

Određivanje nestehiometrije kisika u perovskitima permanganatnom titracijom

Jakopović, Valentina

Undergraduate thesis / Završni rad

2021

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:389112>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-12**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKOG INŽENJERSTVA

Valentina Jakopović

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
POVJERENSTVO ZA ZAVRŠNE ISPITE

Kandidatkinja Valentina Jakopović

Predala je izrađen završni rad dana: 1. rujna 2021.

Povjerenstvo u sastavu:

Prof. dr. sc. Jelena Macan, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Prof. dr. sc. Ana Vrsalović Presečki, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Izv. prof. dr. sc. Krunoslav Žižek, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Izv. prof. dr. sc. Davor Dolar, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, zamjena

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 6. rujna 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKOG INŽENJERSTVA

Valentina Jakopović

ODREĐIVANJE NESTEHIOMETRIJE KISIKA U PEROVSKITIMA
PERMANGANATNOM TITRACIJOM

ZAVRŠNI RAD

Mentor : prof.dr.sc. Jelena Macan

Članovi ispitnog povjerenstva: prof. dr. sc. Jelena Macan

prof. dr. sc. Ana Vrsalović Presečki

izv. prof. dr. sc. Krunoslav Žižek

Zagreb, rujan 2021.

Zahvaljujem svojoj mentorici prof. dr. sc. Jeleni Macan na pomoći, savjetima i strpljenju pri izradi ovog rada. Također veliko hvala asistentici Andreji Žužić, mag.ing.cheming., na velikom trudu, nesebičnoj pomoći i savjetima oko izrade ovog rada.

*Ovaj je rad sufinancirala Hrvatska zaklada za znanost projektom IP-2019-01-5246
Nanokompoziti s perovskitima za fotovoltaike, fotokatalizu i senzoriku.*

SAŽETAK

Za potpunu karakterizaciju manganovih perovskita, manganita, vrlo je važan parametar nestehiometrija kisika. Nestehiometrija kisika direktno je povezana s omjerom Mn^{3+}/Mn^{4+} koji utječe na svojstva manganita. Perovskiti bogati kisikom imaju izraženija magnetska svojstva pri sobnoj temperaturi, dok kod onih s deficitom kisika prevladavaju električna svojstva. Postoji nekoliko metoda kojima je moguće odrediti nestehiometriju kisika u perovskitima, kao što su termogravimetrijska analiza (TGA) i volumetrijske metode (titracije).

Cilj ovog rada bio je ispitati primjenjivost metode permanganatne titracije uz Mohrovu sol na određivanje nestehiometrije kisika u manganitima. Postupkom titracije određen je sadržaj kisika u uzorcima $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ pripremljenima limunskim ($x = 0, 0,1, 0,2$ i $0,3$) i koprecipitacijskim ($x = 0, 0,1, 0,2, 0,3$ i $0,5$) postupkom sinteze. Utvrđeno je da je metoda permanganatne titracije primjenjiva na određivanje nestehiometrije kisika u manganitima te da ju je moguće jednostavno, brzo i ponovljivo primjenjivati. Osim toga, rezultati su pokazali da je koprecipitacijskim postupkom sinteze moguće proizvesti uzorke s izraženijom nestehiometrijom kisika za primjene u kojima je potrebna velika električna provodnost materijala.

Ključne riječi: Mohrova sol, nestehiometrija kisika, permanganatna titracija, perovskiti

SUMMARY

Determination of oxygen nonstoichiometry in perovskites by permanganate titration

The oxygen nonstoichiometry parameter is very important for the complete characterization of manganese perovskites, manganites. Oxygen nonstoichiometry is directly related to the $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ ratio, which in turn affects the properties of manganites. Perovskites rich in oxygen have more pronounced magnetic properties at room temperature, while those with oxygen deficiency have predominant electrical properties. There are several methods by which it is possible to determine oxygen nonstoichiometry in perovskites, such as thermogravimetric analysis (TGA) and volumetric methods (titrations).

The aim of this study was to examine the applicability of the permanganate titration method with Mohr's salt for the determination of oxygen nonstoichiometry in manganites. The amount of oxygen in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ samples prepared by citric ($x = 0, 0.1, 0.2$ and 0.3) and co-precipitation ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$ and 0.5) synthesis procedure was determined by permanganate titration. It was observed that the permanganate titration method is applicable on the oxygen nonstoichiometry determination in perovskites and that it is simple, fast and reproducible. Furthermore, the obtained results have shown that it is possible to prepare samples with high oxygen nonstoichiometry by co-precipitation procedure for applications which are requiring high electrical conductivity of the material.

