

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: **2024-04-20**



FKITMCMXIX

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, $\text{Ca}_{1-2x} \text{Li}_x \text{Ce}_x \text{TiO}_3$ ($x=0,00-0,04$) 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 mjeranjem 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 $\text{Ca}_{1-2x} \text{Li}_x\text{Ce}_x\text{TiO}_3$ ($x=0.00-0.04$) powder were prepared by sol-gel method followed by thermal treatment at 500 °C for 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 CaTiO ₃	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

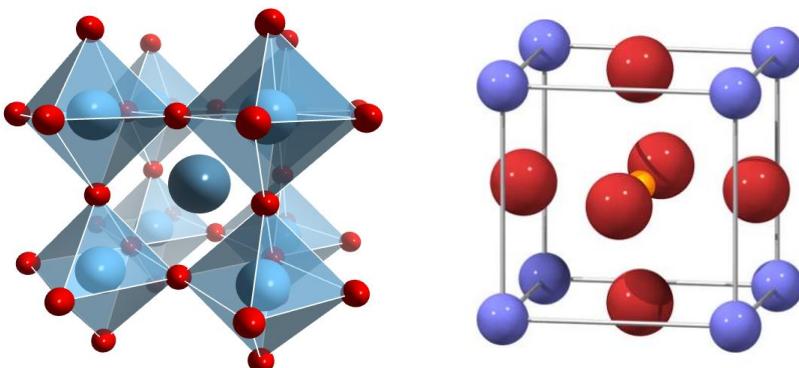
1.UVOD

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 PbZrO_3 , 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. Fotokatalitičko 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 BaTiO_3 te slojeviti perovskiti kao što su RP faze (*Ruddlesden-Popper phase*) npr. $\text{A}_2\text{BTa}_2\text{O}_7$ (A=H,Li,K, B=La_{2/3}, Ca,Sr). [7]

2. OPĆI DIO

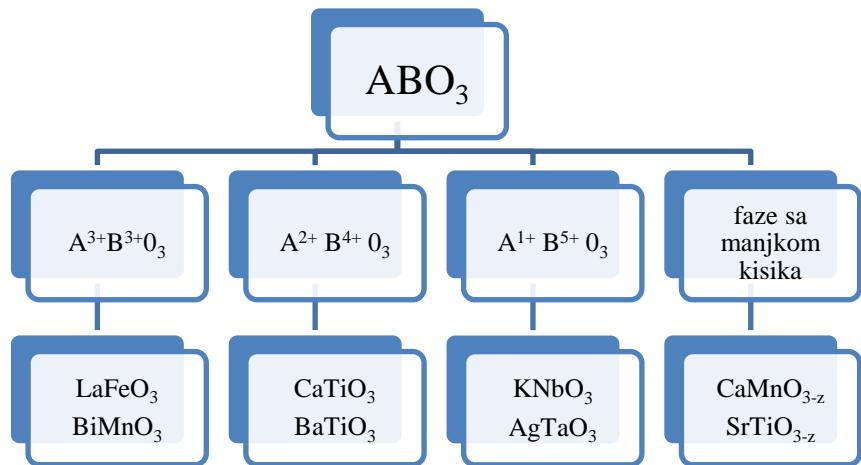
2.1. Struktura i svojstva perovskita

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 pojам 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 čelije 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, $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{Bi}_2\text{O}_9$	Bengt Aurivillius
1950	Otkriće feromagnetizma i magnetootpora, $\text{La}_{1-x}(\text{Ca},\text{Sr},\text{Ba})_x\text{MnO}_3$	G.H. Jonker & J.H. Van Santen
1952	Prva studija katalitičkih svojstava perovskita	Giuseppe Parravano
1955	Razvoj Pb cirkonatnih–titatanatnih piezoelektričnih materijala (PZT, $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$)	Bernard Jaffe i suradnici
1958	Sinteza slojevitih perovskita (Ruddlesden-Popper faze)	S.N. Riddlesden & P. Popper
1970	Otkriće katalizatora na bazi kobaltita	D.B. Meadowcroft
1974	Sinteza silikatnog perovskita MgSiO	Lin-gun Liu
1975	Otkriće supravodljivosti kod perovskita ($\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$)	Arthur W. Sleight i suradnici
1981	Otkriće proton vodljivog perovskita ($\text{SrCe}_{1-x}\text{REExO}_{3-\alpha}$)	Hiroyasu Iwahara i suradnici
1986	Otkriće visokotemperurnih supravodiča perovskitnog tipa	J.G. Bednorz & K.A. Müller
1994	Razvoj hibridnih organsko-anorganskih halidnih perovskita	David B. Mitz
2006	Razvoj perovskit-senzibiliziranih solarnih čelija na bazi halidnog perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$	A. Kojima, T. Miyasaka i suradnici
2011	Sinteza Ag-La kodopiranog CaTiO_3	Zhang, Hongjie i suradnici
2015	Zamjena olova iz organskih halidnih solarnim čelijama ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) stroncijem ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SrI}_3$)	T. Jesper Jacobsson, Meysam Pazok
2017	Fotoluminiscencija kod ion-izmjenjivačkih slojevitih oksida	Akihiko Kudo, Eichi Kaneko
2018	Razvoj halidnih perovskita bez olova ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{BiSeI}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{BiSI}_2$)	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 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Atomi kisika se nalaze se na sredini ploha kubične rešetke na mjestu $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$. 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 celije može se relativno jednostavno geometrijski povezati s ionskim radiusima kisika (r_A, r_O, r_B) što je opisano jednadžbama: [1,13,14]

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

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

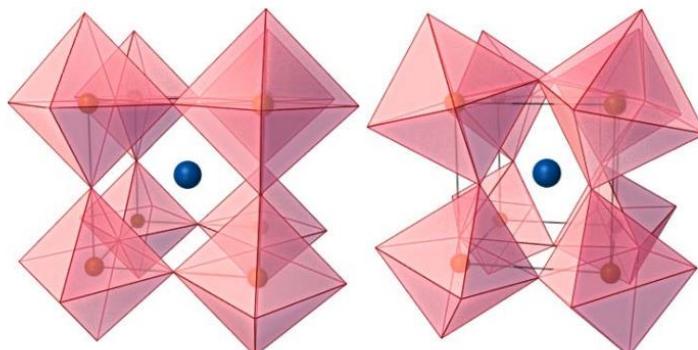
gdje je: r_A radius kationa A

r_O radius kisikova iona

r_B radius kationa B

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

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} \cdot (r_B + r_O)} \quad (3)$$

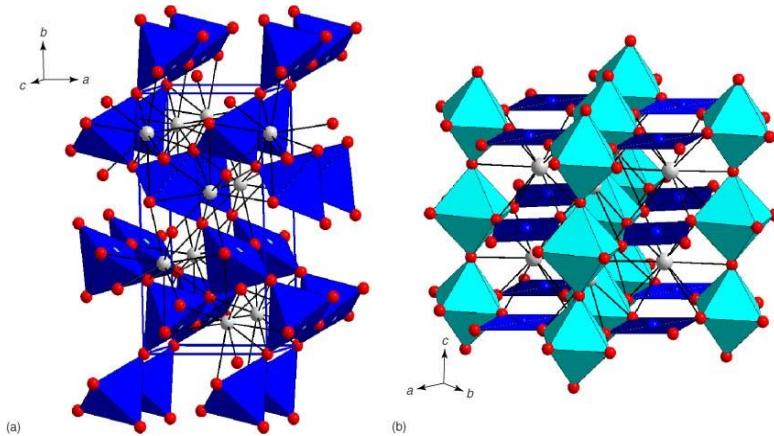


Slika 3. Deformacija rešetke perovskita, lijevo-kubična struktura, desno-rompska struktura (zbog rotacije oktaedara došlo je do deformacije u odnosu na idealnu strukturu). [8]

Hines i suradnici su na temelju analize faktora tolerancije prepostavili 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

