Hidrotermalna sinteza složenih metalnih oksida

Vicić, Antonia

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

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:182:981346

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Department of Chemistry, Osijek



SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
ODJEL ZA KEMIJU
PREDDIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ KEMIJE

Antonia Vicić

HIDROTERMALNA SINTEZA SLOŽENIH METALNIH OKSIDA

(HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF COMPLEX METAL OXIDES)

ZAVRŠNI RAD

Mentor: Prof. dr. sc. Igor Đerđ
Neposredna voditeljica: Jelena Bijelić, asistent
Doc. dr. sc. Anamarija Stanković

Osijek, 2020.



Ovaj je završni rad izrađen na Odjelu za kemiju, Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku u sklopu HRZZ projekta „Istraživanje složenih multiferoičnih materijala pripravljenih metodama otopinske kemije“ (HRZZ-IP-2016-06-3115) pod mentorstvom voditelja projekta prof. dr. sc. Igora Đerđa uz pomoć neposrednih voditeljica doc. dr. sc. Anamarije Stanković i asistentice Jelene Bijelić.

SAŽETAK

Hidrotermalna sinteza predstavlja postupak kojim se mogu sintetizirati nanomaterijali koji svakim danom pronalaze sve širu primjenu u raznim granama djelatnosti. Upravo zbog te činjenice znanstvenici se sve češće okreću ovoj metodi. Hidrotermalna sinteza se može definirati kao heterogena reakcija u otapalu podvrgnuta utjecaju visoke temperature i tlaka tijekom određenog vremena. Glavni parametri koji se prate u hidrotermalnoj sintezi su tlak, temperatura i vrijeme. Osim prethodno navedenih parametara, koriste se različiti agensi kako bi se kontrolirala morfologija čestica. Korištenjem hidrotermalne metode u završnom radu sintetiziran je stroncijev molibdat ($SrMoO_4$) uz različite koncentracije otopina natrijeva hidroksida, NaOH (1 M i 6 M) koji je korišten kao mineralizator. Dobivenim uzorcima je testirana fotokatalitička aktivnost na razgradnju boja rodamin B, metilen plavo i bromtimol zeleno pomoću UV/VIS spektroskopije. Spojevi su analizirani rentgenskom difrakcijom na prahu (PXRD) čime je utvrđeno da je sinteza s 1 M otopinom NaOH bolja za sintezu stroncijeva molibdata jer je dobiven spoj s malo primjesa. Međutim, bolju fotokatalitičku aktivnost pri razgradnji sve tri boje je pokazao uzorak sintetiziran sa 6 M otopinom NaOH.

Ključne riječi: hidrotermalna sinteza, stroncijev molibdat, mineralizatori, fotokataliza, apsorbancija

ABSTRACT

Hydrothermal synthesis is a process used to synthesize nanomaterials, which find their use in in numerous fields. Precisely because of this fact, scientists are more frequently considering this method for use in nanomaterial processing. Hydrothermal synthesis can be defined as a heterogeneous reaction in solvent, under the influence of high temperature and pressure during a specific time. Alongside previously mentioned parameters, various different agents are used in order to control the morphology of particles. In this particular case, strontium molybdate ($SrMoO_4$) was synthesized using different concentrations of sodium hydroxide (NaOH) solutions (1 M and 6 M) which was used as a mineralizer. Photocatalytic activity of as-prepared samples was tested towards decomposition of rhodamine B, methylene blue and bromthymol green by means of UV/VIS spectroscopy. Compounds were analyzed by powder X-ray diffraction (PXRD) and it was observed that synthesis by using 1 M NaOH solution as mineralizer is more suitable because a targeted compound was obtained with less byphases. However, a compound synthesized by using 6 M NaOH as mineralizer showed better photocatalytic activity towards decomposition of all three dyes.

Keywords: photocatalysis, hydrothermal synthesis, strontium molybdate, mineralizers, absorbance

SADRŽAJ

1.UVOD 6

2.LITERATURNI DIO 7

2.1.Hidrotermalna sinteza 7

2.1.1. Mineralizatori 13

2.1.2. Agensi za kontrolu morfologije 16

2.1.3. Puferirajući agensi 18

2.2. Fotokataliza 19

2.3. $SrMoO_4$ 20

3. EKSPERIMENTALNE METODE ISTRAŽIVANJA SPOJEVA 22

3.1. Rentgenska difrakcija na prahu (PXRD) 22

3.2. UV/VIS spektroskopija 26

4.EKSPERIMENTALNI DIO 32

4.1. Kemikalije i pribor 32

4.2. Priprema otopina 33

4.3. Sinteza 33

4.4. Rentgenska difrakcija na prahu 34

4.4. Fotokatalitički testovi 35

5.REZULTATI I RASPRAVA 39

5.1. Identifikacija faznog sastava sintetiziranih uzoraka 39

5.2. Fotokatalitička aktivnost 40

6.ZAKLJUČAK 45

7.POPIS LITERATURE 46

1.UVOD

Hidrotemalna metoda privlači sve veću pažnju znanstvenika u posljednja dva desetljeća [1]. Ova metoda je specifična jer simulira uvjete koji se odvijaju u zemljinoj kori što je pružilo geolozima saznanja o procesima stvaranja minerala, stijena i ruda [2]. Hidrotermalna sinteza je tijekom vremenom evoluirala kako bi imala efikasniju primjenu u laboratorijima za sintezu minerala. Ova metoda može predstavljati homogenu ili heterogenu reakciju u prisutnosti vodenog ili drugog otapala pod temperaturom koja je veća od sobne i tlakom većim od 1 atmosfere u zatvorenom sustavu [3]. Hidrotermalna sinteza se koristi u sintezi monodisperznih i visoko homogenih nanočestica te također u sintezi nanohibrida i nanokompozitnih materijala. Ovakva metoda se razlikuje od ostalih konvencionalnih metoda te daje produkte visoke čistoće, homogenosti i kristalne simetrije. Hidrotermalna tehnologija 21. stoljeća je povezala razne grane tehnologija s ciljem proizvodnje naprednih materijala. Sinteza nanomaterijala zahtijeva mogućnost kontrole fizikalno – kemijskih osobina samog materijala, a ova vrsta sinteze upravo nudi tu mogućnost. Kako bi se kontrolirale željene osobine produkata koriste se agensi za kontrolu morfologije čestica, površinski aktivne tvari i ostale organske molekule [4].

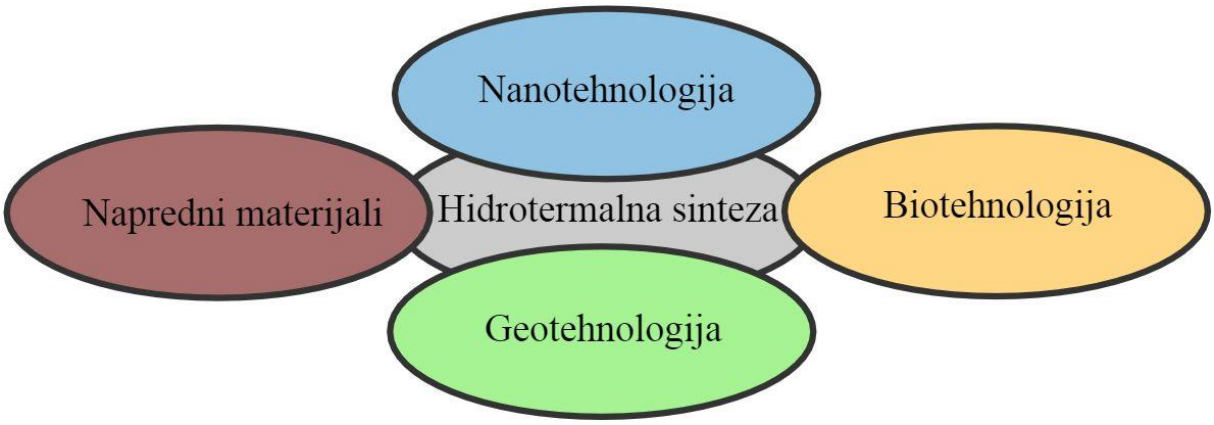
Cilj ovog rada je sintetizirati stroncijev molibdat ($SrMoO_4$) pomoću dvije različite koncentracije natrijeva hidroksida mineralizatora (c_1 = 1M, c_2 = 6M). Nakon sinteze, potrebno je ispitati fotokatalitičku aktivnost dobivenih uzoraka.

2. LITERATURNI DIO

2.1. Hidrotermalna sinteza

Pojam „hidrotermalno“ prvi je upotrijebio britanski geolog Sir Roderick Murchison (1792 – 1871), ali u geološkom smislu kako bi opisao promjene koje dovode do formiranja stijena i minerala pod utjecajem vode, visoke temperature i tlaka u zemljinoj kori. Geolozi 19. stoljeća razvili su veliki interes prema hidrotermalnoj metodi. Pokušali su imitirati uvjete koji se događaju u zemljinoj kori kako bi otkrili podrijetlo stijena i minerala. Ova metoda je privukla sve veću pažnju i ostalih znanstvenika tijekom 1840.-tih. Schafhautl (1845.) je prvi koristio hidrotermalnu metodu za sintezu kristala kvarca. Nakon ovog eksperimenta, sve se više materijala pokušalo sintetizirati ovom metodom. Najveći kristal dobiven u prirodi je kristal berila (>1000 kg), a najveća količina kristala koja je dobivena eksperimentalno je oko >1000 kg kristala kvarca upravo korištenjem ove metode. Ova sinteza je svoju prvu uspješnu komercijalizaciju doživjela već u 20.. stoljeću i to sa sintezom velikog kvarca (Necken, 1946.) i zeloita (Barre, 1948.). Ovom metodom se mogu dobiti nanomaterijali koji se mogu koristiti za katalizu, u biomedicini, geotehnologiji, optoelektronici i slično.

Hidrotermalna tehnologija je u 21. stoljeću povezala razne tehnologije kao što su geotehnologija, biotehnologija, nanotehnologija i ostale napredne tehnologije (slika 1), a rezultat toga je povezanost raznih grana znanosti [3].



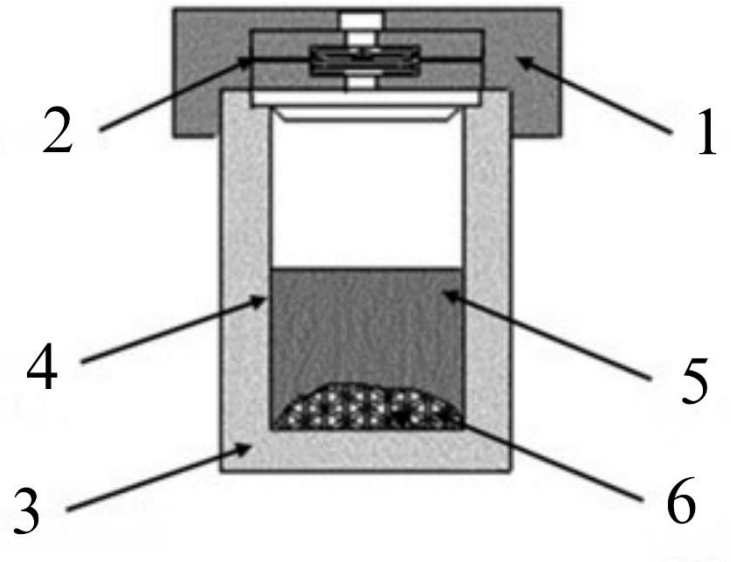
Slika 1. Hidrotermalna tehnologija 21. stoljeća [3].

Hidrotermalna metoda je važna jer se pomoću nje mogu dobiti veći, čišći i uređeniji kristali. Zanimljiva je činjenica da se ovom metodom mogu dobiti gotovo sve anorganske vrste od prirodnih elemenata do najkompleksnijih oksida, hidroksida, silikata, germanata, fosfata, nitrida. Takvi spojevi mogu nastati u obliku glomaznih kristala do finih, ultrafinih kristala i nanokristala visoke kristaliničnosti i željenih svojstava. Riječ „hidrotermalno“ se veže uz homogenu (sinteza nanokristala) ili heterogenu (sinteza velikih do malih kristala) reakciju u prisutnosti vodenog ili drugog otapala pod temperaturom koja je veća od sobne i tlakom većim od 1 atmosfere u zatvorenom sustavu [3]. Hidrotermalna sinteza se još može opisati kao heterogena reakcija u prisutnosti vodenog otapala ili mineralizatora koja se odvija u zatvorenom sustavu. Unutar takvog zatvorenog sustava, pod utjecajem visokih temperatura (između 100 °C i 1000 °C) i tlakom ($1 \cdot 10^5$ do $1 \cdot 10^9$ Pa), dolazi do fizikalnih i kemijskih procesa [4]. Anorganske tvari se otapaju u vodi pri povišenoj temperaturi i tlaku te ponovno dolazi do kristalizacije otopljenog materijala iz otopine [5]. Reaktanti koji se inače teško otapaju, pod hidrotermalnim uvjetima ulaze u otopinu kao kompleksi gdje su podvrgnuti utjecajima mineralizatora ili otapala. Svojstva produkata i kinetika ovog procesa su definirani početnim pH medija, koncentracijom prekursora, trajanjem procesa, tlakom i temperaturom u sustavu. Sličnim principom se koriste i neke ostale metode kao što su solvotermalna, glikotermalna, alkotermalna, amonotermalna, liotermalna i karbontermalna sinteza, a ono što čini razliku među njima je upravo vrsta otapala koje se koristi u reakciji. Kako bi se postigao rast kristala u željenom kristalografskom smjeru koriste se agensi za kontrolu rasta (eng. *capping agents*) kao što su organske molekule, surfaktanti i ostali spojevi. Ovakvi se agensi vežu na plohu kristala u jednom smjeru te ograničavaju njegov rast pa kristal brže raste u drugim smjerovima što rezultira specifičnom morfologijom. Hidrotermalna metoda sadrži brojne prednosti u odnosu na konvencionalne metode za rast kristala što se tiče čistoće, homogenosti, kristalne simetrije, nastanka metastabilne faze, obnovljivosti, niže temperature za kristalizaciju, smanjenja procesa na jedan korak, jednostavne aparature, potrebe za nižom energijom, brže reakcije, poželjne polimorfne modifikacije, itd. Ovom tehnologijom se dobivaju u velikoj mjeri monodisperzne nanočestice, nanokompoziti i nanohibridni materijali. Omogućena je i kontrola veličine i morfologije čestica. Kako bi se postigli uvjeti za nastanak kristala, potreban je spremnik koji je inertan prema jako oksidirajućim otapalima na visokoj temperaturi i tlaku tijekom dužeg vremena. Sustav u kojem se odvija hidrotermalna sinteza je zatvoren i zove se autoklav. Autoklav je hermetički zatvorena posuda koja je napravljena od nehrđajućeg čelika [3,4].

