Sol-gel sinteza kodopiranog perovskita

Tkalčević, Marija

Master's thesis / Diplomski rad

2018

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

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:280395

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

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



Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb







SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Marija Tkalčević

Sol-gel sinteza kodopiranog perovskita

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Stanislav Kurajica

Članovi ispitnog povjerenstva: prof. dr. sc. Jelena Macan
prof. dr. sc. Stanislav Kurajica
doc. dr.sc. Vilko Mandić

Zagreb, srpanj, 2018.

Zahvaljujem svom mentoru prof. dr. sc. Stanislavu Kurajici na posvećenom vremenu, strpljenju i brojnim stručnim savjetima tijekom izrade ovog rada.

Nadalje se zahvaljujem svojoj obitelji, prijateljima i dečku na potpori i pomoći ne samo tijekom studiranja, već i u životu izvan fakulteta.

Posebno zahvaljujem svojoj majci koja me uvijek gurala naprijed u životu. Bez nje ne bih bila osoba koja jesam danas.

SAŽETAK

Proučavan je utjecaj jednovalentnog iona litija i trovalentnog iona cerija na tijek kristalizacije i fotokatalitičku aktivnost perovskita. Kodopirani perovskit, Ca_{1-2x} $Li_xCe_xTiO_3$ (x=0,00-0,04) pripravljen je sol gel procesom te termičkom obradom pri 500°C u trajanju od 2 sata. Tijek kristalizacije, fazni sastav, morfologija i kemijski sastav pripremljenih uzoraka ispitani su rendgenskom difrakcijom praha (XRD), infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FTIR-ATR), simultanom termičkom analizom (STA), energijski razlučujućom rendgenskom spektroskopijom (EDS) te elektronskim pretražnim mikroskopom (SEM). Učinkovitost fotokatalitičke razgradnje metilenskog plavila (MB) praćena je mjerenjem apsorbancije UV-VIS spektroskopijom te je utvrđeno da je najveća za uzorak s najvećim udjelom dopanata.

Ključne riječi : perovskit

dopiranje

sol gel sinteza

fotokataliza

SUMMARY

In this paper the effects of monovalent lithium and trivalent cerium ion codoping on crystallization path and photocatalytic activity of $CaTiO_3$ were investigated. Codoped perovskite Ca_{1-2x} $Li_xCe_xTiO_3$ (x=0,00-0,04) powder were prepared by sol–gel method followed by thermal treatment at 500 °C fo 2 h. Crystallization path, phase composition, morphology and chemical composition of the prepared samples were characterized by various methods such as X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), simultaneous thermal analysis (STA), electron dispersive spectroscopy (EDS) and UV–vis spectroscopy. Photocatalytic activity of $CaTiO_3$ was investigated via measuring the photodegradation of methylene blue under UV light irradiation and it was established that activity is greatest for sample with greatest rate of dopants.

Keywords: perovskite

doping

sol-gel synthesis

photocatalysis

Sadržaj

SAŽETAK

SUMMARY

1.UVOD 6

2. OPĆI DIO 3

2.1. Struktura i svojstva perovskita 4

2.1.1. Utjecaj veličine kationa na strukturu perovskita 7

2.1.2. Odstupanje od idealnog sastava perovskita 8

2.1.3. Jahn Tellerov effect 9

2.2. Posebne strukture perovskita 10

2.2.1. Dvostruki perovskiti 10

2.2.2. Prijelaz iz strukture perovskita u strukturu granata 11

2.2.3. Ruddlesden-Popper (RP) faze 11

2.3. Svojstva CaTiO3 12

2.4. Sinteza perovskita 13

2.5. Sol gel postupak 13

2.6. Vodljivost kod perovskita 14

2.7. Primjena perovskita 16

2.7.1. Piezoelektrični efekt 16

2.7.2. Supravodljivost 17

2.7.3. Fotonaponske ćelije na bazi perovskita 17

2.7.4. Fotokatalitička svojstva perovskita 20

3. EKSPERIMENTALNI DIO 22

3.1.1. Rendgenska difrakcija praha (XRD) 24

3.1.2. Simultana termička analiza DTA/TGA/DTG 25

3.1.3. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR) 26

3.1.4. SEM i EDX 26

3.1.5 UV-VIS spektroskopija 27

3.1.6. Fotokatalitička razgradnja MB 28

4. REZULTATI 30

5. RASPRAVA 42

6. ZAKLJUČAK 47

7. LITERATURA 49

8. ŽIVOTOPIS 55

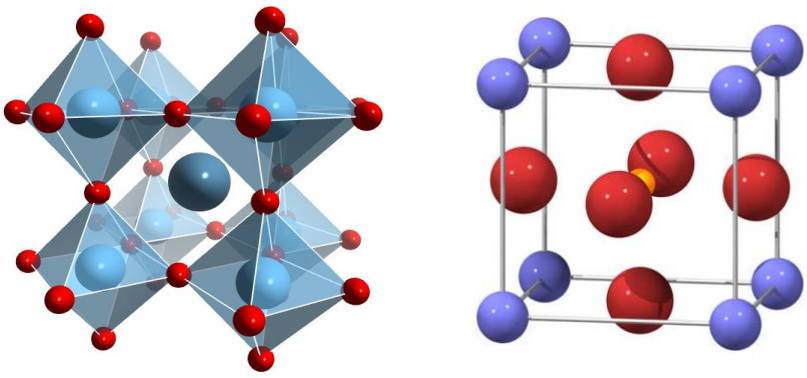
1.UVOD

Mineral perovskit otkrio je 1839. godine geolog Gustav Roseu u metamofnim stijenama planinskog lanca Ural u Rusiji. Novootkriveni kalcij titanatni mineral nazvan je prema ruskom mineralogu grofu Lavu Aleksejeviču von Perovskom. [1-4] Perovskiti se danas primjenjuju kao niskotemperaturni supravodiči te kao materijali za primjenu u fotonaponskim ćelijama. Velik broj objavljenih radova ukazuje da se primjenom perovskita kao aktivnog apsorberskog sloja u fotonaponskoj ćeliji postiže značajno veća učinkovitost ćelije. [5] Intenzivno se istražuju organohalidni perovskiti koji pokazuju značajno veću vodljivost od TiO_2. Perovskitni materijali za takvu vrstu ćelija imaju osnovnu strukturu opće kemijske formule ABX_3, gdje A može biti organska komponenta (npr. $CH_3NH_3^+$) ili anorganski kation (npr. Cs^+), dok je komponenta B metalni kation (npr. Sn^{2+}, Pb^{2+}) a X je halogenid (npr. Cl, Br ili I). [5] Od perovskita se kao piezoelektrični materijali uglavnom koriste PbZrO3, $BaTiO_3$ i $PbTiO_3$. [6] Otpadne vode danas predstavljaju velik ekološki problem. Fotokatalitički procesi djelotvorna su tehnologija obrade otpadnih voda koja omogućuje razgradnju različitih organskih onečišćavala iz vode. Fotokalitičko cijepanje vode predstavlja ekološki prihvatljiv način za dobivanje vodika kao goriva za gorivne članke. Od ABO_3 perovskita za fotokatalitičko cijepanje vode pod utjecajem UV zračenja dobrima su se pokazali $NaTaO_3$, $SrTiO_3$ i BaTiO3 te slojeviti perovskiti kao što su RP faze (*Ruddlesden-Popper phase*) npr. $A_2BTa_2O_7$ (A=H,Li,K, B=$La_{2/3}$, Ca,Sr). [7]

2. OPĆI DIO

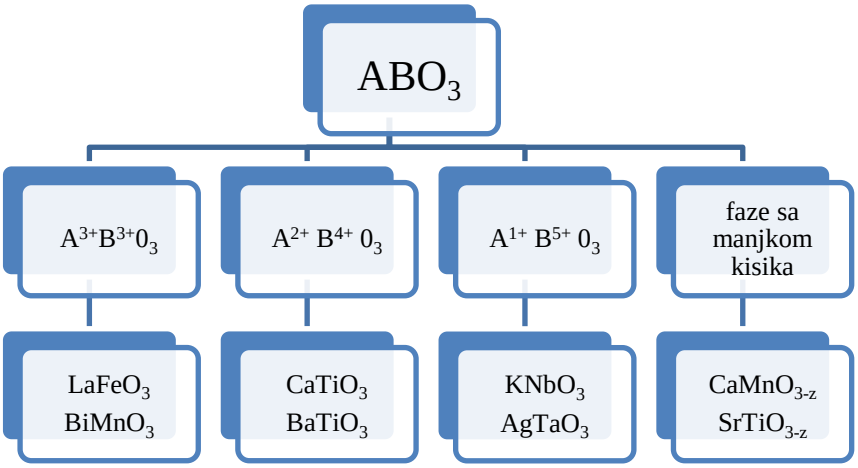
2.1. Struktura i svojstva perovskita

Perovskiti su spojevi opće formule ABX_3 gdje je oksidacijsko stanje kationa A uglavnom 2+ dok je valencija kationa B uglavnom 4+. Prijelazni su metali zbog svoje multivalentnosti i posjedovanja 3d i 4d elektrona idealni kandidati za mjesto kationa B. Victor Moritz Goldschmidt proučavao je strukturu perovskita te uveo pojam faktora tolerancije. [1] Faktor tolerancije govori koliko se može odstupiti veličinom iona od idealne veličine koja omogućava slaganje u kubičnu rešetku, a da ta promjena u veličini iona ostane u granicama tolerancije strukture perovskita. Hines is sur. predložili su na temelju analize faktora tolerancije da je rešetka perovskita kubična ako je faktor tolerancije u rasponu od $0,9 < t < 1,0$ a rompska ako je $0.75 < t < 0,87$. Interakcije između kationa određuju elektronska i optička svojstava perovskita (veličina zabranjene zone, fotoluminiscencija, dielektrična svojstava). Ionska i električna vodljivost se može značajno poboljšati dopiranjem. Perovskiti mogu u svoju strukturu ugraditi određenu količinu većine elemenata iz periodnog sustava bez da dođe do promjene njihove kristalne strukture. [1] Dopiranjem se u kristalnoj rešetci perovskita stvaraju kisikove vakancije omogućavajući miješanu ionsku i električnu vodljivost (MIEC). Dopiranjem je moguće značajno poboljšati i fotokatalitička svojstva perovskita. [4, 8-11]



Slika 1. Prikazi strukture perovskita, $CaTiO_3$: Lijevo prikaz s koordinacijskim poliedrima (crveno: kisik, svijetlo plavo:titan, tamno plavo: kalcij) [4]. Desno: prikaz jedinične ćelije perovskita (plavo: A kation, žuto: B kation, crveno: kisik). [8]

Kationi A i B mogu biti u različim oksidacijskim stanjima pa ternarne ABO_3 perovskite možemo klasificirati u četiri grupe prikazane na slici 2.



Slika 2. Klasifikacija ternarnih ABO_3 perovskita.

Kubična struktura kod prirodnih perovskita je relativno rijetka. Do odstupanja od kubične strukture i snižavanja simetrije rešetke može doći zbog utjecaja veličine kationa, odstupanja od idealne kompozicije i Jahn-Tellerovog efekta. Na promjenu simetrije može utjecati i temperatura. [1-4, 8-11]

Tablica 1. Značajnija otkrića vezana uz perovskite [12]

	Kratki opis otkrića/istraživanja	Glavni znanstvenici
1839	Otkriće $CaTiO_3$ u uzorcima s Urala	Gustav Rose
1851	Prva dokumentirana sinteza $CaTiO_3$	Jacques-Joseph Ebelmen
1898	Sinteza $NaNbO_3$ koji ima perovskitnu strukturu	Per Johan Holmquist
1912	Potvrda rompske simetrije $CaTiO_3$	Ove Balthasar Bøggild
1925	Prvi opis kristalne strukture perovskita	Thomas F.W. Barth
1940	Otkriće feroelektrične keramike s visokom dielektričnom konstantom ($BaTiO_3$)	B.M. Vul & I.M. Goldman
1945	Potvrđena tetraedarska struktura feroelektrika $BaTiO_3$	Helen D. Megaw
1949	Otkriće slojevitih perovskita, $Ca_2Nb_2Bi_2O_9$	Bengt Aurivillius
1950	Otkriće feromagnetizma i magnetootpora, $La_{1-x}(Ca,Sr,Ba)_xMnO_3$	G.H. Jonker & J.H. Van Santen
1952	Prva studija katalitičkih svojstava perovskita	Giuseppe Parravano
1955	Razvoj Pb cirkonatnih–titanatnih piezoelektričnih materijala (PZT, $PbZr_xTi_{1-x}O_3$)	Bernard Jaffe i suradnici
1958	Sinteza slojevitih perovskita (Ruddlesden-Popper faze)	S.N. Ruddlesden & P. Popper
1970	Otkriće katalizatora na bazi kobaltita	D.B. Meadowcroft
1974	Sinteza silikatnog perovskita MgSiO	Lin-gun Liu
1975	Otkriće supravodljivosti kod perovskita ($BaPb_{1-x}Bi_xO_3$)	Arthur W. Sleight i suradnici
1981	Otkriće proton vodljivog perovskita ($SrCe_{1-x}REExO_{3-\alpha}$)	Hiroyasu Iwahara i suradnici
1986	Otkriće visokotemperaturnih supravodiča perovskitnog tipa	J.G. Bednorz & K.A. Müller
1994	Razvoj hibridnih organsko-anorganskih halidnih perovskita	David B. Mitz
2006	Razvoj perovskit-senzibiliziranih solarnih ćelija na bazi halidnog perovskita $CH_3NH_3PbBr_3$	A. Kojima, T. Miyasaka i suradnici
2011	Sinteza Ag-La kodopiranog $CaTiO_3$	Zhang, Hongjie i suradnici
2015	Zamjena olova iz organskih halidnih solarnim ćelijama ($CH_3NH_3PbI_3$) stroncijem ($CH_3NH_3SrI_3$)	T. Jesper Jacobsson, Meysam Pazok
2017	Fotoluminiscencija kod ion-izmjenjivačkih slojevitih oksida	Akihiko Kudo, Eichi Kaneko
2018	Razvoj halidnih perovskita bez olova ($CH_3NH_3BiSeI_2$, $CH_3NH_3BiSI_2$)	Yi-Yang Sun, Jian Shi

2.1.1. Utjecaj veličine kationa na strukturu perovskita

Strukturu perovskita moguće je opisati kao trodimenzionalnu mrežu BO_6 oktaedara dok se uglavnom dvovalenti kation A nalazi u koordinaciji 12 u odnosu na kisik. [2] Koordinate kationa A u kubičnoj rešetci su (0, 0, 0). Tetravalentni kation B leži unutar kisikovih oktaedara na mjestu (½, ½, ½). Atomi kisika se nalaze se na sredini ploha kubične rešetke na mjestu (½, ½, 0). Goldschmidt je 1920. Godine predložio uvođenje faktora tolerancije kao parametra za određivanje strukture perovskita. Faktor tolerancije govori koliko se može odstupiti veličinom iona od idealne veličine iona, a da se pri tome ne naruši struktura perovskita. Smanjenjem veličine kationa A on postaje premalen da ostane u kontaktu s anionom kisika, odnosno veze kationa A s anionom postaju preduge. Kako bi se poboljšao kontakt kationa s anionom kisika dolazi do rotacije oktaedara zbog čega se cijela struktura perovskita blago deformira kako je prikazano na slici 3. Kod idealne kubične kristalne strukture duljina jedinične ćelije može se relativno jednostavno geometrijski povezati s ionskim radijusima kisika (r_A,r_O,r_B) što je opisano jednadžbama: [1,13,14]

$a= \sqrt{2}\,(r_A+ r_O)= 2\,(r_B + r_O)$ (1)

$r_A + r_O = t\sqrt{2}\,(r_B + r_O)$ (2)

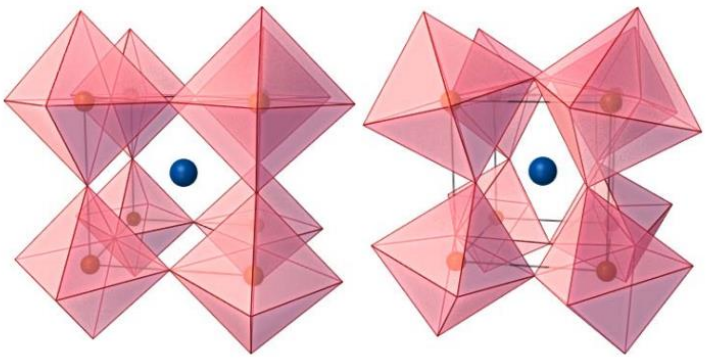
gdje je: r_A radius kationa A

r_O radius kisikova iona

r_B radius kationa B

Iz jednadžbe (2) može se definirati faktor tolerancije kako slijedi:

$t= \frac{rA+rO}{\sqrt{2}\cdot(rB+rO)}$ (3)

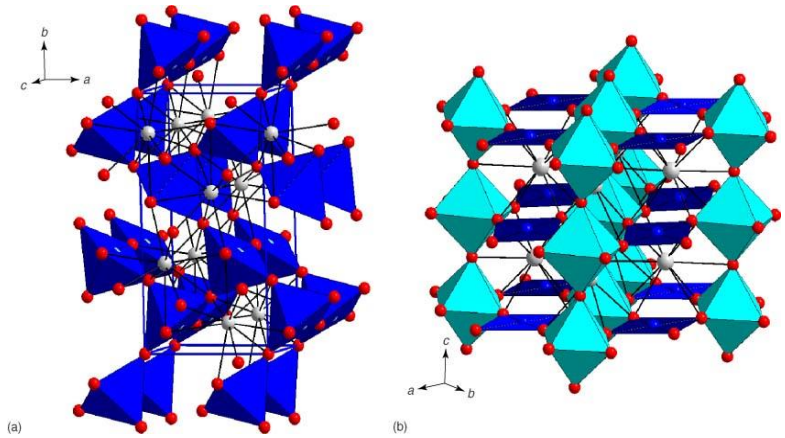


Slika 3. Deformacija rešetke perovskita, lijevo-kubična struktura, desno-rompska struktura (zbog rotacije oktaedara došlo je do deformacije u odnosu na idealnu strukturu). [8]

Hines i suradnici su na temelju analize faktora tolerancije pretpostavili da je rešetka perovskita kubična ako je faktor tolerancije u rasponu od 0,9 < t < 1,0, a rompska ako je 0.75 < t < 87 [5] U prirodi mali broj perovskita ima kubičnu strukturu, ali se povišenjem temperature struktura mnogih perovskita približava idealnoj. Budući da su veze u perovskitima miješanog karaktera, a radijusi korišteni za izračunavanje faktora tolerancije su ionski, moguće je samo procijeniti vrijednost faktora tolerancije. [11,14]

2.1.2. Odstupanje od idealnog sastava perovskita

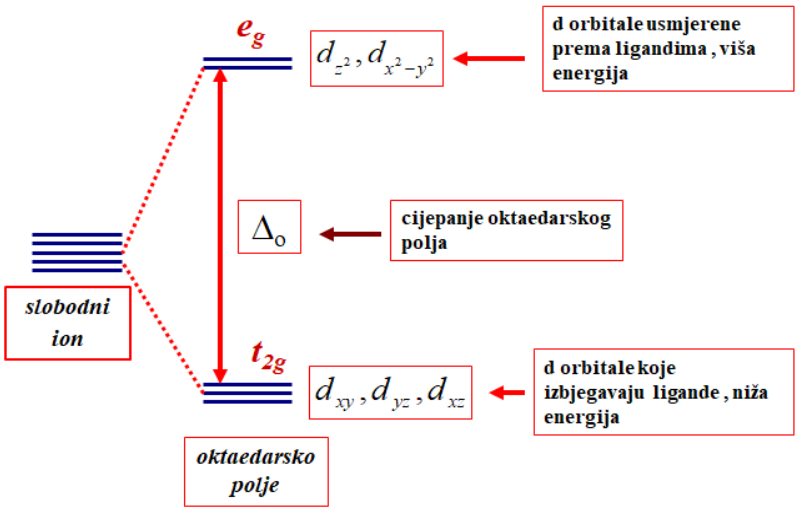
Velik broj perovskita sadrži B kation čije se oksidacijsko stanje može promijeniti promjenom vanjskih uvjeta (npr. zagrijavanje uzorka) što se najčešće odražava i na strukturu. Kod ovakvih perovskita sadržaj kisika može varirati ovisno o oksidacijskom stanju kationa B. Primjer je SrFeOx kod kojeg se valencija iona željeza može promijeniti zagrijavanjem uzorka zbog čega onda sadržaj kisika može varirati. Kod $SrFeO_{2.875}$ ioni željeza posjeduju oba oksidacijska stanja. Kisik se slaže tako da se formiraju FeO_5 kvadratne piramide, a ne oktaedri. Kemijska formula ovih perovskita glasi $A_nB_nO_{3n-1}$, n =2–∞. Primjer gdje je n=2 su strukture $Ca_2Mn_2O_5$ i $La_2Ni_2O_5$. [1,13]



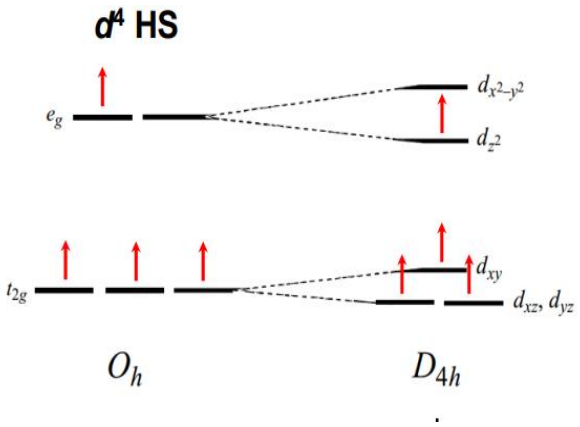
Slika 4. Lijevo: $Ca_2Mn_2O_5$ sa $[MnO_5]$ kvadratnim piramidama**.** Desno: $La_2Ni_2O_5$ sastoji se od $[NiO_6]$ oktaedara i $[NiO_4]$ kvadratnih ploha. [1]

2.1.3. Jahn Tellerov effect

Teorija kristalnog polja objašnjava ponašanje orbitala metalnog atoma u prisutnosti liganda. Teorija se temelji na pretpostavci je da je interakcija između metala i liganada u osnovi elektrostatska i da nema orbitalnog miješanja. [15] Energija svih orbitala centralnog iona raste zbog odbijanja s negativnim ionima. Ligandno polje djeluje jače na one orbitale koje se nalaze duž osi zbog čega dolazi do ukidanja degeneracije. Cijepanje d orbitala zbog prisutnosti ligandnog polja prikazano je na slici 5. Svaki elektron smješten u jednu od t_{2g} orbitala stabiliziran je s iznosom od 2/5 Δ, dok je svaki elektron smješten u e_g orbitale više energije destabiliziran s iznosom od 3/5 Δ. Kod perovskita koji posjeduju Jahn Teller aktivne ione na mjestu B kationa može doći do odstupanja od idealne strukture zbog Jahn-Tellerovog efekta. Primjer ovakvog perovskita je $LnMnO_3$ koji posjeduje Mn^{3+} ione sa $3d^4$ elektronima od kojih su 3 elektrona u t_{2g} orbitali a jedan se elektron nalazi u e_g orbitali. [16,17] Neparan broj elektrona u e_g orbitali uzrokuje elongaciju (MnO_6) oktaedra kako bi se sustav energetski stabilizirao. Ova se pojava nesimetričnog popunjavanja d elektrona u t_{2g} i e_g orbitale B kationa u svrhu stabilizacije energije sustava shematski prikazana na slici 6 naziva se Jahn Tellerov efekt.



Slika 5. Cijepanje orbitala u oktaedraskom polju.

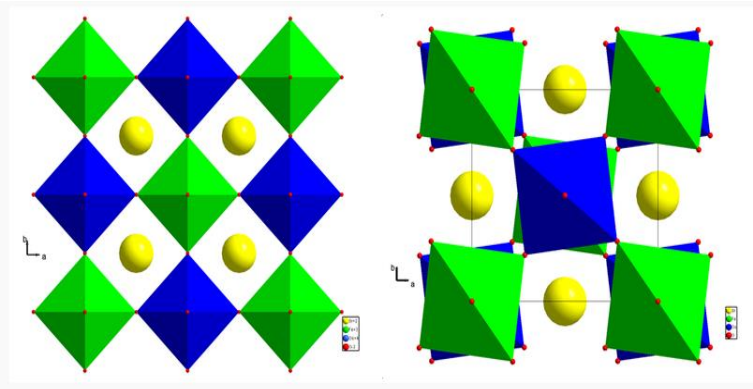


Slika 6. Smanjenje ukupne energije kompleksa-JT efekt.[18]

2.2. Posebne strukture perovskita

2.2.1. Dvostruki perovskiti

Primjer dvostrukog perovskita je Sr_2FeOsO_6 kod kojeg se izmjenjuju FeO_6 i OsO_6 oktaedri te se naizmjence slažu u $SrFeO_3$–$SrOsO_3$ strukture. Položaji aniona kisika i A kationa se ne mijenjaju dok se na mjestu B kationa izmjenjuju kationi dva različita prijelazna metala. Primjer strukture dvostrukog perovskita dan je na slici 7. [13,19]



Slika 7. Projekcija strukture Sr_2FeOsO_6 okomito na os c gdje su Sr^{2+} prikazani žuto, Fe^{3+} zeleno, Os^{4+} plavo, a O^{2-} crveno. Lijevo: kubična, desno: tetragonska struktura dvostrukog perovskita. [19]

2.2.2. Prijelaz iz strukture perovskita u strukturu granata

Ako omjer kationa A i B nije jednak, odnosno njihov stehiometrijski omjer nije 1:1 dolazi do raspada strukture perovskita pri čemu nastaju granati. Stabilne su dvije forme ovakve strukture: kubična struktura ($A_3B_5O_{12}$) i monoklinska struktura ($A_4B_2O_9$).

$7ABO_3 \leftrightarrow A_3B_5O_{12} + A_4B_2O_9$ (4)

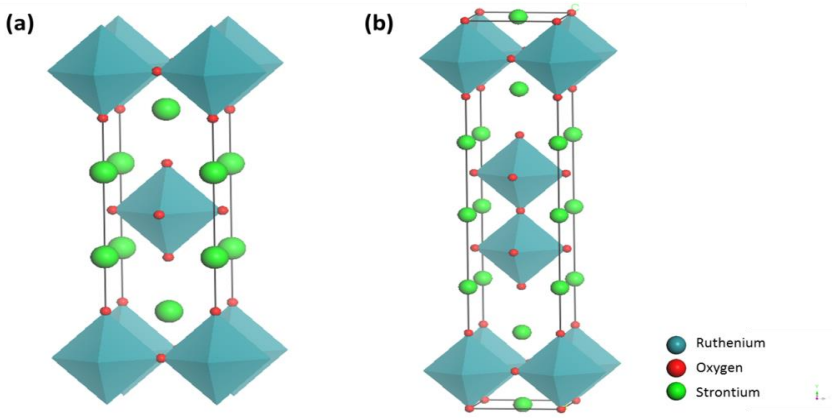
Granati mogu ponovno prijeći u strukturu perovskita pri uvjetima povišenog tlaka i temperature. Općenita formula granata je $X^{2+}{}_3Y^{3+}Si_3O_{12}$. U strukturi kation X može biti Ca^{2+}, Fe^{2+}, Mg^{2+} a kation Y može biti $Al^{3+,}$ Cr^{3+} ili Fe^{3+}. Ovakve strukture možemo podijeliti u 2 grupe: grupa piralspita sadrži aluminij na mjestu Y (pirop: $Mg_3Al_2SiO_{12}$, almandin: $Fe^{2+}{}_3Al_2Si_3O_{12}$, spesartin: $Mn^{2+}{}_3Al_2(SO_4)_3$ dok grupa ugrandita sadrži kalcij na mjestu X (uvarovit : $Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$, glossular: $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$, andradit: $Ca_3Fe^{3+}{}_2Si_3O_{12}$) [8]



Slika 8-10.S lijeva na desno: $Mg_3Al_2SiO_{12}$, $Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$, $Ca_2Al_2SiO_{12}$ [20-22]

2.2.3. Ruddlesden-Popper (RP) faze

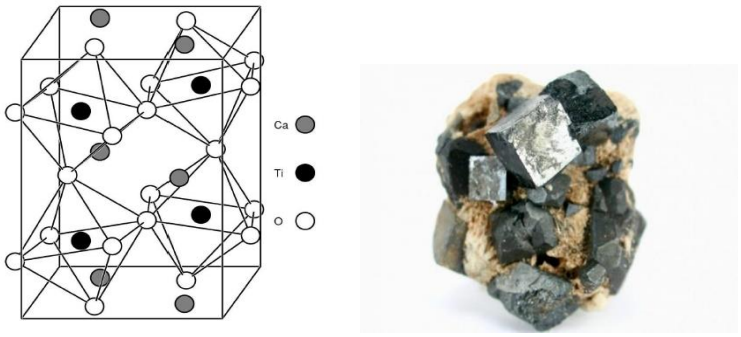
Ruddlesden i Popper sintetizirali su i opisali spojeve strukturne formule $A_{n+1}B_nX_{3n+1}$ gdje n predstavlja broj slojeva oktaedra u strukturi i može biti od n=1 do n=∞. [5] Prve sintetizirane RP faze 1957.g. bile su Sr_2TiO_4, Ca_2MnO_4 i $SrLaAlO_4$. Ovakve faze mogu biti izolatori, poluvodiči ili pak supravodiči. Povećanjem parametra n RP faza postaje sve više nalik strukturi perovskita. [14] Kao dobri fotokatalizatori pokazali su se Sr_2SnO_4 i $Li_2CaTa_2O_7$. [5]



Slika 11. Jedinična ćelija Ruddlesden-Popper faze (a) Sr_2RuO_4 (n=1) i (b) $Sr_3Ru_2O_7$ (n=2). [14]

2.3. Svojstva CaTiO3

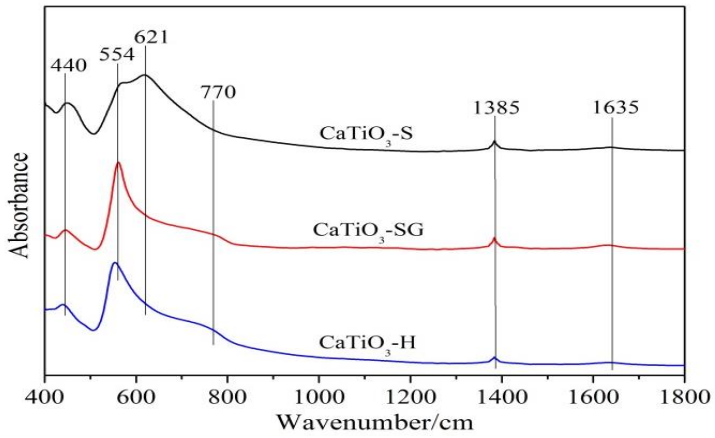
Na sobnoj temperaturi $CaTiO_3$ kristalizira u rompskom sustavu. Iznad 1257°C struktura $CaTiO_3$ prelazi iz rompske u kubičnu. Valentnu vrpcu čine kisikove 2s orbitale dok hibridizacijom kisikovih 2p orbitala i titanovih 3d orbitala nastaje vodljiva vrpca. Energija zabranjene zone $CaTiO_3$(s) iznosi 3,37 eV. Čisti kalcij titanat izrazito je loš ionski vodič budući da sadrži jako malo intrinzičnih kisikovih šupljina. Dopiranjem je moguće značajno povećati njegovu vodljivost. [23] Zhang i suradnici sintetizirali su Ag-La kodopiran kalcij titanat koji se pokazao kao izuzetno efikasan katalizator za fotokatalitičko cijepanje vode. [24] Erazo, F. i A. Stashans. utvrdili su da se dopiranjem kalcij titanata niobijem značajno povećava njegova električna vodljivost. [25] Oliveira i suradnici sintetizirali su $Ca_{1-x}Cu_xTiO_3$ (x=0,02-0,01) te pokazali da se variranjem udjela bakra može utjecati na širinu zabranjene zone i time na optička svojstva. [26]



Slika 12.Lijevo: Rompska struktura kalcij titanata pri sobnoj temperaturi.[23] Desno: mineral perovskita. [27]

2.4. Sinteza perovskita

U prošlosti su perovskiti uglavnom bili sintetizirani reakcijom u čvrstom stanju. Reakcija se provodi pri visokim temperaturama (900°C do 1400°C) što može biti problematično ako se za sintezu koriste toksični oksidi koji pri danim temperaturama isparavaju (npr. PbO). Na reakcije u čvrstom stanju uvelike utječu temperatura i tlak, strukturna svojstva reaktanata, dodirna površina među reaktantima, reaktivnost te energija aktivacije. Reaktante je potrebno što više usitniti kako bi dodirna površina među njima bila što veća jer se time povećava iskorištenje reakcije. Usitnjene reaktante potrebno je termički obraditi pri visokim temperaturama tijekom dužeg vremenskog intervala. Perovskiti se danas uglavnom sintetiziraju hidrotermalno ili sol-gel metodom. Kod sinteze $CaTiO_3$ sol-gel metodom koristi se otopina titanovog alkoksida, kelatnog agensa i kalcijeve soli u odgovarajućem otapalu. Prednost hidrotermalne sinteze jest mogućnost kontrole rasta kristala čime je moguće optimirati kemijska i fizikalna svojstva. Utjecaj metode pripreme na ishod sinteze, odnosno FTIR spektar produkata, prikazan je na slici 13.