Keywords: Mohr's salt, oxygen nonstoichiometry, permanganate titration, perovskite

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Perovskitni oksidi	2
2.2. Postupci pripreve perovskita	4
2.2.1. Pechinijeva metoda.....	4
2.2.2. Limunski postupak	5
2.2.3. Koprecipitacijski postupak	6
2.3. Nestehiometrija kisika	7
2.3.1. Termogravimetrijska analiza	7
2.3.2. Jodometrija	8
2.3.3. Oksalatno-permanganatna titracija	11
2.3.4. Permanganatna titracija uz Mohrovu sol	12
3. EKSPERIMENTALNI DIO	13
3.1. Priprava uzoraka $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0,1, 0,2, 0,3$ i $0,5$).....	13
3.2. Permanganatna titracija	14
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	15
4.1. Rendgenska difrakcijska analiza.....	15
4.2. Rezultati određivanja nestehiometrije kisika.....	19
5. ZAKLJUČAK.....	22
6. LITERATURA	23

1. UVOD

Razvojem industrije, kao i porastom broja stanovnika na Zemlji, dolazi do sve veće potrošnje energije. Razni oblici energije potrebni su nam u svakodnevnom životu, ali kada govorimo o najprikladnijem obliku energije za korištenje u industriji i kućanstvu, to je svakako električna energija. Danas se, usprkos obnovljivim izvorima energije, i dalje preko 80 % električne energije dobiva iz fosilnih goriva. Iako je korištenje fosilnih goriva značajno poboljšalo kvalitetu života milijardama ljudi diljem svijeta, ipak je važno imati na umu njihov štetan utjecaj na okoliš. Izgaranjem fosilnih goriva dolazi do oslobađanja štetnih spojeva koji dovode do zagađenja zraka, klimatskih promjena i drugih negativnih efekata poput štetnog utjecaja na zdravlje ljudi [1]. Budućnost je potrebno graditi na održivom razvoju i zelenoj ekonomiji. Pritom je cilj smanjiti emisiju štetnih tvari u okoliš, smanjiti iskorištavanje neobnovljivih izvora energije te se okrenuti korištenju obnovljivih izvora energije, razviti nove tehnologije i nove materijale. U području razvoja novih materijala izrazito su zanimljivi perovskiti.

Perovskiti su skupina keramike koja se opisuje općom ABX_3 formulom gdje A označava ione zemnoalkalijskih metala ili metala rijetkih zemalja (najčešće La). B je ion prijelaznog metala (Mn, Cr, Fe, Ti, itd.) koji je oktaedarski koordiniran X ionom koji je ili halogen (Cl, Br, I, F) ili kisik. Perovskiti imaju obećavajuća električna, magnetska i katalitička svojstva te se intenzivno ispituje njihova primjena u novim tehnologijama kao što su gorivne ćelije s čvrstim oksidom kao elektrolitom (SOFC, engl. *solid oxide fuel cells*) te magnetski hladnjaci. Osim toga, perovskiti se mogu koristiti u procesima katalitičke oksidacije organskih onečišćenja i tako zamijeniti skupe Pt katalizatore. Katalitička aktivnost perovskita veća je od aktivnosti mnogih spojeva prijelaznih metala, pa čak i nekih oksida plemenitih metala [2-4].

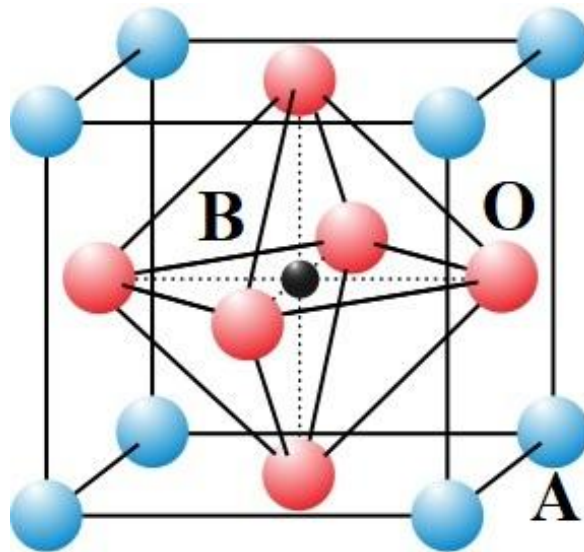
Navedena primjenska svojstva perovskita posljedica su njihove sklonosti nestehiometriji kisika, koja se može očitovati u obliku suficita ili deficita (vakancija, šupljina) kisika unutar kristalne rešetke. Nestehiometrija kisika važan je parametar za potpunu karakterizaciju perovskita, a određuje se raznim analitičkim tehnikama poput termogravimetrijske (TGA) analize te volumetrijskih metoda (titracija) [5,6]. Cilj ovog rada bio je odrediti nestehiometriju kisika u uzorcima stroncijem dopiranih lantanovih manganita, $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x = 0, 0,1, 0,2, 0,3$ i $0,5$) pripremljenih limunskim i koprecipitacijskim

