

# Priprava nanokristalnih jednostavnih oksidnih perovskita na bazi prijelaznih metala i lantanoida

---

**Basara, Roberto**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2022**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:182:326492>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-11-27**

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Department of Chemistry, Osijek](#)



**SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU**

**ODJEL ZA KEMIJU**

**DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ KEMIJE**

Roberto Basara

**PRIPRAVA NANOKRISTALNIH JEDNOSTAVNIH OKSIDNIH  
PEROVSKITA NA BAZI PRIJELAZNIH METALA I LANTANOIDA**

DIPLOMSKI RAD

Osijek, 2022

**SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU**

**ODJEL ZA KEMIJU**

**DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ KEMIJE**

Roberto Basara

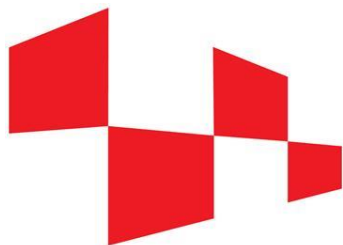
**PRIPRAVA NANOKRISTALNIH JEDNOSTAVNIH OKSIDNIH  
PEROVSKITA NA BAZI PRIJELAZNIH METALA I LANTANOIDA**

**DIPLOMSKI RAD**

Mentor: Prof. dr. sc. Igor Đerđ

Neposredni voditelj: dr. sc. Jelena Kojčinović

Osijek, 2022



**HRZZ**

Hrvatska zaklada  
za znanost

*Ovaj je diplomski rad izrađen na Odjelu za kemiju, Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku u sklopu HRZZ projekta „Istraživanje utjecaja metalnih promotora rijetkih zemalja i stupnja uređenja na redoks svojstva sustava  $CeO_2 - ZrO_2$ “ (PZS-2019-02-2467) pod mentorstvom voditelja projekta prof. dr. sc. Igora Đerđa uz pomoć neposredne voditeljice dr. sc. Jelene Kojčinović.*

## Zahvale

Za početak želim se zahvaliti mentoru prof. dr. sc Igoru Đerđu koji mi je pružio priliku za izradu ovog diplomskog rada, te na ukazanom povjerenju koje je za uzvrat donijelo veliku slobodu i samostalnost te znatnu količinu znanja koje će pomoći u mom daljnjem razvoju.

Zahvaljujem se neposrednoj voditeljici dr. sc. Jeleni Kojčinović na svemu dobrome, na svakoj minuti koju je izdvojila kako bi pomogla. Zahvaljujem se na svom znanju koje je vješto prenijela, na strpljenju kojega je trebalo jako puno, motivaciji, dostupnosti u bilo koje doba dana i naravno povjerenju koje je ukazala prilikom rada u laboratoriju. Također, zahvaljujem se na svojoj pomoći bez koje ovaj veliki rad ne bi bio moguć.

Također, veliko hvala asistentu Daliboru Tataru na pristupačnosti, dobrim riječima i velikoj pomoći.

Hvala svim mojim dragim kolegama i prijateljima sa studija na prijateljstvu i izvrsnoj suradnji, posebno Dariji i Dominiku, te Ani Ivanković na suradnji i velikoj pomoći prilikom izrade ovog diplomskog rada.

Jedino veliko hvala mojim dragim prijateljima Nini L., Filipu S., Ingu B., Damiru S., Filipu V., Kristini G., Nikolini H., Marinu M., Borni G. i Kevinu R. koji su bili tu za mene od prvog dana osnovne škole. Veliko hvala na svim savjetima, na svim druženjima i najveće hvala na bezuvjetnom prijateljstvu i bezbrojnim satima koje smo proveli zajedno!

Hvala mojoj dragoj djevojci Filipi V. koja me uvijek bodrila i gurala prema uspjehu, te bila uz mene kroz sve uspone i padove.

Hvala mojoj braći Antoniju B. i Mariju B., te šogorici Luciji B. od kojih sam prilikom svog odrastanja naučio sve, te hvala što su uvijek navijali za mene te mi pomagali da ostvarim svoje snove. Uz njih želio bih se zahvaliti svom dragom bratiću Davidu V. na konstantnoj motivaciji, dobrim savjetima i velikom prijateljstvu, odnosno bratstvu.

Za kraj, najveće hvala mojim dragim roditeljima Draženki i Darku koji su se borili za mene, brinuli za mene te mi omogućili ovaj studij i uz to sve ostalo.

**Još jednom veliko hvala!**

# TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

# Diplomski rad

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Diplomski sveučilišni studij kemije

**Znanstveno područje:** Prirodne znanosti

**Znanstveno polje:** Kemija

## PRIPRAVA NANOKRISTALNIH JEDNOSTAVNIH OKSIDNIH PEROVSKITA NA BAZI PRIJELAZNIH METALA I LANTANOIDA

Roberto Basara

**Mentor:** Prof.dr.sc. Igor Đerđ

**Neposredna voditeljica:** dr.sc. Jelena Kojčinović

### Sažetak

Kako je u današnje vrijeme porasla potreba za novim materijalima s velikim izborom svojstava, istraživanje perovskita uvelike je poraslo. Zbog velike mogućnosti dopiranja ovih spojeva, perovskiti su se pokazali kao odlični kandidati za veliki broj novih tehnologija.

U ovom diplomskom radu sintetizirani su nanokristalni oksidni perovskiti na bazi prijelaznih metala i lantanoida. Cilj uvođenja novih elemenata u sustav je povećati konfiguracijsku entropiju sustava kako bi se povećala njihova stabilnost te kako bi spojevi dobili nova svojstva. Svi navedeni perovskiti sintetizirani su modificiranom citratnom sol-gel metodom pri istim uvjetima, te su svi spojevi prošli jedan korak kalcinacije pri 600 °C u struji zraka s temperaturom zagrijavanja od 2 °C/min. Dobivani spojevi zatim su okarakterizirani rentgenskom difrakcijom na prahu (PXRD), termogravimetrijskom analizom (TGA/DSC), UV/VIS spektroskopijom i analizom specifične površine i eventualne poroznosti Brunauer–Emmett–Teller (BET) metodom.

**Diplomski rad obuhvaća:**

**Jezik izvornika:** Hrvatski

**Ključne riječi:** perovskit, sol-gel, visokoentropijski oksidi, rentgenska difrakcija na prahu

**Rad prihvaćen:** 29.08.2022.

**Stručno povjerenstvo za ocjenu:**

1. Prof. dr. sc. Berislav Marković, redoviti profesor
2. Prof. dr. sc. Igor Đerđ, redoviti profesor
3. Izv. prof. dr. sc. Elvira Kovač-Andrić, izvanredna profesorica
4. Izv. prof. dr. sc. Martina Medvidović Kosanović, izvanredna profesorica

**Rad je pohranjen:** Knjižnica Odjela za Kemiju, Franje Kuhača 20, 31000 Osijek

## **BASIC DOCUMENTATION CARD**

**Diploma Thesis**

Josip Juraj Strossmayer University of Osijek

Department of Chemistry

Graduate Study of Chemistry

**Scientific Area:** Natural Sciences

**Scientific Field:** Chemistry

### **SYNTHESIS OF SIMPLE NANOCRYSTALLINE OXIDE-BASED PEROVSKITES COMPRISING TRANSITION METALS AND LANTHANIDES**

Roberto Basara

**Supervisor:** Igor Đerđ, Ph.D., Full Professor

**Assistant supervisor:** Jelena Kojčinović, PhD

#### **Abstract**

As the need for new materials with a wide variety of properties has increased nowadays, perovskite research has grown greatly. Due to the high possibility of doping these compounds, perovskites have proven to be excellent candidates for a large number of new technologies.

In this thesis, nanocrystalline oxide perovskites based on transition metals and lanthanides were synthesized. The goal of introducing new elements into the system is to increase the configurational entropy of the system in order to increase their stability and to give the compounds new properties. All the mentioned perovskites were synthesized by a modified citrate sol-gel method under the same conditions, and all compounds underwent one step of calcination at 600 °C in an air flow with a heating temperature of 2 °C/min. The obtained compounds were further characterized by the X-ray powder diffraction (PXRD), thermogravimetric analysis (TGA/DSC), UV/VIS spectroscopy, and Brunauer–Emmett–Teller (BET) analysis.

**Thesis includes:**

**Original in:** Croatian

**Keywords:** perovskite, sol-gel method, high-entropy oxides, X-ray powder diffraction

**Thesis accepted:** 29.08.2022.

**Reviewers:**

1. Berislav Marković, Ph.D., Full professor
2. Igor Đerđ, Ph.D., Full professor
3. Elvira Kovač-Andrić, Ph.D, Associate professor
4. Martina Medvidović Kosanović, Ph.D, Associate professor

**Thesis deposited in:** Department of Chemistry library; Franje Kuhača 20, 31000 Osijek

## SADRŽAJ

1. Uvod .....	8
2. Literaturni pregled .....	9
2.1. Perovskiti .....	9
2.2. Lantanoidi .....	11
2.2.1. Cerij .....	12
2.3. Prijelazni metali .....	13
2.4. Svojstva perovskitnih oksida .....	13
2.4.1. Dielektrična svojstva perovskita .....	15
2.4.2. Električna vodljivost i supravodljivost perovskita .....	15
2.5. Metode pripreme perovskita .....	16
2.5.1. Pechinijeva metoda .....	17
2.5.2. Sinteza reaktivnim mljevenjem .....	18
2.5.3. Citratna sol–gel metoda .....	19
2.6. Višekomponentne legure .....	20
2.7. Visokoentropijski oksidi .....	21
3. Metode istraživanja polikristalnih spojeva .....	25
3.1. Rentgenska difrakcija na prahu (PXRD) .....	25
3.2. Termogravimetrijska analiza (TGA) .....	27
3.3. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) .....	28
3.4. UV/VIS spektroskopija .....	29
3.5. Brunauer–Emmett–Teller (BET) analiza .....	31
4. Eksperimentalni dio .....	33
4.1. Sinteza CeNiO <sub>3</sub> .....	33
4.2. Instrumentalne metode i uređaji .....	35
4.2.1. Rentgenska difrakcija na prahu (PXRD) .....	35
4.2.2. Termogravimetrijska analiza (TGA/DSC) .....	36
4.2.3. UV/Vis spektroskopija .....	36
4.2.4. Brunauer–Emmett–Teller (BET) analiza .....	37
5. Rezultati i rasprava .....	38
5.1. Strukturna analiza pomoću PXRD–a .....	38



<b>5.2. Termogravimetrijska analiza (TGA)</b> .....	44
<b>5.3. UV/Vis analiza</b> .....	46
<b>5.4. Brunauer–Emmett–Teller (BET) analiza</b> .....	52
<b>5.5. Fotokatalitička mjerenja</b> .....	54
<b>6. Zaključak</b> .....	58
<b>7. Literatura</b> .....	59
<b>8. Životopis</b> .....	62

## 1. Uvod

Podrijetlo perovskita može se pratiti unatrag do 1839. godine, kada je njemački znanstvenik, Gustav Rose, tijekom putovanja u Rusiju, otkrio novi mineral na bazi kalcijevog titanata u planinama Urala. Novopronađeni mineral nazvao je „perovskit“ u čast ruskom mineralogu Levu Aleksejeviču Perovskom [1]. Svoju prvu sintezu, perovskiti su dočekali gotovo 50 godina kasnije, kada su H. L. Wells i suradnici pripravili prvi halidni perovskit na bazi cezija i olova, čiju je strukturu tek 1950-ih otkrio C.K. Møller. [1]. Perovskiti su svoju upotrebu pronašli u: gorivim ćelijama, katalizatorima, plinskim senzorima, laserima i supravodljivim uređajima [1]. Godine 1978. D. Weber razvio je prvi organsko–anorganski halidni perovskit [1]. Novo tisućljeće počelo je naglim porastom istraživanja vezanog uz perovskite, što je dovelo do novih formulacija materijala, razvoja novih metoda sinteze, uvođenja konfiguracijske entropije u perovskitne spojeve i prvih koraka u njihovoj komercijalizaciji [1]. Cilj ovog rada bio je sintetizirati nanokristalne jednostavne perovskite na bazi prijelaznih metala i lantanoida koje je bilo potrebno okarakterizirati putem rentgenske difrakcije na prahu, PXRD-a (*eng. powder X-ray diffraction – PXRD*) kako bi se ustanovilo jesu li fazno čisti, te uspostaviti točne parametre prilikom sinteze za njihovo dobivanje u repetitivnom smislu. Također, cilj je bio i provjeriti termičku stabilnost, fotokatalitičku aktivnost i specifičnu površinu/veličinu pora sintetiziranih spojeva termogravimetrijskom analizom, TGA (*engl. thermogravimetric analysis – TGA*), UV/VIS spektroskopijom i fizisorpcijskim mjerenjima korištenjem BET (Brunnauer-Emmet-Teller) metode.

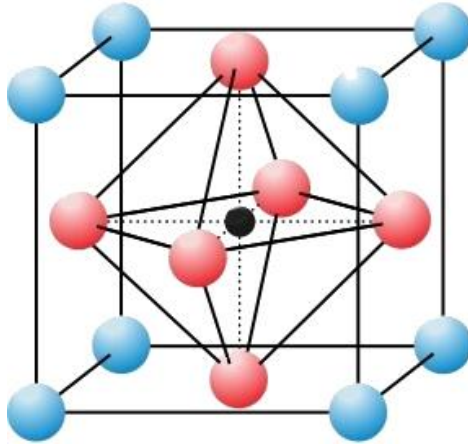
## 2. Literaturni pregled

### 2.1. Perovskiti

Perovskiti su klasa kemijskih spojeva čija je kemijska formula  $ABX_3$ , koja je ujedno poznata kao i sama struktura. Na mjestu A nalaze se kationi većeg ionskog radijusa, a to su najčešće kationi alkalijskih i zemnoalkalijskih metala i lantanoidi, ali i organski kationi. Na mjestu B nalaze se kationi manjeg ionskog radijusa, što su većinom kationi prijelaznih metala ili polumetala. Mjesto X je anionsko mjesto, koje najčešće zauzimaju halogenidi ili kisik [2]. Perovskiti posjeduju široki spektar karakteristika zbog velike mogućnosti izmjena kationa na mjestima A i B. Zbog različitih ionskih radijusa kationa i aniona, perovskiti mogu kristalizirati u različitim kristalnim sustavima, no idealni perovskiti kristaliziraju u kubičnom kristalnom sustavu [3]. Geometrijski uvjet koji se mora ispuniti da bi se dizajnirao perovskit izražen je Goldschmidtovim faktorom tolerancije u obliku **jednadžbe (1)**.

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} \cdot (r_B + r_O)}, \quad (1)$$

gdje  $t$  označava faktor tolerancije,  $r_A$  radijus kationa A,  $r_B$  radijus kationa B i  $r_O$  radijus aniona. Kod idealnih perovskita faktor tolerancije jednak je 1 ( $t = 1$ ), no ako je  $t \neq 1$  dolazi do deformacija kristalne rešetke. Kada je  $t < 1$ , radijus kationa A je premali te nastaju preduge A–O veze. Kation A u ovom slučaju uvjetuje rotaciju kako bi se veze A–O smanjile kako bi struktura bila što stabilnija. Ukoliko je  $t > 1$ , radijus kationa A je prevelik, a veze između A–O premale, te kation B nije optimalno koordiniran. Kada kation nije optimalno koordiniran dolazi do fotoelektrične distorzije oktaedra  $O_6$ , kako bi sustav prešao u stabilnije stanje. Distorzije ovog tipa još su poznate kao i Jahn–Tellerov učinak [4]. Prikaz jednostavnog perovskita kubične strukture može se vidjeti na **slici 1**.

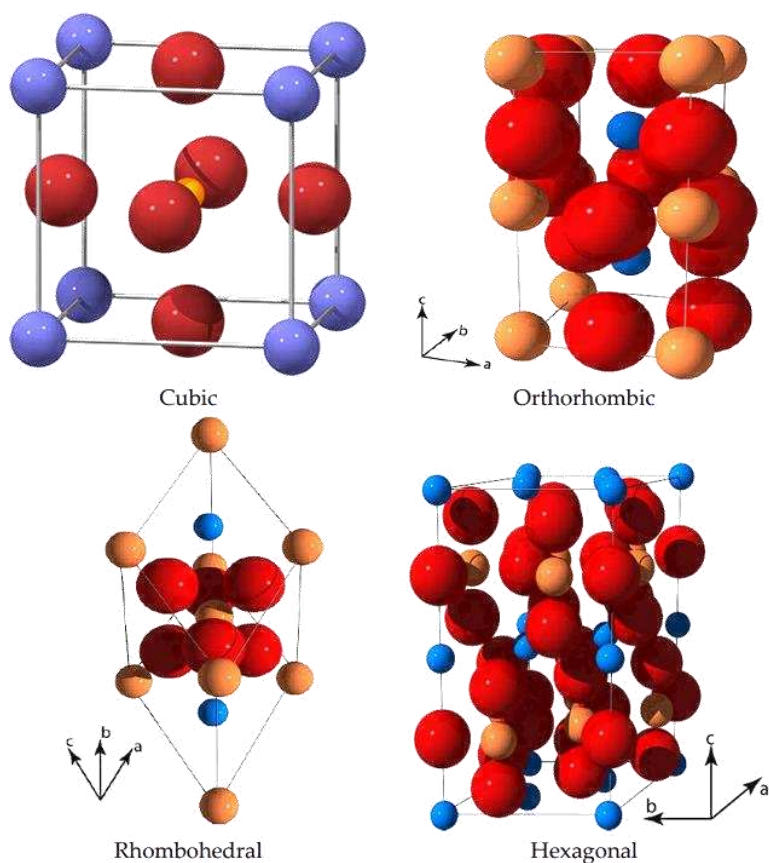


**Slika 1.** Shematski prikaz strukture kubičnog perovskita [5].

Na **slici 1.** crvena boja označava anion, plava boja kation A i crna boja kation B. Generalno, dva uvjeta moraju biti ispunjena kako bi došlo do nastajanja perovskita:

1. Elektroneutralnost – formula perovskita mora sadržavati neutralan naboj, pri čemu naboji kationa A i B ukupno moraju biti ekvivalentni naboju aniona X. U slučaju kisika:  $A^{1+}B^{5+}O_3$ ,  $A^{3+}B^{3+}O_3$  i  $A^{4+}B^{2+}O_3$ .
2. Ionski radijus –  $r_A > 0.09$  nm i  $r_B > 0.051$  nm te faktor tolerancije unutar raspona  $0.8 < t < 1.0$  [6].

Na **slici 2.** može se vidjeti shematski prikaz različitih perovskitnih ćelija koje ovise o razlikama radijusa pojedinih kationa. Kako svojstva perovskita ovise o kationima i anionima od kojih se sastoje, postoji veliki broj različitih doprinosa koje kationi i anioni mogu pridodati.



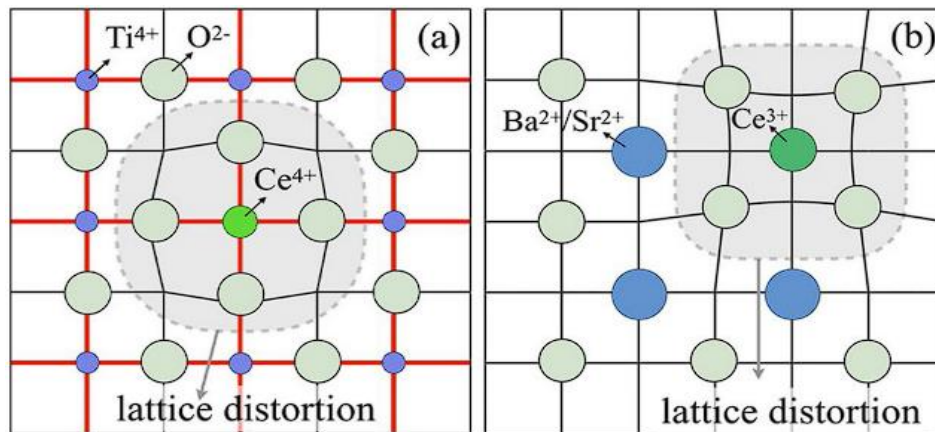
**Slika 2.** Shematski prikaz različitih perovskitnih sustava. Plave kugle odnose se na A kation, žute na B kation i crvene prikazuju kisikove anione koji formiraju oktaedre [6].

