

Koprecipitacijska sinteza $\text{La}_{1-x}\text{SrxMnO}_3$ ($x = 0 - 0,5$)

Rebernjak, Domagoj

Master's thesis / Diplomski rad

2021

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:274577>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-06-28**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Domagoj Rebernjak

Koprecipitacijska sinteza $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0 - 0,5$)

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Jelena Macan

Članovi povjerenstva:

Prof. dr. sc. Jelena Macan

Prof. dr. sc. Juraj Šipušić

Dr. sc. Antonia Ressler

Zagreb, rujan 2021.

Zahvale

Zahvaljujem se prof. dr. sc. Jeleni Macan na mentorstvu i pokazanoj dobroj volji u izradi ovog rada, također zahvaljujem se i asistentici Andreji Žužić na pomoći u laboratoriju i entuzijazmu koji je pokazala u izradi ovog diplomskog rada.

Zahvaljujem se svojim roditeljima Draganu i Jadranki čija je pomoć i povjerenje doprinijelo završetku ovoga studija te sestri Rujani čiji su mi akademski uspjesi uvijek bili zvijezda vodilja. Isto tako zahvalio bih široj obitelji, stricu Marjanu, tetku i teti Bojanu i Neviji te dvjema sestričnima Tihani i Lei čije je doslovno navijanje bilo moralna podrška završetku ovog studija.

Također zahvaljujem svojim fakultetskim kolegama Niki Ilić, Matiji Stojanoviću i Ivni Vukić bez čijih bi konstantnih zadirkivanja završetak ovog studija bio nemoguć.

Na kraju bilo bi potrebno zahvaliti i svim znanstvenicima čija su istraživanja omogućila i bez čijeg požrtvovnog rada nikada ne bi niti bilo ovog rada.

Ovaj je rad sufinancirala Hrvatska zaklada za znanost projektom IP-2018-01-5246 Nanokompoziti s perovskitima za fotovoltaike, fotokatalizu i senzoriku.

SAŽETAK

Koprecipitacijska sinteza $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0 - 0,5$)

Cilj ovog rada bio je pripremiti stroncijem dopirane lantanove manganite (LSMO) s različitim udjelima stroncija ($x = 0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,5$) postupkom koprecipitacije. Nastanak manganitnih faza ispitan je tehnikom rendgenske difrakcije (XRD) i infracrvenom spektroskopijom s Fourierovim transformacijama (FTIR). Nadalje, ispitana je primjena pripremljenih LSMO uzoraka kao fotokatalizatora u reakciji obezbojenja otopine metil oranža. Tijekom ispitivanja utvrđeno je da se obezbojenje uspješno odvija i u mraku te da je dominantni mehanizam obezbojenja zapravo adsorpcija. Učinkovitost adsorpcije metil oranža na pripremljenim LSMO uzorcima raste s porastom udjela Sr.

Ključne riječi: adsorpcija, fotokataliza, koprecipitacija, stroncijem dopirani lantanovi manganiti (LSMO)

ABSTRACT

Coprecipitation synthesis of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0 - 0,5$)

The aim of this study was to prepare strontium doped lanthanum manganites (LSMO) with different Sr amounts ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5$) using the coprecipitation synthesis method. The manganite phases formation was investigated by the X-ray diffraction analysis (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Furthermore, the application of prepared LSMO samples as photocatalysts on the decoloration of methyl orange solution was investigated. During the experiment, it was established that decoloration has successfully occurred in the dark and that the adsorption is the dominant decoloration mechanism. The efficiency of methyl orange adsorption on LSMO samples increased with the increasing Sr content.

Keywords: adsorption, coprecipitation, photocatalysis, strontium doped lanthanum manganites (LSMO)

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Perovskitna struktura	2
2.2. Metode sinteze perovskita	3
2.3. Fotokatalitička i adsorpcijska svojstva perovskita	4
3. EKSPERIMENTALNI DIO	7
3.1. KORIŠTENE KEMIKALIJE	8
3.2. SINTEZA I ANALIZA PRAŠAKA	8
3.3. ISPITIVANJE FOTOKATALIZE	11
4. REZULTATI I RASPRAVA	14
4.1. XRD ANALIZA	14
4.2. FTIR.....	17
4.3. SEM ANALIZA	19
4.4. REZULTATI ISPITIVANJA OBEZBOJENJA METIL ORANŽA (ADSORPCIJA) 22	
5. ZAKLJUČAK	23
6. LITERATURA	24
PRILOG	26
ŽIVOTOPIS	28

1. UVOD

Jedan od najvećih problema 21. stoljeća je zagađenje cjelokupne Zemljine biosfere. Kako bi se taj proces zaustavio ili barem usporio, javlja se potreba za razvijanjem obnovljivih i efikasnijih oblika proizvodnje energije. Jedna od tehnologija koje ispunjavaju oba zahtjeva su gorivne ćelije čijem se razvoju pridaje sve više pozornosti. Gorivne ćelije su uređaji koji proizvode električnu energiju elektrokemijskim kombiniranjem goriva i oksidansa. Osnovna konstrukcija uređaja sastoji se od dvije elektrode odvojene elektrolitom pri čemu se gorivo (najčešće vodik) dostavlja na anodu, a oksidans (npr. kisik) na katodu. Postoji više razloga zbog kojih su keramičke gorivne ćelije isplativije od drugih oblika ćelija: korištenje jeftinijih materijala u proizvodnji, izbjegavanje pojave korozije, izostanak kapljevite komponente, jednostavnija izrada te rad na višoj temperaturi [1].

Perovskitni oksidi su grupa anorganskih spojeva opće formule ABO_3 , najčešće kubične strukture. Naziv su dobili po mineralu kalcijevom titanatu ($CaTiO_3$) otkrivenom 1839. koji je u čast ruskom mineralogu Levu Perovskom nazvan perovskitom. U međuvremenu je otkriven još niz spojeva iste strukture. Istraživanja kristalografske strukture pokazala su da je u formuli ABO_3 ion B tranzicijski metal malenog ionskog radijusa, ion A alkalijski metal ili lantanoid većeg radijusa od iona B te O kisik. U kubičnoj strukturi ion B zauzima središte kocke, A ioni nalaze se na vrhovima, a kisik zauzima sredine ploha. Iskrivljenje kristalne rešetke dovodi do prijelaza u ortorompsku, romboedarsku, heksagonalnu i tetragonsku strukturu koje pokazuju različita fizička i kemijska svojstva [2].

Perovskitni oksidi tema su brojnih znanstvenih istraživanja tijekom zadnjeg desetljeća te su se pokazali kao potencijalni kandidati za izradu katodnih materijala za gorivne ćelije. Međutim, zbog svojih električnih, magnetskih i katalitičkih svojstava perovskiti su također pronašli namjenu u katalizi te senzoricima. Najviše istraživani perovskitni oksidi su stroncijem dopirani lantanovi manganiti (LSMO) zbog svojih električnih i magnetskih svojstava koja omogućuju njihovu primjenu u gorivnim ćelijama s čvrstim oksidom kao elektrolitom (*engl.* solid oxide fuel cell, SOFC), magnetskim hladnjacima te u katalizi. Iz navedenih razloga, tema ovog rada su LSMO s udjelom dopiranja 0 – 0,5 pripremljeni postupkom koprecipitacije [3].

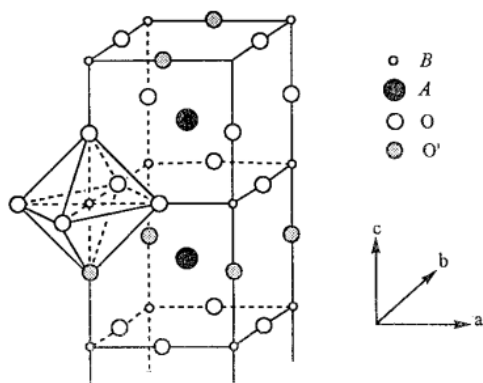
2. TEORIJSKI DIO

2.1. PEROVSKITNA STRUKTURA

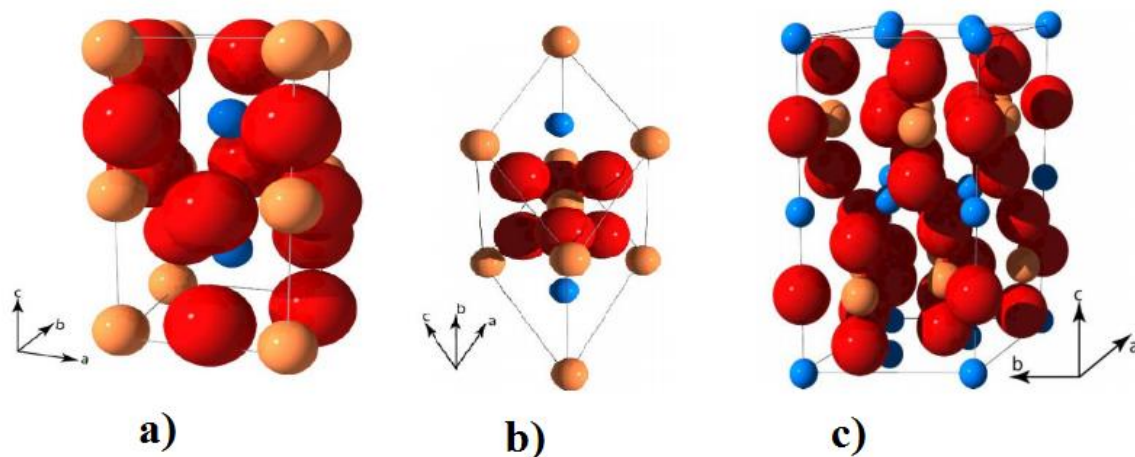
Kao što je već rečeno perovskiti su grupa spojeva opće formule ABX_3 u kojoj je A ion iz skupine alkalijskih ili zemnoalkalijskih metala, lantanida i aktinida ili jedan od većih iona kao što su Pb^{3+} ili Bi^{3+} koji zauzimaju dodekaedarska mjesta u strukturi. B ioni su najčešće iz skupine prijelaznih metala koji zauzimaju oktaedarske pozicije te su koordinirani anionima kisika (O) ili halogena (X). Idealna perovskitna struktura je kubična, no zbog razlike u ionskim radijusima često dolazi do distorzije kristalne rešetke što se opisuje faktorom tolerancije (t) kako je opisano sljedećom jednačbom:

$$t = \frac{(R_A - R_O)}{\sqrt{(R_B - R_O)}} \quad (1)$$

u kojoj su R ionski radijusi kationa (A, B) i aniona (O). Ova jednačba objašnjava da će do nastanka perovskitne strukture doći će ukoliko je vrijednost faktora tolerancije između 0,8 i 1,1. Za $t = 1$, struktura će biti idealna, odnosno kubična (slika 1.), dok će za manje vrijednosti od 1 doći do ortorompske distorzije (slika 2.(a)). Ako su pak vrijednosti t veće od 1, distorzija će biti romboedarska (slika 2.(b)) ili heksagonska (slika 2.(c)) karakteristična za LSMO.



Slika 1. Prikaz idealne kubične strukture perovskita [4]



Slika 2. Prikaz a) ortorompske, b) romboeoadarske i c) heksagonske strukture perovskita, kisik je označen crveno, B narančasto, A plavo [2]

Osim ionskih radijusa, drugi bitan zahtjev koji mora biti zadovoljen da bi došlo do nastanka perovskitne strukture je elektroneutralnost. To bi značilo da zbroj naboja kationa A i B mora biti jednak naboju aniona. Ovaj zahtjev dopušta nestehiometrijski omjer kationa, a u rjeđim slučajevima aniona. Potrebno je spomenuti da je $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ jedan od malobrojnih perovskita koji može posjedovati bilo deficit bilo suficit kisikovih aniona[4].

Perovskiti su iznimno zanimljiva skupina materijala zbog nekoliko razloga. Kao prvo, oko 90 % svih metalnih elemenata koji se pojavljuju u prirodi je stabilno u perovskitnoj strukturi, a kao drugo moguće je sintetizirati veliki broj supstituiranih perovskita zamjenom kationa A i B. To su temelji velikog raspona fizikalnih i kemijskih svojstava koje različiti perovskiti posjeduju [4].

2.2. METODE SINTEZE PEROVSKITA

Velik broj istraživanja fokusiran je na unaprijeđenje metoda sinteze perovskita kako bi se postigla veća površina praškastih uzoraka i smanjila veličina kristalita. Metode pripreme perovskita dijele se na postupke iz otopine te na postupke reakcijom u čvrstom stanju. Kod postupaka iz otopine, najčešće korištene metode pripreme perovskitnih materijala su sol-gel sinteza, termalna dekompozicija, sinteza izgaranjem ili hidrotermalna metoda, dok je metoda koprecipitacije slabo istražena. Većina ovih metoda imaju nekoliko nedostataka u odnosu na sintezu koprecipitacijom; npr. veliki utrošak energije, dugotrajnost procesa, malo iskorištenje i nemogućnost primjene za potrebe industrijske proizvodnje. Kod postupaka sinteze reakcijom u čvrstom stanju razlikuju se metoda ručne homogenizacije te mljevenje u planetarnom mlinu.

Ove metode se ne koriste često za pripremu perovskita jer prilikom sinteze dolazi do stvaranja različitih faza zbog nepotpunih reakcija. Osim toga, konačni produkt je vrlo često onečišćen zaostalim reaktantima, nehomogen i pokazuje nezadovoljavajuća fizikalna svojstva [5].

Glavna prednost korištenja postupaka sinteze iz otopine je postizanje homogenosti reakcijske smjese zbog čega prekursori reagiraju na molekulskoj ili atomskoj razini što za posljedicu ima blaže uvjete prerade u konačni produkt [5]. U ovom je radu istražena metoda koprecipitacije koja se temelji na otapanju prekursora u pogodnom otapalu te na dodavanju tako pripremljene otopine u otopinu precipitacijskog sredstva (najčešće na bazi karbonata) kako bi došlo do stvaranja homogene, jednofazne krutine. Iako je koprecipitacijska metoda sinteze jednostavna za izvedbu, njen uspjeh kao i veličina, morfologija i sastav dobivenih kristalita ovise o velikom broju parametara. Neki od važnih parametara koje je potrebno kontrolirati su temperatura i pH vrijednost reakcijske smjese, koncentracija reaktanata i otopine precipitacijskog sredstva, brzina dokapavanja otopine reaktanata te brzina miješanja reakcijske smjese.

Mehanizam koprecipitacije temelji se na istovremenom taloženju inače topljive tvari uz makro komponentu iz iste otopine u obliku miješanih kristala, adsorpcijom, okluzijom, mehaničkim zarobljavanjem ili njihovom kombinacijom. Okluzija predstavlja umetanje kationa drugog metala u kristalnu rešetku umjesto metala koji taloži, inkluzija je fizičko umetanje kationa drugog metala u rešetku što dovodi do geometrijskih defekata u kristalnoj rešetki, a adsorpcija je fizikalno vezanje kationa na površinu kristalita. Mehaničko zarobljavanje je rast jedne vrste kristala oko druge [6]. Kod pripreme složenih produkata, kao što je LSMO, potrebno je osigurati istovremenu i potpunu koprecipitaciju svih polaznih kationa iz otopine pažljivim reguliranjem uvjeta.

2.3. FOTOKATALITIČKA I ADSORPCIJSKA SVOJSTVA PEROVSKITA

U uvodnom dijelu rada rečeno je kako su perovskiti tema brojnih znanstvenih istraživanja zbog, između ostalog, obećavajućih katalitičkih i fotokatalitičkih svojstava. Fotokataliza i fotovoltaići su najvažnije tehnologije za iskorištavanje solarne energije. Fotokataliza, tj. ubrzavanje fotokemijske reakcije u prisutnosti katalizatora, pruža mogućnost pročišćavanja otpadnih voda i plinova djelovanjem sunčeve svjetlosti, uz minimalne utroške energije. Upotrebom tradicionalnih metoda pročišćavanja npr. adsorpcijom dolazi do prelaska

zagađivala u drugu fazu, što znači da je potrebno primjeniti dodatne korake kako bi se zagađenje potpuno uklonilo.

Proces fotokatalize upotrebom perovskitnih materijala odvija se apsorpcijom ultraljubičastog zračenja pri čemu dolazi do stvaranja para elektron – šupljina. Sam mehanizam je prilično jednostavan; izlaganjem površine fotokatalizatora zračenju dovoljne energije dolazi do formiranja pozitivno nabijene šupljine u valentnoj i negativno nabijenog elektrona u vodljivoj vrpci. Reakcija fotokatalize odvija se kada dolazi do reakcije između aktiviranog elektrona i oksidansa kako bi došlo do reduciranog oblika produkta, te reakcije pozitivno nabijene šupljine i reducensa. Kako bi reakcija fotokatalize bila uspješna potrebno je spriječiti rekombinaciju šupljine i elektrona. To se postiže dodavanjem sredstva za uklanjanje elektrona. U slučaju fotokatalize organskih zagađivala, sredstvo za uklanjanje elektrona je hidroksilni radikal koji nastaje oksidacijom adsorbirane vode. Prisutnost kisika u sustavu sprječava rekombinaciju šupljine i elektrona te omogućuje nastanak superoksidnog radikala ($O_2^{\cdot-}$). Ovaj radikal se može dalje protonirati kako bi nastao peroksidni radikal. Kako bi se poboljšala sposobnost fotokatalize veliki dio istraživanja posvećen je daljnjem smanjenju rekombinacije elektrona i šupljina te smanjenju zabranjene zone. To se postiže bilo promjenom kristalne strukture koja ima utjecaj i na promjenu energije valentne ili vodljive vrpce i na smanjenje rekombinacije nositelja naboja, promjenom veličine kristalita ili dopiranjem elementima koji imaju utjecaj na jedno ili oba svojstva. U slučaju perovskita fotokataliza je olakšana smještajem BO_3 skupina na kutovima rešetke koji dopuštaju lakši prijelaz kisikovih atoma i elektrona, te smanjenom razlikom energije između valentne i vodljive vrpce [7].