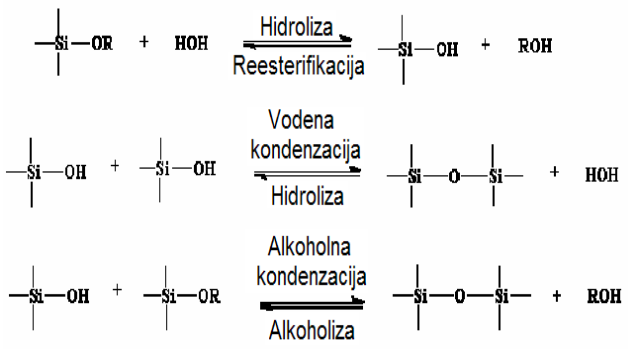


Slika 13. FTIR spektri $CaTiO_3$ sintetiziranog različitim metodama. S-reakcijom u čvrstom stanju, SG-sol gel sintezom, H-hidrotermalnom sintezom. [28]

2.5. Sol gel postupak

Sol gel metoda se počela razvijati 80-ih godina 20 stoljeća. Gel je krutina čije su pore ispunjene tekućom fazom. Sušenjem gela otapalo se postupno uklanja, a nastali gel se transformira u poroznu čvrstu fazu te obrađuje pri visokim temperaturama pri čemu dolazi do

nastanka odgovarajuće kristalne faze. Prekursori za sol-gel sintezu uglavnom su alkoksidi silicija, aluminija, cirkonija i titanija budući da su prikladni za reakcije hidrolize i kondenzacije. Osim metalnih alkoksida kao prekursori se mogu koristiti i anorganske soli ili soli organskih kiselina. Prvi je korak sol-gel sinteze hidroliza SiO–R nakon čega dolazi do kondenzacije uz izdvajanje vode ili alkohola:



Slika 14. Sol-gel proces podrazumijeva reakcije hidrolize i kondenzacije metalnih alkoksida te nastajanje metaloksidne mreže. [32]

U reakciji hidrolize dolazi do supstitucije alkoksidnih grupa (OR) s hidroksilnim grupama (OH). Ovakvom supstitucijom nastaju silanolne grupe (Si-OH) koje su nestabilne i polako ulaze u reakciju kondenzacije kako bi nastalo što više Si–O–Si veza čime se smanjuje broj rubnih silanolnih skupina. Rast čestica prestaje onda kada razlika u topivosti većih i manjih čestica postaje zanemariva.[30-32]

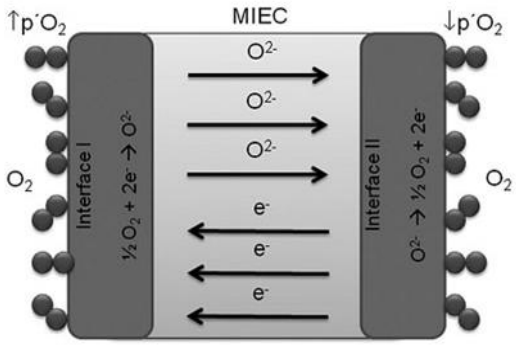
2.6. Vodljivost kod perovskita

Interakcija naboja i kristalne rešetke opisuje se pojmom polarona. Ako se naboj ili neki drugi defekt pojavi na određenom mjestu u kristalnoj rešetci dolazi do istezanja veza unutar kristala. Ako su energetske vrpce veoma uske na tom mjestu prisutna je velika gustoća elektrona zbog čega se onda polaroni protežu samo unutar jednog atoma ili jedne veze. Ovakvi polaroni nazivaju se malim polaronima (*small polarons)*. Mehanizam vodljivosti ovakvih polarona zato se naziva skakanje malih polarona (*small polaron hopping)* jer se polaroni imaju mogućnost gibati samo unutar vrpce. Ako se polaroni protežu preko više veza govori se o skakanju velikih polarona (*large polarons hopping)*, radi se o mehanizmu karakterističnom za vodljive polimere. [35]

Vodljivost čistog perovskitnog materijala ovisi o temperaturi, ukupnom tlaku te parcijalnom tlaku kisika. Dopiranjem je moguće dodati kisikove šupljine na način da se npr. Ti^{4+} zamijeni kationom sa manjim oksidacijskim stanjem. Michael van den Bossche opisuje dopiranje kalcijevog titanata Fe^{3+} ionima koji se nakon ugradnje u rešetku perovskita reduciraju u uvjetima visoke temperature i niskog tlaka. Prilikom redukcije željeza iz 3+ u 2+ nastaje prazno mjesto u strukturi odnosno kisikova vakancija. [2]

Defekti u strukturi ABO_3 perovskita omogućuju selektivan transport kisika kroz materijal ukoliko je prisutan gradijent kemijskog potencijala. Kisik se iz plinovite faze adsorbira na površinu perovskita gdje se disocira na kisikove ione nakon čega se ugrađuje u rešetku.

Kada je u materijalu prisutan dovoljan broj kisikovih šupljina kisik može preskakati od jedne do druge šupljine. Na mjestu gdje je parcijalni tlak kisika manji ionski se kisik oksidira i nakon asocijacije može se desorbirati sa površine kao plin pri čemu kisikovi ioni migriraju u jednom smjeru, a elektroni u suprotnom smjeru. Istovremeno kako bi se zadržala elektroneutralnost elektroni putuju kroz materijal mehanizmom skakanja malih polarona. Sveukupni mehanizam vodljivosti naziva se ambipolarnom difuzijom. Ovakvi materijali se nazivaju miješani ionsko električni vodiči (MIEC) zbog sposobnosti da vode ione i elektrone. [2,31]. Budući da su elektroni mobilniji od iona elektronska vodljivost je dominantna nad ionskom vodljivosti. Materijali s miješanom vodljivošću koriste se kao katodni materijali kod gorivih članaka s čvrstim elektrolitom te kao membrane za separaciju kisika. Na slici 15. vidljiv je mehanizam transporta kisika kroz membranu. U prvom koraku plinoviti kisik dolazi do površine membrane nakon čega dolazi do adsorpcije i disocijacije molekula na atome kisika koji onda prolaze kroz membranu. Nakon prolaska kroz membranu dolazi do ponovne asocijacije atoma kisika na molekule kisika koje se onda odvajaju od membrane.

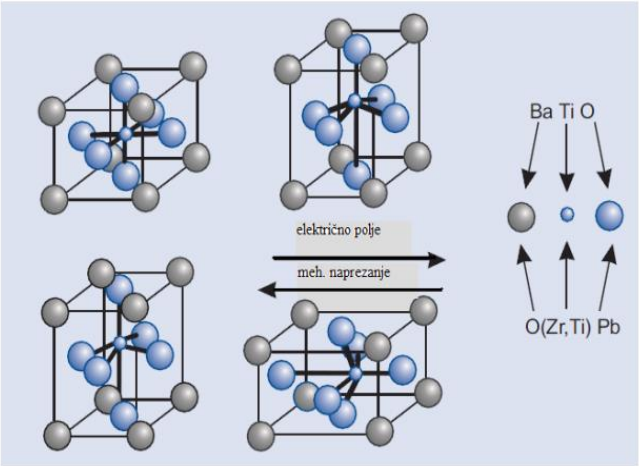


Slika 15. Ambipolarna difuzija-kisikovi ioni migriraju u jednom smjeru, a elektroni u suprotnom smjeru. [31]

2.7. Primjena perovskita

2.7.1. Piezoelektrični efekt

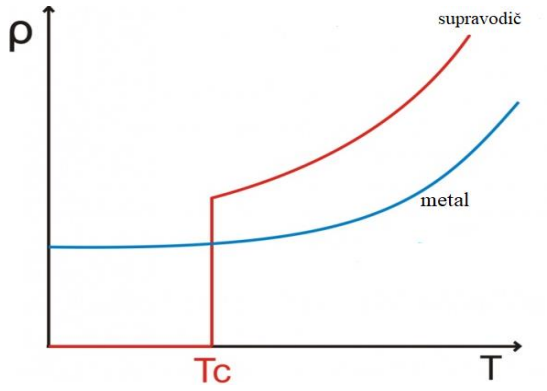
Piezoelektrični efekt je pojava stvaranja naboja na površini nekih čvrstih tvari prilikom njihove mehaničke deformacije. Tvari koje posjeduju svojstvo piezoelektričnosti nazivaju se piezoelektričnim tvarima ili piezoelektricima. Prve pretpostavke o postojanju takvog efekta postavio je Coulomb (1815. g.), pretpostavivši da je moguće proizvesti elektricitet deformacijom čvrstog tijela. Becquerel je 1820.g. predložio pokuse sa kristalima minerala koji bi dokazali ovu pretpostavku. Pokuse koji su pretpostavku doista i potvrdili izveli su 1880.g. Pierre i Jacques Curie. Razlikuje se direktni i indirektni piezoelektrični efekt. Direktni piezoelektrični efekt nastaje deformacijom kristala u određenim smjerovima pri čemu na njihovim površinama nastaje električni naboj. Promjena dimenzija kristala pod djelovanjem električnog polja naziva se indirektni piezoelektrični efekt. Od perovskita se kao piezoelektrični materijali uglavnom koriste $PbZrO_3$, $BaTiO_3$ i $PbTiO_3$. [6, 30]



Slika 16. Struktura PZT ($PbZr_xTi_{1-x}O_3$) i $BaTiO_3$ prije i nakon što je električno polje dovedeno na kristal. [6]

2.7.2. Supravodljivost

Supravodljivost je pojava zahvaljujući kojoj materijali na niskim temperaturama vode električnu struju bez otpora. Supravodljivost je otkrio Heike Kamerlingh Onnes 1911. g., a za svoj je rad dobio Nobelovu nagradu 1913. g. [34] Georg Bednorz i Karl Müller otkrili su 1986. g. da $BaLaCuO_x$ postaje supravodljiv na temperaturi od -283°C za što su 1987. g. dobili Nobelovu nagradu za fiziku. Iste su godine Maw-Kuen Wu and Chu Ching-Wu otkrili prvi materijal koji pokazuje supravodljivost iznad -196°C ($YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$). [35]

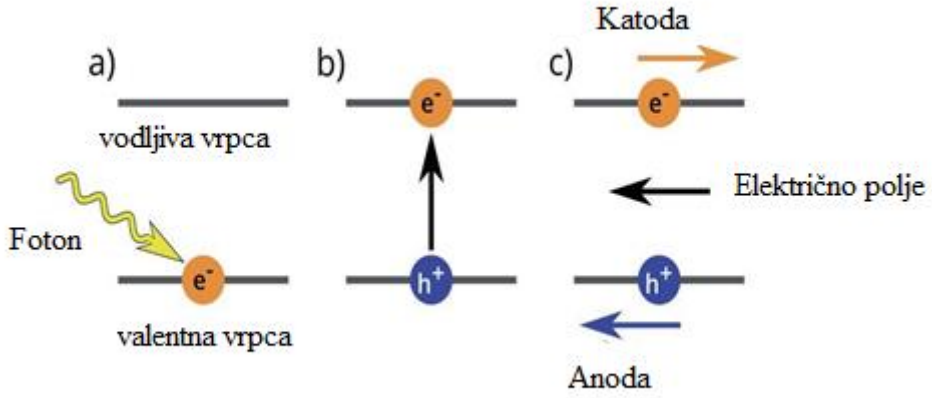


Slika 17. Ovisnost električnog otpora o temperaturi. Temperatura na kojoj više nema otpora prolasku elektrona kroz rešetku nazivamo kritičnom temperaturom (Tc). [36]

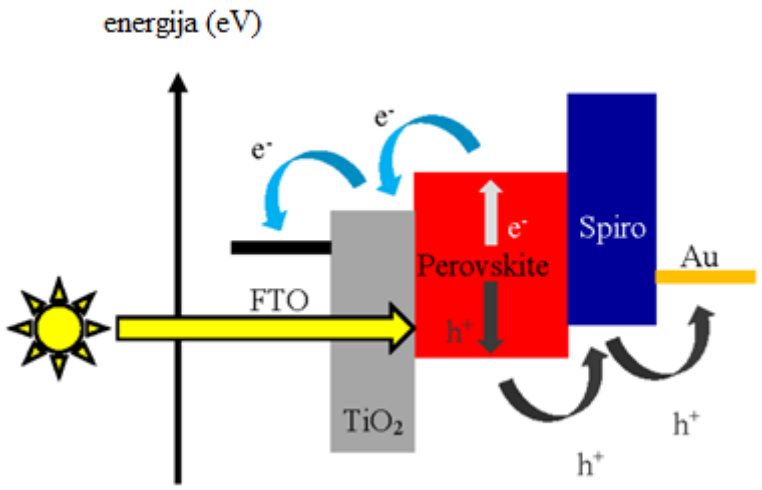
Prilikom prolaska elektrona kroz metal nastaje struja. Tijekom puta kroz rešetku elektroni se stalno sudaraju međusobno te sa ionima u rešetci pri čemu gube dio svoje energije koja se pretvara u toplinu. Gubitak energije kroz rešetku predstavlja otpor prijenosu energije. Kod poluvodiča vodljivost raste porastom temperature jer raste broj slobodnih nositelja naboja koji zbog povišene temperature sada imaju dovoljnu energiju da prijeđu iz valentne u vodljivu vrpcu. Kod metala vodljivost pada porastom temperature jer se povećava broj sudara elektrona sa kristalnom rešetkom. Gotovo svaki metal može postati supravodič pri dovoljno niskim temperaturama kada prestaju vibracije kristalne rešetke u blizini apsolutne nule. [37]

2.7.3. Fotonaponske ćelije na bazi perovskita

Prva fotonaponska ćelija bazirana na hibridnom halidnom perovskitu $CH_3NH_3PbBr_3$ konstruirana je 2006. godine. Kod klasičnih bojilom senzibiliziranih fotonaponskih ćelija pobuđeni elektroni se prenose na mezoporozni sloj TiO_2 nakon čega slijedi difuzija kroz transparentnu vodljivu anodu (*transparent conductive oxides*, TCO). Dio transportnog mehanizma elektrona može se odvijati kroz sam organohalidni perovskit čija je vodljivost mnogo bolja od TiO_2. Mobilnost elektrona u perovskitu iznosi ~ 25 $cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$ što je 3-4 puta veća vrijednost od mobilnosti elektrona u TiO_2 (7.5 $cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$). [38, 39] Općeniti princip rada solarne ćelije vidljiv je na slici 18. Nakon adsorpcije fotona dolazi do prelaska elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu. Preskokom elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu u valentnoj vrpci zaostaje šupljina. Elektroni se sakupljaju na fotoanodi i putuju u vanjski strujni krug gdje mogu obaviti rad. Fotoanode su uglavnom na bazi indij-kositar oksida (ITO) ili floriranog kositar oksida (FTO).