## 2.2. Lantanoidi

Lantanoidi su posebno dobri kandidati za dopiranje zbog svojih bogatih i jedinstvenih spektroskopskih emisija, koje su obično oštre linije u ultraljubičastom (eng. *ultraviolet* – UV) dijelu spektra pa sve do srednjeg infracrvenog (eng. *infrared* – IR) spektra [7]. Ove značajke mogu se iskoristiti za podešavanje fotoluminiscencija nanokristalnih perovskita do željenog položaja na spektru. Krećući se nizom lantanoida, dolazi do smanjenja ionskog radijusa i varijacije kemijskih, električnih i magnetskih svojstava, što pruža mogućnost upotrebe u raznim granama znanosti. Također, dopiranje perovskita lantanoidima pruža mogućnost otkrivanja temeljnih mehanizama pri dopiranju nanokristalnih perovskita [8].

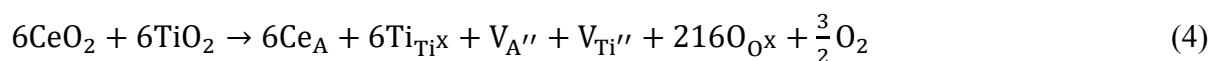
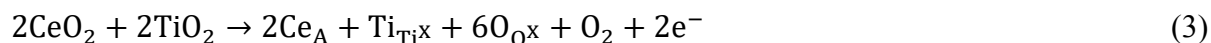
### 2.2.1. Cerij

Jedan od najatraktivnijih elemenata za dopiranje perovskita iz grupe lantanoida je cerij. Cerij posjeduje jedinstvena svojstva zbog mogućnosti lake izmjene između dva valentna stanja  $\text{Ce}^{3+}$  i  $\text{Ce}^{4+}$ . Uzimajući u obzir ionske radijuse,  $\text{Ce}^{3+}$  (1.34 Å za koordinacijski broj (k.b.)12) bi se trebao ugrađivati na dodekaedarski koordinirano A mjesto, a  $\text{Ce}^{4+}$  ioni (1.14 Å za k.b. 12) bi se trebali moći ugraditi u oktaedarski koordinirano B mjesto [9]. Općenito,  $\text{Ce}^{4+}$ , koji je stabilniji sam po sebi nego  $\text{Ce}^{3+}$  pri visokom parcijalnom tlaku kisika, može se lako reducirati u  $\text{Ce}^{3+}$  pri niskom parcijalnim tlakom kisika. Također, neke studije su pokazale da  $\text{CeO}_2$  može reagirati s drugim oksidima kako bi tvorio stabilnije kristalne faze koje mogu sadržavati  $\text{Ce}^{3+}$  pod oksidacijskom atmosferom [8]. Kada se  $\text{CeO}_2$  doda u barijev titanat  $\text{BaTiO}_3$ , koji sadrži suvišak  $\text{TiO}_2$ , Ce može lakše okupirati  $\text{Ba}^{2+}$  mjesta u obliku  $\text{Ce}^{3+}$  prilikom sinteriranja [9]. Hoće li Ce zauzeti mjesto A ili B ovisi o omjeru Ba/Ti, čime dolazi do različitih svojstava u materijalu. Hwang i suradnici [9] su demonstrirali da zamjena barijevog kationa s  $\text{Ce}^{3+}$  na mjestu A može smanjiti dielektričnu konstantu  $\text{BaTiO}_3$ . Također, ova zamjena smanjuje spontanu polarizaciju koja dovodi do značajnog oslabljenja feroelektriciteta. Nasuprot tome, dodavanjem  $\text{Ce}^{4+}$  na B mjesta dolazi do smanjenja temperature prijelaza i veoma izražene dielektrične relaksacije.



**Slika 3.** Ilustrirani shematski prikaz distorzija rešetke prilikom okupacije Ce na mjestu B a) i mjestu A b). Crvena linije označavaju Ti–O vezu [9].

Na **slici 3.** shematski su ilustrirani prikazi zauzeća iona cerija na mjestu A u obliku  $Ce^{3+}$ , na mjestu B u obliku  $Ce^{4+}$  te utjecaj različitih ionskih radijusa uslijed kojih dolazi do distorzija u samoj rešetci. Predloženi mehanizmi supstitucije cerija dani su **jednadžbama (2–4)**:



U **jednadžbi (1)**, A predstavlja Ba ili Sr, a **jednadžba (2)** prikazuje kompenzacijski mehanizam  $Ce^{4+}$  na mjestu B. **Jednadžbe (3–4)** prikazuju mehanizam supstitucije  $Ce^{3+}$  na A mjestu. V pripada elektronskim kationskim vakancijama. Nije posve dokazano koji od ovih mehanizama je odgovoran za supstituciju, no oba mehanizma imaju mogućnost odvijanja [9].

### 2.3. Prijelazni metali

Perovskitni oksidni materijali dobili su veliku pažnju zbog velike mogućnosti primjene u različitim znanstvenim poljima. Svojstva perovskita ovise o kationima na mjestu B, koji su najčešće prijelazni metali poput Ni, Cu, Mg, Zn, Co, Mn i ostalih. Prijelazni metali posebno su zanimljivi zbog svojih 3d orbitala te izrazite stabilnosti. Također, nanočestice prijelaznih metala intenzivno se koriste zahvaljujući svojim izvrsnim elektrokemijskim svojstvima, toplinskim i strukturnim stabilnostima, velikom dostupnošću, niskom cijenom i jednostavnosti njihovog rukovanja [10]. Zbog toga se u literaturi često pronalaze oksidne strukture koje sadrže jedan ili više kationa prijelaznih metala.

### 2.4. Svojstva perovskitnih oksida

Perovskitni oksidi pokazuju niz električnih svojstava i niz fenomena čvrstog stanja od izolacijskih, poluvodičkih, metalnih do supravodljivih svojstava, što ih čini vrlo fascinantnim materijalima za proučavanje. Osim toga, mnogi perovskiti pokazuju magnetski red, te se mogu pronaći veliki izbori magnetskih struktura. Neki perovskiti posjeduju lokalizirane elektrone, a neki delokalizirana

stanja energijskih vrpce, dok se svojstva nekih drugih perovskita nalaze između dva navedena stanja. Kako njihove strukture mogu sadržavati ione različitih veličina i naboja, to pokazuje veliku fleksibilnost njihovih sustava. S jedne strane, perovskiti pokazuju atomski raspored u obliku trodimenzionalnog niza oktaedara koji dijele kutove, dok s druge strane, slojeviti perovskiti uključuju dvodimenzionalne slojeve dijeljenih oktaedarskih kutova koji su odvojeni kationskim slojevima [11]. Rezultat toga, elektronske energijske vrpce perovskita i slojevitih perovskita su veoma neuobičajene, te su im strukture i svojstva jedinstveni. Pokazuju veliku raznolikost električnih, optičkih i magnetskih svojstava, jer čak i do 90% elemenata iz periodnog sustava može biti stabilno u perovskitnoj strukturi. Također se koriste u fotokromatskoj i elektrokromatskoj pohrani slika. Posjeduju odlična katalitička svojstva za nekoliko reakcija kao što su: oksidacija ugljikovodika, ugljikovog monoksida i razvijanje vodika. Primjenu su pronašli i u elektrokemijskim sustavima, poput senzora, biosenzora, fotoelektrokatalizatora za cijepanje vode i gorivih ćelija [6]. U **tablici 1.** mogu se vidjeti kako različite kombinacije elemenata mogu dovesti do različitih svojstava.

**Tablica 1.** Perovskiti i njihova svojstva (t pripada tetragonskoj strukturi i h heksagonskoj).

Izolatorska svojstva	Metalna svojstva	Magnetska svojstva	Supravodljiva svojstva
			SrTiO <sub>3</sub>
WO <sub>3</sub>	ReO <sub>3</sub>	PbCrO <sub>3</sub>	Na <sub>x</sub> WO <sub>3</sub> (t)
NaTaO <sub>3</sub>	NaWO <sub>3</sub>	LaCrO <sub>3</sub>	K <sub>x</sub> WO <sub>3</sub> (t)
SrTiO <sub>3</sub>	KMoO <sub>3</sub>	CaMnO <sub>3</sub>	K <sub>x</sub> WO <sub>3</sub> (h)
BaTiO <sub>3</sub>	SrNbO <sub>3</sub>	LaMnO <sub>3</sub>	Rb <sub>x</sub> WO <sub>3</sub> (h)
KTaO <sub>3</sub>	LaTiO <sub>3</sub>	LaCoO <sub>3</sub>	Cs <sub>x</sub> WO <sub>3</sub> (h)
LiNbO <sub>3</sub>	LaWO <sub>3</sub>	LaFeO <sub>3</sub>	Li <sub>x</sub> WO <sub>3</sub> (h)

Perovskiti također posjeduju svojstva poput feroelektričnosti kao što je kod primjera BaTiO<sub>3</sub>, dok kod Ba<sub>2</sub>YCu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> posjeduje supravodljivost. Dodatno, mogu posjedovati i dobra katalitička svojstva prema brojnim reakcijama. U **tablici 2.** mogu se vidjeti neka od najčešćih svojstva nekih perovskita [6].



**Tablica 2.** Najčešća svojstva perovskita.

Svojstva	Spojevi
Feromagnetska	BaTiO <sub>3</sub> , PdTiO <sub>3</sub>
Piezoelektrična	Pb(Zr,Ti)O <sub>3</sub> , (Bi,Na)TiO <sub>3</sub>
Električna vodljivost	Pb(Zr,Ti)O <sub>3</sub> , (Bi,Na)TiO <sub>3</sub>
Supravodljivost	La <sub>0.9</sub> Sr <sub>0.1</sub> CuO <sub>3</sub> , YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub> , HgBa <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
Ionska vodljivost	La(Ca)AlO <sub>3</sub> , CaTiO <sub>3</sub> , La(Sr)Ga(Mg)O <sub>3</sub> , BaZrO <sub>3</sub> , SrZrO <sub>3</sub> , BaCeO <sub>3</sub>
Magnetska	LaMnO <sub>3</sub> , LaFeO <sub>3</sub> , La <sub>2</sub> NiMnO <sub>6</sub>
Katalitička	LaCoO <sub>3</sub> , LaMnO <sub>3</sub> , BaCuO <sub>3</sub>

#### 2.4.1. Dielektrična svojstva perovskita

Dielektrični materijali posjeduju inherentna svojstva kao što su feroelektričnost, piezoelektričnost i piroelektričnost [6]. Jedno od veoma bitnih svojstava je upravo feroelektričnost, koje postoji kod perovskita poput BaTiO<sub>3</sub> i PdZrO<sub>3</sub> te kod njihovih dopiranih spojeva. Dokazano je da BaTiO<sub>3</sub> prilikom zagrijavanja prelazi iz monoklinskog kristalnog sustava u tetragonski, te daljnjim zagrijavanjem u kubični. Prilikom prelaska u kubični sustav, BaTiO<sub>3</sub> više ne pokazuje feroelektrična svojstva [6].

#### 2.4.2. Električna vodljivost i supravodljivost perovskita

Supravodljivost je jedno od očitih svojstava koje perovskiti posjeduju. Na primjer, perovskiti na bazi bakra pri visokim temperaturama ponašaju se poput supravodiča. Kako bi perovskit pokazivao supravodljiva svojstva, prisustvo Cu iona na B mjestu je esencijalno, dok se na mjestu A mogu izmjenjivati različiti kationi. Sama supravodljivost ovih materijala je povezana sa slojevima Cu–O, dok je  $T_c$  (temperatura supravodljive tranzicije) povezana s brojem Cu–O slojeva u kristalnoj rešetci. Povećanjem stabilnosti strukture ovih materijala moguće je dodatno povećati  $T_c$ . Električna vodljivost je pak usko povezana i s kationima na mjestu A. Stoga, dopiranjem mjesta A raznim kationima moguće je povećati broj mobilnih nosača naboja [12].

### 2.4.3. Katalitička svojstva perovskita

Perovskiti pokazuju izvanrednu kemijsku stabilnost i katalitičku aktivnost, te se zbog toga proučavaju kao katalizatori za brojne reakcije. Ovi materijali mogu se opisati kao kisikom aktivirani ili oksidacijom aktivirani katalizatori. Sama katalitička aktivnost djelomično je povezana s velikom površinskom aktivnošću, velikim brojem kisikovih vakancija i kisikovom aktivacijom odnosno omjerom redukcije kisika [6]. Mogu se koristiti kao katalizatori za ispušne plinove iz automobila (zbog izrazite termičke stabilnosti), inteligentni katalizatori za automobile, katalizatori za razgradnju organskih bojila te razne katalitičke reakcije u okolišu [6]. Perovskiti koji sadrže Cu, Co, Mn ili Fe pokazuju izrazitu katalitičku aktivnost prema direktnoj kompoziciji dušikovih oksida pri povišenim temperaturama [6]. Kataliza reakcije koja je prikazana **jednadžbom (5)** smatra se jednom od težih reakcija.

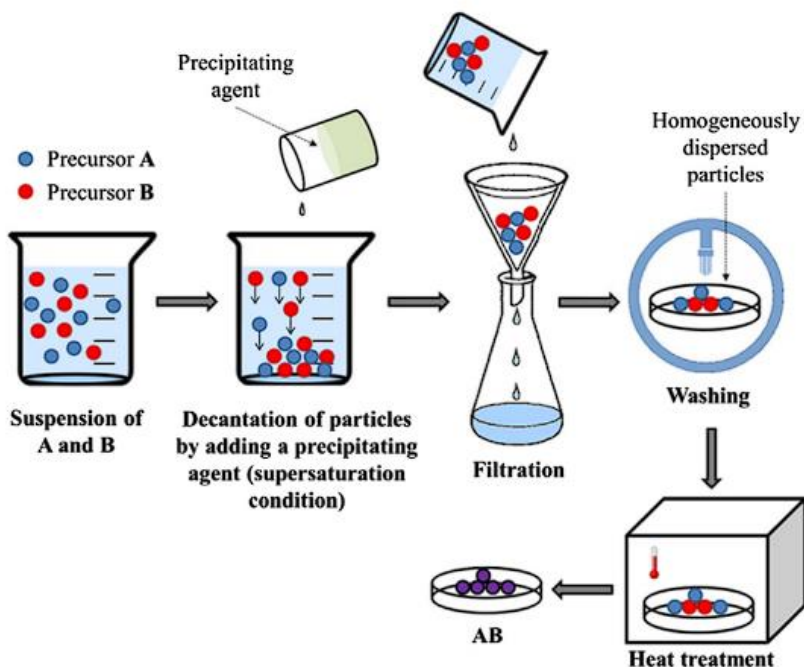


Odlična katalitička aktivnost ovih spojeva odvija se zbog kisikovih vakancija na površini katalizatora i jednostavne eliminacije površinskog kisika u obliku produkta reakcije [6]. Odnosno, reakcija je reverzibilna i omogućuje ponovno korištenje katalizatora.

### 2.5. Metode priprave perovskita

Prve metode priprave perovskita bazirale su se na sintezama u čvrstom stanju i metodama koprecipitacije. Metode sinteze u čvrstom stanju su vrlo jednostavne termalne metode, u kojima se prekursori metalnih kationa melju, miješaju te kalciniraju nekoliko puta na temperaturama iznad 1000 °C, kako bi se osigurala razgradnja, difuzija iona krutina–krutina i potpuna konverzija jednostavnih oksidnih faza u perovskit. Mana ovih metoda je dobivanje produkata s vrlo malim specifičnim površinama koje su često manje od 5 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Koprecipitacijske metode pak osiguravaju kristalizacije perovskita na nešto nižim temperaturama, 700 °C – 900 °C. U ovoj metodi polazi se od vodene otopine prekursora kationa A i B kao što se može vidjeti na **slici 4**. Koprecipitacija u bazičnom mediju daje amorfni miješani hidroksid A i B. Preraspodjela kationa u masi nastale amorfne krutine je homogenija i samim time pogoduje bržem nastanku kristalne

faze perovskita, za razliku od termalnih metoda. Ovom metodom moguće je dobiti materijale nešto veće specifične površine od oko  $15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  [13]. Izgled klasične koprecipitacijske sintetske metode može se vidjeti na **slici 4**.



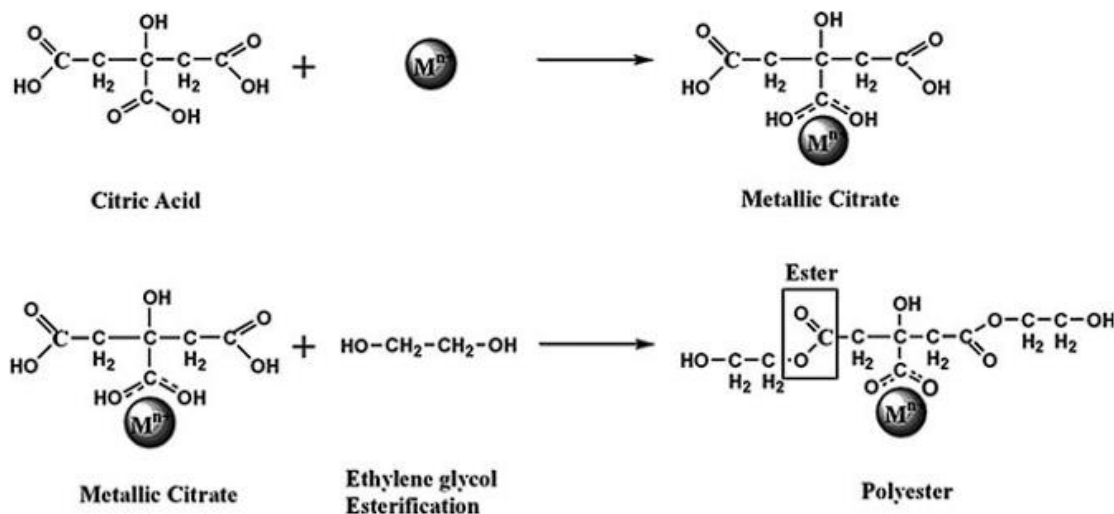
**Slika 4.** Shematski prikaz osnovnih koraka koprecipitacijske metode sinteze perovskita [13].

Kako ove metode imaju nedostatke, razvoj i potraga za bolje kontrolirajućim sintezama se nastavila sve do 80-ih godina kada je Pechini razvio novu metodu u kojoj se  $\alpha$ -hidroksikarboksilna kiselina koristi kao kelat za različite metalne katione pri čemu se temperatura kalcinacije znatno smanjila [14].

### 2.5.1. Pechinijeva metoda

Pechinijeva metoda prvi puta se upotrijebila u sintezi  $\text{CeNb}_3\text{O}_9$ , pri različitim temperaturama kalcinacije ( $600 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  i  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Polimerizirana je otopina vode, limunske kiseline, etilen glikola, amonijeva niobija oksalata i cerijevih iona, koja je zatim kalcinirana na  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  u vremenu od 2 sata. Nastali prekursori gelovi su zatim ponovno kalcinirani u drugom koraku na nešto višim temperaturama ( $600^\circ\text{C}$ ,  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  i  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ) kako bi se dobili perovskiti na različitim temperaturama

[15]. Kada se reakcija odvija u prisutnosti poliola, kelacija uzrokuje nastanak homogenog gela. Pri povišenim temperaturama dolazi do razgradnje, čime nastaje amorfni homogeni materijal koji u sebi sadržava metalne ione, koji se daljnjom kalcinacijom prevode u kristalni perovskit. Ova metoda odlikuje se niskim temperaturama kalcinacije, te dobivanjem nanokristalnih materijala visoke specifične površine. Prilikom sinteze perovskita koji sadržavaju prijelazne metale (Co i Mn) moguća je kalcinacija u jednom koraku pri temperaturama od 550 °C do 650 °C. Većina sinteza kao kelirajući agens koristi limunsku kiselinu, no sinteze je moguće izvršiti i pomoću drugih kiselina poput, npr. jabučne kiseline ili etilendiamintetraoctene kiseline (eng. *ethylenediaminetetraacetic acid* – EDTA). EDTA je najčešća zamjena za limunsku kiselinu jer ima prednost keliranja većine metala budući da sadrži četiri karboksilne grupe. Također, moguće je koristiti i polivinil alkohol (PVA) koji omogućuje stvaranje trodimenzionalne mreže prilikom nastanka gel faze. Generalno, specifična površina materijala pripremljenih ovom metodom iznosi između  $15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  i  $20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  [16]. Shematski prikaz navedenih reakcija može se vidjeti na **slici 5**.