Takva posuda ima sposobnost podnijeti visoke temperature i tlakove dulje vrijeme, a idealni autoklav zahtjeva slijedeće osobine:

- Inertnost prema kiselinama, bazama i oksidacijskim sredstvima
- Izdržljivost za ciljanu temperaturu
- Nepropusnost pri radnom opsegu tlaka i temperature
- Dovoljna robusnost da podnosi visoki tlak i temperaturu tijekom duljih vremenskih razdoblja bez oštećenja
- Jednostavnost za rukovanje [4]

Dijelovi autoklava su prikazani na slici 3.



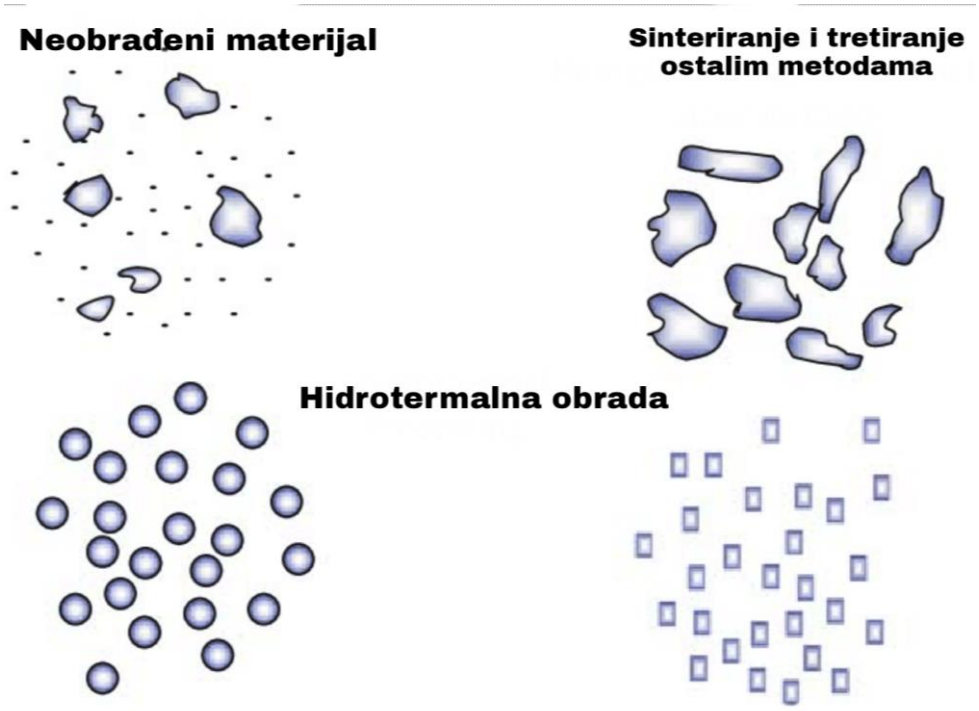
Slika 3. Shematski prikaz dijelova autoklava: 1 - poklopac od nehrđajućeg čelika, 2 – potisni disk, 3 - posuda od nehrđajućeg čelika, 4 - teflonska posuda s poklopcem, 5 - voda ili drugo otapalo, 6 - reagens u krutom stanju [6].

U posljednje vrijeme najčešće korišten materijal u izradi autoklava je legura kroma i kobalta (stelit) poznata pod komercijalnim nazivom Hastelloy (skraćeno od *Haynes Stellite Alloy*), prva legura tvrtke Haynes International izumljena 1922. godine. Neki od ostalih materijala koji se koriste su austenitni nehrđajući čelik, željezo, nikal, titanij i njegove legure kao i niklove superlegure [3].

Postoje razni tipovi reaktora koji se mogu koristiti za hidrotermalni postupak, a za napredne nanomaterijali se najčešće koriste [4]:

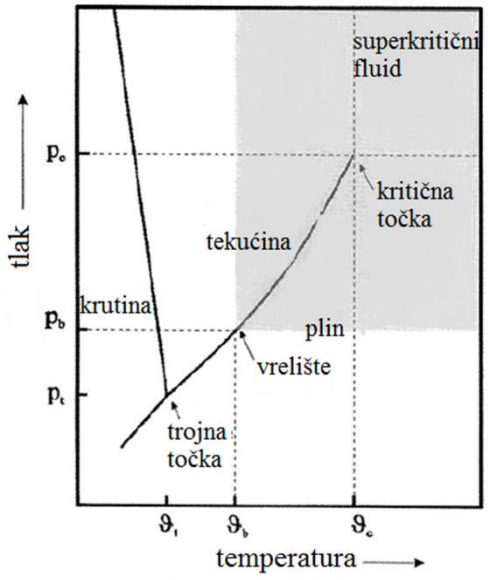
- Autoklavi za opću upotrebu
- Morey tip s ravnom pločom kao čepom
- Reaktori s miješanjem
- Tuttle – Roy tip s konusnim čepom
- TZM autoklavi
- Batch reaktori (s miješalicom i integriranim sustavom za hlađenje/grijanje)
- Protočni reaktori
- Mikrovalni hidrotermalni reaktori
- Mehanokemijski hidrotermalni reaktori
- Klipna cilindrična aparatura
- Pojasna aparatura
- Obrnuti nakovanj
- Obrnuti dijamantni nakovanj

Pomoću hidrotermalne sinteze se mogu dobiti veliki kirstali visoke kvalitete, ali ono što se ne može pratiti ovom metodom, što je ujedno i nedostatak ove metode, jest rast kristala. Tako se ovom metodom mogu dobiti sve grupe naprednih materijala kao što su metalni oksidi, metali, poluvodiči, silikati, sulfidi, hidroksidi, volframati, titanati, ugljik, zeoliti, keramika i ostali spojevi. Neki vanjski čimbenici služe za unaprjeđenje hidrotermalne sinteze kako bi se mogao kontrolirati reakcijski mediji tijekom sinteze. Neki od tih pristupa su hidrotermalna ultrazvučna sinteza, hidrotermalna mikrovalna sinteza, hidrotermalna mehanokemijska sinteza i hidrotermalna elektrokemijska sinteza. Ovakva metoda našla je svoju primjenu u sintezi brojnih materijala kao što su metali, poluvodiči, keramike i polimeri. Materijali nastali ovom sintezom mogu biti tanki filmovi, prašci, monokristali i nanokristali. Tijekom procesa se mogu kontrolirati različita svojstva kao što su zasićenje, koncentracija i kinetika reakcije, pa pri tome mogu nastati nanoobjekti različitih dimenzija u obliku žica (1D), štapića (2D) i sfera (3D). Čestice koje se sintetiziraju konvencionalnim metodama i hidrotermalnom metodom se morfološki razlikuju (Slika 4) [4].



Slika 4. Morfološka razlika čestica dobivena konvencionalnom i hidrotermalnom metodom [4].

S obzirom na tlak, postoje dva načina rada, a to su autogeni i visokotlačni. Kod visokotlačnog načina rada, voda je pod utjecajem vanjskog tlaka, a taj tlak je viši nego tlak para. Ovakvi uvjeti rezultiraju povećanjem topljivosti anorganskih materijala kako se tlak povećava. U hidrotermalnoj sintezi postoje tri glavna fizikalna parametra: temperatura, vrijeme reakcije i tlak para vode. Na termodinamičku stabilnost faze produkata utječe temperatura te i na samu kinetiku nastajanja produkta. Tlak bitno utječe na topljivost i raspon prezasićenja. Raspon prezasićenja odgovoran je za proces kristalizacije i utječe na termodinamičku stabilnost faze produkata, primjerice: veliki tlak dovodi do kristalizacije faze koja je veće gustoće. Za sintezu kinetički stabilnih faza zaduženi su kratkotrajni procesi, a za termodinamičke stabilne faze su potrebni dugotrajniji procesi. Prilikom autogenog načina rada, nastaje visoki tlak kao posljedica postojanja plinovite faze koja je u ravnoteži. Tlak u zatvorenom sustavu je dan temperaturom koji odgovara liniji ravnoteže na slici 5 [5].



Slika 5. Fazni dijagram vode koji prikazuje zone bitne za hidrotermalni proces [5]

Plinovita i tekuća faza se ne mogu više razlikovati na temperaturi iznad 374 °C i tlaku od 221 bar (kritična točka). Autogeni tlak za danu temperaturu u hidrotermalnoj sintezi nije dovoljan, ali se kod konvencionalnih sintetskih eksperimenata provodi upravu u dijelu faznog dijagrama ispod kritične točke [5].

Pod djelovanjem mineralizatora ili otapala, teško topljivi reaktanti ulaze u otapalo u obliku kompleksa pod hidrotermalnim uvjetima. Zbog posebnih fizičkih svojstva, a ponajviše zbog ogromne moći otapanja, visoke kompresibilnosti te prijenosa mase kod otapala pod hidrotermalnim uvjetima, mogu nastati različiti tipovi reakcija:

- Rast kristala nekih anorganskih spojeva;
- Stvaranje novih faza ili stabilizacija novih kompleksa;
- Zaluživanje ruda prilikom dobivanja metala;
- Razlaganje, promjene, korozija, nagrizanje;
- Dobivanje fino usitnjenih materijala i mikrokristalita s dobro definiranom veličinom i morfologijom koja je dobra za određene primjene [7].

2.1.1. Mineralizatori

Uloga mineralizatora, pod određenim temperaturama i tlakovima, vrlo je važna u hidrotermalnoj sintezi. U tablici 1. je prikazano djelovanje otapala (vode) na čvrste tvari pod povišenim tlakom i temperaturom te klasifikacija samih procesa [7].

Tablica 1. Djelovanje vode (otapala) pri visokoj temperaturi i tlaku na čvrste materijale tijekom hidrotermalne sinteze [7].

Klasifikacija	Uloga otapala	Primjena
1. Medij za prijenos	Prijenos kinetičke energije, topline i tlaka	Erozija, strojna abrazija, HIIP
2. Adsorbat	Adsorpcija/desorpcija na površini	Disperzija, površinska difuzija, kataliza, kristalizacija, sinteriranje, ionska izmjena i dr.
3. Otapalo	Otapanje/precipitacija	Sinteza, rast, jetkanje/graviranje, ekstrakcija, modifikacija, degradacija, nagrizanje, korozija, itd.
4. Reaktant	Reakcija	Sinteza/razlaganje (hidrata, hidroksida, oksida), korozija i hidratacija cementa

Kako bi se sintetizirao određeni materijal, potrebno je razumjeti gore navedene procese iz tablice 1. U većini ranijih eksperimenata, voda se koristila kao hidrotermalni mineralizator. Voda je primarno otapalo, ali se određeni spojevi ne mogu dobro otopiti u vodi na superkritičnim temperaturama. U ranijim hidrotermalnim eksperimentima veličina dobivenih kristala ili minerala nekih spojeva, koji nisu imali veliku topljivost u vodi na superkritičnim temperaturama, nije prelazilo veličinu od nekoliko mikrometara ili desetinu mikrometra. To je dovelo do potrage za novim pogodnim mineralizatorima. Kako bi se pripremio određeni spoj,

testirani su različita vodena i nevodena otapala anorganskih i organskih spojeva. Osim njih, koriste se i drugi anorganski i organski aditivi kako bi se dobila bolja disperzija čestica ili kako bi se postigla bolja kontrola nad morfologijom kristala. Dobivena saznanja korištenjem novih mineralizatora omogućili su hidrotermalnoj sintezi da postane efektivnija [8]. U tablici 2. su prikazani spojevi koji utječu na hidrotermalno procesuiranje.

Tablica 2. Načini na koji spojevi utječu na hidrotermalno procesuiranje [8].

1. Sinteza i rast kristala	Oksidi, sulfidi, fluoridi
2. Kontrolirani sastav finih kristala, veličine i oblik kristala	PZT, ZrO_2, $BaTiO_3$, Hap, feriti (1978~)
3. Kristalni tanki filmovi	$BaTiO_3$, $SrTiO_3$, $LiNbO_3$ (1989~)
4. Nagrizanje, korozija	Oksidi, nitridi, karbidi
5. Poliranje i obrada	Oksidi, nitridi, karbidi
6. Kombinacija sa električnim, foto-, radio- i mehano – procesiranjem	Sinteza, modifikacija
7. Organski i biomaterijali	Hidroliza, ekstrakcija, polimerizacija, sinteza
8. Nevodena otapala	
9. Stalan sustav	Razlaganje, mokro sagorijevanje

Ponašanje otapala pod hidrotermalnim uvjetima ovisi o promjeni određenih parametara, a to mogu biti struktura, dielektrična konstanta, viskoznost, pH, gustoća, koeficijent termičkog širenja i drugi parametri koji su funkcija temperature i tlaka [9].

Rekristalizacija, odnosno sinteza, nekih spojeva te rast monokristala na kristalnoj klici se postiže korištenjem različitih otapala na temelju fizikalno-kemijskih principa. Najidealniji mineralizator treba zadovoljavati slijedeće karakteristike [1]:

- Podudaranje topljivosti ispitanih tvari
- Brza promjena topljivosti tvari promjenom tlaka ili temperature
- Poznat iznos apsolutne topljivosti tvari koja kristalizira
- Stvaranje lakše topljivih mobilnih kompleksa u otapalu
- Specifični redoks potencijal u sredini koji osigurava prisustvo iona željene valencije

Otapalo treba biti netoksično, imati željenu viskoznost i malu korozivnu aktivnost s obzirom na reaktor. Takve karakteristike treba imati i hidrotermalni mineralizator kako bi se mogla odrediti topljivost tvari koja se ispituje.