Slika 18. Princip rada solarne ćelije. Nakon što poluvodič apsorbira foton elektron prelazi iz valentne u vodljivu vrpcu. Šupljina zaostaje u valentnoj vrpci. Dolazi do razdvajanja naboja te elektron i šupljina putuju prema elektrodama. [40]

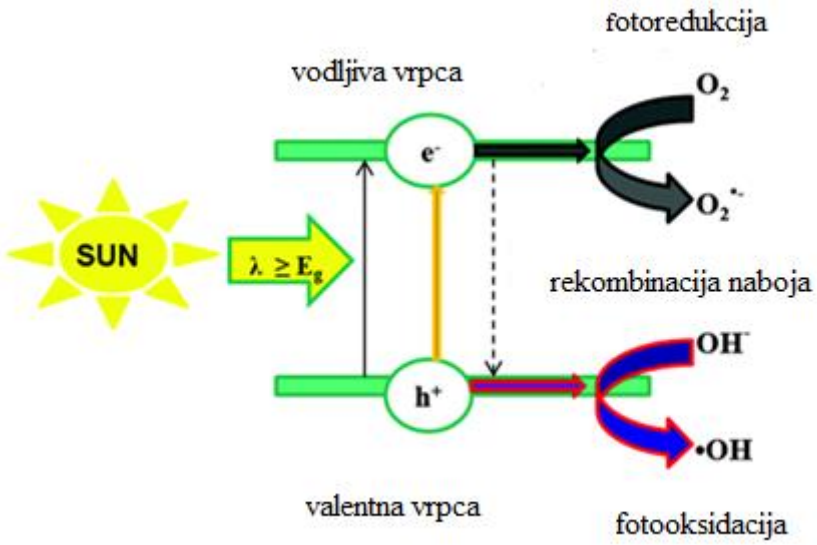


Slika 19. Princip rada fotonaponske ćelije na bazi perovskita [34]

Fotoanoda je transparentna elektroda načinjena je od florom dopiranog indij kositar oksida (*fluorine-doped tin oxide,* FTO) na koji je nanesen sloj za transport elekrtrona (*electron transporting layer,* ETL) mezoporoznog TiO_2. Sloj za transport šupljina (*hole transport layer,* HTL) nanosi se direkno na sloj perovskita. Protuelektrode su uglavnom izrađene od plemenitih metala kao što su zlato ili platina. Kao i kod bojilom senzibiliziranih fotonaponskih ćelija (*dye sensitizes solar cell,* DSSC) sloj za transport šupljina kroz ćeliju načinjen je od organskog stakla (Spiro-OMeTAD-a, N,N-di4-methoksifenilamino) -9,91–spirobifluoren). Zbog njegove relativno visoke cijene danas se intenzivno radi na pronalasku materijala koji bi ga mogao zamijeniti. Na slici 19. vidljiv je općeniti princip rada fotonaponske ćelije sa slojem perovskita. Molekule senzibilizatora imaju sposobnost apsorpcije vidljivog dijela spektra elektromagnetskog zračenja. Prilikom upada vidljive svjetlosti na fotonaponsku ćeliju dolazi do apsorpcije određenih valnih duljina elektromagnetskog zračenja i prijelaza molekule senzibilizatora iz osnovnog u pobuđeno stanje. Energija pobuđenog stanja molekule senzibilizatora iste je razine kao energija vodljive vrpce TiO_2 pa pobuđeni elektroni mogu lako prijeći u vodljivu vrpcu dok u valentnoj vrpci zaostaju šupljine. Slobodni nositelji naboja se razdvajaju u slojevima ETL-a i HTL-a čime se minimalizira njihova rekombinacija. [41] U području perovskitnih fotonaponskih ćelija broj publikacija zadnjih godina značajno je porastao. Dok je godine 2014. broj publikacija koje govore o perovskitnim fotonaponskim ćelijama bio oko 450 već je iduće godine isti narastao na oko 800, a broj njihovih citata prešao je 20000. U najnovijim istraživanjima objavljeno je da su dobivene fotonaponske ćelije s efikasnošću blizu ili više od 20%. [7]

2.7.4. Fotokatalitička svojstva perovskita

Fotokataliza je proces u kojemu uz pomoć svjetla i uz prisutnost katalizatora dolazi do pokretanja ili ubrzavanja kemijskih reakcija. Fotokatalizator ne sudjeluje u samoj kemijskoj reakciji te iz nje izlazi nepromijenjen. Apsorpcijom fotona dolazi do razdvajanja naboja na fotokatalizatoru. Elektron prelazi iz valentne vrpce u vodljivu vrpcu pri čemu u valentnoj vrpci zaostaje šupljina. Fotokatalitičkim reakcijama organski se spojevi mineraliziraju direktno u reakciji sa šupljinama ili $OH^{\cdot}$ radikalima koji nastaju reakcijama na površini fotokatalizatora. Ako je na površini katalizatora prisutan elektron donor D tada će on reagirati sa fotogeneriranim šupljinama kojima predaje svoj elektron pri čemu nastaje oksidirani produkt D^{+}. Ako je na površini fotokatalizatora prisutan elektron akceptor A on će reagirati sa fotogeneriranim elektronima iz vodljive vrpce pri čemu nastaje reducirani produkt A^{-}. Kada se poluvodički fotokatalizator koristi za pročišćavanje voda, elektron akceptor uglavnom je otopljeni kisik ili vodikov peroksid. Elektron donor je onečišćivalo. Šupljine iz valentne vrpce ulaze u reakciju sa vodom ili s OH^{-} ionima koji su elektron donori, pri čemu nastaju hidroksilni radikali. Takvi radikali su u mogućnosti vrlo brzo reagirati sa molekulama onečišćivala na površini fotokatalizatora zbog čega su najvažniji radikali koji nastaju na površini fotokatalizatora. [42,43]



Slika 20. Shematski prikaz procesa fotokatalitičkog cijepanja vode uz korištenje poluvodiča kao katalizatora. [44]

Velik je broj perovskitnih fotokatalizatora razvijen za primjenu u fotokatalitičkim reakcijama cijepanja vode te za razgradnju raznih organskih onečišćavala. Od ABO_3 perovskita za fotokatalitičko cijepanje vode pod utjecajem UV zračenja dobrima su se pokazali $NaTaO_3$, $SrTiO_3$ te BaTiO3 te slojeviti perovskiti kao što su RP faze (*Ruddlesden-Popper phase*) npr. $A_2BTa_2O_7$ (A=H,Li,K, B=$La_{2/3}$, Ca,Sr). [8]

.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

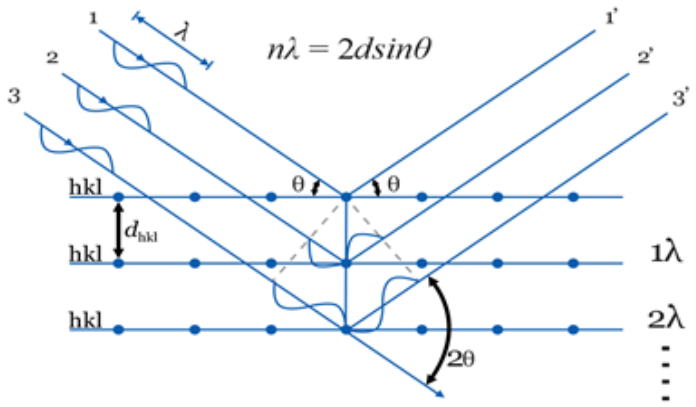
U tikvici od 200 mL pomiješano je 0,1 mol (13,014 g) kelatnog agensa, etil acetoacetata, ($C_6H_{10}O_3$, Fluka Analytical, purum, 98,0%) sa 0,5 mola (29,04 g) acetona (C_3H_6O, Kemika, pro analysi). Tikvica je postavljena na magnetnu miješalicu brzine 600 okr/min. Titan (IV) butoksid ($Ti(OBu)_4$, Sigma Aldrich) dodan je u otopinu u količini od 0,1 mola (34,022 g). U drugoj je tikvici pomiješano 0,1 mol (23,615 g) kalcij nitrata tetrahidrata ($Ca(NO_3)_2 \times 4H_2O$, Kemika, pro analysi) otopljenog u 0,5 mola (29,04 g) acetona. Druga je otopina dodana u prvu dokapavanjem kako bi se postigao molarni omjer Ti i Ca od 1:1. Otopina je miješana na magnetskoj mješalici pri sobnoj temperature tijekom 24 sata nakon čega je izlivena u Petrijevu zdjelicu kako bi se omogućio proces geliranja. Nakon 7 dana suhi je gel usitnjen te su dobiveni prašci pohranjeni u staklene posudice. Provedene su još četiri sinteze na prethodno opisani način u kojima je dio kalcija zamijenjen litijem i cerijem. Kao prekursori su korišteni litij nitrat trihidrat ($LiNO_3 \times 3H_2O$, Carlo Erba) i cerij nitrat heksahidrat ($Ce(NO_3)_3 \times 6H_2O$, Merck). Izračunate količine litij i cerij nitrata su otopljene u acetonu zajedno sa kalcij nitratom. Mase prekursora korištene pri pripravi pet uzoraka potencijalnog sastava ($Li_XCe_XCa_{1-2X}TiO_3$) prikazane su u Tablici 2.

Tablica 2. Mase prekursora korištene pri pripravi pet uzoraka potencijalnog sastava ($Li_XCe_XCa_{1-2X}TiO_3$).

	DPO, x=0	**DP1, x=0.01**	**DP2, x=0.02**	**DP3, x=0.03**	**DP4, x=0.04**
C_3H_60/*g*	58,0	29,07	29,04	29,05	29,07
$C_6H_{10}O_3$/*g*	13,0	6,5	6,5	6,53	6,58
$Ti(OBu)_4$ /*g*	34,01	17,01	17,04	17,08	17,1
$Ca(NO_3)$ /*g*	23,61	11,57	11,34	11,10	10,87
$Li(NO_3)$ /*mg*	0	62,2	123,9	185,7	247,2
$Ce(NO_3)$ /*mg*	0	217,1	433,6	651,9	867,9

3.1.1. Rendgenska difrakcija praha (XRD)

Kada rendgensko zračenje padne na kristal dolazi do njegova raspršenja na elektronima u kristalu. Raspršenje upadnog zračenja ovisi o unutarnjem rasporedu koji posjeduju atomi u kristalnoj rešetci te je definirano geometrijskim parametrima. Raspršenje ovisi o broju elektrona prisutnih u atomu kao i volumenu kojeg zauzimaju. Rendgenska difrakcija praha je metoda koja služi za istraživanje strukture materijala pri čemu se zraka karakterističnog rendgenskog zračenja usmjerava na ravnu površinu fino usitnjenog materijala smještenog u nosač uzorka. Intenzitet rendgenskog zračenja difraktiranog s uzorka mjeri se u ovisnosti o kutu difrakcije. Dobiveni podaci pružaju informacije o strukturi materijala od kojih se uzorak sastoji. Na slici 23. prikazano je što se događa kada monokromatska rendgenska zraka padne na kristal. Zbog pojednostavljenja se ravnine na kristalu na kojima dolazi do raspršenja zračenja promatraju kao polupropusna zrcala koja reflektiraju upadnu rendgensku zraku. Vodoravne linije predstavljaju ekvidistantne kristalne ravnine s Millerovim indeksima (hkl). [45]



Slika 23. Shematski prikaz difrakcije rendgenskih zraka na kristalu. [46]

Kada je razlika u duljini puta koju mora prijeći zraka 2 u odnosu na zraku 1 jednaka cjelobrojnom višekratniku valne duljine, reflektirane zrake biti će u fazi. Dolazi do konstruktivne interferencije pri čemu je kut refleksije jednak upadnom kutu.

Uvjet interferencije definiran Braggovom jednadžbom:

$n \lambda = 2 d \sin\theta$ (4)

gdje je:

n – cijeli broj,

λ – valna duljina,

d_{hkl} – udaljenost između ekvidistantnih ravnina atoma (hkl),

θ – Braggov kut.

Kristalna faza u uzorcima identificirana je rendgenskom difrakcijom praha koristeći pritom Shimatzu XRD 6000 difraktometar s CuKα (λ=1.54059 Å) zračenjem uz napon od 40 kV i jakost struje od 30 mA. Podaci su prikupljeni između 5 i 65 °2θ s korakom 0.02 ° i zadržavanjem od 0.6 s po koraku.

3.1.2. Simultana termička analiza DTA/TGA/DTG

Prema definiciji termička analiza predstavlja skup tehnika kojima se mjere fizikalna svojstva tvari i/ili njezinih reakcijskih produkata u funkciji temperature ili vremena, pri čemu je tvar podvrgnuta kontroliranoj promjeni temperature u kontroliranoj atmosferi. Najčešće upotrebljavane tehnike termičke analize su termogravimetrijska analiza (TG), diferencijalna termička analiza (DTA) i diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC). Kod termogravimetrijske analize prati se promjena mase uzorka u funkciji temperature. Diferencijalna termička analiza kontinuirano prati razliku temperatura između uzorka i referentnog materijala u ovisnosti o vremenu ili temperaturi, tijekom programiranog zagrijavanja uzorka u uvjetima kontrolirane atmosfere. Ovisno o tome da li je za odvijanje reakcije potrebno uložiti toplinu (endotermna reakcija) ili se toplina oslobađa (egzotermna reakcija), krivulja se nalazi s jedne ili s druge strane nulte linije. Konvencijom, egzotermna reakcija se prikazuje ispod, a endotermna iznad nulte linije. DSC je tehnika koja mjeri energiju koja je potrebna za uspostavljanje nulte temperaturne razlike između ispitivanog i referentnog uzorka, pri čemu se oba materijala podvrgavaju istim temperaturnom režimu hlađenja i zagrijavanja. DSC uređaji uglavnom rade u temperaturnom opsegu do 800 °C, a DTA uređaji do 1500 °C. Simultana TGA-DTA/DSC analiza mjeri istovremeno promjenu toplinskog toka te promjenu mase uzorka u materijalu kao funkcija vremena ili temperature. [47-49]

DTA-TGA termička analiza provedena je korištenjem Netsch STA 409C. Za termičku je analizu odvagano ~50 mg uzorka koji je zagrijavan uz korak od 10 °Cmin^{-1} u inertnoj atmosferi dušika uz protok od 30 cm^3min^{-1}. Kao standard je korišten α-Al_2O_3.

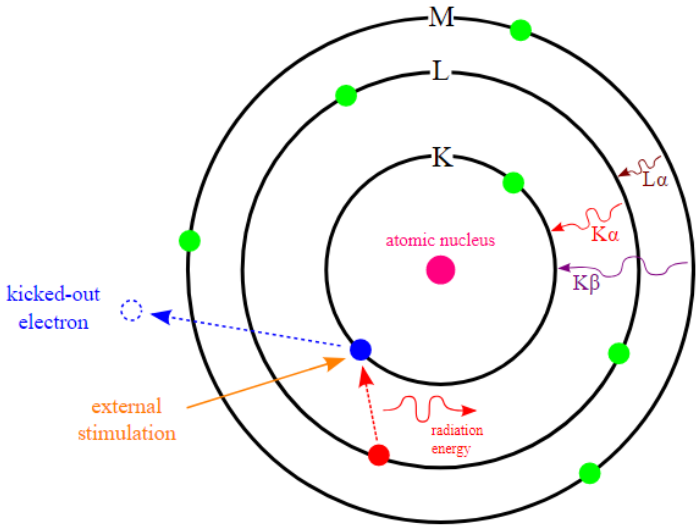
3.1.3. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR)

IR spektroskopija daje informacije o kemijskom sastavu i mikrostrukturi uzorka. Spoj izložen zračenju, uz kontinuiranu promjenu njegove valne duljine, apsorbira upadno zračenje koje po energiji odgovara pojedinim molekulskim vibracijama. Energije rasteznih vibracija organskih molekula odgovaraju IR zračenju s valnim brojevima između 1200–4000 cm^{-1}. Valni broj predstavlja recipročnu vrijednost valne duljine izražene u cm. Ovom tehnikom moguće je karakterizirati tvari koje su u čvrstom, tekućem ili plinovitom stanju. Veze s lakšim atomima vibriraju brže od onih s težim atomima. Trostruke veze su jače zbog čega vibriraju pri višim frekvencijama od dvostrukih veza. Iz istog razloga vibracije dvostrukih veza su prisutne pri višim frekvencijama od jednostrukih veza. [43] Prigušena totalna refleksija (ATR) je refleksijska metoda koja daje IR spektar površine tvari. Kod spektrometara s Fourierovom transformacijom, sve frekvencije se mjere istovremeno i dobiveni interferogram se obrađuje na računalu da bi se dobilo određeno frekventno područje. [51] Infracrvena spektroskopska analiza s Fourierovom transformacijom provedena je korištenjem spektrofotometra Bruker Vertex 70 u ATR (*attenuated total reflectance*) načinu snimanja. Snimanje je provedeno u rasponu od 400 cm^{-1} do 4000 cm^{-1}, rezolucija 1 cm^{-1} pri čemu je uzorak skeniran 64 puta.