postupkom te odrediti kako nestehiometrija kisika ovisi o udjelu dopiranja i o postupku sinteze manganita.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Perovskitni oksidi

Perovskitni oksidi su spojevi opće formule ABO_3 u kojima je A kation većeg ionskog promjera, a B kation manjeg ionskog promjera oktaedarski koordiniran anionima kisika. Perovskitni oksidi imaju vrlo stabilnu strukturu te kemijsku fleksibilnost koja podrazumijeva mogućnost supstitucije A ili B kationa čime se dobiva širok spektar različitih primjenskih svojstava [7]. Idealna perovskitna struktura podrazumijeva kubičnu jediničnu ćeliju koja je shematski prikazana na slici 1.



Slika 1. Idealna kubična perovskitna struktura [7]

U idealnoj perovskitnoj strukturi manji kation B smješten je u središtu ćelije dok je veći kation A smješten na vrhovima. Veliki broj sintetiziranih perovskitnih oksida pokazuje odstupanje od idealne kubične strukture jer različite kombinacije kationa mogu dovesti do distorzije kristalne rešetke, odnosno do zakretanja BO_6 oktaedara [8]. Stabilnost i formiranje perovskitne strukture diktira Goldschmidtov faktor tolerancije kao općenita geometrijska

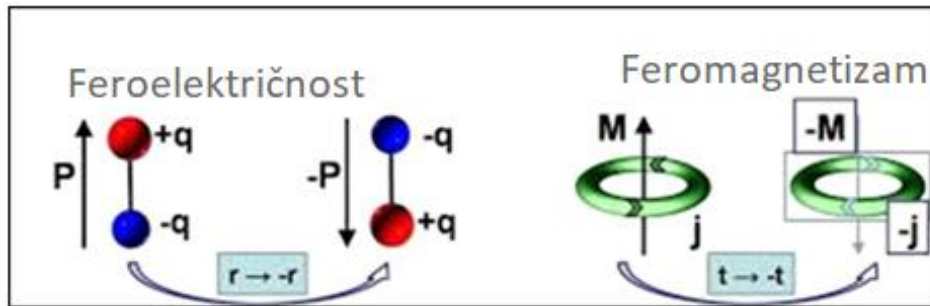
smjernica. Za izračun tzv. faktora tolerancije (t) za procjenu stabilnosti perovskitne strukture na temelju ionskih radijusa elemenata koji ju čine koristi se sljedeći izraz:

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

U izrazu (1), r_A označava ionski radijus kationa A, r_B ionski radijus kationa B, a r_O ionski radijus aniona kisika (O^{2-}) i vrijedi da je $r_A > r_B$. Za idealni perovskitni kristal t iznosi 1. Pri vrijednostima $t < 1$, sintetizirani materijali imat će romboedarsku ili ortorompsku strukturu, dok će za $t > 1$ struktura biti heksagonska [9].

Upravo je distorzija kristalne rešetke, tj. zakretanje BO_6 oktaedara ključno za primjenska svojstva perovskitnih oksida od kojih su najznačajnija feroelektrična i feromagnetična svojstva (slika 2.). Feroelektričnost je pojava spontane polarizacije u dielektričnom kristalu s usmjerenim električnim dipolima čiji se smjer može izmijeniti vanjskim električnim poljem. Feroelektrično svojstvo koristi se u nekoliko svrha kao što su: senzori požara, infracrvene kamere, senzori vibracija, prilagodljivi kondenzatori, memorijski uređaji, RAM i RFID kartice, ulazni uređaji u ultrazvučnom snimanju te kondenzatori [7].