Drugi katalitički proces koji se odvija u prisutnosti perovskitnih materijala je adsorpcija. Iako je do sada nedovoljno proučena sposobnost perovskita za katalizu adsorpcijom, generalno se smatra da dolazi do adsorpcije na površini katalizatora. Reakcijom kisika s površinom oksida nastaje ozon koji raspadom stvara slobodne radikale, što u konačnici dovodi do lančane reakcije kojom nastaju hidroskidni radikali na površini katalizatora i u tekućoj fazi. U provedenim istraživanjima lantanov manganit se pokazao kao iznimno uspješan katalizator raspada organskih boja [8]. Također je dokazano da vakancije (šupljine) kisika i svojstva B kationa igraju ključnu ulogu u katalitičkim svojstvima perovskita.

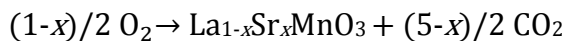
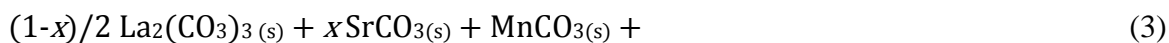
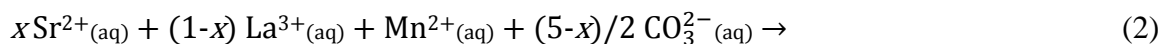
Vrlo veliki utjecaj na sam proces adsorpcije ima pH otopine u kojoj se adsorpcija odvija. Kao što je pokazano, glavne jedinice zaslužne za degradaciju organskih zagađivala su hidroksilni

radikali. Poznato je da se u vodovodnoj i otpadnoj vodi nalaze karbonati i bikarbonati koji reagiraju s OH radikalima, što vodi smanjenju katalitičke sposobnosti. Kako se veća količina bikarbonata nalazi u lužnatom mediju, očito je da će adsorpciji pogodovati što niža pH vrijednost. Važan utjecaj na adsorpcijska svojstva perovskitnih materijala imaju površinska svojstva, tj. kako pH vrijednost sredine utječe na naboj površine katalizatora, raspad ozona i ionski oblik organskih zagađivala. U određenim katalitičkim sustavima baziranim na LaMnO_3 katalitička aktivnost bila je jača u kiselijim sredinama, dok je potpuno onemogućena pri visokim vrijednostima pH. Pokazano je da pH vrijednost medija utječe na naboj površine katalizatora: u kiseloj sredini površina perovskita baziranih na lantanovu manganitu protonira se, oko $\text{pH} = 9$ površina je neutralna, a iznad $\text{pH} = 11$ površina postaje deprotonirana. Protonirana i neutralna površina pokazuju bolju katalitičku aktivnost za razliku od deprotonirane koja je pokazala slabu ili nepostojeću katalitičku aktivnost. To se može objasniti kao posljedica interakcije ozona s površinom katalizatora. Naime, protonirana površina sa skupinama OH^{2+} i neutralna s kisikovim atomima pokazuju nukleofilne interakcije dok negativno nabijene deprotonirane površine nastale u lužnatom mediju ne posjeduju vodikov atom koji bi stupio u interakciju s ozonom. Također, protonirane površine mogu ubrzati adsorpciju organskog zagađivala zbog elektrostatskih interakcija između katalizatora i organskih kiselina, dok deprotonirane površine pokazuju puno slabija privlačenja [9].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Prednosti metode koprecipitacije u odnosu na ostale postupke sinteze iz otopine očituju se u primarno boljoj homogenosti reakcijske smjese te u potencijalno manjoj veličini čestica krajnjeg produkta. Budući da je sinteza LSMO limunskim postupkom uspješno provedena u radu M. Ivezić[10], dok je koprecipitacijskom sintezom dobiven nezadovoljavajući rezultat ovaj rad bavi se optimiranjem upravo tog postupka sinteze. U svrhu ovog istraživanja, provedena je sinteza $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ u omjerima $x = 0, 0,1, 0,2, 0,3$ i $0,5$ metodom koprecipitacije prema postupku Marinšeka i sur [11].

Reakcija koprecipitacije prikazana je jednadžbama (2) i (3):



3.1. KORIŠTENE KEMIKALIJE

U tablici 1. nalazi se popis korištenih kemikalija

Tablica 1. Popis korištenih kemikalija

KEMIKALIJA	$M / \text{g mol}^{-1}$	$w / \%$	PROIZVOĐAČ
La_2O_3	325,81	99	Sigma-Aldrich
SrCO_3	147,63	99,5	Alfa aesar
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	251,01	97,5	Fischer scientific
NH_4HCO_3	79,06	99-101	Honeywell
HNO_3	63,01	65	Riedel-de Haën
NH_3	17,03	28	VWR Chemicals
Metil oranž	327,35	p.a.	Reanal Budapest

Kao izvor karbonatnih aniona korišten je amonijev hidrogen karbonat (NH_4HCO_3), dok su kao izvori metalnih iona korišteni lantanov oksid (La_2O_3), stroncijev karbonat (SrCO_3) i manganov nitrat tetrahidrat ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Primjena pripremljenih LSMO uzoraka za uklanjanje obojenog onečišćivala iz otopine ispitana je na primjeru obezbojenja otopine metil oranža.

3.2. SINTEZA I ANALIZA PRAŠAKA

Postupak sinteze proveden je otapanjem teoretski izračunatih masa (Tablica 2.) reaktanata (izvora metalnih iona) u stehiometrijskim količinama otapala. La_2O_3 je otopljen u koncentriranoj HNO_3 , a SrCO_3 i $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ u 0,5 M HNO_3 . Otopine su pomiješane te su dokapavane u otopinu 10 %-tnog NH_4HCO_3 zagrijanog na temperaturu od 65 °C. pH

vrijednost reakcijske smjese održavana je na 8 pomoću otopine amonijaka uz konstantno miješanje.

Tablica 2. Odvage masa prekursora i volumeni korištenih otapala

UZORAK	DL_Sr0	DL_Sr1	DL_Sr2	DL_Sr3	DL_Sr5
x	0	0,1	0,2	0,3	0,5
$m(\text{SrCO}_3) / \text{g}$	0	0,074	0,1484	0,2232	0,3715
$m(\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) / \text{g}$	1,2877	1,2873	1,2877	1,2878	1,2870
$m(\text{La}_2\text{O}_3) / \text{g}$	0,8150	0,7355	0,6526	0,5709	0,4120
$V(\text{HNO}_3)_{\text{La, konc}} / \text{ml}$	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
$V(0,5 \text{ M HNO}_3) / \text{ml}$	30	35	40	40	40
$V(10 \% \text{ NH}_4\text{HCO}_3) / \text{ml}$	25	25	25	25	25

Nakon provedene koprecipitacije, uzorci su filtrirani kroz filter papir te ostavljeni da se suše na zraku tijekom 24 h. Dobiveni suhi prah je zatim usitnjen u ahatnom tarioniku s tučkom te je žaren na 1200 °C u trajanju od 2 h.

U tablici 3. nalaze se mase dobivenih produkata i iskorištenja sinteze uzoraka

Tablica 3. Mase dobivenih produkata i iskorištenja

UZORAK	DL_Sr0	DL_Sr1	DL_Sr2	DL_Sr3	DL_Sr5
x	0	0,1	0,2	0,3	0,5
$m_{\text{(sirovi prah)}} / \text{g}$	2,1291	1,9018	1,8756	1,8137	1,2430
$m_{\text{(žareni prah)}} / \text{g}$	0,4694	0,6105	0,4197	0,5255	0,3587
$\eta / \%$	91,21	76,38	84,98	74,78	82,40

Pripremljeni uzorci su nakon sušenja i žarenja analizirani:

1. Infracrvenom spektroskopijom s Fourierovim transformacijama (FTIR) na infracrvenom spektrofotometru s Fourierovom transformacijom signala Bruker Vertex 70 s MIR-ATR detektorom. Raspon snimanja bio je od 4000 do 400 cm^{-1} uz spektralnu rezoluciju od 4 cm^{-1} .
2. Rendgenskom difrakcijskom analizom (XRD) na difraktometru Shimadzu XRD 6000 s Cu katodom rendgenskog zračenja valne duljine $\lambda(\text{K}\alpha) = 1,54 \text{ \AA}$ uz akceleracijski napon od 30 kV. Difraktogrami su snimljeni u rasponu od 10 do 70° 2 θ s korakom od 0,02° i vremenom zadržavanja od 4,5 s.
3. Morfologija žarenih uzoraka ispitana je skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM) na mikroskopu Tescan Vega 3 Easyprobe pri naponu od 10 kV.
4. Fotokatalitička aktivnost pripremljenih uzoraka ispitivana je na spektrofotometru LLG unispec 2 prema protokolu opisanom u poglavlju 3.3.