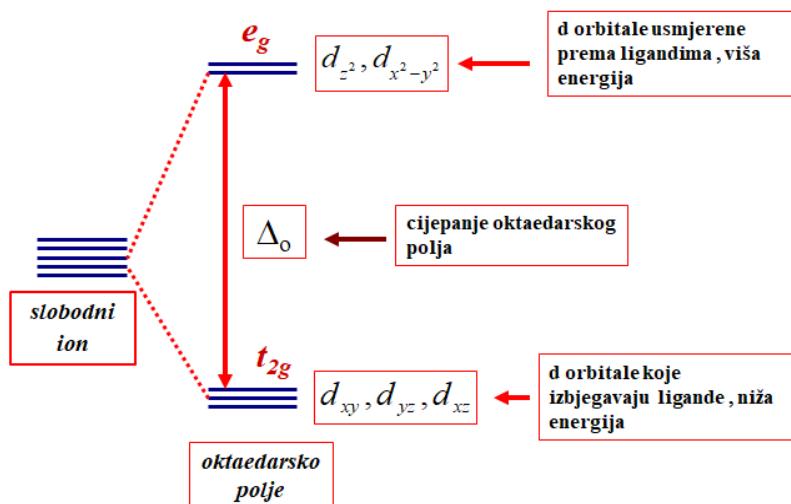
Velik broj perovskita sadrži B kation čije se oksidacijsko stanje može promijeniti promjenom vanjskih uvjeta (npr. zagrijavanje uzorka) što se najčešće odražava i na strukturu. Kod ovakvih perovskita sadržaj kisika može varirati ovisno o oksidacijskom stanju kationa B. Primjer je SrFeO_x kod kojeg se 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 FeO₅ kvadratne piramide, a ne oktaedri. Kemijska formula ovih perovskita glasi A_nB_nO_{3n-1}, n = 2–∞. Primjer gdje je n=2 su strukture Ca₂Mn₂O₅ i La₂Ni₂O₅. [1,13]



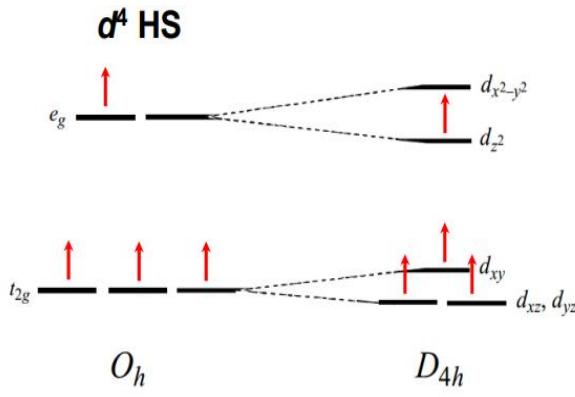
Slika 4. Lijevo: Ca₂Mn₂O₅ sa [MnO₅] kvadratnim piramidama. Desno: La₂Ni₂O₅ sastoji se od [NiO₆] oktaedara i [NiO₄] kvadratnih ploha. [1]

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 $2/5 \Delta$, dok je svaki elektron smješten u e_g orbitale više energije destabiliziran s iznosom od $3/5 \Delta$. 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.

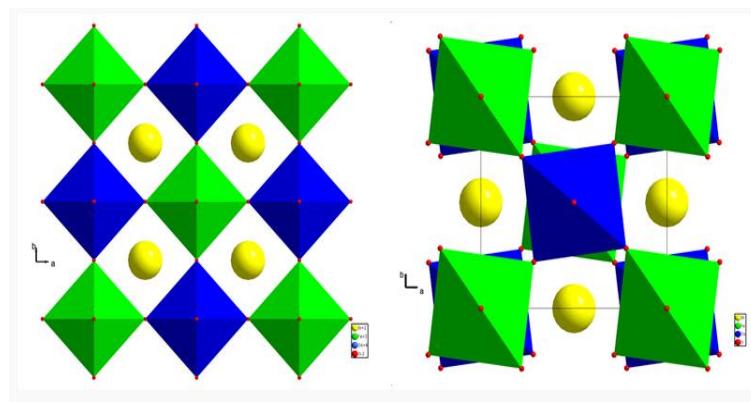


Slika 6. Smanjenje ukupne energije kompleksa-JT efekt.[18]

2.2. Posebne strukture perovskita

2.2.1. Dvostruki perovskiti

Primjer dvostrukog perovskita je $\text{Sr}_2\text{FeOsO}_6$ kod kojeg se izmjenjuju FeO_6 i OsO_6 oktaedri te se naizmjence slažu u $\text{SrFeO}_3-\text{SrOsO}_3$ 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 $\text{Sr}_2\text{FeOsO}_6$ 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 ($A_4B_2O_9$).



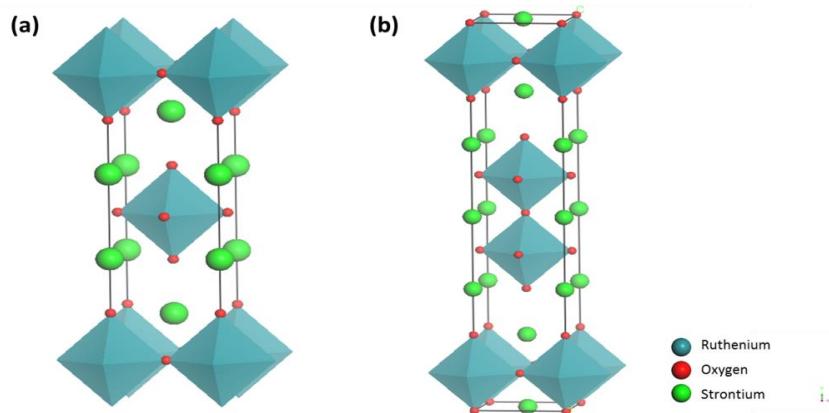
Granati mogu ponovno prijeći u strukturu perovskita pri uvjetima povišenog tlaka i temperature. Općenita formula granata je $X^{2+}_3Y^{3+}Si_3O_{12}$. U strukturi kation X može biti Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} a kation Y može biti Al^{3+} , Cr^{3+} ili Fe^{3+} . Ovakve strukture možemo podijeliti u 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

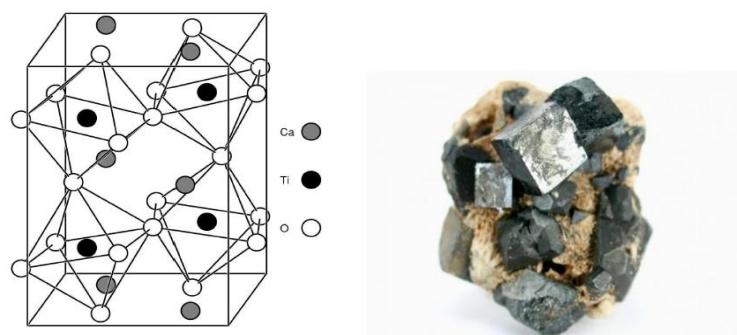
Ruddlesden i Popper sintetizirali su i opisali spojeve strukturne formule $A_{n+1}B_nX_{3n+1}$ gdje n predstavlja broj slojeva oktaedra u strukturi i može biti od $n=1$ do $n=\infty$. [5] Prve sintetizirane RP faze 1957.g. bile su Sr_2TiO_4 , Ca_2MnO_4 i $SrLaAlO_4$. Ovakve faze mogu biti izolatori, 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 čelija Ruddlesden-Popper faze (a) Sr_2RuO_4 ($n=1$) i (b) $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ ($n=2$).
[14]

2.3. Svojstva CaTiO_3

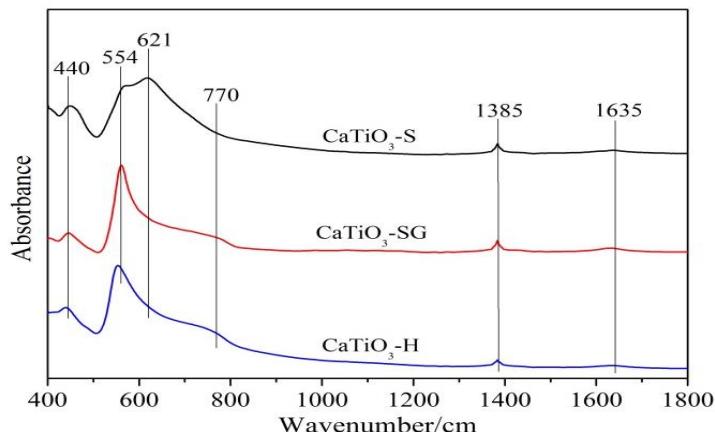
Na sobnoj temperaturi CaTiO_3 kristalizira u rompskom sustavu. Iznad 1257°C struktura CaTiO_3 prelazi iz rompske u kubičnu. Valentnu vrpcu čine kisikove 2s orbitale dok hibridizacijom kisikovih 2p orbitala i titanovih 3d orbitala nastaje vodljiva vrpca. Energija zabranjene zone $\text{CaTiO}_3(\text{s})$ 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 $\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x\text{TiO}_3$ ($x=0,02-0,01$) 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 hidroermalno 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 hidroermalne 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.