Feromagnetičnost je svojstvo tvari da zadržavaju magnetska svojstva, unutar određenog temperaturnog područja, kada se ukloni vanjsko magnetno polje koji na njih djeluje. Željezo, nikal, kobalt i njihove legure jedini su feromagnetični materijali pri umjerenim temperaturama bliskim sobnoj temperaturi. Takvi materijali sadrže mala područja (domene) unutar kojih se magnetski momenti pojedinačnih atoma orijentiraju u istom smjeru kada na njih djeluje vanjsko magnetsko polje. Kada se vanjsko magnetno polje ukloni, magnetski momenti pojedinih područja ostaju istosmjerno orijentirani te materijali i dalje posjeduju magnetska svojstva. Međutim, magnetsko uređenje narušava se zagrijavanjem materijala na temperaturu više od Curiejeve kada se zbog toplinskih gibanja magnetski momenti nasumično raspoređuju i međusobno poništavaju [10].



Slika 2. Shematski prikaz pojave feroelektričnosti (polarizacije) i feromagnetizma (nesparenog gibanja elektrona) [7]

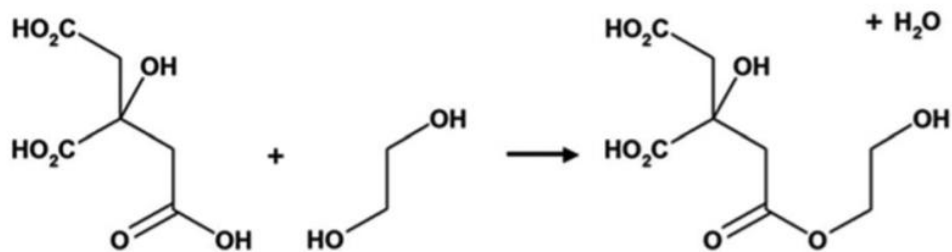
2.2. Postupci pripreve perovskita

Perovskitni oksidi najčešće se sintetiziraju postupcima u čvrstom stanju te postupcima iz otopine od kojih su najzastupljenije Pechinijeva metoda, limunski postupak te koprecipitacijski postupak.

2.2.1. Pechinijeva metoda

Pechinijeva metoda nazvana je po autoru koji ju je patentirao 1967. godine [11]. Drugi nazivi za tu sintezu su metoda polimernih prekursora ili metoda miješanih tekućina. Sinteza omogućuje pripravu oksida uz metalne alkoksidge kao prekursore, s izvrsnom kontrolom stehiometrije reakcije reaktanata i produkata, te je pokazala visoku ponovljivost i homogenost reakcijske smjese [12,13].

Ključna reakcija koja se koristi u Pechinijevoj metodi je transesterifikacija između citrata i etilen-glikola. U tipičnoj sintezi, ioni metala se otope u dušičnoj kiselini i vodi s limunskom kiselinom i etilen-glikolom te tvore homogenu otopinu prekursora koja sadrži metal/citrat kelatne komplekse. Ova otopina se zagrijava kako bi se započela poliestifikacija između citrata i etilen-glikola pri čemu se stvara kovalentna mreža u kojoj su zarobljeni metalni ioni [12]. Reakcija transesterifikacije shematski je prikazana na slici 3.



Slika 3 . Reakcija transesterifikacije koja se događa između limunske kiseline i etilen-glikola u Pechinijevom procesu [12]

Kada je formiranje kovalentne mreže dovršeno, materijal se žari u peći pri čemu organske komponente sagorijevaju i dolazi do formiranja produkta – keramike. Svrha Pechinijeve metode je sinteza polimera *in situ* oko metalnih iona i na taj način je osigurano da se metalni ioni miješaju i stabiliziraju homogeno unutar kovalentne matrice ili ‘gela’.

2.2.2. Limunski postupak

Jedna od najčešćih malih organskih molekula koja se koristi u sol-gel kemiji je limunska kiselina. Limunska kiselina je slaba triprotonska kiselina s tri karboksilne skupine te je zbog toga učinkovito kelatno sredstvo. Limunski postupak je modifikacija Pechinijeve metode, gdje vezanje metalnih iona i limunske kiseline ovisi o pH otopine. Pritom pri niskoj pH vrijednosti dolazi do protoniranja limunske kiseline, a visoka pH vrijednost dovodi do precipitacije metalnih hidroksida. Dakle, održavanje pH vrijednosti je važno za kontrolu homogenosti nastalog gela, kao i za kontrolu veličine čestica u nastalom produktu [12].

