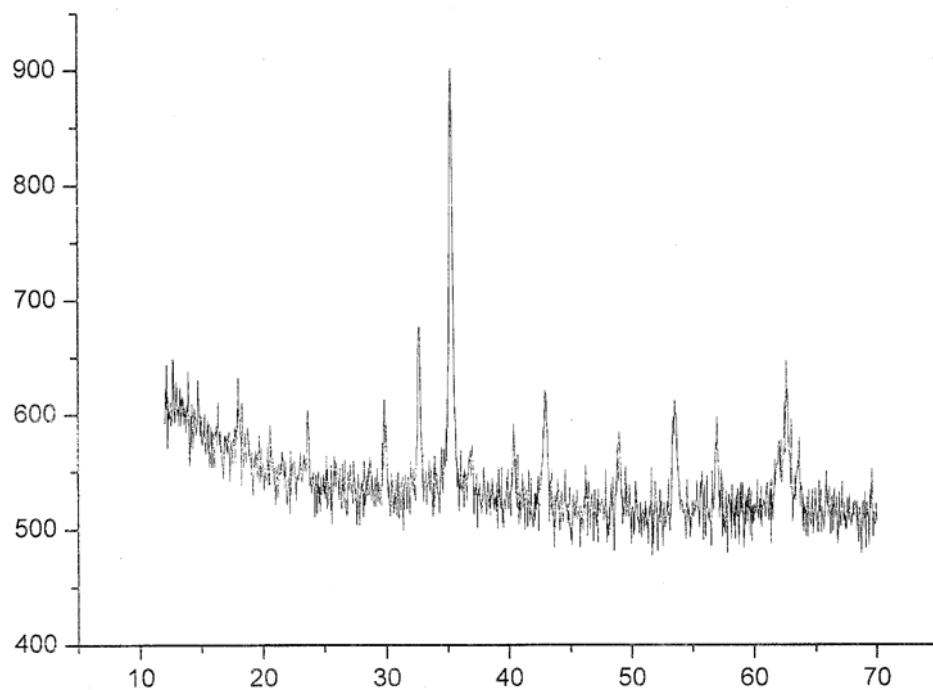
NF2



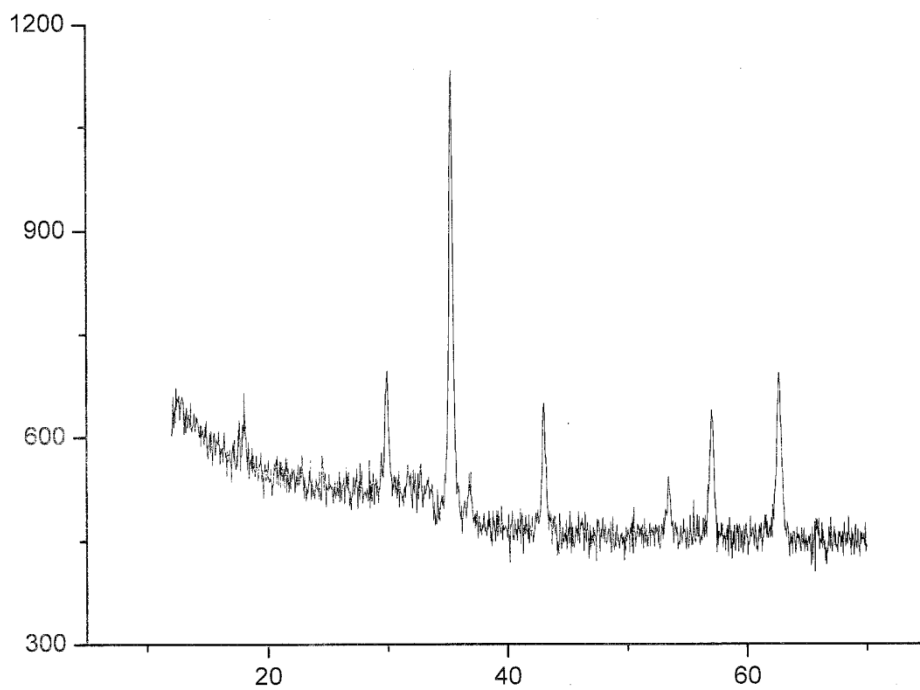
NF3



ET-1 nativni



ET-2 nativni



ET-1@6504h**R-Values**

Rexp : 0.68 Rwp : 1.24 Rp : 0.86 GOF : 1.82

Rexp` : 10.17 Rwp` : 18.51 Rp` : 32.64 DW : 0.64

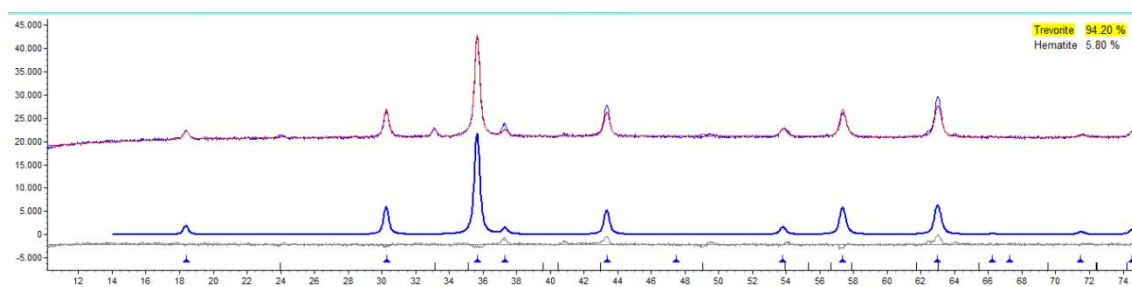
Quantitative Analysis - Rietveld

Phase 1 : Trevorite 94.20(82) %

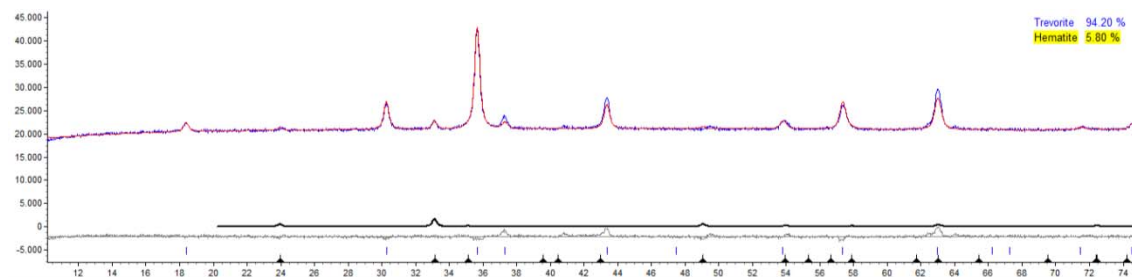
Phase 2 : Hematite 5.80(82) %

Structure 1

Phase name	Trevorite	Crystallite Size	
R-Bragg	10.605	Cry size Lorentzian (nm)	37.7
Spacegroup	Fd-3mS	Cry size Gaussian (nm)	9795.8
Scale	0.0004096(31)	k: 1 LVol-IB (nm)	24(33)
Cell Mass	1875.050	k: 0.89 LVol-FWHM (nm)	34(22)
Cell Volume (Å ³)	580.61(18)	Lattice parameters	
Wt% - Rietveld	94.20(82)	a (Å)	8.34248(84)

**Structure 2**

Phase name	Hematite	Crystallite Size	
R-Bragg	1.491	Cry size Lorentzian (nm)	46.5
Spacegroup	R-3cH	Cry size Gaussian (nm)	9980.9
Scale	0.000093(14)	k: 1 LVol-IB (nm)	30(220)
Cell Mass	958.149	k: 0.89 LVol-FWHM (nm)	40(170)
Cell Volume (Å ³)	308.27(60)	Lattice parameters	
Wt% - Rietveld	5.80(82)	a (Å)	5.1069(45)
		c (Å)	13.649(11)



ET-1@6508h**R-Values**

Rexp : 0.70 Rwp : 1.27 Rp : 0.88 GOF : 1.82

Rexp` : 10.24 Rwp` : 18.66 Rp` : 33.04 DW : 0.63

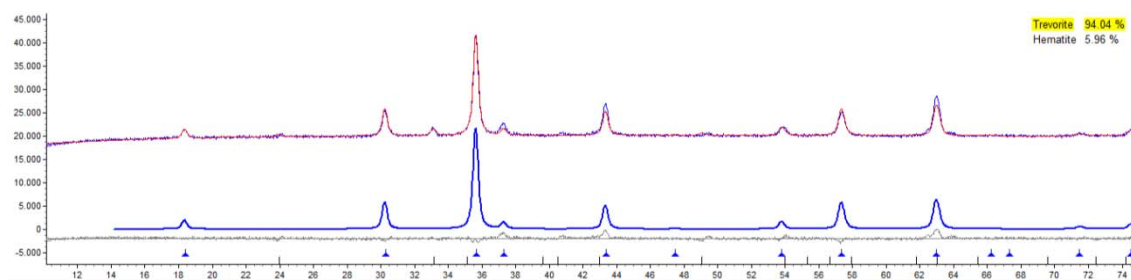
Quantitative Analysis - Rietveld

Phase 1 : Trevorite 94.04(85) %

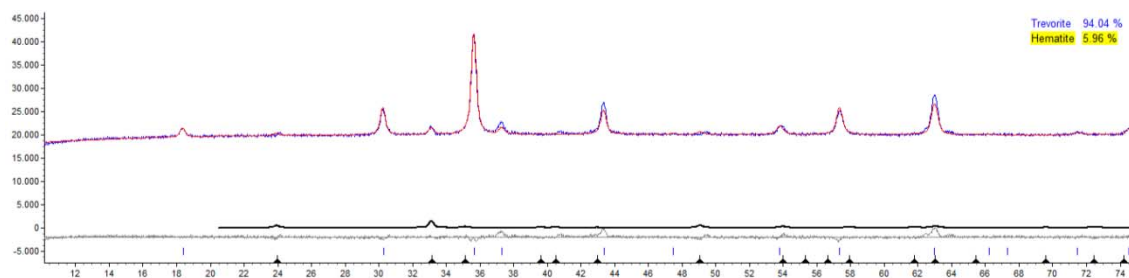
Phase 2 : Hematite 5.96(85) %

Structure 1

Phase name	Trevorite	Crystallite Size	
R-Bragg	2.015	Cry size Lorentzian (nm)	42.4(47)
Spacegroup	Fd-3mS	Cry size Gaussian (nm)	107(46)
Scale	0.0003908(32)	k: 1 LVol-IB (nm)	24.7(28)
Cell Mass	1875.050	k: 0.89 LVol-FWHM (nm)	33.0(43)
Cell Volume (Å ³)	580.48(17)	Lattice parameters	
Wt% - Rietveld	94.04(85)	a (Å)	8.34185(81)

**Structure 2**

Phase name	Hematite	Crystallite Size	
R-Bragg	0.842	Cry size Lorentzian (nm)	74.3
Spacegroup	R-3cH	Cry size Gaussian (nm)	45.2
Scale	0.000091(14)	k: 1 LVol-IB (nm)	26(33)
Cell Mass	958.149	k: 0.89 LVol-FWHM (nm)	29(34)
Cell Volume (Å ³)	307.93(65)	Lattice parameters	
Wt% - Rietveld	5.96(85)	a (Å)	5.1054(48)
		c (Å)	13.641(12)



ET-2@6504h**R-Values**

Rexp : 0.72 Rwp : 0.92 Rp : 0.71 GOF : 1.28

Rexp` : 9.89 Rwp` : 12.62 Rp` : 26.17 DW : 1.32

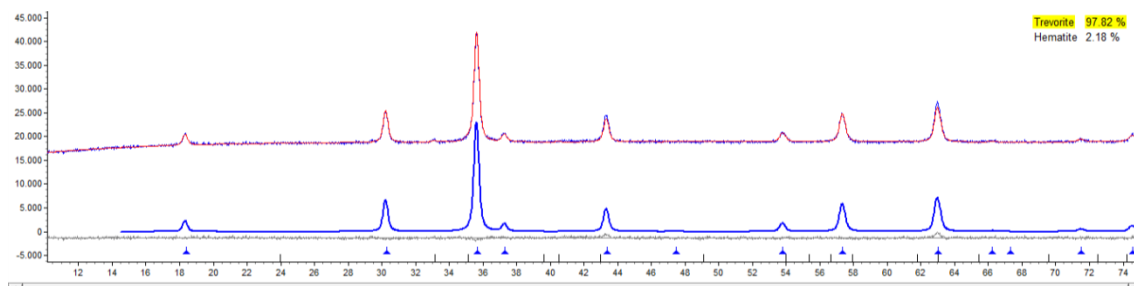
Quantitative Analysis - Rietveld

Phase 1 : Trevorite 97.82(65) %

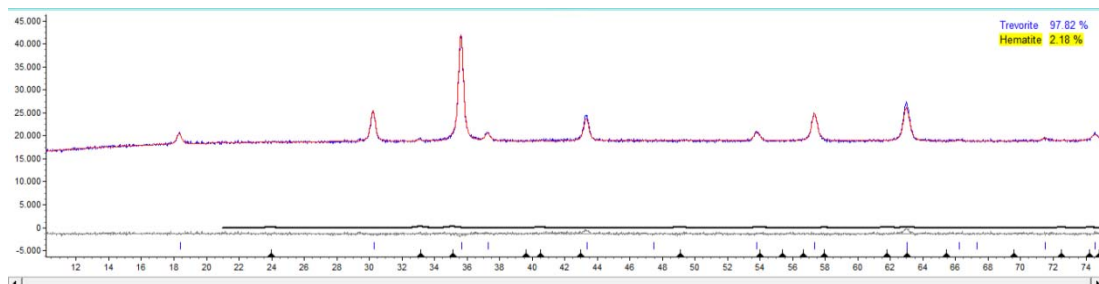
Phase 2 : Hematite 2.18(65) %

Structure 1

Phase name	Trevorite	Crystallite Size	
R-Bragg	0.946	Cry size Lorentzian (nm)	47.4(37)
Spacegroup	Fd-3mS	Cry size Gaussian (nm)	107(29)
Scale	0.0004033(25)	Lattice parameters	
Cell Mass	1875.050	a (Å)	8.34021(45)
Cell Volume (Å ³)	580.138(94)		
Wt% - Rietveld	97.82(65)		

**Structure 2**

Phase name	Hematite	Crystallite Size	
R-Bragg	0.515	Cry size Lorentzian (nm)	109.9(930)
Spacegroup	R-3cH	Cry size Gaussian (nm)	43.1(100)
Scale	0.000033(10)	k: 1 LVol-IB (nm)	29(87)
Cell Mass	958.149	k: 0.89 LVol-FWHM (nm)	31(80)
Cell Volume (Å ³)	307.80(84)	Lattice parameters	
Wt% - Rietveld	2.18(65)	a (Å)	5.1053(52)
		c (Å)	13.637(25)



ET-2@6508h**R-Values**

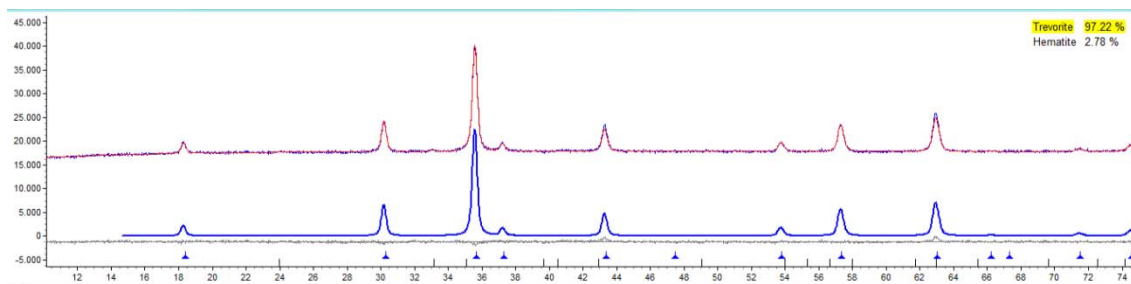
Rexp : 0.74 Rwp : 0.93 Rp : 0.72 GOF : 1.26
 Rexp` : 10.06 Rwp` : 12.71 Rp` : 26.58 DW : 1.27

Quantitative Analysis - Rietveld

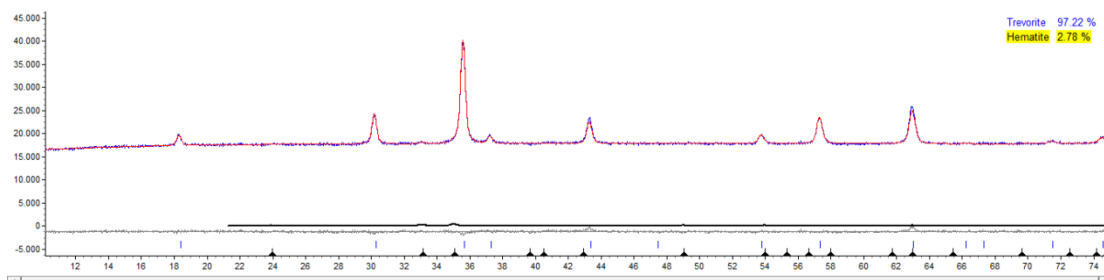
Phase 1 : Trevorite 97.22(77) %
 Phase 2 : Hematite 2.78(77) %

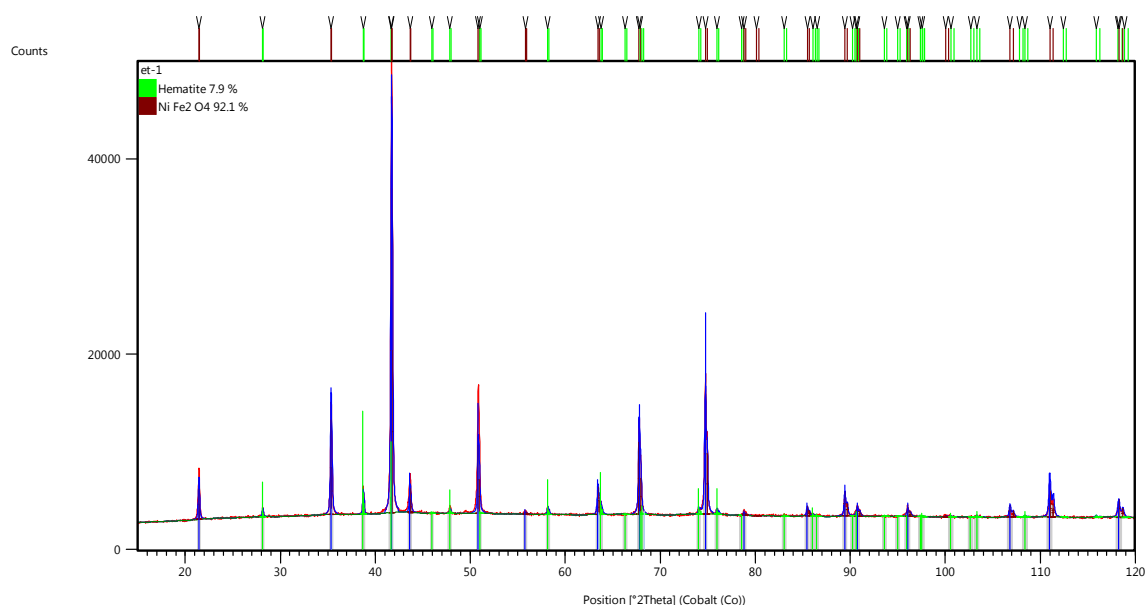
Structure 1

Phase name	Trevorite	Crystallite Size	
R-Bragg	1.060	Cry size Lorentzian (nm)	53.0(44)
Spacegroup	Fd-3mS	Cry size Gaussian (nm)	89(16)
Scale	0.0003781(25)	k: 1 LVol-IB (nm)	28.5(22)
Cell Mass	1875.050	k: 0.89 LVol-FWHM (nm)	36.6(31)
Cell Volume (Å ³)	580.074(92)	Lattice parameters	
Wt% - Rietveld	97.2(77)	a (Å)	8.33991(44)

**Structure 2**

Phase name	Hematite	Crystallite Size	
R-Bragg	0.439	Cry size Lorentzian (nm)	289.8
Spacegroup	R-3cH	Cry size Gaussian (nm)	22.2
Scale	0.000040(11)	k: 1 LVol-IB (nm)	19(42)
Cell Mass	958.149	k: 0.89 LVol-FWHM (nm)	19(28)
Cell Volume (Å ³)	307.91(96)	Lattice parameters	
Wt% - Rietveld	2.78(77)	a (Å)	5.1091(57)
		c (Å)	13.621(30)

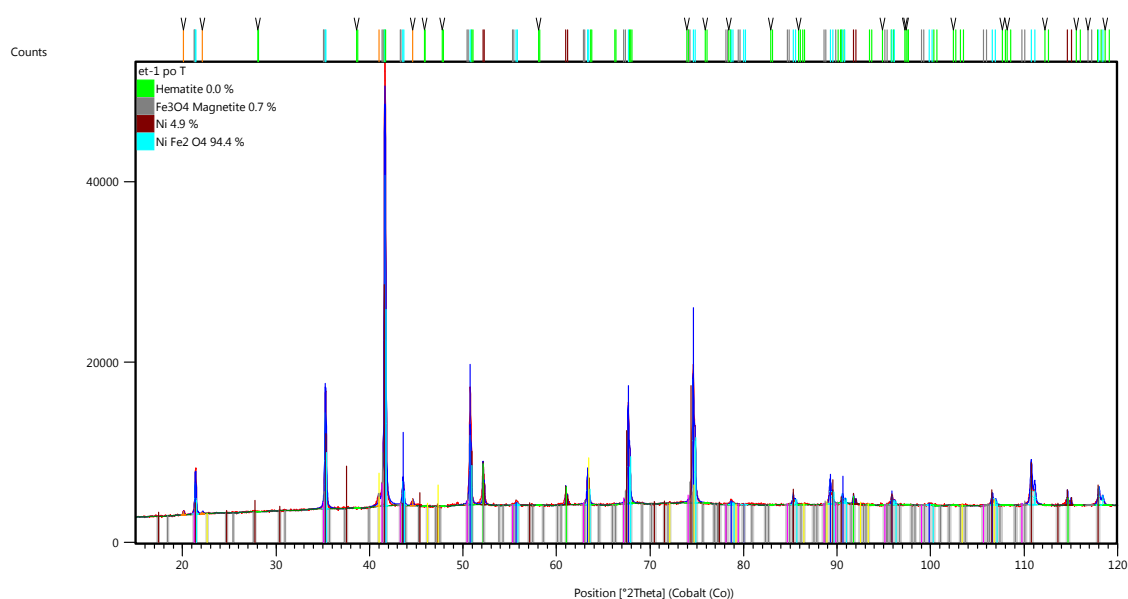


ET-1@9004h (pre termomagnetnih merenja)

Global Parameters		Background	Use available background
Number of used phases	2	R (expected)/ %	1.56974
Number of variables	8	R (profile)/ %	3.22519
Number of constraints	4	R (weighted profile)/ %	5.62973
Zero shift/ °2Theta	0.0141(9)	GOF	12.86224
Specimen displacement/ mm	0.000000	d-statistic	0.08424
Profile function	Pseudo Voigt		

Relevant parameters of Hematite		Lattice parameters	
Structure and profile data		a/ Å	5.0347(5)
Formula sum	Fe _{12.00} O _{18.00}	b/ Å	5.0347(5)
Formula mass/ g/mol	958.1532	c/ Å	13.746(2)
Density (calculated)/ g/cm ³	5.2718	alpha/ °	90
F(000)	456.0000	beta/ °	90
Weight fraction/ %	7.9(2)	gamma/ °	120
Space group (No.)	R -3 c (167)	V/ 10 ⁶ pm ³	301.75840

Relevant parameters of NiFe₂O₄		Lattice parameters	
Structure and profile data		a/ Å	8.3375(1)
Formula sum	Fe _{16.00} Ni _{8.00} O _{32.00}	b/ Å	8.3375(1)
Formula mass/ g/mol	1875.1330	c/ Å	8.3375(1)
Density (calculated)/ g/cm ³	5.3716	alpha/ °	90
F(000)	896.0000	beta/ °	90
Weight fraction/ %	92.1(3)	gamma/ °	90
Space group (No.)	Fd -3 m (227)	V/ 10 ⁶ pm ³	579.58110

ET-1@9004h (posle termomagnetnih merjenja)

Global Parameters		Background	Use available background
Number of used phases	4	R (expected)/ %	1.45035
Number of variables	7	R (profile)/ %	3.00951
Number of constraints	2	R (weighted profile)/ %	4.90541
Zero shift/ °2Theta	-0.0064(7)	GOF	11.43951
Specimen displacement/ mm	0.000000	d-statistic	0.12811
Profile function	Pseudo Voigt		

Relevant parameters of Hematite		Lattice parameters	
Structure and profile data		a/ Å	5.038001
Formula sum	Fe _{12.00} O _{18.00}	b/ Å	5.038001
Formula mass/ g/mol	958.1532	c/ Å	13.772000
Density (calculated)/ g/cm ³	5.2551	alpha/ °	90
F(000)	456.0000	beta/ °	90
Weight fraction/ %	0.000000	gamma/ °	120
Space group (No.)	R -3 c (167)	V/ 10 ⁶ pm ³	302.72210

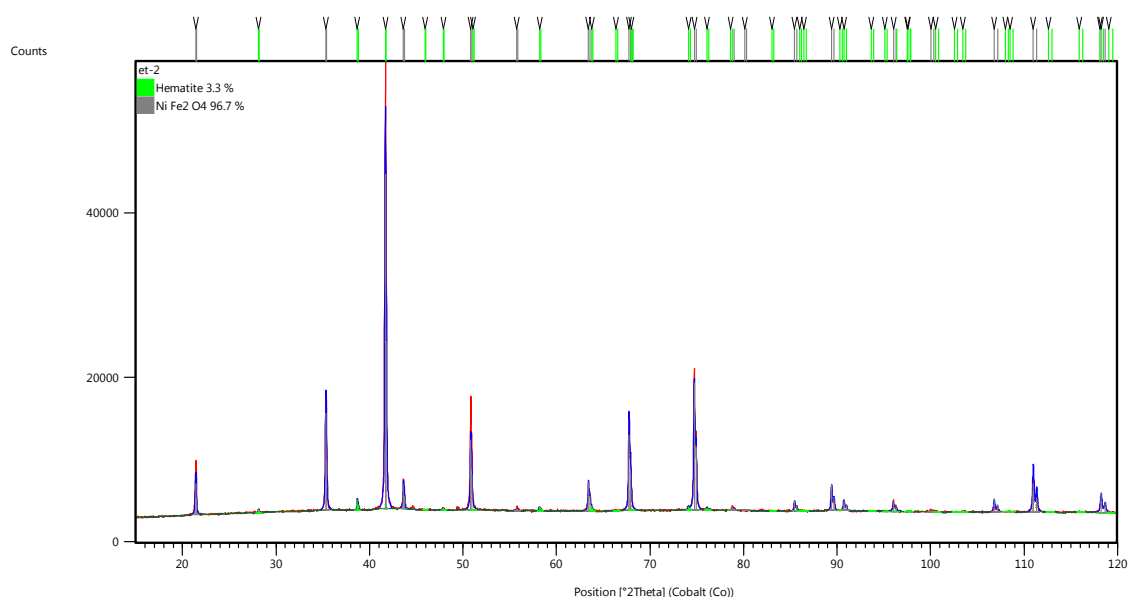
Relevant parameters of Fe₃O₄ Magnetite		Lattice parameters	
Structure and profile data		a/ Å	8.400000
Formula sum	Fe _{24.00} O _{32.00}	b/ Å	8.400000
Formula mass/ g/mol	1852.3090	c/ Å	8.400000
Density (calculated)/ g/cm ³	5.1887	alpha/ °	90
F(000)	880.0000	beta/ °	90
Weight fraction/ %	0.7(1)	gamma/ °	90
Space group (No.)	Fd -3 m (227)	V/ 10 ⁶ pm ³	592.70390