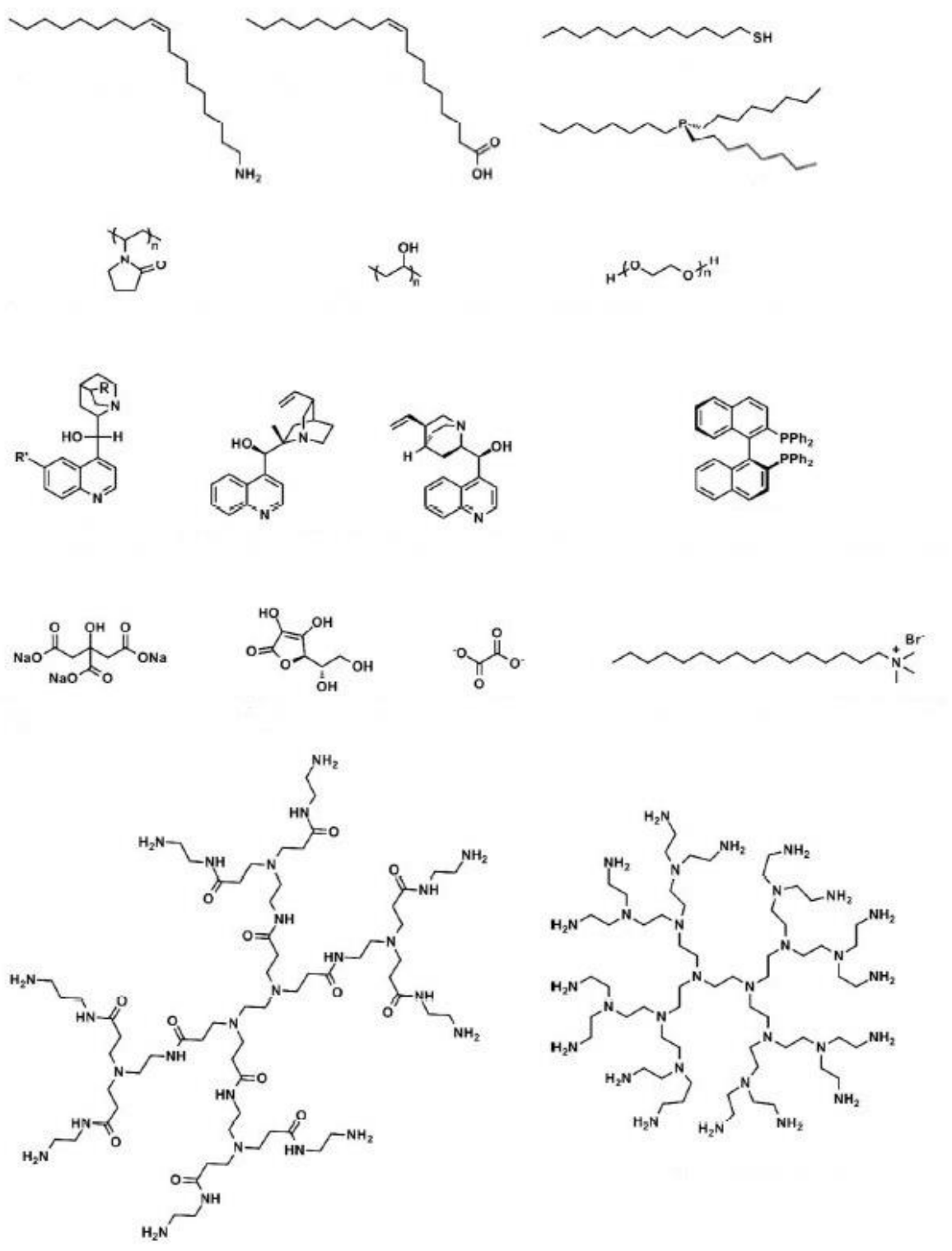
Solvatacija je naziv za interakciju između tvari koja se otapa i otapala. Solvatati nastaju kada se molekule otapala i otopljene molekule ili ioni povežu. Ona može biti različite jačine zbog čega solvatati mogu biti različitog oblika. Utjecaj na jačinu solvatacije imaju specifični (stvaranje vodikovih, koordinacijskih veza, itd.) i nespecifični (elektrostatske prirode) faktori koji ovise o reaktantima te interakcijama između otapala i otopljene tvari. Otapalo se ne može opisati samo jednim fizikalnim parametrom kako bi se objasnio proces solvatacije. Solvatirani ioni se mogu razlikovati prema molekuli otapala koja je vezana za njih (solvatacijski broj), silama kojima su međusobno povezani i rezultirajućim kemijskim i fizikalnim osobinama koje ima otapalo.

Otapala za hidrotermalnu sintezu se razlikuju po karakteristikama, kristalizaciji, sposobnosti otapanja, po prirodi veza između molekule vode i elektrolita. Osobine otapala ovise o strukturi čiste vode i fizikalno-kemijskim parametrima [1].

Većina mineralizatora (najčešće 1M otopine NaOH, NH_4F, Na_2CO_3, K_2HPO_4, itd.) imaju slične karakteristike kao voda. Otopina 1 M NaOH ima odnos viskoznosti $\eta_{otapalo}/\eta_{vode}$ = 1.25 na sobnoj temperaturi. Taj odnos viskoznosti se smanji za dva reda veličine u hidrotermalnim uvjetima. Difuznost je proporcionalna temperaturi, a obrnuto proporcionalna viskoznosti pri hidrotermalnim uvjetima, pa se može očekivati jako brza difuzija. Superkritična voda je voda iznad kritične temperature (T_c=374,2 °C) i kritičnog tlaka (p_c=22,1 MPa). Tekuća i plinska faza se u kritičnoj točki ne razlikuju. Pri superkritičnim uvjetima molekule su puno mobilnije nego pri normalnim uvjetima, a elektroliti koji potpuno disociraju se teže udružuju pri normalnim uvjetima porastom temperature [10].

2.1.2. Agensi za kontrolu morfologije

Agensi za kontrolu morfologije (eng. *Capping agents*) se vežu za površinu nanočestica prilikom koloidne sinteze. Pomoću njih se sprječava prekomjeran rast i agregacija čestica, a moguće je kontrolirati i njihovu strukturu. Ovakvi se agensi često ponašaju kao ligandi tijekom formiranja kompleksa s metalom. Još jedna njihova karakteristika je sposobnost selektivne adsorpcije na točno određene kristalografske ravnine i ograničavajući rast u tom smjeru, što rezultira anizotropnim rastom kristala. Oni sadrže funkcionalne skupine koje mogu reagirati preko dinamične adsorpcije i desorpcije s nezasićenom površinom atoma. Njihova moć vezivanja na površinu ovisi o geometriji atoma na različitim plohama. Ponašaju se kao fizička barijera između reaktanata i katalitički aktivne plohe na površini čestice [11]. Različite vrste ovih agenasa usmjeravaju rast čestica u različitim smjerovima [12]. To mogu biti surfaktanti, aminokiseline, polimeri, polisaharidi i bioekstrakti. Određene strukture koje se koriste u sintezi nanočestica, prikazane su na slici 6. Neki od njih su: oleinska kiselina (OA), oleilamin (OAm), trioktilfosfin (TOP), dodekantiol, cetiltrimetilamonijev bromid (CTAB), poli(N – vinil – 2 – pirolidon) (PVP), polivinil alkohol (PVA), poli(amido amin) (PAMAM) i slično. Ova kategorija spojeva djeluju kao organski „oklop“ na ljusku nanokristala čime se blokiraju reaktanti koji tada više ne mogu doći do površine metala. Određene komplikacije se javljaju u prisutnosti ovih agenasa, kao što su nepouzdana gustoća prekrivanja ploha, nekovalentne interakcije između agenasa i reaktanata te promjena naboja prilikom interakcije organske molekule i metala. Ono što mogu osigurati vanjski agensi je homodisperzija nanočestica u otopini što je bitno za daljnju obradu. Polarnost agenasa igra važnu ulogu u provođenju reakcije u otopini. Kako bi se oni solvatirali, svaka njihova molekula mora biti okružena ljuskom molekule otapala. Oni se mogu dinamički adsobirati i desorbirati s katalitičke površine, a kada su potpuno solvatizirani, molekule otapala ih čvrsto rastežu i time odvajaju od same katalitičke površine. Slabo solvatizirane molekule imaju sposobnost smanjivanja do kompaktne strukture i zaustavljanja katalizatora. U organskim reakcijama gdje se nanočestice koriste kao katalizator, polarnost supstrata i reaktanata je inkompatibilna sa agensima izvan katalitičke nanočestice što dovodi do smanjenja aktivnosti. Oni mogu djelovati kao otrovi u slučaju da potpuno ili djelomično oslabe katalitičku metalnu jezgru, ali su također ponekad reaktivni u katalitičkim uvjetima [11].



Slika 6. Prikaz strukture predstavnika agenasa za kontrolu morfologije u sintezi nanočestica uključujući dugolančane ugljikovodike, polimere, polikarboksilne kiseline, kiralne ligande, kationske surfaktante, polihidroksilne spojeve i dendrimere [11].

2.1.3. Puferirajući agensi

Pufere čine ili slaba kiselina (HA) i njezina konjugirana baza (A^-) ili slaba baza (BOH) i njezina konjugirana kiselina (B^+).
Puferi djeluju tako da se opiru promjeni pH otopine dodatkom kiseline ili lužine. To se događa zato što se dodana kiselina ili lužina troši na protoniranje prisutne baze ili na deprotoniranje kiseline.

Slijedeća aproksimacija se koristi za izračun konstante disocijacije slabe kiseline/baze i efekta zajedničkog iona (jednadžbe 1 i 2):

$$K_a = [H_3O^+] \cdot \frac{([A^-]+x)}{([HA]-x)} \quad (1)$$

$$K_a = [H_3O^+] \cdot \frac{[A^-]}{[HA]} \quad (2)$$

Kiselina ili lužina koje se dodaju troše se na protoniranje prisutne baze ili deprotonirane kiseline i zato ne dolazi do promjene pH otopine. Za dobivanje kiselog pufera, treba otopiti slabu bazu i njenu konjugiranu sol, a za bazni pufer slabu kiselinu i njenu konjugiranu sol.

Pufer ima najveći kapacitet kada su koncentracija kiseline (HA) i koncentracija njene konjugirane baze (A^-) jednake (jednadžba 3):

$$pH = pK_a + \log\frac{[Ac^-]}{[HAc]} \quad (3)$$

Tada izraz pod logaritmom iznosi 1, odnosno 0 i dobiva se izraz (jednadžba 4):

$$pH = pK_a \quad (4)$$

U tom trenutku pufer ima najefikasnije djelovanje te dodatak neke druge baze ili kiseline minimalno utječe na promjenu pH.
pH vrijednost je negativni logaritam aktiviteta oksonijevih iona. Aktivitet predstavlja djelotvornu, aktivnu koncentraciju H^+ iona, a javlja se prilikom međusobnih interakcija različitih vrsta koje su prisutne u realnim (neidealnim) sustavima. Mjerenje pH se temelji na mjerenju aktiviteta H^+ iona, a ne na temelju mjerenja koncentracije. Međutim, aktiviteti H^+ iona

se ne može izmjeriti jer ne postoji otopina samo s H^+ ionima. Vrijednost pH je definirana sljedećim izrazom (jednadžba 5):

$$pH = -loga(H^+) = -\log(bH^+)\gamma_b(H^+))/b^\theta \quad (5)$$

$a(H^+)$ – aktivnost H^+ u vodenoj otopini
$b(H^+)$ – molalnost H^+ u vodenoj otopini (mol kg^{-1})
$\gamma_b(H^+)$ – koeficijent aktiviteta za H^+ (bezdimenzijska veličina)
b^Θ - standardna molalnost koja iznosi 1 mol kg^{-1}

Molalnost ne ovisi o temperaturi kao što ovise množinska i masena koncentrcija. Koeficijent aktiviteta povezuje aktivitet i molalnost (koncentraciju), a koeficijent aktiviteta iznosi približno 1 u otopinama koje su jako razrijeđene. U tom slučaju vrijedi da je $a(H^+) \approx c(H^+)$, pa je primjenjiva sljedeća jednadžba (6):

$$pH = -logc(H^+)/moldm^{-3} \quad (6)$$

Koeficijent aktiviteta ovisi o ionskoj jakosti otopine, naboju i veličini iona [13].

2.2. Fotokataliza

Riječ „fotokataliza“ je uvedena oko 1930. godine. Fotokataliza je multidisciplinarno polje koje povezuje fiziku, kemiju, znanost materijala i kemijsko inženjerstvo. Ona proučava promjene u kinetici kemijske reakcije potaknute djelovanjem svjetla (elektromagnetskog zračenja) u kontaktu s aktivnim tvarima koji se nazivaju fotokatalizatorima [14,15]. Fotokataliza može biti[16]:

- Homogena fotokataliza – reaktanti i fotokatalizatori su u istoj fazi
- Heterogena fotokataliza – reaktanti su u jednoj fazi, a fotokatalizatori u drugoj fazi.

Fotokatalizator je tvar koja nakon apsorpcije kvanta svjetlosti prelazi u pobuđeno stanje i na taj način sudjeluje u kemijskim pretvorbama reaktanta, a pri tome nastaju međuprodukti u samoj reakciji. On ima mogućnost regeneracije nakon svakog ciklusa [14].

Fotokatalizatori imaju sposobnost primiti foton i time ubrzati reakciju, a pri tome ostaju nepromjenjeni. Oni su poluvodiči, a najčešće se koristi titan (IV) oksid (TiO_2) zbog niske toksičnosti, kemijske stabilnosti, reaktivnosti i cijene. Nekoliko ključnih čimbenika utječe na fotokatalitičku razgradnju [17]:

- pH vrijednost otopine
- količina katalizatora
- veličina i struktura fotokatalizatora
- anorganski ioni
- koncentracija i vrsta onečišćivača
- temperatura

Zbog jednostavnijeg odvajanja produkata, češće se koristi heterogena kataliza koja ujedno omogućuje veću stabilnost i jednostavnije recikliranje fotokatalizatora. Fotoinducirane kemijske reakcije se obično koriste u heterogenoj katalizi, a odvijaju se na površini fotokatalizatora tijekom izlaganja fotonima. Fotokataliza ne koristi određene korake kao konvencionalna katalitička metoda (visoka temperatura, tlak i korištenje prijelaznog metala kao katalizatora) [15].

2.3. $SrMoO_4$

Molibdati koji imaju šelitni tip tetragonske strukture pripadaju obitelji spojeva koji imaju zanimljive strukturne osobine i svojstva luminiscencije. Njihova izvrsna kemijska i fizikalna svojstva pronašla su primjenu u optičkim vlaknima, heterogenoj katalizi, laserima s čvrstom jezgrom, optičkim uređajima, scintilacijskim detektorima, kriogenim detektorima za tamnu tvar te imaju mikrovalnu primjenu. Jedan od predstavnika šelitnih spojeva je stroncijev molibdat. Stroncijev molibdat $SrMoO_4$ u svojoj strukturi ima centralni metalni ion Mo^{6+} koji je koordiniran sa O^{2-} ionima u tetraedarskoj simetriji (T_d) što rezultira reaktivnom stabilnošću samog MoO_4^{2-}. $SrMoO_4$ se može sintetizirati metodom sagorijevanja. Ovakav spoj ima tetragonsku strukturu čiji su parametri kristalne rešetke a = 5.3796 Å i c = 11.9897 Å, a veličina čestica 18 nm. Procesom žarenja neuređeni klaster MoO_3 prelazi u uređeni MoO_4 klaster. Dielektrična konstanta nanokristalnog spoja $SrMoO_4$ iznosi 9.50, a loss faktor je $7.5 \cdot 10^{-3}$ pri 5 MHz. Povećanjem temperature dielektrična konstanta ostaje ista, a loss se smanjuje. Materijal se može okarakterizirati pomoću procjene njegovog energijskog procijepa. Energijski procijep predstavlja energiju između valentne i vodljive vrpce (pojasa). Wood i Tauc su postavili

jednadžbu (7) kako bi mogli procijeniti optički energijski procijep. Optički energijski procijep s druge strane je povezan sa apsorpcijom i energijom fotona:

$$(\alpha hv) = B(hv - Eg)^m \quad (7)$$

α označava apsorpciju, h Planckovu konstantu, v predstavlja frekvenciju dok je E_g oznaka za optički energijski procijep. Vrijednosti za m koje su dopuštene, pri indirektnim i direktnim prijelazima, su ½, odnosno 2. Direktni prijelaz se odvija kada se poklapaju maksimum valentne i minimum vodljive vrpce. Vrijednost koja je eksperimentalno određena za optički energijski procijep $SrMoO_4$ iznosi 3.7 eV. Ta vrijednost je nešto manja nego što su je odredili Sczancoski (2008.) i Thongtem (2010.). Nekoliko faktora utječe na energijski procijep kao što su elektronegativnost iona prijelaznih metala, povezanost poliedra, devijacija u O – X – O vezama, iskrivljenje $[XO_4]^{2-}$ tetraedra, mehanizam rasta i stupanj strukturne uređenosti i neuređenosti u rešetci [18].