Limunski postupak je analogan Pechinijevoj metodi sinteze, ali se u njemu preskače korak dodavanja etilen-glikola smjesi citrat-nitrat kompleksa. Naime, u ovom postupku se limunska kiselina osim kao kompleksator, koristi i kao gorivo. Pripremljena smjesa citrat-nitrat kompleksa zagrijava se na oko 300 °C uslijed čega dolazi do isparavanja otapala i nastajanja gela. Gel se zatim dalje zagrijava i suši nakon čega dolazi do njegovog samozapaljenja i nastaje prah prekursora. Tako dobiveni prekursor potrebno je zatim žariti na temperaturi > 1000 °C da bi došlo do formiranja manganitne faze [14].

Dodatni pokušaji modifikacije Pechinijeve metode bili su usmjereni na zamjenu limunske kiseline kelatnim agensom koji ima višu temperaturu toplinske razgradnje kao što je etilendiamintetraoctena kiselina (EDTA). Zbog kasnijeg nastupanja toplinske razgradnje EDTA u odnosu na limunsku kiselinu, odnosno zbog dužeg perioda homogenosti reakcijske smjese na početku perioda zagrijavanja, EDTA je bolji izbor od limunske kiseline. Međutim, EDTA je dovela do nastajanja većih čestica u odnosu na limunsku kiselinu što je dovelo do zaključka da struktura i stupanj razgranatosti nastalog polimera ima direktan utjecaj na veličinu čestica [12].

2.2.3. Koprecipitacijski postupak

Precipitacija (taloženje) metalnih soli metoda je koja se često koristi se za sintezu jednostavnih oksida. Do taloženja dolazi nakon dodavanja kemijskog reagensa koji smanjuje granicu topljivosti komponenata prisutnih u otopini. Koprecipitacija se događa kada se različiti kationi u otopini istodobno talože, a da bi se to postiglo potrebno je kontrolirati temperaturu, koncentraciju, pH i homogenost otopine. Amonijak, amonijev oksalat, urea i amonijev karbonat su neki od popularnih reagensa koji se koriste za taloženje [7].

Dobiveni talog (prekursor) se od otopine odvaja filtracijom te se nekoliko puta ispire destiliranom vodom nakon čega slijedi sušenje na zraku ili u sušioniku. Dobiveni prah se potom žari kako bi došlo do transformacije prekursora u manganitnu fazu.

2.3. Nestehiometrija kisika

Svojstva manganita ovise o omjeru Mn^{3+}/Mn^{4+} što je direktno povezano s nestehiometrijom kisika koja je karakteristična za prijelazne metale kao što je mangan. Kisikom bogati perovskiti posjeduju višu Curiejevu temperaturu što ih čini pogodnima za primjenu u magnetskim hladnjacima koji rade na sobnoj temperaturi [2]. Magnetsko hlađenje je tehnika hlađenja koja se temelji na magnetokaloričnom učinku. Ova se tehnika može koristiti za postizanje izuzetno niskih temperatura, kao i raspona temperatura koje se koriste u uobičajenim hladnjacima za primjenu u kućanstvima. Magnetokalorični efekt, poznat i kao adijabatska demagnetizacija u fizici niskih temperatura, magnetno-termodinamički je fenomen u kojem zbog izlaganja odgovarajućih materijala promjenjivom magnetskom polju dolazi do promjene njihove temperature [15].

S druge strane, perovskiti siromašni kisikom neophodni su za primjenu u SOFC jer slobodna mjesta kisika doprinose većoj električnoj i ionskoj vodljivosti. Sve češće se razmatra primjena manganita kao katodnih materijala u gorivnim ćelijama. Trenutno se stroncijem dopiran lantnov manganit smatra najboljim katodnim materijalom te je odabran za komercijalnu upotrebu zbog svoje kompatibilnosti s elektrolitom, itrijem stabiliziranim cirkonijevim oksidom.

Za određivanje nestehiometrije kisika u manganitima najčešće se koriste termogravimetrijska analiza (TGA) te volumetrijske metode kao što su jodometrijska titracija i oksalatno-permanganatna titracija.