Relevant parameters of Ni

Structure and profile data		Lattice parameters	
Formula sum	Ni _{4.00}	a/ Å	3.524160
Formula mass/ g/mol	234.8000	b/ Å	3.524160
Density (calculated)/ g/cm ³	8.9067	c/ Å	3.524160
F(000)	112.0000	alpha/ °	90
Weight fraction/ %	4.9(1)	beta/ °	90
Space group (No.)	Fm -3m (225)	gamma/ °	90
		V/ 10 ⁶ pm ³	43.76902

Relevant parameters of NiFe₂O₄

Structure and profile data		Lattice parameters	
Formula sum	Fe _{16.00} Ni _{8.00} O _{32.00}	a/ Å	8.3481(1)
Formula mass/ g/mol	1875.1330	b/ Å	8.3481(1)
Density (calculated)/ g/cm ³	5.3512	c/ Å	8.3481(1)
F(000)	896.0000	alpha/ °	90
Weight fraction/ %	94.4(3)	beta/ °	90
Space group (No.)	Fd -3 m (227)	gamma/ °	90
		V/ 10 ⁶ pm ³	581.79250

ET-2@9004h (pre termomagnetnih merenja)**Global Parameters**

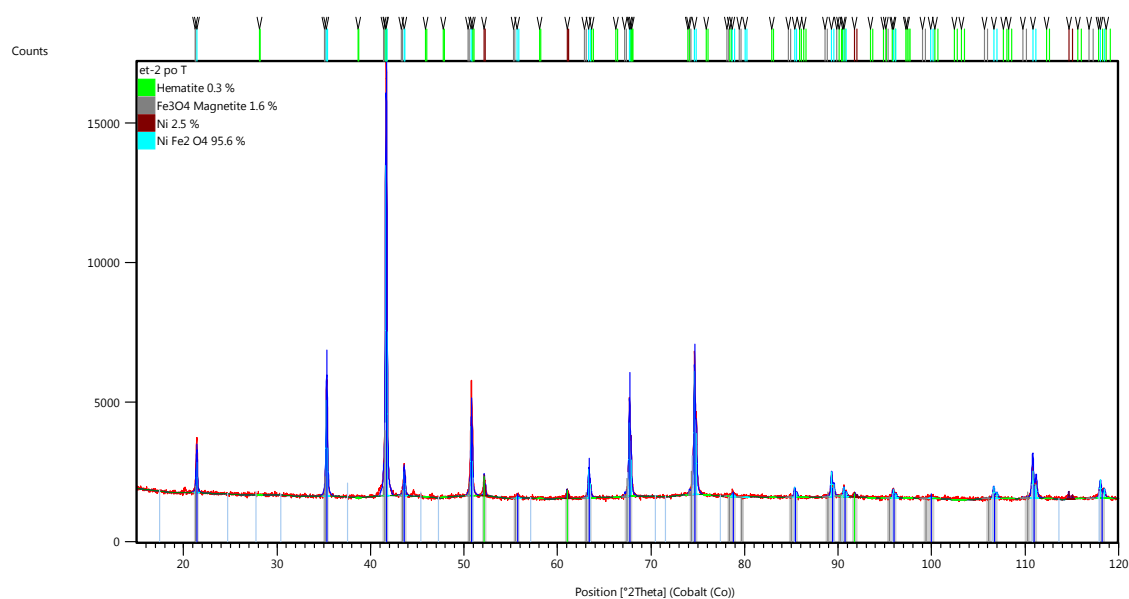
Number of used phases	2	Background	Use available background
Number of variables	5	R (expected)/ %	1.49809
Number of constraints	2	R (profile)/ %	2.97560
Zero shift/ °2Theta	-0.0033(7)	R (weighted profile)/ %	4.92306
Specimen displacement/ mm	0.000000	GOF	10.79920
Profile function	Pseudo Voigt	d-statistic	0.16921

Relevant parameters of Hematite

Structure and profile data		Lattice parameters	
Formula sum	Fe _{12.00} O _{18.00}	a/ Å	5.028002
Formula mass/ g/mol	958.1532	b/ Å	5.028002
Density (calculated)/ g/cm ³	5.2817	c/ Å	13.757200
F(000)	456.0000	alpha/ °	90
Weight fraction/ %	3.3(2)	beta/ °	90
Space group (No.)	R -3 c (167)	gamma/ °	120
		V/ 10 ⁶ pm ³	301.19760

Relevant parameters of NiFe₂O₄

Structure and profile data		Lattice parameters	
Formula sum	Fe _{16.00} Ni _{8.00} O _{32.00}	a/ Å	8.33731(9)
Formula mass/ g/mol	1875.1330	b/ Å	8.33731(9)
Density (calculated)/ g/cm ³	5.3721	c/ Å	8.33731(9)
F(000)	896.0000	alpha/ °	90
Weight fraction/ %	96.7(3)	beta/ °	90
Space group (No.)	Fd -3 m (227)	gamma/ °	90
		V/ 10 ⁶ pm ³	579.53250

ET-2@9004h (posle termomagnetnih merjenja)**Global Parameters**

Number of used phases	4	Background	Use available background
Number of variables	7	R (expected)/ %	2.35749
Number of constraints	2	R (profile)/ %	3.01694
Zero shift/ °2Theta	0.0077(8)	R (weighted profile)/ %	4.39231
Specimen displacement/ mm	0.000000	GOF	3.47124
Profile function	Pseudo Voigt	d-statistic	0.25293

Relevant parameters of Hematite

Structure and profile data		Lattice parameters	
Formula sum	Fe _{12.00} O _{18.00}	a/ Å	5.038001
Formula mass/ g/mol	958.1532	b/ Å	5.038001
Density (calculated)/ g/cm ³	5.2551	c/ Å	13.772000
F(000)	456.0000	alpha/ °	90
Weight fraction/ %	0.3(2)	beta/ °	90
Space group (No.)	R -3 c (167)	gamma/ °	120
		V/ 10 ⁶ pm ³	302.72210

Relevant parameters of Fe₃O₄ Magnetite

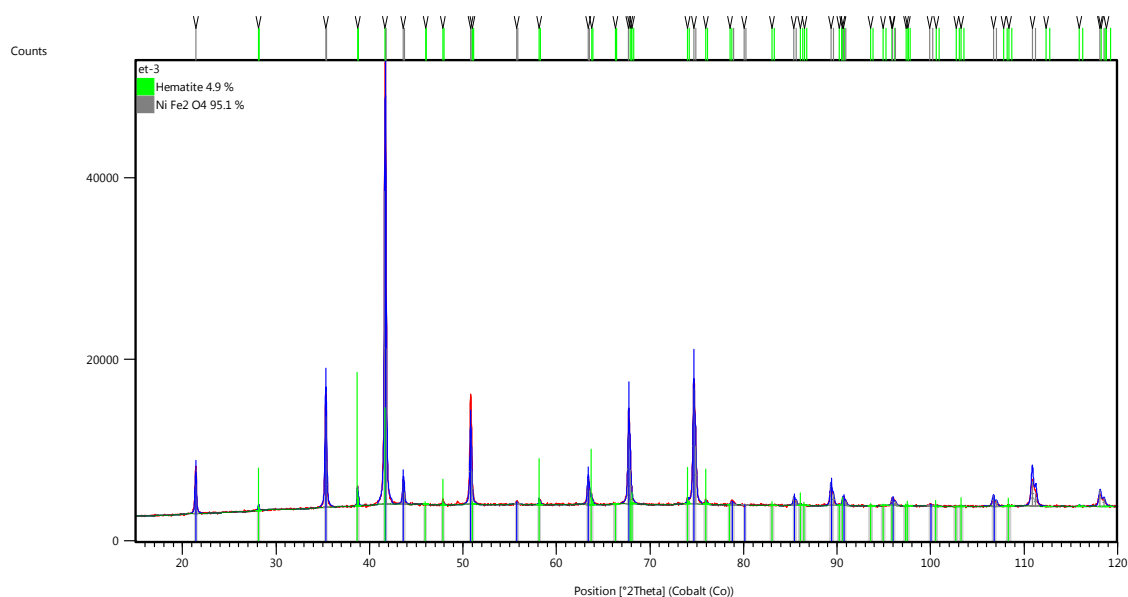
Structure and profile data		Lattice parameters	
Formula sum	Fe _{24.00} O _{32.00}	a/ Å	8.400000
Formula mass/ g/mol	1852.3090	b/ Å	8.400000
Density (calculated)/ g/cm ³	5.1887	c/ Å	8.400000
F(000)	880.0000	alpha/ °	90
Weight fraction/ %	1.6(1)	beta/ °	90
Space group (No.)	Fd -3 m (227)	gamma/ °	90
		V/ 10 ⁶ pm ³	592.70390

Relevant parameters of Ni

Structure and profile data		Lattice parameters	
Formula sum	Ni _{4.00}	a/ Å	3.524160
Formula mass/ g/mol	234.8000	b/ Å	3.524160
Density (calculated)/ g/cm ³	8.9067	c/ Å	3.524160
F(000)	112.0000	alpha/ °	90
Weight fraction/ %	2.49(9)	beta/ °	90
Space group (No.)	Fm -3m (225)	gamma/ °	90
		V/ 10 ⁶ pm ³	43.76902

Relevant parameters of NiFe₂O₄

Structure and profile data		Lattice parameters	
Formula sum	Fe _{16.00} Ni _{8.00} O _{32.00}	a/ Å	8.3464(1)
Formula mass/ g/mol	1875.1330	b/ Å	8.3464(1)
Density (calculated)/ g/cm ³	5.3545	c/ Å	8.3464(1)
F(000)	896.0000	alpha/ °	90
Weight fraction/ %	95.6(3)	beta/ °	90
Space group (No.)	Fd -3 m (227)	gamma/ °	90
		V/ 10 ⁶ pm ³	581.43240

ET-3@9004h (pre termomagnetnih merenja)**Global Parameters**

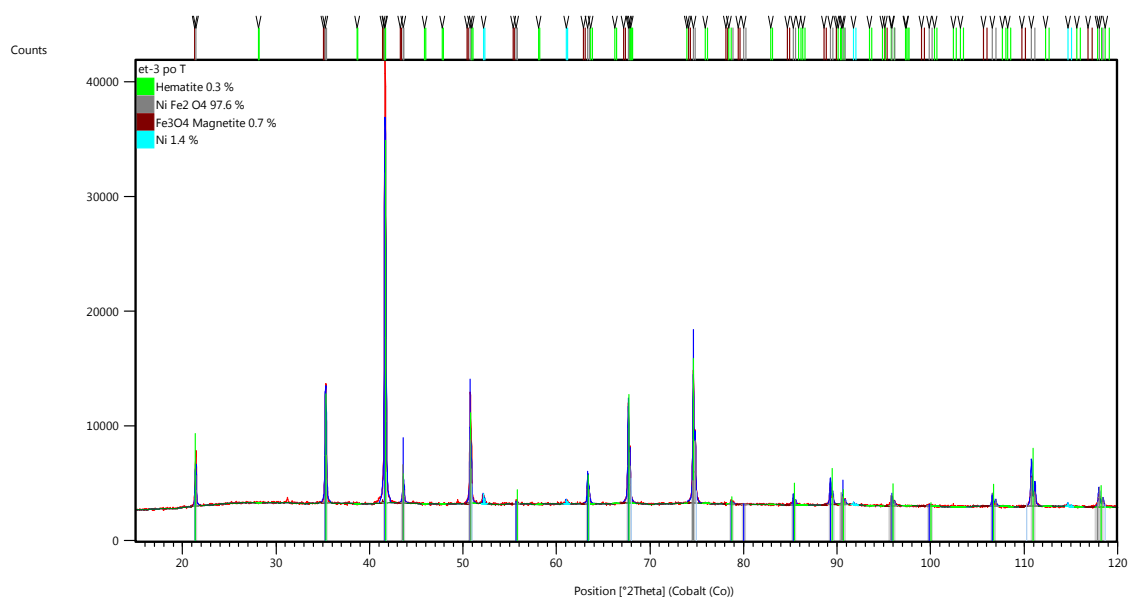
Number of used phases	2	Background	Use available background
Number of variables	5	R (expected)/ %	1.48297
Number of constraints	2	R (profile)/ %	2.50959
Zero shift/ °2Theta	-0.0017(7)	R (weighted profile)/ %	4.15166
Specimen displacement/ mm	0.000000	GOF	7.83751
Profile function	Pseudo Voigt	d-statistic	0.10727

Relevant parameters of Hematite

Structure and profile data		Lattice parameters	
Formula sum	Fe _{12.00} O _{18.00}	a/ Å	5.035225
Formula mass/ g/mol	958.1532	b/ Å	5.035225
Density (calculated)/ g/cm ³	5.2733	c/ Å	13.739530
F(000)	456.0000	alpha/ °	90
Weight fraction/ %	4.9(1)	beta/ °	90
Space group (No.)	R -3 c (167)	gamma/ °	120
		V/ 10 ⁶ pm ³	301.67570

Relevant parameters of NiFe₂O₄

Structure and profile data		Lattice parameters	
Formula sum	Fe _{16.00} Ni _{8.00} O _{32.00}	a/ Å	8.3427(1)
Formula mass/ g/mol	1875.1330	b/ Å	8.3427(1)
Density (calculated)/ g/cm ³	5.3617	c/ Å	8.3427(1)
F(000)	896.0000	alpha/ °	90
Weight fraction/ %	95.1(3)	beta/ °	90
Space group (No.)	Fd -3 m (227)	gamma/ °	90
		V/ 10 ⁶ pm ³	580.65730

ET-3@9004h (posle termomagnetnih merjenja)

Global Parameters		Background	Use available background
Number of used phases	4	R (expected)/ %	1.68371
Number of variables	7	R (profile)/ %	2.61360
Number of constraints	2	R (weighted profile)/ %	4.32287
Zero shift/ °2Theta	0.0165(6)	GOF	6.59192
Specimen displacement/ mm	0.000000	d-statistic	0.21611
Profile function	Pseudo Voigt		

Relevant parameters of Hematite		Lattice parameters	
Structure and profile data		a/ Å	5.038001
Formula sum	Fe _{12.00} O _{18.00}	b/ Å	5.038001
Formula mass/ g/mol	958.1532	c/ Å	13.772000
Density (calculated)/ g/cm ³	5.2551	alpha/ °	90
F(000)	456.0000	beta/ °	90
Weight fraction/ %	0.3(2)	gamma/ °	120
Space group (No.)	R -3 c (167)	V/ 10 ⁶ pm ³	302.72210

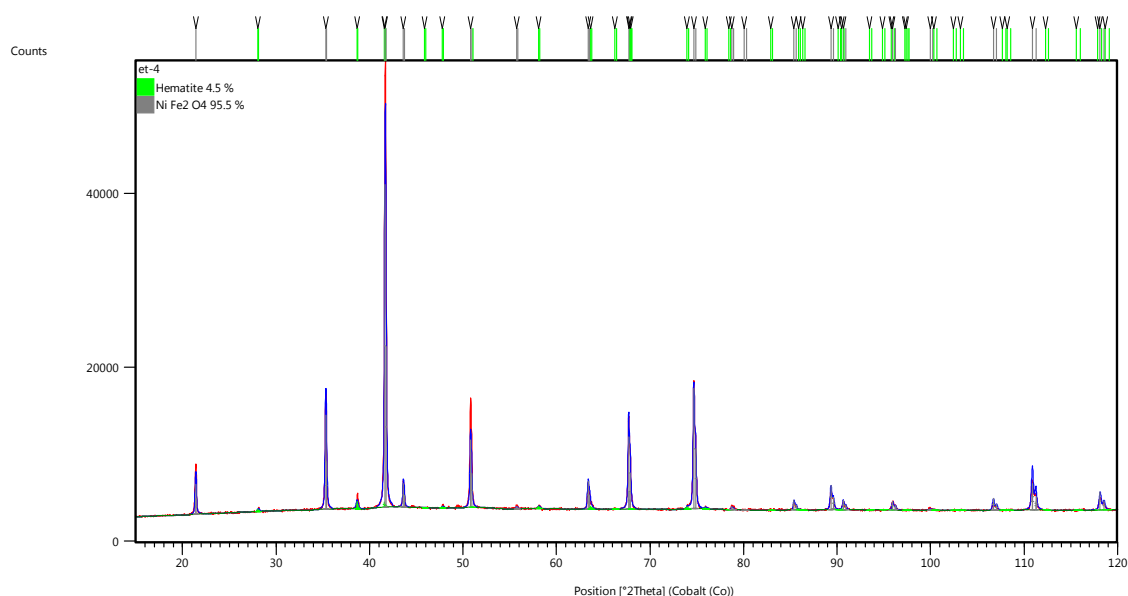
Relevant parameters of NiFe₂O₄		Lattice parameters	
Structure and profile data		a/ Å	8.34838(8)
Formula sum	Fe _{16.00} Ni _{8.00} O _{32.00}	b/ Å	8.34838(8)
Formula mass/ g/mol	1875.1330	c/ Å	8.34838(8)
Density (calculated)/ g/cm ³	5.3507	alpha/ °	90
F(000)	896.0000	beta/ °	90
Weight fraction/ %	97.6(3)	gamma/ °	90
Space group (No.)	Fd -3 m (227)	V/ 10 ⁶ pm ³	581.84370

Relevant parameters of Fe₃O₄ Magnetite

Structure and profile data		Lattice parameters	
Formula sum	Fe _{24.00} O _{32.00}	a/ Å	8.400000
Formula mass/ g/mol	1852.3090	b/ Å	8.400000
Density (calculated)/ g/cm ³	5.1887	c/ Å	8.400000
F(000)	880.0000	alpha/ °	90
Weight fraction/ %	0.7(1)	beta/ °	90
Space group (No.)	Fd -3 m (227)	gamma/ °	90
		V/ 10 ⁶ pm ³	592.70390

Relevant parameters of Ni

Structure and profile data		Lattice parameters	
Formula sum	Ni _{4.00}	a/ Å	3.524160
Formula mass/ g/mol	234.8000	b/ Å	3.524160
Density (calculated)/ g/cm ³	8.9067	c/ Å	3.524160
F(000)	112.0000	alpha/ °	90
Weight fraction/ %	1.38(8)	beta/ °	90
Space group (No.)	Fm -3m (225)	gamma/ °	90
		V/ 10 ⁶ pm ³	43.76902

ET-4@9004h (pre termomagnetnih merenja)**Global Parameters**

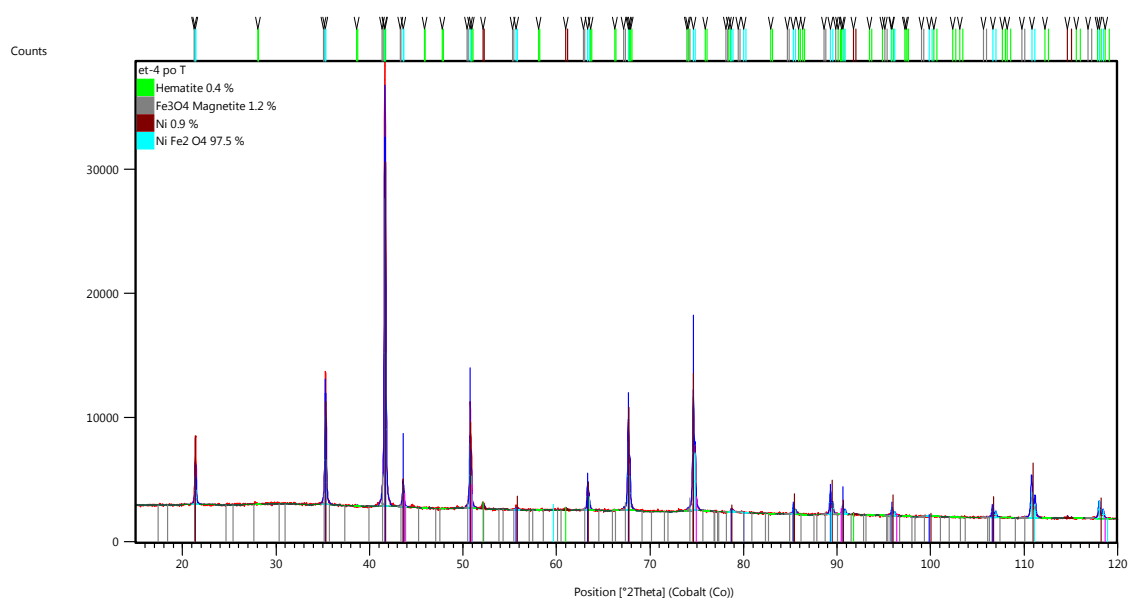
Number of used phases	2	Background	Use available background
Number of variables	5	R (expected)/ %	1.55567
Number of constraints	2	R (profile)/ %	2.54277
Zero shift/ °2Theta	0.0031(6)	R (weighted profile)/ %	4.12965
Specimen displacement/ mm	0.000000	GOF	7.04681
Profile function	Pseudo Voigt	d-statistic	0.10698

Relevant parameters of Hematite

Structure and profile data		Lattice parameters	
Formula sum	Fe _{12.00} O _{18.00}	a/ Å	5.038001
Formula mass/ g/mol	958.1532	b/ Å	5.038001
Density (calculated)/ g/cm ³	5.2551	c/ Å	13.772000
F(000)	456.0000	alpha/ °	90
Weight fraction/ %	4.5(2)	beta/ °	90
Space group (No.)	R -3 c (167)	gamma/ °	120
		V/ 10 ⁶ pm ³	302.72210

Relevant parameters of NiFe₂O₄

Structure and profile data		Lattice parameters	
Formula sum	Fe _{16.00} Ni _{8.00} O _{32.00}	a/ Å	8.34260(9)
Formula mass/ g/mol	1875.1330	b/ Å	8.34260(9)
Density (calculated)/ g/cm ³	5.3618	c/ Å	8.34260(9)
F(000)	896.0000	alpha/ °	90
Weight fraction/ %	95.5(3)	beta/ °	90
Space group (No.)	Fd -3 m (227)	gamma/ °	90
		V/ 10 ⁶ pm ³	580.63700

ET-4@9004h (posle termomagnetnih merjenja)**Global Parameters**

Number of used phases	4	Background	Use available background
Number of variables	7	R (expected)/ %	1.92631
Number of constraints	2	R (profile)/ %	3.91503
Zero shift/ °2Theta	-0.010(1)	R (weighted profile)/ %	6.79898
Specimen displacement/ mm	0.000000	GOF	12.45765
Profile function	Pseudo Voigt	d-statistic	0.10326

Relevant parameters of Hematite		Lattice parameters	
Structure and profile data		a/ Å	5.038001
Formula sum	Fe _{12.00} O _{18.00}	b/ Å	5.038001
Formula mass/ g/mol	958.1532	c/ Å	13.772000
Density (calculated)/ g/cm ³	5.2551	alpha/ °	90
F(000)	456.0000	beta/ °	90
Weight fraction/ %	0.4(2)	gamma/ °	120
Space group (No.)	R -3 c (167)	V/ 10 ⁶ pm ³	302.72210

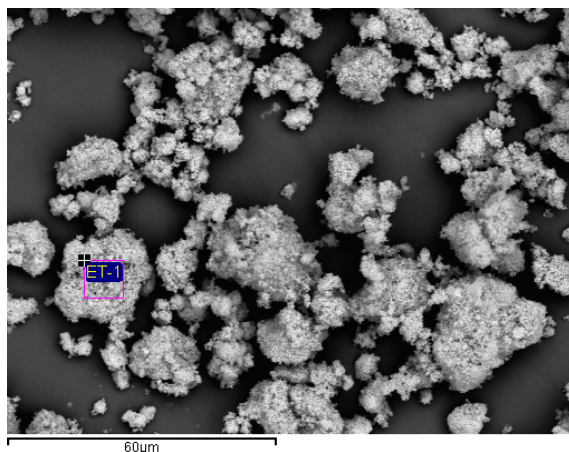
Relevant parameters of Fe₃O₄ Magnetite		Lattice parameters	
Structure and profile data		a/ Å	8.400000
Formula sum	Fe _{24.00} O _{32.00}	b/ Å	8.400000
Formula mass/ g/mol	1852.3090	c/ Å	8.400000
Density (calculated)/ g/cm ³	5.1887	alpha/ °	90
F(000)	880.0000	beta/ °	90
Weight fraction/ %	1.2(2)	gamma/ °	90
Space group (No.)	Fd -3 m (227)	V/ 10 ⁶ pm ³	592.70390

Relevant parameters of Ni		Lattice parameters	
Structure and profile data		a/ Å	3.524160
Formula sum	Ni _{4.00}	b/ Å	3.524160
Formula mass/ g/mol	234.8000	c/ Å	3.524160
Density (calculated)/ g/cm ³	8.9067	alpha/ °	90
F(000)	112.0000	beta/ °	90
Weight fraction/ %	0.9(1)	gamma/ °	90
Space group (No.)	Fm -3m (225)	V/ 10 ⁶ pm ³	43.76902

Relevant parameters of NiFe₂O₄		Lattice parameters	
Structure and profile data		a/ Å	8.3462(1)
Formula sum	Fe _{16.00} Ni _{8.00} O _{32.00}	b/ Å	8.3462(1)
Formula mass/ g/mol	1875.1330	c/ Å	8.3462(1)
Density (calculated)/ g/cm ³	5.3549	alpha/ °	90
F(000)	896.0000	beta/ °	90
Weight fraction/ %	97.5(4)	gamma/ °	90
Space group (No.)	Fd -3 m (227)	V/ 10 ⁶ pm ³	581.38820