3. EKSPERIMENTALNE METODE ISTRAŽIVANJA SPOJEVA

3.1. Rentgenska difrakcija na prahu (PXRD)

Poslije otkrića X zraka, koje je otkrio Röntgen 1895.godine, počinje intenzivni razvoj novih analitičkih tehnika koje se temelje na interakciji materije i rentgenskog zračenja. Neke analitičke tehnike koje su se razvile su: kristalografija, radiografija i fluorescentna spektrometrija. Sve većim razvojem kristalografije došlo je zbog spoznaje da se kristali ponašaju kao trodimenzionalne rešetke na kojima dolazi do difrakcije X zraka sličnih valnih duljina i udaljenosti između kristalnih ravnina u rešetci. Max von Laue je 1912. godine zbog ovog otkrića dobio Nobelovu nagradu na području fizike. Difrakcija se događa kada konstruktivna interferencija monokromatskog rendgenskog zračenja reflektira s kristalnih ravnina uzorka, a difraktirano zračenje se dobiva kada je zadovoljen uvjet koji određuje Braggov (William Lawrence Bragg) zakon prikazan jednadžbom 8 [19]:

$$n\lambda = 2dsin\theta \tag{8}$$

Braggov zakon pokazuje povezanost između cjelobrojnog višekratnika (n = 1, 2, 3…) valne duljine upadnog zračenja (λ), međuravninske udaljenosti (d) i kuta na kojem se događa difrakcija (θ). Osnovni podaci o strukturi metala, kristalnih sistema i legura se mogu pronaći u bazama podataka kao što su baze ICDD (eng. *International Centre for Diffraction Data*) gdje se nalaze PDF datoteke (eng. *Powder diffraction file*), baza ICSD (eng. *Inorganic Crystal Structure Database*) izdana u kooperaciji NIST (eng. *The National Institute of Standards and Technology*), FIZ (njem. *Fachinformationszentrum Karlsruhe*) i druge baze. Metode difrakcije na prahu se mogu koristiti za:

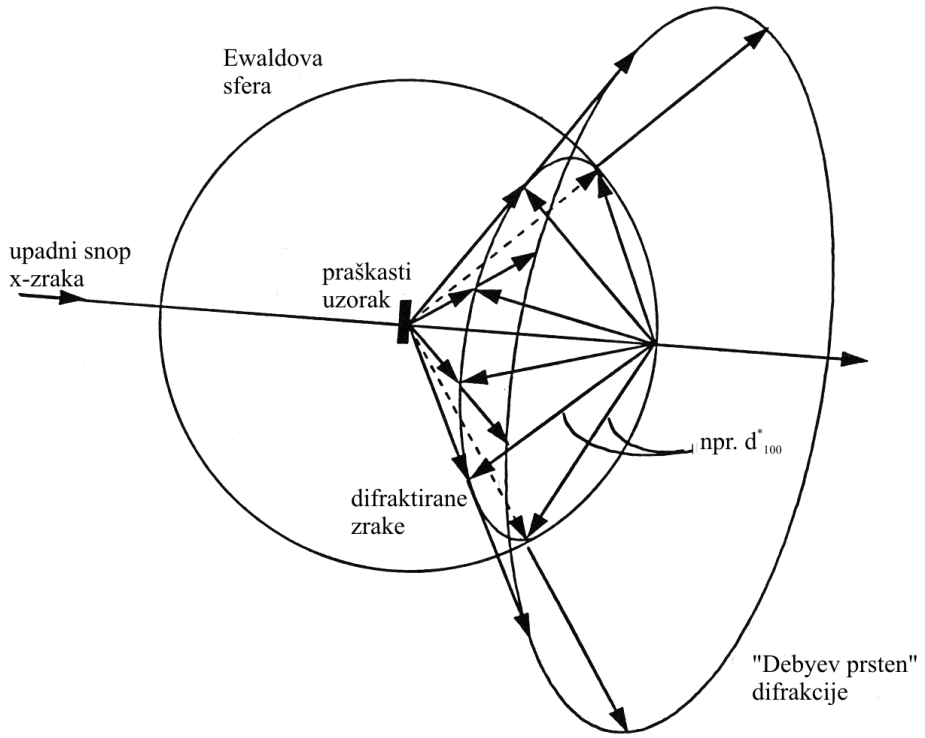
- određivanje kristalne strukture identificiranih materijala;
- određivanje veličine kristalita na osnovu proširenja linija;
- analiza faznih transformacija i proračuna termičkog širenja u kristalnoj strukturi pomoću temperaturnih komora za in situ analizu;
- određivanje oblika kristalita proučavanjem simetrije maksimuma;
- kvantitativno određivanje prisutnih faza na osnovu odnosa intenziteta maksimuma;
- kristalografsku analizu strukture i proračun parametara jedinične ćelije;
- određivanje stupnjeva kristaliničnosti u djelomično amorfnim materijalima.

Ova metoda pruža pouzdanu identifikaciju, jednostavnu pripremu uzoraka i relativno neposrednu interpretaciju podataka. Ograničenja ove metode je što uzorak treba biti homogen ili jednofazan za najpouzdaniju identifikaciju te je potreban pristup kristalografskim bazama podataka s referentnim standardnim datotekama za anorganske spojeve. Za određivanje parametara jedinične ćelije, količine materijala za analizu trebaju biti reda veličine desetine grama. Granica detekcije je do 2 % uzorka za smjese materijala pa se ispod tog postotka ne mogu detektirati primjese u spoju, a može doći i do preklapanja maksimuma koji se povećavaju kod refleksije pri većim kutevima zbog širenja maksimuma [19].

Debye-Scherrer metoda je prvotna metoda snimanja polikristalnih uzoraka na temelju koje su se razvile sve ostale metode. Većina tehnološki primjenjivih materijala pojavljuje se upravo u obliku polikristalnih agregata i praha, a tu pripadaju polimeri, metali i keramike koji se proizvode iz praha. Tijekom difrakcije na prahu trebaju se uzeti u obzir slijedeće činjenice:

- praškasti uzorak se nalazi u središtu Ewaldove sfere refleksije koji je izložen monokromatiziranom snopu rentgenskih zraka, a mjesto izlaska snopa zraka na sferi je ishodište recipročnog prostora
- svaki kristalit koji je smješten u samom središtu Ewaldove sfera posjeduje svoju vlastitu recipročnu rešetku sa orijentacijom koja je određena orijentacijom kristalita u odnosu na snop rentgenskih zraka.

Tada će vektori *hkl* refleksa svih kristalita koji izlaze iz ishodišta recipročnog prostora stvoriti sferu koja je u presjeku sa Edwaldovom sferom daje one vektore koji su u poziciji u kojoj mogu difraktirati. Takav presjek je u obliku prstena, a nosi naziv Debyev prsten difrakcije. Snopovi koji su se difraktirali na (*hkl*) ravninama zatvaraju kut $2\theta_{hkl}$ sa upadnim snopom, zatim se projiciraju kroz Debyev prsten te zatvaraju stožac difrakcijskog intenziteta vršnog polukuta $2\theta_{hkl}$ (slika 7.).



Slika 7. Debye-Scherrer metoda [20].

Izraz za fizikalno mjerljiv integrirani intenzitet $I_{hkl,\alpha}$, difraktiran od faze α sa uzorka koji je smješten u ravnom pravokutnom nosaču dan je jednadžbom 9 [20]:

$$I_{hkl,\alpha} = \frac{I_0 \lambda^3}{64\pi r}\left(\frac{e^2}{m_e c^2}\right)^2 \frac{M_{hkl}}{{V_g}^2}|F_{hkl,\alpha}|^2 \left(\frac{1+cos^2(2\theta)cos^2(2\theta_m)}{sin^2 cos\theta}\right)_{hkl} \frac{V_\alpha}{\mu_s} \quad (9)$$

r-udaljenost od uzorka do detektora,

v_α-volumni udio α faze u uzorku

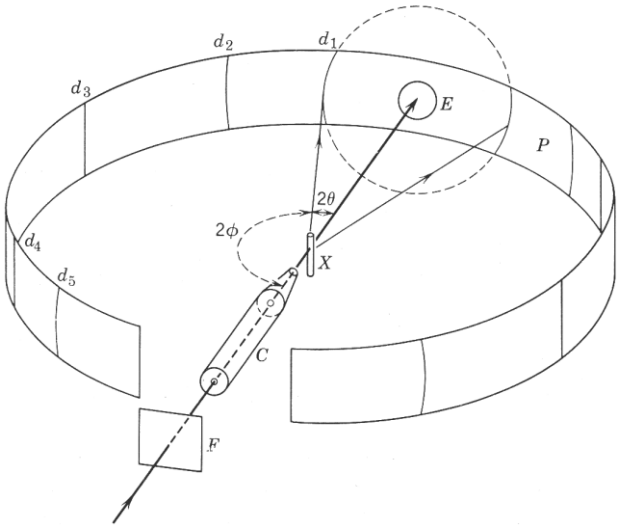
M_{hkl} – multiplicitet *hkl* Braggovih ravnina

V_α – volumen jedinične ćelije α faze

μ_s – koeficijent linearne apsorpcije uzorka

Praškasta difraktometrija obuhvaća sva osnovna načina rada: metoda difraktometra praha i metoda kamere. Postoje više vrsta difraktometara praha ili kamera unutar svake grupe, ali reprezentativne metode su slijedeće: Bragg-Brentano metoda difraktometra praha i Debye-

Scherrer/Hull metoda kamere [20]. Slika 8. prikazuje geometrijske karakteristike Debye-Scherrer metode kamere.

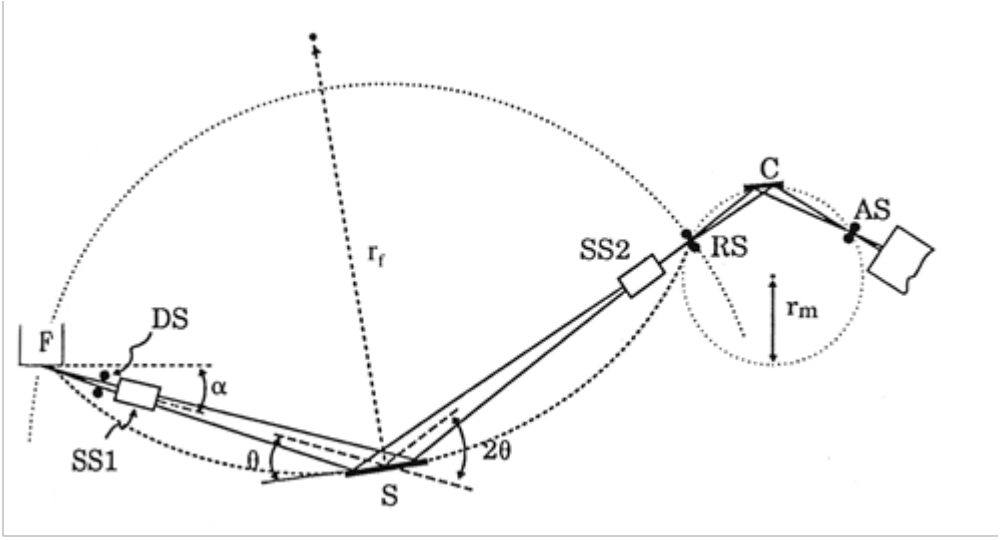


Slika 8. Prikaz geometrijskih karakteristika Debye-Scherrer metode kamere [20].

Kroz monokromatorski filter F prolazi upadni snop, a zatim upada u kolimator C. Dalje kolimator C stvara uski konvergentni snop rentgenskih zraka koji pada na cilindrični nosač uzorka X. Na uzorku X se zrake difraktiraju te nastaju Debyevi prstenovi koji sijeku kružno namotan fotografski film P u različitim linijama, a te linije predstavljaju difrakcijske makimume d_i. Nakon što su zrake prošle uzorak, propušteni snop zaustavlja zaustavljač E. Slijedi rotacija nosača uzorka oko cilindrične osi kako bi se povećao broj kristalita koji doprinose svakom refleksu. Na ovaj način moguće je snimiti i maksimume čija se difrakcija odvija prema unatrag, odnosno za koje je $2\theta > 90°$ [20].

Bragg-Brentano difraktometar je najpoznatiji difraktometar praha (slika 9), a on je vertikalni θ:2θ parafokusirajući difraktometar. Takav difraktometar praha se sastoji od izvora rentgenskog zračenja F (najčešće CuKα zračenje valnih duljina λ_1=1.540600 Å, λ_2=1.544390 Å), divergentne pukotine DS, kolimatora SS1 (Sollerov procijep). Kolimator proizvodi divergentni snop koji ravnomjerno upada na cijelu površinu nosača uzorka i uzorka S pod kutem θ. Zrake koje su se difraktirale napuštaju površinu uzorka pod kutom 2θ s obzirom na upadni snop. Dalje zrake prolaze kroz sekundarni kolimator SS2, prijamnu pukotinu RS i upadaju na monokromator C (grafit) koji uklanja $K\alpha_2$ zračenje. Kroz prijamnu pukotinu detektora AS prolazi monokromatski snop i dalje pada na detektor (scintilacijski brojač, proporcionalni brojač). Parafokusirajući uvjeti su ispunjeni ako je udaljenost od izvora rentgenskog zračenja

do uzorka jednaka udaljenosti od uzorka do prijamne pukotine te iznosi R. R predstavlja polumjer kružnice goniometra, a njegovo središte se nalazi na uzorku te rotira detektor s prijamnom pukotinom, a također i uzorak. Uzorak, izvor i prijamna pukotina su postavljeni na obodu fokusirajućeg kruga promjenljivog radijusa r_f, a površina uzorka je uvijek tangencijalna na tu kružnicu (slika 9) [20].



Slika 9. Prikaz geometrijskih karakteristika Bragg-Brentano difraktometra [20].