3.1.4. SEM i EDX

Pretražna elektronska mikroskopija je metoda koja omogućuje dobivanje mikrografije uzorka prelaskom fokusiranog snopa elektrona po površini vodljivog uzorka. Kada snop elektrona dođe do uzorka dolazi do interakcije elektrona sa atomima uzorka. Dio elektrona iz snopa reflektira se od površine uzorka (povratno raspršeni elektroni). Broj reflektiranih elektrona ovisi o atomskim masama elemenata koji se nalaze u sastavu uzorka. U interakciji sa snopom elektrona, uzorak emitira sekundarne elektrone niske energije. Zbog male energije sekundarnih elektrona samo elektroni nastali neposredno uz površinu mogu napustiti uzorak i na taj način dospjeti do detektora.

Detektiranjem sekundarnih elektrona omogućuje se prikaz topografije površine uzorka. Nevodljive uzorke potrebno je prethodno napariti vodljivim slojem. [51] Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) provedena je na uređaju Tescan Vega III Easyprobe s volframovom žarnom niti kao izvorom elektrona. Uvjeti: ubrzavajući napon od 30 kV, a uzorci prethodno moraju biti napareni vodljivim slojem paladija i zlata. Pretražni elektronski mikroskop Tescan Vega III Easyprobe opremljen je detektorom za energijski razlučujuću rendgensku spektroskopiju (EDS) koja omogućuje elementarnu analizu uzorka.



Slika 24. Elektron iz upadnog snopa izbacuje elektron iz unutarnje ljuske elektronskog omotača atoma. Elektroni iz vanjskih ljuski popunjavaju prazno mjesto i emitiraju višak energije u obliku zračenja. Na taj način nastaje zračenje točno određene frekvencije ili valne duljine (linijski spektar) koje je karakterističan za pojedini kemijski element. [52]

3.1.5 UV-VIS spektroskopija

Elektromagnetsko zračenje je pojava širenja čestica bez mase, ali s određenom količinom energije, fotona, kroz prostor. Svojstva elektromagnetskog zračenja određena su njegovom valnom i korpuskularnom prirodom. [53] Energija koju apsorbiraju molekule u UV području izaziva promjene u elektronskoj strukturi jer odgovara energiji potrebnoj za pobudu elektrona iz osnovnog stanja u pobuđeno stanje. Energija koju će apsorbirati neka molekula ovisi o razlici energija između osnovnog i pobuđenog stanja, što je razlika u energiji manja to je valna duljina apsorpcije veća. [54]

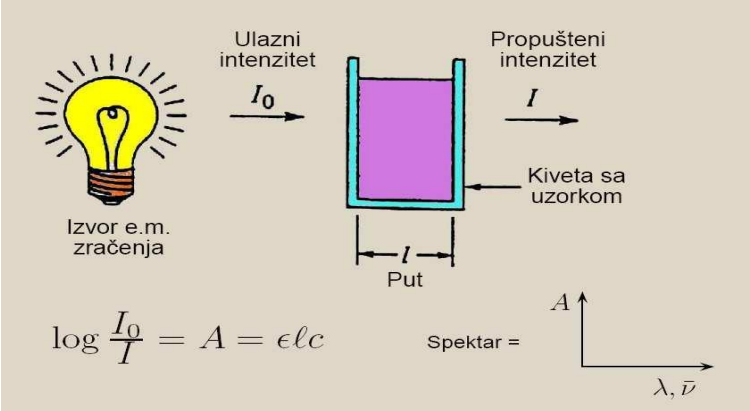
UV/Vis spektrofotometar mjeri intenzitet zračenja koje je prošlo kroz analizirani uzorak (I) te ga uspoređuje s intenzitetom upadnog svijetla (I_0). Prolaskom elektromagnetskog zračenja kroz neko sredstvo intenzitet zračenja opada jer molekule u otopini apsorbiraju zračenje određene valne duljine. Ostatak zračenja prolazi kroz otopinu nesmanjenog intenziteta. Prema Beer-Lambertovom zakonu apsorbancija zračenja u otopini dana je s:

$A = \log (I/I_0) = \varepsilon cL$

gdje je: A - apsorbancija, I_0- intenzitet upadnog svjetla, I- intenzitet propuštenog svjetla,

ε - molarna apsortivnost (L/molcm), c - koncentracija tvari u uzorku (mol/L)

L - duljina uzorka kroz koji prolazi svjetlost (cm) [54]

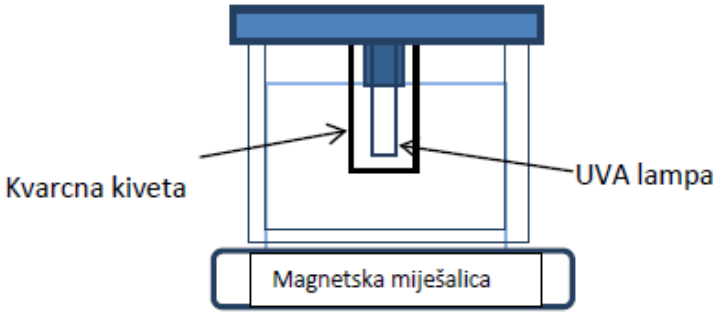


Slika 21. Prolaskom elektromagnetskog zračenja kroz neko sredstvo intenzitet zračenja pada zbog apsorpcije zračenja od strane molekula u otopini. Ostatak zračenja prolazi kroz otopinu nesmanjenog intenziteta. [55]

3.1.6. Fotokatalitička razgradnja MB

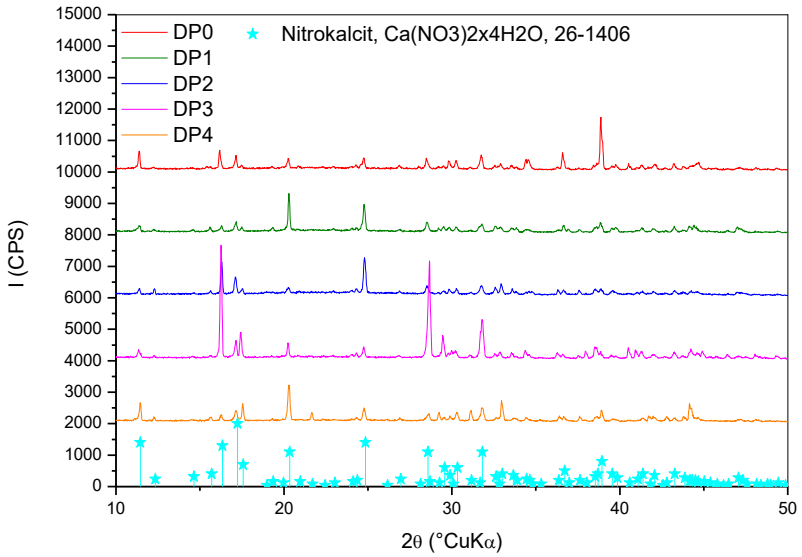
Fotokatalitička aktivnost $CaTiO_3$ određivana je mjerenjem degradacije modelnog onečišćavala, metilenskog plavila (MB) u vodenoj otopini. Kao izvor UV zračenja korištena je UV lampa (Pen Ray, UVP Products Ca. No. 90-0012-01) valne duljine 254 nm koja je bila smještena u kvarcnu kivetu u centru reaktora s modelnim onečišćenjem. Modelno onečišćenje dobiveno je otapanjem 1g MB u 1000 mL destilirane vode te razrjeđivanjem ovako pripremljene otopina do koncentracije od 14 mg/L. U 500 ml otopine modelnog onečišćenja odvagano je 26 mg katalizatora te je započeto miješanje. Katalizator je ostavljen u otopini

modelnog onečišćenja 30 minuta u mraku prije uključivanja UV lampe kako bi se uspostavila ravnoteža procesa adsorpcije i desorpcije molekula sa površine katalizatora. Promjene u koncentraciji MB određivane su mjerenjem apsorbancije otopine pri 664 nm (maksimalna valna duljina apsorpcije za MB) korištenjem UV–vis spektrofotometra Varian Cary 1E. Alikvoti od 4 cm^3 su uzimani svakih 15 minuta. Eksperiment fotodegradacije MB proveden je pri sobnoj temperaturi (25°C). Pad koncentracije MB prije uključivanja UV lampe predstavlja količinu MB adsorbiranu na površinu fotokatalizatora.

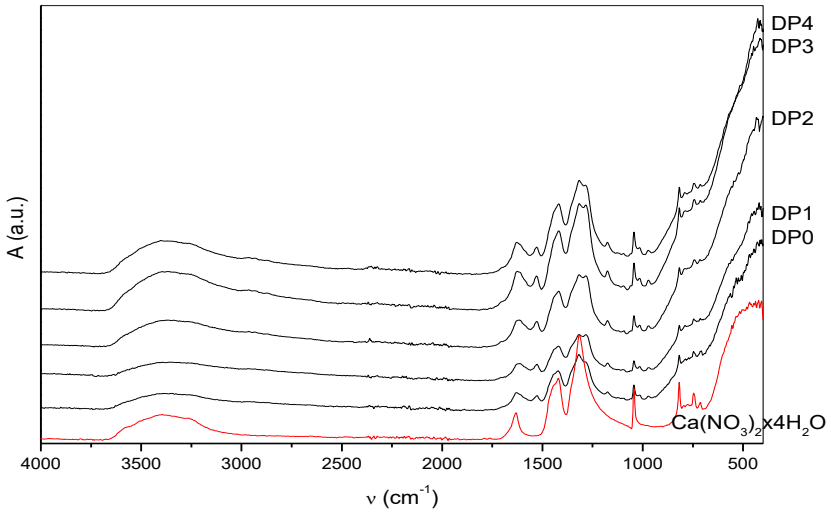


Slika 22. Shematski prikaz aparature za provedbu mjerenja fotokatakitičkih svojstava. UV lampa nalazi se u kvarcnoj kiveti koja je uronjena u modelnu otopinu. [56]

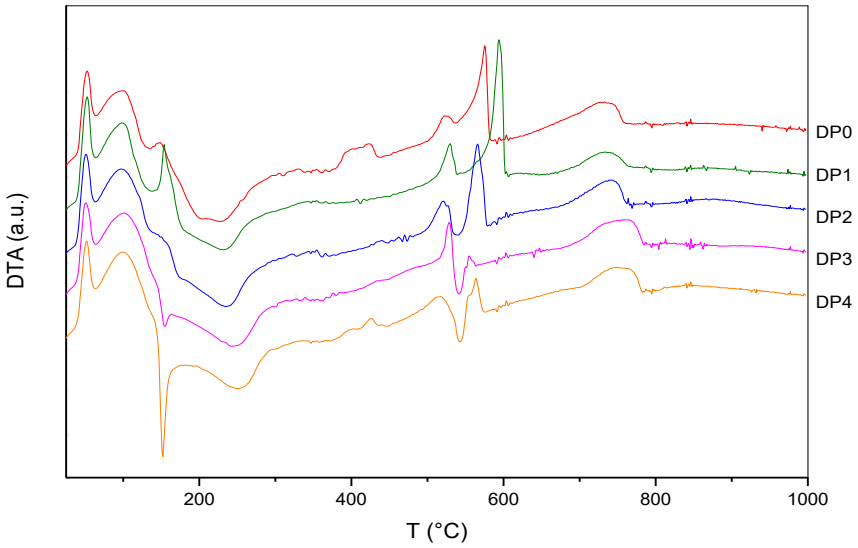
4. REZULTATI



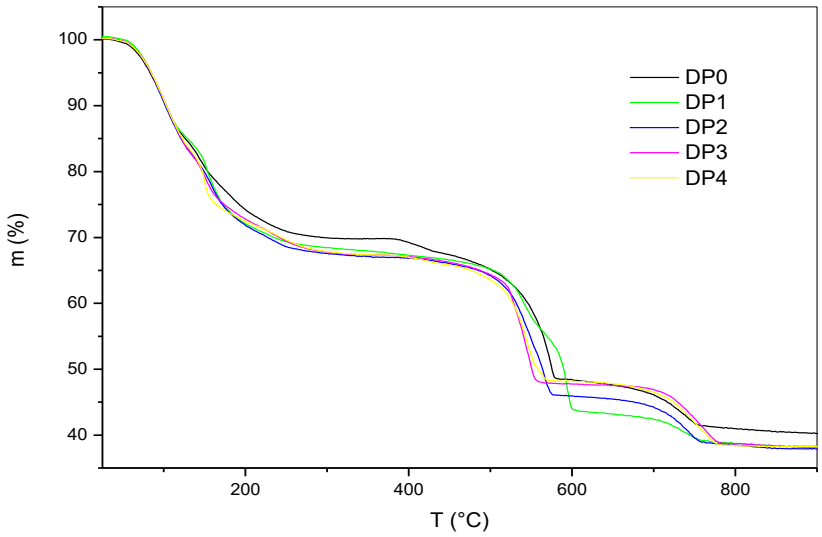
Slika 23. Difraktogrami pripravljenih uzoraka perovskita s različitim udjelima dopanada.



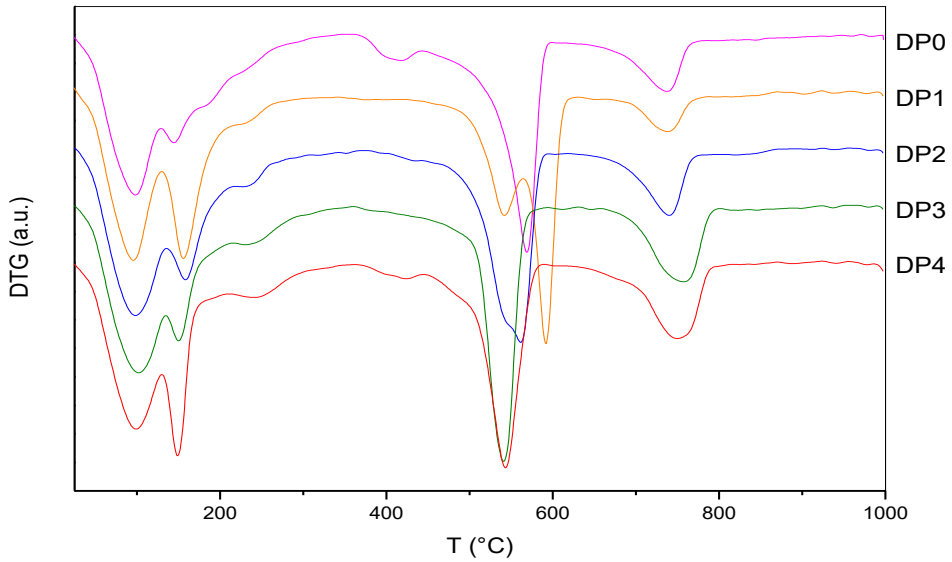
Slika 24. FTIR spektri pripravljenih uzoraka perovskita s različitim udjelima dopanada.



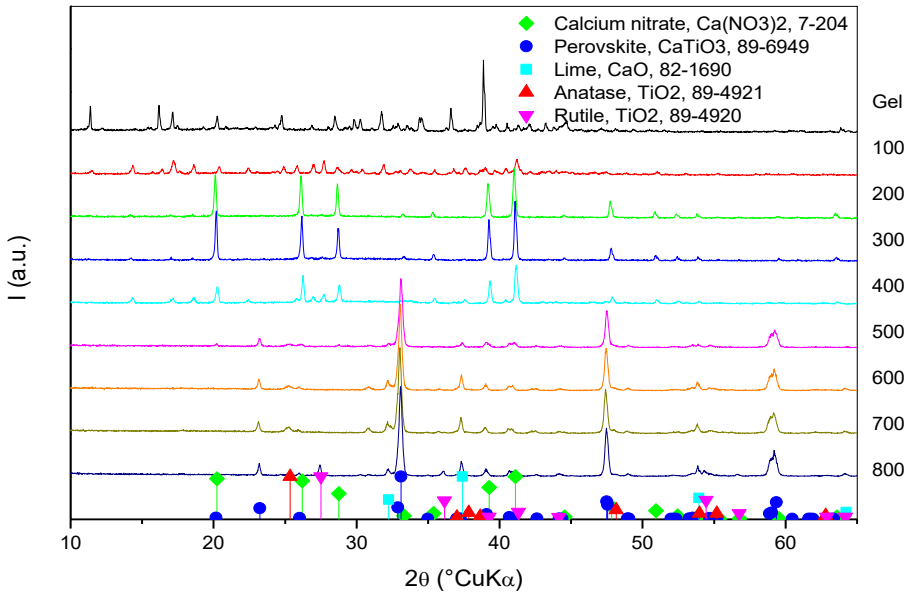
Slika 25. DTA krivulje pripravljenih uzoraka perovskita.