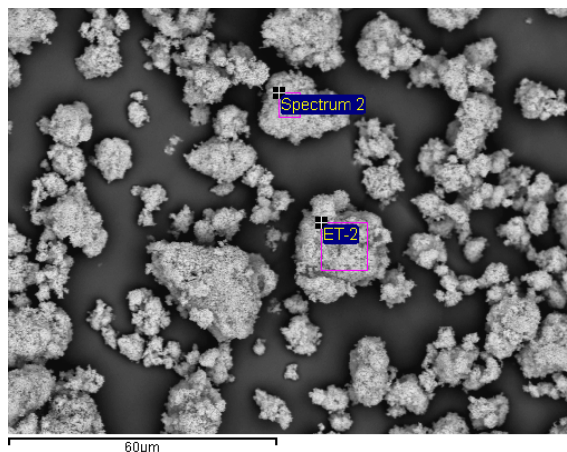
PRILOG IV – EDS analiza

ET-1@9004h



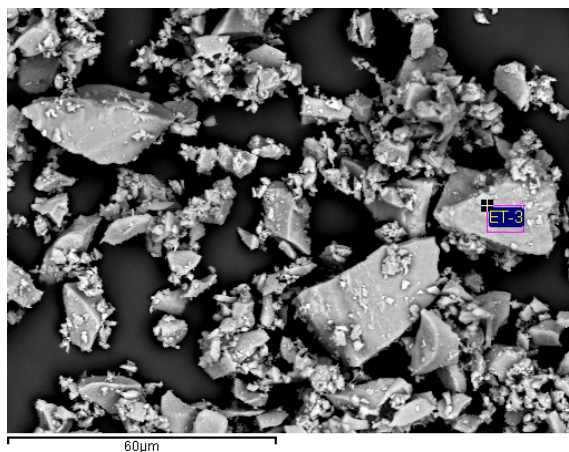
Element	Weight%	Atomic%	Number of ions
Fe K	45.96	27.66	1.94
Ni K	26.95	15.43	1.08
O	27.09	56.91	4.00
Totals	100.00		
		Cation sum	3.03

ET-2@9004h



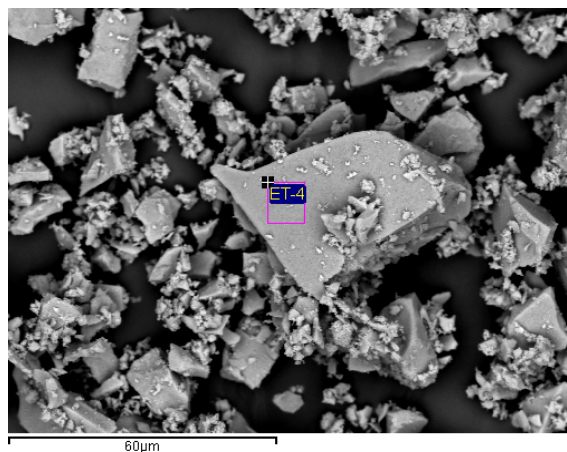
Element	Weight%	Atomic%	Number of ions
Fe K	46.29	27.84	1.95
Ni K	26.58	15.20	1.07
O	27.13	56.96	4.00
Totals	100.00		
		Cation sum	3.02

ET-3@9004h



Element	Weight%	Atomic%	Number of ions
Fe K	49.14	29.37	2.05
Ni K	23.37	13.29	0.93
O	27.49	57.34	4.00
Totals	100.00		
		Cation sum	2.98

ET-4@9004h

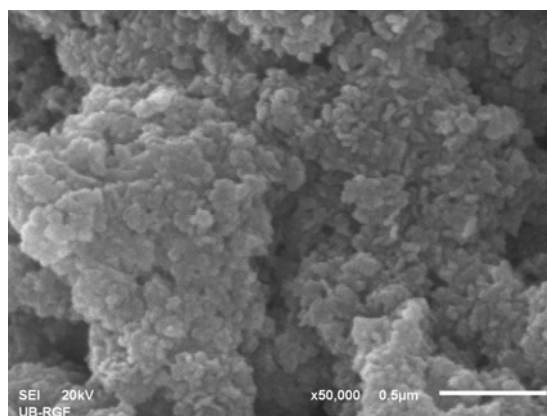
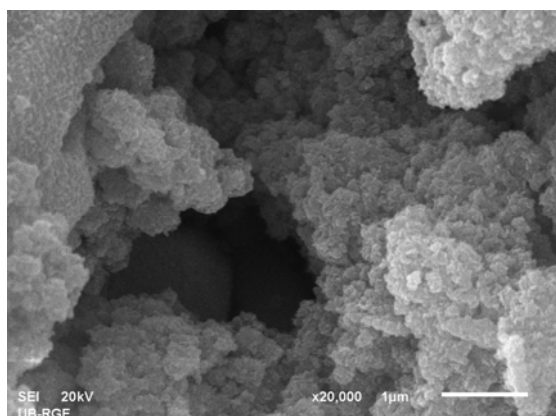
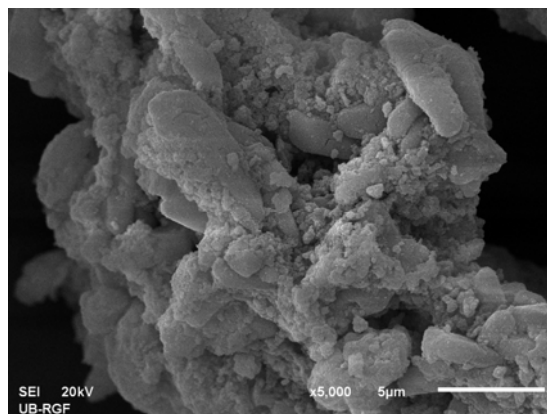
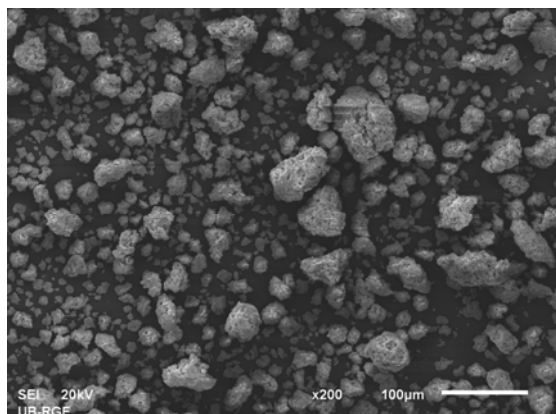


Element	Weight%	Atomic%	Number of ions
Fe K	49.39	29.50	2.06
Ni K	23.10	13.12	0.92
O	27.52	57.38	4.00
Totals	100.00		
		Cation sum	2.97

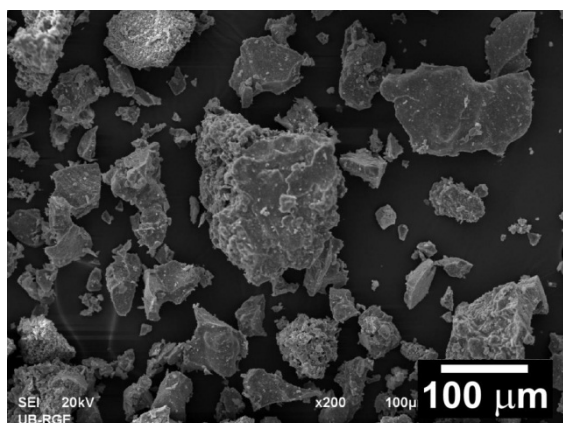
PRILOG V – Elektronska mikroskopija (SEM, FE-SEM, TEM)

SEM analiza

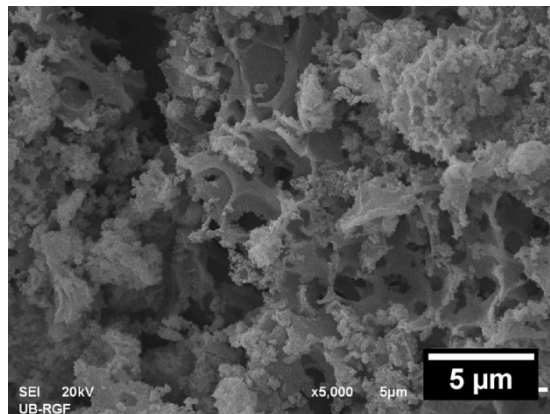
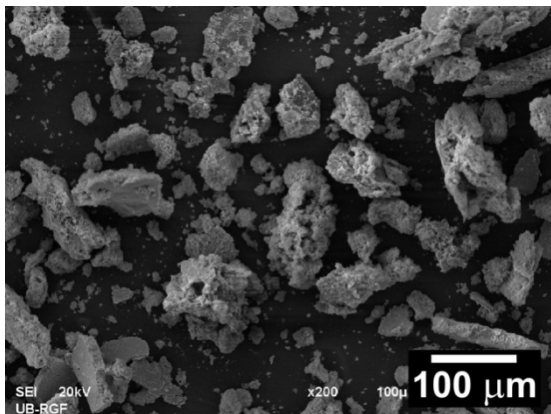
SS (posle termomagnetnih merenja)



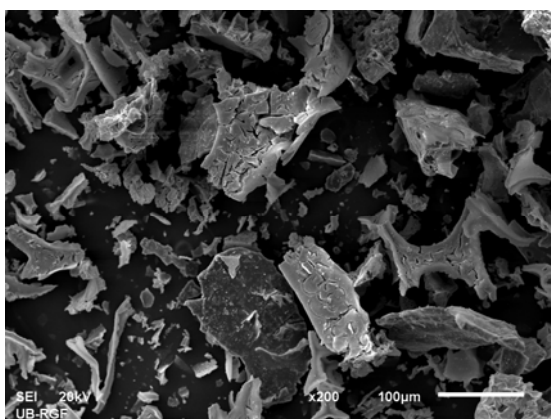
NF1



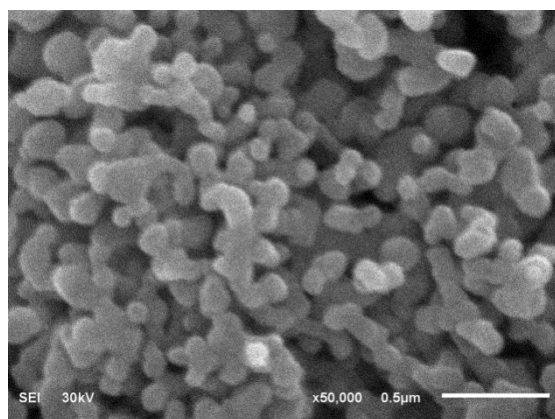
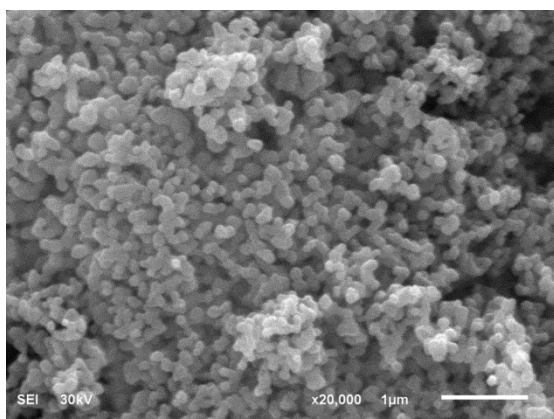
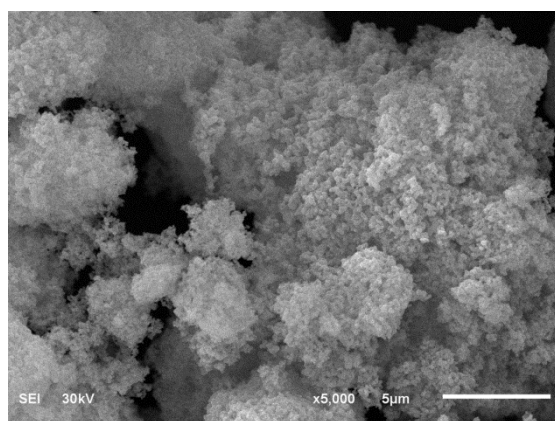
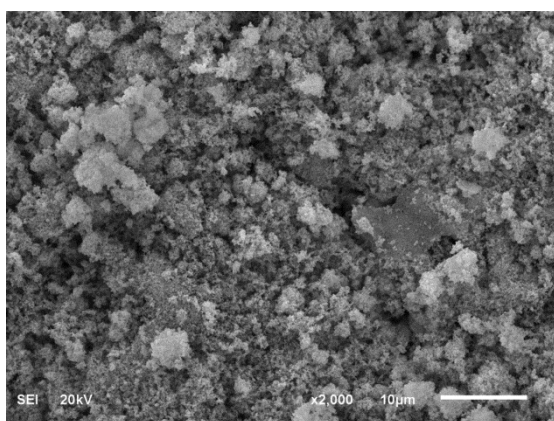
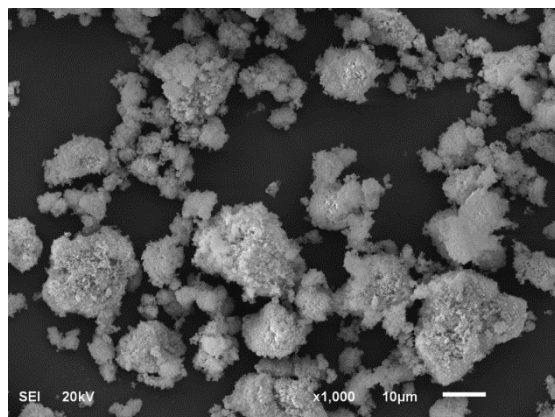
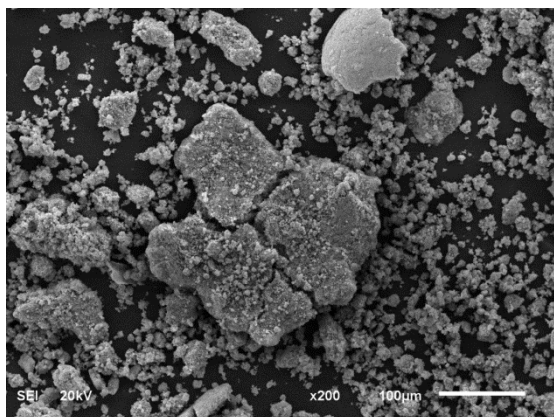
NF2



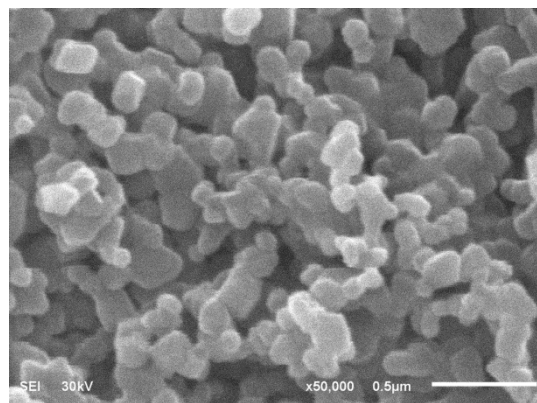
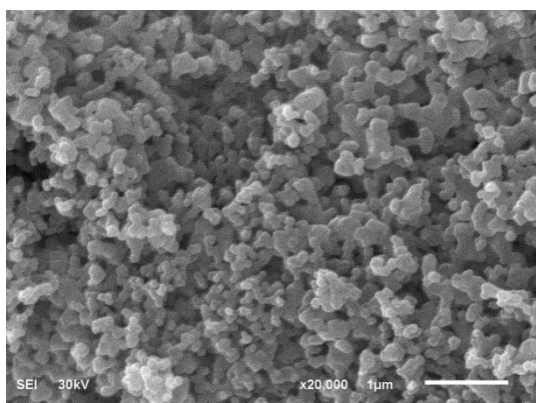
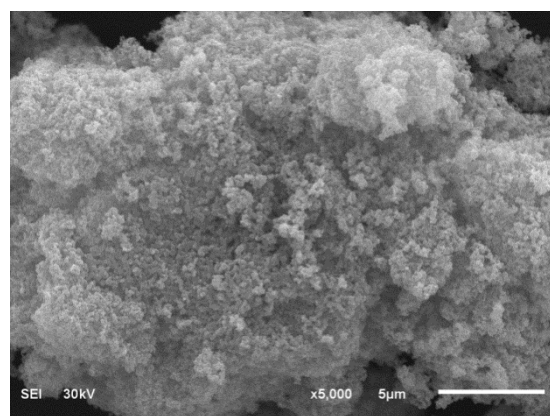
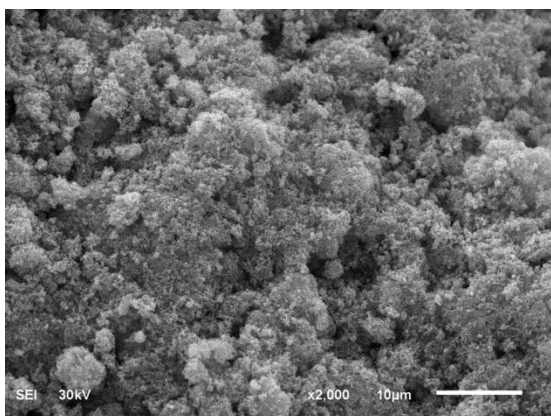
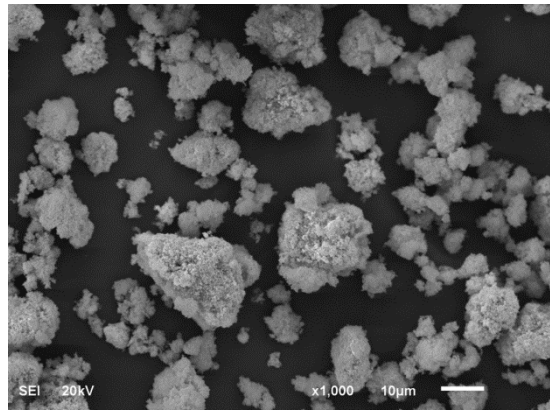
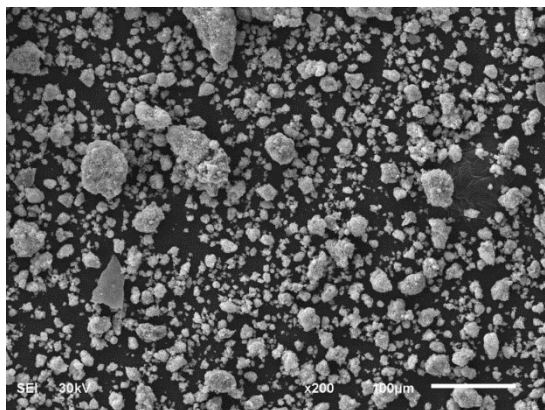
NF3



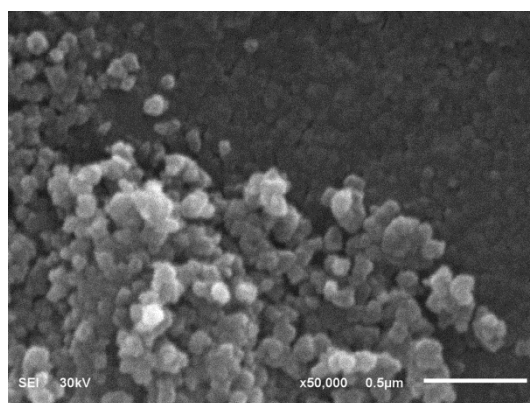
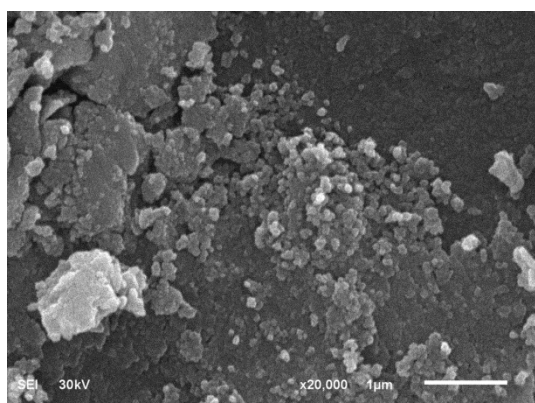
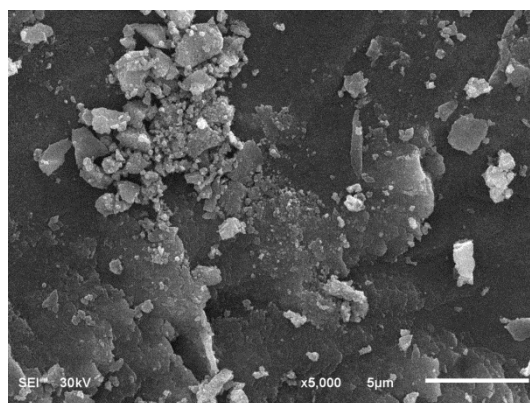
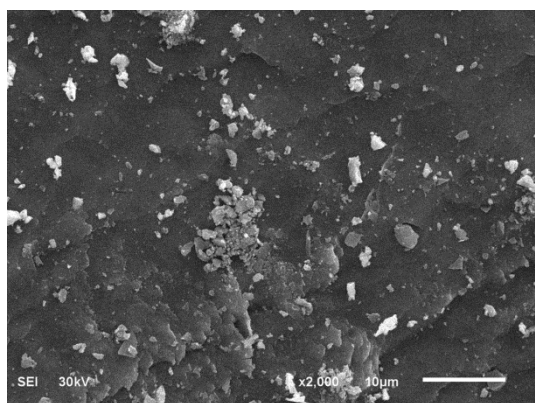
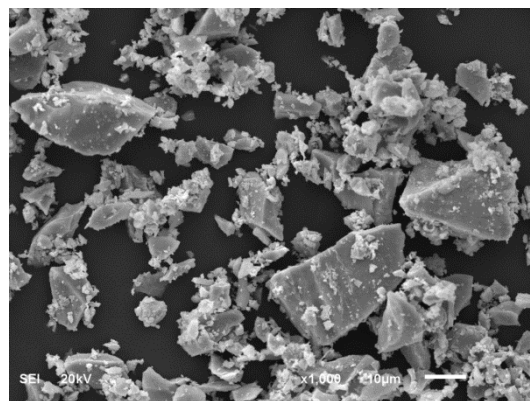
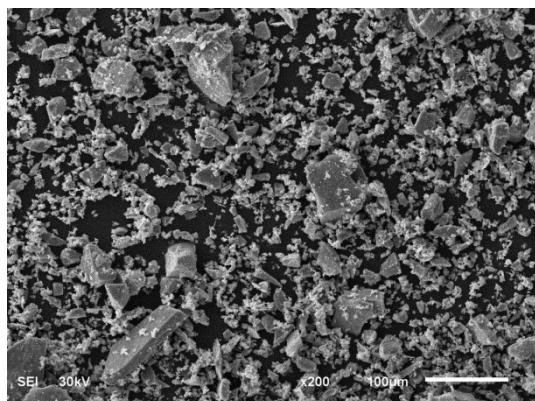
ET-1@9004h



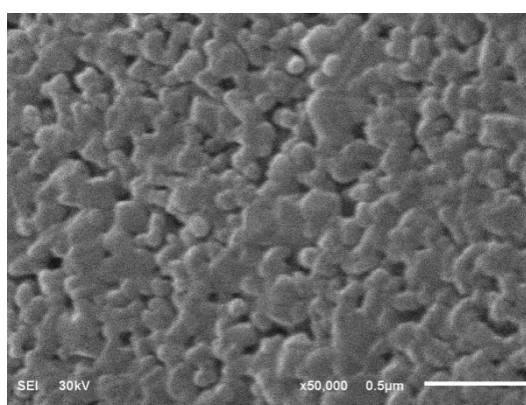
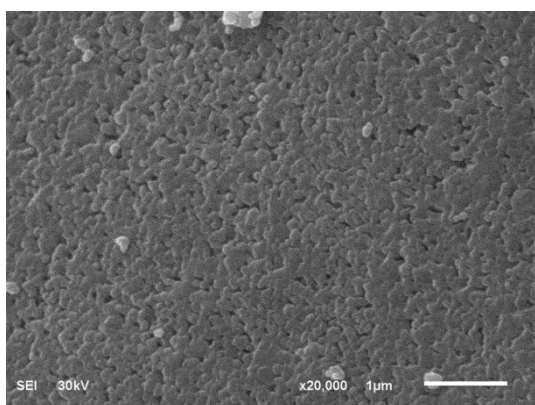
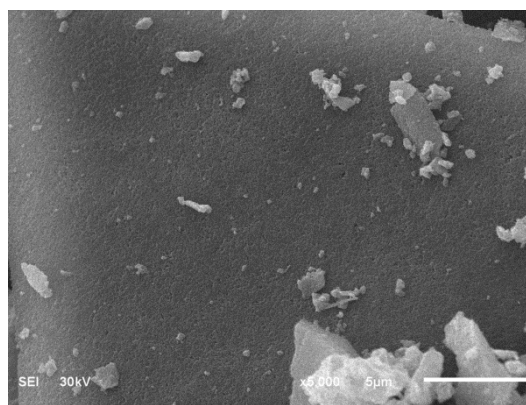
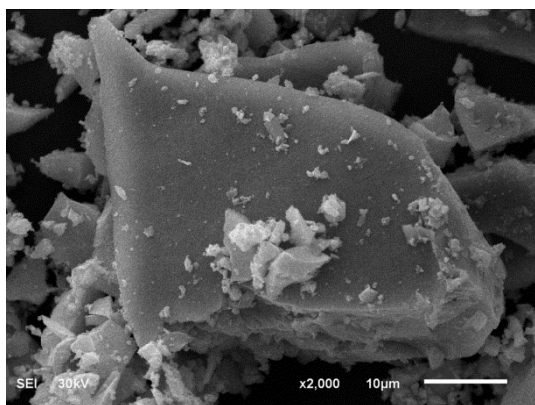
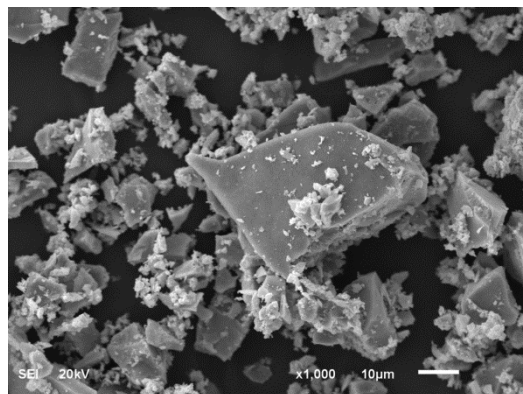
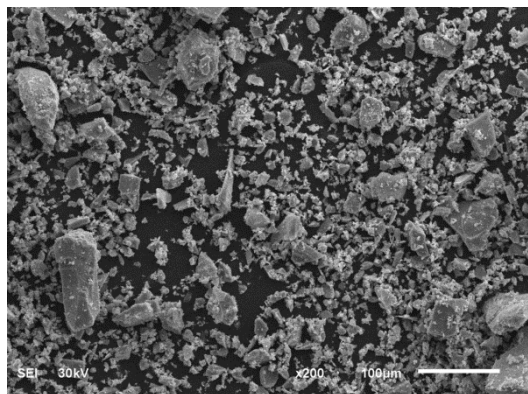
ET-2@9004h