Slika 5. Shematski prikaz reakcija Pechinijeve metode [16].

### 2.5.2. Sintaza reaktivnim mljevenjem

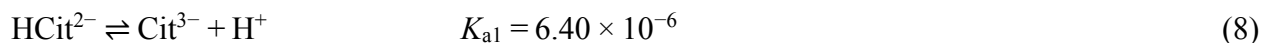
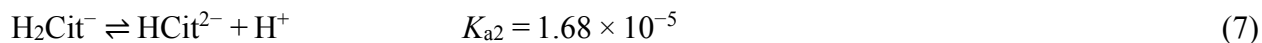
Sinteza reaktivnim mljevenjem je metoda pripreme perovskitnih materijala pomoću mljevenja koje se odvija u tri koraka. Taj je proces popraćen relativno kratkom kalcinacijom na 300 °C u vremenu od 2 sata. Tri uzastopna koraka su:

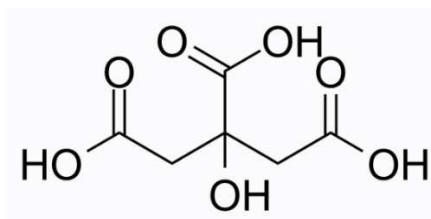
1. Sinteza u čvrstom stanju (eng. *solid state synthesis* – SSR) – oksidni prekursori se homogeno miješaju kako bi molarni udio A : B bio 1. Kalcinacija se izvodi u kratkom vremenskom roku u atmosferi statičkog zraka kako bi se dobila perovskitna faza.
2. Visokoenergijsko kuglično mljevenje (eng. *high-energy ball milling* – HEBM) – Uzorak je potrebno kalcinirati prije sljedećeg koraka.
3. Niskoenergijsko kuglično mljevenje u mokrom (eng. *low-energy ball milling in wet* – LEBM) – nakon čega se uzorak skuplja pomoću vode te se ostavlja sušiti na 150 °C preko noći. Uzorak je potrebno zatim kalcinirati prije karakterizacije i upotrebe.

U prvom koraku (SSR) nastaju mikrokristalne faze vrlo malih specifičnih površina. U drugom koraku (HEBM) dolazi do smanjenja kristalita (~20 nm) i nastanka gustih agregata. Zbog gustoće agregacije, specifična površina ostaje veoma mala, najčešće ispod 4 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Treći korak (LEBM), dopušta česticama da se deaglomeriraju, što rezultira povećanjem specifične površine. Neovisno o kompoziciji samog perovskita, izvedba ovih koraka uvijek je ista: SSR < HEBM < LEBM [17].

### 2.5.3. Citratna sol-gel metoda

U ovoj metodi koristi se jedna od najuobičajenijih organskih molekula, limunska kiselina. Limunska kiselina je slaba triprotonska kiselina koja posjeduje 3 karboksilne skupine koje se mogu disociirati što se vidi iz **jednadžbi (6–8)** [3]. Shematski prikaz molekule limunske kiseline može se vidjeti na **slici 6**.





**Slika 6.** Struktura limunske kiseline [18].

Prilikom tipične sinteze, vodene soli metala, npr. nitrata se pomiješaju s vodenom otopinom limunske kiseline, koja se zagrijavanjem pretvara u viskoznu otopinu odnosno gel. Prilikom ove sinteze u otopinu moguće je dodati lužine poput amonijaka ili etilen diamina kako bi se regulirala pH vrijednost i time pojačalo vezanje kationa za citrat. Kontrola pH vrijednosti ima posebno velik utjecaj u sustavima s nekoliko različitih metalnih kationa. To je važno kako bi se poboljšao nastanak stabilnih metal–citrat kompleksa i smanjila šansa za taloženje individualnih hidroksida [19]. Ovom metodom se najčešće pripremaju praškasti metalni oksidi. Sama pretvorba gel faze u metalne okside postiže se pirolizom na zraku, gdje temperatura ovisi od sustava do sustava. Glavna prednost ove metode je homogenizacija početnog materijala, gdje se metal–citrat gel zagrijava, čime se organski dijelovi raspadaju (300 °C – 400 °C). Prisutnost organske matrice u prvim koracima ove metode može osigurati, da kada dođe do nukleacija, mjesta budu raspršena i brojna što osigurava malu veličinu kristalita [20]. Kod sinteza tercijarnih i kvaternih sustava, organska matrica osigurava da se različiti metalni kationi miješaju na atomskim skalama. Čak i kod sustava gdje spoj neće kristalizirati na temperaturama ispod 700 °C, matrica osigurava da sustav ostane amorfan sve dok konačni produkt ne krene stvarati jezgru. Ovo je od velike važnosti kod tercijarnih i kvaternih metalnih oksida, gdje nukleacija i rast međufaze mogu poremetiti homogenost sustava, što zauzvrat rezultira česticama nepravilnih veličina u krajnjem produktu. Homogenost citratnih sol–gel prekursora također utječe na sniženje reakcijske temperature, za razliku od sintetskih metoda u čvrstom stanju.

## 2.6. Višekomponentne legure

Tradicionalno, iskorištavanje samorodnih metala i umjetnih legura iz ekstraktivnih elemenata u većini slučajeva bazira se na jednom glavnom elementu ili spoju. Iako se čisti metali s minimalnim udjelom nečistoća koriste u nakitu, električnim, optičkim i drugim primjenama, legure metala

uvelike poboljšavaju specifična mehanička, fizikalna i/ili kemijska svojstva. Stoga je većina legura višekomponentna. Priprema hrane miješanjem ili blendanjem može se uzeti kao primjer, gdje se miješanjem voća i povrća dobiva miješani sok u koji se zatim mogu dodati kruti dodatci kako bi se poboljšao okus ili sama hranjivost, no sok i dalje ostaje homogen. Slično tome, metalurzi su pokušali sintetizirati nove legure miješajući razne metalne elemente, u različitim omjerima [21]. Osim metalnih elemenata, miješaju se i metalne komponente u spojevima.

## 2.7. Visokoentropijski oksidi

Kada kinetički faktori nisu u igri, nastanak faza uvjetovan je slobodnom Gibbsovom energijom ( $G$ ), koja je u odnosu s entalpijom ( $H$ ) i entropijom ( $S$ ) [21], što se može vidjeti iz **jednadžbe (9)**.

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}} , \quad (9)$$

gdje je  $\Delta G_{\text{mix}}$  slobodna Gibbsova energija miješanja,  $\Delta H_{\text{mix}}$  je entalpija miješanja,  $\Delta S_{\text{mix}}$  entropija miješanja i  $T$  temperatura pri kojoj se različiti elementi miješaju. Također, bitno je napomenuti da se  $\Delta S_{\text{mix}}$  odnosi na sve izvore entropije kao što su: vibracijska, elektronska, magnetska i konfiguracijska. Prije same definicije visokoentropijskih oksida (eng. *high-entropy oxides* – HEO), bitno je razumjeti miješanu i konfiguracijsku entropiju HEO spojeva, koji nastaju prilikom miješanja komponenti u novi sustav. Pomoću Boltzmannove jednadžbe entropije moguće je izračunati konfiguracijsku entropiju nekog sustava. Ovaj je izraz prikazan pomoću **jednadžbe (10)**.

$$\Delta S_{\text{conf}} = k_B \ln w , \quad (10)$$

gdje je  $k_B$  Boltzmannova konstanta ( $k_B = 1.380649 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$ ),  $w$  je broj načina na koji se slobodna energija može miješati, ili slobodna energija koja se dijeli između čestica u sustavu. Za nasumičnu  $n$ -komponentnu čvrstu otopinu, kod koje  $i$ -te komponente imaju molarnu frakciju  $x_i$ , idealna konfiguracijska entropija piše se kao **jednadžba (11)**.

$$S_{\text{config}} = -R[(\sum_{i=1}^N x_i \ln(x_i))] \quad (11)$$

Odnosno, kako perovskiti posjeduju kationski i anionski položaj **jednadžba (11)** može se pisati kao **jednadžba (12)**.

$$S_{\text{config}} = -R[(\sum_{i=1}^N x_i \ln(x_i))_{\text{kationski položaj}} + (\sum_{i=1}^M x_i \ln(x_i))_{\text{anionski položaj}}], \quad (12)$$

gdje je  $R$  plinska konstanta ( $R = 8.314 \text{ J/K/mol}$ ),  $N$  i  $M$  označavaju broj različitih kationa, odnosno aniona, a  $x_i$  i  $x_j$  označavaju koncentraciju kationa, odnosno aniona. Ukoliko anionski položaj zauzima isključivo kisik, onda se drugi dio jednadžbe (anionski dio) može zanemariti te se koristi **jednadžba (11)**. Kako bi se entropija u perovskitnom sustavu uopće mogla javiti, struktura perovskita mora biti neuređena, odnosno na jednom kristalografskom položaju (A, B ili X) mora doći do nasumične izmjene nekoliko različitih vrsta kationa [21]. U **tablici 3.** mogu se vidjeti konfiguracijske entropije za spojeve s različitim brojem elemenata ( $n$ ).

**Tablica 3.** Tablični prikaz konfiguracijske entropije u smislu R–a.

$n$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
$\Delta S_{\text{conf}}$	$0R$	$0.69R$	$1.1R$	$1.39R$	$1.61R$	$1.79R$	$1.95R$	$2.08R$	$2.2R$	$2.3R$	$2.4R$	$2.49R$	$2.57R$

Iako ukupna entropija miješanja posjeduje četiri faktora: konfiguracijski, vibracijski, magnetski dipol i električnu nasumičnost, konfiguracijska entropija je i dalje dominantnijeg utjecaja nego druge navedene. Stoga, konfiguracijska entropija često predstavlja cjelokupni termin, kako bi se izbjegli izračuni za određivanje ostalih doprinosa. U **tablici 3.** izlistane su konfiguracijske entropije spojeva u ekvimolarnim udjelima, izraženi pomoću plinske konstante  $R$ . Iz priloženog se vidi da konfiguracijska entropija raste dodavanjem elemenata. Promjena entropije po molu,  $\Delta S_f$ , iz krutine u tekućinu iznosi približno jednu plinsku konstantu ( $R$ ) za metale, što se definira kao Richardovo pravilo. Promjena entalpije ili latentne topline po molu tijekom taljenja,  $\Delta H_f$ , u korelaciji je s  $\Delta S_f$  putem **jednadžbe (13)** jer je promjena slobodne Gibbsove energije  $\Delta G_f$  jednaka nuli.

$$T_m \Delta S_f = \Delta H_f, \quad (13)$$



gdje je  $T_m$  prosječna temperatura taljenja N-elemenata. Zbog promjene broja veza u krutoj i tekućoj fazi,  $\Delta H_f$  se smatra energijom potrebnom za razaranje približno jedne dvanaestine svih veza u molu gusto složene krutine. Stoga,  $T_m\Delta S_f$  je približno jednak jednoj dvanaestini energije veze u molu čvrsto pakiranih krutina. Ako se utjecaj energije deformacije zanemari zbog veličine atoma, entalpija miješanja od kemijske veze i entropija miješanja su dva glavna čimbenika koji imaju utjecaj na stanje ravnoteže sustava. Za razliku od pozitivne entalpije miješanja koja je pokretačka sila za stvaranje segregiranih stanja i negativne entalpije miješanja koja je pokretačka sila za stvaranje spojeva, entropija miješanja je pokretačka sila za stvaranja nasumičnih čvrstih otopina [21].

Entropija miješanja od  $1.5R$  po molu prevelika je za usporedbu s entalpijom miješanja, stoga postoji velika vjerojatnost za nastanak čvrstih otopina. Kako se vidi iz **tablice 3.**, sustav s 5 elemenata približno odgovara toj vrijednosti s  $1.61R$  po molu, te se oksidi s pet elemenata klasificiraju kao visokoentropijski oksidi. Uzimajući sve navedene pojmove u obzir, postoje dvije definicije za visokoentropijske okside. Prva definicija se bazira na samoj kompoziciji sustava, dok se druga definicija bazira na konfiguracijskoj entropiji. Sustavi koji posjeduju konfiguracijsku entropiju veću od  $1.5R$  pripadaju visokoentropijskim oksidima, neovisno postoje li u jednoj fazi ili u više faza pri sobnoj temperaturi, što se može zapisati u obliku **jednadžbe (14)**.

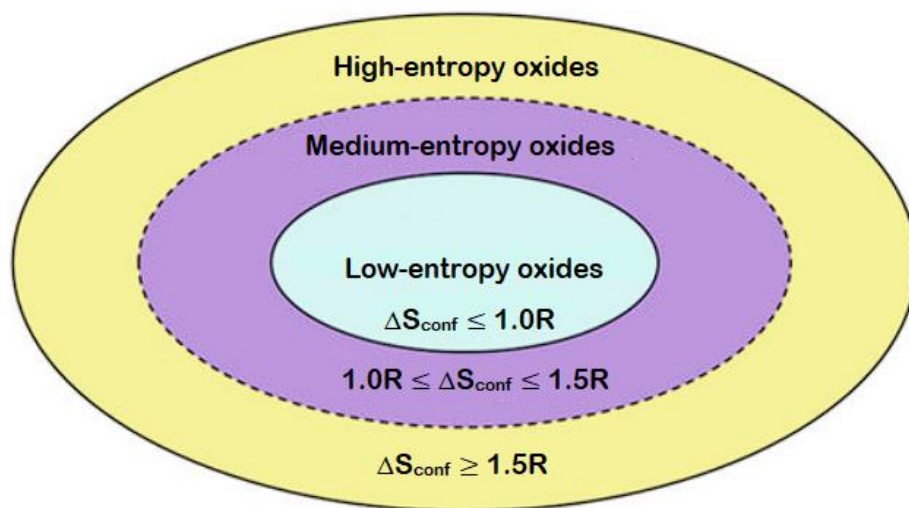
$$\Delta S_{\text{conf}} \geq 1.5R \quad (14)$$

Kako je  $1.5R$  donja granica za visokoentropijske okside, srednjeentropijski oksidi i niskoentropijski oksidi definiraju se kako bi se postavila jasna razlika utjecaja entropije miješanja.  $1R$  se uzima kao granica između srednjeentropijskih i niskoentropijskih oksida, a razlika se definira u obliku **jednadžbi (15–16)**. Za srednjeentropijske okside vrijedi:

$$1.0R \leq \Delta S_{\text{conf}} \leq 1.5R \quad (15)$$

$$\Delta S_{\text{conf}} \leq 1.0R \quad (16)$$

Klasična raspodjela entropijskih oksida i vrijednosti njihovih konfiguracijskih entropija mogu se vidjeti na **slici 7**.



**Slika 7.** Klasična raspodjela entropijskih oksida i njihove granice [22].

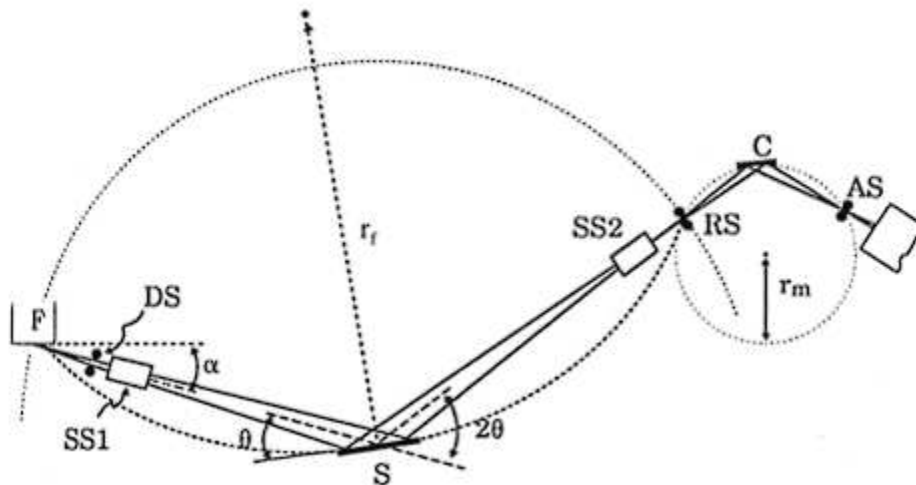
### 3. Metode istraživanja polikristalnih spojeva

#### 3.1. Rentgenska difrakcija na prahu (PXRD)

Rentgenska difrakcija na prahu je vrsta rentgenske difrakcije koja se može koristiti za:

- Određivanje stupnja kristaliničnosti u djelomično amorfnim materijalima
- Kvantitativno određivanje faza
- Određivanje veličine kristalita
- Kristalografsku analizu strukture
- Određivanje kristalne strukture

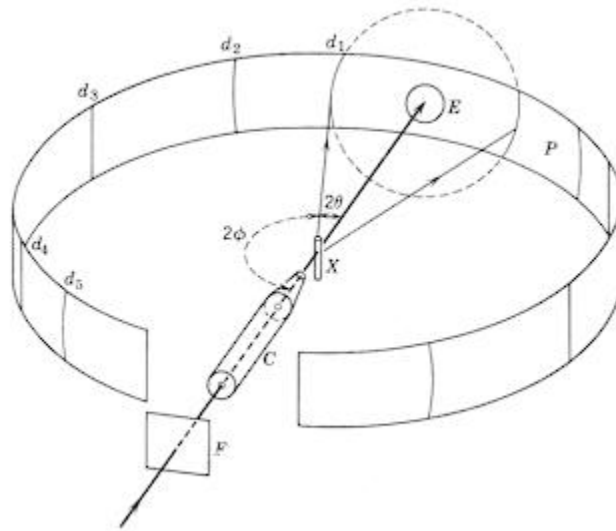
PXRD je pouzdana metoda koja ne zahtijeva detaljnu pripremu uzoraka te ne zahtijeva posebne uvjete. Rezultati se vrlo lako interpretiraju bilo uz pomoć programa koji sadržavaju velike baze podataka ili usporedbe s literaturom [23]. Izvorna metoda snimanja polikristalnih uzoraka je Debye–Scherrer metoda, iz koje su se razvile ostale metode. Dvije najzastupljenije metode su Bragg–Brentano metoda difraktometara praha i Debye–Scherrer metoda kamere koje se mogu vidjeti na **slikama 8. i 9.**



**Slika 8.** Shematski prikaz Bragg–Brentano difraktometra [24].

Na **slici 8.** F je izvor rentgenskog zračenja ( najčešće  $\text{CuK}\alpha$  zračenje valnih duljina  $\lambda_1=1.540600$  Å,  $\lambda_2=1.544390$  Å). DS je divergentna pukotina, SS1 (Sollerov procijep) i SS2 kolimatori, S

uzorak, RS prijamna pukotina, C monokromator i AS prijamna pukotina detektora. SS1 kolimator proizvodi divergentni snop koji ravnomjerno upada na uzorak pod kutom  $\theta$ , dalje zrake prolaze kroz SS2 kolimator i prijamnu pukotinu RS i dolaze do monokromatora C koji uklanja  $K\alpha_2$  zračenje.



**Slika 9.** Shematski prikaz Debye–Scherer metode kamere [24].

Na **slici 9.** F je monokromatorski filter, C kolimator, X uzorak,  $d_n$  predstavlja difrakcijske maksimume i E zaustavljač. Nakon zaustavljanja zrake slijedi rotacija nosača uzorka kako bi se povećao broj doprinosa kristalita svakom Braggovom maksimumu.

Na **slikama 8. i 9.** mogu se vidjeti razlike u geometriji unutar uređaja, Kod uređaja s  $\theta$ - $2\theta$  geometrijom, izvor X-zraka je stacionaran, uzorak se pomiče za kut  $\theta$ , dok se u isto vrijeme detektor pomiče za kut  $2\theta$ . Kod uređaja s  $\theta$ - $\theta$  geometrijom, uzorak je stacionaran u horizontalnoj poziciji, dok se izvor X-zraka i detektor rotiraju za kutni raspon od  $\theta$  [24].