2.3.1. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza jedna je od najčešće korištenih metoda termičke analize. TGA mjeri promjenu mase uzorka, njeno povećanje ili smanjenje, s promjenom temperature. Razlog promjene mase mogu biti fizikalni procesi ili kemijske reakcije, kao što su oksidacija, isparavanje ili razgradnja. Na temelju promjene mase može se provesti kvantitativna i kvalitativna analiza uzorka. Važno je, prilikom analize, odrediti korak u kojem dolazi do promjene mase kao i temperaturu koja je karakteristična za taj korak. Uređaj za termogravimetrijsku analizu sastoji se od peći i elektronske mikrovage povezane sa računalom i odgovarajućim programom koji služi za prikupljanje i analizu podataka. Termovaga s uzorkom mora se nalaziti u kontroliranoj atmosferi kako sastav i tlak atmosfere

ne bi utjecali na točnost dobivenih podataka, a promjena mase uzorka može se pratiti u ovisnosti o vremenu ili o temperaturi [16].

Termogravimetrijsko određivanje nestehiometrije kisika u manganitima provodi se tako da se uzorak odvaži u Pt-lončić, dok se u drugom Pt-lončiću nalazi standard – korund (Al_2O_3). Ispitivani i referentni uzorak tijekom analize moraju biti izloženi istoj atmosferi te se zagrijevaju brzinom od $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ do temperature od $1200\text{ }^\circ\text{C}$ u struji N_2 . Nakon toga se izotermno drže 30 minuta kako bi došlo do potpune redukcije Mn iona u oksidacijsko stanje +3. Početni sadržaj kisika može se odrediti iz gubitka mase, prema jednadžbi:

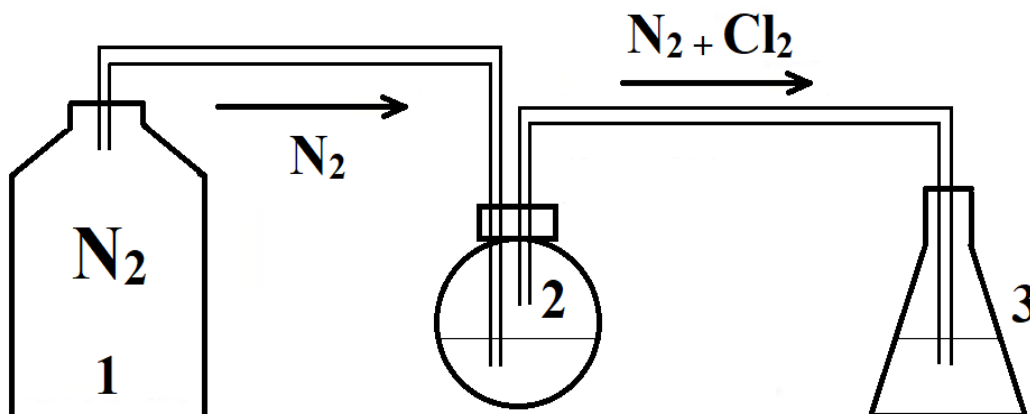
$$\Delta\delta = \frac{M_s}{M_o} \frac{\Delta m_s}{m_s}, \quad (2)$$

gdje je M_s – molna masa uzorka (g/mol), M_o – molna masa atoma kisika (g/mol), Δm_s – analizom određeni gubitak mase (mg) i m_s – masa uzorka (mg) [5].

Iako je TGA analiza pouzdanija od volumetrijskih metoda, nedostatak je zahtjevna provedba metode. Naime, za pouzdanu analizu i određivanja sadržaja kisika bliskog stehiometriji potrebna je velika količina uzorka u rasponu od 50 do 100 mg. Vaganje tako velike količine uzorka je dugotrajan proces, a za mnoge uzorke potrebnu masu nije niti moguće odvagati u Pt-lončić. Nadalje, instrument koji se koristi za TGA analizu mora imati veliku preciznost i osjetljivost, a također je potrebna i savršeno ravna bazna linija za određivanje vrlo malih vrijednosti deficita ili suficita kisika u uzorcima [2].

2.3.2. Jodometrija

Jodometrija je kvantitativna metoda kojom se određuje količina oksidirajućih i reducirajućih tvari. U reakciji s reducensom dolazi do redukcije joda u jodid, a u reakciji s oksidansom dolazi do oksidacije jodida u jod. Titracijom s natrijevim tiosulfatom određuje se količina izlučenog joda. Otopina škroba služi kao indikator završetka titracije koja sa jodom daje plavu obojenost. Za jodometrijsku titraciju potrebne su koncentrirana otopina HCl, vodena otopina 20 % KI, 1 % otopina škroba te vodena otopina (0,01 M) natrijeva tiosulfata ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) [6]. Aparatura za jodometrijsko određivanje nestehiometrije kisika shematski je prikazana na slici 4.