ET-3@9004h

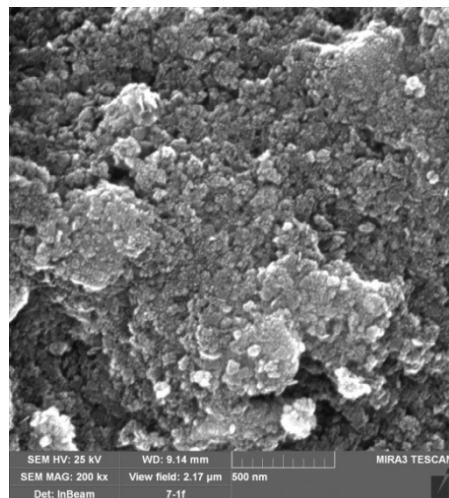
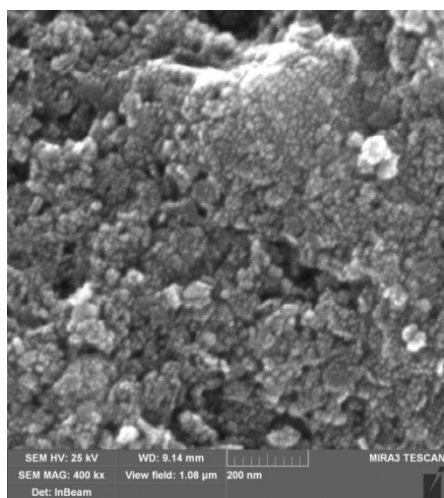
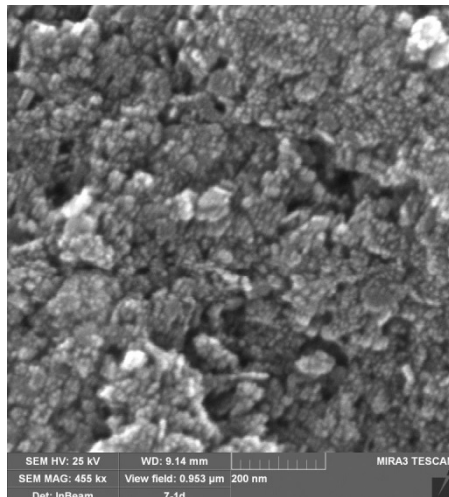
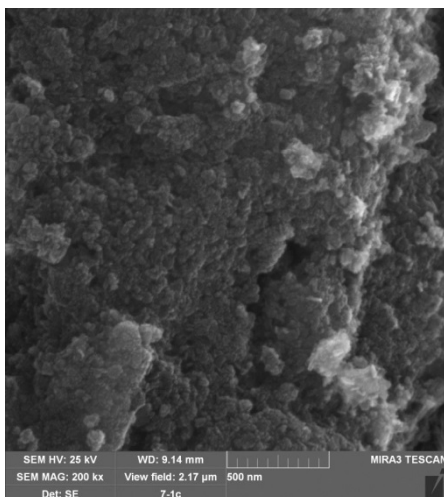
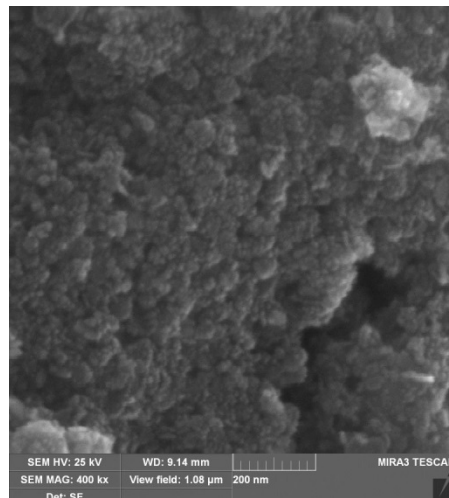
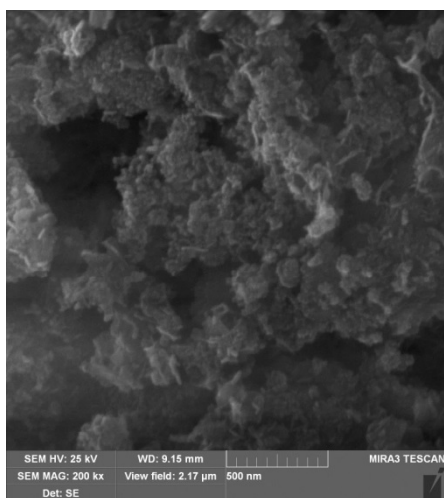


ET-4@9004h

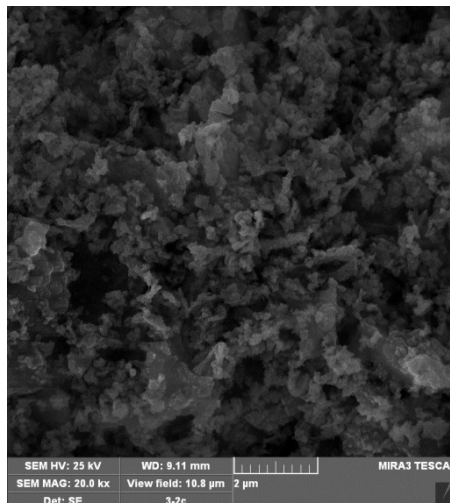
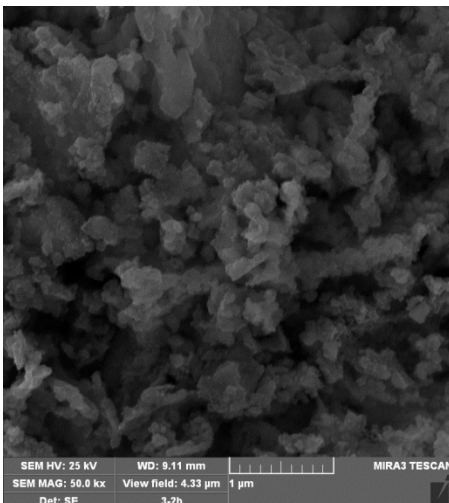
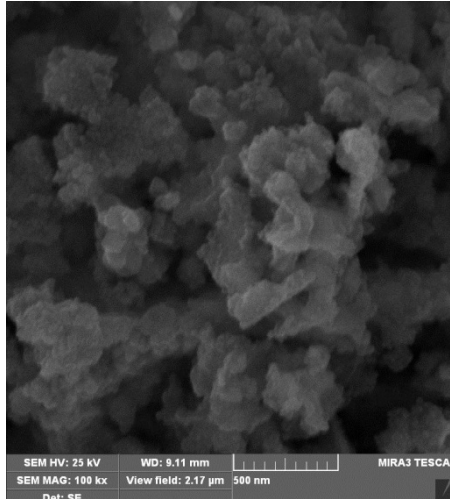
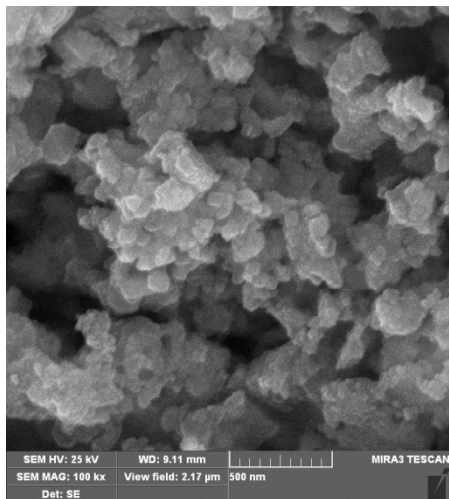
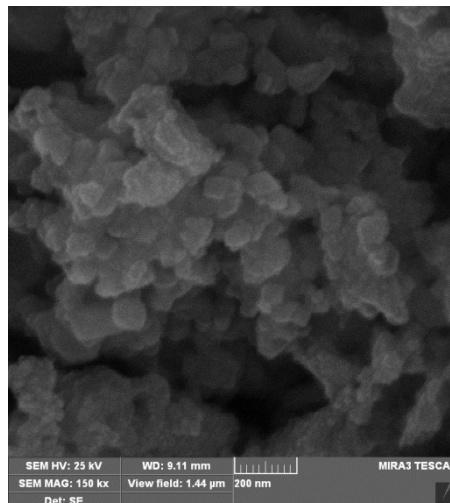
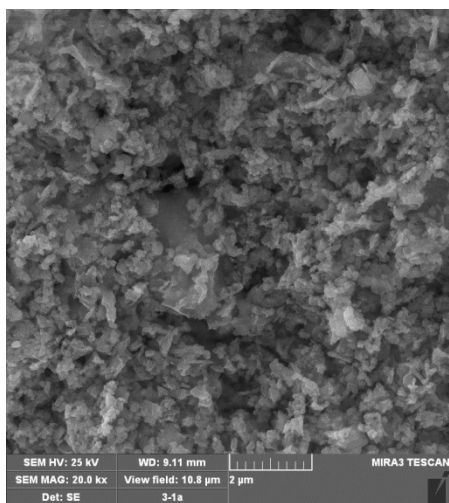


FE-SEM analiza

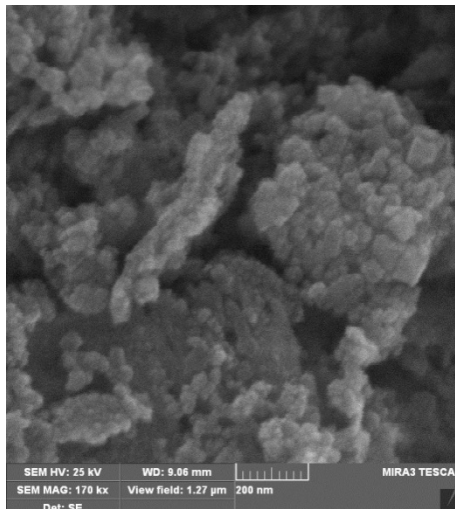
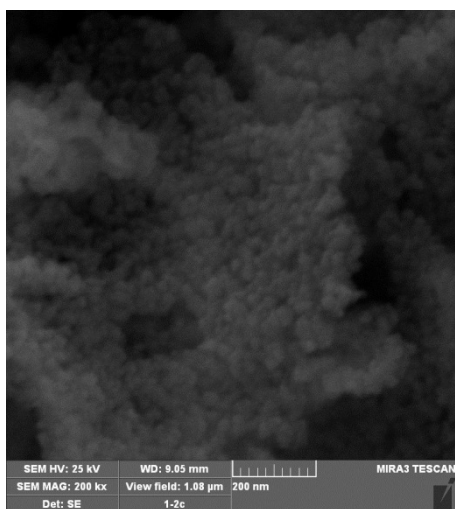
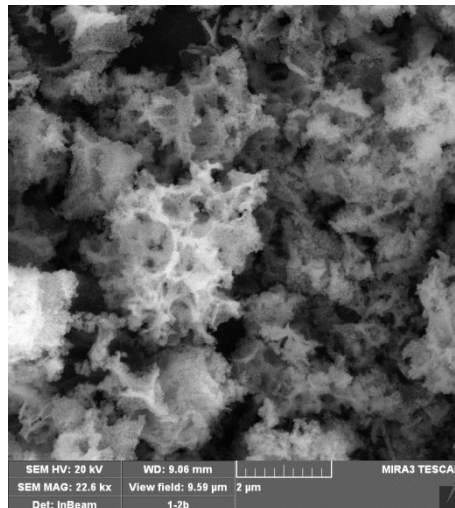
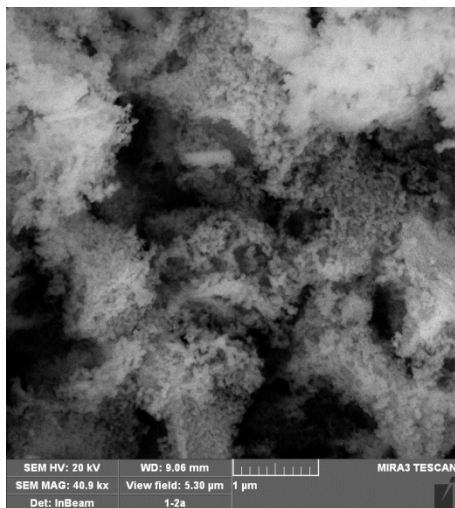
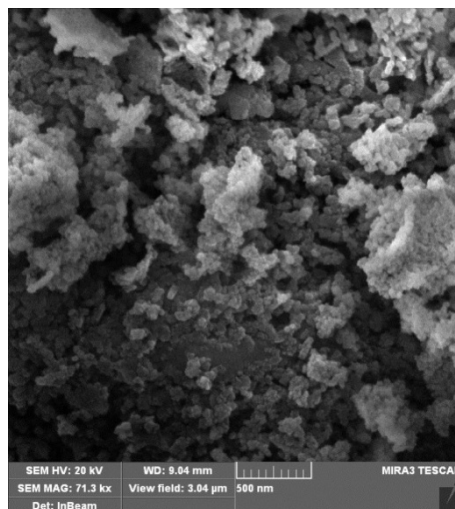
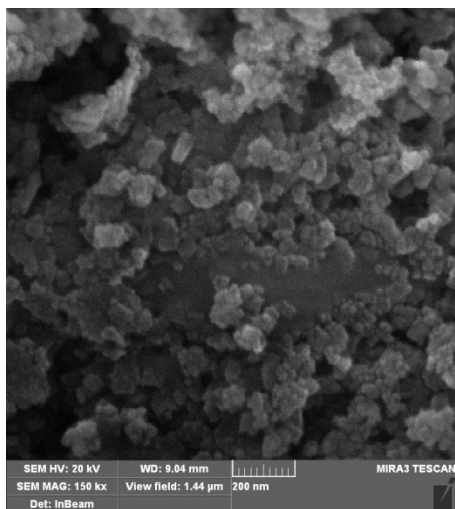
SS



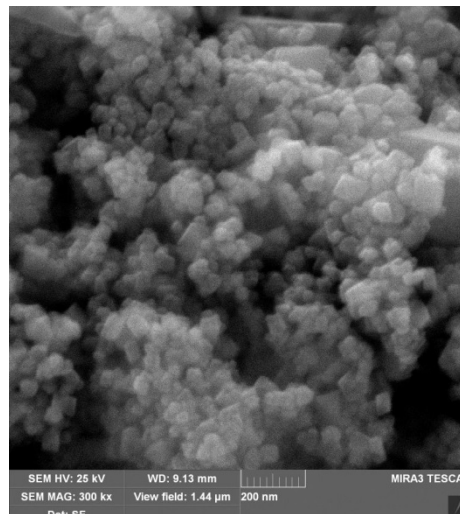
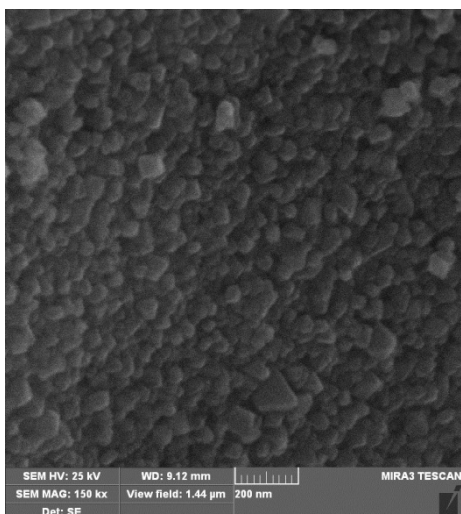
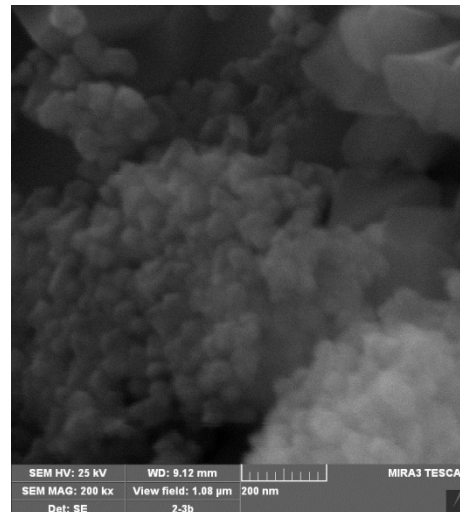
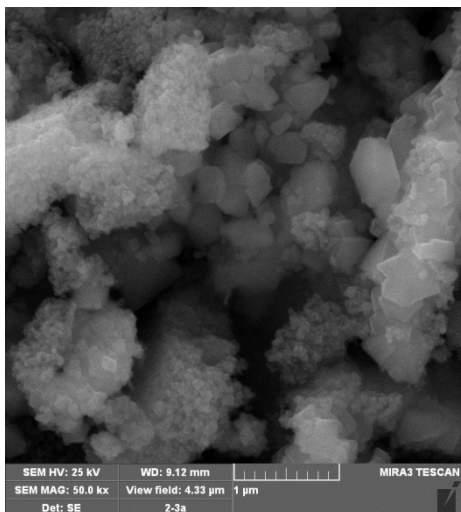
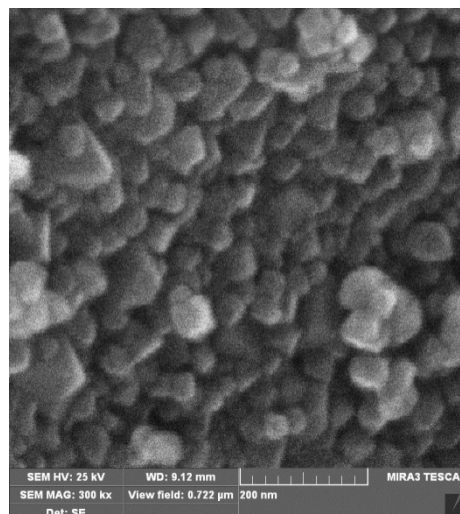
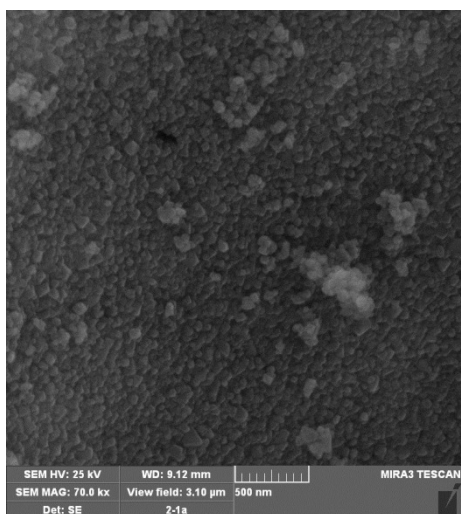
NF1



NF2

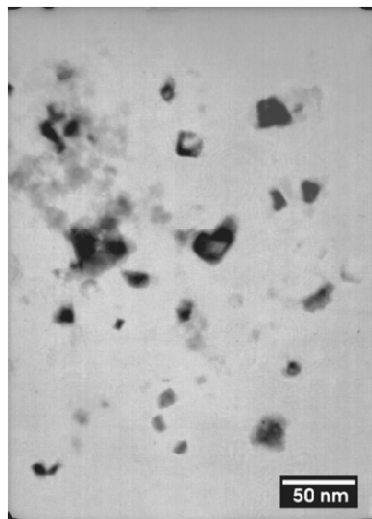


NF3

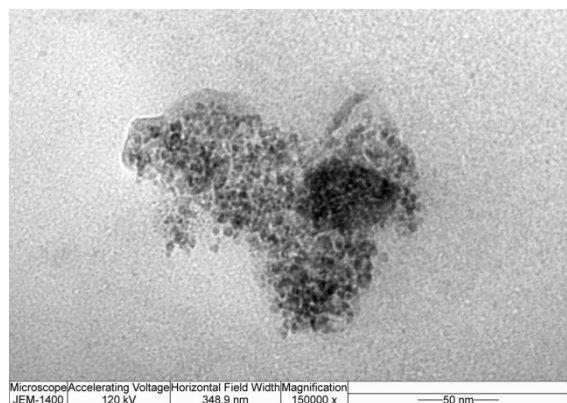
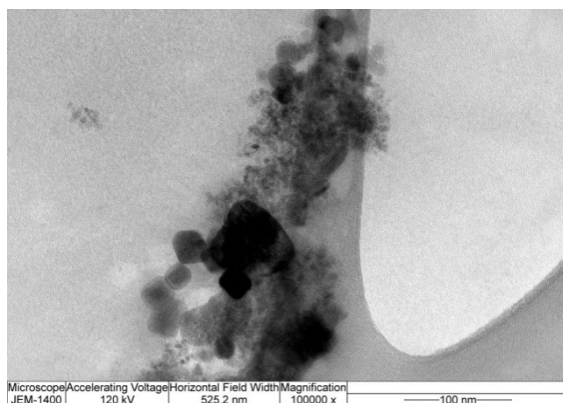
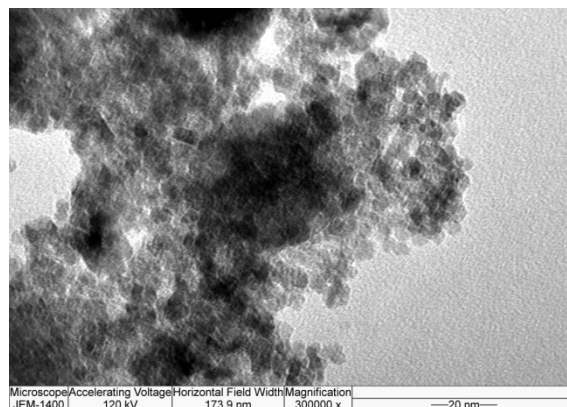
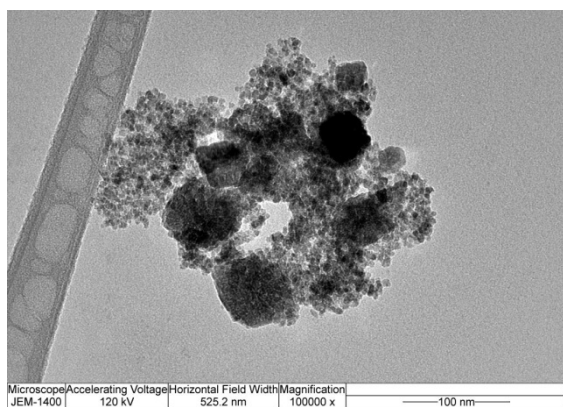


TEM analiza

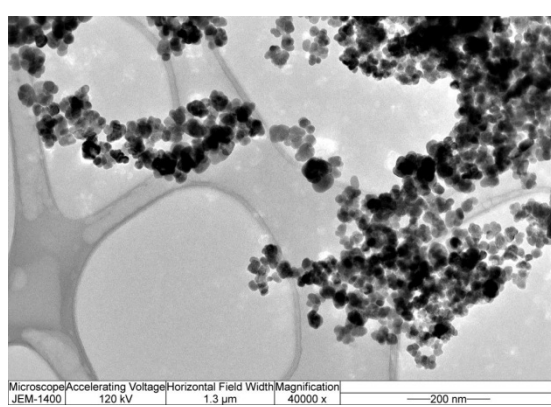
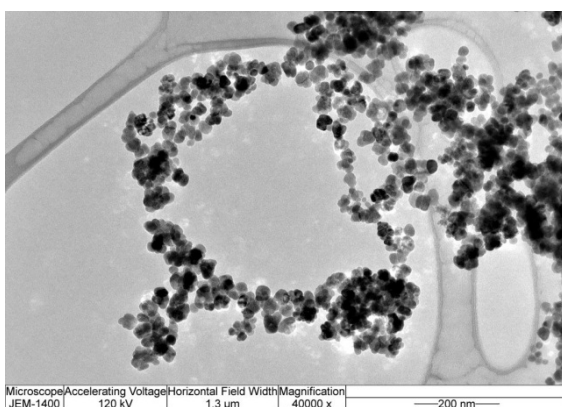
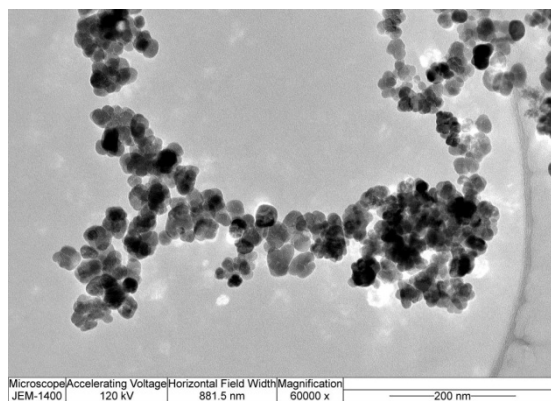
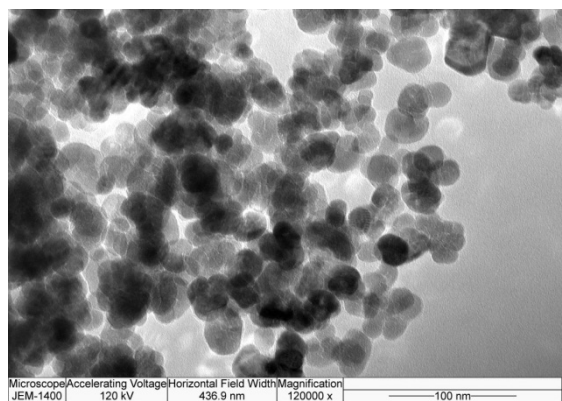
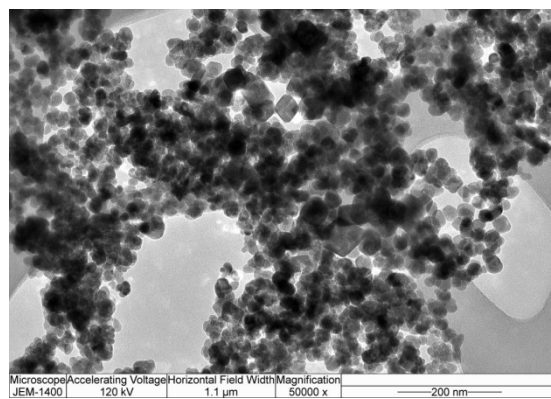
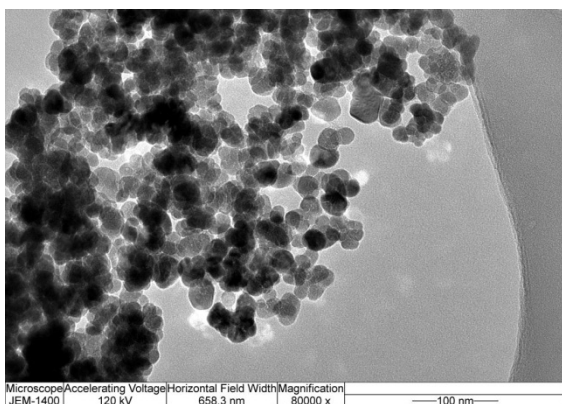
SS (posle termomagnetnih merenja)