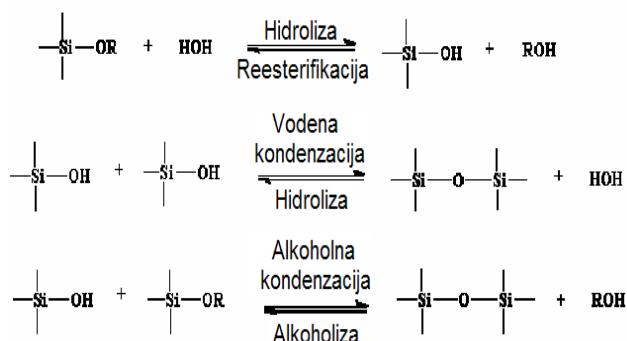


Slika 13. FTIR spektri CaTiO_3 sintetiziranog različitim metodama. S-reakcijom u čvrstom stanju, SG-sol gel sintezom, H-hidrotermalnom sintezom. [28]

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 alkoksidsnih 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]

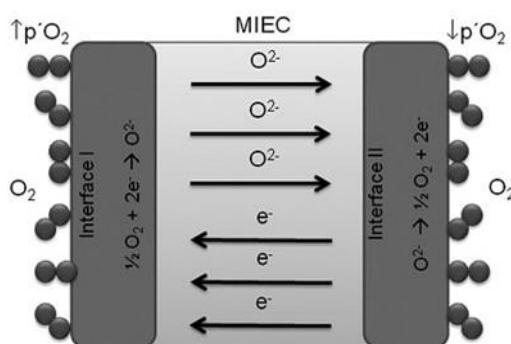
2.6. Vodljivost kod perovskita

Interakcija naboja i kristalne rešetke opisuje se pojmom polarona. Ako se naboј 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 polaronova zato se naziva skakanje malih polaronova (*small polaron hopping*) jer se polaroni imaju mogućnost gibati samo unutar vrpce. Ako se polaroni protežu preko više veza govori se o skakanju velikih polaronova (*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. Dopriranjem 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.

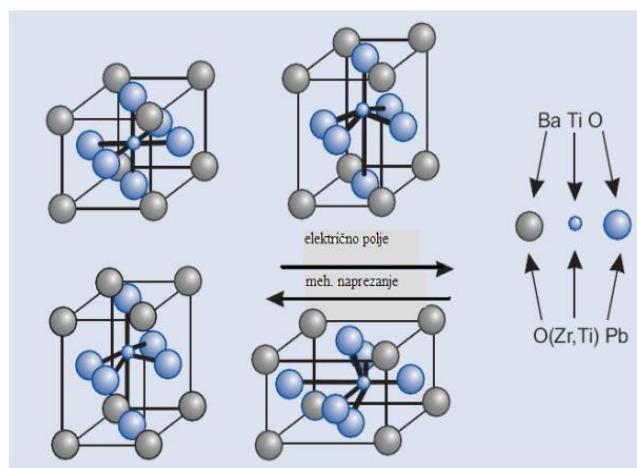


Slika 15. Ambipolarna difuzija-kisikovi ioni migriraju u jednom smjeru, a elektroni u suprotnom smjeru. [31]

2.7. Primjena perovskita

2.7.1. Piezoelektrični efekt

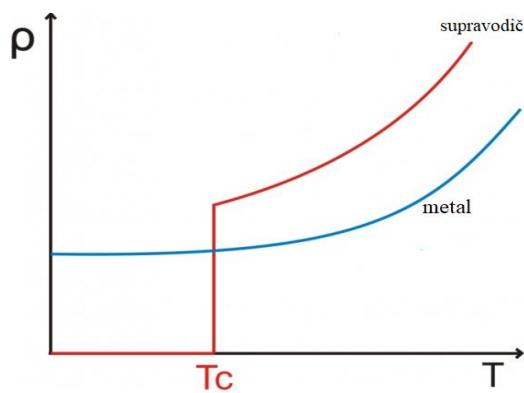
Piezoelektrični efekt je pojava stvaranja naboja na površini nekih čvrstih tvari prilikom njihove mehaničke deformacije. Tvari koje posjeduju svojstvo piezoelektričnosti nazivaju se piezoelektričnim tvarima ili piezoelektricima. Prve pretpostavke o postojanju takvog efekta postavio je Coulomb (1815. 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 naboј. 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 ($\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$) 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 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$). [35]

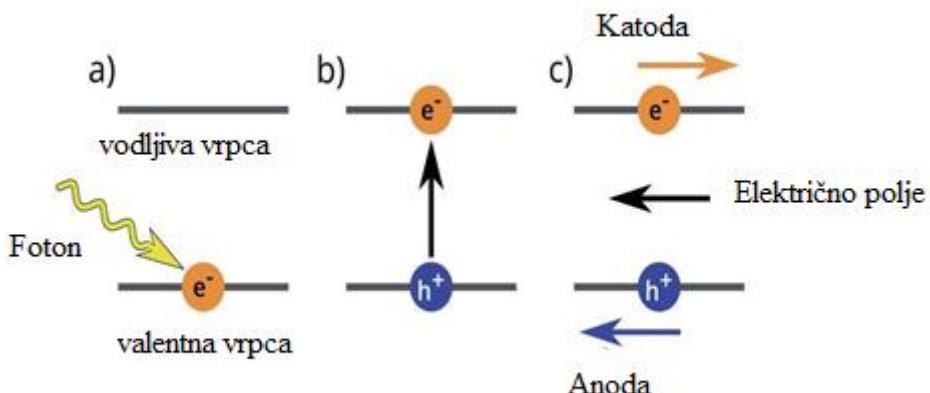


Slika 17. Ovisnost električnog otpora o temperaturi. Temperatura na kojoj više nema otpora prolasku elektrona kroz rešetku nazivamo kritičnom temperaturom (T_c). [36]

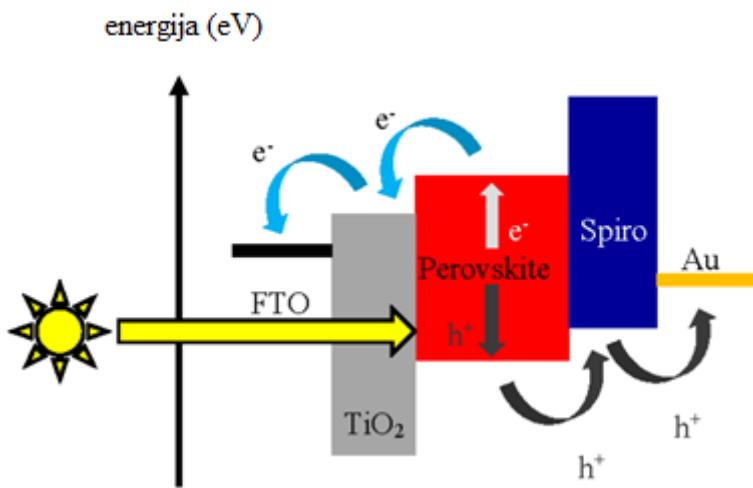
Prilikom prolaska elektrona kroz metal nastaje struja. Tijekom puta kroz rešetku elektroni se stalno sudaraju međusobno te sa ionima u rešetci pri čemu gube dio svoje energije koja se pretvara u toplinu. Gubitak energije kroz rešetku predstavlja otpor prijenosu energije. Kod poluvodiča vodljivost raste 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 absolutne nule. [37]

2.7.3. Fotonaponske ćelije na bazi perovskita

Prva fotonaponska ćelija bazirana na hibridnom halidnom perovskitu $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 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 $\sim 25 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ što je 3-4 puta veća vrijednost od mobilnosti elektrona u TiO_2 ($7.5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$). [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 vrpcu 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 vrpcu. Dolazi do razdvajanja naboja te elektron i šupljina putuju prema elektrodamu. [40]