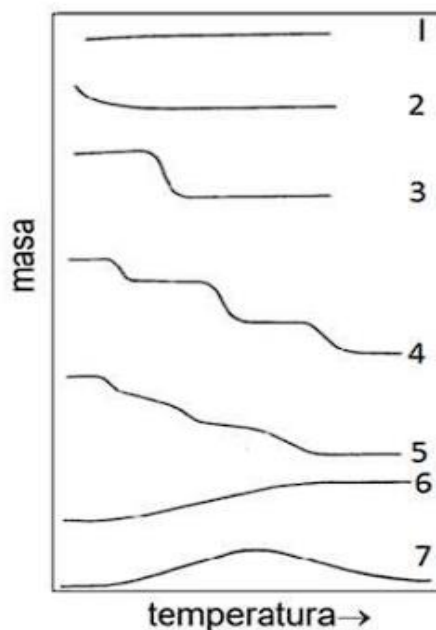
Osim što nam PXRD daje informacije o fazama i kristalnim strukturama, moguće je aproksimacijski izračunati veličine kristalita pomoću Scherrerove jednadžbe koja je prikazana **jednadžbom (17)**.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}, \quad (17)$$

gdje je  $D$  veličina kristalita,  $K$  konstanta ( $\approx 0.9$ ),  $\lambda$  valna duljina rentgenskih zraka,  $\beta$  puna širina na pola maksimuma (eng. *full width at half maximum* – FWHM) i  $\theta$  Braggov kut. FWHM je potrebno izračunati za svaki maksimum kako bi se dobila prosječna veličina kristalita  $D_{AVR}$  [25].

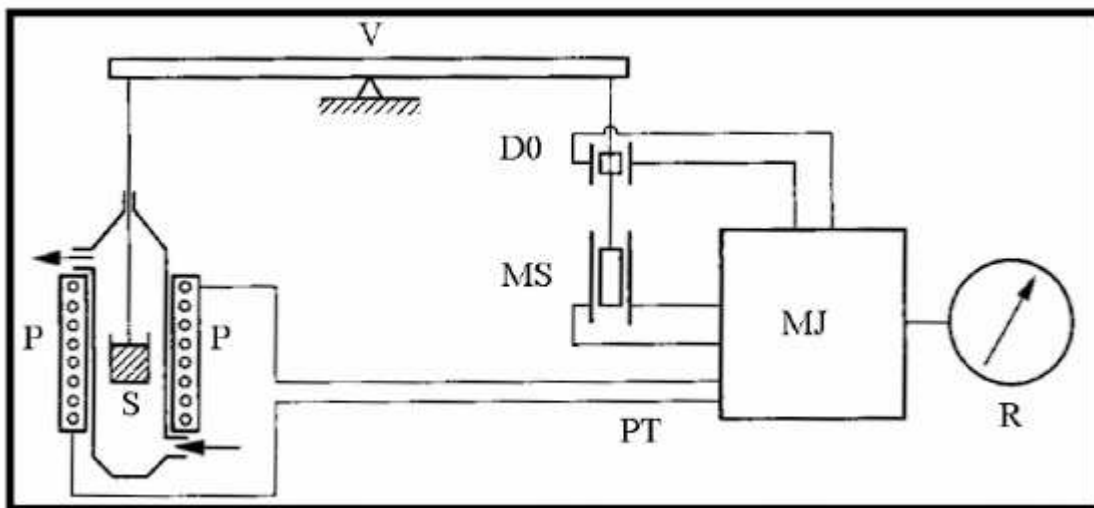
### 3.2. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termogravimetrijska analiza (eng. *thermogravimetric analysis* – TGA) temelji se na kontinuiranom praćenju promjene mase uzorka, najčešće pri povišenju temperature u nekom intervalu. Ujedno, TGA je jedna od najkorištenijih metoda termičke analize. Kako se prati promjena mase uzorka, bitno je odrediti pojedine stupnjeve te izračunati postotni udio početne mase koji je zaostao. Za detaljno praćenje promjene mase zaslužne su elektronska mikrovaga i peć koje su povezane s računalom [26]. Također, bitno je odrediti u kojoj struji plina se želi vršiti analiza kako ne bi došlo do vanjskih utjecaja atmosfere. Najčešće korišteni plinovi su  $O_2$ ,  $N_2$  i Ar. Kontinuiranim praćenjem, kontroliranog zagrijavanja i/ili hlađenja uzorka, nastaje termogravimetrijska krivulja. Oblici termogravimetrijskih krivulja se mogu vidjeti na **slici 10**.



**Slika 10.** Shematski prikaz termogravimetrijskih krivulja [27].

TGA metoda koristi se za određivanje anorganskog ili organskog dijela, termičke stabilnosti te je moguće odrediti mehanizam oksidacije i razgradnje tvari [28]. Shematski prikaz komponenti TGA uređaja može se vidjeti na **slici 11**.

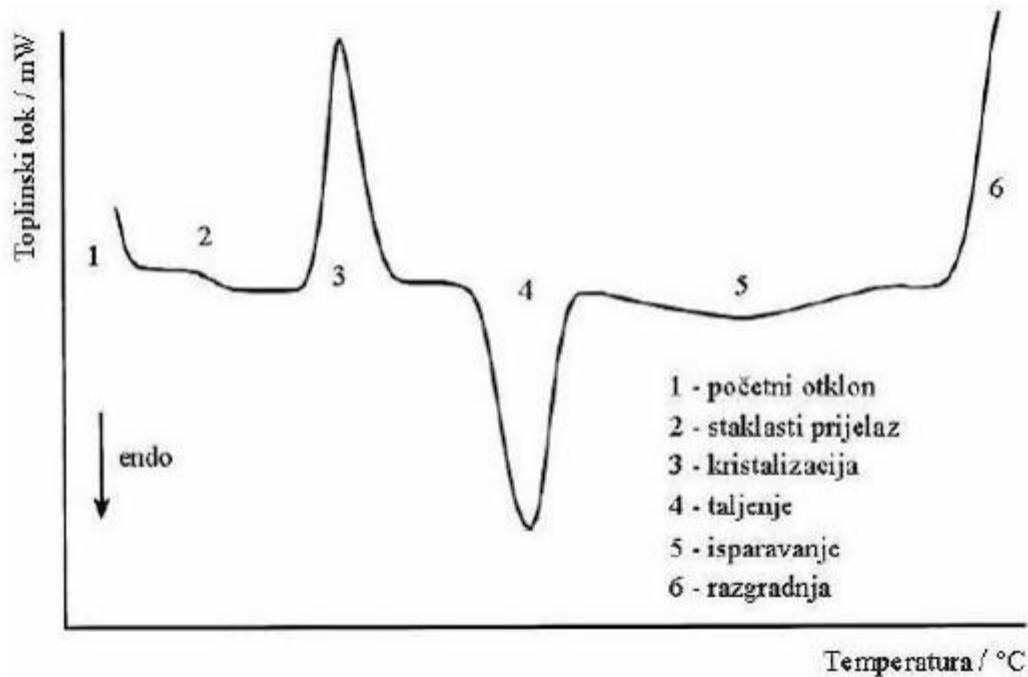


**Slika 11.** Shematski prikaz komponenti TGA uređaja [29].

Na **slici 11**. V je vaga, S uzorak, P pećnica, PT programiranje temperature, D0 detektor nulte točke, MS magnetski svitak za kompenzaciju mase, MJ modularna jedinica i R registracijski uređaj [29].

### 3.3. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (eng. *Differential Scanning Calorimetry* – DSC) je termoanalitička metoda koja mjeri količine apsorbirane ili oslobođene topline tijekom zagrijavanja i/ili hlađenja uzorka pri konstantnoj temperaturi. DSC se često koristi u kombinaciji s TGA analizom te se za tehniku najčešće koristi termin TGA/DSC analiza. Tijekom analize zbog količine topline koju uzorak oslobađa ili apsorbira, nastaje DSC krivulja koja posjeduje karakteristični minimum ili maksimum iz čega se može dobiti informacija o obliku promjene (endotermna ili egzotermna). Shematski prikaz DSC termograma može se vidjeti na **slici 12**.

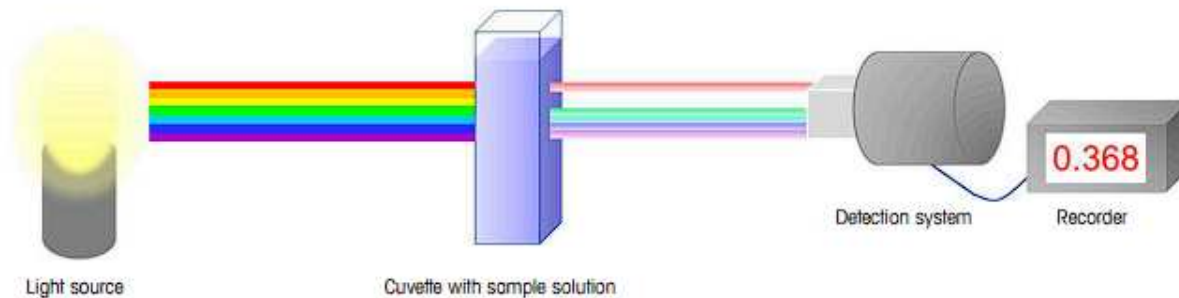


Slika 12. Shematski prikaz DSC termograma [29].

DSC se koristi za određivanje temperature faznih prijelaza, specifičnih toplinskih kapaciteta te je moguće dobiti podatke o oksidaciji, polimerizaciji i promjeni entalpije.

### 3.4. UV/VIS spektroskopija

Optička spektroskopija bazira se na interakcijama svjetla i tvari. U fizičkom smislu, svjetlost je elektromagnetski val koji se pravocrtno širi prostorom. Energija svjetlosti oscilira periodički između minimuma i maksimuma u funkciji vremena poput vala. UV/VIS spektroskopija je analitička tehnika u kojoj se mjere apsorpcijski spektri različitih uzoraka koristeći ultraljubičasto zračenje (eng. *ultraviolet* – UV) i vidljivo svjetlo (eng. *visible light* – VIS) koje omogućava spektrometar. Jednostavnije rečeno, to je uređaj koji može mjeriti spektre uzoraka u UV/VIS području. UV/VIS spektrometar mjeri intenzitet svjetla koje prolazi kroz uzorak u kiveti, te ga uspoređuje s intenzitetom svjetla prije prolaska kroz uzorak. Glavne komponente jednog UV/VIS uređaja su: izvor svjetlosti, držač uzorka, monokromator i odgovarajući detektor. Glavna komponente i princip rada uređaja mogu se vidjeti shematskim prikazom na slici 13.



**Slika 13.** Shematski prikaz principa rada i glavnih komponenti UV/VIS uređaja [30].

Svjetlo koje prođe kroz uzorak detektira se kao intenzitet transmitancije koji se označava s  $I$ . Kako je došlo do apsorpcije dijela svjetlosti,  $I$  posjeduje manju vrijednost od originalnog intenziteta svjetlosti koji se označava s  $I_0$ . Odnos između početne i detektirane vrijednosti definira se kao transmitancija  $T$  koja se izražava u obliku %. Izgled jednadžbe za izračunavanje transmitancije može se vidjeti na **jednadžbi (18)**.

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (18)$$

Iako je transmitancija glavna vrijednost dobivena UV/VIS spektroskopijom, nije jedina. Apsorbancija  $A$ , se definira kao negativni logaritam transmitancije. Apsorbancija se može izračunati pomoću **jednadžbe (19)**.

$$A = -\log(T) \quad (19)$$

Kada svjetlo prolazi kroz kivetu, ono oslabljuje proporcionalno koncentraciji otopine koja se u kiveti nalazi. Uzorci veće koncentracije apsorbiraju više svjetla i obratno. Oslabljenje svjetla također ovisi o duljini kivete, odnosno, dulje kivete dovest će do veće apsorpcije svjetla. Zbog utjecaja koncentracije na apsorpciju, moguće je izračunati koncentraciju otopine preko apsorbcije putem Lambert–Beerovog zakona koji se može vidjeti u **jednadžbi (20)**.

$$A = \epsilon cd, \quad (20)$$



gdje je  $d$  duljina puta,  $c$  koncentracija i  $\varepsilon$  koeficijent ekstinkcije, odnosno specifična konstanta povezana uz uzorak koja opisuje koliko uzorak apsorbira pri nekoj valnoj duljini [30].

### 3.5. Brunauer–Emmett–Teller (BET) analiza

Analiza plinske adsorpcije i desorpcije, koja se koristi u određivanju specifične površine uzoraka. Analiza se provodi na temelju Brunauer–Emmet–Teller teorije, koja je proširenje Langmuirove teorije. BET teoriju razvili su Stephen Brunauer, Paul Emmet i Edward Teller. Langmuirova teorija povezuje jednoslojnu adsorpciju molekula plina, na čvrstu površinu s tlakom plina medija iznad čvrste površine pri fiksnoj temperaturi prema **jednadžbi (21)**:

$$\theta = \frac{\alpha P}{1 + (\alpha P)}, \quad (21)$$

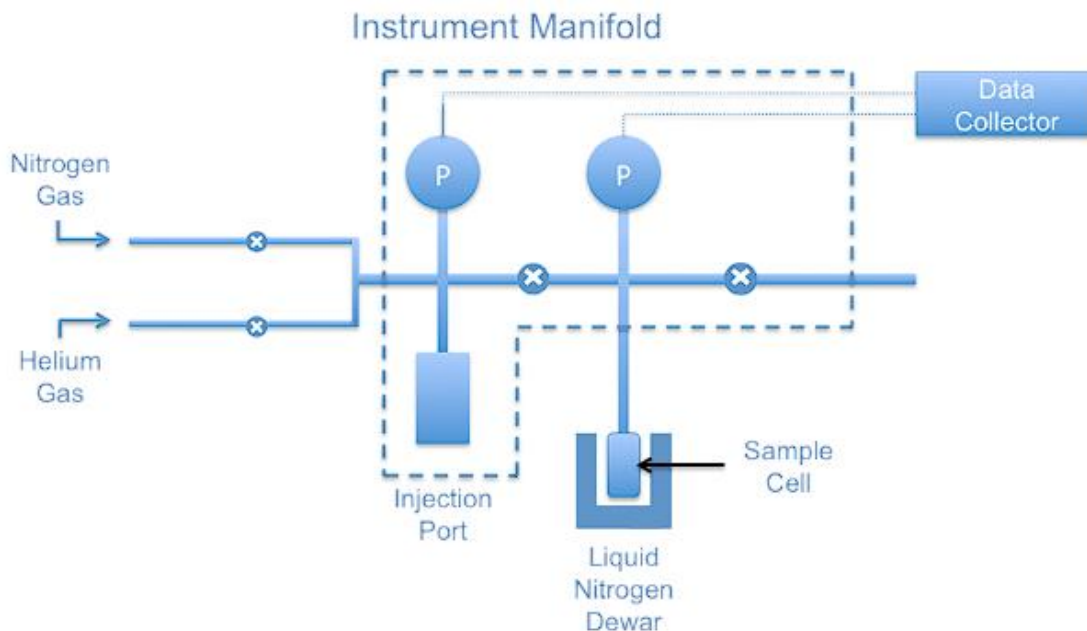
gdje je  $\theta$  frakcijski pokrov površine,  $P$  tlak plina i  $\alpha$  konstanta. Langmuirova teorija zasniva se na sljedećim pretpostavkama:

- Sva mjesta na površini imaju istu energiju adsorpcije za adsorbat, koji je obično argon, kripton ili dušik. Površinsko mjesto definirano je kao područje na uzorku na koje se jedna molekula može adsorbirati.
- Adsorpcija otapala na jednom mjestu događa se neovisno o adsorpciji na drugim mjestima.
- Aktivnost adsorbata izravno je proporcionalna njegovoj koncentraciji.
- Adsorbati stvaraju jednosloj.
- Svako aktivno mjesto može biti zauzeto samo jednom česticom.

BET teorija proširuje Langmuirovu teoriju sljedećim pretpostavkama:

- Molekule plina će se neograničeno fizički adsorbirati na kruto tijelo u slojevima.
- Različiti adsorpcijski slojevi nemaju međusobne interakcije.
- Teorija se može primijeniti na svaki sloj.

Adsorpcija se definira kao prijanjanje atoma ili molekula plina na površinu. Količina adsorbiranog plina ovisi o izloženoj površini, no ovisi još i o temperaturi, tlaku plina i jačini interakcije između plina i krutine. U BET analizi površine obično se koristi dušik zbog njegove dostupnosti u visokoj čistoći i njegove jake interakcije s većinom krutih tvari. Budući da je interakcija između plinovite i krute faze obično slaba, površina se hladi tekućim N<sub>2</sub> kako bi se dobile detektabilne količine adsorpcije. Poznate količine plinovitog dušika zatim se postupno otpuštaju u ćeliju uzorka. Relativni tlak manji od atmosferskog postiže se stvaranjem uvjeta parcijalnog vakuuma. Nakon tlaka zasićenja ne dolazi više do adsorpcije bez obzira na daljnje povećanje tlaka. Vrlo precizni pretvarači tlaka prate promjene tlaka uslijed procesa adsorpcije. Nakon formiranja adsorpcijskih slojeva, uzorak se uklanja iz atmosfere dušika i zagrijava kako bi se adsorbirani dušik otpustio iz materijala i kvantificirao. Prikupljeni podaci prikazuju se u obliku BET izoterme, koja prikazuje količinu adsorbiranog plina kao funkciju relativnog tlaka. Bitno je napomenuti da je prije samih mjerenja potrebno raditi otplinjavanje (eng. *degassing*) kako bi se uklonile površinske nečistoće ili otapalo koje je zaostalo u porama. Shematski prikaz BET uređaja može se vidjeti na **slici 14**.

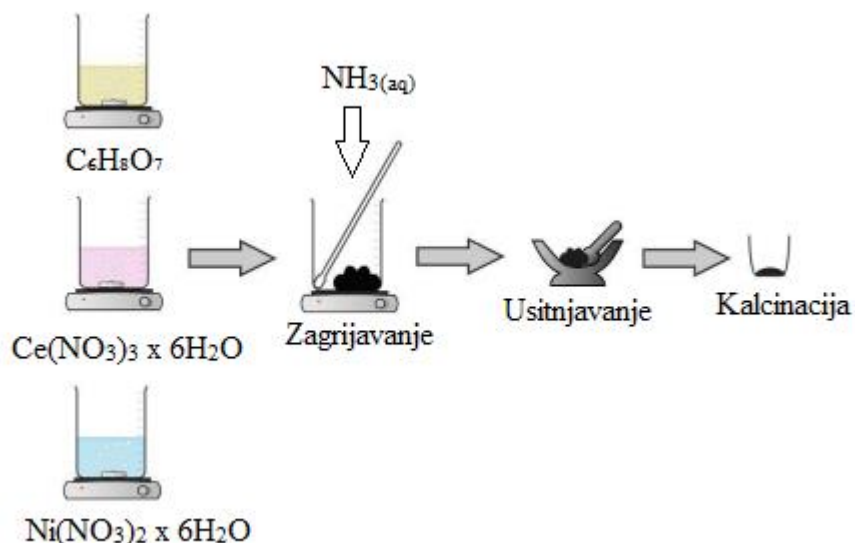


**Slika 14.** Shematski prikaz BET uređaja bez otplinjača [31].

## 4. Eksperimentalni dio

### 4.1. Sinteza CeNiO<sub>3</sub>

Za sintezu CeNiO<sub>3</sub> spojeva korištena je modificirana citratna sol–gel metoda čiji se shematski prikaz može vidjeti na **slici 15**.