3.3. ISPITIVANJE FOTOKATALIZE

Otopina metil oranža (MO) pripravljena je otapanjem 20 mg MO u 1 L destilirane vode. Nakon toga je u pet zasebnih čašica otpipetirano po 20 mL pripravljene otopine MO koja je zatim zakiseljena (pH = 3,00-3,30) dodavanjem 0,5 M HNO₃. U svaku od čašica dodana je odvaga od 10 mg pojedinog uzorka (DL_Sr0, DL_Sr1, DL_Sr2, DL_Sr3 i DL_Sr5) te su čestice praškastih uzoraka održavane suspendiranim u otopini MO miješanjem na magnetskoj miješalici. Valna duljina mjerenja na spektrofotometru iznosila je 508 nm. Prvi korak nakon suspendiranja čestica uzoraka bilo je uspostavljanje ravnoteže tijekom 30 min u mraku nakon čega je uslijedilo praćenje reakcije korištenjem lampe koja simulira sunčevo zračenje. Budući da se tijekom istraživanja uspostavilo da veći dio boje otopine MO nestane već tijekom perioda stabilizacije u mraku, prvi rezultati ispitivanja fotokatalitičkih svojstava LSMO su odbačeni te je dalje ispitivana adsorpcija kao mehanizam uklanjanja obojenog onečišćenja. U tablici 4. nalaze se rezultati mjerenja. Vrijednosti obezbojenja metiloranža izračunate su pomoću jednadžbe (4), gdje je A_0 početna vrijednost adsorbancije, dok je A_t adsorbancija nakon određenog vremena.

$$d = \left(\frac{A_0 - A_t}{A_0} \right) * 100\% \quad (4)$$

Tablica 4. Mase uzoraka i mjerene pH vrijednosti

UZORAK	DL_Sr0	DL_Sr1	DL_Sr2	DL_Sr3	DL_Sr5
<i>m</i> / mg	10,0	10,0	10,0	10,4	10,0
pH	3,30	3,30	3,30	3,30	3,30

U tablici 5. prikazane su izmjerene vrijednosti apsorbancije na 508 nm u ovisnosti o vremenu.

Izračunate vrijednosti obezbojenja (%) dane su u tablici 6.

Tablica 5. Izmjerene vrijednosti apsorbancije uzoraka

<i>t</i> /min	A(DL_Sr0)	A(DL_Sr1)	A(DL_Sr2)	A(DL_Sr3)	A(DL_Sr5)
0	2,184	2,263	2,129	2,170	2,231
10	1,777	1,816	1,528	1,970	0,519
20	1,617	1,525	1,135	1,677	0,138
30	1,452	1,290	0,966	1,461	0,093
40	1,309	1,125	0,752	1,262	0,093
50	1,198	0,788	0,584	1,091	0,092
60	1,144	0,667	0,462	0,905	0,088
80	0,921	0,566	0,307	0,648	0,088
100	0,736	0,410	0,263	0,47	0,088
120	0,564	0,350	0,263	0,317	0,067
160	0,500	0,270	0,258	0,127	0,031
200	0,405	0,186	0,247	0,101	0,031

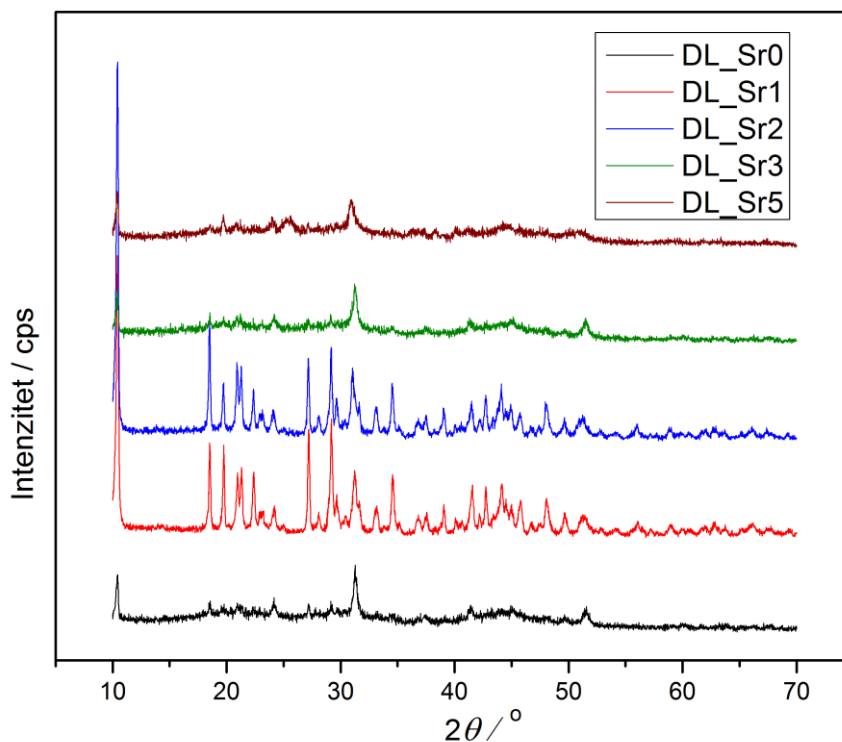
Tablica 6. Izračunate vrijednosti obezbojenja

t /min	d(DL_Sr0) / %	d(DL_Sr1) / %	d(DL_Sr2) / %	d(DL_Sr3) / %	d(DL_Sr5) / %
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10	18,64	19,75	28,23	9,22	76,74
20	25,96	32,61	46,69	22,72	93,81
30	33,52	43,00	54,63	32,67	95,83
40	40,06	50,29	64,68	41,84	95,83
50	45,15	65,18	72,57	49,72	95,88
60	47,62	70,53	78,30	58,29	96,06
80	57,83	74,99	85,58	70,14	96,06
100	66,30	81,88	87,65	78,34	96,06
120	74,18	84,53	87,65	85,39	97,00
160	77,11	88,07	87,88	94,15	98,61
200	81,46	91,78	88,40	95,35	98,61

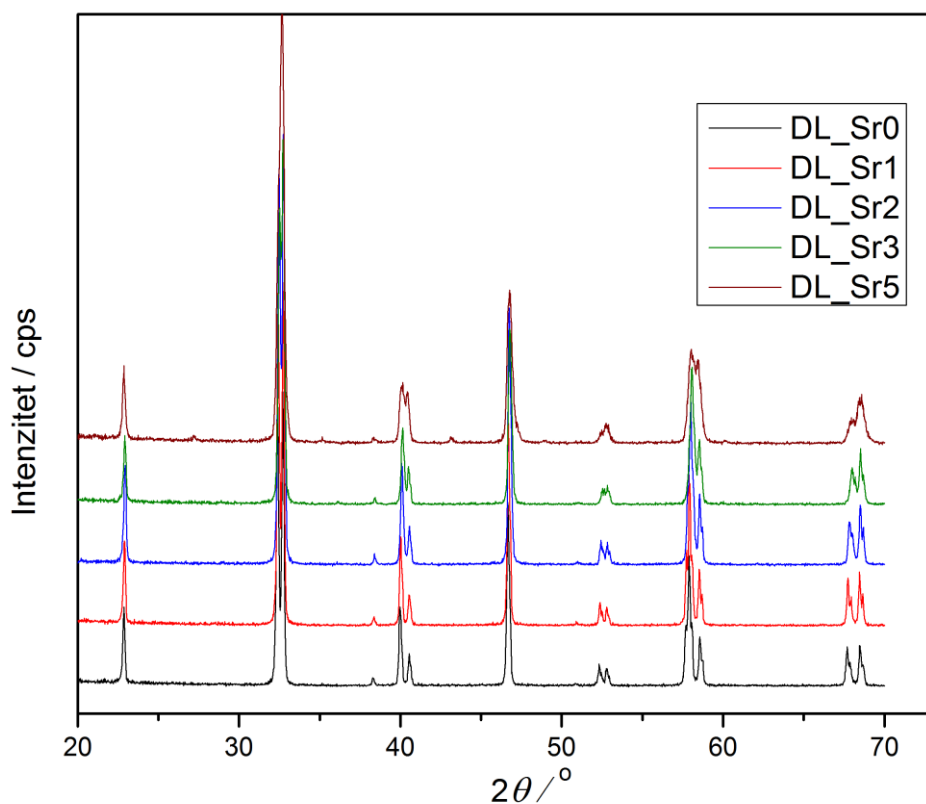
4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. XRD ANALIZA

Rendgenski difraktogrami uzoraka prije žarenja prikazani su na slici 3. Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da je kristalnost prekursora niska te da vidljivi maksimumi potječu od $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (ICDD 25-004) faze čija je XRD kartica korištena za identifikaciju prikazana na slici P1. u Prilogu. Prisutnost SrCO_3 i MnCO_3 nije vidljiva rendgenski, što se može objasniti malom kristalnosti tih faza, ili pak uklapanjem iona Sr^{2+} i Mn^{2+} u rešetku $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Da je koprecipitacija bila uspješna potvrdila je XRD analiza produkata nakon žarenja, čiji su difraktogrami prikazani na slici 4.



Slika 3. Rendgenski difraktogrami uzoraka prije žarenja



Slika 4. Rendgenski difraktogrami uzoraka nakon žarenja

Iz dobivenih rezultata zaključeno je da su nakon žarenja u svim pripremljenim uzorcima dobivene čiste manganitne faze. Za $x = 0$, nastala je faza $\text{La}_{0,96}\text{Mn}_{0,96}\text{O}_3$ (ICDD 01-086-1230), za $x = 0,1$ faza $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$ (ICDD 47-0444), za $x = 0,2$ faza $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ (ICDD 53-0058), za $x = 0,3$ faza $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ (ICDD 01-89-4466), a za $x = 0,5$ faza $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ (ICDD 01-089-0786). Identifikacija nastalih manganitnih faza provedena je usporedbom s XRD karticama čistih faza danih na slici P2. u Prilogu. Također je utvrđeno da se vrhovi maksimuma pomiču prema višim difrakcijskim kutevima s povećanjem udjela Sr, što se može pripisati zamjeni La^{3+} ionima onima Sr^{2+} što dovodi do promjene valencije kationa Mn^{3+} u Mn^{4+} i posljedično do smanjenja parametara jedinične ćelije.