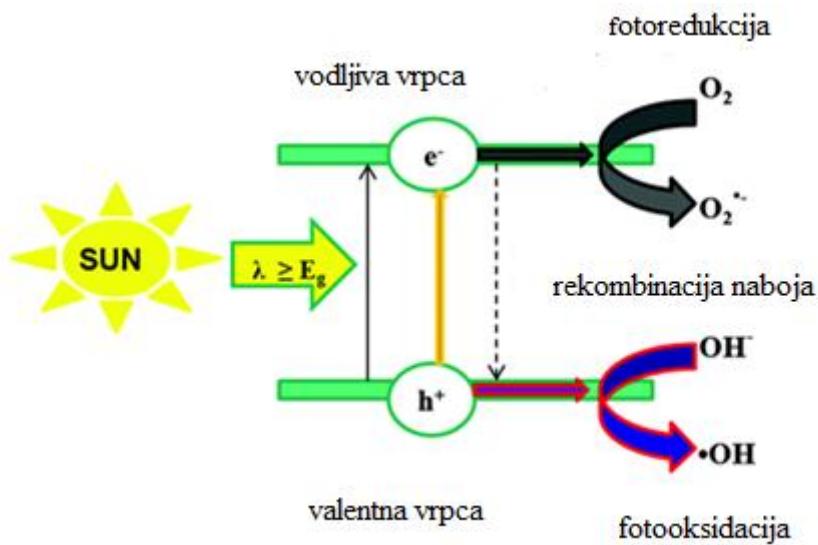


Slika 19. Princip rada fotonaponske ćelije na bazi perovskita [34]

Fotoanoda je transparentna elektroda načinjena je od florom dopiranog indij kositar oksida (*fluorine-doped tin oxide*, FTO) na koji je nanesen sloj za transport elektrona (*electron transporting layer*, ETL) mezoporoznog TiO₂. Sloj za transport šupljina (*hole transporting 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 TiO₂ 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 kojem 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⁻ 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 onečišćiva 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 BaTiO_3 te slojeviti perovskiti kao što su RP faze (*Ruddlesden-Popper phase*) npr. $\text{A}_2\text{BTa}_2\text{O}_7$ (A=H,Li,K, B=La_{2/3}, Ca,Sr). [8]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

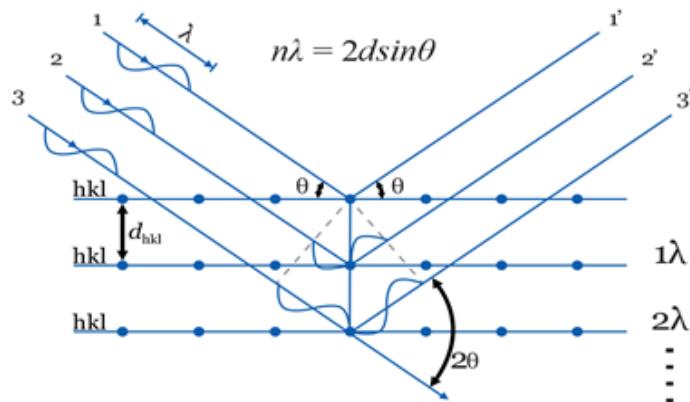
U tirkvici od 200 mL pomiješano je 0,1 mol (13,014 g) kelatnog agensa, etil acetoacetata, ($C_6H_{10}O_3$, Fluka Analytical, purum, 98,0%) sa 0,5 mola (29,04 g) acetona (C_3H_6O , Kemika, pro analysi). Tirkvica je postavljena na magnetnu miješalicu brzine 600 okr/min. Titan (IV) butoksid ($Ti(OBu)_4$, Sigma Aldrich) dodan je u otopinu u količini od 0,1 mola (34,022 g). U drugoj je tirkvici 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 temperaturi 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 acetolu 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_6O/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 usitnjjenog 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]



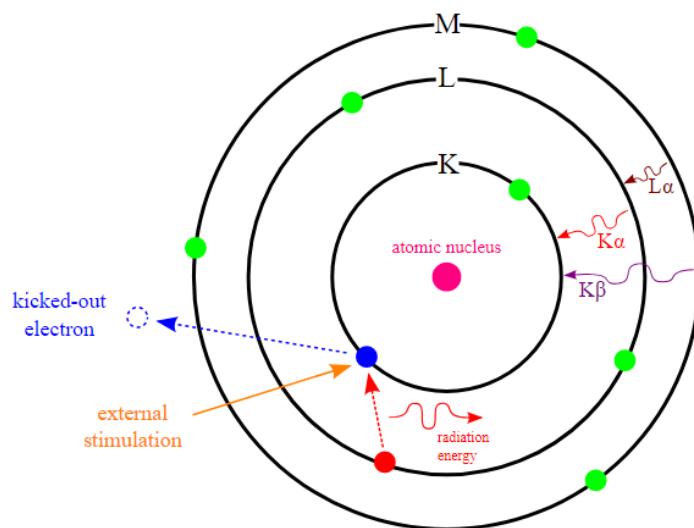
Slika 23. Shematski prikaz difrakcije rendgenskih zraka na kristalu. [46]

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:

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

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 ljske elektronskog omotača atoma. Elektroni iz vanjskih ljski 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]

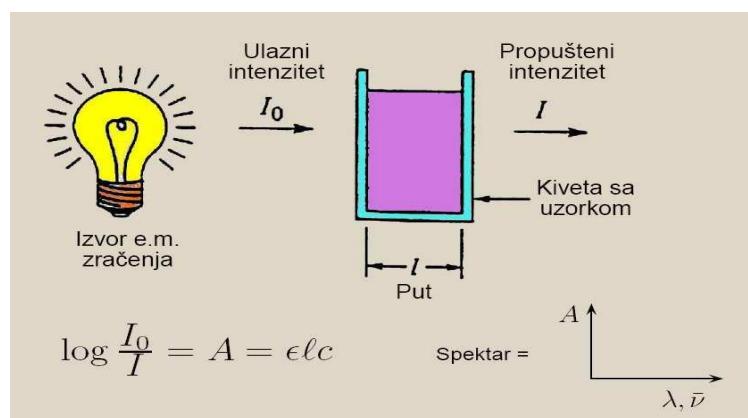
UV/Vis spektrofotometar mjeri intenzitet zračenja koje je prošlo kroz analizirani uzorak (I) te ga uspoređuje s intenzitetom upadnog svjetla (I_0). Prolaskom elektromagnetskog zračenja kroz neko sredstvo intenzitet zračenja opada jer molekule u otopini apsorbiraju zračenje određene valne duljine. Ostatak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

$$A = \log (I/I_0) = \epsilon c L$$

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

ϵ - molarna apsortivnost ($L/mol\text{cm}$), c - koncentracija tvari u uzorku (mol/L)

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

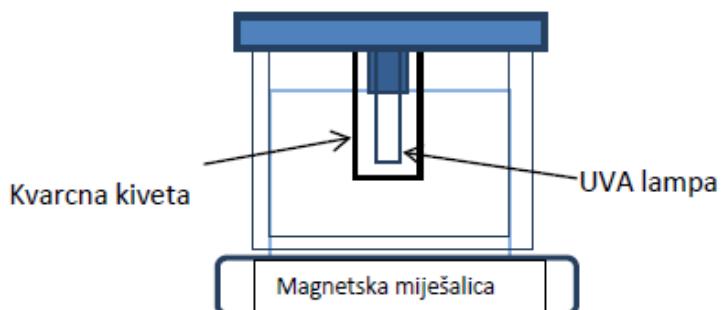


Slika 21. Prolaskom elektromagnetskog zračenja kroz neko sredstvo intenzitet zračenja pada zbog apsorpcije zračenja od strane molekula u otopini. Ostatak zračenja prolazi kroz otopinu nesmanjenog intenziteta. [55]

3.1.6. Fotokatalitička razgradnja MB

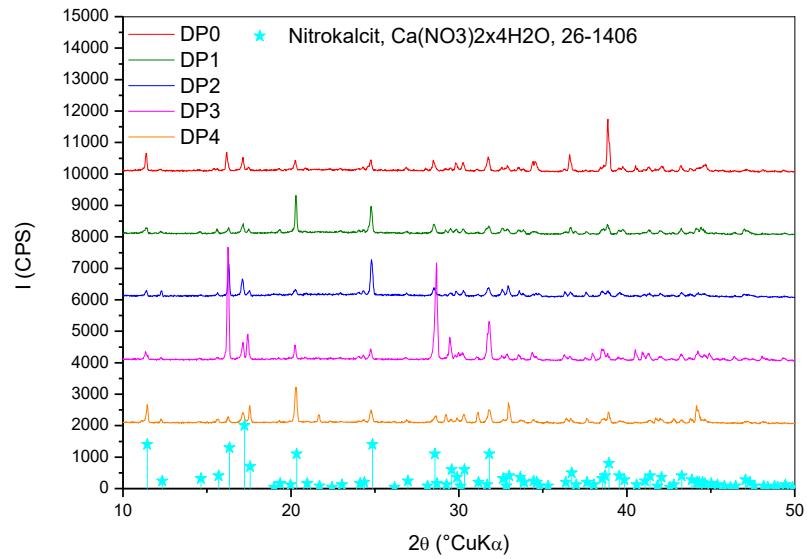
Fotokatalitička aktivnost CaTiO_3 određivana je mjerenjem degradacije modelnog onečišćavala, metilenskog plavila (MB) u vodenoj otopini. Kao izvor UV zračenja korištena je UV lampa (Pen Ray, UVP Products Ca. No. 90-0012-01) valne duljine 254 nm koja je bila smještena u kvarcnu kivetu u centru reaktora 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 mjeranjem 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.