**Slika 15.** Shematski prikaz puta sinteze CeNiO<sub>3</sub>.

Za sintezu je potrebno u 100 mL vode otopiti 10g limunske kiseline kako bi se dobio reakcijski mediji ( $w = 10\%$ ). Zatim je potrebno u reakcijskom mediju otopiti stehiometrijske količine metalnih prekursora (nitrata). Prilikom sinteze CeNiO<sub>3</sub>, ukupne količine kationa na oba položaja (A i B) iznose po 1 mmol. Prilikom uvođenja novih kationa na položaje A ili B, potrebno je njihove stehiometrijske količine preračunati. Nakon otapanja metalnih prekursora u reakcijskom mediju, potrebno je podesiti pH na  $\approx 5$  pomoću koncentrirane otopine NH<sub>3</sub> ( $w = 25\%$ ). Boja smjese ovisi o vrsti kationa koji su korišteni u sintezi. Zatim je cijelu smjesu potrebno postaviti na magnetsku miješalicu i zagrijavati pri što višoj temperaturi (a da otopina ne vrije intenzivno). Otopina se zagrijava sve dok ne nastane smeđa viskozna smjesa. Novonastalu viskoznu smjesu potrebno je zatim postaviti u sušionik na 120 °C u vremenu od 24 sata. Nakon sušenja viskozne smjese nastaje crna zapečena smjesa porozne strukture koja se zatim pomoću tarionika i tučka samelje i postavi na kalcinaciju. Prilikom sinteze CeNiO<sub>3</sub> kalcinacija se odvija u jednom koraku na 600 °C u

vremenu od 8h s postupnim zagrijavanjem od 2 °C/min. Nakon kalcinacije nastaje fini prah s kojim je potrebno pažljivo rukovanje, budući da je osjetljiv na protok zraka i lako se rasipa. Novonastalom finom prahu boja je ovisila o vrsti kationa koji su korišteni u sintezi. Popis sintetiziranih spojeva s izračunatim faktorima tolerancije **jednadžba (1)** i konfiguracijskim entropijama **jednadžba (11)** mogu se vidjeti u **tablicama 4. – 6.**

**Tablica 4.** Popis sintetiziranih perovskita s izmjenama na B položaju.

Spoj	Faktor tolerancije / $t$	Konfiguracijska entropija / $S_{\text{config}}$	Oznaka
<b>CeNiO<sub>3</sub></b>	0.863	0	RB1
<b>CeNi<sub>0.5</sub>Cu<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub></b>	0.855	0.6931 R	RB2
<b>CeNi<sub>0.5</sub>Mg<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub></b>	0.857	0.6931 R	RB3
<b>CeNi<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub></b>	0.853	0.6931 R	RB4
<b>CeCu<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub></b>	0.844	0.6931 R	RB5
<b>CeMg<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub></b>	0.846	0.6931 R	RB6
<b>CeCu<sub>0.5</sub>Mg<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub></b>	0.849	0.6931 R	RB7
<b>CeNi<sub>0.33</sub>Cu<sub>0.33</sub>Mg<sub>0.33</sub>O<sub>3</sub></b>	0.856	1.0976 R	RB8
<b>CeNi<sub>0.33</sub>Cu<sub>0.33</sub>Zn<sub>0.33</sub>O<sub>3</sub></b>	0.854	1.0976 R	RB9
<b>CeZn<sub>0.33</sub>Cu<sub>0.33</sub>Mg<sub>0.33</sub>O<sub>3</sub></b>	0.850	1.0976 R	RB10
<b>CeNi<sub>0.25</sub>Cu<sub>0.25</sub>Mg<sub>0.25</sub>Zn<sub>0.25</sub>O<sub>3</sub></b>	0.851	1.3863 R	RB11
<b>CeNi<sub>0.2</sub>Cu<sub>0.2</sub>Mg<sub>0.2</sub>Co<sub>0.2</sub>Zn<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.856	1.6094 R	RB34

**Tablica 5.** Popis sintetiziranih perovskita s izmjenama na A položaju.

Spoj	Konfiguracijska entropija / $S_{\text{config}}$	Oznaka
<b>Ce<sub>0.5</sub>La<sub>0.5</sub>NiO<sub>3</sub></b>	0.6931 R	RB12
<b>Ce<sub>0.5</sub>Pr<sub>0.5</sub>NiO<sub>3</sub></b>	0.6931 R	RB13
<b>Ce<sub>0.5</sub>Sm<sub>0.5</sub>NiO<sub>3</sub></b>	0.6931 R	RB14
<b>Ce<sub>0.5</sub>Eu<sub>0.5</sub>NiO<sub>3</sub></b>	0.6931 R	RB15
<b>La<sub>0.5</sub>Pr<sub>0.5</sub>NiO<sub>3</sub></b>	0.6931 R	RB16
<b>La<sub>0.5</sub>La<sub>0.5</sub>NiO<sub>3</sub></b>	0.6931 R	RB17

$\text{La}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{NiO}_3$	0.6931 R	RB18
$\text{Pr}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{NiO}_3$	0.6931 R	RB19
$\text{Pr}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}\text{NiO}_3$	0.6931 R	RB20
$\text{Eu}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{NiO}_3$	0.6931 R	RB21
$\text{Ce}_{0.33}\text{La}_{0.33}\text{Pr}_{0.33}\text{NiO}_3$	1.0976 R	RB22
$\text{Ce}_{0.33}\text{La}_{0.33}\text{Sm}_{0.33}\text{NiO}_3$	1.0976 R	RB23
$\text{Ce}_{0.33}\text{La}_{0.33}\text{Eu}_{0.33}\text{NiO}_3$	1.0976 R	RB24
$\text{La}_{0.33}\text{Pr}_{0.33}\text{Sm}_{0.33}\text{NiO}_3$	1.0976 R	RB25
$\text{La}_{0.33}\text{Pr}_{0.33}\text{Eu}_{0.33}\text{NiO}_3$	1.0976 R	RB26
$\text{Pr}_{0.33}\text{Sm}_{0.33}\text{Eu}_{0.33}\text{NiO}_3$	1.0976 R	RB27
$\text{Ce}_{0.25}\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.25}\text{Sm}_{0.25}\text{NiO}_3$	1.3863 R	RB28
$\text{Ce}_{0.25}\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.25}\text{Eu}_{0.25}\text{NiO}_3$	1.3863 R	RB29
$\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.25}\text{Sm}_{0.25}\text{Eu}_{0.25}\text{NiO}_3$	1.3863 R	RB30
$\text{Ce}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{NiO}_3$	1.6094 R	RB31

**Tablica 6.** Popis sintetiziranih perovskita s izmjenama na oba, A i B položaja.

Spoj	Konfiguracijska entropija / $S_{\text{config}}$	Oznaka
$\text{Ce}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}\text{Mg}_{0.25}\text{Zn}_{0.25}\text{O}_3$	2.9957 R	RB32
$\text{Ce}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_3$	3.2189 R	RB33

Faktor tolerancije za spojeve s lantanoidima nije moguće izračunati zbog nedostatka literaturnih podataka za njihove ionske radijuse pri različitim koordinacijskim brojevima. Osim toga, cerij i praseodimij se često nalaze u miješanim +3/+4 stanjima, a koncentracije svakog pojedinog stanja nije moguće unaprijed predvidjeti.

## 4.2. Instrumentalne metode i uređaji

### 4.2.1. Rentgenska difrakcija na prahu (PXRD)

Strukturne analize dobivenih spojeva nakon kalcinacije (**tablica 4.–6.**) provedene su putem rentgenske difrakcije na prahu (PXRD) na Panalytical X'Pert PRO difraktometru. Prilikom ovih

analiza korišteno je monokromatizirano  $\text{CuK}\alpha$  zračenje (40 kV, 40 mA) u rasponu od 10 – 100°. Korak snimanja iznosi 0.02 s fiksnim vremenom od 10s po koraku. Dobiveni difraktogrami zatim su uspoređeni s literaturnim difraktogramima te obrađeni putem HighScorePlus programa kako bi se ustanovilo jesu li spojevi fazno čisti. Iz dobivenih difraktograma izračunate su i prosječne veličine kristalita, pomoću **jednadžbe (17)** u programu OriginPro 8.5.

#### **4.2.2. Termogravimetrijska analiza (TGA/DSC)**

Fazno čisti spojevi su analizirani putem termogravimetrijske analize na simultanom TGA/DSC uređaju Mettler Toledo System 1 u struji zraka kako bi se utvrdilo jesu li spojevi termički stabilni. Korištena je reverzibilna metoda u temperaturnom rasponu od 30°C – 800°C koja je zagrijavana brzinom od 10°C/min. Protok zraka iznosio je 200 mL/min. Uzorci su postavljeni u aluminijeve posudice ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 70  $\mu\text{L}$ ) koje odgovaraju temperaturnom rasponu metode. Analize su kontrolirane računalnim programom STARe Software 10.0. Dobiveni su podaci izvezeni u .txt formatu i obrađeni u računalnom programu OriginPro 8.5.

#### **4.2.3. UV/Vis spektroskopija**

Zbog izrazite fotokatalitičke aktivnosti perovskita, sintetizirani spojevi analizirani su putem UV/Vis spektroskopije na uređaju UV–1900 UV/Vis spektrofotometru u kvarcnim kivetama od 2 mL s halogenom lampom od 20 W kao izvorom. Prije provedbe fotokatalitičkih eksperimenata, snimljen je UV/Vis spektar pripremljenih spojeva, te je obrađen Taucovom metodom kako bi se izračunale vrijednosti optičkih energijskih procijepa. Dobiveni podaci su nakon toga obrađeni Taucovom metodom kako bi se izračunale vrijednosti optičkih energijskih procijepa između valentne i vodljive vrpce. Odabrane su tri organske boje: metilen plavo (MB), naftol zeleno B (NG) i rodamin B (RDB) od kojih su pripravljene otopine koncentracije  $c = 25 \cdot 10^{-6}$  mol/L. Za svaku otopinu organskih bojila eksperimentalno je utvrđena valna duljina maksimuma apsorpcije pri kojoj se zatim mjerila apsorbanacija sustava u kinetičkom načinu u vremenu od 30 min. Sintetizirani fazno čisti perovskiti su korišteni kao katalizatori, dok je koncentrirana otopina vodikova peroksida ( $w = 30\%$ ) korištena kao kokatalizator. Svaka pojedinačna otopina boje prvo je snimana bez dodatka katalizatora i/ili kokatalizatora, a zatim uz dodatak 1) kokatalizatora, 2)

perovskitnog katalizatora i 3) kokatalizatora + katalizatora. Eksperiment je dizajniran tako kako bi se ustanovile razlike između razgradnje bojila uz ili bez prisutnosti katalizatora i/ili kokatalizatora. Prije svakog mjerenja uzorci koji su se analizirali, miješani su na magnetskoj miješalici u vremenu od 30 min bez prisutnosti svjetla (vrijeme stabilizacije).

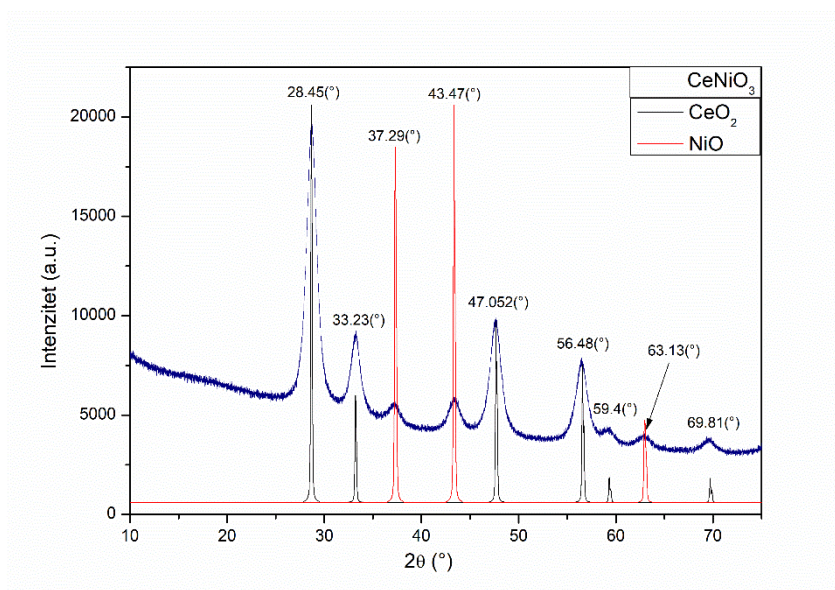
#### **4.2.4. Brunauer–Emmett–Teller (BET) analiza**

Kako bi se izmjerila specifična površina materijala koji su sintetizirani, korišten je analizator za veličine pora i površine (BET). Sve analize odrađene su na Autosorb iQ–MP (Quantachrome). Autosorb–iQ–MP je uređaj za analizu veličine pora i određivanje površinskih svojstava mikroporoznih i mezoporoznih materijala metodom adsorpcije plinova. Adsorpcija plinova odvija se statičkom volumetrijskom metodom,  $P/P_0$  u raspon od  $1 \times 10^{-8}$  do 0,99. Uređaj posjeduje turbo pumpu za postizanje maksimalnog vakuuma od  $10^{-7}$  do  $10^{-8}$  Pa. Raspon za određivanje površine od minimalno  $0,001 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  do poznate gornje granice za pojedini korišteni plin, dok je raspon za određivanje veličine pora od 0,35 nm do minimalno 400 nm. U ovom istraživanju korišten je dušik kao plin, te tekući dušik za hlađenje. Prije same analize provedeno je otplinjavanje (eng. *degassing*) spojeva pri  $350^\circ\text{C}$  u tri koraka koje je trajalo 7h i 30 min.

## 5. Rezultati i rasprava

### 5.1. Strukturna analiza pomoću PXRD-a

Snimljeni su difraktogrami praha svih spojeva koji se mogu vidjeti u **tablicama (4.–6.)**. Difraktogrami su izvezeni u .asc format pomoću programa HighScore Plus, te obrađeni u programu OriginPro 8.5. Difraktogrami spojeva navedenih u ovom poglavlju poklapaju se s roditeljskim difraktogramom roditeljskog spoja  $\text{CeNiO}_3$  čiji se difraktogram poklapa s literaturnim podacima [32]. Na **slici 16.** prikazan je difraktogram  $\text{CeNiO}_3$  u usporedbi s individualnim difraktogramima  $\text{CeO}_2$  [33] i  $\text{NiO}$  [34] koji su izvezeni iz programa Highscore Plus.

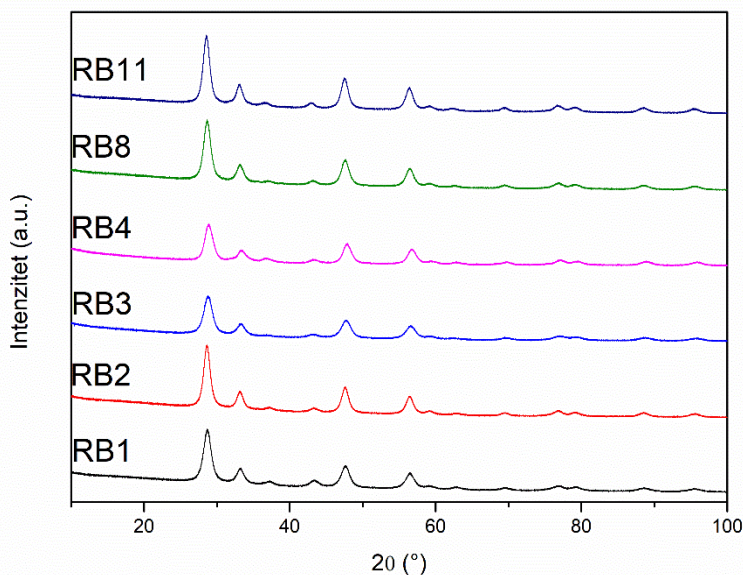


**Slika 16.** Dobiveni difraktogram  $\text{CeNiO}_3$  uspoređen s  $\text{CeO}_2$  i  $\text{NiO}$ .

Na gore navedenom difraktogramu može se vidjeti kako kombinacija maksimuma sastavnih oksida  $\text{CeNiO}_3$  ( $\text{CeO}_2$  i  $\text{NiO}$ ) odgovara maksimumima na difraktogramu samog  $\text{CeNiO}_3$ , te da nema dodatnih maksimuma koji bi upućivali na nastajanje dodatnih faza prilikom sinteze roditeljskog perovskita ( $\text{CeNiO}_3$ ). No, iako je položaj maksimuma na difraktogramu smjese oksida  $\text{CeO}_2$  i  $\text{NiO}$  identičan kao na difraktogramu  $\text{CeNiO}_3$ , intenziteti im se značajno razlikuju što govori o različitom razmještaju atoma unutar jedinične ćelije. Stoga, **slika 16.** upućuje na nastanak jedne faze,  $\text{CeNiO}_3$ , koja se strukturno razlikuje od smjese oksida  $\text{CeO}_2$  i  $\text{NiO}$ . Pomoću **jednadžbe (17)**



izračunata je prosječna veličina čestica za RB1 ( $\text{CeNiO}_3$ ) koja iznosi 6.3 nm, što odgovara literaturnoj veličini kristalita prilikom sinteze sličnih spojeva identičnom sintetskom metodom [35]. Na **slici 17.** prikazan je usporedni difraktogram za spojeve u kojima se izmjena kationa vršila na položaju B. Navedeni spojevi su RB1, RB2, RB3, RB4, RB8 i RB11.



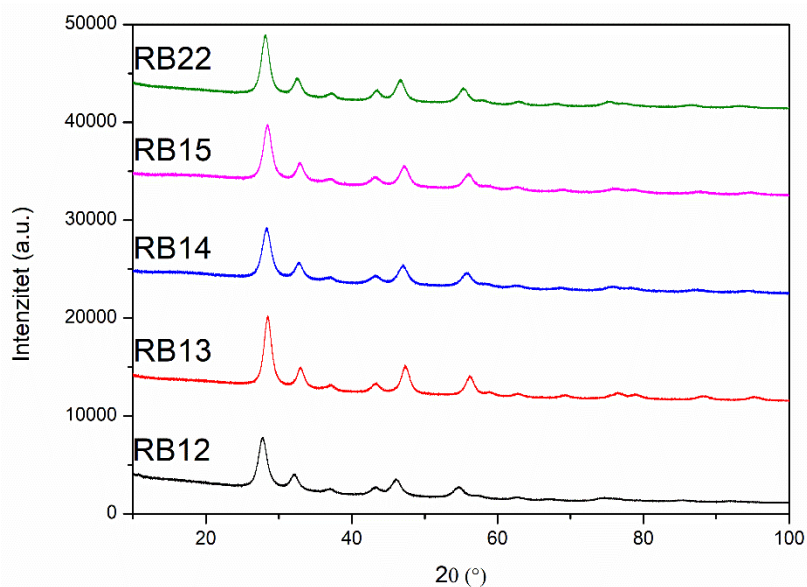
**Slika 17.** Usporedni difraktogrami RB1, RB2, RB3, RB4, RB8 i RB11.

Na **slici 17.** može se vidjeti da se svi maksimumi navedenih spojeva preklapaju s roditeljskim difraktogramom  $\text{CeNiO}_3$  koji je označen crnom bojom. Također, moguće je vidjeti da postoje sitni pomaci u  $2\theta$  kutu te u intenzitetima, što se događa zbog promjena u parametrima kristalne rešetke. Ovo se može objasniti malim razlikama u veličini kationa koji se uvode na položaj B, zbog čega nastaje izostrukturan spoj s nešto većom ili manjom jediničnom ćelijom. Izračunate vrijednosti prosječnih veličina kristalita (**jednadžba 17**) za navedene spojeve dane su u **tablici 7.**

**Tablica 7.** Prosječne veličine kristalita za RB2, RB3, RB4, RB8 i RB11.

Oznaka	$D_{\text{AVG}}$ (nm)
RB2	7.3
RB3	5.5
RB4	5.1
RB8	5.6
RB11	7.4

Na **slici 18.** prikazan je usporedni difraktogram za spojeve pri kojima se izmjena vršila na mjestu A. Navedeni spojevi su: RB12, RB13, RB14, RB 15 i RB 22. Spojevi su odabrani ovim slijedom jer se prilikom izmjene kation Ce nije izmjenjivao.



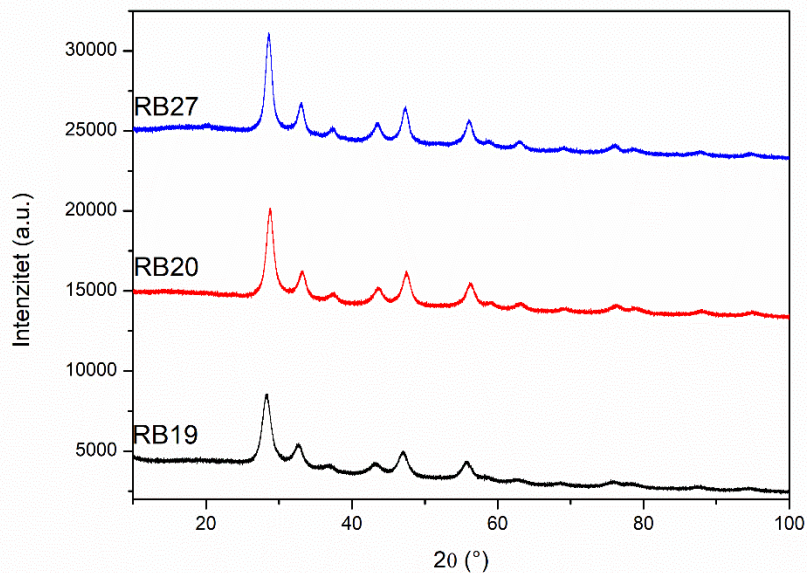
**Slika 18.** Usporedni difraktogrami RB12, RB13, RB14, RB15 i RB22.