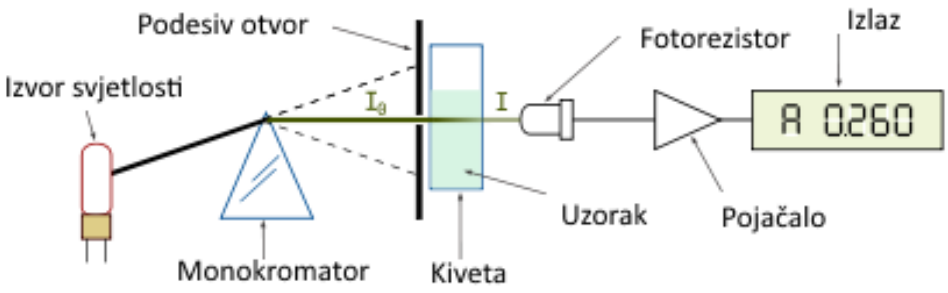
3.2. UV/VIS spektroskopija

Spektroskopija je grana znanosti koja proučava interakciju elektromagnetskog zračenja i materije. Pomoću nje je moguće saznati informacije o građi tvari i sastavu tvari. Primjenjuje se u mnogim granama prirodnih znanosti, ali najviše se koristi u analitičke svrhe. Spektroskopija se najčešće dijeli prema spektralnom području, a to najčešće ovisi o grani znanosti. Rezultat spektroskopskog istraživanja je spektar. UV/VIS spektroskopija se koristi za kvantitativno određivanje prijelaznih metala i organskih komponenti u otopini, a svjetlost se koristi kako bi se izmjerila koncentracija tvari u otopini. Ova metoda je široko primjenjiva jer posjeduje veliku osjetljivost, selektivnost, jednostavnost i točnost. Ogroman broj organskih i anorganskih spojeva može apsorbirati elektromagnetsko zračenje u UV-VIS spektru elektromagnetskog zračenja, pa se mogu jako lako kvantitativno odrediti. Ova metoda koristi ultraljubičasti i vidljivi dio spektra. UV/VIS spektrofotometar je uređaj koji služi za analizu ultraljubičastog i vidljivog dijela spektra elektromagnetskog zračenja [21, 22].

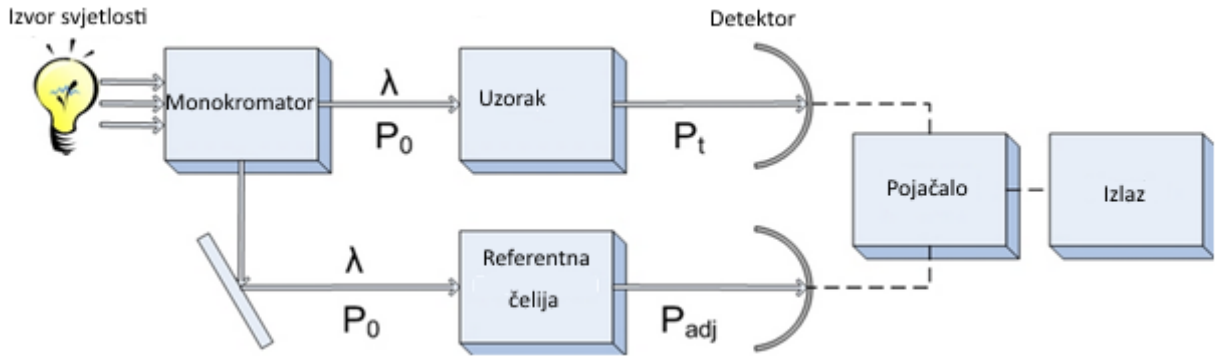
Spektrofotometar mjeri apsorbanciju kao funkciju valne duljine svjetlosti. Glavni dijelovi spektrofotometra su [22]:

1. Izvor zračenja – žarulja koja je izvor bijele svjetlosti jednakih intenziteta za čitavo područje valnih duljina. Najčešće se koriste halogena žarulja kao izvor vidljivog zračenja i deuterijeva žarulja koja služi kao izvor ultraljubičastog zračenja.
2. Monokromator – kao disperzni elementi koriste se optička rešetka ili prizma.
3. Spremnik za uzorke – tekući uzorci se stavljaju u kivete debljine 1 cm. Potrebno je izmjeriti intenzitet zrake prije i poslije prolaska kroz uzorak, a to se postiže na dva načina. Za referentan uzorak se koristi čisto otapalo (najčešće voda) koje se nalazi u istoj kiveti, istog materijala i debljine kao kiveta s otopinom uzorka.
4. Detektor zračenja i pretvornik – sastoji se od fotoćelije koja služi kao senzor. Fotoćelija daje električni signal proporcionalan intenzitetu zračenja koji se pojačava i preračunava u apsorbanciju.
5. Procesor signala i uređaj za njegovo očitavanje – procesor signala je uglavnom elektronička naprava koja pojačava električni signal iz detektora, a uređaj s kojeg se očitava je monitor računala s kojim je spektrofotometar povezan.

Postoje jednosnopni (slika 10.) i dvosnopni spektrofotometri (slika 11.). Jednosnopni spektrofotometar prvo mjeri intenzitet zračenja koji je prošao kroz referentan uzorak, a potom mjeri intenzitete propuštenog zračenja kroz ostale uzorke. Dvosnopni spektrofotometar razdvaja zrake monokromatskog zračenja na dva snopa gdje jedan prolazi kroz referentan uzorak, a drugi kroz uzorak koji se ispituje.



Slika 10. Shema jednosnopnog spektrofotometra [22].

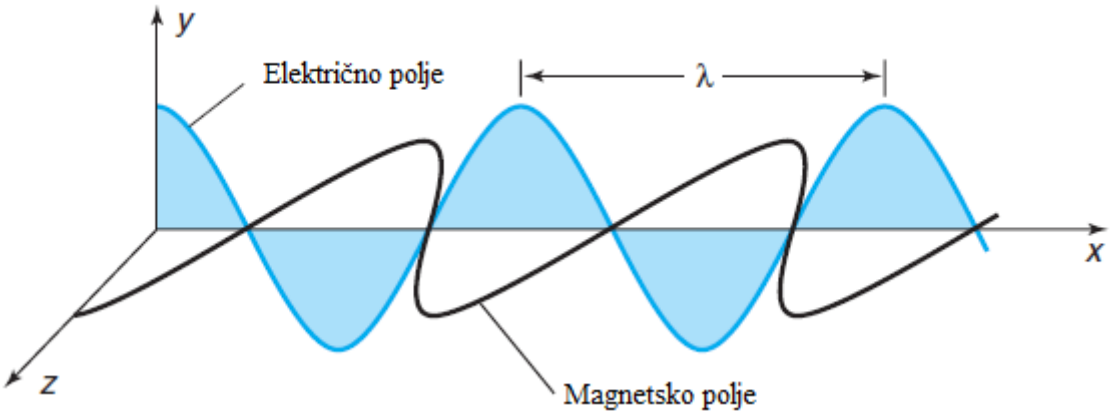


Slika 11. Shema dvosnopnog spektrofotometra [22].

Ako molekule sadrže vezne π – elektrone ili nevezne (n – elektrone) onda imaju sposobnost apsorbirati energiju u obliku vidljivog ili ultraljubičastog zračenja. Pomoću vidljivog ili ultraljubičastog zračenja se takvi elektroni mogu pobuditi u protuvezne molekulske orbitale. Elektroni koji se mogu pobuditi s velikom lakoćom imaju sposobnost apsorbirati fotone veće valne duljine. Postoje četiri moguća tipa prijelaza: π – π*, n – π*, σ – σ* i n – σ*, gdje * predstavlja protuveznu orbitalu. U UV/VIS spektroskopiji, uređaj mjeri intenzitet svjetlosti koja prolazi kroz uzorak (I) zatim ga uspoređuje s upadnim intenzitetom svjetlosti (I_0). Omjer I/I_0 predstavlja transmitanciju, a najčešće se izražava u postotku (% T). Absorbancija (A) se preračunava iz vrijednosti transmitancije prema jednadžbi 10 [23]:

$$A = -\log\frac{\%T}{100\%} \tag{10}$$

Svjetlost se može opisati kao čestica i kao val zbog svoje dualne prirode. Valna priroda svjetlosti se može opisati kao električno i magnetsko polje koji su međusobno okomiti i šire se pravocrtno od izvora u obliku harmonijskog vala (sinusoide) što je prikazano slikom 12. Svjetlost ima čestičnu prirodu tijekom interakcije s tvarima [21].



Slika 12. Prikaz elektromagnetskog zračenja u trodimenzionalnom koordinatnom sustavu [21].

Magnetsko polje je prikazano u xz ravnini, a električno polje u xy ravnini (slika 12). Valna duljina λ (nm), je udaljenost dvije najbliže točke vala koje titraju istom fazom. Frekvencija f (Hz), predstavlja potpuni broj titraja koji val napravi svake sekunde. Brzina svjetlosti c (m/s), u vakuumu je c = 2.998·10^{8} m/s. Veza između frekvencije i valne duljine dana je izrazom prikazanim jednadžbom 11:

$$f \cdot \lambda = c \tag{11}$$

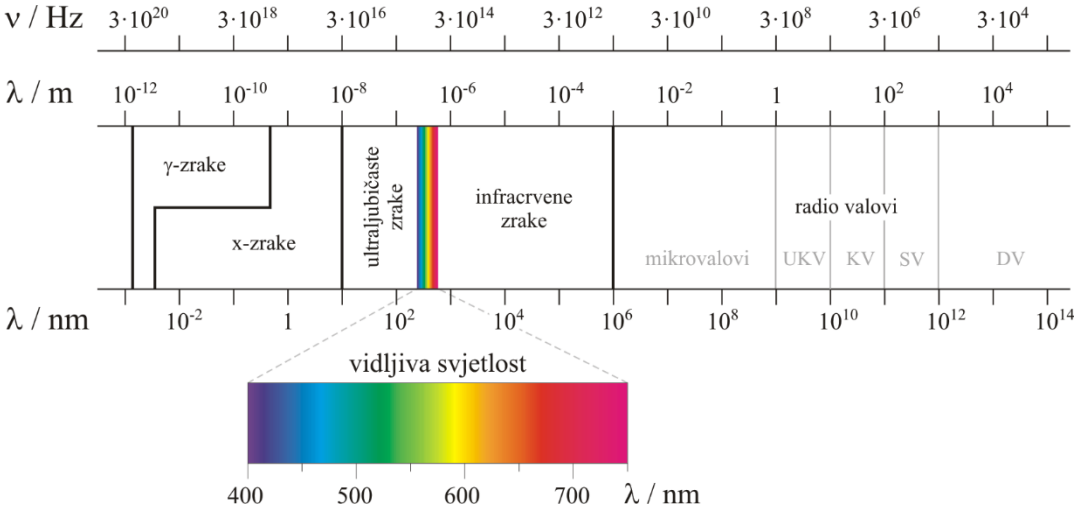
Energijski je bolje promatrati svjetlost kao skup čestica odnosno fotona jer su fotoni nosioci energije E (J). Ta energija je jednaka umnošku frekvencije f (Hz), i Planckove konstante h = 6.626·10^{-34} Js, što je prikazano jednadžbom 12:

$$E = h \cdot f \tag{12}$$

A kombinacijom jednadžbi 9 i 10 dobije se izraz (jednadžba 13):

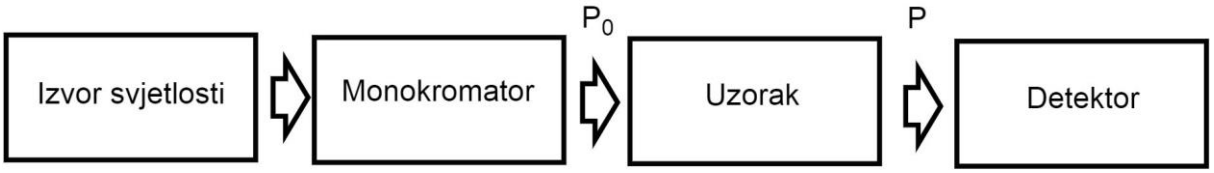
$$E = \frac{hc}{\lambda} = hc\tilde{\nu} \tag{13}$$

Ova jednadžba prikazuje da je energija proporcionalna valnom broju $\tilde{\nu}$, a obrnuto proporcionalna valnoj duljini λ. Spektar elektromagnetskog zračenja prikazan je slikom 13.



Slika 13. Spektar elektromagnetskog zračenja [24].

Vidljiva svjetlost zauzima manji dio spektra elektromagnetskog zračenja, točnije 380 – 780 nm (slika 13). Crvena svjetlost ima manju energiju od plave svjetlosti jer ima veću valnu duljinu. Molekula prelazi u pobuđeno stanje kada apsorbira foton čime joj energija raste. Kada molekula otpusti foton, energija joj se snižava. Mikrovalovi koje molekula apsorbira uzrokuju rotaciju molekule, a infracrveno zračenje potiče vibraciju. Ultraljubičasto i vidljivo zračenje uzrokuju pomak elektrona u više orbitale tj. energijske prijelaze. Kratkovalno ultraljubičasto zračenje i X zrake kidaju kemijske veze i ioniziraju molekule [21].
Shema spektrofotometrijskog eksperimenta prikazana je na slici 14.



Slika 14. Shema spektrofotometrijskog eksperimenta [21].

Izvor svjetlosti emitira zraku svjetlosti konstantne energije. Monokromator radi selekciju jedne valne duljine svjetlosti i propušta je kroz uzorak koji je u kiveti. Intenzitet propuštenog zračenja se smanjuje ako uzorak apsorbira svjetlost. Za vidljivu i ultraljubičastu spektroskopiju najčešće se koriste tekući uzorci. Tekući uzorci se stavljaju u kivetu koja je od kvarcnog stakla i ima ravne površine. Staklo je idealno za vidljivu spektroskopiju, ali ne i za ultraljubičastu jer

apsorbira UV zračenje pa su u tom slučaju bolje kvarcne kivete. Standardizirane kivete imaju brid koji odgovara duljini puta kojom svjetlost prođe kroz uzorak. Transmitancija *T* predstavlja dio upadnog zračenja valne duljine koji je prošao kroz uzorak (medij) gdje je P_0 intenzitet upadnog zračenja, a *P* intenzitet propuštenog zračenja (jednadžba 14) [21].

$$T = \frac{P}{P_0} \tag{14}$$

Apsorbancija *A* je dana logaritmom omjera intenziteta upadnog zračenja P_0 i propuštenog zračenja *P* kroz uzorak (jednadžba 15).

$$A = \log \frac{P_0}{P} = -logT \tag{15}$$

Apsorbancija je propocionalna koncentraciji tvari koje apsorbiraju svjetlost. Transmitancija je povezana logaritamski sa apsorbiranom svjetlošću, a ne linearno s koncentracijom tvari. Beer – Lambertov zakon (jednadžba 16) također opisuje apsorbanciju svjetlosti u kojem je *c* (mol/L) koncentracija tvari u otopini, ε (L/mol·cm) molarni apsorpcijski koeficijent koji je ovisan o valnoj duljini svjetlosti, a *b* (cm) je duljina puta svjetlosti kroz uzorak [21].

$$A = \varepsilon bc \tag{16}$$

Beer – Lambertov zakon prikazuje kvantitativnu ovisnost apsorbancije o koncentraciji. Intenzitet elektromagnetkog zračenja se smanjuje prolaskom kroz mediji jer uzorak (analit) prelazi u pobuđeno stanje. Količina apsorbiranog zračenja će biti veća kroz uzorak ako je put kojim prolazi elektromagnetsko zračenje dulji i ako uzorak ima veću koncentraciju [22]. Molarni apsorpcijski koeficijent ovisi o temperaturi, koncentraciji, valnoj duljini i o tvari koja je otopljena. Beer – Labertov zakon vrijedi samo za otopine niskih koncentracija jer će apsorpcija svjetlosti odstupati od tog zakona ako se promjenom koncentracije promijeni molekulsko stanje tvari (disocijacija, asocijacija, stvaranja kompleksa) što utječe na promjenu molarnog apsorpcijskog koeficijenta. Ovaj zakon još vrijedi samo za monokromatsko elektromagnetsko zračenje [25].