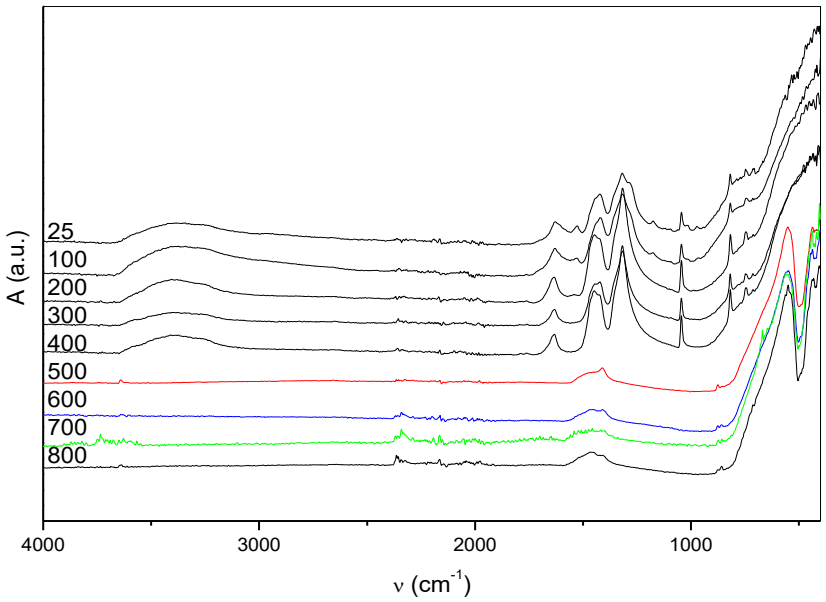
Slika 26. TGA krivulje pripravljenih uzoraka perovskita.



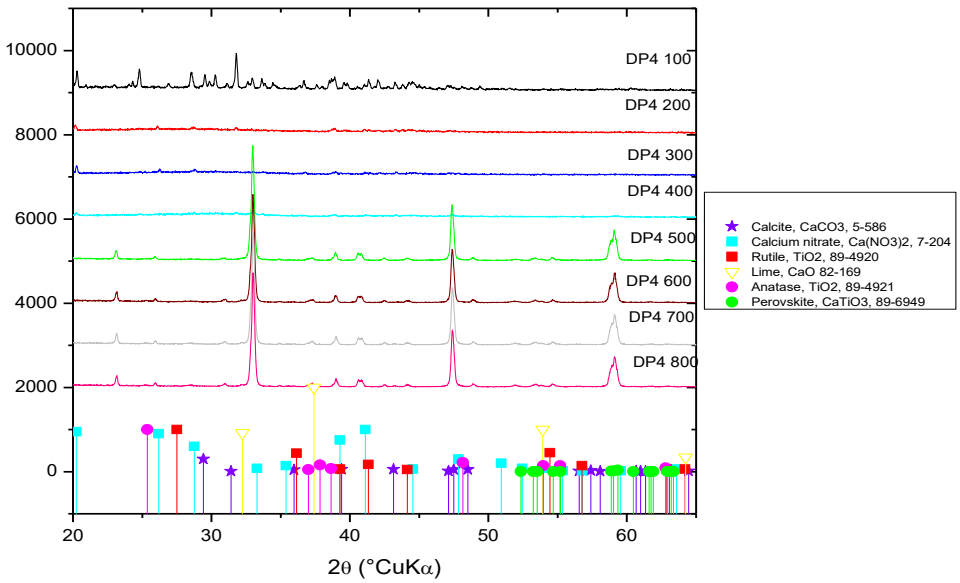
Slika 27. DTG krivulje pripravljenih uzoraka perovskita.



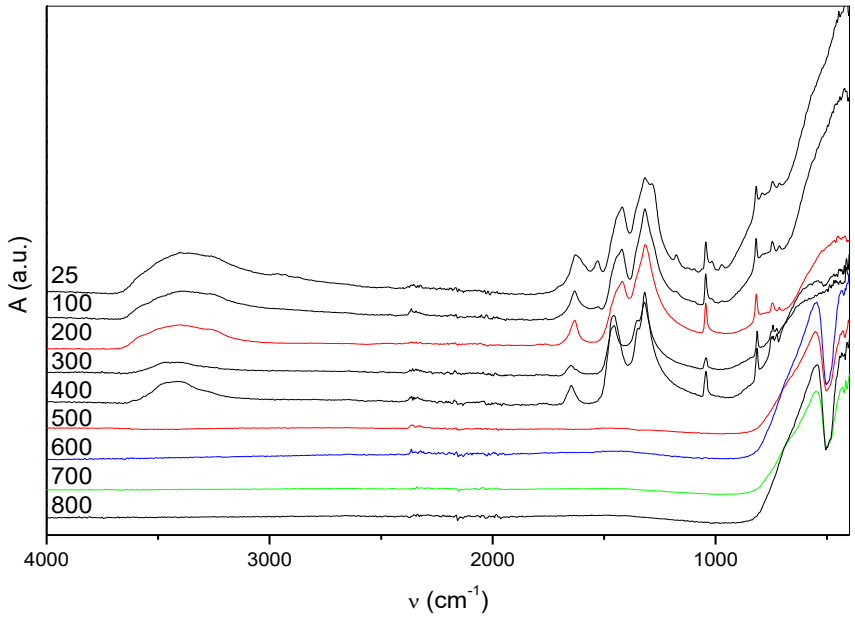
Slika 28. Difraktogrami uzoraka DP0 nakon termičke obrade pri različitim temperaturama.



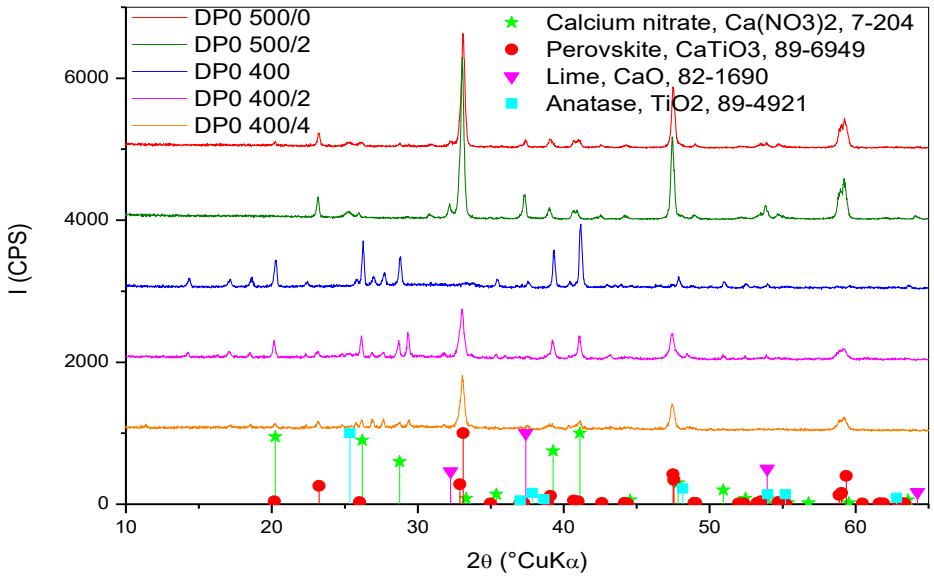
Slika 29. FTIR spektri uzorka DPO nakon termičke obrade pri različitim temperaturama.



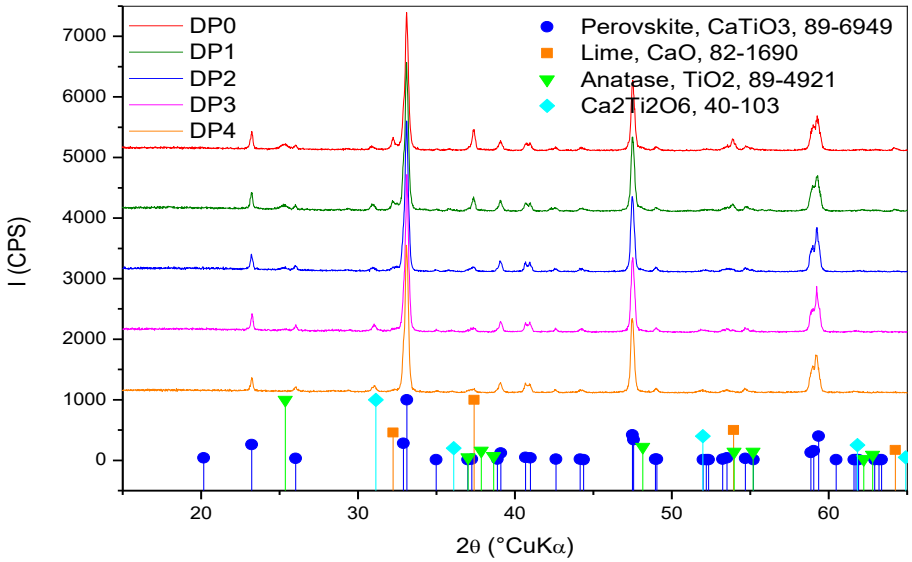
Slika 30. Difraktogrami uzorka DP4 nakon termičke obrade na različitim temperaturama.



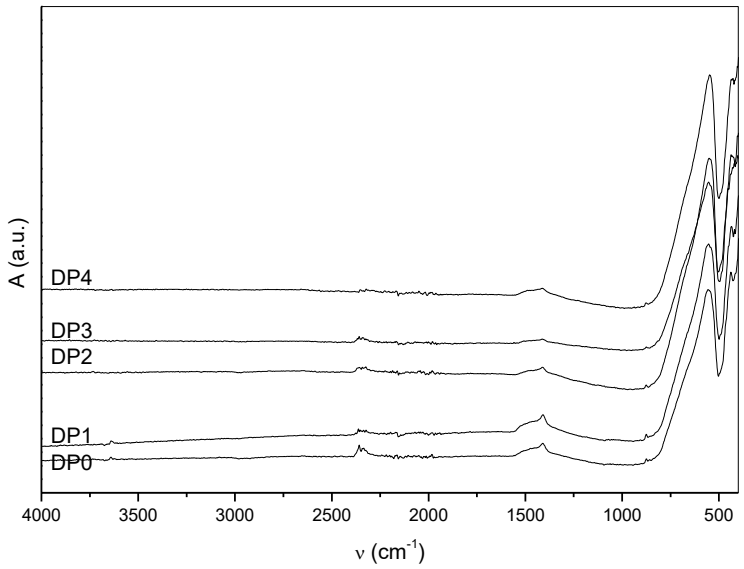
Slika 31. FTIR spektri uzorka DP4 nakon termičke obrade na različitim temperaturama.



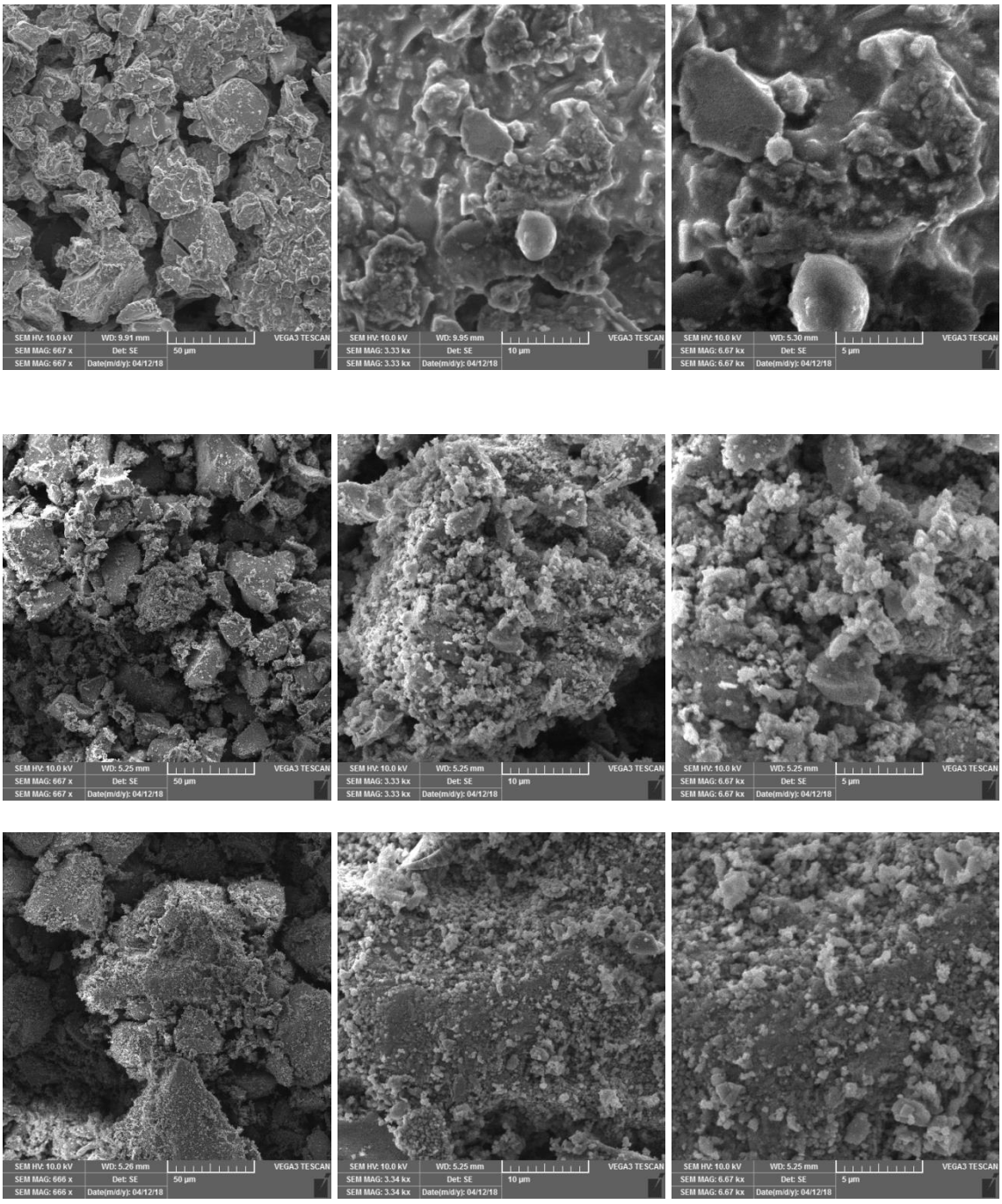
Slika 32. Difraktogrami uzorka DPO snimljenih nakon termičke obrade pri različitim temperaturama.



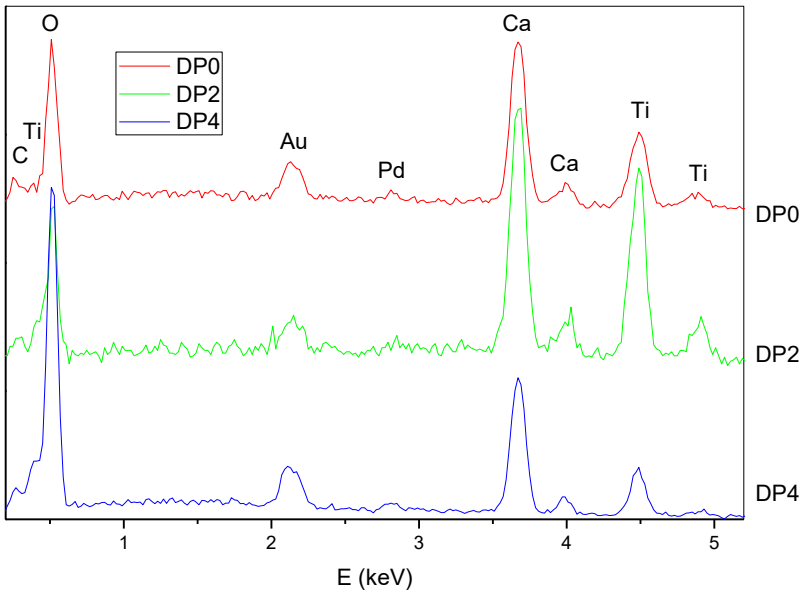
Slika 33. XRD difraktogrami pripremljenih uzoraka nakon termičke obrade na 500°C tijekom 2 sata.