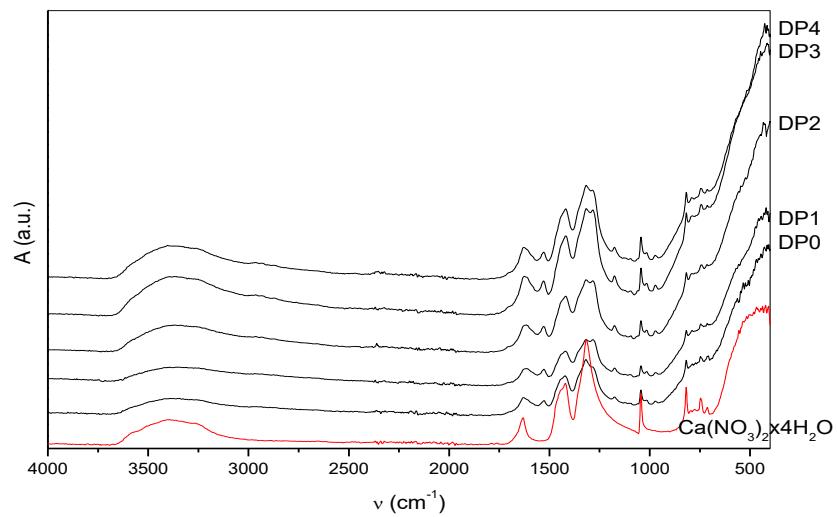


Slika 22. Shematski prikaz aparature za provedbu mjerena fotokataktičkih svojstava. UV lampa nalazi se u kvarcnoj kiveti koja je uronjena u modelnu otopinu. [56]

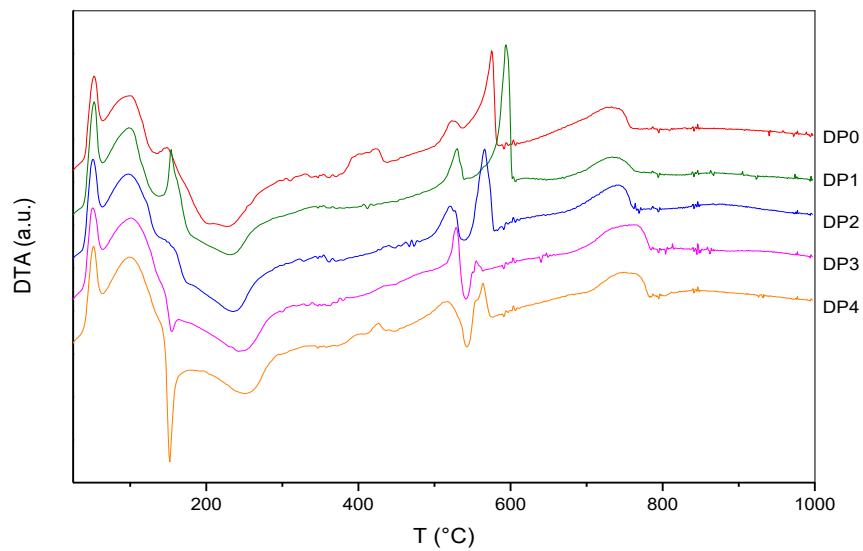
4. REZULTATI



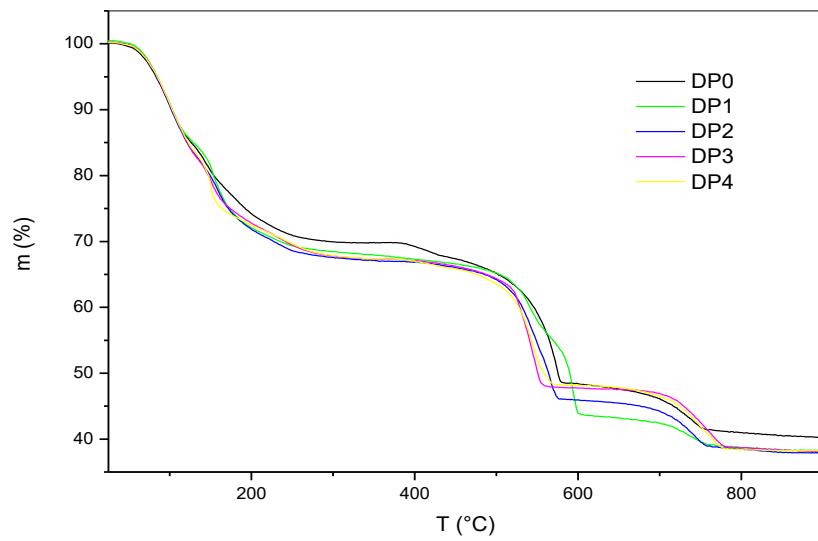
Slika 23. Difraktogrami pripravljenih uzoraka perovskita s različitim udjelima dopanada.



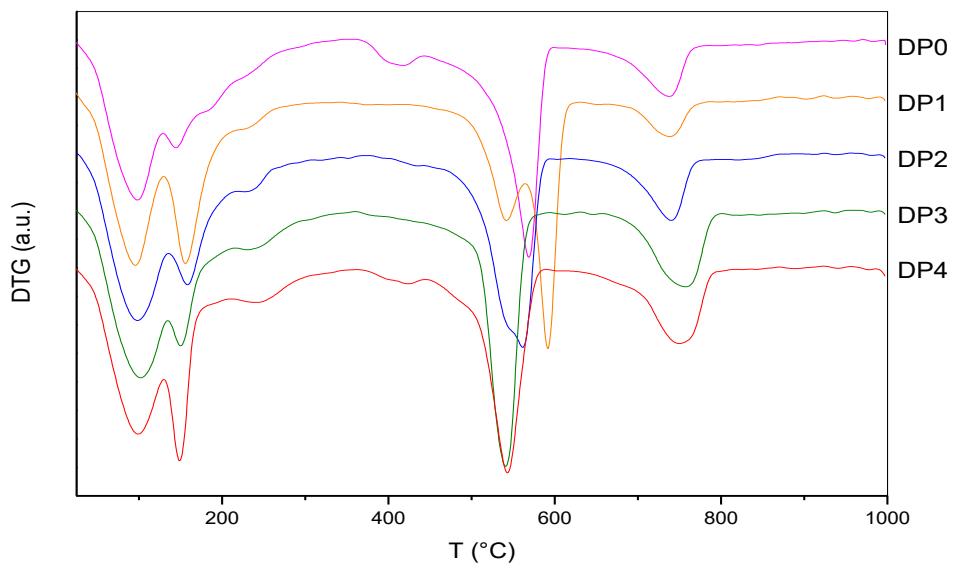
Slika 24. FTIR spektri pripravljenih uzoraka perovskita s različitim udjelima dopanada.



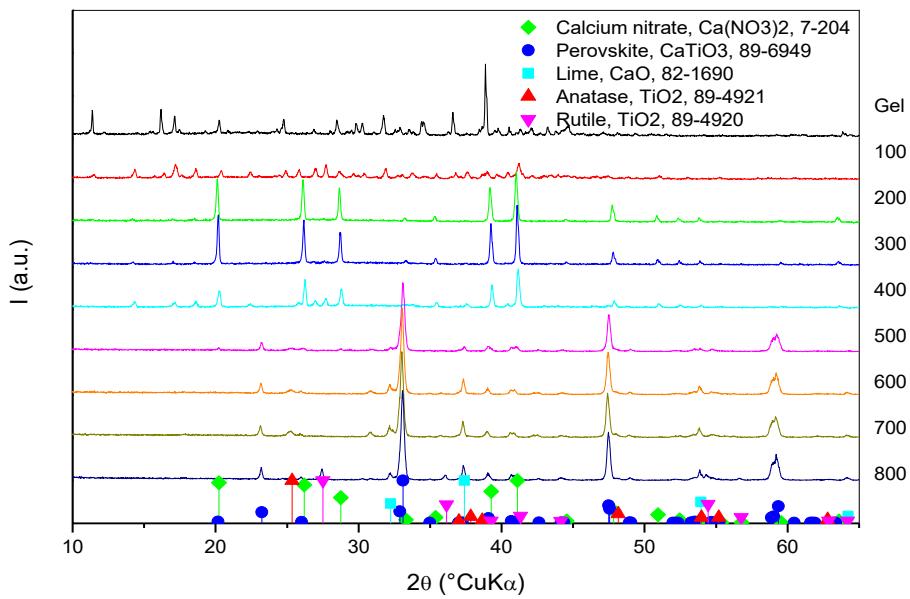
Slika 25. DTA krivulje pripravljenih uzoraka perovskita.