Slika 4. Aparatura za određivanje nestehiometrije kisika

Aparatura se sastoji od spremnika (označenog s 1 na slici 4.) inertnog plina N_2 koji se propuhuje kroz sustav u svrhu uklanjanja Cl_2 koji nastaje prilikom otapanja uzoraka u koncentriranoj HCl (tikvica u kojoj se provodi otapanje označena je s 2 na slici 4.), te kako bi se izbjegla reakcija između kalijevog jodida (KI) sadržanog u tikvici označenoj s 3 na slici 4. i kisika iz zraka što bi dovelo do netočnih rezultata titracijskog postupka [6].

Kao što je u uvodu rečeno, nestehiometrija kisika je direktno povezana s omjerom Mn^{3+}/Mn^{4+} prisutnih u uzorku. U jodometrijskoj titraciji se uzorci mase 10 – 30 mg otapaju u koncentriranoj HCl što se može prikazati sljedećim jednadžbama kemijskih reakcija [2,6]:



Nastali Cl_2 odlazi u tikvicu broj 3 gdje je 20 %-tna otopina KI te dolazi do redukcije klora iz oksidacijskog stanja 0 u Cl_2 na -1 u KCl , a jodid se oksidira iz -1 u KI do 0 u I_2 :



Jod (I_2) se titrira standardnom otopinom natrijevog tiosulfata uz škrob kao indikator prema jednadžbi:



Točka završetka titracije očituje se promjenom boje iz tamnoplave u prozirnu.

S druge strane, Cl₂ se može otopiti u H₂O prema jednadžbi:



Topljivost Cl₂ u vodi je blizu nule na 80 °C, pa se zato reakcija odvija pri 80 °C. Na temelju ovih reakcija možemo napisati izraz za izračun prosječnog oksidacijskog stanja mangana pri čemu α predstavlja udio Mn³⁺, a $(1 - \alpha)$ predstavlja udio Mn⁴⁺ u uzorku.

$$\frac{m}{M} [\alpha + 2(1 - \alpha)] = V * C \quad (8)$$

$$\text{Što dovodi do } \alpha = 2 - \frac{V * C * M}{m}, \quad (9)$$

gdje je C - koncentracija natrijevog tiosulfata (mol/dm³), V – volumen utrošenog natrijevog tiosulfata u jodometrijskoj titraciji (ml), m – masa uzorka (mg), a M – molarna masa uzorka (g/mol).

Obzirom da je broj atoma kisika povezan sa omjerom Mn³⁺/Mn⁴⁺ u uzorku, broj atoma kisika (δ) u uzorcima se računa prema sljedećem izrazu:

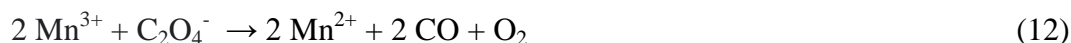
$$\delta = \frac{z(X) * (\bar{\alpha} * 3) + ((1 - \bar{\alpha}) * 4)}{2} \quad (10)$$

Gdje je $z(X)$ oksidacijsko stanje iona metala rijetkih zemnih ili zemnoalkalijskih metala.

Jodometrijska titracija je najčešće korištena volumetrijska metoda za određivanje nestehiometrije kisika u perovskitima, međutim za njenu izvedbu potrebna je kompleksna aparatura [6]. Važno je da aparatura bude dobro zabrtvljena kako kisik iz zraka ne bi doveo do pogrešnog rezultata. Također, reakciju je potrebno provoditi na povišenoj temperaturi kako bi se uklonio utjecaj otapanja Cl₂ u vodi, što će u protivnom dovesti do pogrešnog rezultata.

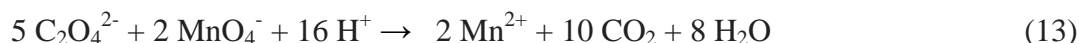
2.3.3. Oksalatno-permanganatna titracija

U metodi oksalatno-permanganatne titracije uzorci manganita otapaju se u sumpornoj kiselini u koju je dodan suvišak natrijeva oksalata ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) prema sljedećim jednažbama:



Otapanje uzoraka provodi se u kvarcnim posudicama tijekom 10 sati nakon čega slijedi ispiranje destiliranom vodom, kvantitativno prenošenje uzoraka u Erlenmeyerovu tikvicu te dodatno miješanje na magnetskoj miješalici u trajanju od 10 min na 60°C [17].