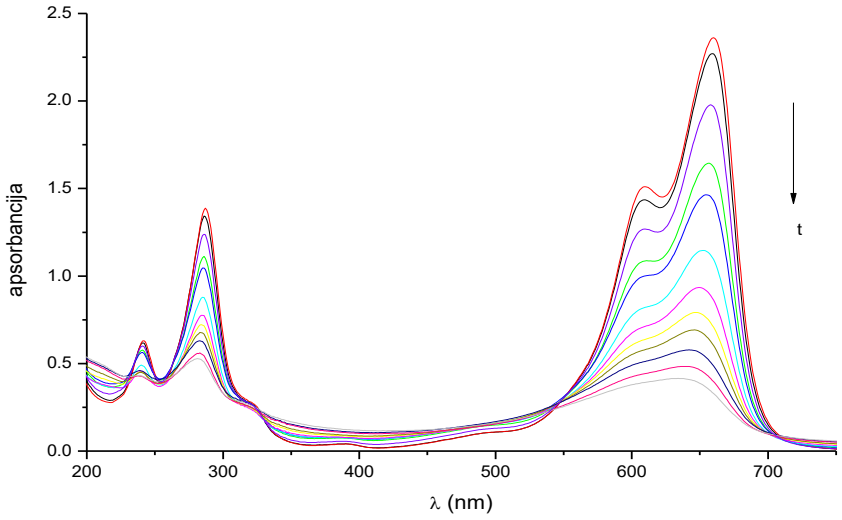
Slika 34. XRD difraktogrami pripremljenih uzoraka nakon termičke obrade na 500°C tijekom 2 sata.



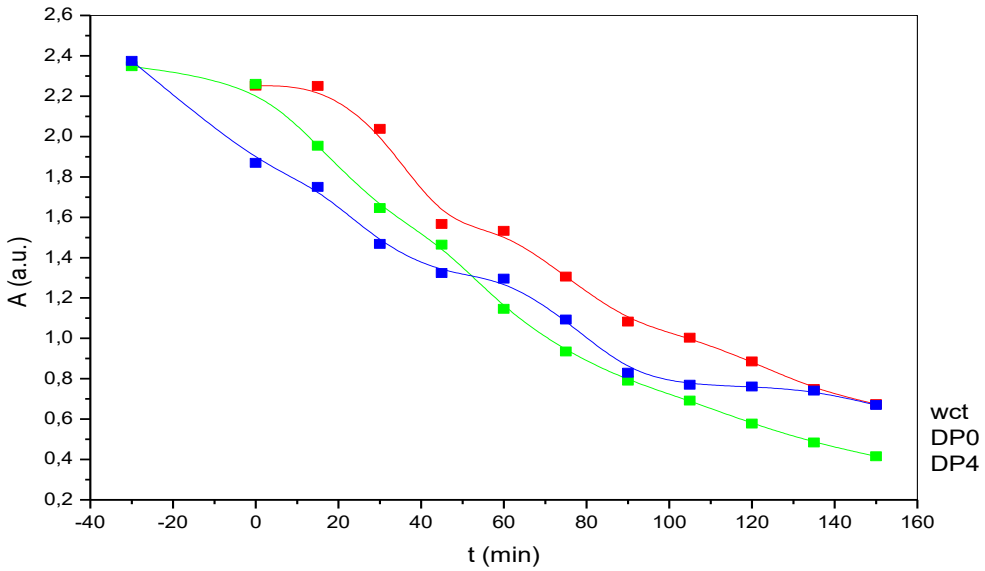
Slika 35. SEM mikrografije uzorka, od gore prema dolje redom: DP0, DP2 i DP4 termički obrađenih na 500°C tijekom 2 h.



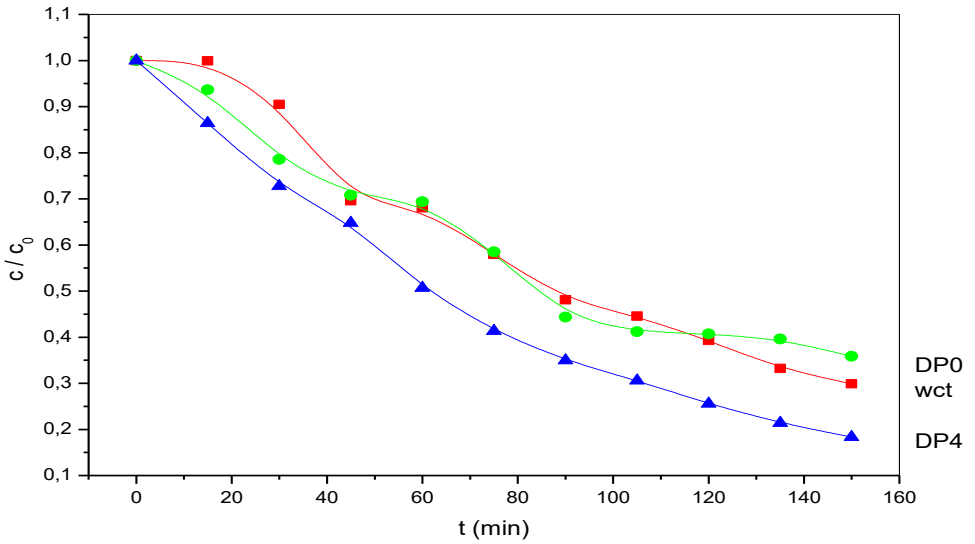
Slika 36. EDS spektri uzoraka DPO, DP2 i DP4 termički obrađenih na 500°C tijekom 2 sata.



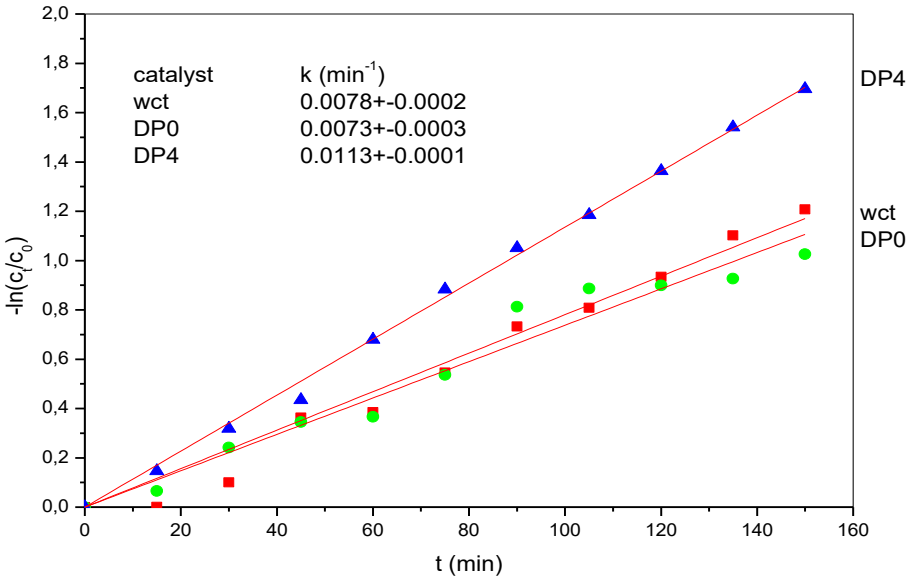
Slika 37. UV-VIS spektri MB nakon izlaganja UV zračenju različito vrijeme uz prisutnost DP4 katalizatora.



Slika 38. Ovisnost apsorbancije MB o vremenu izloženosti UV zračenju.



Slika 39. Fotokatalitička aktivnost pripravljenih praškastih uzoraka pod UV svjetlom.



Slika 40. Ovisnost $-\ln(c/c_0)$ MB o vremenu izloženosti UV zračenju a) bez prisutnosti fotokatalizatora b) u prisutnosti fotokatalizatora DPO c) u prisutnosti DP4 fotokatalizatora.

.

5. RASPRAVA

Na slici 23. i 24. prikazani su difraktogrami odnosno FTIR spektri pripremljenih uzoraka perovskita. Na difraktogramima je jasno vidljiva kristalna priroda uzoraka dobivenih sol-gel procesom. Difrakcijski maksimumi odgovaraju kalcij nitrat tetrahidratu, $Ca(NO_3)_2 \times 4H_2O$, (ICDD PDF No. 26-1406). Određena odstupanja u intenzitetu difrakcijskih maksimuma vjerojatno su posljedica loše statistike. Na slici 24. uz FTIR spektre sintetiziranih uzoraka za usporedbu je dodan i spektar čistog kalcij nitrata tetrahidrata. Spektri litij i cerij nitrata u velikoj su mjeri slični spektru kalcij nitrata. Većina apsorpcijskih vrpci vidljivih na spektrima potječe od nitrata (1635, 1420, 1310, 1045, 815, 745 i 715 cm^{-1}). Široka vrpca između 3700 cm^{-1} i 3000 cm^{-1} rezultat je vibracija istezanja OH veze u vodi (slobodnoj i vezanoj) ili hidroksilnim ionima). [57] Manje vrpce pri 1525 cm^{-1} i 1275 cm^{-1} vjerojatno potječu od vibracija šesteročlanog prstena kompleksa titanija s etil acetoacetatom. Druga karakteristična adsorpcijska vrpca kelata pri 1610 cm^{-1} preklopljena je se s vrpcama nitrata. Apsorpcijska vrpca pri 1170 cm^{-1} karakteristična je za estere [58] Jedva vidljiva serija vrpci od 2,980–2,850 cm^{-1} posljedica je vibracija istezanja C-H veze.

Slike 25.-27. pokazuju DTA/TGA/DTG krivulje pripravljenih uzoraka perovskita. Na DTA krivuljama je vidljivo da su pikovi grupirani u tri grupe. Prva grupa pikova sastoji se od endotermnih pikova pri ~55°C, ~100 °C i 150°C koji se kasnije djelomično preklapaju sa egzotermnim pikovima koji se nalaze u istom temperaturnom intervalu. Ovi su pikovi jasno vidljivi samo za uzorke DP3 i DP4. Prva grupa pikova završava s egzotermnim pikovima s maksimumima između 230°C i 250°C. Pored toga, na krivuljama uzoraka DPO i DP4 jasno su vidljiva dva djelomično preklopljena pika između 370 °C i 440°C. Druga grupa pikova kombinacija je egzotermnih i endotermnih pikova između 450°C i 610 °C. Naposljetku, između 700°C i 800 °C može se zapaziti endotermni pik. Na TGA krivuljama vidljivo da je do gubitka mase dolazi u tri temperaturna intervala. Uzorci u prvom temperaturnom intervalu od sobne temperature do 300°C gube oko 30% mase. Od 300°C do 600°C dolazi do gubitka mase od 20%. Na kraju uzorci gube približno 10% mase u temperaturnom intervalu od 600°C do 800°C. Na DTG krivuljama također se zapažaju tri područja gubitka mase. Prvi interval gubitka mase nalazi se približno u području od 100°C do 150°C. Slijedi gubitak mase od 230°C do 250°C te mali gubitak mase od 200°C do 300°C za uzorke DP0 i DP4. Jedan, odnosno za neke uzorke dva, područja gubitka mase vidljiva su u drugom interval od 450°C do 610°C i jedan u trećem temperaturnom intervalu od 600°C do 800°C.

U svrhu dobivanja uvida u promjene do kojih dolazi prilikom temperaturne obrade, provedena je termička obrada uzoraka DP0 i DP4 na različitim temperaturama od sobne do 800°C, te su za dobivene uzorke provedene difrakcijske (slike 28. i 30.) i FTIR analize (slika 29. i 31.). Temperaturna obrada uzoraka provedena je u niskotemperaturnoj peći koja je u pogledu mjerenja, regulacije temperature i temperaturnog gradijenta daleko inferiornija u odnosu na DTA instrument zbog čega postoje manja neslaganja u pogledu temperature.

Na slici 28.i 29. prikazani su difraktogrami odnosno FTIR spektri uzorka DP0 nakon termičke obrade pri različitim temperaturama. Na difraktogramu je vidljiva prisutnost kalcij nitrat tetrahidrata koji između 100°C i 200°C prelazi u anhidrid kalcij nitrata $Ca(NO_3)_2$, (ICDD PDF No. 7-204). Nitrati su stabilni do temperature od 400-500°C gdje nestaju difrakcijski maksimumi nitrata te dolazi do nastanka perovskita, $CaTiO_3$, (ICDD PDF No. 89-6949). Uz perovskit kao glavnu fazu vidljivi su i slabi difrakcijski pikovi vapna CaO, (ICDD PDF No. 82-1690) i anatasa, TiO_2, (ICDD PDF No. 89-4921). Pri 800 °C dolazi do fazne transformacije anatasa u rutil (ICDD PDF No. 89-4920). FTIR spektar uzorka DP0 snimljenog pri 100°C ne razlikuje u velikoj mjeri od spektra snimljenog pri sobnoj temperature. Kod spektra snimljenog pri 200°C apsorpcijske vrpce kelata (1525 cm^{-1} i 1275 cm^{-1}) nestaju u potpunosti. Nitrati su prisutni u uzorku do 500°C. Apsorpcijske vrpce na 430 cm^{-1} i 555 cm^{-1} karakteristični su za istezanje Ti-O veze te Ti-O-Ti veze u TiO_6 oktaedru nastalog perovskita. [59] Slabe vrpce karboksilne skupine vidljive su pri 1460 i 1410 cm^{-1}. [60] Kalcijev karbonat prisutan u uzorku nastao je iz CaO budući da su uzorci FTIR-a snimani nešto kasnije od difraktograma.

Slike 30. i 31. prikazuju difraktograme odnosno FTIR spektre uzorka DP4 nakon termičke obrade na različitim temperaturama. Difraktogrami uzorka DP4 značajno se razlikuju od difraktograma uzorka DP0 te budući da na njima nisu vidljivi pikovi anhidrida kalcijevog nitrata u temperaturnom intervalu od 200°C do 400°C. Također nisu vidljivi ni pikovi anatasa kao ni rutila. Difrakcijski maksimumi vapna mnogo su slabiji nego kod uzorka DP0. Na FTIR-u su vidljive apsorpcijske vrpce karakteristične za nitrate u amorfnom obliku.

Na temelju rezultata XRD i FTIR analize interpretirane su DTA/TGA krivulje. Prva tri endotermna pika s pripadajućim gubicima mase mogu se pripisati izlasku preostalog otapala i vode iz uzorka te raspadu kalcij nitrata tetrahidrata na anhidrid nitrata i vodu. Egzotermni pikovi koji ih slijede rezultat su redoks procesa između nitrata i organskih komponenti te

raspada i izgaranja kelata. [61] Kombinacija endotermnih i egzotermnih pikova između 450°C i 610°C posljedica je raspada nitrata popraćenog gubitkom mase te kristalizacijom perovskita. Endotermni pikovi i gubitak mase u temperaturnom intervalu od 700°C do 800°C posljedica su spore oksidacije zaostalog ugljika.

Na slici 32. prikazani su difraktogrami uzorka DPO snimljenih nakon termičke obrade. Usporedi li se termička obrada na 500°C bez zadržavanja u niskotemperaturnoj peći sa termičkom obradom sa zadržavanjem u niskotemperaturnoj peći tijekom 2 sata na 500°C vidljivo je da je nakon 2 sata nastalo više vapna. Anatas je podjednako prisutan u oba uzorka. Usporedbom termičke obrade uzorka na 400°C tijekom 2 sata te 4 sata vidljivo je da s povećanjem vremena zadržavanja raste količina vapna i anatasa u uzorku. Pri 400°C u uzorku još su prisutni nitrati zbog čega je odlučeno da se svi uzorci termički obrade na temperaturi od 500°C u vremenu od 2 sata.