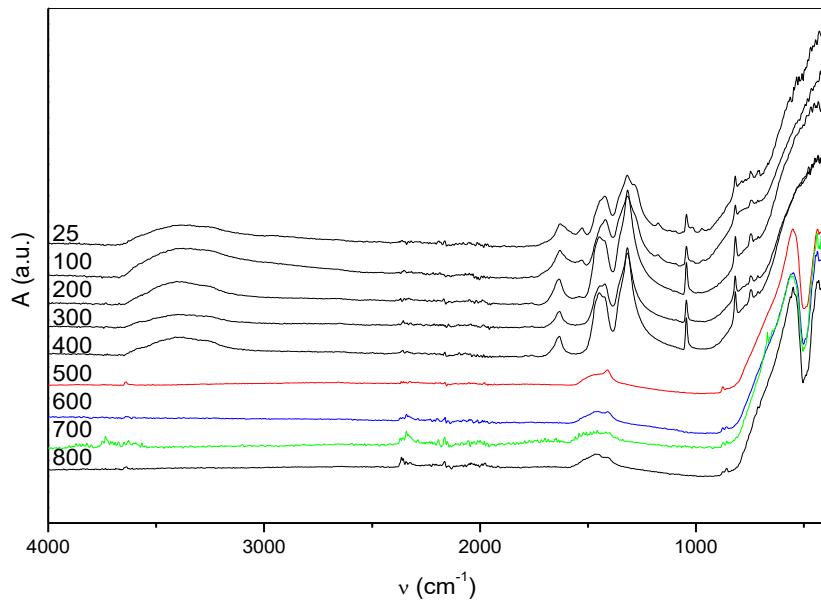
Slika 26. TGA krivulje pripravljenih uzoraka perovskita.



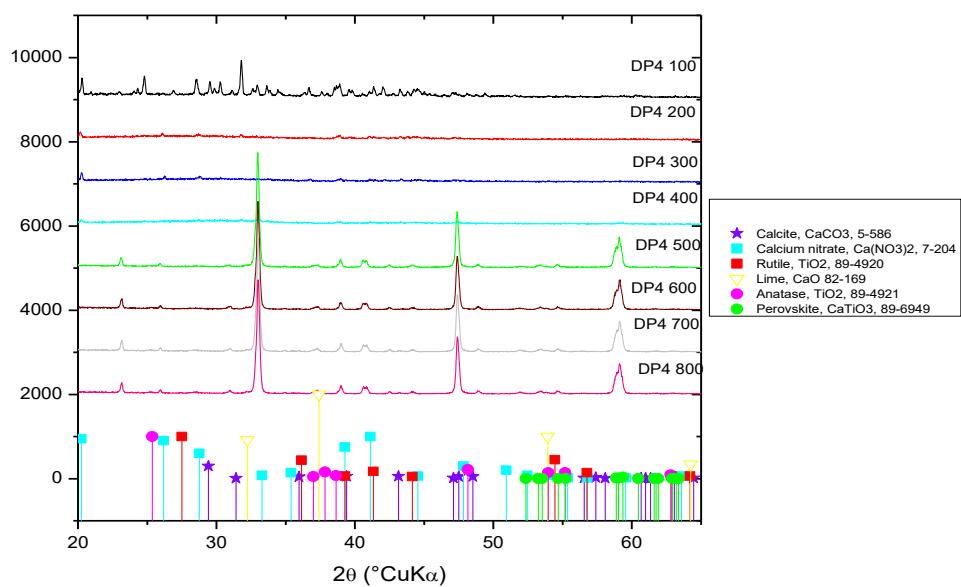
Slika 27. DTG krivulje pripravljenih uzoraka perovskita.



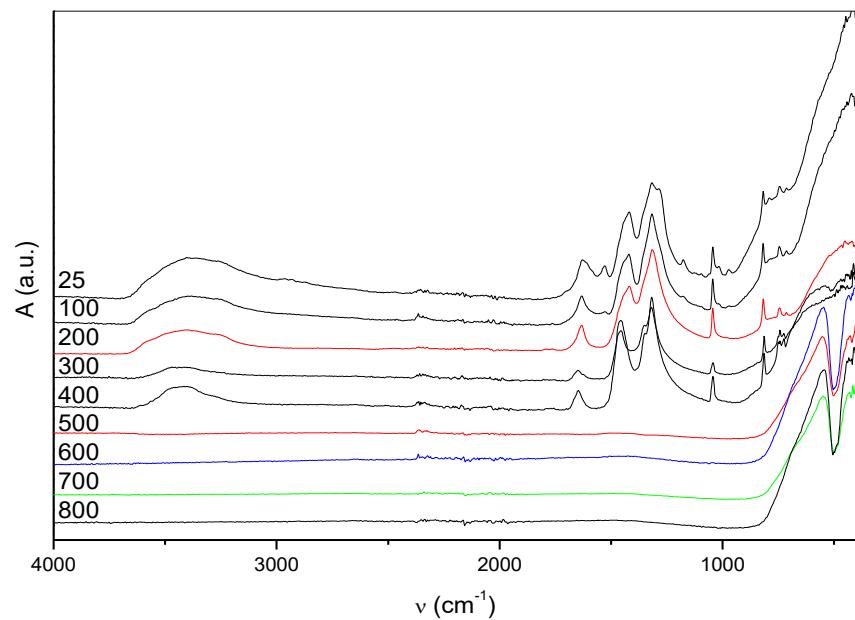
Slika 28. Difraktogrami uzorka DP0 nakon termičke obrade pri različitim temperaturama.



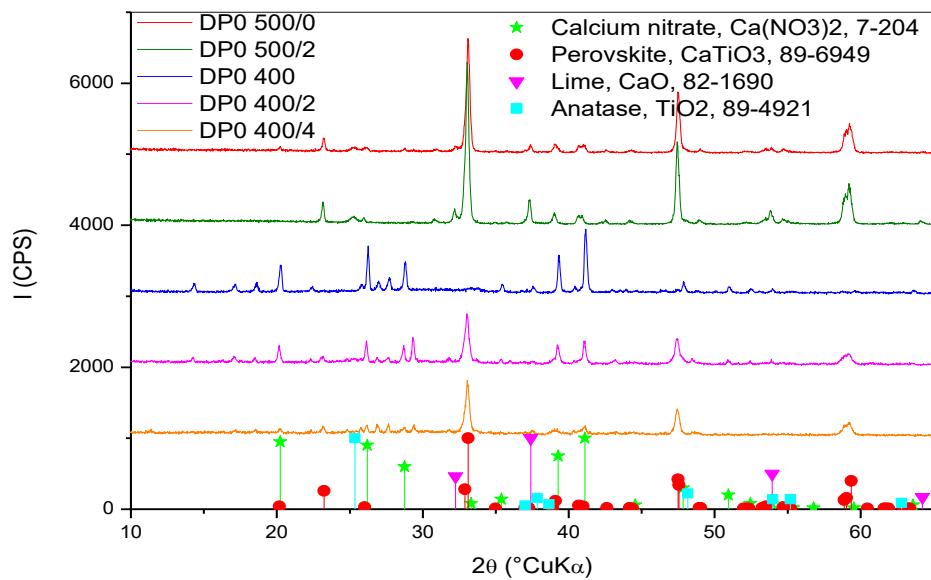
Slika 29. FTIR spektri uzorka DPO nakon termičke obrade pri različitim temperaturama.