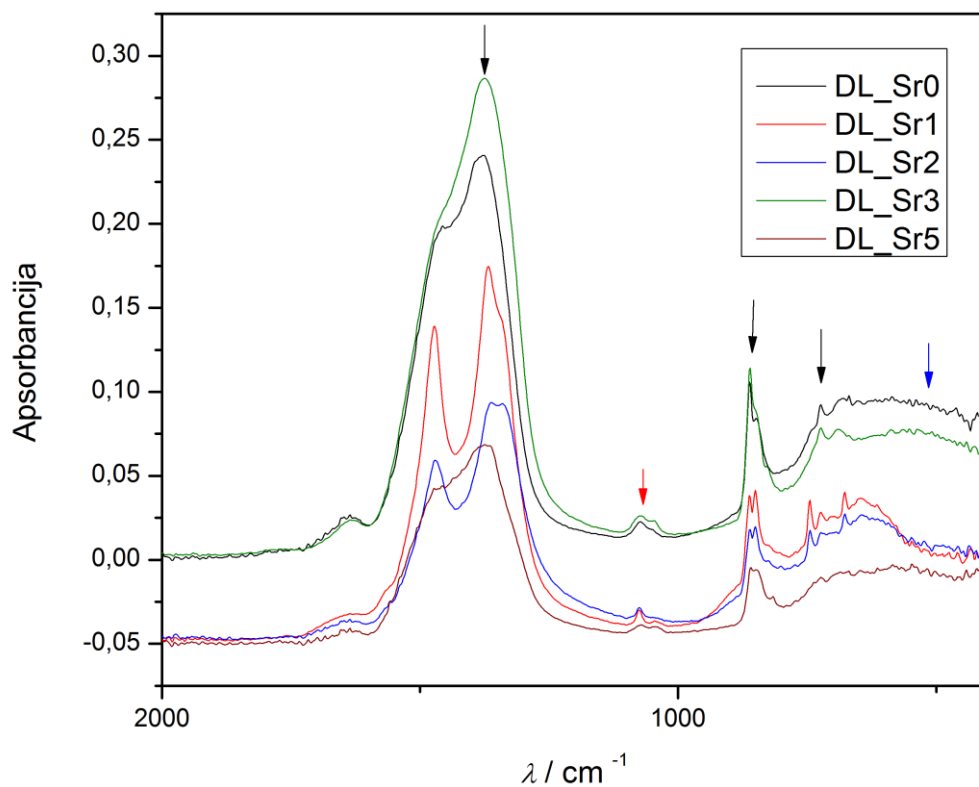
S obzirom na intenzitet signala iz difraktograma se također može vidjeti da povećanje udjela stroncija dovodi do smanjene kristalnosti uzoraka, tj. manje veličine kristalita. Veličina kristalita izračunata je Scherrerovom metodom iz signala s $2\theta \approx 46^\circ$. Rezultati su dani u

tablici 7. Smanjenje kristalnosti može se pripisati otežanoj kristalizaciji i potencijalnim defektima kristalne rešetke porastom udjela dopiranja. To je u suprotnosti s rezultatima drugih istraživanja gdje veličina kristalita raste s udjelom Sr [12], što može biti zbog različite tehnike pripreve LSMO.

Tablica 7. Veličina kristalita u uzorcima izračunata Scherrerovom metodom

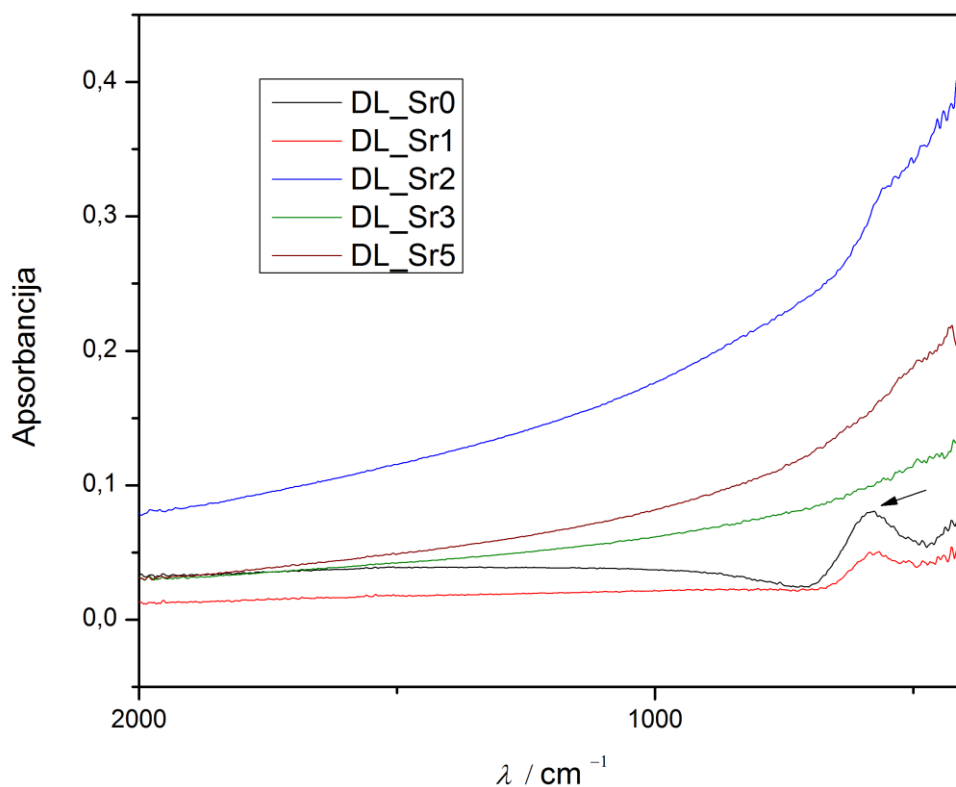
UZORAK	VELIČINA KRISTALITA / nm
DL_Sr0	74
DL_Sr1	61
DL_Sr2	57
DL_Sr3	43
DL_Sr5	27

4.2. FTIR



Slika 5. FTIR spektri sirovih uzoraka, crna strijelica - $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$, plava - Mn-O veza, crvena – zaostali nitrati

Na slici 5. prikazani su FTIR spektri pripremljenih uzoraka prije žarenja. Oni potvrđuju rezultate XRD analize kojom je pokazano da se prekursori sastoje od $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ što se vidi i po tri karakteristične vibracije karbonatne skupine prisutne na oko 1400 cm^{-1} , 910 cm^{-1} i 700 cm^{-1} . Vrpca na 1070 cm^{-1} potječe od zaostalih nitrata iz otopine metalnih iona. U svim uzorcima uočene su i vibracije u rasponu 600-400 cm^{-1} koje potječu od Mn-O veza i posljedica su oksidacije dijela Mn s kisikom iz zraka u postupku sinteze i sušenja uzoraka. FTIR spektri uzoraka nakon žarenja prikazani su na slici 6.

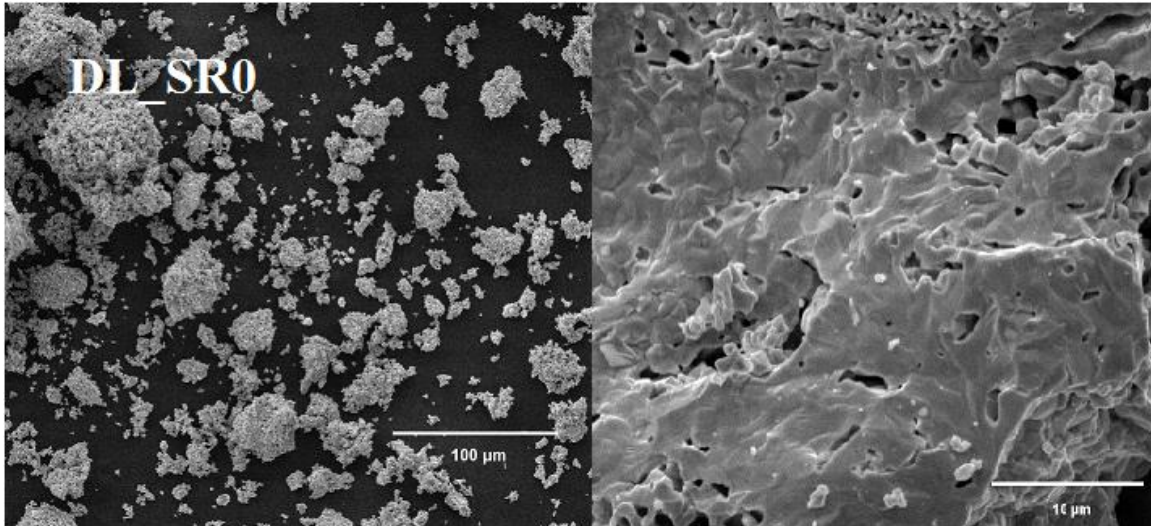


Slika 6. FTIR spektri uzoraka nakon žarenja, crnom strijelicom označene vrpce Mn – O veze

Iz FTIR spektara žarenih uzoraka vidljivo je da nakon žarenja nema prisutnih karbonatnih vrpca što ukazuje na potpunu transformaciju iz prekursora u manganite. U uzorcima DL_Sr0 i DL_Sr1 opažena je vrpca na 560 cm^{-1} koja potječe od vibracija Mn-O veze u MnO_6 oktaedrima. Za uzorke DL_Sr2, DL_Sr3 i DL_Sr5 spektri su ravne linije koje rastu prema nižim vrijednostima valnih brojeva te se Mn-O vibracije vjerojatno mogu opaziti u dalekom IR spektru na vrijednostima valnih brojeva nižih od 400 cm^{-1} . Zbog ograničenja korištenog FTIR-ATR instrumenta, te vrpce nisu istražene. Osim toga, važno je spomenuti da se karakteristične vrpce gube s povećanjem udjela stroncija u uzorcima što se može objasniti povećanjem udjela ionske prirode Mn-O veze [13].