4. EKSPERIMENTALNI DIO

4.1. Kemikalije i pribor

Kemikalije korištene pri hidrotermalnoj sintezi su stroncijev nitrat (m = 0.21 g), amonijev heptamolibdat (m = 0.18 g), vodene otopine natrijeva hidroksida (Gram-Mol) (c_1 = 1 M, c_2 = 6 M). Sinteza se odvijala u autoklavu od nehrđajućeg čelika (Parr Instrument Company) volumena 45 mL s teflonskim uloškom (Slika 15.) koji je postavljen u sušionik (Instrumentaria ST-05). Za ispiranje sintetiziranih uzoraka u automatskoj centrifugi (Hettich EBA 20) su korišteni ultračista voda (MiliQ) pripravljena pomoću sustava za pročišćavanje TKA GenPure i etanol (w = 96%). Fotokatalitička aktivnost testirana je na razgradnju boja rodamin B, bromtimol zeleno i metilenplavo. Popis kemikalija i informacija o njima sažet je u tablici 3.



Slika 15. Prikaz korištenog autoklava i njegovi sastavni dijelovi.

Tablica 3. Podaci o korištenim kemikalijama i njihovim proizvođačima, količinama i masama.

Kemikalija	**Proizvođač**	**Količina (mmol)**	**Koncentracija (μM)**
Stroncijev nitrat ($Sr(NO_3)_2$)	Sigma Aldrich, Njemačka	1	-

Amonijev heptamolibdat ($NH_4Mo_7O_{24}$)	Sigma Aldrich, Njemačka	1/7	-
Rodamin B	Acros Organics, UK	-	45
Bromtimol zeleno	Alfa Aesar, SAD	-	45
Metilen plavo	VWR Chemicals, SAD	-	45

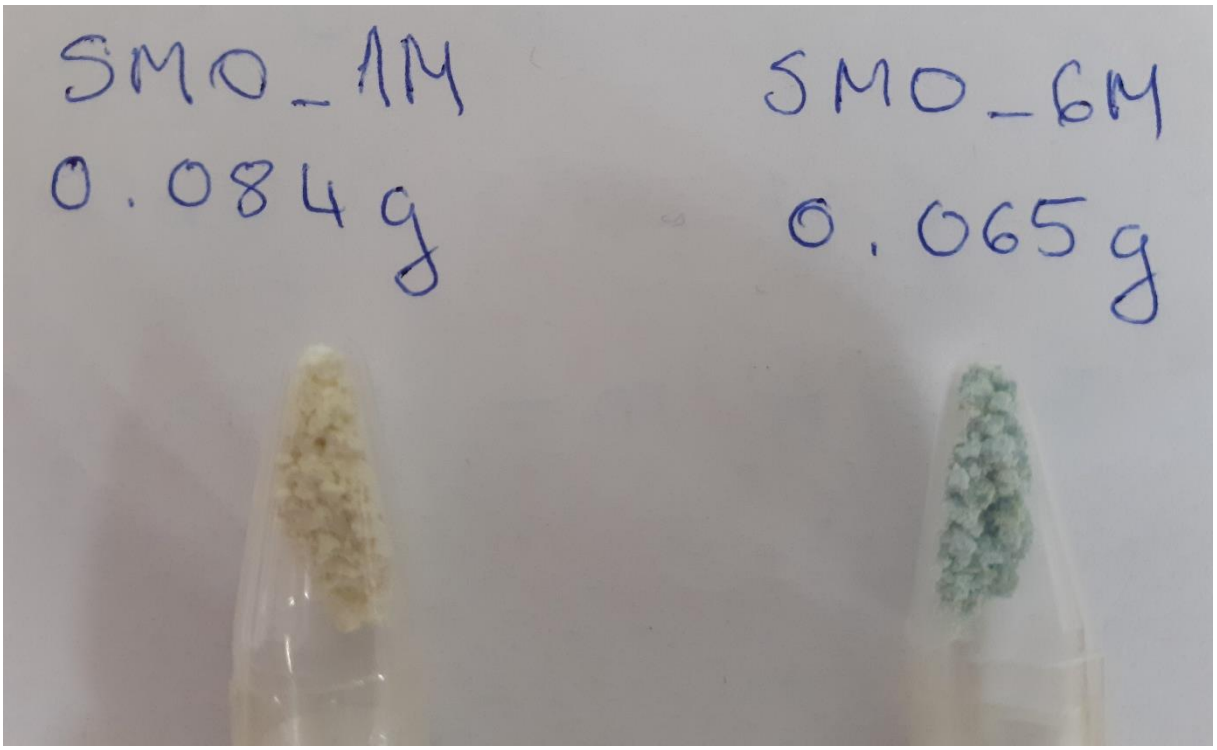
4.2. Priprema otopina

Otopine natrijeva hidroksida (1 M i 6 M), te otopine boja rodamin B, metilen plavo i bromtimol zeleno pripremljene su otapanjem krutih spojeva u 100 mL ultračiste vode (MiliQ) u odmjernim tikvicama. Mase potrebne za pripravu otopina računate su kao umnožak koncentracije otopine koju je potrebno pripraviti (c), volumena otopine (V) i molarne mase otopine (M), prema jednadžbi 17:

$$m(spoja) = c(otopine) \cdot V(otopine) \cdot M(spoja) \quad (17)$$

4.3. Sinteza

Stroncijev nitrat (1 mmol, 0.21 g) i amonijev heptamolibdat (1/7 mmol, 0.18 g) su otopljeni u 20 mL vode, te su postavljeni na magnetsku miješalicu (IKA RCT Basic) uz dokapavanje 10 mL natrijeva hidroksida kao mineralizatora u dvije različite koncentracije (1 M i 6 M). Nakon miješanja 30 min, otopine su prebačene u autoklav koji je postavljen u prethodno zagrijan sušionik na 150 °C. Nakon 24 h, sušionik je ugašen te se spontano hladio na sobnu temperaturu. Nakon hlađenja sadržaj autoklava je prebačen u Falcon kivete od 15 mL. Dobiveni uzorci su ispirani u automatskoj centrifugi pri 4000 okr./min u ciklusima od 10 min po tri puta vodom, a zatim tri puta etanolom. Uzorci su potom sušeni u sušioniku pri 60 °C. Potom je provedena kalcinacija u peći (Nabertherm GmbH SN 342689) pri 850 °C u vremenu od 12 h. Brzina zagrijavanja je iznosila 10 °C/min. Dobiveni spojevi su prebačeni u epice (slika 16.).



Slika 16. Uzorci SMO_1M i SMO_6M nakon kalcinacije na 850°C 12 h.

4.4. Rentgenska difrakcija na prahu

Difraktogrami praha sintetiziranih uzoraka snimljeni su na Panalytical X'Pert Pro (slika 17) s Bragg-Brentano geometrijom u kutnom području $2\theta = 10 – 90°$ s korakom snimanja od 0.02° na silikonskim nosačima (slika 18). Kvalitativna analiza provedena je pomoću računalnog programa Highscore Plus. Prosječna veličina kristalita određena je pomoću InstantNano kalkulatora [26] preko Scherrerove jednadžbe (jednadžba 18):

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \tag{18}$$

gdje je L prosječna veličina kristalita, K faktor oblika i iznosi 0.9, λ valna duljina rentgenskog zračenja, β je širina na pola maksimuma (eng. *Full width at half maximum* – FWHM) određena pomoću OriginPro 8.5 programa, a θ Braggov kut na kojem se nalazi analizirani Braggov maksimum na difraktogramu.



Slika 17. Panalytical X'Pert Pro



Slika 18. Uzorak

4.4. Fotokatalitički testovi

Snimljen je UV/VIS spektar vodenih otopina svake od boja na UV-1900 spektrofotometru (slika 19). Iz spektra je određena valna duljina pri kojoj je maksimalna apsorbancija za svaku

od boja. Disperzija male količine oba dobivena uzorka (vrh špatule) u ultračistoj vodi i otopine određene boje pomiješane su u jednakim volumenima i promiješane staklenim štapićem kako bi se smjesa homogenizirala. Promjene boja sažete su tablicom 4.



Slika 19. UV-1900 spektrofotometar.

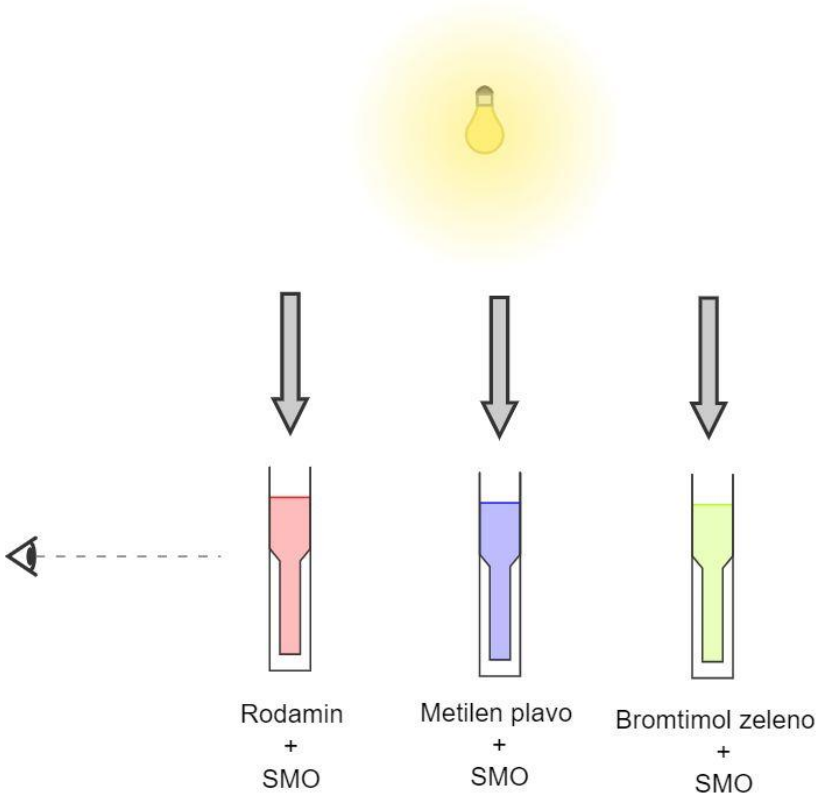
Tablica 4. Promjene boja tijekom priprema za fotokatalitičke eksperimente.

Boja	Boja vodene otopine	Dodatak uzorka sintetiziranog s 1 M NaOH	Dodatak uzorka sintetiziranog sa 6 M NaOH
Rodamin B	Crvena	Crvena	Crvena
Metilen plavo	Plava	Plava	Plava
Bromtimol zeleno	Žuta	Zelena	Plava

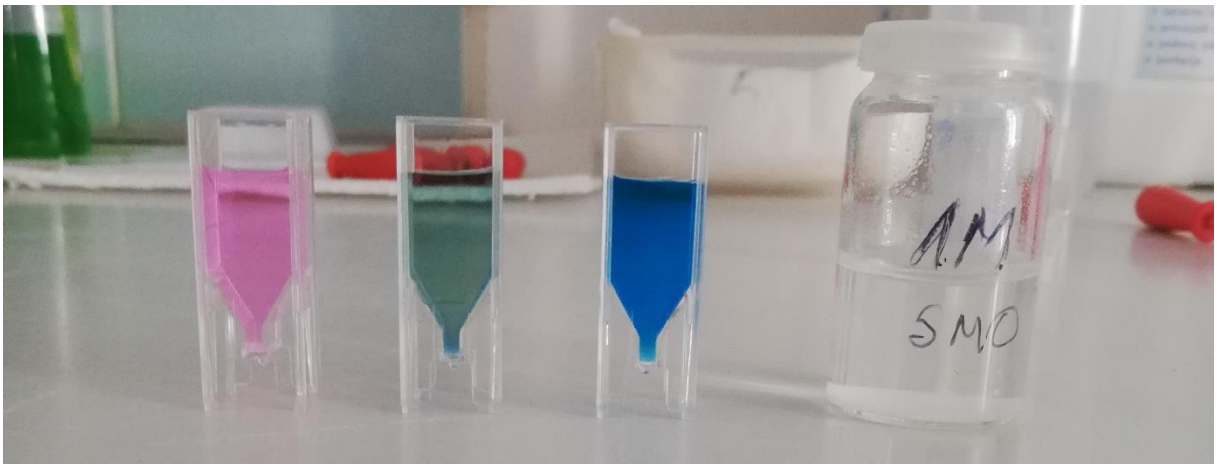
Otopina bromtimol zeleno je promijenila boju iz žute u zelenu dodatkom otopine SMO_1M, a dodatkom otopine SMO_6M je poprimila plavu boju. Promjena boje je rezultat promjene pH vrijednosti koja se kreće prema lužnatom području.

Dobivena smjesa je prebačena u standardnu plastičnu kivetu i postavljena u spektrofotometar. Kinetički je praćena promjena apsorbancije u vremenu od 30 min pri danim valnim duljinama

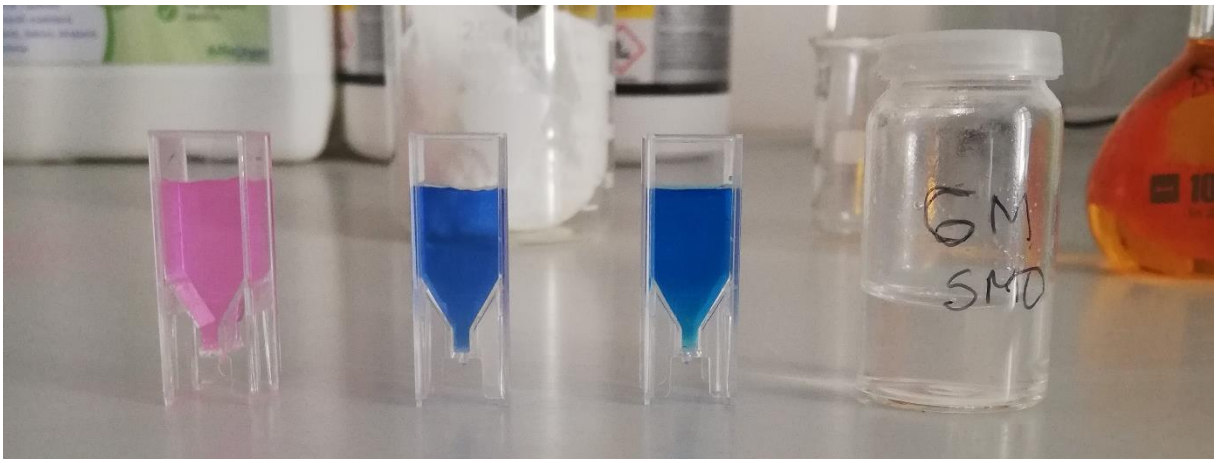
za svaku od boja (valne duljine pri kojima su apsorbancije maksimalne). Uzorci su bili ozračeni halogenom lampom od 20 W koja se nalazi u spektrofotometru. Shema ovih eksperimenata prikazana je slikom 20. Otopine za fotokatalitičke eksperimente prije samog izlaganja zračenju su prikazane slikama 21 i 22.