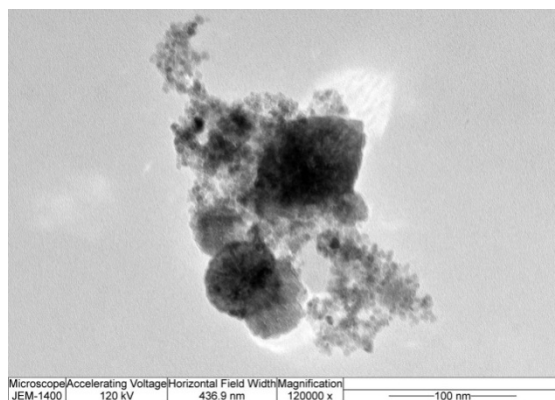
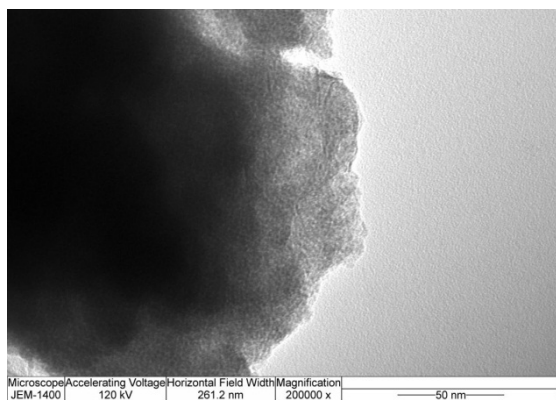
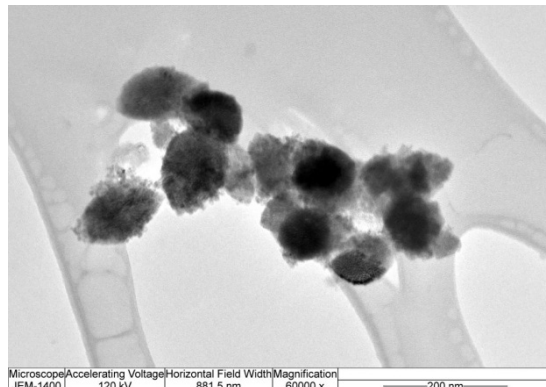
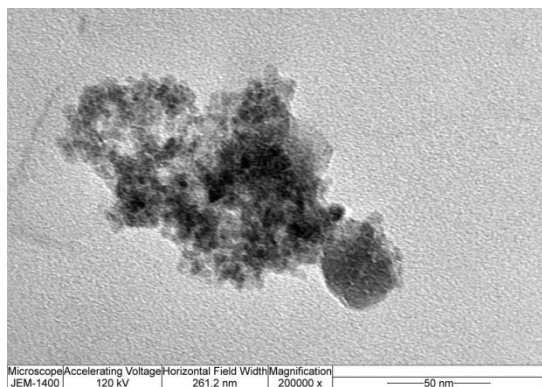
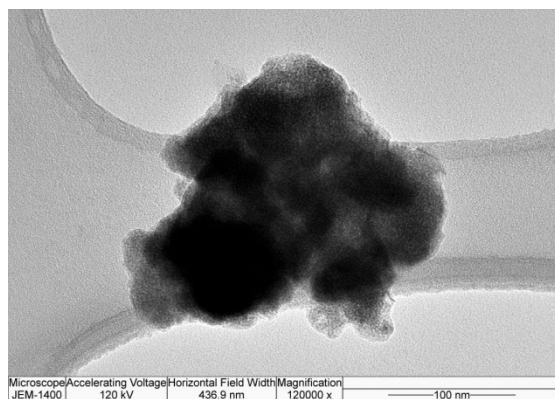
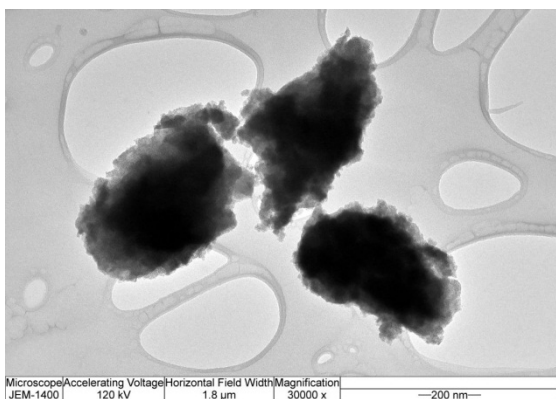
ET-1 nativni



ET-2 nativni

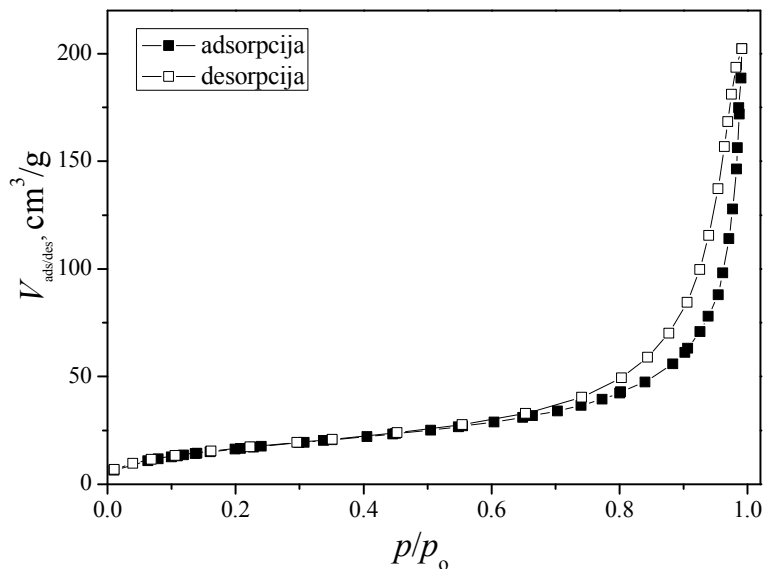


ET-3 nativni

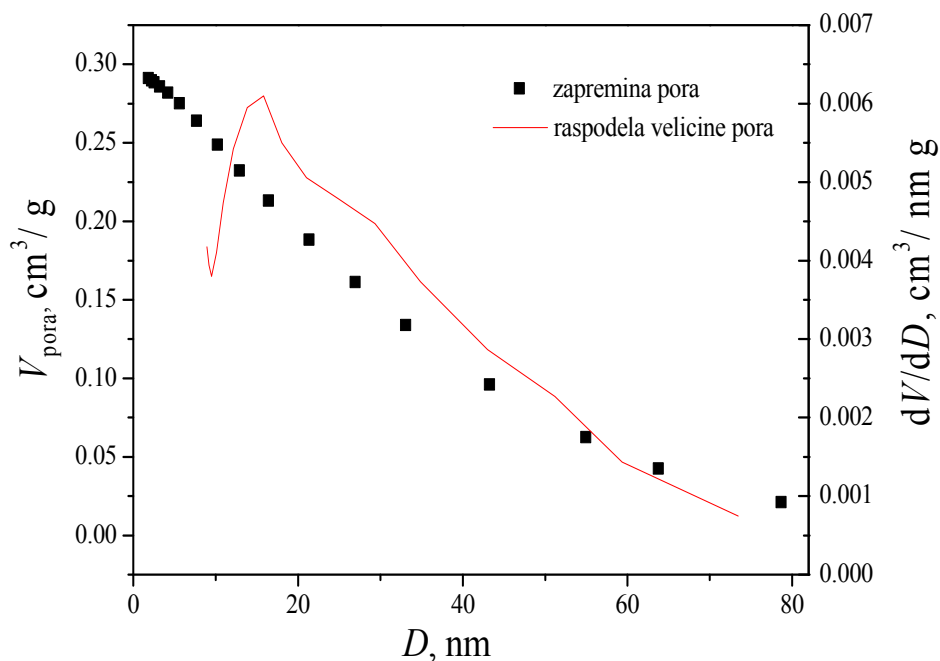


PRILOG VI – BET merjenja

ET-1 nativni

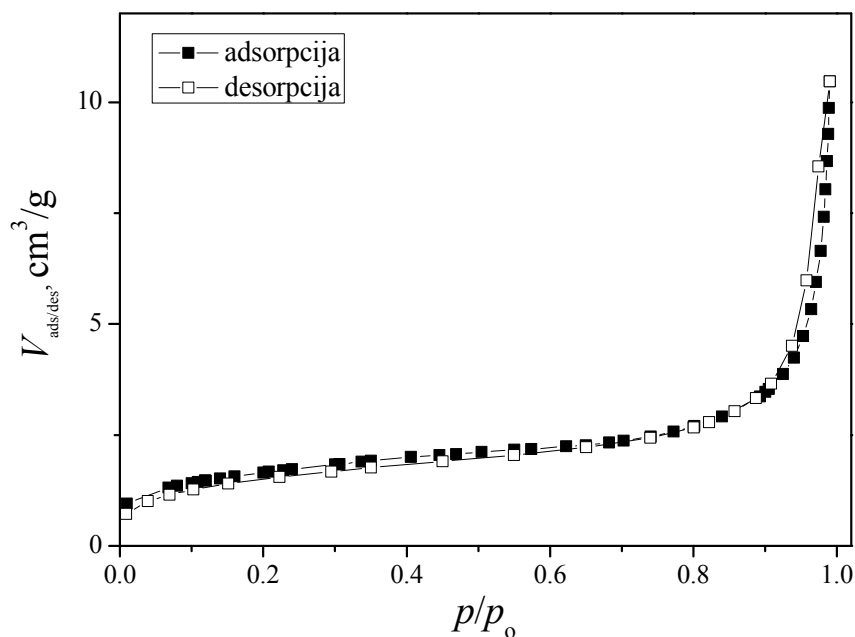


Slika 1. Adsorpciona/desorpciona izoterma ET-1 nativni

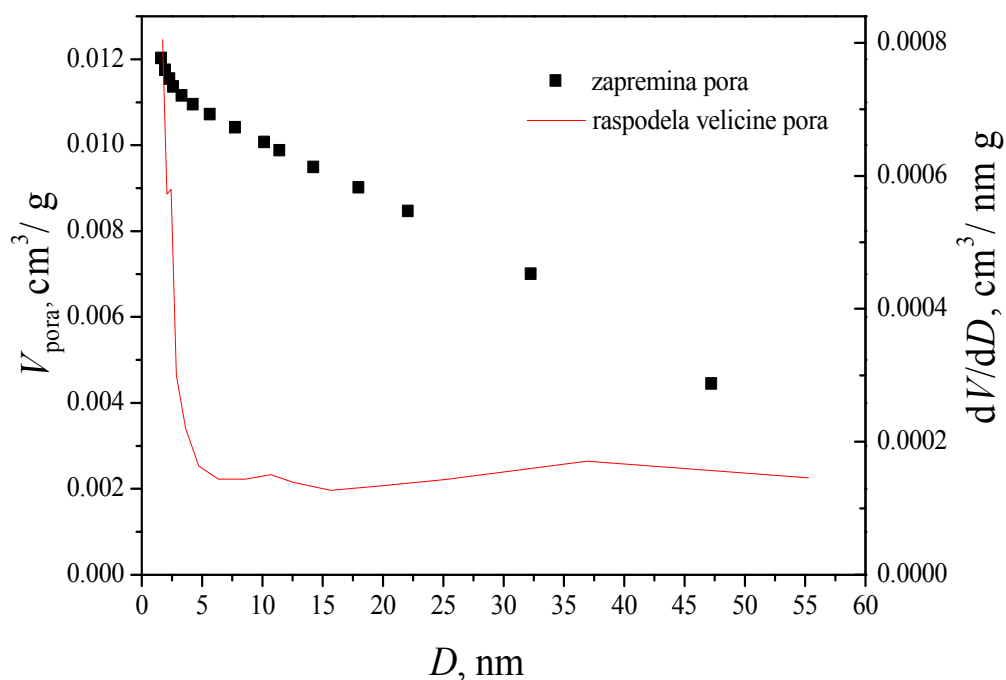


Slika 2. Zapremina i raspodela veličine mezopora ET-1 nativni

Uzorak	S_{BET} , m^2/g	V_{ukupno} , cm^3/g	$V_{mezo-pora}$, cm^3/g	$V_{micro-pora}$, $\alpha s\text{-plot } cm^3/g$	D_{sr} mesopora, nm	D_{max} , nm
ET1 nativni	62.82	0.2995	0.2913	0.0157	16.88	11.20

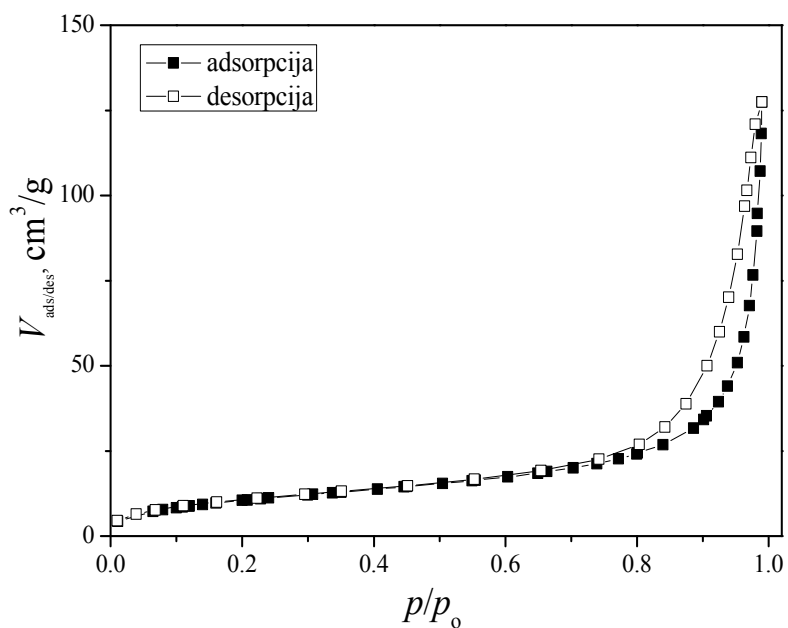
ET-1@9004h

Slika 3. Adsorpciona/desorpciona izoterma ET-1@9004h

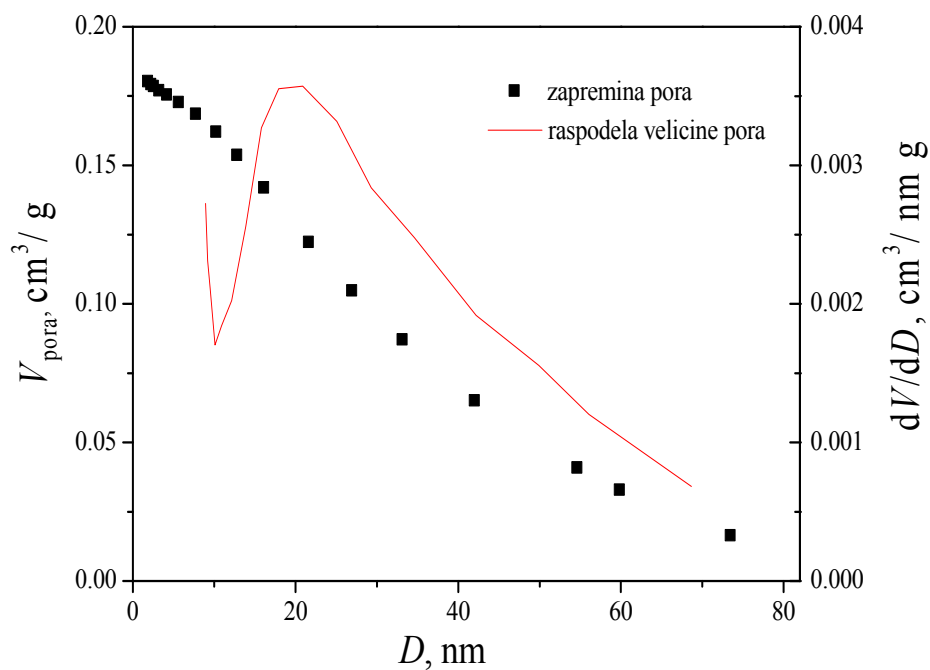


Slika 4. Zapremina i raspodela veličine mezopora ET-1@9004h

Uzorak	S_{BET} , m^2/g	V_{ukupno} , cm^3/g	$V_{\text{mezo-pora}}$, cm^3/g	$V_{\text{micro-pora}}$, Alpha s-plot cm^3/g	D_{sr} mesopora, nm	D_{max} , nm
ET-1@9004h	5.96	0.0132	0.0120	0.0020	13.1	-

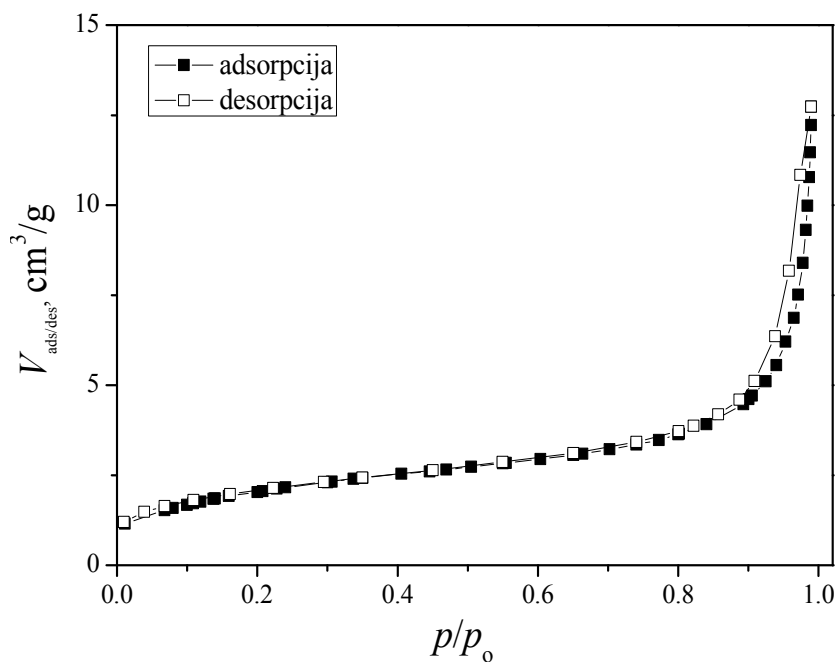
ET-2 nativni

Slika 5. Adsorpciona/desorpciona izoterma ET-2 nativni

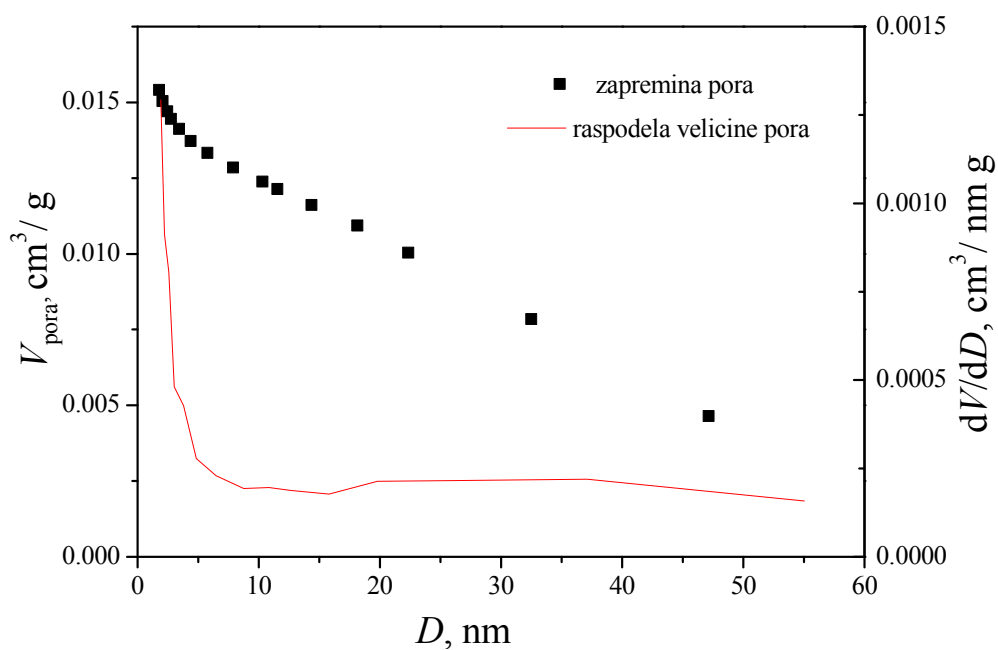


Slika 6. Zapremina i raspodela veličine mezopora ET-2 nativni

Uzorak	S_{BET} , m^2/g	V_{ukupno} , cm^3/g	$V_{\text{mezo-pora}}$, cm^3/g	$V_{\text{micro-pora}}$, Alpha s-plot cm^3/g	D_{sr} mesopora, nm	D_{max} , nm
ET-2 nativni	39.05	0.1870	0.1803	0.0107	18.92	19.4

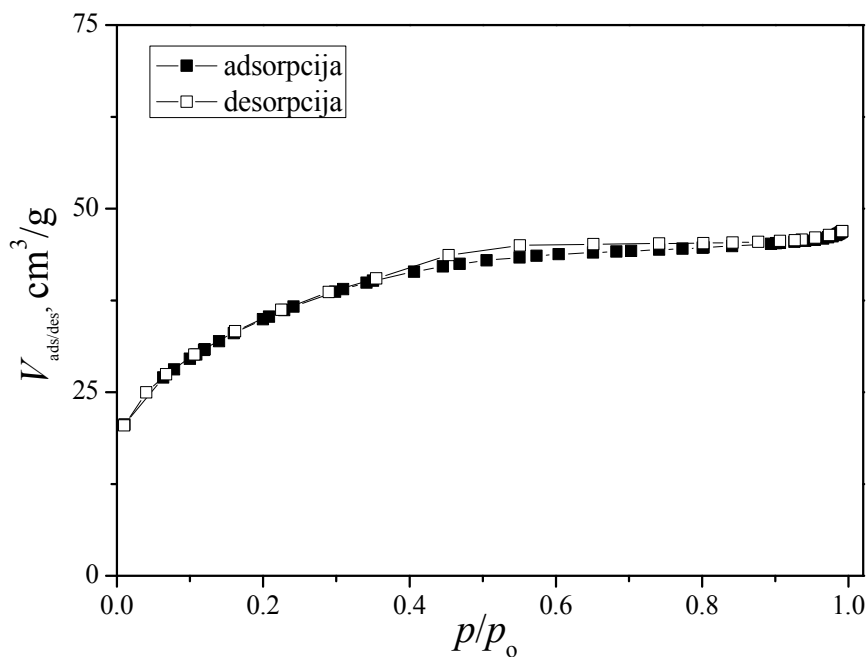
ET-2@9004h

Slika 7. Adsorpciona/desorpciona izoterma ET-2@9004h

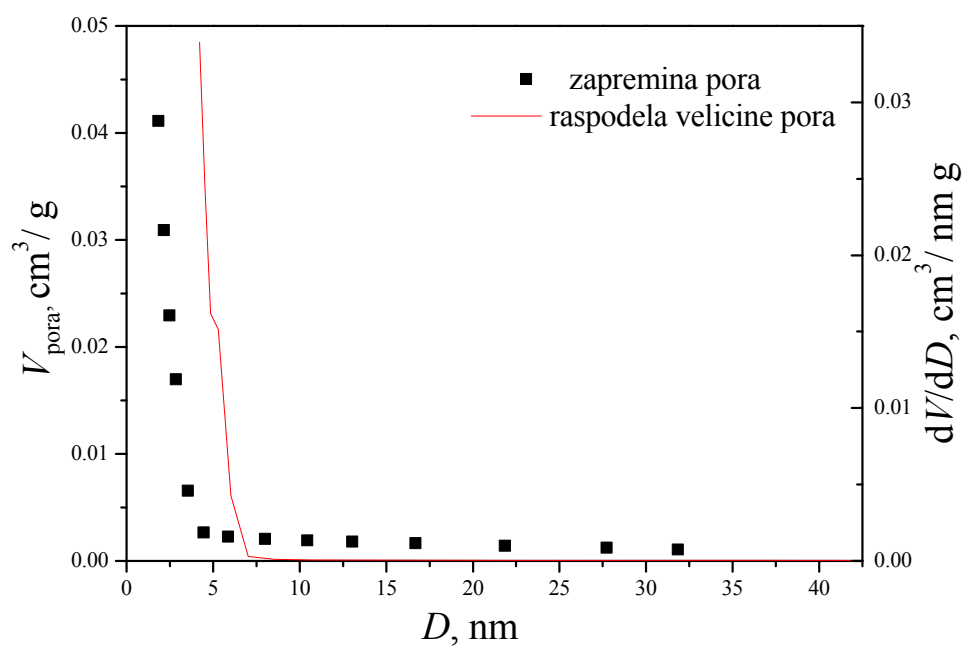


Slika 8. Zapremina i raspodela veličine mezopora ET-2@9004h

Uzorak	S_{BET} , m^2/g	V_{ukupno} , cm^3/g	$V_{\text{mezo-pora}}$, cm^3/g	$V_{\text{micro-pora}}$, $\text{Alpha s-plot cm}^3/\text{g}$	D_{sr} mesopora, nm	D_{max} , nm
ET-2@9004h	7.53	0.0167	0.0154	0.0023	12.1	-