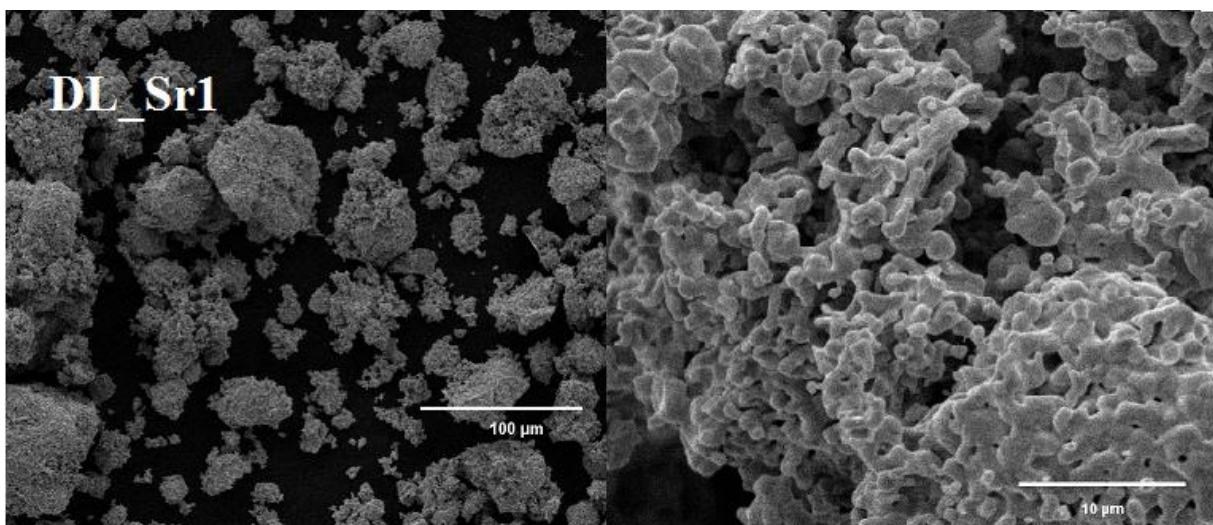
4.3. SEM ANALIZA

SEM analiza provedena je na žarenim uzorcima te su dobivene SEM mikrografije prikazane na slikama 7-11.



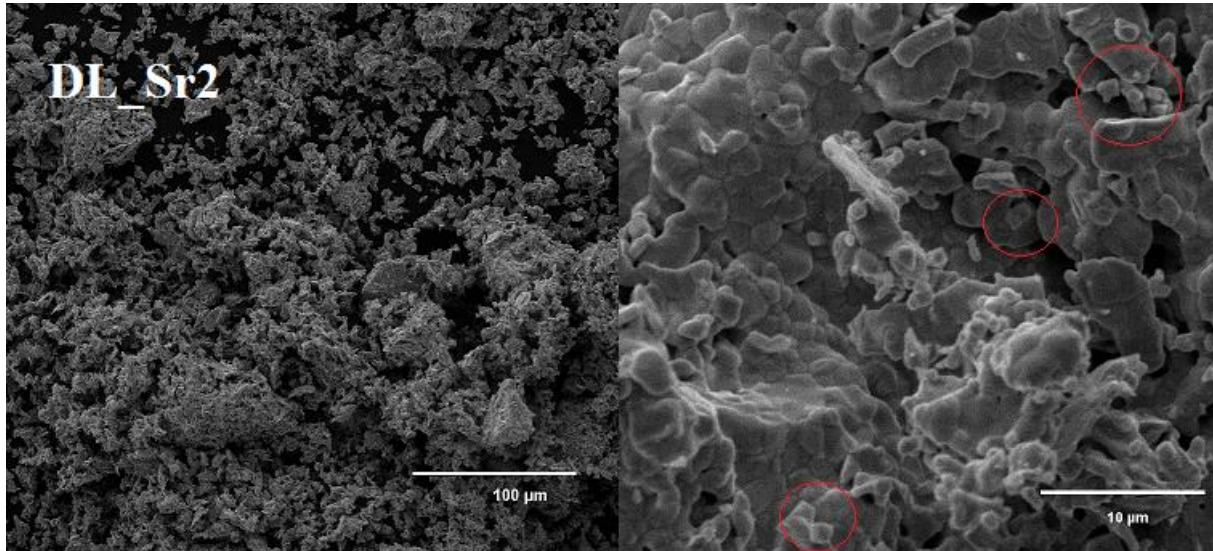
Slika 7. SEM mikrografija uzorka DL_Sr0, s lijeve strane povećanje 500x, s desne 5000x

SEM mikrografija uzorka DL_Sr0 prikazana je na slici 7. te se na mikrografiji snimljenoj s povećanjem 5000x može primjetiti poprilična aglomeracija te značajna poroznost. Također se može primjetiti da nema značajnije pojave individualnih geometrijski pravilnih kristalita.



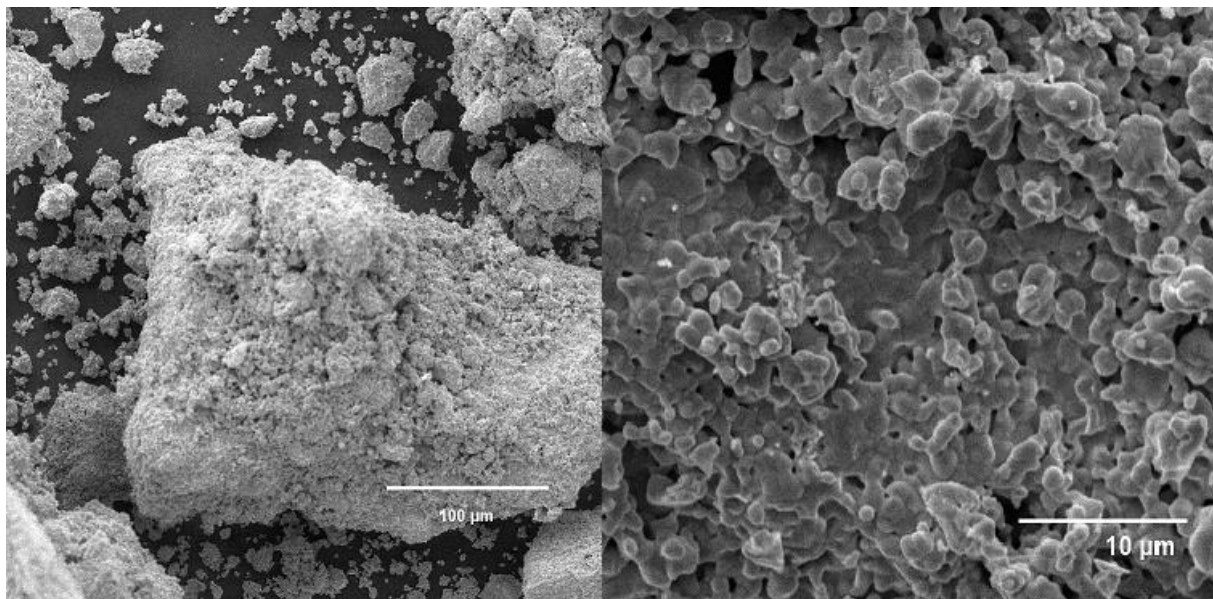
Slika 8. SEM mikrografija uzorka DL_Sr1, povećanje 500x s lijeve , 5000x s desne strane

Na slici 8. prikazana je SEM mikrografija uzorka DL_Sr1 na kojoj se također može primjetiti povećana aglomeracija kao i prisutnost sfernih aglomerata većih dimenzija u odnosu na uzorak DL_Sr0. Na povećanju od 5000x mogu se primjetiti kristaliti nepravilnog oblika kao i veća količina manjih pora.