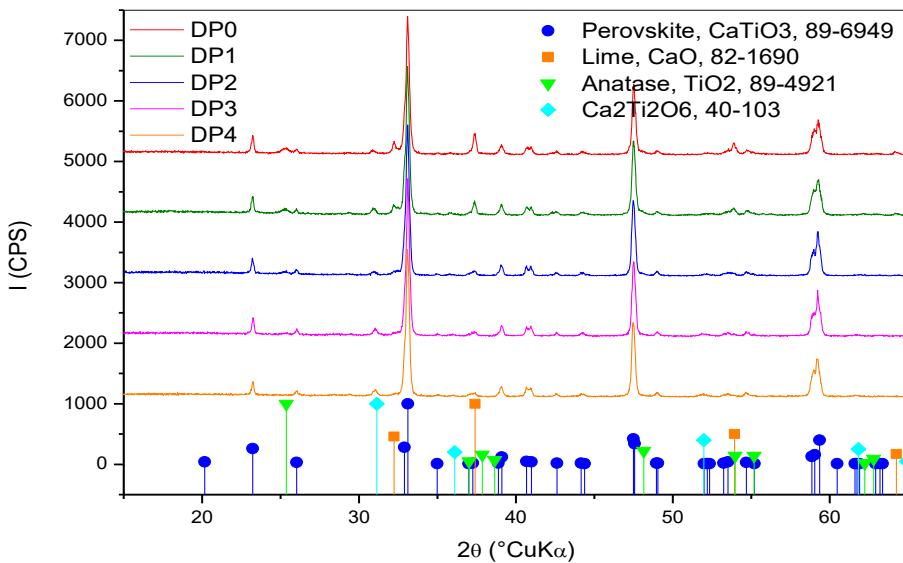
Slika 30. Difraktogrami uzorka DP4 nakon termičke obrade na različitim temperaturama.



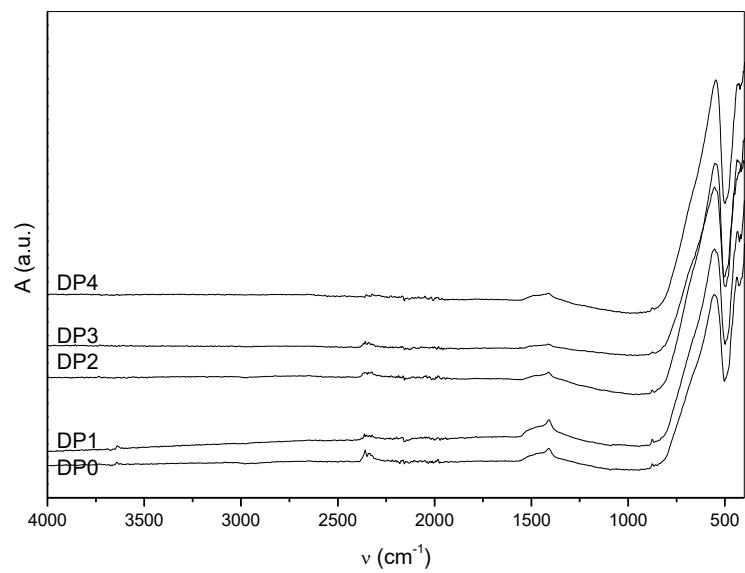
Slika 31. FTIR spektri uzorka DP4 nakon termičke obrade na različitim temperaturama.



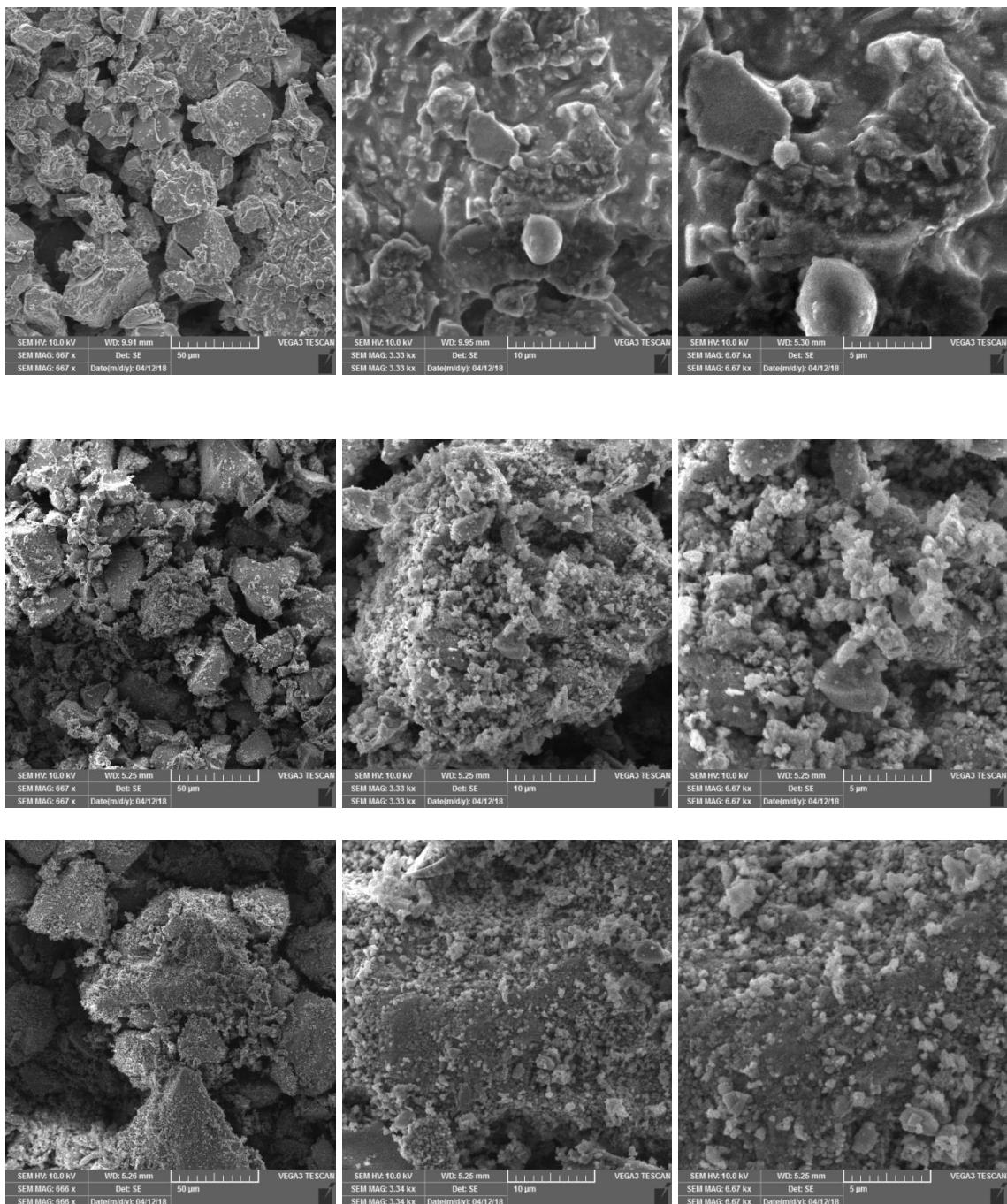
Slika 32. Difraktogrami uzorka DPO snimljenih nakon termičke obrade pri različitim temperaturama.



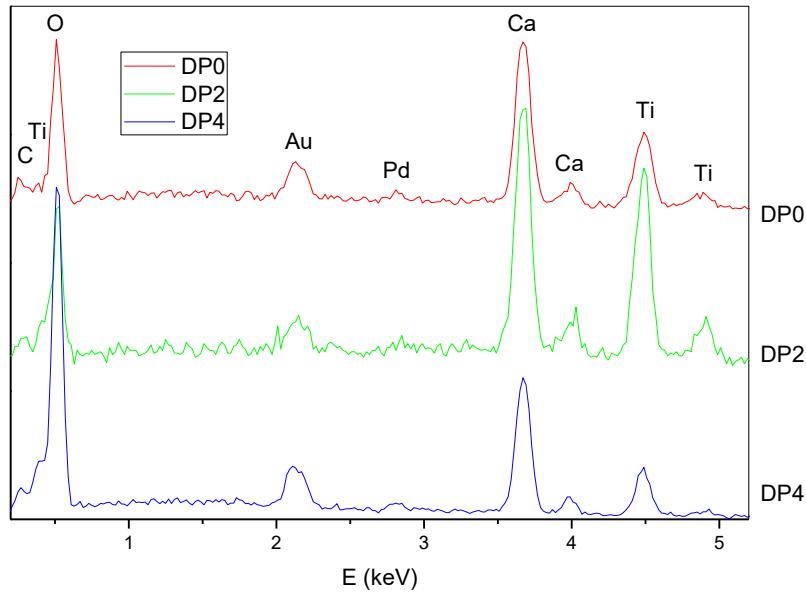
Slika 33. XRD difraktogrami pripremljenih uzoraka nakon termičke obrade na 500°C tijekom 2 sata.