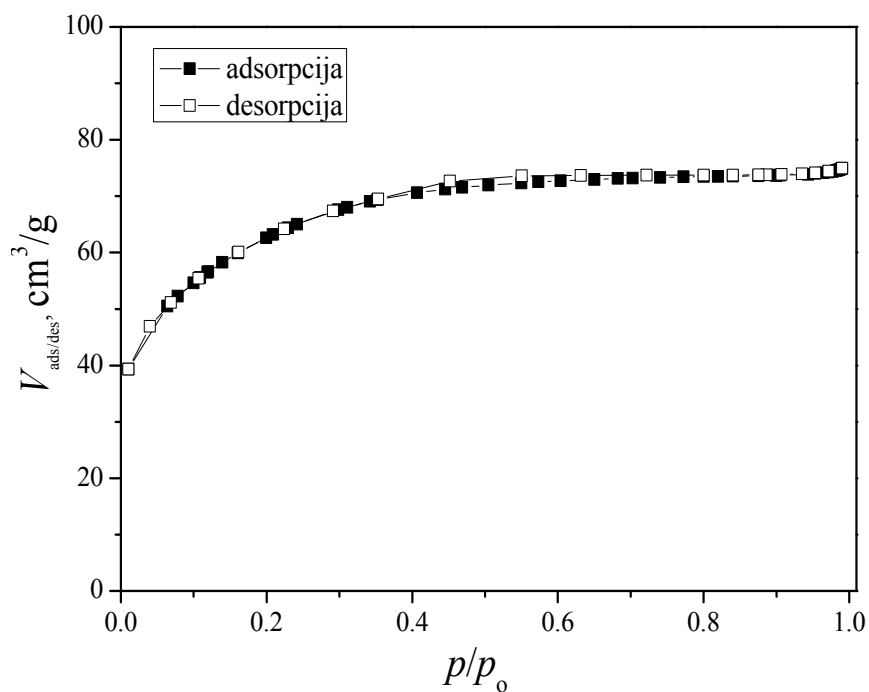
ET-3 nativni

Slika 9. Adsorpciona/desorpciona izoterma ET-3 nativni

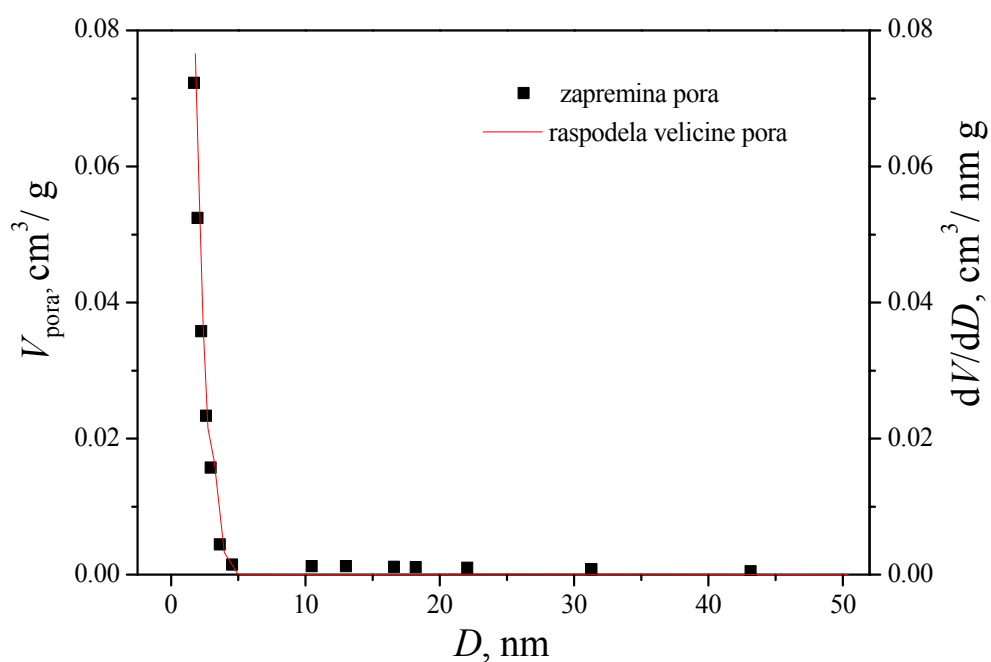


Slika 10. Zapremina i raspodela veličine mezopora ET-3 nativni

Uzorak	S_{BET} , m^2/g	V_{ukupno} , cm^3/g	$V_{mezo-pora}$, cm^3/g	$V_{micro-pora}$, $\alpha s\text{-plot } cm^3/g$	D_{sf} mesopora, nm	D_{max} , nm
ET-3 nativni	120.63	0.07175	0.0411	0.0429	2.66	-

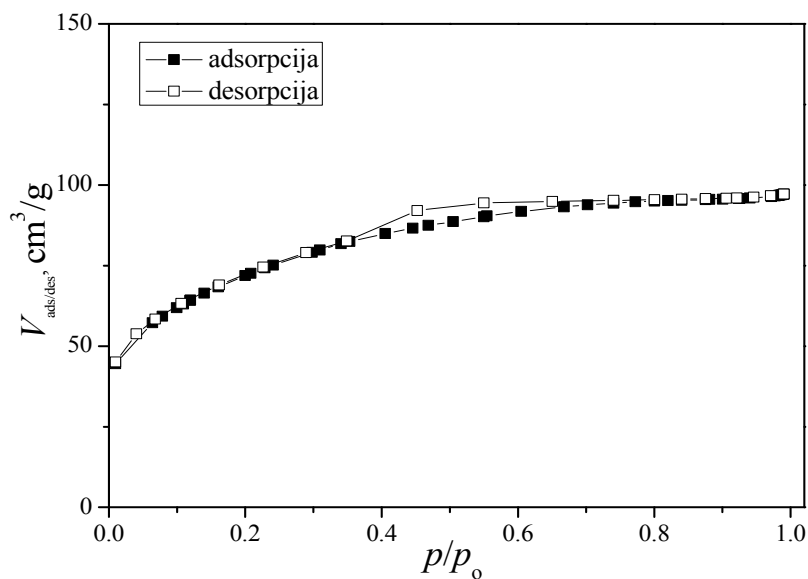
ET-3@9004h

Slika 11. Adsorpciona/desorpciona izoterma ET-3@9004h

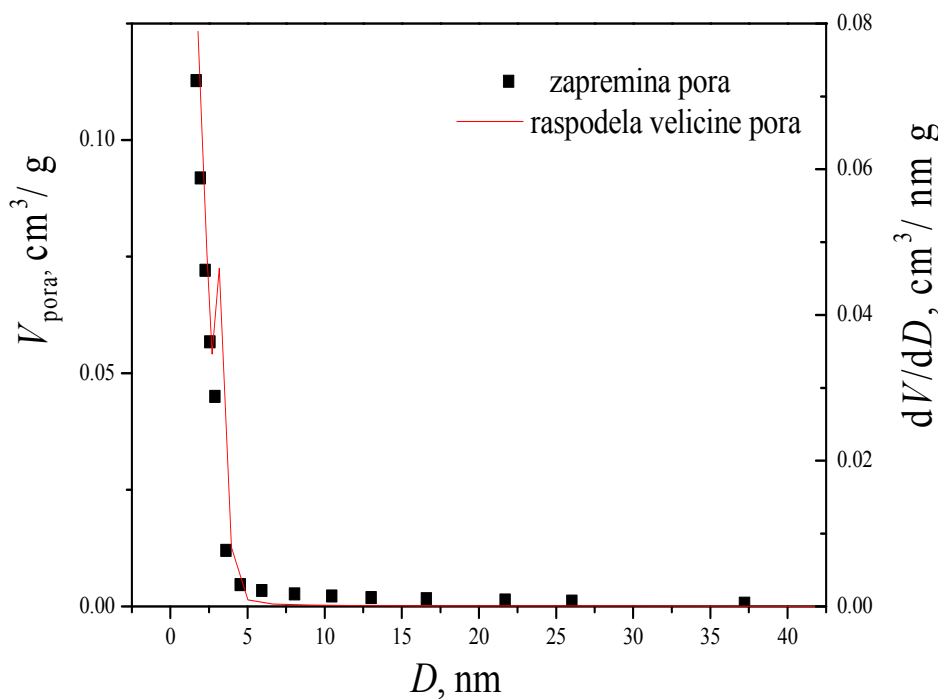


Slika 12. Zapremina i raspodela veličine mezopora ET-3@9004h

Uzorak	S_{BET} , m^2/g	V_{ukupno} , cm^3/g	$V_{\text{mezo-pora}}$, cm^3/g	$V_{\text{micro-pora}}$, Alpha s-plot cm^3/g	D_{sf} mesopora, nm	D_{max} , nm
ET-3@9004h	224.1	0.115	0.0723	0.0822	2.31	-

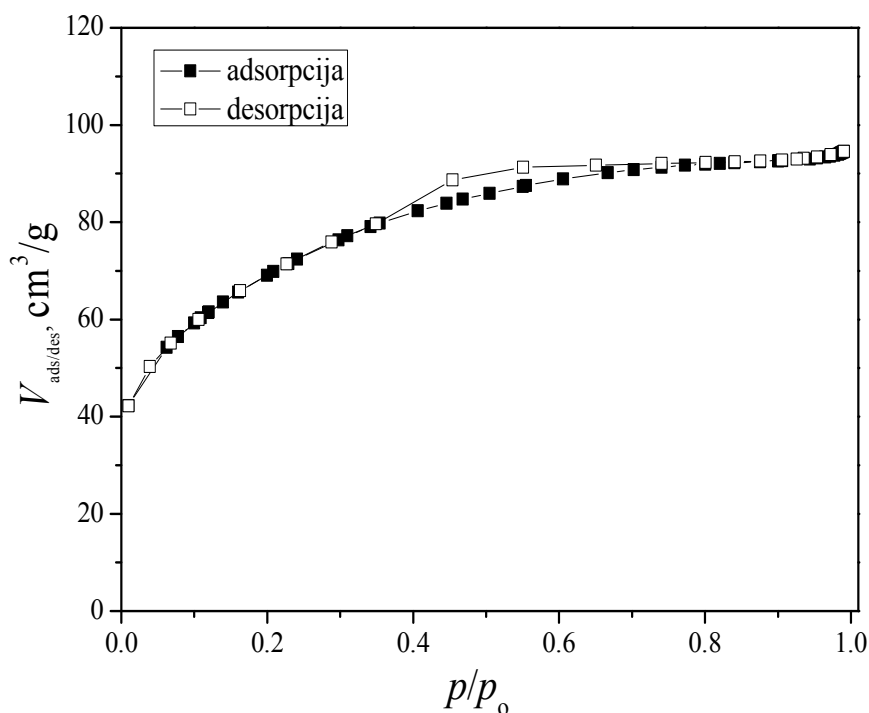
ET-4 nativni

Slika 13. Adsorpciona/desorpciona izoterma ET-4 nativni

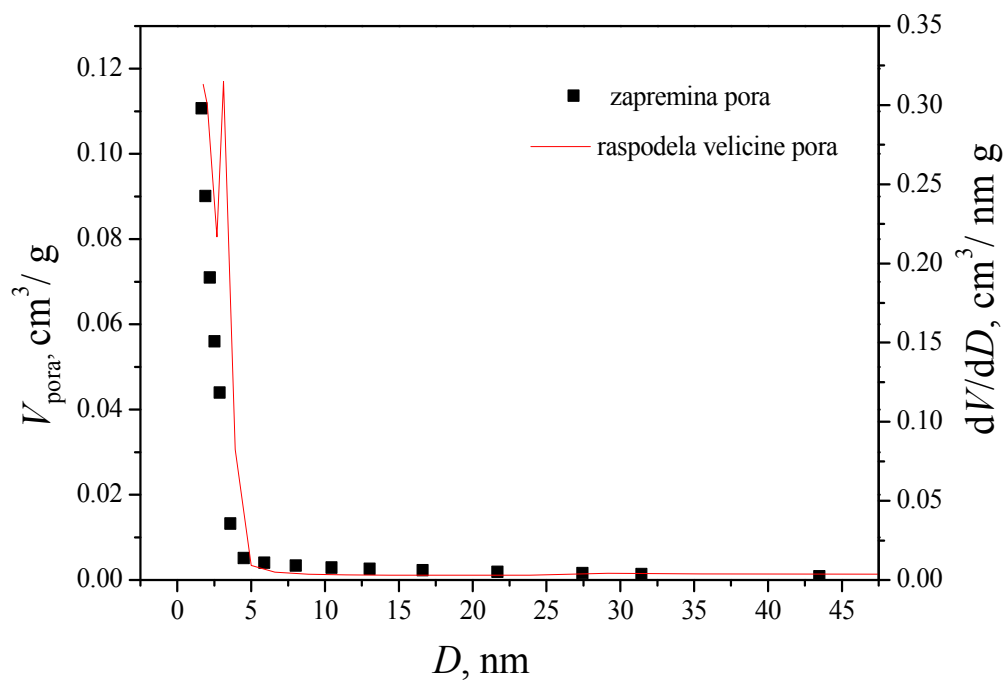


Slika 14. Zapremina i raspodela veličine mezopora ET-4 nativni

Uzorak	S_{BET} , m^2/g	V_{ukupno} , cm^3/g	$V_{mezo-pora}$, cm^3/g	$V_{micro-pora}$, Alpha s-plot cm^3/g	D_{sr} mesopora, nm	D_{max} , nm
ET-4 nativni	245.02	0.1494	0.1127	0.0894	2.51	3.17

ET-4@9004h

Slika 15. Adsorpciona/desorpciona izoterma ET-4@900h

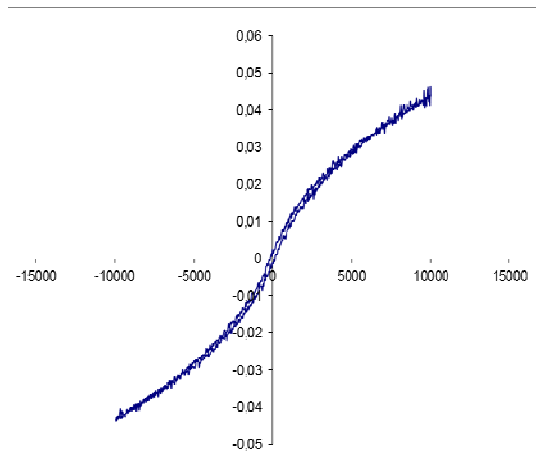


Slika 16. Zapremina i raspodela veličine mezopora ET-4@9004h

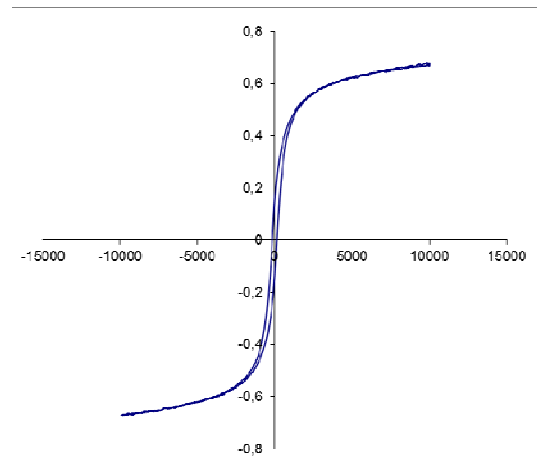
Uzorak	S_{BET} , m^2/g	V_{ukupno} , cm^3/g	$V_{mezo-pora}$, cm^3/g	$V_{micro-pora}$, Alpha s-plot cm^3/g	D_{sr} mesopora, nm	D_{max} , nm
ET-4@9004h	249.2	0.145	0.111	0.0851	2.49	3.14

PRILOG VII – Magnetna merenja (VSM)

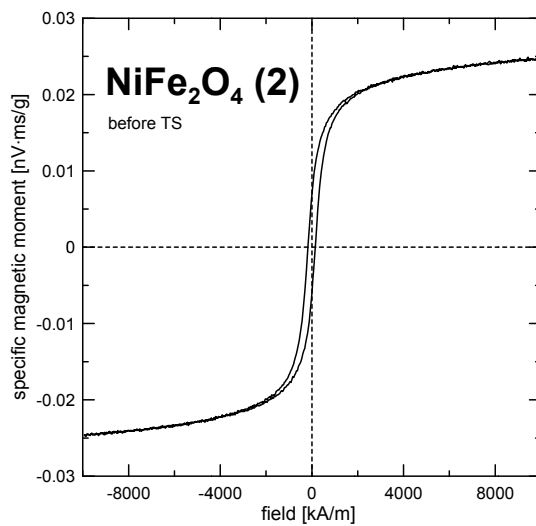
SS (pre termomagnetnih merenja)



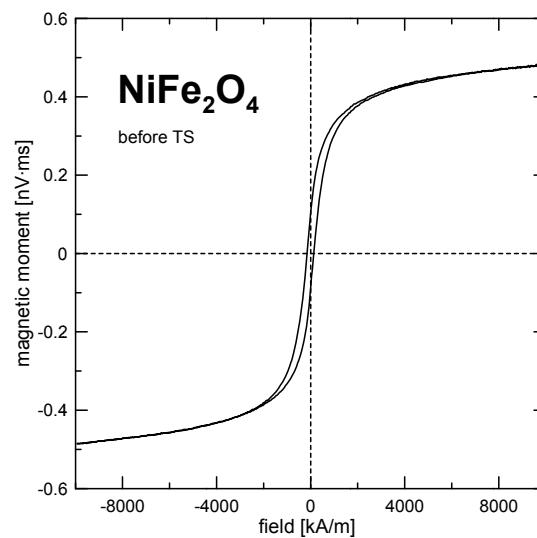
SS (posle termomagnetnih merenja)



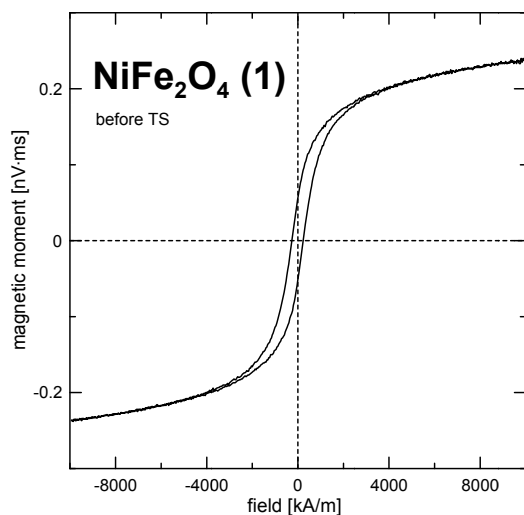
NF1 (pre termomagnetnih merenja)



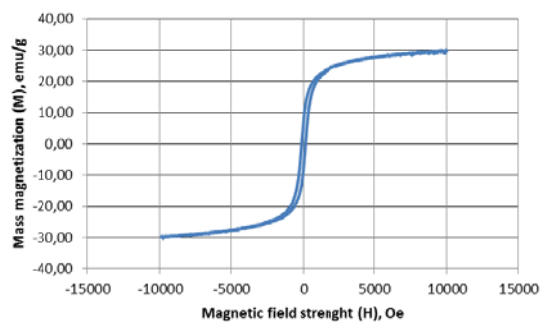
NF2 (pre termomagnetnih merenja)



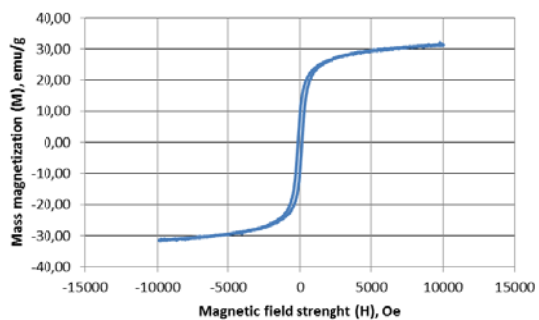
NF3 (pre termomagnetnih merenja)



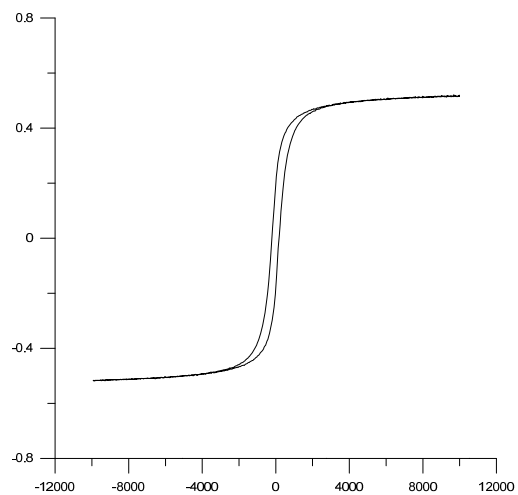
ET-1@6504h (pre termomagnetnih merenja)



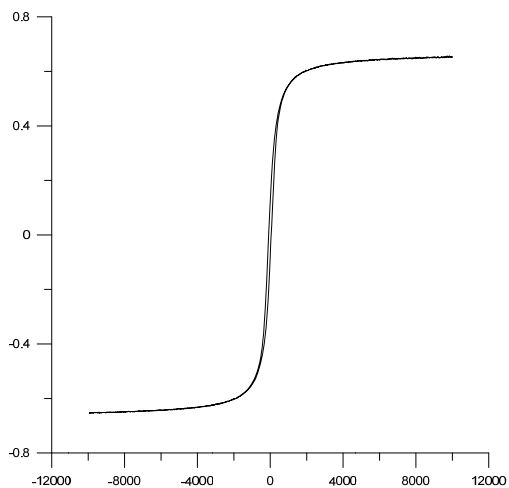
ET-1@6508h (pre termomagnetnih merenja)



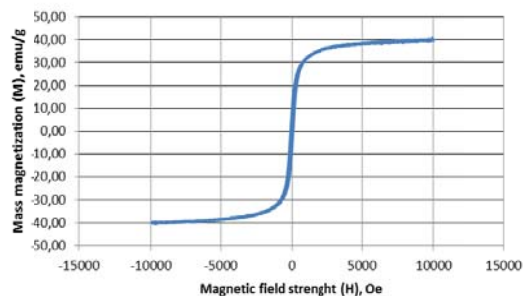
ET-1@9004h (pre termomagnetnih merenja)



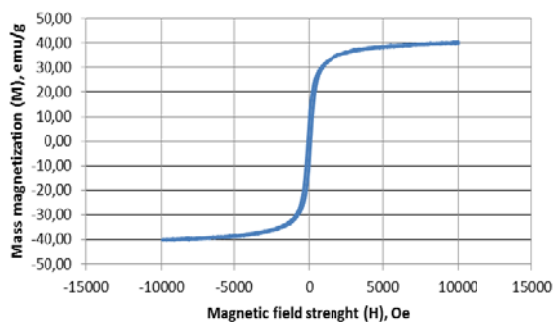
ET-1@9004h (posle termomagnetnih merenja)



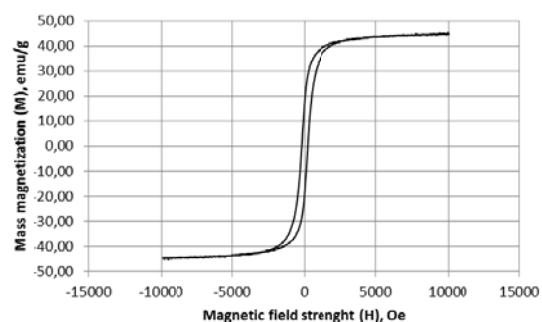
ET-2@6504h (pre termomagnetnih merenja)



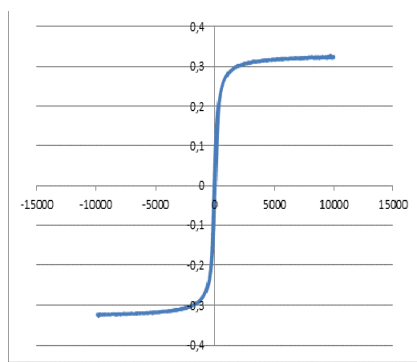
ET-2@6508h (pre termomagnetnih merenja)



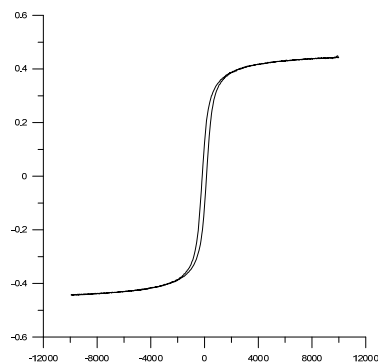
ET-2@9004h (pre termomagnetnih merenja)



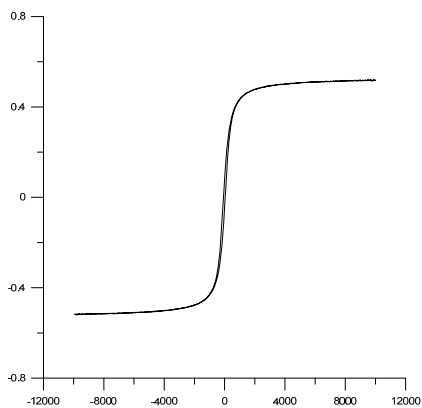
ET-2@9004h (posle termomagnetnih merenja)



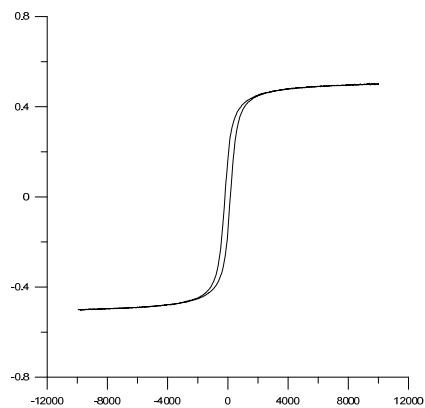
ET-3@9004h (pre termomagnetnih merenja)



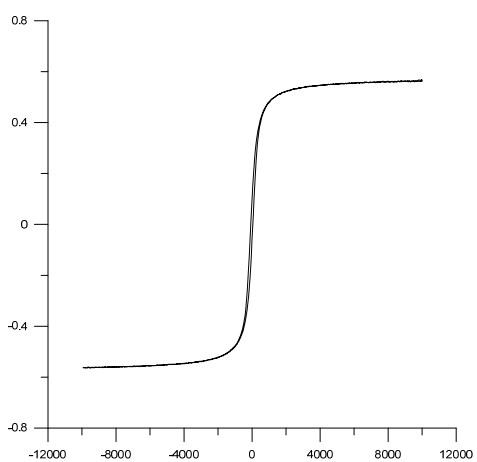
ET-3@900h (posle termomagnetnih merenja)



ET-4@9004h (pre termomagnetnih merenja)

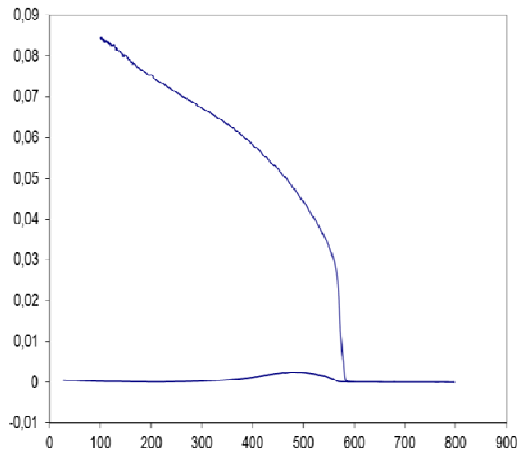


ET-4@9004h (posle termomagnetnih merenja)

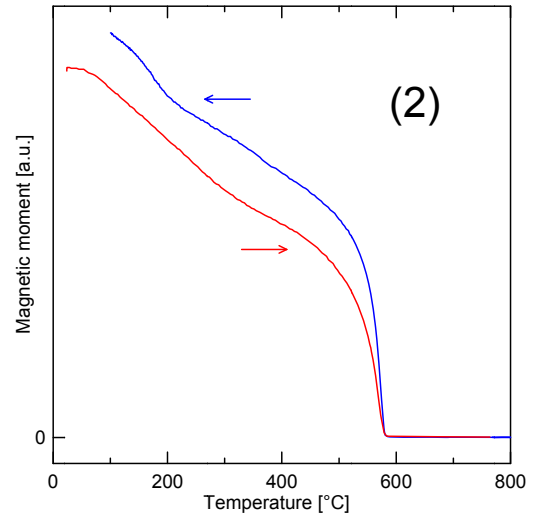


PRILOG VIII – Termomagnetna merjenja (VSM)