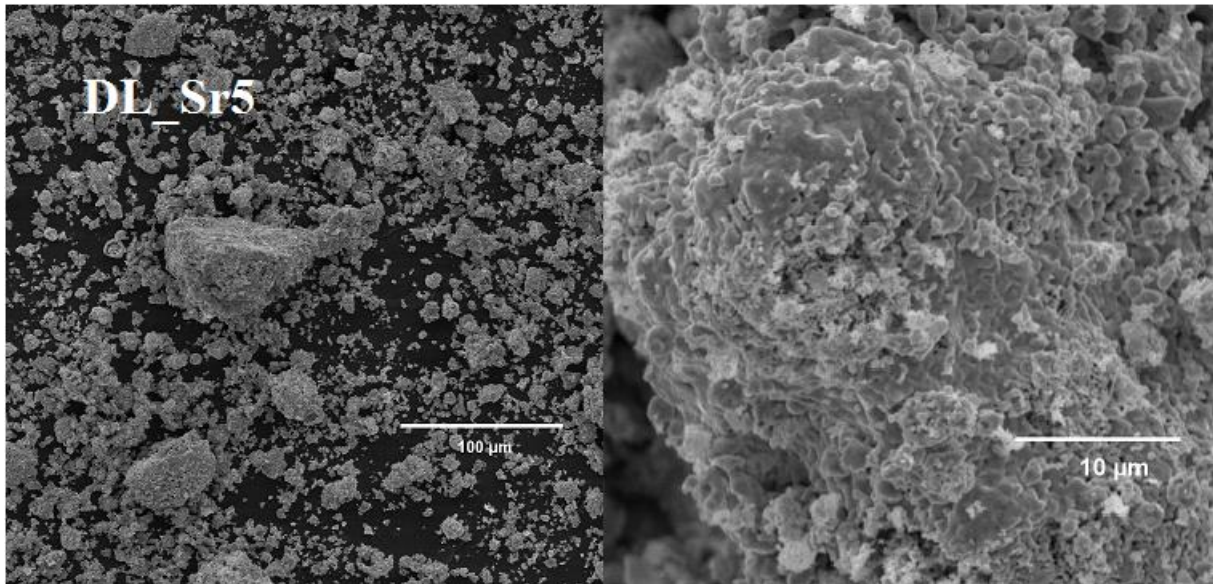
Slika 9. SEM mikrografija uzorka DL_Sr2, povećanje 500x s lijeve, 5000x s desne strane

Na slici 9. prikazana je SEM mikrografija uzorka DL_Sr2 na kojoj se može primjetiti povećana aglomeracija te prisutnost više manjih aglomerata nego u prethodna dva uzorka. S desne strane prikazano je povećanje od 5000x na kojem je crvenim kružnicama označeno prisustvo kristala pravilne, gotovo kubične strukture.



Slika 10. SEM mikrografija uzorka DL_Sr3, povećanje 500x s lijeve, 5000x s desne strane

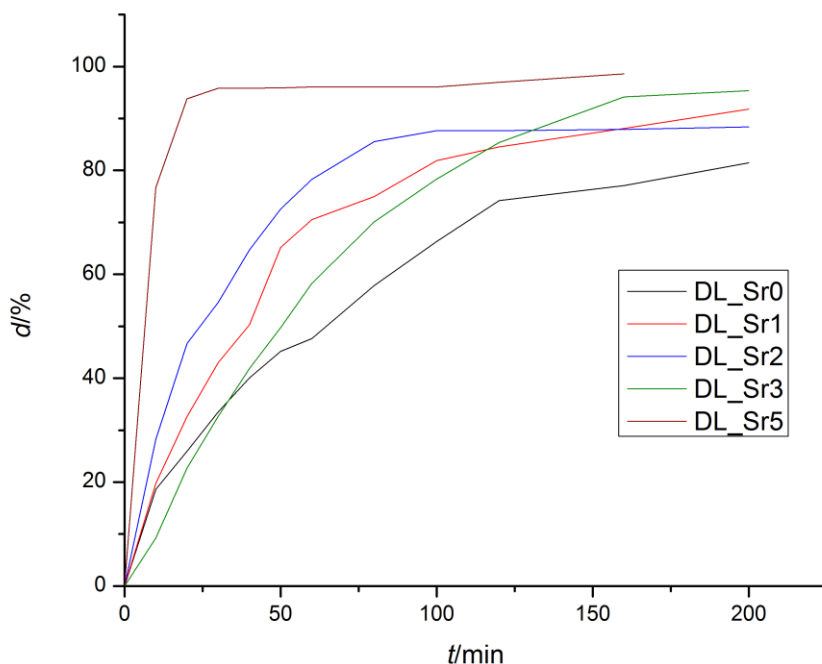
Na slici 10. nalazi se SEM mikrografija uzorka DL_Sr3. Na slici s povećanjem od 500x vidljiva je iznimna sklonost aglomeraciji, dok povećanje od 5000x pokazuje veliku količinu sitnih pora i nepravilan oblik individualnih kristalita.



Slika 11. SEM mikrografija uzorka DL_Sr5, povećanje 500x s lijeve, 5000x s desne strane

Na slici 11. prikazana je SEM mikrografija uzorka DL_Sr5. Na slici snimljenoj s povećanjem 500x vidljiva je sklonost praha prema aglomeraciji te velika količina manjih aglomerata. Na slici desno, snimljenoj s povećanjem 5000x vidljiva je velika količina manjih pora, te područja svjetlije i tamnije boje koja se izmjenjuju. Pretpostavka je da je u uzorku DL_Sr5, zbog velikog udjela supstitucije, došlo do nastajanja dvije faze od kojih je jedna bogatija sa Sr, a druga s La što će biti potrebno potvrditi u narednim istraživanjima. Kako XRD analiza pokazuje prisutnost samo jedne faze koja odgovara ciljanom sastavu $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$, moguće je da je druga faza slabo kristalna (i time „nevidljiva“ u XRD analizi) te da je posljedica nesavršene koprecipitacije, u kojoj je neki od kationa u većoj mjeri zaostao u otopini.

4.4. REZULTATI ISPITIVANJA OBEZBOJENJA METIL ORANŽA (ADSORPCIJA)



Slika 12. Ovisnost postotka obezbojenja o vremenu za ispitivane uzorke

Na slici 12. dan je grafički prikaz ovisnosti obezbojenja otopine metil oranža o vremenu za pripravljene LSMO uzorke. Vidljivo je da brzina obezbojenja raste s udjelom stroncija u uzorku, osim u slučaju uzorka DL_Sr3.. Takav rezultat može se pripisati manjoj specifičnoj površini uzorka DL_Sr3 budući da se na slici 10. vidi da je najskloniji aglomeraciji. Ponavljanjem eksperimenta u mraku i prisutnosti lampe koja simulira sunčevo zračenje, potvrđeno je da je primarni mehanizam obezbojenja otopine metil oranža posljedica adsorpcije molekula metil oranža na čestice perovskita. Za bolju interpretaciju rezultata bit će potrebno odrediti specifičnu površinu ispitivanih uzoraka, što zbog tehničkih poteškoća nije bilo moguće napraviti u okviru ovog diplomskog rada.

5. ZAKLJUČAK

U ovom radu su metodom koprecipitacije uspješno pripremljeni LSMO uzorci s udjelima dopiranja $x = 0, 0,1, 0,2, 0,3$ i $0,5$. Koprecipitacijska sinteza pokazala se kao jednostavna, brza te učinkovita metoda. Iako su u LSMO udjeli Sr iznad $0,3$ neprikladni za izradu gorivnih ćelija zbog rizika od nastanka slabo vodljivih faza, ovim istraživanjem dokazano je njihovo obećavajuće adsorpcijsko djelovanje što bi se moglo iskoristiti u industriji pročišćavanja voda. Ovi uzorci nisu pokazali sposobnost fotokatalize, no moguće je da se smanjenjem veličine čestica na nanometarsku skalu omogući njihovo fotokatalitičko djelovanje, kao što je dokazano u određenim istraživanjima [7, 14].

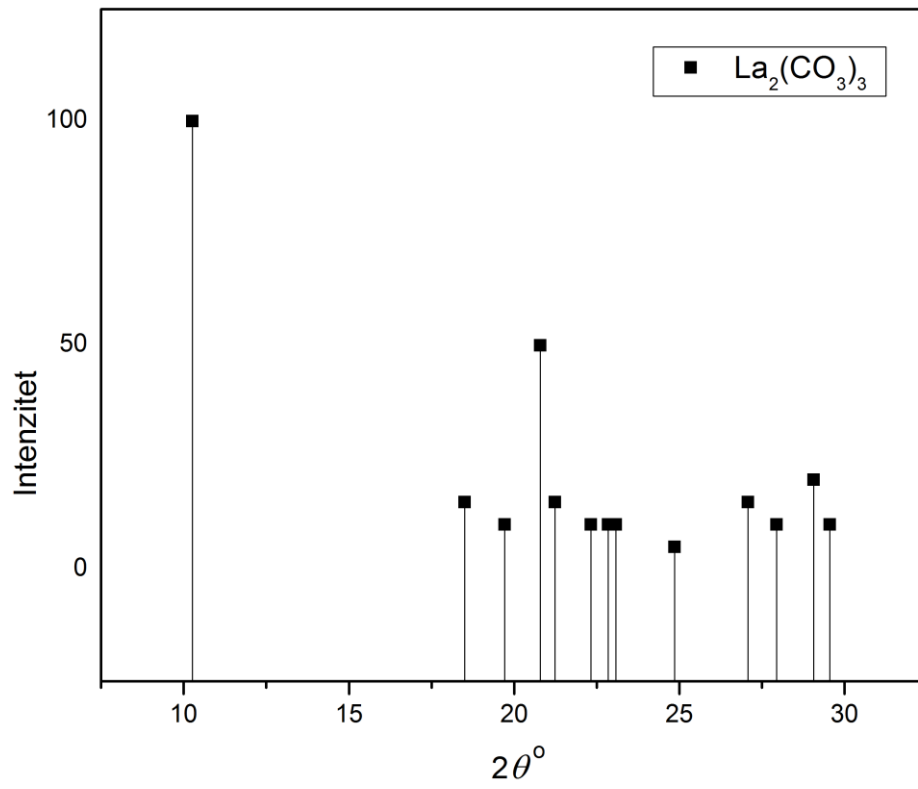
Buduća istraživanja trebala bi se fokusirati na kontrolu veličine kristalita optimiranjem parametara sinteze (primarno pH vrijednost, temperatura te vrijeme sinteriranja) s obzirom na to da su određena istraživanja pokazala kako je moguće dobiti čestice nanometarskih dimenzija korištenjem drugih prekursora [15-17].