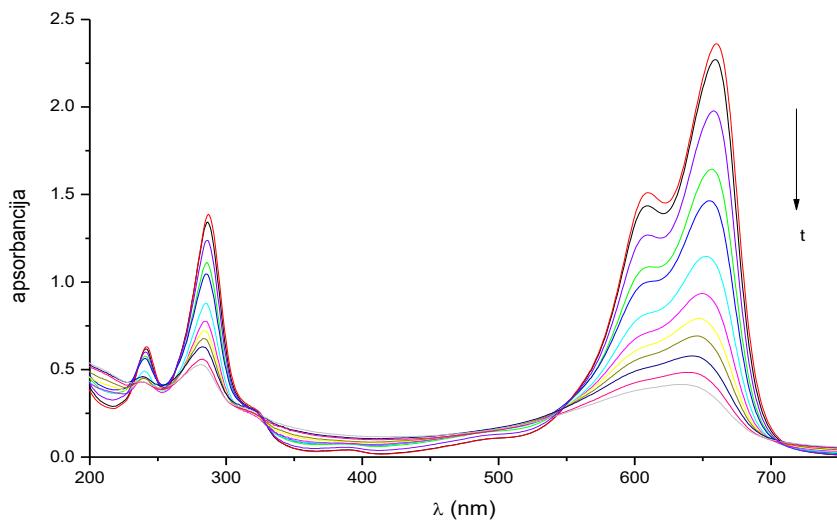
Slika 34. XRD difraktogrami pripremljenih uzoraka nakon termičke obrade na 500°C tijekom 2 sata.



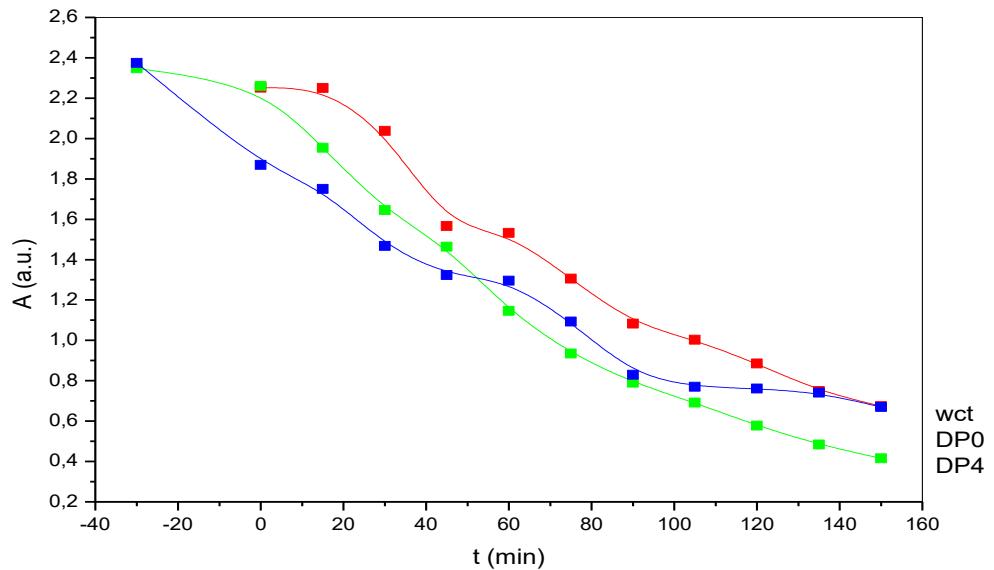
Slika 35. SEM mikrografije uzorka, od gore prema dolje redom: DP0, DP2 i DP4 termički obrađenih na 500°C tijekom 2 h.



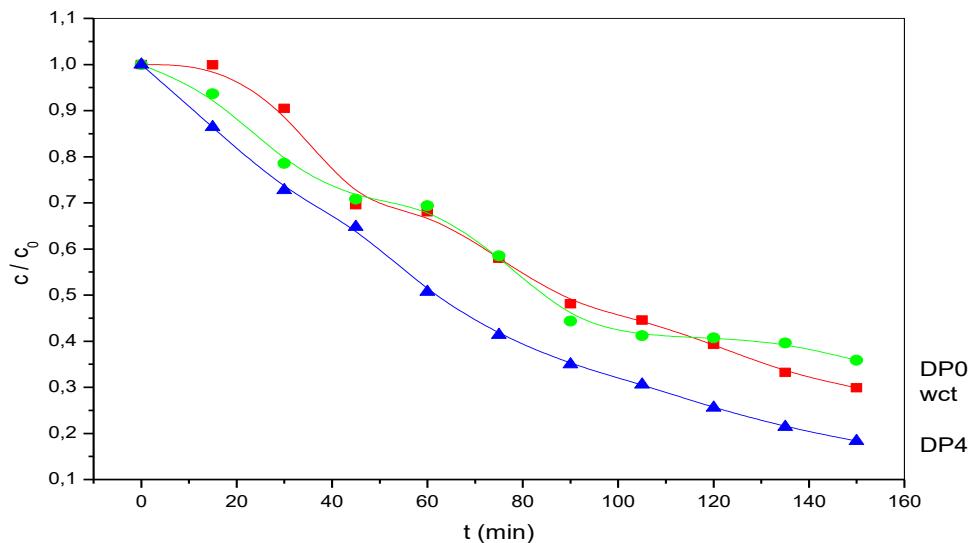
Slika 36. EDS spektri uzoraka DPO, DP2 i DP4 termički obrađenih na 500°C tijekom 2 sata.



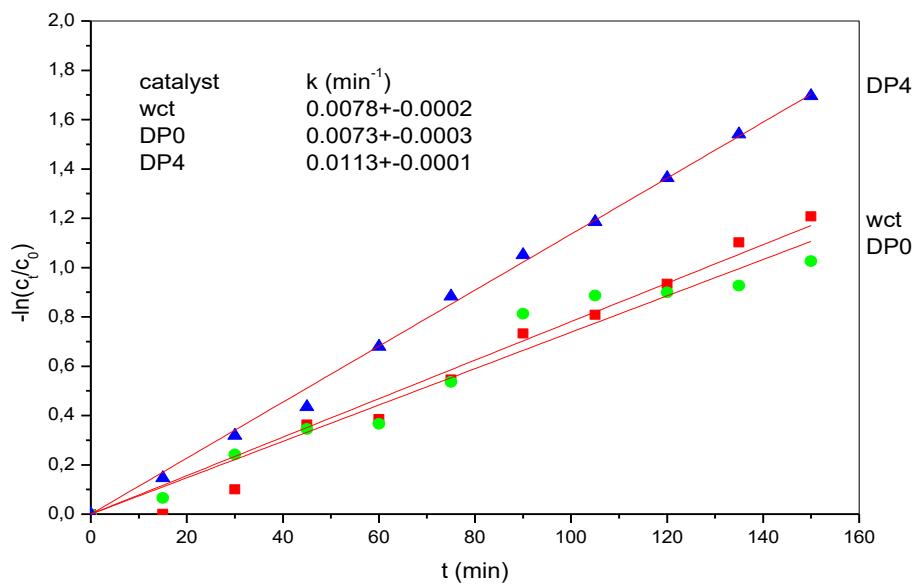
Slika 37. UV-VIS spektri MB nakon izlaganja UV zračenju različito vrijeme uz prisutnost DP4 katalizatora.



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



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



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 uzorka dobivenih sol-gel procesom. Difrakcijski maksimumi odgovaraju kalcij nitrat tetrahidratu, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$, (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 adsorpcijskih vrpcih 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 vrpci 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 vrpcamama nitrata. Adsorpcijska vrpca pri 1170 cm^{-1} karakteristična je za estere [58] Jedva vidljiva serija vrpcih od $2,980$ – $2,850 \text{ cm}^{-1}$ 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 endoternnih pikova pri $\sim 55^\circ\text{C}$, $\sim 100^\circ\text{C}$ i 150°C koji se kasnije djelomično preklapaju sa egzoternim pikovima koji se nalaze u istom temperaturnom intervalu. Ovi su pikovi jasno vidljivi samo za uzorce DP3 i DP4. Prva grupa pikova završava s egzoternim 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 egzoternih i endoternih pikova između 450°C i 610°C . Naposljeku, između 700°C i 800°C može se zapaziti endoterni 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 uzorce DP0 i DP4. Jedan, odnosno za neke uzorce dva, područja gubitka mase vidljiva su u drugom intervalu 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 mjerena, 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 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, (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 temperaturi. 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 spekture 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 nitrata 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 raspodu kalcij nitrata tetrahidrata na anhidrid nitrata i vodu. Egzotermni pikovi koji ih slijede rezultat su redoks procesa između nitrata i organskih komponenti te

6. ZAKLJUČAK

7. LITERATURA

[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/CaTiO₃ 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

[REDAKCIJSKI POKRIVAC] 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.