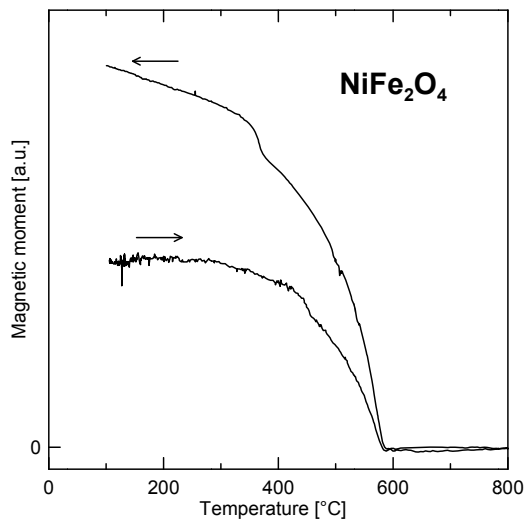
SS



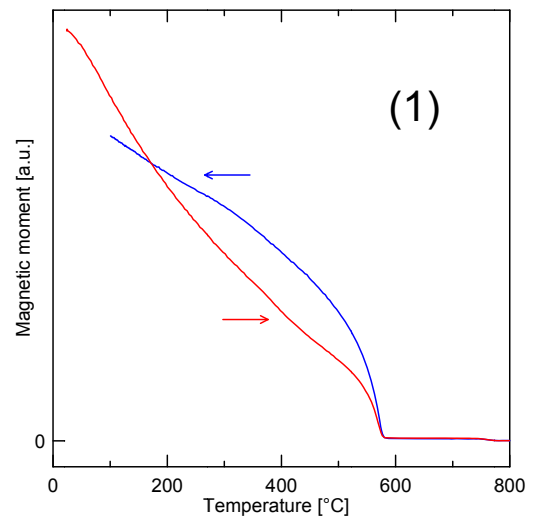
NF1



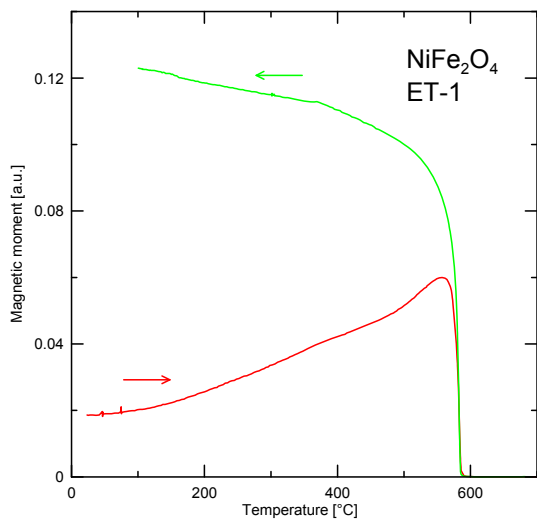
NF2



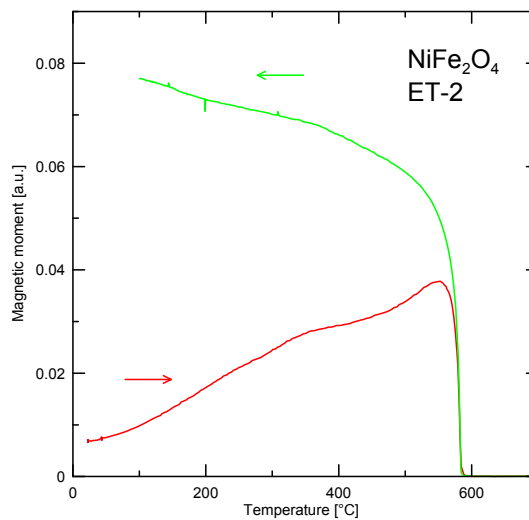
NF3



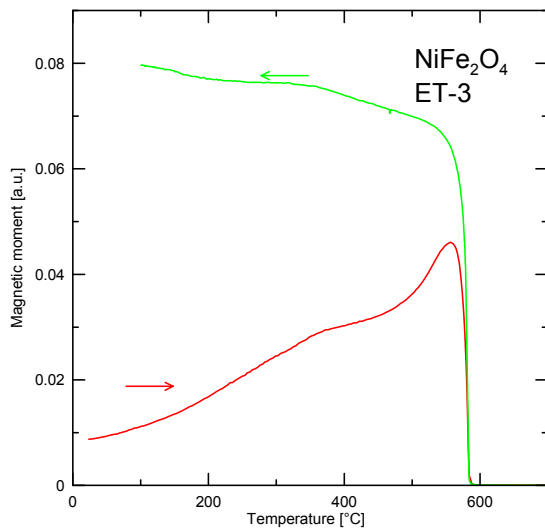
ET-1@9004h



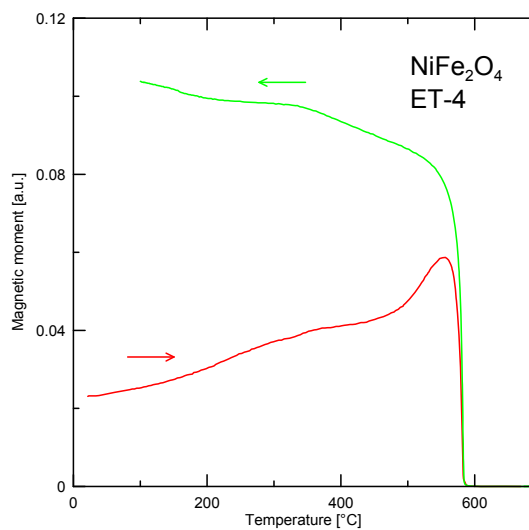
ET-2@9004h



ET-3@9004h



ET-4@9004h



PRILOG IX – Mössbauer-ova spektrometrija

SS (pre termomagnetnih merenja)

CONFIT processing: 302-NF-YAPx-H485v

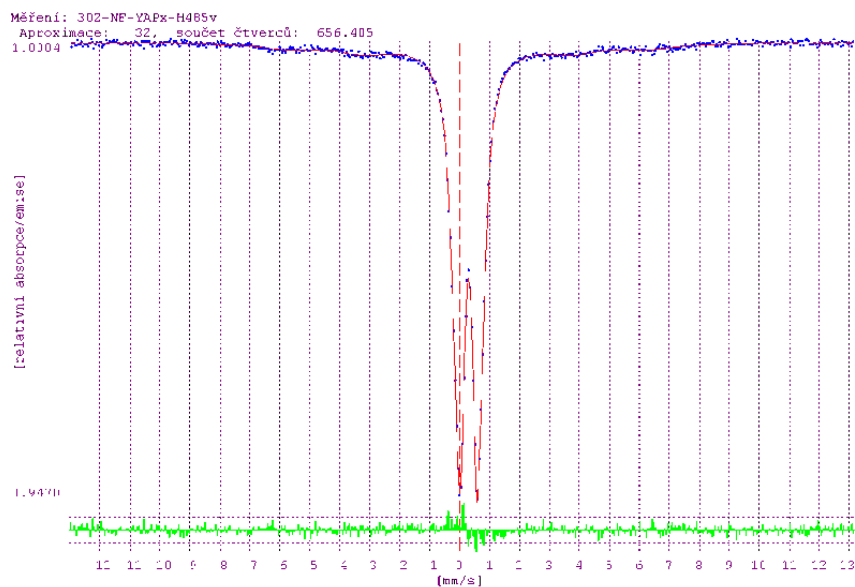
Job: H485v Date: 11/07/04 Time: 08:36:19

*** RESULTANT PHYSICAL QUANTITIES ***

S = 6-line-component

D = 2-line-component

Component	Area fraction of total	Area fraction of component	Isomer shift [mm/s]	Quadrupole shift/splitting [mm/s]	Hyperfine induction [T]	Area ratio line 2 to 1	Area ratio line 3 to 1	Distribution width [mm/s]	Linewidth 1 (and 6) [mm/s]	Linewidth 2 (to 5) [mm/s]
S1:	0.160 ± 0.008	1.000 ± 0.000	0.282 ± 0.054		37.39 ± 0.47	1.688 ± 0.007	0.333 ± 0.000		2.135 ± 0.002	
S:	0.160 ± 0.008		Mean hyperfine induction	37.39	± 0.47					
D1:	0.391 ± 0.017	0.465 ± 0.020	0.302 ± 0.001	0.524 ± 0.005		1.000 ± 0.000			0.305 ± 0.007	
D2:	0.450 ± 0.018	0.535 ± 0.020	0.291 ± 0.001	0.842 ± 0.016		1.000 ± 0.000			0.464 ± 0.005	
D:	0.840 ± 0.008									



SS (posle termomagnetnih merenja)

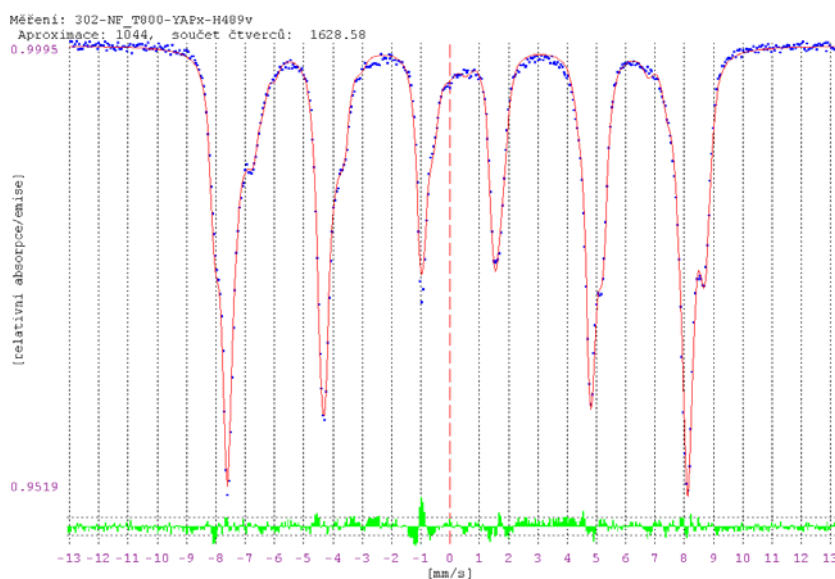
CONFIT processing: 302-NF_T800-YAPx-H489v
 Job: h489v Date: 12/02/22 Time: 08:08:55

*** RESULTANT PHYSICAL QUANTITIES ***

S = 6-line-component

D = 2-line-component

Component	Area fraction of total	Area fraction of component	Isomer shift [mm/s]	Quadrupole shift/splitting [mm/s]	Hyperfine induction [T]	Area ratio line 2 to 1	Area ratio line 3 to 1	Distribution width [mm/s]	Linewidth 1 (and 6) [mm/s]	Linewidth 2 (to 5) [mm/s]
S1:	0.187 ± 0.004	0.190 ± 0.003	0.350 ± 0.003	-0.055 ± 0.006	51.91 ± 0.03	0.667 ± 0.000	0.333 ± 0.000		0.142 ± 0.008	
S2:	0.052 ± 0.005	0.053 ± 0.005	0.725 ± 0.016	0.385 ± 0.032	49.14 ± 0.10	0.667 ± 0.000	0.333 ± 0.000		0.142 ± 0.008	
S3:	0.524 ± 0.007	0.531 ± 0.006	0.250 ± 0.002	-0.0060 ± 0.0023	48.82 ± 0.01	0.687 ± 0.006	0.366 ± 0.005		0.142 ± 0.008	
S4:	0.084 ± 0.005	0.085 ± 0.005	0.614 ± 0.009	-0.135 ± 0.022	48.65 ± 0.07	0.667 ± 0.000	0.333 ± 0.000		0.142 ± 0.008	
S5:	0.083 ± 0.004	0.084 ± 0.004	0.568 ± 0.006	-0.067 ± 0.013	45.14 ± 0.07	0.667 ± 0.000	0.333 ± 0.000		0.142 ± 0.008	
S6:	0.038 ± 0.003	0.039 ± 0.003	0.446 ± 0.012	0.092 ± 0.024	42.98 ± 0.10	0.667 ± 0.000	0.333 ± 0.000		0.142 ± 0.008	
S7:	0.019 ± 0.002	0.019 ± 0.002	0.519 ± 0.022	-0.258 ± 0.044	39.60 ± 0.15	0.667 ± 0.000	0.333 ± 0.000		0.142 ± 0.008	
S:	0.987 ± 0.006		Mean hyperfine induction	48.70	± 0.03					
D1:	0.013 ± 0.006	1.000 ± 0.000	0.263 ± 0.034	0.542 ± 0.051		1.000 ± 0.000			0.290 ± 0.100	
D:	0.013 ± 0.006									



NF1 (pre termomagnetnih merenja)

CONFIT processing: 292-NF1-LND-A1834v

Job: a1834v

Date: 12/05/22

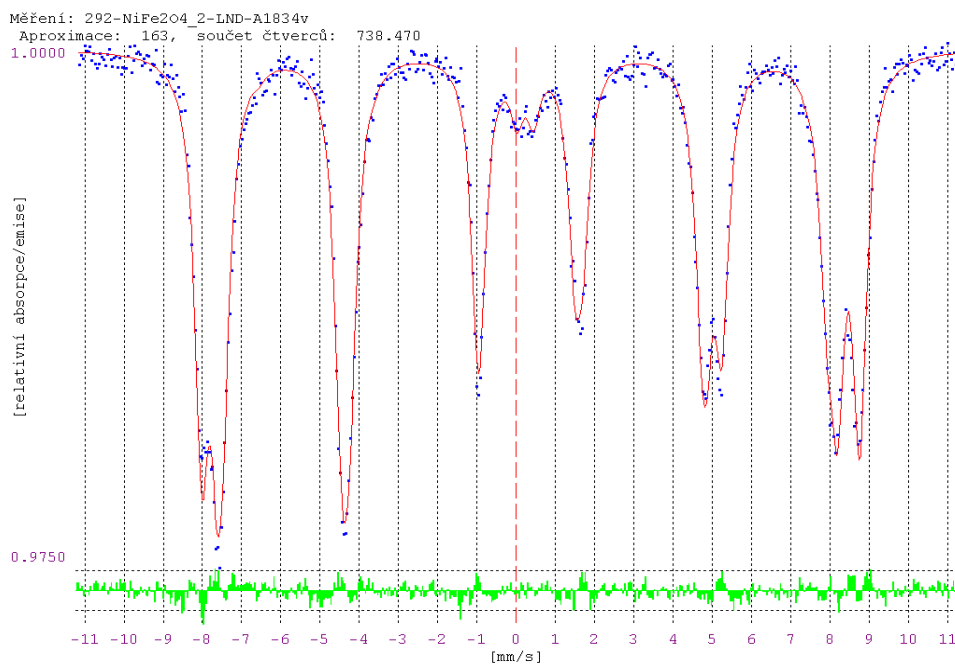
Time: 15:19:39

*** RESULTANT PHYSICAL QUANTITIES ***

S = 6-line-component

D = 2-line-component

Component	Area fraction of total	Area fraction of component	Isomer shift [mm/s]	Quadrupole shift/splitting [mm/s]	Hyperfine induction [T]	Area ratio line 2 to 1	Area ratio line 3 to 1	Distribution width [mm/s]	Linewidth 1 (and 6) [mm/s]	Linewidth 2 (to 5) [mm/s]
B site	0.421 ± 0.010	0.433 ± 0.010	0.372 ± 0.002	-0.015 ± 0.004	52.09 ± 0.02	0.694 ± 0.006	0.380 ± 0.005		0.302 ± 0.006	
A site	0.342 ± 0.011	0.352 ± 0.011	0.271 ± 0.003	0.028 ± 0.007	49.08 ± 0.04	0.694 ± 0.006	0.380 ± 0.005		0.302 ± 0.006	
S3:	0.201 ± 0.013	0.207 ± 0.013	0.243 ± 0.006	-0.035 ± 0.012	47.69 ± 0.07	0.694 ± 0.006	0.380 ± 0.005		0.302 ± 0.006	
S4:	0.0083 ± 0.0038	0.0086 ± 0.0039	0.414 ± 0.107		43.37 ± 0.82	0.694 ± 0.006	0.380 ± 0.005		0.302 ± 0.006	
S:	0.973 ± 0.007		Mean hyperfine induction	50.05	± 0.05					
D1:	0.027 ± 0.007	1.000 ± 0.000	0.227 ± 0.020	0.424 ± 0.031		1.000 ± 0.000			0.262 ± 0.056	
superprmg.	0.027 ± 0.007									



NF2 (pre termomagnetnih merenja)

CONFIT processing: 292-NF2-LND-A1819v

Job: a1819v

Date: 12/05/21

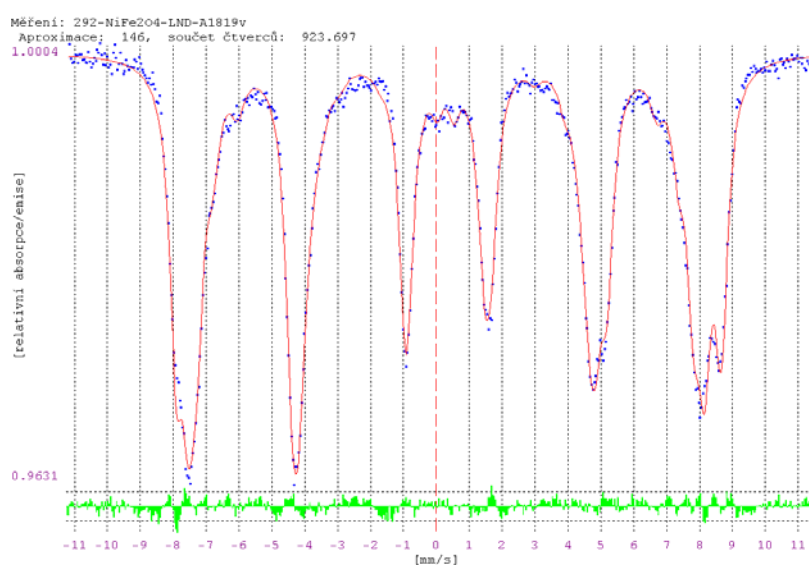
Time: 08:36:44

*** RESULTANT PHYSICAL QUANTITIES ***

S = 6-line-component

D = 2-line-component

Component	Area fraction of total	Area fraction of component	Isomer shift [mm/s]	Quadrupole shift/splitting [mm/s]	Hyperfine induction [T]	Area ratio line 2 to 1	Area ratio line 3 to 1	Distribution width [mm/s]	Linewidth 1 (and 6) [mm/s]	Linewidth 2 (to 5) [mm/s]
B site	0.311 ± 0.006	0.317 ± 0.006	0.380 ± 0.003	-0.0070 ± 0.0052	51.46 ± 0.02	0.716 ± 0.005	0.376 ± 0.004		0.362 ± 0.006	
A site	0.292 ± 0.008	0.297 ± 0.008	0.299 ± 0.003	0.018 ± 0.006	48.75 ± 0.05	0.716 ± 0.005	0.376 ± 0.004		0.362 ± 0.006	
S3:	0.232 ± 0.008	0.236 ± 0.008	0.269 ± 0.004	0.0011 ± 0.0078	46.89 ± 0.06	0.716 ± 0.005	0.376 ± 0.004		0.362 ± 0.006	
S4:	0.087 ± 0.004	0.089 ± 0.004	0.291 ± 0.009	-0.018 ± 0.019	43.98 ± 0.09	0.716 ± 0.005	0.376 ± 0.004		0.362 ± 0.006	
S5:	0.044 ± 0.003	0.045 ± 0.003	0.284 ± 0.018	0.097 ± 0.035	39.59 ± 0.13	0.716 ± 0.005	0.376 ± 0.004		0.362 ± 0.006	
S6:	0.016 ± 0.003	0.017 ± 0.003	0.013 ± 0.050		18.39 ± 0.35	0.716 ± 0.005	0.376 ± 0.004		0.362 ± 0.006	
S:	0.982 ± 0.005		Mean hyperfine induction	47.83	± 0.09					
superprmg.	0.018 ± 0.005	1.000 ± 0.000	0.283 ± 0.023	0.519 ± 0.038		1.000 ± 0.000			0.290 ± 0.065	
D:	0.018 ± 0.005									



NF3 (pre termomagnetnih merenja)

CONFIT processing: 292-NF3-LND-A1832v

Job: a1832v

Date: 12/05/22

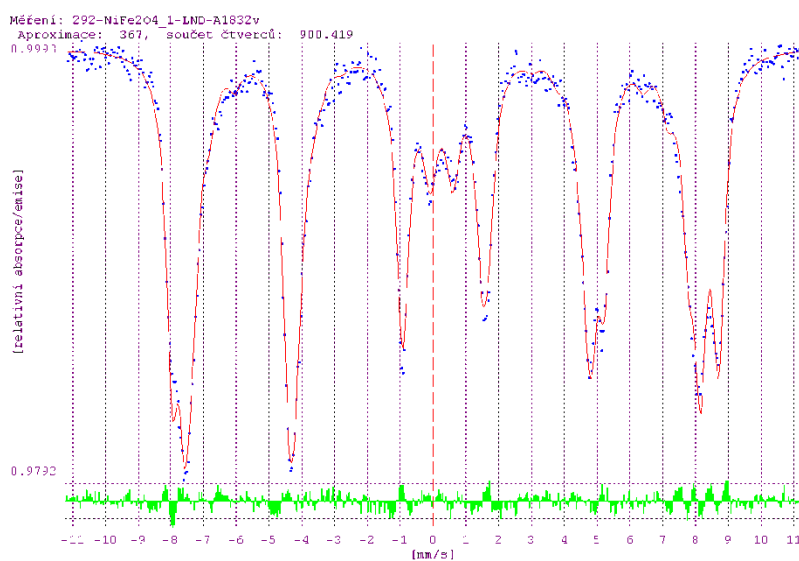
Time: 15:19:59

*** RESULTANT PHYSICAL QUANTITIES ***

S = 6-line-component

D = 2-line-component

Component	Area fraction of total	Area fraction of component	Isomer shift [mm/s]	Quadrupole shift/splitting [mm/s]	Hyperfine induction [T]	Area ratio line 2 to 1	Area ratio line 3 to 1	Distribution width [mm/s]	Linewidth 1 (and 6) [mm/s]	Linewidth 2 (to 5) [mm/s]
B site	0.330 ± 0.007	0.356 ± 0.007	0.377 ± 0.003	-0.015 ± 0.006	51.74 ± 0.00	0.710 ± 0.006	0.373 ± 0.006		0.321 ± 0.007	
A site	0.332 ± 0.008	0.358 ± 0.008	0.280 ± 0.003	0.015 ± 0.006	48.83 ± 0.04	0.710 ± 0.006	0.373 ± 0.006		0.321 ± 0.007	
S3:	0.180 ± 0.008	0.194 ± 0.008	0.257 ± 0.006	-0.042 ± 0.011	46.91 ± 0.06	0.710 ± 0.006	0.373 ± 0.006		0.321 ± 0.007	
S4:	0.052 ± 0.004	0.056 ± 0.004	0.235 ± 0.018	-0.148 ± 0.036	43.43 ± 0.15	0.710 ± 0.006	0.373 ± 0.006		0.321 ± 0.007	
S5:	0.025 ± 0.003	0.027 ± 0.004	0.176 ± 0.035		38.67 ± 0.27	0.710 ± 0.006	0.373 ± 0.006		0.321 ± 0.007	
S6:	0.0094 ± 0.0002	0.010 ± 0.000	0.110 ± 0.000		17.95 ± 0.71	0.710 ± 0.006	0.373 ± 0.006		0.321 ± 0.007	
S:	0.929 ± 0.007		Mean hyperfine induction	48.60	± 0.06					
superprmg.	0.071 ± 0.007	1.000 ± 0.000	0.253 ± 0.011	0.683 ± 0.019		1.000 ± 0.000			0.410 ± 0.033	
D:	0.071 ± 0.007									



ET-1@9004h (pre termomagnetnih merenja)

CONFIT processing: 511-ET_1-MPC-B1896v

Job: b1896v_1

Date: 14/09/26

Time: 16:23:54

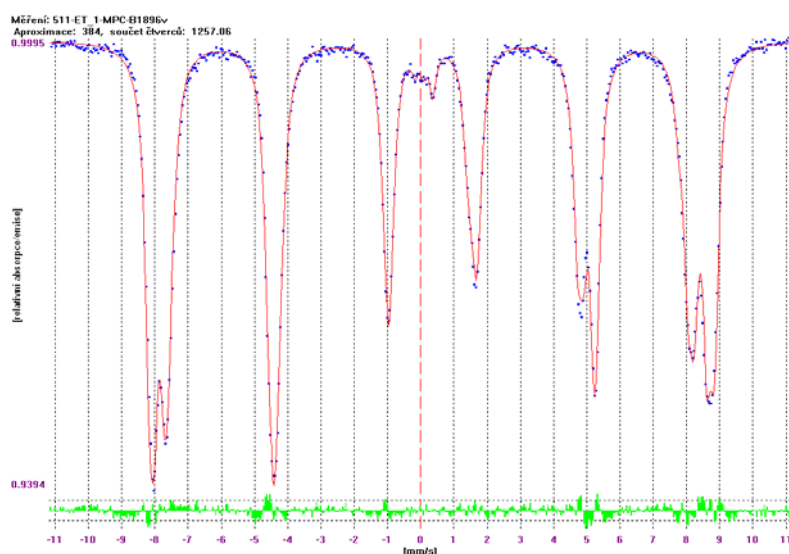
*** RESULTANT PHYSICAL QUANTITIES ***

S = 6-line-component

D = 2-line-component

L = 1-line-component

Component	Area fraction of total	Area fraction of component	Isomer shift [mm/s]	Quadrupole shift/splitting [mm/s]	Hyperfine induction [T]	Area ratio line 2 to 1	Area ratio line 3 to 1	Distribution width [mm/s]	Linewidth 1 (and 6) [mm/s]	Linewidth 2 (to 5) [mm/s]
B site	0.274 ± 0.064	0.278 ± 0.064	0.349 ± 0.002	-0.015 ± 0.003	52.81 ± 0.02	0.685 ± 0.003	0.352 ± 0.004		0.198 ± 0.004	
B site 1	0.259 ± 0.062	0.263 ± 0.063	0.352 ± 0.002	-0.100 ± 0.004	51.65 ± 0.02	0.685 ± 0.003	0.352 ± 0.004		0.198 ± 0.004	
A site	0.209 ± 0.053	0.212 ± 0.054	0.311 ± 0.004		49.22 ± 0.02	0.685 ± 0.003	0.352 ± 0.004		0.198 ± 0.004	
A site 1	0.196 ± 0.050	0.199 ± 0.051	0.158 ± 0.004		48.98 ± 0.02	0.685 ± 0.003	0.352 ± 0.004		0.198 ± 0.004	
A site 2	0.046 ± 0.014	0.047 ± 0.014	0.235 ± 0.008	-0.144 ± 0.016	47.15 ± 0.07	0.685 ± 0.003	0.352 ± 0.004		0.198 ± 0.004	
S:	0.984 ± 0.007		Mean hyperfine induction	50.71						
D1:	0.0071 ± 0.0056	1.000 ± 0.000	-0.043 ± 0.024	0.251 ± 0.033		1.000 ± 0.000			0.103 ± 0.061	
D:	0.007 ± 0.006									
L1:	0.0091 ± 0.0043	1.000 ± 0.000	0.363 ± 0.013						0.129 ± 0.040	
L:	0.009 ± 0.004									