Slika 20. Shema fotokatalitičkih eksperimenata.



Slika 21. Otopine boja pomiješane s koloidnom disperzijom uzorka SMO_1M prije fotokatalitičkih mjerenja.

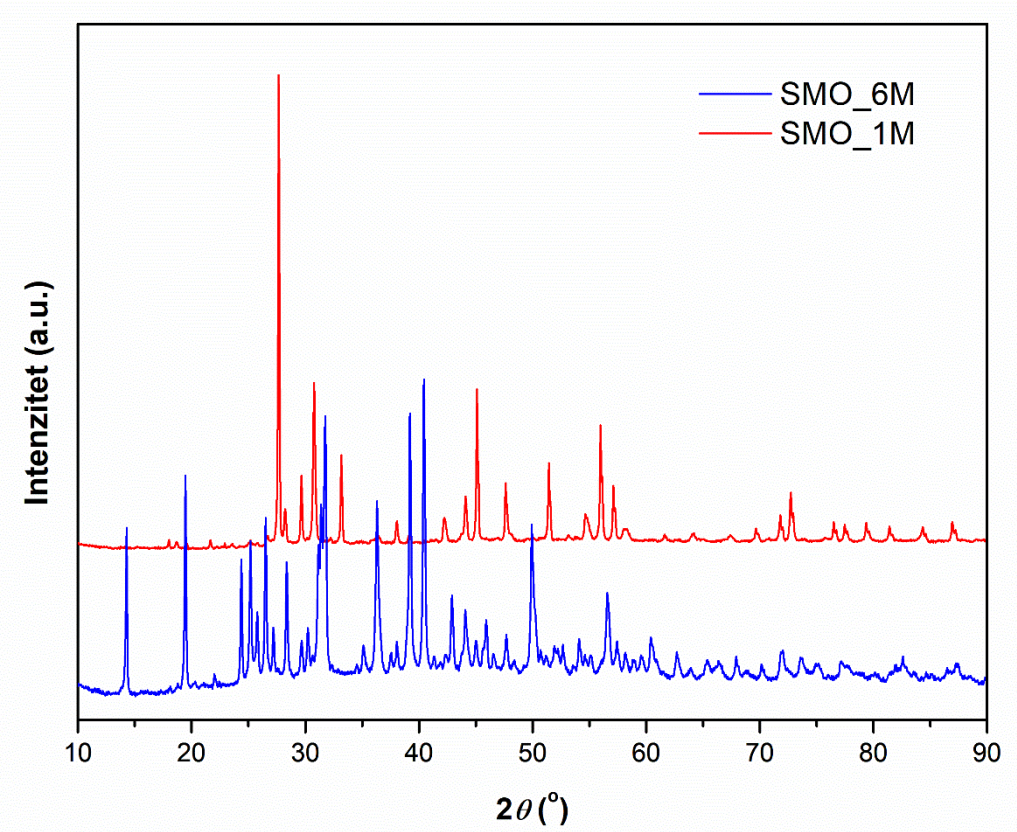


Slika 22. Otopine boja pomiješane s koloidnom disperzijom uzorka SMO_6M prije fotokatalitičkih mjerenja.

5. REZULTATI I RASPRAVA

5.1. Identifikacija faznog sastava sintetiziranih uzoraka

Diftraktogrami praha sintetiziranih uzoraka prikazani su slikom 23. Fazni sastav i veličina kristalita sažeti su u tablici 5.



Slika 23. Difraktogrami uzoraka SMO_1M i SMO_6M.

Iz difraktograma praha sintetiziranih uzoraka vidljivo je kako su maksimumi uzorka SMO_6M nepravilni i širi u odnosu na SMO_1M, no imaju i veći pozadinski šum što upućuje na manju kristaliničnost.

Tablica 5. Fazni sastav i prosječna veličina kristalita za sintetizirane uzorke.

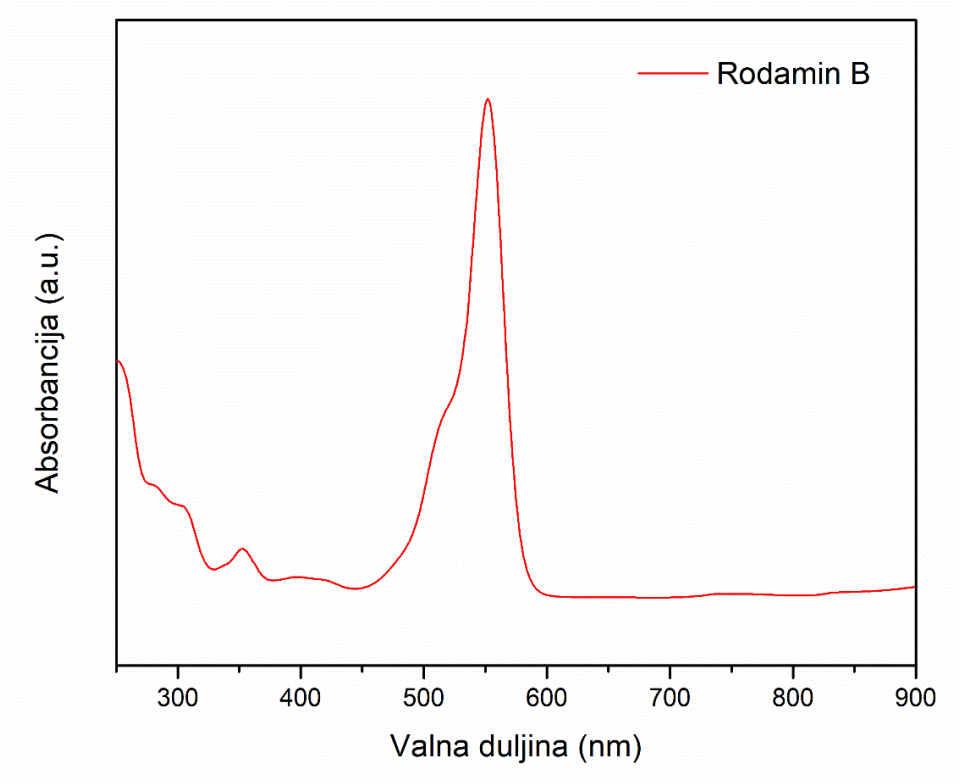
OZNAKA UZORKA	FAZNI SASTAV	PROSJEČNA VELIČINA KRISTALITA (nm)
SMO_1M	$SrMoO_4$ + nešto malo primjesa	72.5

SMO_6M	$SrMoO_4$ + $SrMoO_3$ + Sr_2MoO_4 + nešto malo primjesa	5.4

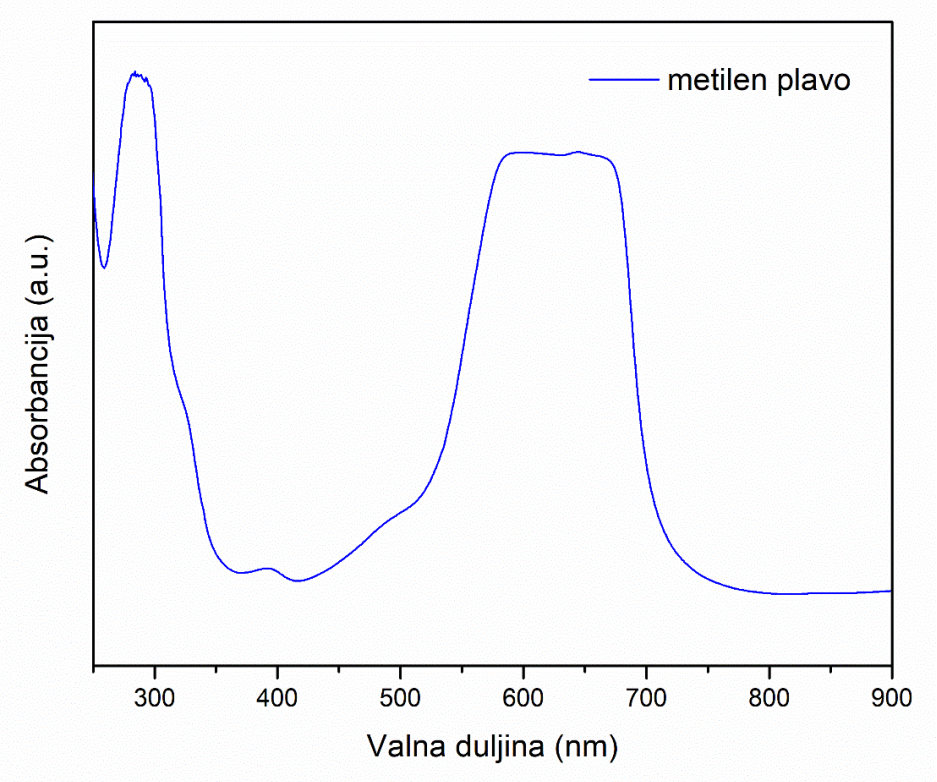
Ono što je zanimljivo kod ovih spojeva je što je razlika u veličini kristalita jako velika. Razlog zbog kojeg se to događa bi mogao biti jedino koncentracija otopine NaOH. Veća koncentracija otopine NaOH pogoduje nastanku manjih kristalita. Ovaj je trend već ranije primijećen kod sinteze nanočestica ZnO [27], no u ovom slučaju je taj utjecaj znatno naglašen. Budući da je fazni sastav različit, usporedba prosječnih veličina kristalita između ova dva uzorka nije potpuno izvediva.

5.2. Fotokatalitička aktivnost

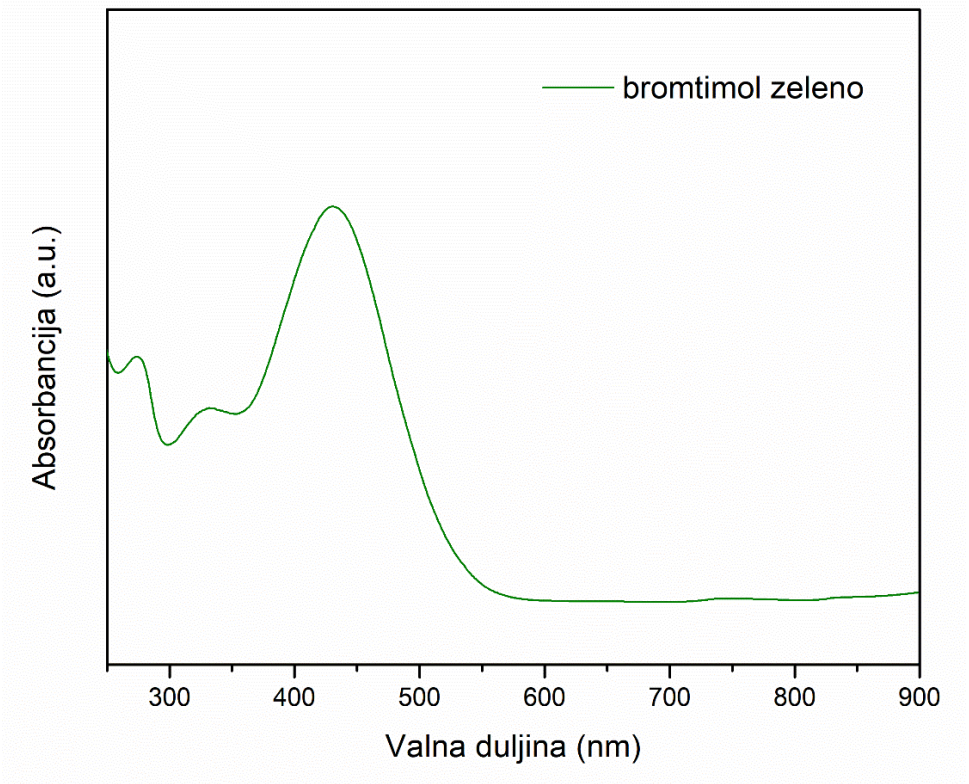
Na snimljenim UV/VIS spektrima rodamina B, metilen plavo i bromtimol zeleno prikazanih slikama 24-26., određene su valne duljine pri kojima je apsorbancija maksimalna te su sažete u tablici 6.



Slika 24. UV/VIS spektar rodamina B



Slika 25. UV/VIS spektar metilena plavo.



Slika 26. UV/VIS spektar bromtimola zeleno.

Tablica 6. Vrijednosti valnih duljina pri kojima je apsorbancija maksimalna za svaku od boja.