Na **slici 18.** može se vidjeti da se svi difraktogrami preklapaju uz minimalne pomake u kutu  $2\theta$  i intenzitetima. Izračunate vrijednosti prosječnih veličina kristalita (**jednadžba 17**) za navedene spojeve dane su u **tablici 8.**

**Tablica 8.** Prosječne veličine kristalita za RB12, RB13, RB14, RB15 i RB22.

Oznaka	$D_{AVG}$ (nm)
RB12	6.2
RB13	6.1
RB14	6.5
RB15	7.1
RB22	7.4

Na **slici 19.** prikazan je usporedni difraktogram pri kojima se izmjena vršila na mjestu A gdje se kation  $Pr^{3+/4+}$  nije izmjenjivao.



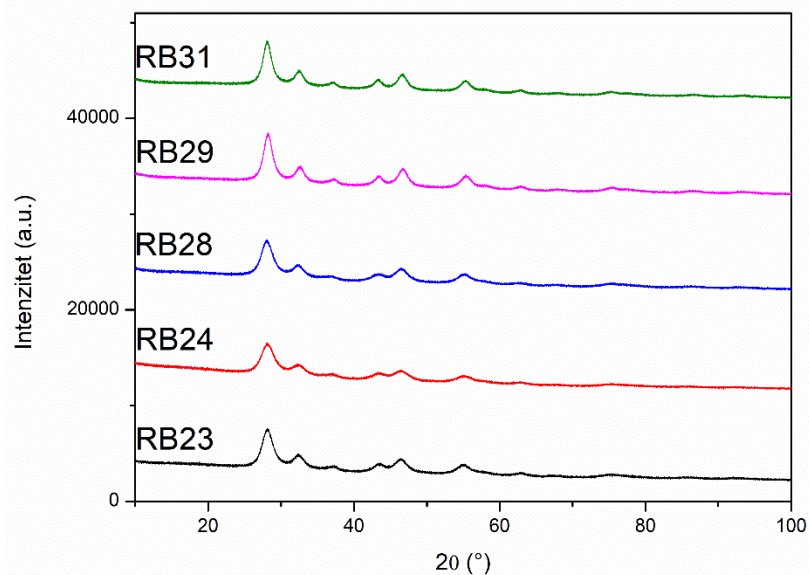
**Slika 19.** Usporedni difraktogrami RB19, RB20 i RB27.

Na **slici 19.** može se vidjeti da se svi difraktogrami preklapaju uz minimalne pomake u  $2\theta$  kutu i intenzitetima. Izračunate vrijednosti prosječnih veličina kristalita (**jednadžba 17**) za navedene spojeve dane su u **tablici 9.**

**Tablica 9.** Prosječne veličine kristalita za RB19, RB20 i RB27.

Oznaka	$D_{AVG}$ (nm)
RB19	7.6
RB20	8.3
RB27	8.1

Na **slici 20.** prikazan je usporedni difraktogram pri kojima se izmjena vršila na mjestu A gdje se kation  $Ce^{4+/3+}$  nije izmjenjivao.



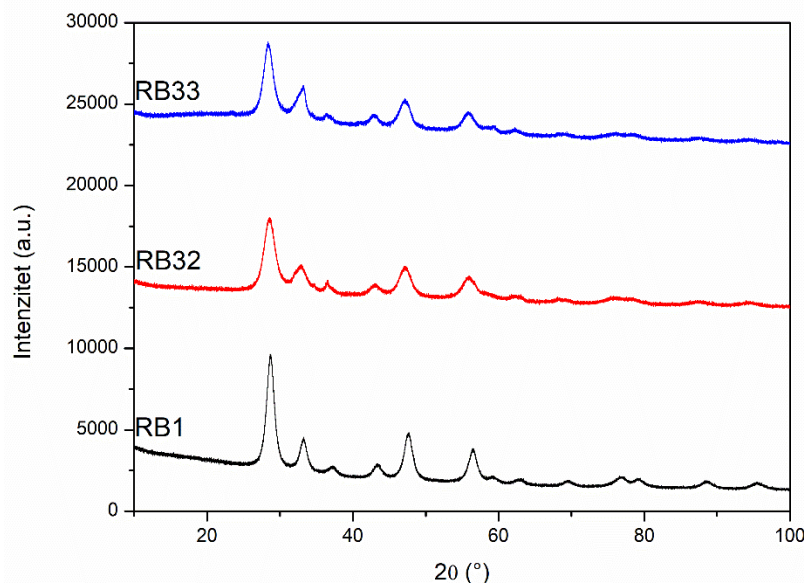
**Slika 20.** Usporedni difraktogrami RB23, RB24, RB28, RB29 i RB31.

Na **slici 20.** može se vidjeti da se svi difraktogrami preklapaju uz minimalne pomake u  $2\theta$  kutu i intenzitetima gdje je RB31 perovskit koji spada u viskoentropijske perovskite s konfiguracijskom entropijom od 1.61 R. Izračunate vrijednosti prosječnih veličina kristalita (**jednadžba 17**) za navedene spojeve dane su u **tablici 8.**

**Tablica 10.** Izračunate prosječne vrijednosti veličine kristalita.

Oznaka	$D_{AVG}$ (nm)
RB23	6.9
RB24	7.1
RB28	8.4
RB29	8.9
RB31	7.4

Na **slici 21.** prikazan je usporedni difraktogram pri kojima se izmjena vršila na mjestu A i B gdje oba spoja spadaju u viskoentropijske perovskite.



**Slika 21.** Usporedni difraktogrami RB1, RB32 i RB33.

Na **slici 21.** može se vidjeti da se svi difraktogrami preklapaju s priloženim roditeljskim difraktogramom, što ukazuje da su spojevi RB32 i RB33 fazno čisti. Spoj RB32 posjeduje 5 kationa na mjestu A i 4 kationa na mjestu B, dok RB33 posjeduje 5 kationa na mjestu A i 5 kationa na mjestu B što se može vidjeti u **tablici 6.** Izračunate vrijednosti prosječnih veličina kristalita (**jednadžba 17**) za navedene spojeve dane su u **tablici 11.**

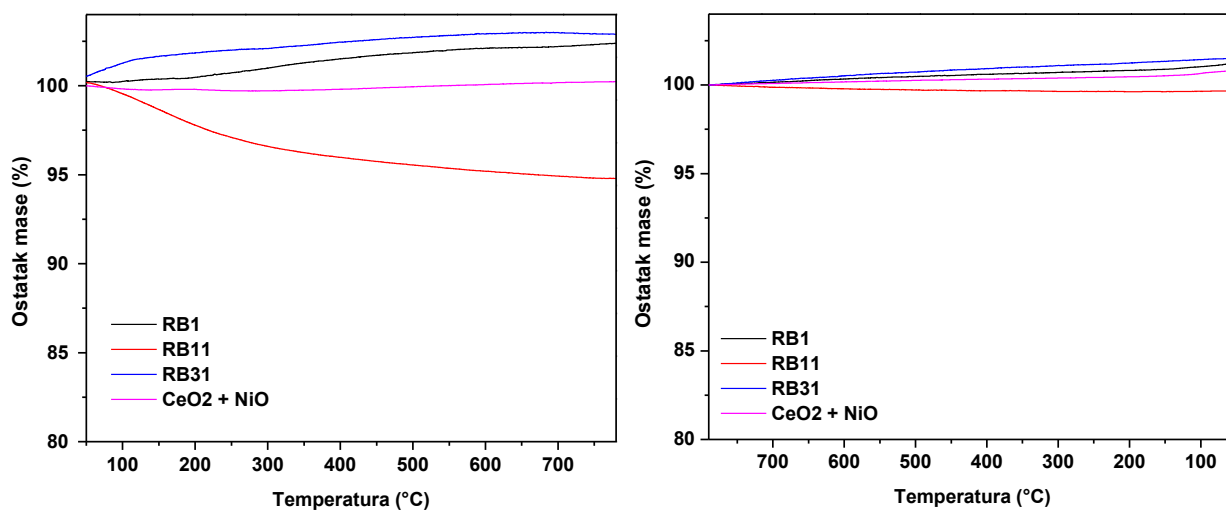
**Tablica 11.** Izračunate prosječne vrijednosti veličine kristalita.

Oznaka	$D_{AVG}$ (nm)
RB32	3.9
RB33	3.8

Bitno je napomenuti da izračunate prosječne veličine čestica pomoću **jednadžbe (17)** preko programa Origin Pro 8.5 nisu 100% točne, no metoda je lako dostupna i korisna kako bi se dobila okvirna veličina kristalita koja u prosjeku odgovara literaturnim veličinama. Budući da je sintetiziran velik broj fazno čistih spojeva, daljnje su analize provedene na tri odabrana spoja: RB1, RB11 i RB31.

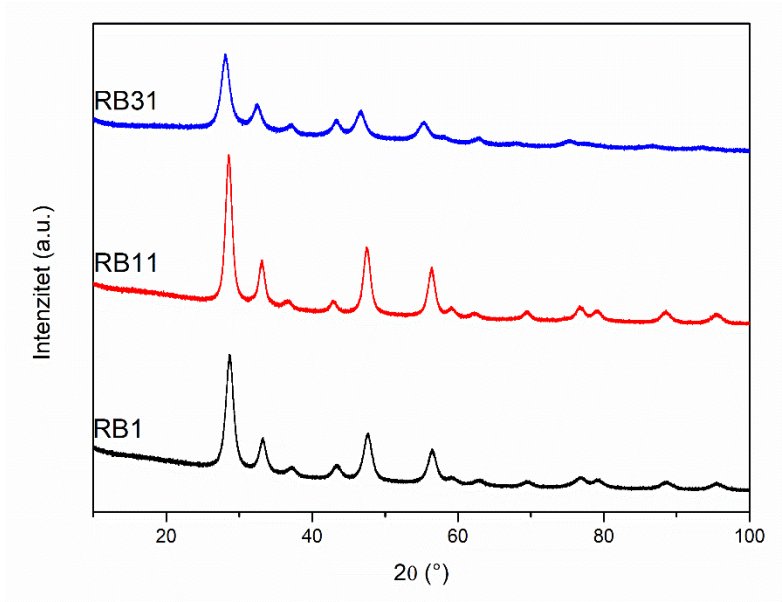
## 5.2. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Na **slici 22.** se mogu vidjeti TGA krivulje koje u ovisnosti o temperaturi u temperaturnom rasponu 30 – 800°C, tijekom grijanja i hlađenja (reverzibilno) za spojeve RB1, RB11 i RB31 te za fizičku smjesu CeO<sub>2</sub> i NiO. Ova mjerenja su provedena kako bi se ustanovila termička stabilnost i moguće promjene tijekom grijanja i hlađenja spojeva.

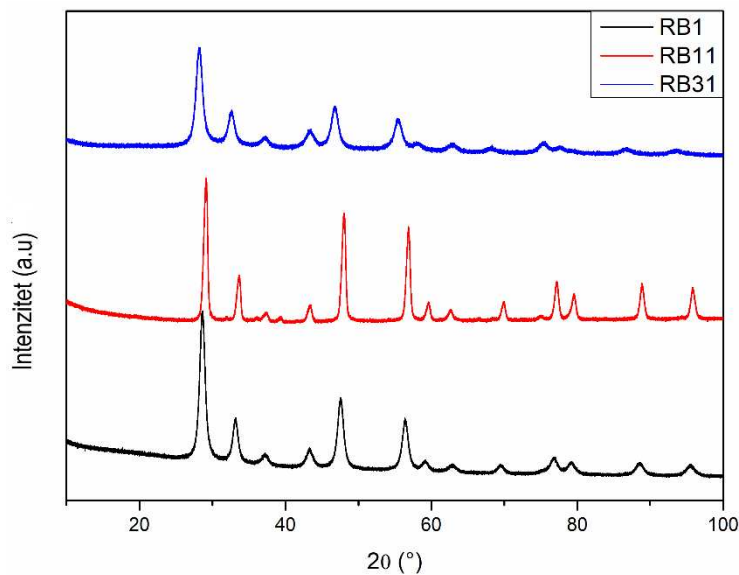


**Slika 22.** Termogrami sintetiziranih spojeva RB1, RB11 i RB31 te fizičke smjese CeO<sub>2</sub> + NiO tijekom grijanja (lijevo) i hlađenja (desno).

Tijekom zagrijavanja spojeva, kod fizičke mješavine CeO<sub>2</sub> + NiO ne dolazi do promjene početne mase, što ukazuje na to da je ova smjesa temperaturno stabilna do 800 °C. Početna masa se zagrijavanjem povećava kod RB1 i RB31 za 1 – 2 %. Ovo bi moglo biti rezultat manje koncentracije Ce<sup>3+</sup> u spojevima koji vjerojatno oksidira u Ce<sup>4+</sup>. Također, RB31 najvjerojatnije sadrži i Pr<sup>3+</sup>, pa vjerojatno dolazi i do njegove oksidacije u Pr<sup>4+</sup>. Kod spoja RB11 masa se smanjuje zagrijavanjem za oko 5 %, najvjerojatnije jer dolazi do nekih strukturnih promjena. Hlađenjem ne dolazi do većih promjena mase. Snimljeni su difraktogrami ovih spojeva nakon termogravimetrijske analize kako bi se utvrdilo je li došlo do strukturnih promjena ili raspada u odnosu na početni sustav. Na **slici 23.** mogu se vidjeti difraktogrami spojeva RB1, RB11 i RB31 koji su analizirani prije TGA/DSC metode.



**Slika 23.** Difraktogrami RB1, RB11 i RB31 spojeva prije TGA/DSC analize u temperaturnom rasponu od 30 – 800°C.



**Slika 24.** Difraktogrami RB1, RB11 i RB31 spojeva nakon reverzibilne TGA/DSC analize u temperaturnom rasponu od 30 – 800°C.

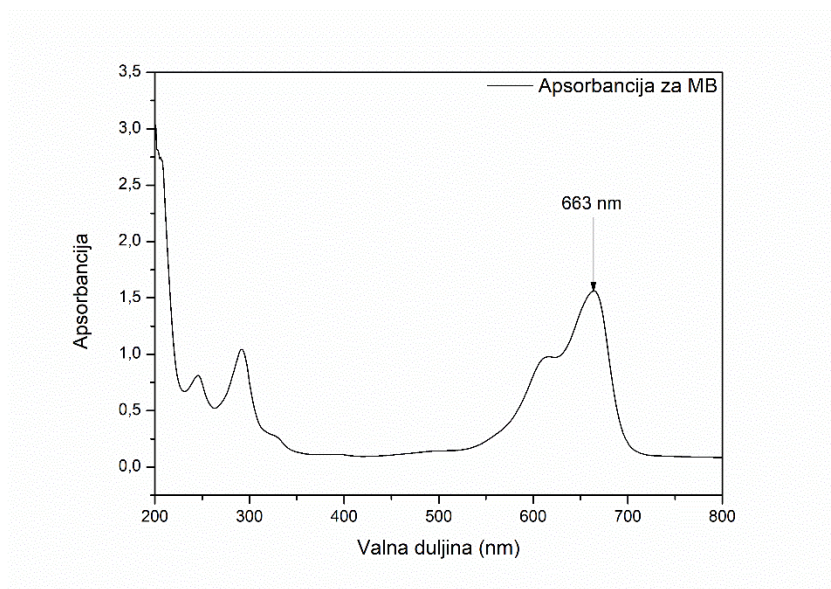
Na **slikama 23. i 24.** jasno se vidi kako su RB1 i RB31 ostali strukturno nepromijenjeni. Jedina razlika prije i poslije termičkog tretmana je u širini maksimuma. Oštrij i uži maksimumi rezultat su povećane kristalnosti spojeva, a ujedno i povećanja prosječne veličine kristalita, što je



uobičajena pojava nakon zagrijavanja. Kod RB11 može se vidjeti da je došlo do fazne promjene uslijed TGA/DSC gdje na x osi pri 37 ° nastaje novi maksimum. Fazna promjena se također može primijetiti na termogramu sa **slike 22**.

### 5.3. UV/Vis analiza

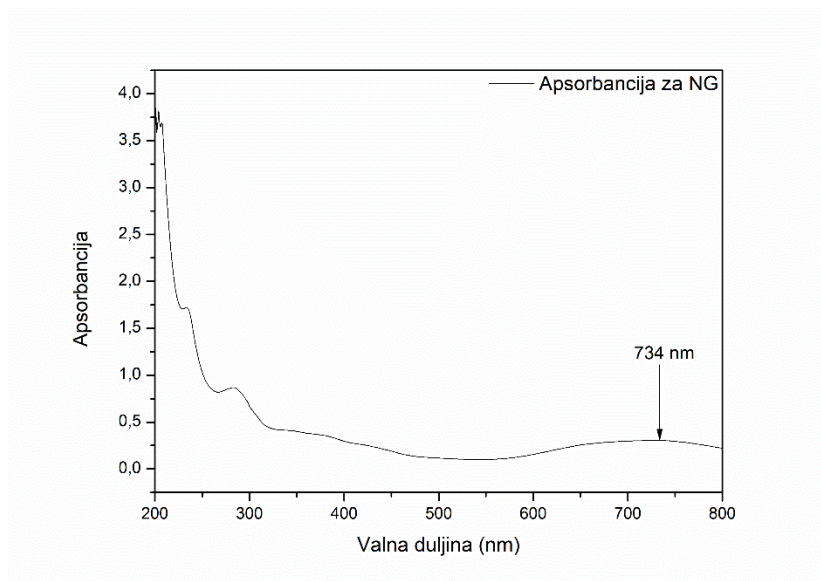
UV/Vis analiza odrađena je na organskim bojilima metilen plavo (MB), naftol zeleno B (NG) i rodamin B (RDB) kako bi se utvrdili maksimumi za daljnja fotokatalitička mjerenja. Na **slici 25**. izveden je UV/Vis spektar preko programa Origin, za metilen plavo organsko bojilo (MB).



**Slika 25.** UV/Vis spektar metilen plavo (MB) organskog bojila s istaknutim maksimumom.

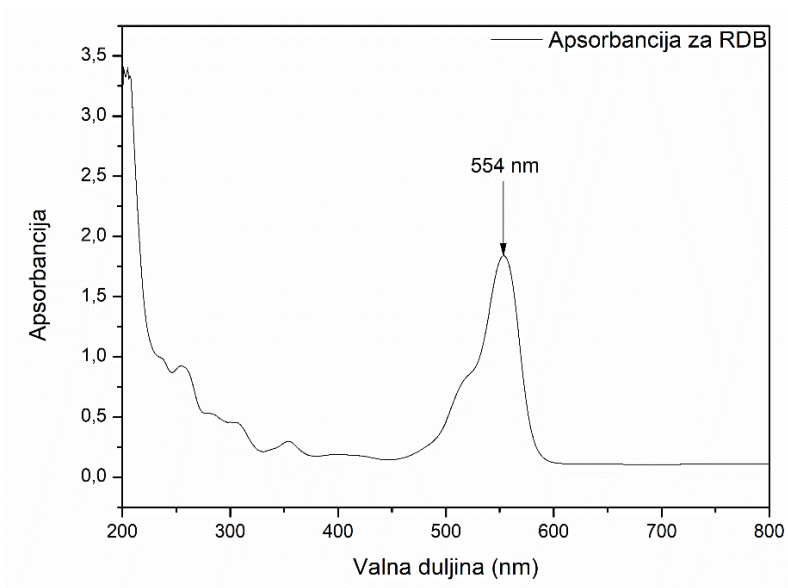
Na **slici 26**. izveden je UV/Vis spektar preko programa Origin, za naftol zeleno B (NG) organsko bojilo.





**Slika 26.** UV/Vis spektar naftol zeleno B (NG) organskog bojila s istaknutim maksimumom.

Na **slici 27.** izveden je UV/Vis spektar preko programa Origin, za rodamin B (RDB) organsko bojilo.