ET-1@9004h (posle termomagnetnih merjenja)

CONFIT processing: 511-ET_1poT-MPC-B1906v
 Job: b1906v_1poT Date: 14/09/26

Time: 16:26:35

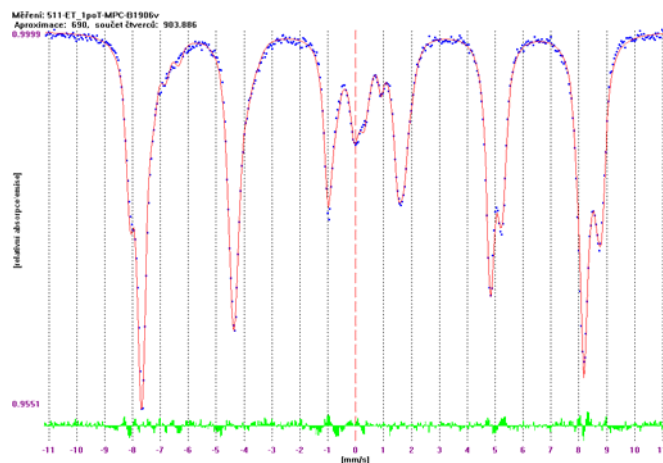
*** RESULTANT PHYSICAL QUANTITIES ***

S = 6-line-component

D = 2-line-component

L = 1-line-component

Component	Area fraction of total	Area fraction of component	Isomer shift [mm/s]	Quadrupole shift/splitting [mm/s]	Hyperfine induction [T]	Area ratio line 2 to 1	Area ratio line 3 to 1	Distribution width [mm/s]	Linewidth 1 (and 6) [mm/s]	Linewidth 2 (to 5) [mm/s]
B site	0.217 ± 0.004	0.231 ± 0.004	0.374 ± 0.002	-0.026 ± 0.004	52.51 ± 0.02	0.690 ± 0.003	0.351 ± 0.004		0.239 ± 0.004	
B site 1	0.108 ± 0.006	0.114 ± 0.006	0.510 ± 0.005	0.036 ± 0.009	50.43 ± 0.05	0.690 ± 0.003	0.351 ± 0.004		0.239 ± 0.004	
A site	0.456 ± 0.006	0.485 ± 0.006	0.247 ± 0.002		49.30 ± 0.01	0.690 ± 0.003	0.351 ± 0.004		0.239 ± 0.004	
A site 1	0.052 ± 0.003	0.055 ± 0.004	0.592 ± 0.012		48.73 ± 0.09	0.690 ± 0.003	0.351 ± 0.004		0.239 ± 0.004	
A site 2	0.042 ± 0.003	0.044 ± 0.003	0.530 ± 0.045	0.083 ± 0.038	45.88 ± 0.37	0.690 ± 0.003	0.351 ± 0.004		0.239 ± 0.004	
A site 3	0.030 ± 0.003	0.032 ± 0.003	0.718 ± 0.063	0.176 ± 0.051	44.44 ± 0.51	0.690 ± 0.003	0.351 ± 0.004		0.239 ± 0.004	
S7:	0.037 ± 0.002	0.039 ± 0.002	1.028 ± 0.020		6.32 ± 0.12	0.690 ± 0.003	0.351 ± 0.004		0.239 ± 0.004	
S:	0.942 ± 0.007		Mean hyperfine induction	48.16	± 0.11					
D1:	0.052 ± 0.007	1.000 ± 0.000	0.101 ± 0.009	0.356 ± 0.016		1.000 ± 0.000			0.303 ± 0.032	
D:	0.052 ± 0.007									
L1:	0.0062 ± 0.0032	1.000 ± 0.000	0.916 ± 0.012						0.092 ± 0.039	
L:	0.006 ± 0.003									



ET-2@9004h (pre termomagnetnih merenja)

CONFIT processing: 511-ET_2-MPC-B1899v

Job: b1899v_2

Date: 14/09/26

Time: 16:24:13

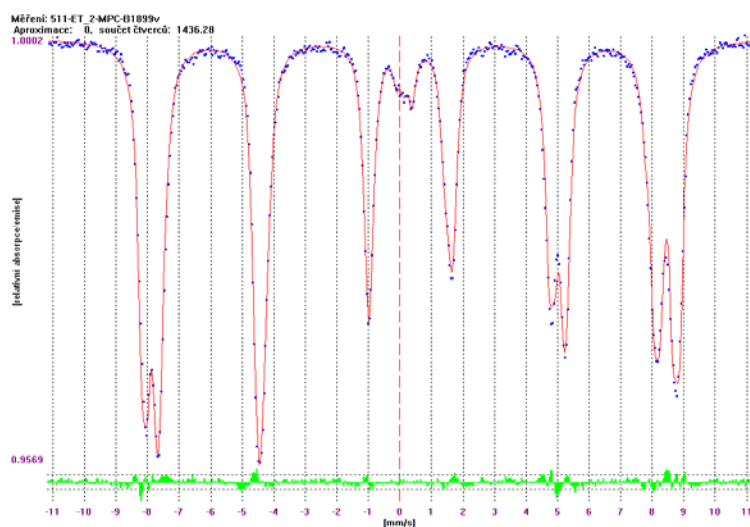
*** RESULTANT PHYSICAL QUANTITIES ***

S = 6-line-component

D = 2-line-component

L = 1-line-component

Component	Area fraction of total	Area fraction of component	Isomer shift [mm/s]	Quadrupole shift/splitting [mm/s]	Hyperfine induction [T]	Area ratio line 2 to 1	Area ratio line 3 to 1	Distribution width [mm/s]	Linewidth 1 (and 6) [mm/s]	Linewidth 2 (to 5) [mm/s]
S1:	0.264 ± 0.007	0.271 ± 0.007	0.349 ± 0.002	-0.015 ± 0.003	52.93 ± 0.02	0.686 ± 0.003	0.351 ± 0.003		0.196 ± 0.003	
S2:	0.225 ± 0.007	0.231 ± 0.007	0.346 ± 0.002	-0.030 ± 0.004	51.76 ± 0.03	0.686 ± 0.003	0.351 ± 0.003		0.196 ± 0.003	
S3:	0.209 ± 0.007	0.215 ± 0.007	0.318 ± 0.004		49.27 ± 0.02	0.686 ± 0.003	0.351 ± 0.003		0.196 ± 0.003	
S4:	0.225 ± 0.007	0.231 ± 0.007	0.166 ± 0.004		49.01 ± 0.02	0.686 ± 0.003	0.351 ± 0.003		0.196 ± 0.003	
S5:	0.051 ± 0.004	0.052 ± 0.004	0.246 ± 0.007	-0.146 ± 0.016	47.20 ± 0.07	0.686 ± 0.003	0.351 ± 0.003		0.196 ± 0.003	
S:	0.974 ± 0.007		Mean hyperfine induction	50.67	± 0.03					
D1:	0.013 ± 0.006	1.000 ± 0.000	0.0053 ± 0.0213	0.232 ± 0.025		1.000 ± 0.000			0.128 ± 0.052	
D:	0.013 ± 0.006									
L1:	0.013 ± 0.004	1.000 ± 0.000	0.381 ± 0.015						0.165 ± 0.042	
L:	0.013 ± 0.004									



ET-2@9004h (posle termomagnetnih merjenja)

CONFIT processing: 511-ET_2poT-MPC-B1907v
 Job: b1907v_2poT Date: 14/10/03

Time: 16:30:20

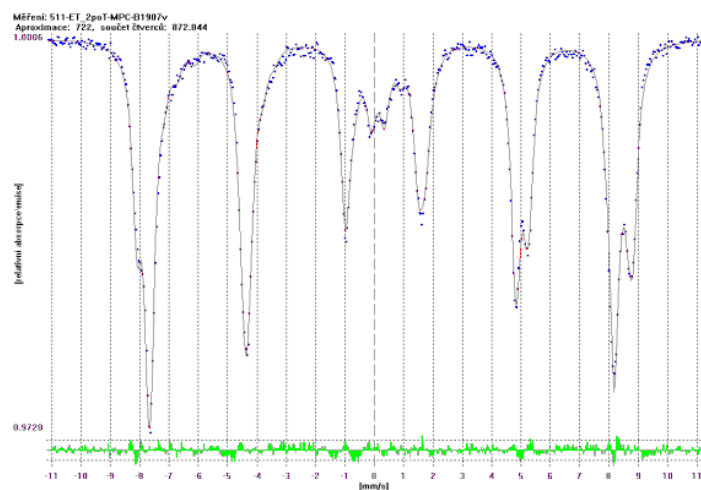
*** RESULTANT PHYSICAL QUANTITIES ***

S = 6-line-component

D = 2-line-component

L = 1-line-component

Component	Area fraction of total	Area fraction of component	Isomer shift [mm/s]	Quadrupole shift/splitting [mm/s]	Hyperfine induction [T]	Area ratio line 2 to 1	Area ratio line 3 to 1	Distribution width [mm/s]	Linewidth 1 (and 6) [mm/s]	Linewidth 2 (to 5) [mm/s]
S1:	0.251 ± 0.005	0.266 ± 0.005	0.371 ± 0.002	-0.022 ± 0.004	52.51 ± 0.02	0.688 ± 0.004	0.361 ± 0.004		0.263 ± 0.004	
S2:	0.109 ± 0.007	0.115 ± 0.007	0.516 ± 0.006	0.063 ± 0.011	50.34 ± 0.05	0.688 ± 0.004	0.361 ± 0.004		0.263 ± 0.004	
S3:	0.480 ± 0.007	0.509 ± 0.007	0.245 ± 0.002		49.25 ± 0.01	0.688 ± 0.004	0.361 ± 0.004		0.263 ± 0.004	
S4:	0.037 ± 0.004	0.039 ± 0.004	0.653 ± 0.021		48.43 ± 0.16	0.688 ± 0.004	0.361 ± 0.004		0.263 ± 0.004	
S5:	0.032 ± 0.003	0.034 ± 0.004	0.534 ± 0.060	0.105 ± 0.056	45.43 ± 0.48	0.688 ± 0.004	0.361 ± 0.004		0.263 ± 0.004	
S6:	0.022 ± 0.003	0.023 ± 0.003	0.776 ± 0.089	0.238 ± 0.081	43.58 ± 0.74	0.688 ± 0.004	0.361 ± 0.004		0.263 ± 0.004	
S7:	0.012 ± 0.003	0.013 ± 0.003	1.094 ± 0.062		6.42 ± 0.37	0.688 ± 0.004	0.361 ± 0.004		0.263 ± 0.004	
S:	0.944 ± 0.006		Mean hyperfine induction	49.40	± 0.13					
D1:	0.049 ± 0.005	1.000 ± 0.000	0.109 ± 0.008	0.448 ± 0.013		1.000 ± 0.000			0.268 ± 0.023	
D:	0.049 ± 0.005									
L1:	0.0075 ± 0.0037	1.000 ± 0.000	0.876 ± 0.031						0.263 ± 0.115	
L:	0.008 ± 0.004									



ET-3@9004h (pre termomagnetnih merenja)

CONFIT processing: 511-ET_3-MPC-B1900v

Job: b1900v_3

Date: 14/09/26

Time: 16:24:35

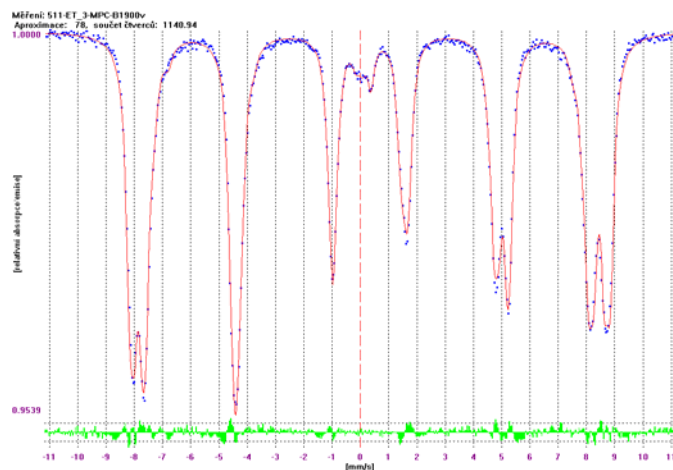
*** RESULTANT PHYSICAL QUANTITIES ***

S = 6-line-component

D = 2-line-component

L = 1-line-component

Component	Area fraction of total	Area fraction of component	Isomer shift [mm/s]	Quadrupole shift/splitting [mm/s]	Hyperfine induction [T]	Area ratio line 2 to 1	Area ratio line 3 to 1	Distribution width [mm/s]	Linewidth 1 (and 6) [mm/s]	Linewidth 2 (to 5) [mm/s]
S1:	0.252 ± 0.087	0.258 ± 0.090	0.350 ± 0.002	-0.011 ± 0.003	52.79 ± 0.02	0.683 ± 0.003	0.350 ± 0.004		0.205 ± 0.004	
S2:	0.215 ± 0.079	0.221 ± 0.081	0.351 ± 0.002	-0.058 ± 0.004	51.63 ± 0.03	0.683 ± 0.003	0.350 ± 0.004		0.205 ± 0.004	
S3:	0.205 ± 0.076	0.210 ± 0.078	0.323 ± 0.004	0.026 ± 0.004	49.21 ± 0.02	0.683 ± 0.003	0.350 ± 0.004		0.205 ± 0.004	
S4:	0.231 ± 0.083	0.237 ± 0.085	0.173 ± 0.003	0.0029 ± 0.0036	49.00 ± 0.02	0.683 ± 0.003	0.350 ± 0.004		0.205 ± 0.004	
S5:	0.052 ± 0.022	0.053 ± 0.023	0.261 ± 0.007		47.10 ± 0.08	0.683 ± 0.003	0.350 ± 0.004		0.205 ± 0.004	
S6:	0.020 ± 0.009	0.021 ± 0.009	0.362 ± 0.015		44.48 ± 0.12	0.683 ± 0.003	0.350 ± 0.004		0.205 ± 0.004	
S:	0.975 ± 0.010		Mean hyperfine induction	50.41						
D1:	0.013 ± 0.008	1.000 ± 0.000	-0.039 ± 0.032	0.229 ± 0.040		1.000 ± 0.000			0.221 ± 0.088	
D:	0.013 ± 0.008									
L1:	0.012 ± 0.006	1.000 ± 0.000	0.374 ± 0.015						0.170 ± 0.045	
L:	0.012 ± 0.006									



ET-3@9004h (posle termomagnetnih merenja)

CONFIT processing: 511-ET_3poT-MPC-B1908v

Job: b1908v_3poT

Date: 14/10/03

Time: 16:36:15

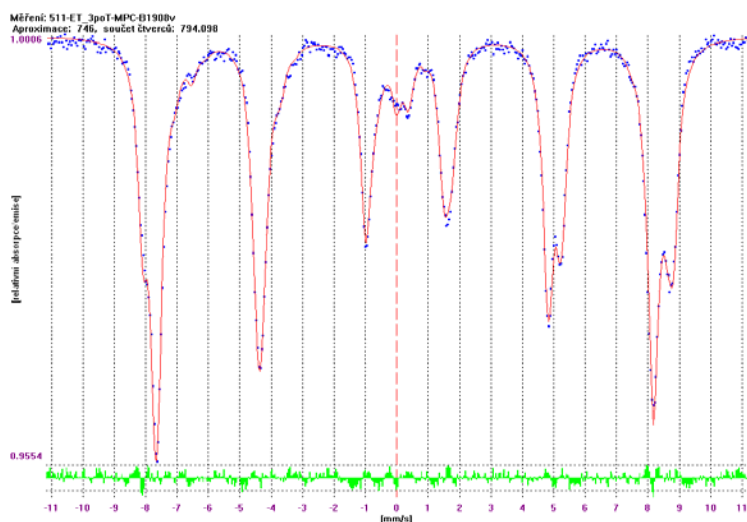
*** RESULTANT PHYSICAL QUANTITIES ***

S = 6-line-component

D = 2-line-component

L = 1-line-component

Component	Area fraction of total	Area fraction of component	Isomer shift [mm/s]	Quadrupole shift/splitting [mm/s]	Hyperfine induction [T]	Area ratio line 2 to 1	Area ratio line 3 to 1	Distribution width [mm/s]	Linewidth 1 (and 6) [mm/s]	Linewidth 2 (to 5) [mm/s]
S1:	0.245 ± 0.005	0.255 ± 0.005	0.372 ± 0.002	-0.017 ± 0.004	52.48 ± 0.02	0.676 ± 0.004	0.365 ± 0.003		0.270 ± 0.004	
S2:	0.118 ± 0.006	0.123 ± 0.006	0.519 ± 0.006	0.047 ± 0.010	50.21 ± 0.04	0.676 ± 0.004	0.365 ± 0.003		0.270 ± 0.004	
S3:	0.501 ± 0.006	0.522 ± 0.006	0.245 ± 0.002		49.24 ± 0.01	0.676 ± 0.004	0.365 ± 0.003		0.270 ± 0.004	
S4:	0.044 ± 0.003	0.046 ± 0.003	0.691 ± 0.015		48.11 ± 0.12	0.676 ± 0.004	0.365 ± 0.003		0.270 ± 0.004	
S5:	0.041 ± 0.003	0.043 ± 0.003	0.615 ± 0.013	0.177 ± 0.026	44.92 ± 0.10	0.676 ± 0.004	0.365 ± 0.003		0.270 ± 0.004	
S6:	0.010 ± 0.002	0.011 ± 0.002	0.700 ± 0.050	-0.0096 ± 0.0980	42.17 ± 0.36	0.676 ± 0.004	0.365 ± 0.003		0.270 ± 0.004	
S:	0.960 ± 0.005		Mean hyperfine induction	49.88	± 0.03					
D1:	0.038 ± 0.005	1.000 ± 0.000	0.184 ± 0.009	0.379 ± 0.014		1.000 ± 0.000			0.274 ± 0.027	
D:	0.038 ± 0.005									
L1:	0.0016 ± 0.0007	1.000 ± 0.000	0.900 ± 0.026						0.025 ± 0.002	
L:	0.002 ± 0.001									



ET-4@9004h (pre termomagnetnih merenja)

CONFIT processing: 511-ET_4-MPC-B1903v

Job: b1903v_4

Date: 14/09/26

Time: 16:25:53

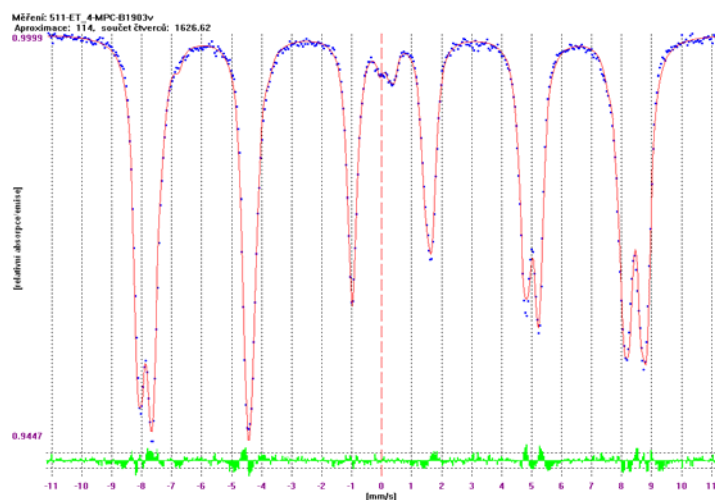
*** RESULTANT PHYSICAL QUANTITIES ***

S = 6-line-component

D = 2-line-component

L = 1-line-component

Component	Area fraction of total	Area fraction of component	Isomer shift [mm/s]	Quadrupole shift/splitting [mm/s]	Hyperfine induction [T]	Area ratio line 2 to 1	Area ratio line 3 to 1	Distribution width [mm/s]	Linewidth 1 (and 6) [mm/s]	Linewidth 2 (to 5) [mm/s]
S1:	0.269 ± 0.075	0.274 ± 0.076	0.352 ± 0.002	-0.012 ± 0.003	52.78 ± 0.02	0.671 ± 0.003	0.348 ± 0.003		0.205 ± 0.004	
S2:	0.201 ± 0.061	0.205 ± 0.062	0.350 ± 0.002	-0.041 ± 0.004	51.64 ± 0.03	0.671 ± 0.003	0.348 ± 0.003		0.205 ± 0.004	
S3:	0.218 ± 0.065	0.222 ± 0.066	0.319 ± 0.004	0.024 ± 0.003	49.26 ± 0.02	0.671 ± 0.003	0.348 ± 0.003		0.205 ± 0.004	
S4:	0.228 ± 0.067	0.232 ± 0.069	0.172 ± 0.003	0.0037 ± 0.0037	49.03 ± 0.02	0.671 ± 0.003	0.348 ± 0.003		0.205 ± 0.004	
S5:	0.048 ± 0.017	0.049 ± 0.017	0.262 ± 0.007		47.22 ± 0.08	0.671 ± 0.003	0.348 ± 0.003		0.205 ± 0.004	
S6:	0.018 ± 0.006	0.018 ± 0.006	0.384 ± 0.017		44.50 ± 0.13	0.671 ± 0.003	0.348 ± 0.003		0.205 ± 0.004	
S:	0.982 ± 0.008		Mean hyperfine induction	50.47	± 0.28					
D1:	0.013 ± 0.006	1.000 ± 0.000	0.097 ± 0.034	0.299 ± 0.037		1.000 ± 0.000			0.194 ± 0.058	
D:	0.013 ± 0.006									
L1:	0.0054 ± 0.0037	1.000 ± 0.000	0.428 ± 0.023						0.124 ± 0.060	
L:	0.005 ± 0.004									



ET-4@9004h (posle termomagnetnih merenja)

CONFIT processing: 511-ET_4poT-MPC-B1909v
 Job: b1909v_4poT

Date: 14/10/03

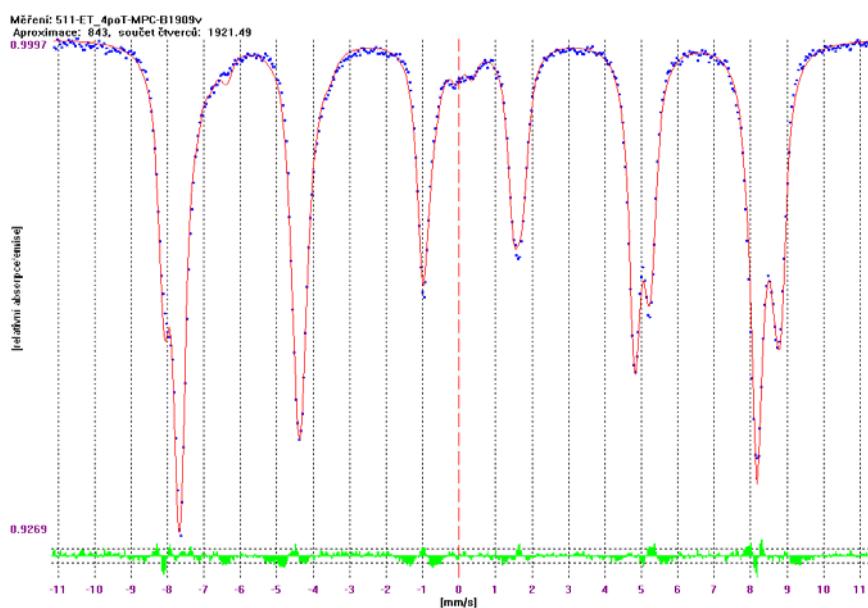
Time: 16:39:37

*** RESULTANT PHYSICAL QUANTITIES ***

S = 6-line-component

D = 2-line-component

Component	Area fraction of total	Area fraction of component	Isomer shift [mm/s]	Quadrupole shift/splitting [mm/s]	Hyperfine induction [T]	Area ratio line 2 to 1	Area ratio line 3 to 1	Distribution width [mm/s]	Linewidth 1 (and 6) [mm/s]	Linewidth 2 (to 5) [mm/s]
S1:	0.279 ± 0.005	0.283 ± 0.005	0.370 ± 0.002	-0.016 ± 0.003	52.52 ± 0.02	0.681 ± 0.003	0.366 ± 0.003		0.258 ± 0.004	
S2:	0.117 ± 0.006	0.119 ± 0.006	0.508 ± 0.006	0.058 ± 0.009	50.33 ± 0.05	0.681 ± 0.003	0.366 ± 0.003		0.258 ± 0.004	
S3:	0.498 ± 0.006	0.506 ± 0.006	0.239 ± 0.002		49.23 ± 0.01	0.681 ± 0.003	0.366 ± 0.003		0.258 ± 0.004	
S4:	0.034 ± 0.004	0.034 ± 0.004	0.620 ± 0.020		48.46 ± 0.18	0.681 ± 0.003	0.366 ± 0.003		0.258 ± 0.004	
S5:	0.022 ± 0.003	0.023 ± 0.003	0.575 ± 0.029	0.370 ± 0.056	47.09 ± 0.21	0.681 ± 0.003	0.366 ± 0.003		0.258 ± 0.004	
S6:	0.034 ± 0.003	0.035 ± 0.003	0.669 ± 0.015	0.163 ± 0.029	44.31 ± 0.11	0.681 ± 0.003	0.366 ± 0.003		0.258 ± 0.004	
S:	0.984 ± 0.004		Mean hyperfine induction	50.05	± 0.03					
D1:	0.016 ± 0.004	1.000 ± 0.000	0.140 ± 0.019	0.423 ± 0.031		1.000 ± 0.000			0.262 ± 0.054	
D:	0.016 ± 0.004									



IZJAVA I

Изјава о ауторству

Потписани-а Александар Ђосовић

број индекса _____

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Синтеза нанокристалног никл-ферита у наткритичним условима и применом

скробне микроемулзије

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, 24.02.2016.

A. Djodjic

IZJAVA II

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Александар Ђосовић

Број индекса _____

Студијски програм _____

Наслов рада Синтеза нанокристалног никл-ферита у наткритичним условима и
применом скробне микроемулзије

Ментор проф. Др Александар Орловић

Потписани/а _____

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, 24.02.2016.

A. Zecolati

IZJAVA III

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Синтеза нанокристалног никл-ферита у наткритичним условима и применом

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство

2. Ауторство - некомерцијално

3. Ауторство – некомерцијално – без прераде

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима

5. Ауторство – без прераде

6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, 24.02.2016.



1. Ауторство - Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. Ауторство – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.