Na slici 33. vidljivi su difraktogrami pripremljenih uzoraka nakon termičke obrade na 500°C u vremenu od 2 sata. Vidljivo je da je perovskit glavna kristalna faza u svim uzorcima. U svim je uzorcima uz perovskit prisutna manja količina $Ca_2Ti_2O_6$, (ICDD PDF No. 40-103). Sudeći na temelju intenziteta difrakcijskih maksimuma količina $Ca_2Ti_2O_6$ uglavnom je ista u svim uzorcima. Kod uzoraka DPO, DP1, DP2, a moguće i uzorka DP3, vidljivi su difrakcijski maksimumi slabijeg intenziteta koji potječu od anatasa i vapna. Intenzitet ovih maksimuma pada kako raste udio dopanada. Maksimumi anatasa i vapna nisu prisutni u uzorku DP4 nakon termičke obrade na 500°C. Nisu primijećeni značajni pomaci difrakcijskih maksimuma a budući da nije korišten standard nema svrhe raspravljati o utvrđivanju ulaska dopanata u kristalnu strukturu perovskite na temelju položaja pikova. Na slici 34. Prikazani su FTIR spektri pripremljenih uzoraka nakon termičke obrade na 500°C u vremenu od 2 sata. Apsorpcijske vrpce na 430 cm^{-1} i 555 cm^{-1} karakteristični su za istezanje Ti-O veze te Ti-O-Ti veze u TiO_6 oktaedru nastalog perovskita. [59] Slabe vrpce karboksilne skupine vidljive su pri 1460 i 1410 cm^{-1}. [60]

SEM mikrografije uzoraka DP0, DP2 i DP4 nakon termičke obrade na 500°C u vremenu od 2 sata prikazane su na slici 35. Uzorci se sastoje od aglomerata nepravilne morfologije. Veličina primarnih čestica smanjuju se porastom udjela dopanada. Za uzorak DPO dominantna veličina čestica mnogo je veća od 1μm, za uzorak DP2 čestice su nešto veće od 1 μm dok su za uzorak DP4 čestice veličine manje od 1 μm.

Na slici 36. prikazani su EDS spektri uzoraka DPO, DP2 i DP4 termički obrađenih na 500°C u vremenu od 2 sata. Vidljiva je prisutnost kalcija, titana i kisika te ugljika, zlata i paladija. Kalcij, titan i kisik sastavni su dio perovskita, a ugljik je prisutan zbog korištenja vodljive trake na bazi ugljika. Uzorak je prilikom obrade naparen zlatom i paladijem kako bi ga se učinilo vodljivim. Količine litija i cerija u uzorcima premalene su da bi dale jasan signal.

Na slikama 38.- 40. prikazana je fotokatalitička aktivnost pripravljenih uzoraka perovskita pod UV svjetlom. Na slici 38. vidljiv je pad koncentracije MB i prije uključivanja UV lampe što je posljedica adsorpcije MB na površinu katalizatora. Najveću adsorpciju pokazuje uzorak DP4 vjerojatno zbog veće specifične površine. Na slici 39. rezultati su iskazani kao omjer koncentracije MB u trenutku uzimanja uzorka i koncentracije MB nakon adsorpcije u mraku. Brzina fotokatalitičkog procesa u prisutnosti nedopiranog uzorka slična je onoj bez prisutnosti katalizatora. Međutim, uz veći udio dopanada raste fotokatalitička aktivnost kodopranog perovskita te fotodegradacijska učinkovitost uzorka DP4 nakon 150 minuta iznosi 90%. Na slici 40. vidljivo je da se fotokatalitička degradacija MB može opisati kao proces pseudo-prvog reda jednadžbom $-\ln(c_t/c_0) = kt$ gdje je c_0 početna koncentracija MB, c_t je koncentracija u nekom vremenu t, dok je k je konstanta reakcije prvog reda. Reakcijske konstante za degradaciju MB bez fotokatalizatora i sa fotokatalizatorom DPO gotovo su identične. Reakcijska konstanta uz fotokatalizator DP4 vidljivo je veća. Povećana fotokatalitička aktivnost vjerojatno je posljedica veće specifične površine ili smanjenja energije zabranjene zone ovog uzorka.

6. ZAKLJUČAK

Pripravljeni su uzorci kodopiranog perovskita sol-gel metodom. Rendgenskom difrakcijom je utvrđeno da uzorak DPO termički obrađen pri temperaturama nižim od 400°C sadržava kristalni nitrat. Za uzorak DP4 XRD analiza nije pokazala prisutnost nitrata. FTIR spektri istog uzorka pokazuju vrpce karakteristične za nitrate koji su u ovom uzorku u amorfnom obliku.

Kombinacijom DTA/TGA analize, rendgenska difrakcije i FTIR spektroskopije utvrđeno je da termičkom obradom uzoraka prvo dolazi do izlaska preostalog otapala i vode iz uzoraka. Pri povišenim temperaturama dolazi do raspada kelata i gorenja produkata raspada te na kraju između 450°C i 610°C dolazi do raspada nitrata i nastanka perovskita.

U uzorcima termički obrađenim na 500 °C tijekom 2 h perovskit je glavna kristalna faza. U svim uzorcima prisutan je $Ca_2Ti_2O_6$, dok su u uzorcima s manjim udjelom dopanta prisutni i anatas i vapno.

SEM mikrografije pokazale su da se veličina čestica smanjuje porastom udjela dopanada. Za uzorak DPO dominantna je veličina čestica mnogo je veća od 1μm dok je za uzorak DP4 ona manja od 1 μm.

EDS spektri potvrdili su prisutnost Ca, Ti i O. Zbog male količine nije bilo moguće potvrditi prisutnost dopanada u uzorcima.

Fotokatalitička aktivnost ne-dopiranog uzorka i uzorka s maksimalnom koncentracijom dopanada procijenjena je mjerenjem degradacije MB pod UV zračenjem. Reakcijske konstante za degradaciju MB bez fotokatalizatora i s fotokatalizatorom DPO gotovo su identične. Reakcijska konstanta uz fotokatalizator DP4 vidljivo je veća. Povećana fotokatalitička aktivnost može se pripisati većoj specifičnoj površini ili smanjenoj energiji zabranjene zone.

7. LITERATURA

[1] Johnsson, M., Lemmens, P. (2005). Crystallography and chemistry of perovskites. arXiv preprint cond-mat/0506606.
[2] Van den Bossche, M., Oxygen vacancy ordering in iron-doped calcium titanate, Faculty of Science and Technology Inorganic Materials Science Enschede, 2005.
[3] Kay, H. F., Bailey, P. C. (1957). Structure and properties of CaTiO3. Acta Crystallographica, 10(3), 219-226.
[4] URL:
https://chemicalstructure.files.wordpress.com/2015/08/perovskite-e1441049512405.pngA (21.12.2017)
[5] Zhang, G., Liu, G., Wang, L., Irvine, J. T. (2016). Inorganic perovskite photocatalysts for solar energy utilization. Chemical Society Reviews, 45(21), 5951-5984.
[6] Halavanja, A. Analiza piezoelektričnih pretvornika velikih energija emitiranog impulsa. Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2010.
[7] URL: https://www.irb.hr/Istrazivanja/Zavodi/Zavod-za-fiziku-materijala/Laboratorij-materijala-za-konverziju-energije-i-senzore/Projekti/Perovskiti-za-fotonaponsku-primjenu
[8] http://abulafia.mt.ic.ac.uk/publications/theses/levy/Chapter3.pdf (21.12.2017)

[9] Jones, A. P., Wall, F., Williams, C. T. (1995). Rare earth minerals: chemistry, origin and ore deposits (Vol. 7). Springer Science & Business Media.

[10] Kanhere, P., Chen, Z. (2014). A review on visible light active perovskite-based photocatalysts. Molecules, 19(12), 19995-20022.

[11]URL:

http://shodhganga.inflibnet.ac.in/bitstream/10603/153689/9/09_chapter2.pdf (21.12.2017)

[12] Chakhmouradian, A. R., Woodward, P. M. (2014). Celebrating 175 years of perovskite research: a tribute to Roger H. Mitchell.

[13] Bijelić, J. Modificirana vodena sol-gel metoda za sintezu složenih metalnih oksida na bazi volframa, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, 2017.

[14] Bhalla, A. S., Guo, R., Roy, R. (2000). The perovskite structure–a review of its role in ceramic science and technology. Material Research Innovations, 4(1), 3-26.

[15] URL: ftp://prelog.chem.pmf.hr/pub/kaitner/Metali%20i%20ligantna%20reaktivnost/A1_Dodatak.pdf (30.12.2017)

[16] Lufaso, M. W., Woodward, P. M. (2004). Jahn–Teller distortions, cation ordering and octahedral tilting in perovskites. Acta Crystallographica Section B: Structural Science, 60(1), 10-20.

[17] URL:

https://www.intechopen.com/books/perovskite-materials-synthesis-characterisation-properties-and-applications/metal-insulator-transitions-and-non-fermi-liquid-behaviors-in-5d-perovskite-iridates (5.4.2018)

[18] URL: https://www.chem.uci.edu/~lawm/11-30.pdf (12.1.2018)

[19] URL. http://www.cpfs.mpg.de/2486283/Double-perovskites (1.5.2018)

[20] URL: https://www.gemselect.com/pyrope-garnet/pyrope-garnet-227409.php (12.1.2018)

[21]URL: http://www.minerals.net/gemstone/andradite_gemstone.aspx?img=/RoughImage/4/5/Andradite.aspx#photos (12.1.2018)

[22]URL: http://www.minerals.net/gemstone/grossular_gemstone.aspx?img=/RoughImage/5/15/Grossular.aspx (12.1.2018)

[23] Krause, A. (2014). Ultrathin CaTiO3 Capacitors: Physics and Application (Doctoral dissertation, Saechsische Landesbibliothek-Staats-und Universitaetsbibliothek Dresden).

[24] Zhang, H., Chen, G., He, X., Xu, J. (2012). Electronic structure and photocatalytic properties of Ag–La codoped CaTiO3. Journal of Alloys and Compounds, 516, 91-95.

[25] Erazo, F., Stashans, A. (2000). Quantum-chemical studies of Nb-doped CaTiO3. Philosophical Magazine B, 80(8), 1499-1506.

[26] Oliveira, L. H., De Moura, A. P., La Porta, F. A., Nogueira, I. C., Aguiar, E. C., Sequinel, T., Varela, J. A. (2016). Influence of Cu-doping on the structural and optical properties of CaTiO3 powders. Materials Research Bulletin, 81, 1-9.

[27]URL:

https://universoracionalista.org/cientistas-descobrem-mineral-que-pode-tornar-a-internet-mil-vezes-mais-rapida/

[28] Han, C., Liu, J., Yang, W., Wu, Q., Yang, H., Xue, X. (2017). Photocatalytic activity of $CaTiO_3$ synthesized by solid state, sol–gel and hydrothermal methods. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 81(3), 806-813.

[29] URL: https://tkojetko.irb.hr/documents/5319_111.pdf (15.1.2018)

[30] Jug, V. Transmitancija sol-gel TiO_2 filmova. Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2012.

[31] Levačić, L. Kvantitativna dubinska profilna analiza sol-gel TiO2-ZrO2 filmova na nehrđajućem čeliku. Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2014.

[32]

Macan, J. (2008). Sol-gel postupak za pripravu organsko-anorganskih hibridnih materijala. Kem. u Ind, 57, 355-361.

[33] URL:

http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392014000100032 (31.1.2018)

[34] URL:

https://www.petvolta.com/nepoznato-o-poznatom/sto-je-supravodljivost/ (15.2.2018)

[35] URL: http://theinventors.org/library/inventors/blsuperconductors.htm (15.2.2018)

[36] URL: http://www.bitlanders.com/blogs/superconductors/276182 (20.5.2018)

[37] Zoran Mandić, Vodljivi polimeri-sintetski materijali, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zavod za elektrokemiju. [Predavanje]

[38] Yang, Z., Zhang, W. H. (2014). Organolead halide perovskite: A rising player in high-efficiency solar cells. 催化学报, 35(7), 983-988.

[39] URL:

https://www.ossila.com/pages/perovskites-and-perovskite-solar-cells-an-introduction (5.3.2018)

[40] URL: https://www.ossila.com/pages/solar-cells-theory (5.3.2018)

[41] Gheno, A., Vedraine, S., Ratier, B., Bouclé, J. (2016). Π-conjugated materials as the hole-transporting layer in perovskite solar cells. Metals, 6(1), 21.

[42] Tašić, A. Fotokatalitička razgradnja azo-bojila uz poli (3, 4-etilendioksitiofen)/ZnO nanokompozitni fotokatalizator. Sveučilište u Zagrebu. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije., 2016.

[43] Novaković, K. Ocjena efikasnosti fotokatalitičke razgradnje bojila PANI/TiO2 nanokompozitom. Sveučilište u Zagrebu. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije., 2016.

[44] Colmenares, J. C., Luque, R. (2014). Heterogeneous photocatalytic nanomaterials: prospects and challenges in selective transformations of biomass-derived compounds. Chemical Society Reviews, 43(3), 765-778.

[45] Kojić-Prodić, B., Molčanov, K. (2013). Stogodišnjica rendgenske kristalografije. Kemija u industriji: Časopis kemičara i kemijskih inženjera Hrvatske, 62(7-8), 247-260.

[46] URL: http://www.veqter.co.uk/residual-stress-measurement/x-ray-diffraction

[47] Rowland, R. A. (1955). Differential thermal analysis of clays and carbonates. Bulletin, 169, 151.

[48] URL:

https://www.linseis.com/en/our-products/simultaneous-thermogravimetry (26.1.2018)

[49] Paić, A. "Određivanje toplinskih karakteristika mješavina poli (3-hidroksibutirat)/poli (etilen-oksid)." Sveučilište u Zagrebu. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije., 2010.

[50] Perešin, A. Identifikacija polimernih ambalažnih materijala FTIR spektroskopijom. Sveučilište u Zagrebu. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije., 2015.

[51] Levačić, L. Kvantitativna dubinska profilna analiza sol-gel TiO_2-ZrO_2 filmova na nehrđajućem čeliku. Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje., 2014

[52] Bunjevac, J. Dizajn, priprava i testiranje superkondenzatora na bazi ugljika. Sveučilište u Zagrebu. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije., 2016.

[53] Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., Kujundžić, N., Živčić-Alegretti, V., & Živković, A. (1999). Osnove analitičke kemije. Školska knjiga.

[55] URL: http://docplayer.gr/54931049-Teorija-kristalnog-polja-teorija-ligandnog-polja-ili-eletronska-struktura-koordinacionih-jedinjenja.html

[56] Stjepanović, J. Istraživanje uvjeta kemijske sinteze elektrovodljivog polimera polipirola. Sveučilište u Zagrebu. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije., doktorska disertacija, 2016.

[57] Kurajica, S., Minga, I., Mandić, V., Matijašić, G. (2016). Nanocrystalline anatase derived from modified alkoxide mesostructured gel. Journal of thermal analysis and calorimetry, 124(2), 645-655.

[58] Kurajica, S., Mandić, V., Šipušić, J. (2011). Thermal evolution of calcium aluminate gel. Journal of ceramic science and technology, 2(1), 15-22.

[59] Wang, Y., Niu, C. G., Wang, L., Wang, Y., Zhang, X. G., Zeng, G. M. (2016). Synthesis of fern-like Ag/AgCl/CaTiO 3 plasmonic photocatalysts and their enhanced visible-light photocatalytic properties. RSC Advances, 6(53), 47873-47882.

[60] Yang, H. K., Chung, J. W., Moon, B. K., Choi, B. C., Jeong, J. H., Kim, J. H., Kim, K. H. (2011). Enhanced luminescence properties of Li-doped CaTiO3: Pr3+ thin films grown by PLD under various lithium ion contents. Current Applied Physics, 11(3), S180-S183.

[61] Kurajica, S., Minga, I., Mandić, V., Matijašić, G. (2016). Nanocrystalline anatase derived from modified alkoxide mesostructured gel. Journal of thermal analysis and calorimetry, 124(2), 645-655.

8. ŽIVOTOPIS

[redacted] Pohađala sam Osnovnu školu Bogumila Tonija u Samoboru. Nakon osnovne škole upisala sam Opću gimnaziju Antuna Gustava Matoša u Samoboru. Daljnje obrazovanje sam nastavila na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije. Stručnu praksu sam odradila 2015.g. u Plivi d.o.o uz mentora Denisa Bešića. Završni rad izradila sam na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije na Zavodu za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale uz mentora prof. dr. sc. Stanislava Kurajicu na temu Određivanje energije zabranjene zone Taucovom metodom.