6. LITERATURA

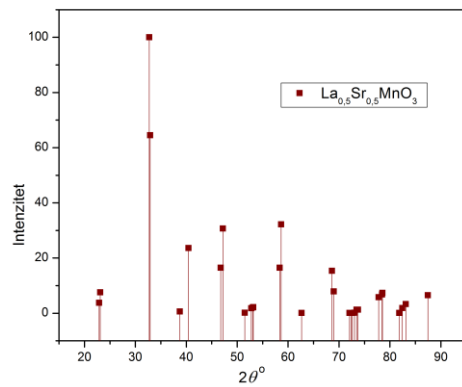
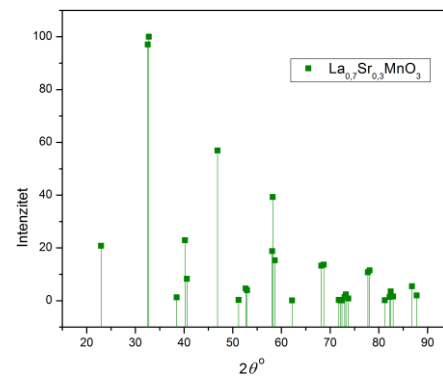
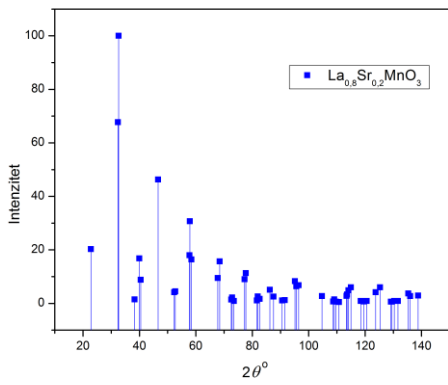
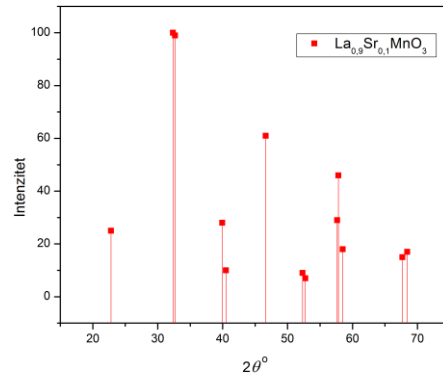
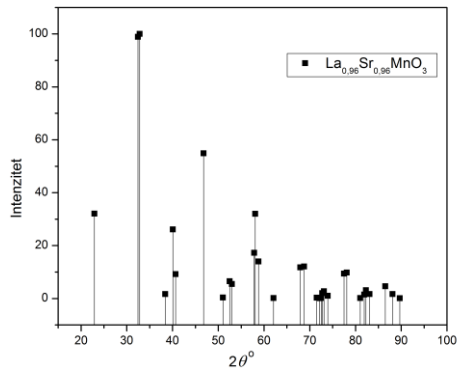
1. Minh, N. Q. (1993). Ceramic Fuel Cells. *Journal of the American Ceramic Society*, 76(3), 563–588. doi:10.1111/j.1151-2916.1993.tb03645.x
2. Atta, N.F., Galal, A., & El-Ads, E. H. (2016). Perovskite Nanomaterials – Synthesis, Characterization, and Applications. *Perovskite Materials - Synthesis, Characterisation, Properties, and Applications*. doi:10.5772/61280.
3. Uskoković, V., & Drogenik, M. (2007). Four novel co-precipitation procedures for the synthesis of lanthanum-strontium manganites. *Materials & Design*, 28(2), 667–672. doi:10.1016/j.matdes.2005.07.002
4. Peña, M. A., & Fierro, J. L. G. (2001). Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides. *Chemical Reviews*, 101(7), 1981–2018. doi:10.1021/cr980129f
5. Turkey, A. O., Rashad, M. M., Hassan, A. M., Elnaggar, E. M., & Bechelany, M. (2016). Tailoring optical, magnetic and electric behavior of lanthanum strontium manganite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM) nanopowders prepared via a co-precipitation method with different Sr^{2+} ion contents. *RSC Advances*, 6(22), 17980–17986. doi:10.1039/c5ra27461c.
6. Kolthoff, I. M. (1931). Theory of Coprecipitation. The Formation and Properties of Crystalline Precipitates. *The Journal of Physical Chemistry*, 36(3), 860–881. doi:10.1021/j150333a008
7. Wang, W., Tadé, M. O., & Shao, Z. (2015). Research progress of perovskite materials in photocatalysis- and photovoltaics-related energy conversion and environmental treatment. *Chemical Society Reviews*, 44(15), 5371–5408. doi:10.1039/c5cs00113g
8. Orge, C. A., Órfão, J. J. M., Pereira, M. F. R., Barbero, B. P., & Cadús, L. E. (2013). Lanthanum-based perovskites as catalysts for the ozonation of selected organic compounds. *Applied Catalysis B: Environmental*, 140-141, 426–432. doi:10.1016/j.apcatb.2013.04.045.
9. Afzal, S., Quan, X., & Zhang, J. (2017). High surface area mesoporous nanocast LaMO_3 ($M = \text{Mn}, \text{Fe}$) perovskites for efficient catalytic ozonation and an insight into probable catalytic mechanism. *Applied Catalysis B: Environmental*, 206, 692–703. doi:10.1016/j.apcatb.2017.01.072.

10. Marija Ivezić, Kemijska sinteza stroncijeva i lantanova manganita , Diplomski rad, Sveučilište u zagrebu fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2020
11. Marinšek, M., Zupan, K., Razpotnik, T., Maček, J.: A co-precipitation procedure for the synthesis of lsm material, *Materiali in tehnologije / Materials and technology* 41 (2007) 2, 85–90.
12. Ortiz-Quiñonez, J.-L., García-González, L., Cancino-Gordillo, F. E., & Pal, U. (2020). Particle dispersion and lattice distortion induced magnetic behavior of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ perovskite nanoparticles grown by salt-assisted solid-state synthesis. *Materials Chemistry and Physics*, 122834. doi:10.1016/j.matchemphys.2020.12.
13. Thenmozhi, N., Sasikumar, S., Sonai, S., and Saravanan, R. 2017. *Mater. Res. Express* 4 046103, Electronic structure and chemical bonding in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ perovskite ceramics. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa6abf>
14. Arabi, A., Ehsani, M.H. & Fazli, M. Hydrothermal synthesis of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ and its application in visible light photocatalytic activity. *J Mater Sci: Mater Electron* 30, 19001–19008 (2019). <https://doi.org/10.1007/s10854-019-02257-1>.
15. Shlapa, Y., Solopan, S., Belous, A., & Tovstolytkin, A. (2018). Effect of Synthesis Method of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ Manganite Nanoparticles on Their Properties. *Nanoscale Research Letters*, 13(1). doi:10.1186/s11671-017-2431-z
16. Uskoković, V., Makovec, D., & Drogenik, M. (2005). Synthesis of Lanthanum-Strontium Manganites by a Hydroxide-Precursor Co-Precipitation Method in Solution and in Reverse Micellar Microemulsion . *Materials Science Forum*, 494, 155–160. doi:10.4028/www.scientific.net/ms.
17. Uskoković, V., & Drogenik, M. (2006). Synthesis of lanthanum–strontium manganites by oxalate-precursor co-precipitation methods in solution and in reverse micellar microemulsion. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 303(1), 214–220. doi:10.1016/j.jmmm.2005.06.034.

PRILOG



Slika P1. ICDD XRD kristalogram lantanijeva karbonata



Slika P2. ICDD XRD spektri sinteriranih produkata

ŽIVOTOPIS

Domagoj Rebernjak [REDACTED] u ranim jutarnjim satima na štetu cjelokupnog života na Zemlji. Idućih godina odrastao je te zna raditi stvari i na kraju će (možda) u jednom trenutku umrijeti. Od posebnih postignuća može se pohvaliti time da zna napraviti salto unazad i žonglirati sa sjekirama, također roni prilično dobro.