**Slika 27.** UV/Vis spektar rodamin B (RDB) organskog bojila s istaknutim maksimumom.

Također, provedena su UV/Vis mjerenja za spojeve RB1, RB11 i RB31. Pretvorbom valne duljine na osi  $x$  u energiju u elektronvoltima i apsorbancije na osi  $y$  u oblike dane **jednadžbama (23) i (24)**:

$$\alpha = 2.303 \cdot A \quad (22)$$

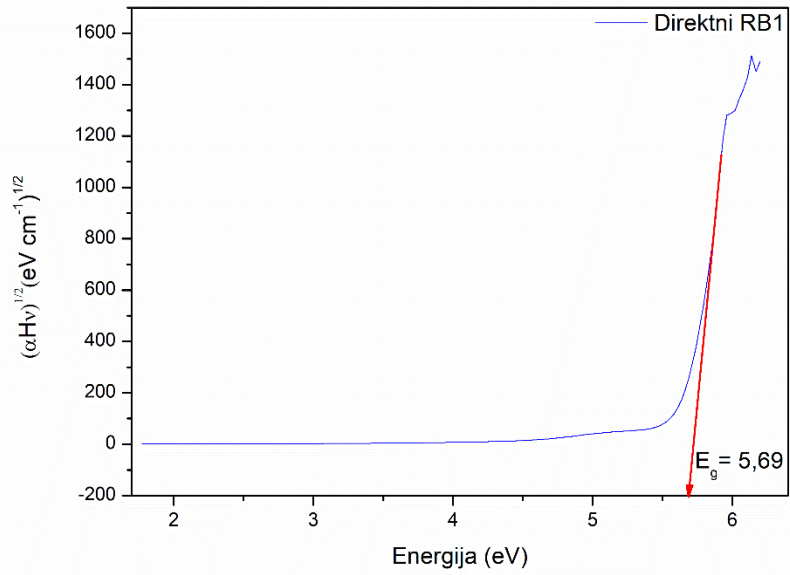
$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}} = B(h\nu - E_g) \quad (23)$$

U ovim je jednadžbama  $\alpha$  optički apsorpcijski koeficijent,  $A$  apsorbancija,  $h$  Planckova konstanta ( $h = 6.626 \cdot 10^{-34}$  Js),  $\nu$  frekvencija fotona,  $E_g$  energijski procijep, a  $B$  konstanta proporcionalnosti. Eksponent  $n$  označava prirodu elektronskog prijelaza, a poveznica između njegove vrijednosti i prirode elektronskog prijelaza [36] dana je **tablicom 12**.

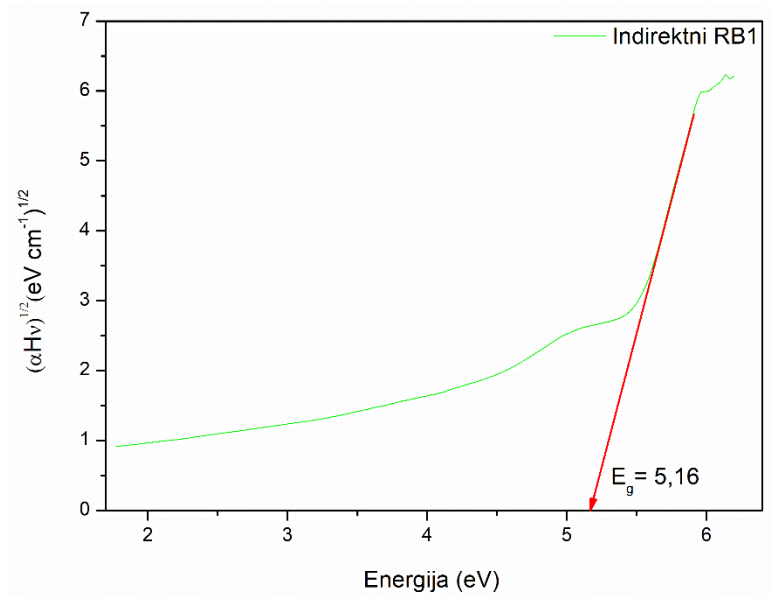
**Tablica 12.** Ovisnost prirode elektronskog prijelaza o vrijednosti eksponenta  $n$ .

Vrijednost $n$	Priroda elektronskog prijelaza
$\frac{1}{2}$	direktni dozvoljeni prijelaz
$\frac{3}{2}$	direktni zabranjeni prijelaz
2	indirektni dozvoljeni prijelaz
3	indirektni zabranjeni prijelaz

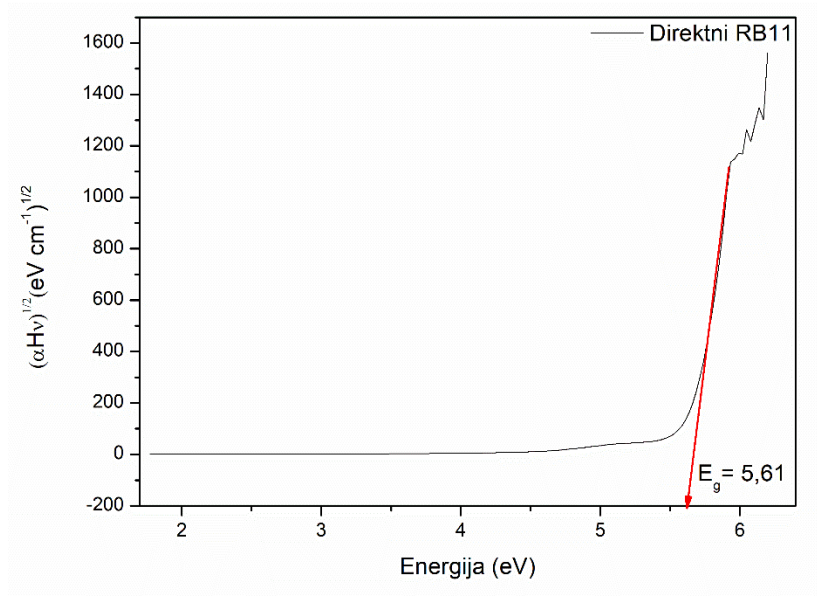
Grafički prikaz ovisnosti  $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}}$  o  $B(h\nu - E_g)$  naziva se Taucov graf. Budući da za ove spojeve nije literaturno poznato o kojoj se vrsti dozvoljenog elektronskog prijelaza radi, izračunate su vrijednosti za direktni i indirektni dozvoljeni prijelaz, što se može vidjeti na **slikama 27. – 32**. Vrijednosti energijskih procijepa sažete su u **tablici 13**.



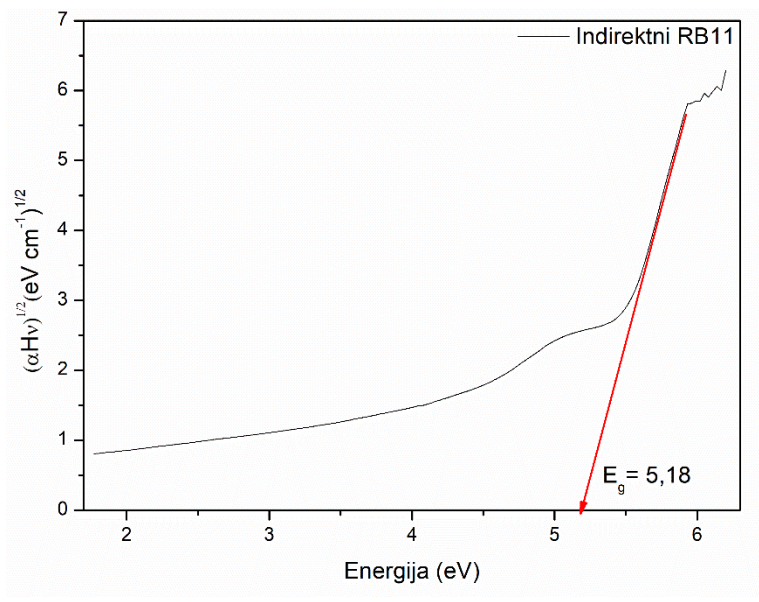
**Slika 28.** Taucov graf za izračun vrijednosti direktnog energijskog procijepa za RB1.



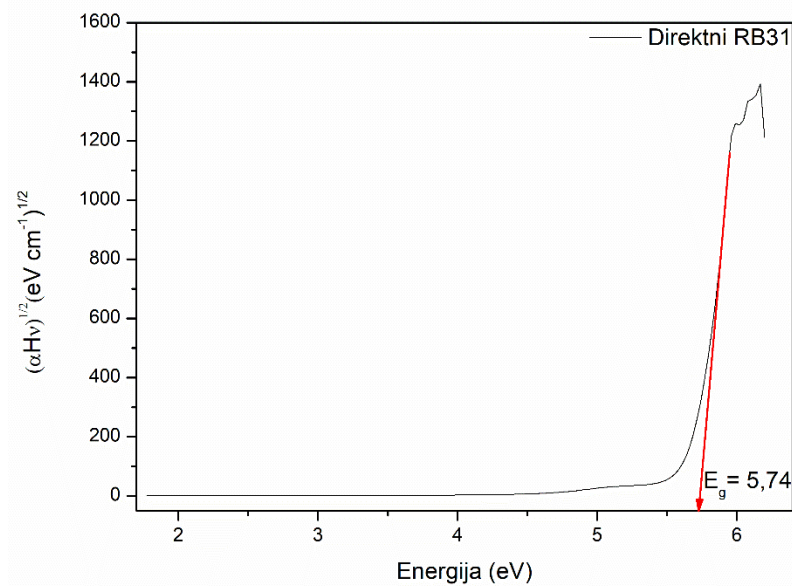
**Slika 29.** Taucov graf za izračun vrijednosti indirektnog energijskog procijepa za RB1.



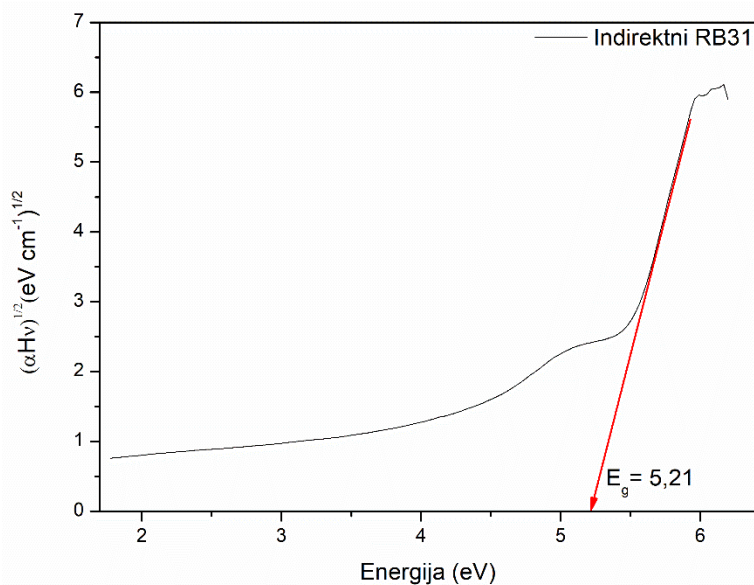
**Slika 30.** Taucov graf za izračun vrijednosti direktnog energijskog procijepa za RB11.



**Slika 31.** Taucov graf za izračun vrijednosti indirektnog energijskog procijepa za RB11.



**Slika 32.** Taucov graf za izračun vrijednosti direktnog energijskog procijepa za RB31.



**Slika 33.** Taucov graf za izračun vrijednosti indirektnog energijskog procijepa za RB31.

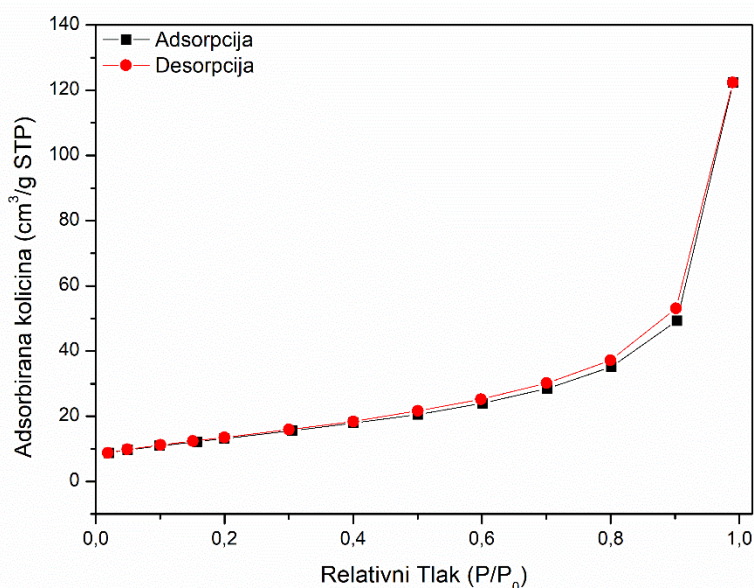
Iz navedenih rezultata može se zaključiti da su sintetizirani spojevi modificiranom citratnom sol-gel metodom poluvodiči koji se u širem smislu smatraju do 6 eV [37]. Kako veličine kristalita utječu na vrijednost energijskog procijepa, promjenama u stupnjevima kalcinacije može se kontrolirati veličina kristalita kako bi se energijski procijep spojeva povećao ili smanjio. Smanjenje veličine kristalita uzrokuje povećanje energijskog procijepa i obratno. U teoriji ovi spojevi mogu se pripraviti kao izolatori, dodatnim smanjenjem veličine njihovih kristalita.

**Tablica 13.** Vrijednosti energijskih procijepa za RB1, RB11 i RB31 dobivene Taucovom metodom.

Oznaka spoja	Direktni energijski procijep (eV)	Indirektni energijski procijep (eV)
RB1	5.69	5.16
RB11	5.61	5.18
RB31	5.74	5.21

#### 5.4. Brunauer–Emmett–Teller (BET) analiza

Spojevi RB1, RB11 i RB31 analizirani su pomoću BET metode s više točaka (*engl. Multi-point BET*). Dobiveni su podaci obrađeni DFT (*engl. Density Functional Theory*) metodom kako bi se dobila točnija vrijednost specifične površine za svaki spoj. Prije same analize svi uzorci prošli su fazu otplinjavanja u vremenu od 7h i 30 min pri maksimumu temperature od 350 °C. Korištene staklene ćelije bile su 6 mm, 9 mm i 12 mm bez štapića za punjenje. Analize su provedene u atmosferi N<sub>2</sub> pri tlaku od 0.658 1/Torr i temperaturi od 77.35 K. Pri postavljanju eksperimenta odabrano je 13 jednakih točaka za adsorpciju i desorpciju. Svi su grafovi vizualizirani pomoću programa OriginPro 8.5. Na **slici 34.** prikazana je apsorpcijsko – desorpcijska izoterma za spoj RB1.

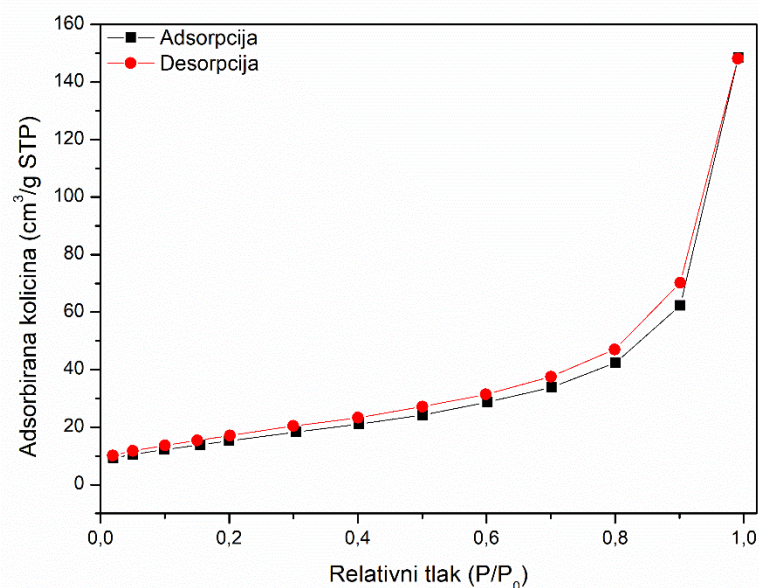


**Slika 34.** Izoterma za spoj RB1, gdje je crno označena adsorpcija, a crveno desorpcija.

U **tablici 14.** prikazane su vrijednosti veličine pora i specifične površine za spoj RB1 koje su dobivene pomoću DFT i multi–point BET metoda.

Volumen pora cc/g	Specifična površina m <sup>2</sup> /g (DFT)	Specifična površina m <sup>2</sup> /g (multi–point BET)
0.179	45.211	12.192

Na **slici 35.** prikazana je apsorpcijsko – desorpcijska izoterma za spoj RB11.



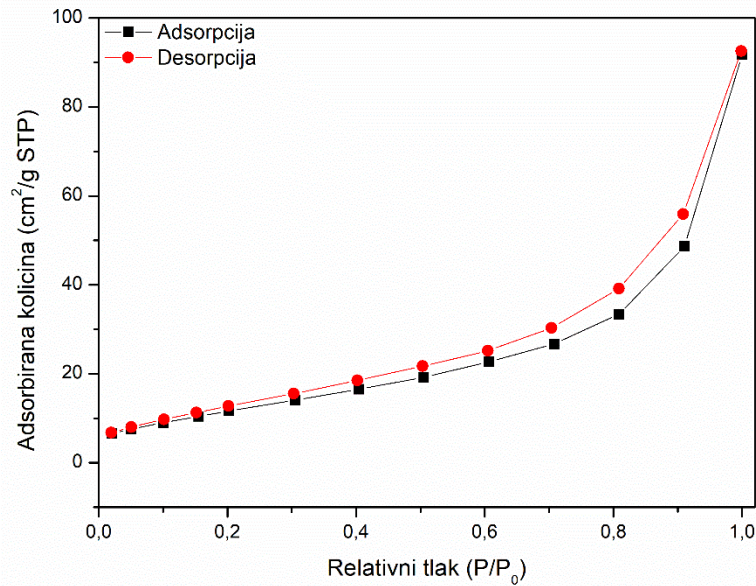
**Slika 35.** Izoterma za spoj RB11, gdje je crno označena adsorpcija, a crveno desorpcija.

U **tablici 15.** prikazane su vrijednosti veličine pora i specifične površine za spoj RB11 koje su dobivene pomoću DFT i multi–point BET metoda.

Volumen pora cc/g	Specifična površina m <sup>2</sup> /g (DFT)	Specifična površina m <sup>2</sup> /g (multi–point BET)
0.216	54.592	14.026

Na **slici 36.** prikazana je apsorpcijsko – desorpcijska izoterma za spoj RB31.





**Slika 36.** Izoterma za spoj RB31, gdje je crno označena adsorpcija, a crveno desorpcija.

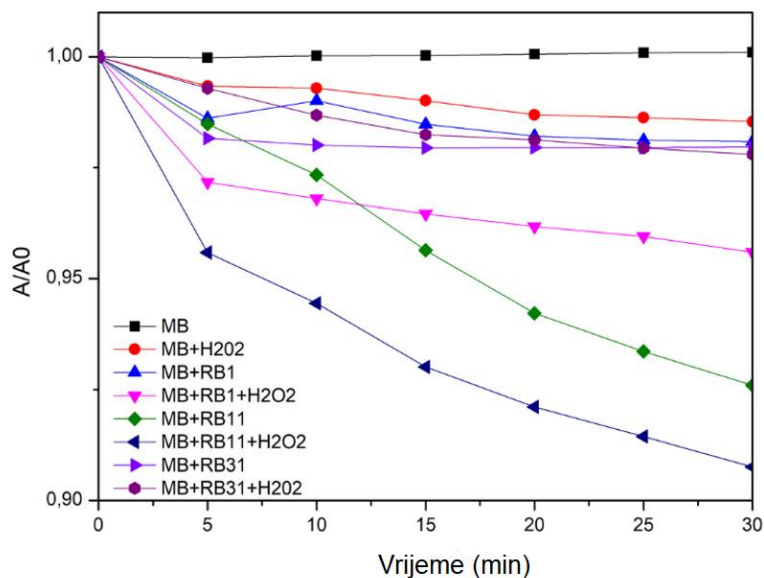
U **tablici 16.** prikazane su vrijednosti veličine pora i specifične površine za spoj RB31 koje su dobivene pomoću DFT i multi-point bet metoda.

Volumen pora cc/g	Specifična površina m <sup>2</sup> /g (DFT)	Specifična površina m <sup>2</sup> /g (multi-point BET)
0.071	37.014	–

## 5.5. Fotokatalitička mjerenja

Na **slici 37.** izveden je UV/Vis spektar preko programa Origin, za fotokatalitičku razgradnju metilen plavo organskog bojila sa spojevima RB1, RB11 i RB31 uz ili bez prisutnosti kokatalizatora (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).