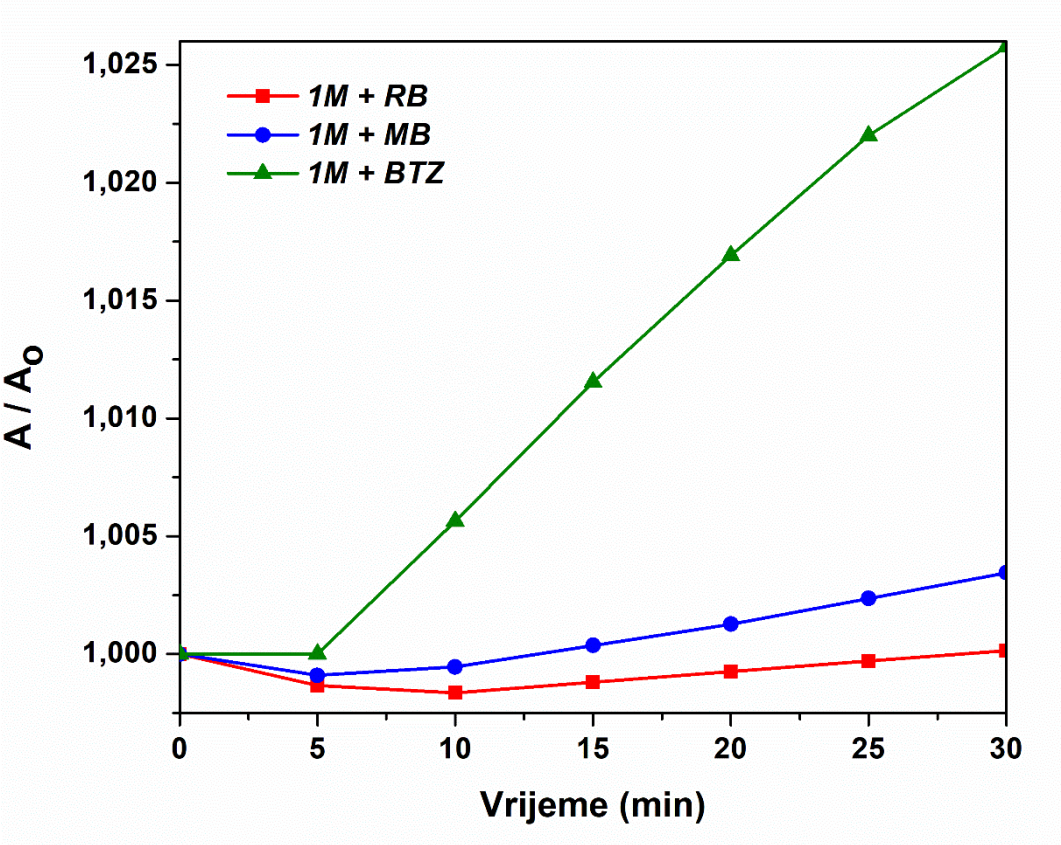
Boja	λ_{max} (nm)
Rodamin B	552
Metilen plavo	629
Bromtimol zeleno	598

Pri vrijednostima valnih duljina danima u tablici 6 praćena je promjena apsorbancije u ovisnosti o vremenu za pojedinu boju u prisustvu sintetiziranih spojeva Vrijednosti apsorbancija u intervalima od 5 min za uzorak SMO_1M za svaku od boja dane su u tablici 7.

Tablica 7. Vrijednosti apsorbancija u vremenskim intervalima od 5 min tijekom reakcije uzorka SMO_1M i boja rodamin B, metilen plavo i bromtimol zeleno.

Vrijeme (min)	Apsorbancija		
	Rodamin B	Metilen plavo	Bromtimol zeleno
0	0.67	0.5501	0.3726
5	0.6691	0.5502	0.3726
10	0.6689	0.5504	0.3747
15	0.6692	0.5509	0.3769
20	0.6695	0.5514	0.3789
25	0.6698	0.5520	0.3808
30	0.6701	0.5526	0.3822

Na temelju dobivenih rezultata, izračunat je omjer apsorbancije u danom vremenu i početne apsorbacije (pri 0 min) A/A_0 te je grafički prikaz ovih vrijednosti u ovisnosti o vremenu dan slikom 27. za uzorak SMO_1M



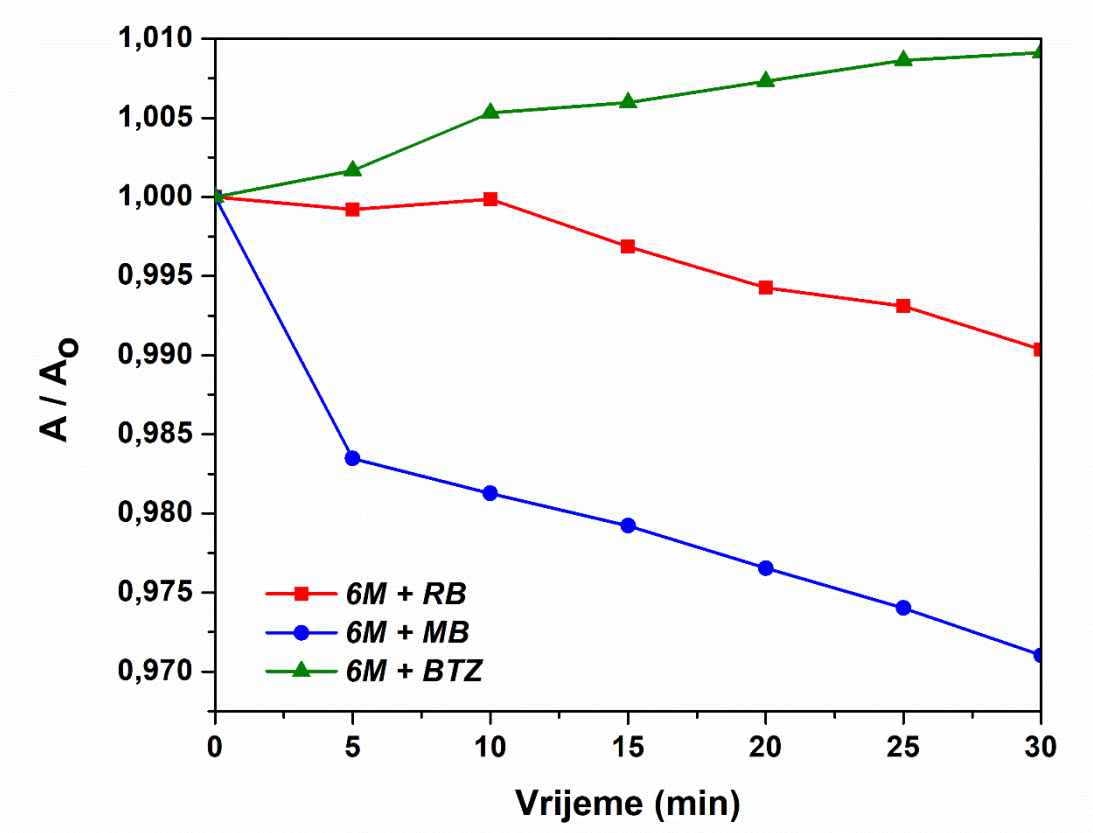
Slika 27. Ovisnost promjene apsorbancije (A/A_0) o vremenu za interakciju SMO_1M fotokatalizatora sa rodaminom B, metilenom plavo i bromtiomolom zeleno.

Vrijednosti apsorbancija u intervalima od 5 min za uzorak SMO_6M za svaku od boja dane su u tablici 8.

Tablica 8. Vrijednosti apsorbancija u vremenskim intervalima od 5 min tijekom reakcije uzorka SMO_6M i boja rodamin B, metilen plavo i bromtimol zeleno.

Vrijeme (min)	Apsorbancija		
	Rodamin B	Metilen plavo	Bromtimol zeleno
0	0.7676	0.6353	0.6025
5	0.767	0.6248	0.6035
10	0.7652	0.6234	0.6057
15	0.7652	0.6221	0.6061
20	0.7632	0.6204	0.6069
25	0.7632	0.6188	0.6077
30	0.7602	0.6169	0.608

Na temelju dobivenih rezultata, izračunat je omjer apsorbancije na danom vremenu i početne apsorbacije (pri 0 min) A/A_0 te je grafički prikaz ovih vrijednosti u ovisnosti o vremenu dan slikom 28. za uzorak SMO_6M



Slika 28. Ovisnost promjene apsorbancije (A/A_0) o vremenu za interakciju SMO_6M fotokatalizatora s rodaminom B, metilenom plavo i bromtiomolom zeleno.

Tijekom vremena uočen je porast apsorbancije za svaku od testiranih boja uz prisustvo SMO_1M. Jedan od mogućih uzroka je razgradnja boje djelovanjem zračenja. Mogu nastati međuprodukti koji posjeduju veće apsorpcijske koeficijente na danoj valnoj duljini. Sve većim prolaskom vremena, dolazi do raspadanja međuprodukata pri čemu bi apsorbancija trebala početi opadati nakon nekog vremena. U ovom slučaju to je vrijeme vjerojatno dulje od 30 min. Porast apsorbancije se može objasniti i mogućim nastankom agregata boja koji mogu nastati fotokatalitičkim raspadom. Tijekom ozračivanja uzoraka, voda se zagrijava i isparava, a koncentracija boje se povećava što bi moglo biti još jedno objašnjenje porasta apsorbancije u vremenu. Kod SMO_6M s bojama rodamin B i metilen plavo primijećeno je smanjenje apsorbancije u vremenu što upućuje na to da ovaj uzorak učinkovitije razgrađuje testirane boje.

6. ZAKLJUČAK

Hidrotermalna sinteza je ponudila nove poglede na svijet svojom ekološkom prihvatljivošću i jednostavnošću. Ovom metodom je sintetiziran stroncijev molibdat ($SrMoO_4$) pomoću otopina mineralizatora natrijeva hidroksida (NaOH) različitih koncentracija (1 M i 6 M). Učinkovitijom se pokazala sinteza u prisustvu 1 M otopine NaOH kojom je dobiven ciljani spoj uz nešto malo primjesa. Sinteza u prisustvu 6 M otopine NaOH rezultirala je nastankom smjese tri različita stroncijeva molibdata ($SrMoO_3$, Sr_2MoO_4 i $SrMoO_4$) s puno manjom prosječnom veličinom kristalita u odnosu na SMO_1M. Nadalje je ispitivan utjecaj UV-VIS zračenja na dobivene uzorke koji su dispergirani u vodi te pomiješani s otopinama boja rodamin B, bromtimol zeleno i metilen plavo. Praćena je promjena apsorbancije tijekom vremena na valnim duljinama pri kojima je apsorbancija maksimalna za svaku od testiranih boja. U prisustvu SMO_1M apsorbancija je rasla tijekom 30 min kod sve tri boje. Tijekom ozračivanja uzoraka, moguće je zagrijavanje i isparavanje vode što može dovesti do povećanja koncentracije boje. Razgradnja boje pod utjecajem zračenja može rezultirati međuproduktima. Takvi međuprodukti mogu imati veće apsorpcijske koeficijente na danoj valnoj duljini što rezultira porastom apsorbancije. Još jedno objašnjenje je nastanak agregata boja koji nastaju fotokatalitičkim raspadom. Za ovaj bi se uzorak trebala pratiti promjena apsorbancije dulje od 30 min kako bi se uočilo hoće li doći do opadanja tj. do konačnog nestanka boje. U prisustvu SMO_6M s bojama rodamin B i metilen plavo, dolazi do smanjenja apsorbancije u vremenu što upućuje na fotokatalitičku razgradnju ovih boja. Razlog bolje učinkovitosti SMO_6M može biti zbog manje veličine čestica. Također, moguće je da neki od druga dva stroncijeva molibdata u smjesi ($SrMoO_3$ i Sr_2MoO_4) utječu na učinkovitiju razgradnju ovih boja.

7. POPIS LITERATURE

[1] K. Byrappa, M. Yoshimura, *Handbook of Hydrothermal Technology,* Noyes Publications, New Jersey, SAD, 2001.

[2] K. F. Schaufthaul, *Gelehrte Anzeigen 20*, Bayerische Akademie, München, Njemačka, 1845, pp. 557, 569, 575, 592.

[3] K. Byrappa, S. M. Byrappa, N. Keerthiraj, Hydrothermal Growth of Crystals – Design and Processing In *Handbook of Crystal Growth,* Elsevier, Amsterdam, Nizozemska, 2015, 535-575.

[4] T. Adschiri, K. Byrappa, Hydrothermal technology for nanotechnology, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 53(2), 2007, 177-166.

[5] H. Ghobarkar, P. Knauth, O. Schäf, *Nanostructured Materials,* Springer, New York, SAD, 2002, 23-41.

[6] L. U. Khan and Z. U. Khan, Bifunctional Nanomaterials: Magnetism, Luminescence and Multimodal Biomedical Applications In *Complex Magnetic Nanostructures*, Springer International Publishing,Ney York, SAD, 2017, 121–171.

[7] M. Yoshimura, H. Suda, Hydrothermal Processing of Hydroxyapatite: Past, Present, and Future In *Hydroxyapatite and Related Materials*, CRC Press, Inc, California SAD, 1994.

[8] M. Yoshimura, Why and How about Advanced Inorganic Materials, *European Journal of Solid State Inorganic Chemistry* 32(7-8), 1995, 1-4.

[9] G. W. Morey, P. Niggli, The Hydrothermal Formation of Silicates, A Review, *Journal of the American Chemical Society* 35, 1913, 1086-1130.

[10] C. H. Collie, J. B. Hasted, D. M. Ritson, Dielectric Properties of Aqueous Ionic Solutions. Parts I and II, *Journal of Chemical Physics* 16, 1948, 1-78.

[11] Z. Niu, Y. Li, Removal and Utilization of Capping Agents in Nanocatalysis, *Chemistry of Materials* 26(1), 2013, 72-83.

[12] P. Basnet, S. Chatterjee, Structure-directing property and growth mechanism induced by capping agents in nanostructured ZnO during hydrothermal synthesis – A systematic review, *Nano-Structures & Nano-Objects* 22, 2020, 100426.

[13] D. Dabić, D. Petrin: Puferi u nastavi. I. Mjerenje vrijednosti pH i osnove teorije pufera, *Kem. Ind.* 69 (3-4), 2020, 183-194.

[14] F. Jović, V. Tomašić, Heterogena fotokataliza: osnove i primjena za obradu onečišćenog zraka, *Kemija u industriji* 60(7-8), 2001, 387-403.

[15] P. Ravi Anusuyadevi, C. Aymonier, R. Luque, S. Marre, C. Xu, Nanostructured materials for photocatalysis, *Chemical Society Reviews* 48(14), 2019, 3868-3902.

[16] G. I. Miessler, G. O. Spessard, *Organometallic Chemistry*, Prentice Hall, New Jersey, SAD, 1997.

[17] A. H. Abdullah, U. I. Gaya, Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 9, 2008, 1-12.

[18] J. Annamma, S. Solomon, J. K. Thomas, S. Vidya, Optical and dielectric properties of $SrMoO_4$ by the combustion synthesis method, *Advances in Materials Research* 1, 2012, 191-204.

[19] D. J. Gardiner, *Practical Raman spectroscopy,* Springer, Texas, SAD, 1989.

[20] R. Jenkins, R. Snyder, *Introduction to X-ray Powder Diffractometry Volume 138*, John Wiley&Sons, Inc., New York, SAD, 1996.

[21] D. C. Harris, *Quantitative chemical analysis. 8th ed.*, W. H. Freeman Custom Publishing, New York, SAD, 2010.

[22] D. A. Skoog, F. J. Holler, D. M. West, *Osnove analitičke kemije*, Školska knjiga, Zagreb, Hrvatska, 1999.

[23] https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/virttxtjml/spectrpy/uv-vis/spectrum.htm 23.9.2020.

[24] https://glossary.periodni.com/rjecnik.php?hr=elektromagnetski+spektar 23.9.2020.

[25] http://teaching.shu.ac.uk/hwb/chemistry/tutorials/molspec/beers1.htm 23.9.2020.

[26] https://www.instanano.com/2017/01/xrd-crystallite-size-calculator-scherrer-equation.html (23.9.2020.)

[27] V. Koutu, L. Shastri, M. M. Malik, Effect of NaOH concentration on optical properties of zinc oxide nanoparticles, *Materials Science-Poland* 34, 2016, 819–827.