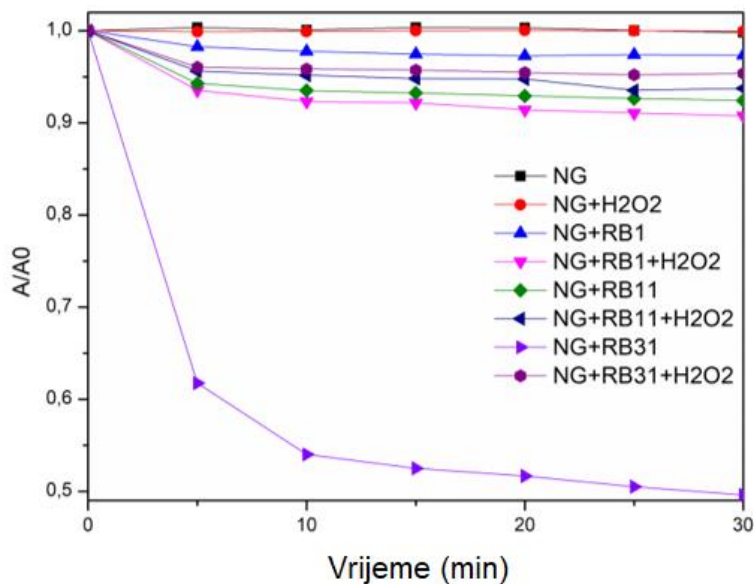
**Slika 37.** Spektar ovisnosti apsorbancije o vremenu metilen plavo (MB) uz ili bez dodatka RB1, RB11, RB31 i H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u vremenu od 30 min.

Na **slici 37.** može se vidjeti razgradnja metilen plavo koja je snimana u kinetičkom modu pri valnoj duljini 663 nm. Napravljene analize su:

- Metilen plavo (MB) – 30min
- Metilen plavo (MB) + kokatalizator (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)
- Metilen plavo (MB) + RB1/RB11/RB31
- Metilen plavo (MB) + RB1/RB11/RB31 + kokatalizator (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

Uzorak RB11 posjeduje najveću razgradnju metilen plavo (MB) u iznosu od 9 %.

Na **slici 38.** izveden je UV/Vis spektar preko programa Origin, za fotokatalitičku razgradnju naftol zeleno B organskog bojila s uzorcima RB1, RB11 i RB31 uz ili bez prisutnosti kokatalizatora (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).



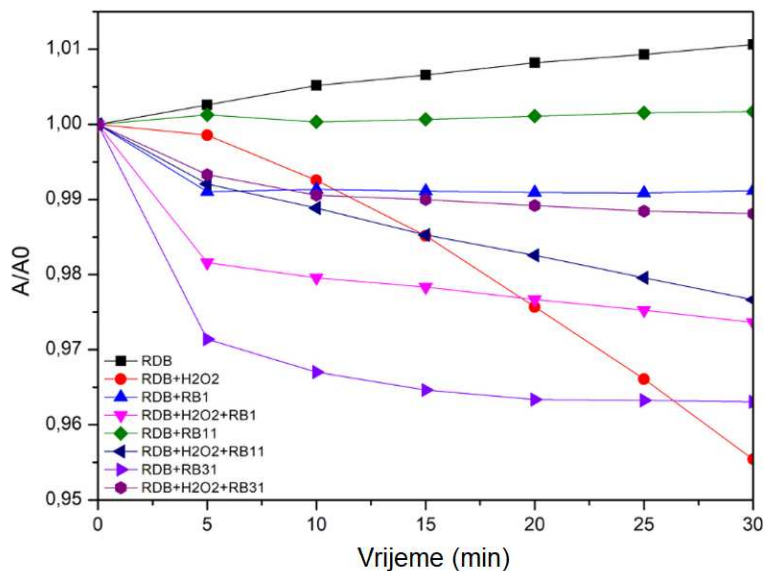
**Slika 38.** Spektar ovisnosti apsorbancije o vremenu naftol zeleno B uz ili bez dodatka RB1, RB11, RB31 i H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u vremenu od 30 min.

Na **slici 38.** može se vidjeti razgradnja naftol zeleno B (NG) koja je snimana u kinetičkom modu u vremenu od 30 min pri valnoj duljini 734 nm. Napravljene analize su:

- Naftol zeleno B (NG)
- Naftol zeleno B (NG) + kokatalizator (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)
- Naftol zeleno B (NG) + RB1/RB11/RB31
- Naftol zeleno B (NG) + RB1/RB11/RB31 + kokatalizator (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

Uzorak RB31 pokazuje najveću razgradnju naftol zeleno B u iznosu od 50%.

Na **slici 39.** izveden je UV/Vis spektar preko programa Origin, za fotokatalitičku razgradnju rodamin B organskog bojila s uzorcima RB1, RB11 i RB31 uz ili bez prisutnosti kokatalizatora (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).



**Slika 39.** Spektar ovisnosti apsorbancije o vremenu rodamin B (RDB) uz ili bez dodatka RB1, RB11, RB31 i H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u vremenu od 30 min.

Na **slici 39.** može se vidjeti razgradnja rodamin B (RDB) koja je snimana u kinetičkom modu u vremenu od 30 min pri valnoj duljini 554 nm. Napravljene analize su:

- Rodamin B (RDB)
- Rodamin B (RDB) + kokatalizator (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)
- Rodamin B (RDB) + RB1/RB11/RB31
- Rodamin B (RDB) + RB1/RB11/RB31 + kokatalizator (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

Rodamin B (RDB) najveću razgradnju pokazao je pri dodatku samog kokatalizatora od 4.5%, dok je uzorak RB31 pokazao razgradnju od 3.5% u vremenu od 30 min.

## 6. Zaključak

Modificirana citratna sol–gel metoda pokazala se kao učinkovita sinteza za jednostavne nanokristalne oksidne perovskite. Također, sinteza je vrlo brza, jednostavna i efikasna, gdje se sinteze mogu odrađivati u duplim smjesama za neke od uspješno sintetiziranih spojeva. Sinteza se uspostavila kao reproducibilna te ostavlja mogućnosti za dodatne modifikacije. Uvođenje konfiguracione entropije u sustav pokazalo se uspješnim. Spojevi koji nisu uspješno sintetizirani sadrže tek minimalne količine primjesa koje bi se pažljivim namještanjem koraka kalcinacije mogle ukloniti. Izmjenom temperature kalcinacije također je moguće utjecati na samu veličinu kristalita, čime se mogu izmjenjivati svojstva materijala kao što su poluvodička i izolatorska svojstva. TGA/DSC analizama ustanovljeno je da su spojevi termički stabilni u temperaturnom rasponu 30 – 800 °C uz reverzibilnu faznu tranziciju. Putem UV/VIS mjerenja ustanovilo se da sintetizirani perovskiti utječu na raspad organskih bojila, no eksperimente bi trebalo odraditi na većem izboru organskih bojila kako bi se ustanovila uža primjena. Uz razgradnju organskih bojila, izračunate su vrijednosti energijskih procijepa, te je ustanovljeno da ovi spojevi spadaju u poluvodiče, no kako je već navedeno, uz izmjene u koracima kalcinacije (sinteze spojeva većih ili manjih kristalita) ovi spojevi mogli bi postati i izolatori.

## 7. Literatura

- [1] Perovskite Solar Cells; Grätzel, M., Ahmad, S., Kazim, S., Eds.; Wiley, 2021
- [2] Kay, H. F.; Bailey, P. C. *Structure and Properties of CaTiO<sub>3</sub>*. *Acta Crystallographica*, 1957, 10, 219–226.
- [3] West, A. R. *Solid State Chemistry and its Applications, 2nd Edition, Student Edition*, Wiley, Chichester, UK, 2014.
- [4] [https://chem.libretexts.org/Core/Inorganic\\_Chemistry/Coordination\\_Chemistry/Properties\\_of\\_Coordination\\_Compounds/Coordination\\_Numbers\\_and\\_Geometry/JahnTeller\\_Distortions](https://chem.libretexts.org/Core/Inorganic_Chemistry/Coordination_Chemistry/Properties_of_Coordination_Compounds/Coordination_Numbers_and_Geometry/JahnTeller_Distortions) (7.7.2022.)
- [5] Rose, Gustav. 1840. “*Ueber Einige Neue Mineralien Des Urals.*” *Journal Für Praktische Chemie* 19 (1). WILEY–VCH Verlag GmbH: 459–68.
- [6] Atta, N. F.; Galal, A.; El-Ads, E. H. *Perovskite Nanomaterials – Synthesis, Characterization, and Applications. Perovskite Materials – Synthesis, Characterisation, Properties, and Applications*, 2016.
- [7] Wang, F.; Deng, R.; Wang, J.; Wang, Q.; Han, Y.; Zhu, H.; Chen, X.; Liu, X. *Tuning Upconversion through Energy Migration in Core–Shell Nanoparticles*. *Nature Materials*, 2011, 10, 968–973.
- [8] Seitz, M.; Oliver, A. G.; Raymond, K. N. *The Lanthanide Contraction Revisited*. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129, 11153–11160.
- [9] Zhao, Z.; Liang, X.; Zhang, T.; Hu, K.; Li, S.; Zhang, Y. *Effects of Cerium Doping on Dielectric Properties and Defect Mechanism of Barium Strontium Titanate Glass–Ceramics*. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, 40, 712–719.
- [10] Shafi, P. M.; Joseph, N.; Thirumurugan, A.; Bose, A. C. *Enhanced Electrochemical Performances of Agglomeration–Free LaMnO<sub>3</sub> Perovskite Nanoparticles and Achieving High Energy and Power Densities with Symmetric Supercapacitor Design*. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 338, 147–156.
- [11] Wolfram, T.; Ellialtıođlu, S. *Electronic and optical properties of D–band perovskites*; Cambridge University Press: Cambridge, UK, 2006.
- [12] Hwang, J. H.; Han, Y. H. *Electrical Properties of Cerium–Doped BaTiO<sub>3</sub>*. *Journal of the American Ceramic Society*, 2004, 84, 1750–1754.

- [13] Carrier, X.; Royer, S.; Marceau, E. *Synthesis of Metal Oxide Catalysts. Metal Oxides in Heterogeneous Catalysis*, 2018, 43–103.
- [14] Athayde, D. D.; Souza, D. F.; Silva, A. M. A.; Vasconcelos, D.; Nunes, E. H. M.; Diniz da Costa, J. C.; Vasconcelos, W. L. *Review of Perovskite Ceramic Synthesis and Membrane Preparation Methods. Ceramics International*, 2016, 42, 6555–6571. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.01.130>.
- [15] Reis, J. V.; Pereira, T. C. P.; Teles, T. H. A.; França, A. B.; Bellido, J. D. A.; Naves, F. L.; Baston, E. P. *Synthesis of CeNb<sub>3</sub>O<sub>9</sub> Perovskite by Pechini Method. Materials Letters*, 2018, 227, 261–263.
- [16] Lee, H.; Hong, M.; Bae, S.; Lee, H.; Park, E.; Kim, K. *A Novel Approach to Preparing Nano-Size Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Coated Ni Powder by the Pechini Method for MCFC Cathodes. Journal of Materials Chemistry*, 2003, 13, 2626.
- [17] Heidinger, B.; Royer, S.; Alamdari, H.; Giraudon, J.-M.; Lamonier, J.-F. *Reactive Grinding Synthesis of LaBO<sub>3</sub> (B: Mn, Fe) Perovskite; Properties for Toluene Total Oxidation. Catalysts*, 2019, 9, 633.
- [18] [https://www.medchemexpress.com/Citric\\_acid.html](https://www.medchemexpress.com/Citric_acid.html) (21.7.2022.)
- [19] Vaqueiro, P.; López-Quintela, M. A. *Influence of Complexing Agents and PH on Yttrium-Iron Garnet Synthesized by the Sol-Gel Method. Chemistry of Materials*, 1997, 9, 2836–2841.
- [20] Zhang, J.; Ning, J.; Liu, X.; Pan, Y.; Huang, L. *Synthesis of Ultrafine YAG:Tb Phosphor by Nitrate-Citrate Sol-Gel Combustion Process. Materials Research Bulletin*, 2003, 38, 1249–1256.
- [21] Gao, Michael C. ed., Jien-Wei Yeh ed., Peter K Liaw ed., and Yong Zhang ed. *High-Entropy Alloys: Fundamentals and Applications*. 1st ed. 2016.
- [22] Yeh, J.-W. *Alloy Design Strategies and Future Trends in High-Entropy Alloys. JOM*, 2013, 65, 1759–1771.
- [23] <http://www.crystallography.net/cod/> (22.7.2022.)
- [24] Jenkins, R.; Snyder, R. *Introduction to x-ray powder diffractometry*; John Wiley & Sons: New York, 1996.
- [25] Monshi, A.; Foroughi, M. R.; Monshi, M. R. *Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD. World Journal of Nano Science and Engineering*, 2012, 02, 154–160.

- [26] Basu, P. *Biomass gasification, pyrolysis and torrefaction*; Elsevier: Amsterdam, 2018.
- [27] Brown, M. *Introduction to thermal analysis*; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 2004.
- [28] Coats, A. W.; Redfern, J. P. *Thermogravimetric Analysis. A Review*. *The Analyst*, 1963, 88, 906.
- [29] Kovačić, T., *Struktura i svojstva polimera*. Udžbenici sveučilišta u Splitu, Split, 2010.
- [30] De Caro, Cosimo & Claudia, Haller. *UV/VIS Spectrophotometry – Fundamentals and Applications*. 2015.
- [31] [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical\\_Chemistry/Physical\\_Methods\\_in\\_Chemistry\\_and\\_Nano\\_Science\\_\(Barron\)/02%3A\\_Physical\\_and\\_Thermal\\_Analysis/2.03%3A\\_BET\\_Surface\\_Area\\_Analysis\\_of\\_Nanoparticles](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Physical_Methods_in_Chemistry_and_Nano_Science_(Barron)/02%3A_Physical_and_Thermal_Analysis/2.03%3A_BET_Surface_Area_Analysis_of_Nanoparticles) (29.7.2022.)
- [32] Ahmad, N.; Alharthi, F.; Alam, M.; Wahab, R.; Manoharadas, S.; Alrayes, B. Syngas Production via CO<sub>2</sub> Reforming of Methane over SrNiO<sub>3</sub> and CeNiO<sub>3</sub> Perovskites. *Energies*, 2021, 14, 2928.
- [33] Croatto, U., Bruno, M.: *Proc. Intern. Congr. Pure Appl. Chem. 11th (London) 11 (1947) 69–74*.
- [34] Rundolf, H; Tellgren, R.; Kusigerski, V.; Spasojevic, V.; Rodic, D., *Golden Book of Phase Transitions*, Wroclaw, (2002) 1-123.
- [35] Tatar, D.; Kojčinović, J.; Marković, B.; Széchenyi, A.; Miletić, A.; Nagy, S. B.; Ziegenheim, S.; Szenti, I.; Sapi, A.; Kukovecz, Á.; Dinjar, K.; Tang, Y.; Stenzel, D.; Varga, G.; Djerdj, I. Sol-Gel Synthesis of Ceria-Zirconia-Based High-Entropy Oxides as High-Promotion Catalysts for the Synthesis of 1,2-Diketones from Aldehyde. *Molecules*, 2021, 26, 6115.
- [36] Puthenpurayil, J.; Cheng, O. H.-C.; Qiao, T.; Rossi, D.; Son, D. H. On the Determination of Absorption Cross Section of Colloidal Lead Halide Perovskite Quantum Dots. *The Journal of Chemical Physics*, 2019, 151, 154706.
- [37] J.I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*. Dover, 1971.

## 8. Životopis

### ROBERTO BASARA

MAG. CHEM.

Datum: 06.07.1996.

Adresa: Andrije Štampara 2

HRV - 35000 Slavonski Brod

Mob : +385955072586

E-mail: roberto.basara@gmail.com

#### STRUČNI SAŽETAK

Iskusan i vješt laboratorijski kemičar s godinu dana iskustva. Diplomski i završni rad izrađeni su u okviru HRZZ projekta „Istraživanje utjecaja metalnih promotora rijetkih zemalja i stupnja uređenja na redoks svojstva sustava  $CeO_2-ZrO_2$ “. Dobro poznavanje XRD, BET, UV/Vis i TGA/DSC. Srednje znanje u Origin-u, Highscore-u i Fullprof-u. Stručnjak za višestupanjsku sintezu.

#### VJEŠTINE

- Anorganska kemija
- Višestupanjska sinteza
- XRD
- BET
- TGA/DSC
- UV/VIS
- Timski rad
- Rješavanje problema
- Analitička kemija

#### PROJEKTI

Priprava nanokristalnih jednostavnih oksidnih perovskita na bazi prijelaznih metala i lantanoida u okviru projekta „Istraživanje utjecaja metalnih promotora rijetkih zemalja i stupnja uređenja na redoks svojstva sustava  $CeO_2-ZrO_2$ “.

Priprava visokoentropijskih perovskita na bazi cerija i njihova primjena u razgranji organski bojila. Postersko izlaganje na drugoj međunarodnoj studentskoj konferenciji GREEN.

Organsko-anorganski hibridi u okviru HRZZ projekta „Istraživanje složenih multiferoičnih materijala pripremljenih metodama otopinske kemije“.

Aktivnost razgradnje azo boja materijala perovskitnog tipa. Postersko izlaganje na međunarodnoj konferenciji 19. Ružickini dani.

#### POVIJEST RADA

##### Studentski pravobranitelj

Odjel za kemiju  
Osijek  
2021-11 – 2022-10

##### Studentski posao

Interspar  
Slavonski Brod  
2022-04 - 2022-05

##### Studentski posao

Interspar  
Slavonski Brod  
2021-03 - 2021-05

##### Studentski posao

Narodne Novine  
Slavonski Brod  
2018-09 - 2018-10

#### OBRAZOVANJE

##### Magisterij

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera Osijek, 2020 - 2022

##### univ. bacc. chem

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera  
Osijek, 2015 - 2020

##### Ekološki tehničar

Srednja škola Matija Antun Reljković Slavonski Brod, 2011 - 2015

#### JEZICI

Engleski – napredno

Hrvatski – materinji



# ROBERTO BASARA

MAG. CHEM.

Date of birth: 06.07.1996.

Address: Andrije Štampara 2

CRO - 35000 Slavonski Brod

Phone : +385955072586

E-mail: roberto.basara@gmail.com

## PROFESSIONAL SUMMARY

Experienced and skilled Lab Chemist with a year of experience and a master's degree in Chemistry. Final and master thesis were done under the HRZZ project "The study of the role of rare earth metal promoters and ordering on the redox properties of CeO<sub>2</sub> – ZrO<sub>2</sub> system". An active member of the student council. Intermediate knowledge of XRD, BET, UV/VIS, and TGA/DSC.

Intermediate knowledge of Origin, Highscore, and Fullprof. Expert in multistep synthesis.

## SKILLS

- Inorganic Chemistry
- Multistep Synthesis
- XRD
- BET
- TGA/DSC
- UV/VIS
- Teamwork
- Problem-Solving
- Analytical Chemistry

## PROJECTS

Synthesis Of Simple Nanocrystalline Oxide-Based Perovskites Comprising Transition Metals And Lanthanides master thesis under the HRZZ project " The study of the role of rare earth metal promoters and ordering on the redox properties of CeO<sub>2</sub> – ZrO<sub>2</sub> system " .

Synthesis Of Cerium-Based High-Entropy Perovskites And Their Application In The Degradation Of Organic Dyes. Poster presentation on second International Student GREEN Conference.

Organic-inorganic hybrids thesis under the HRZZ project "Solution chemistry routes towards complex multiferroic materials".

Azo Dye Degradation Activity of Perovskite-type materials. Poster presentation for International Conference 19<sup>th</sup> Ružička days.

## WORK HISTORY

### Student Ombudsman

Odjel za kemiju  
Osijek  
2021-11 – 2022-10

### Student Job

Interspar  
Slavonski Brod  
2022-04 - 2022-05

### Student Job

Interspar  
Slavonski Brod  
2021-03 - 2021-05

### Student Job

Narodne Novine  
Slavonski Brod  
2018-09 - 2018-10

## EDUCATION

### Master's degree

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera Osijek, 2020 – 2022

### univ. bacc. chem

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera  
Osijek, 2015 - 2020

### Ecology Technician

High School Matija Antun Reljković Slavonski Brod, 2011 - 2015

## LANGUAGES

English advance

Croatian native