Neizreagirani $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ nakon završetka reakcije titrira se sa KMnO_4 i određuje količina neizreagirano $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ reakciji:



Sadržaj kisika u uzorku određuje se prema izrazu:

$$y = \frac{5-x}{2} + \frac{n_1-n_2}{n_3}, \quad (14)$$

gdje je x - udio dopiranja, n_1 - količina ukupnog $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, n_2 - količina $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ koja je izreagirala sa KMnO_4 i n_3 - količina praškastog uzorka.

Metoda povratne oksalatno-permanganatne titracije ima visoku preciznost i dobru ponovljivost pa se stoga široko koristi u kemijskom određivanju Mn. Međutim, titracija se mora provoditi pod strogim uvjetima. Zagrijavanje se provodi na temperaturi između 75°C i 85°C kako bi se ubrzala reakcija između oksalata i KMnO_4 , pri čemu je važno spriječiti da dođe do termičke razgradnje oksalata u otopini, što čini ovu metodu dugotrajnom i kompliciranom [18].

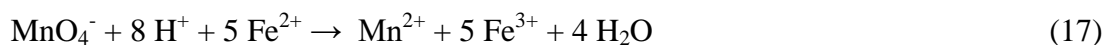
2.3.4. Permanganatna titracija uz Mohrovu sol

Kod permanganatne titracije kao titrant se koristi standardna otopina kalijevog permanganata (KMnO_4). Prilikom titracije s otopinom kalijevog permanganata, otopinom tamnoljubičaste boje, nije potreban indikator jer je sama otopina dovoljna kao indikator. Točka završetka titracije, u kiseloj sredini, je u trenutku kada reakcijska smjesa poprimi svijetlo ružičastu boju, dok u neutralnoj sredini nastaje crnosmeđi talog MnO_2 .

Postupak se temelji na otapanju 15 mg fino usitnjenog uzorka u 15 ml 0,5 M H_2SO_4 i 10 ml 0,1 M H_3PO_4 nakon čega se dodaje 10 ml 0,05 M otopina Mohrove soli ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$). Otapanje traje 1 sat, a kemijske jednadžbe koje opisuju otapanje uzorka su sljedeće :



Suvišak Fe^{2+} iona iz Mohrove soli koji zaostane nakon otapanja uzoraka određuje se povratnom titracijom, a s KMnO_4 reagira prema reakciji :



Uzimajući u obzir stehiometrijske odnose iz reakcija (15)-(17) izvedeni su sljedeći izrazi za izračun nestehiometrije kisika u nedopiranom LaMnO_3 (18) i Sr-dopiranom LaMnO_3 (19):

$$\delta = \frac{1}{2} \cdot \left(1 - \frac{n_1 - n_2}{n_3}\right) \quad (18)$$

$$\delta = \frac{1}{2} \cdot \left((1 + x) - \frac{n_1 - n_2}{n_3}\right); \quad (19)$$

gdje je x – udio dopiranja sa Sr, n_1 - ukupna količina Mohrove soli, n_2 - količina Mohrove soli koja reagira sa KMnO_4 , n_3 - količina praškastog uzorka.

Kada se u obzir uzmu prethodno spomenute metode, može se zaključiti da je metoda permanganatne titracije brza i praktična, ne zahtjeva kompleksnu aparaturu niti rad u inertnoj atmosferi i pri povišenim temperaturama.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Priprava uzoraka $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0,1, 0,2, 0,3$ i $0,5$)

U izradi ovog diplomskog rada korišteni su uzorci $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0,1, 0,2$ i $0,3$) pripremljeni limunskim postupkom u svrhu znanstvenog istraživanja [2] te $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0,1, 0,2, 0,3$ i $0,5$) pripremljeni koprecipitacijskim postupkom u sklopu izrade diplomskog rada studenta Domagoja Rebernjaka. Pregled korištenih uzoraka dan je u tablici 1.

Tablica 1. Pregled uzoraka korištenih za permanganatnu titraciju

Uzorak	x	Postupak sinteze	Termička obrada
CSr-0	0	koprecipitacija	1200 °C / 2 h
CSr-1	0,1		
CSr-2	0,2		
CSr-3	0,3		
CSr-5	0,5		
LSr-0	0	limunski postupak	
LSr-1	0,1		
LSr-2	0,2		
L-Sr3	0,3		

3.2. Permanganatna titracija

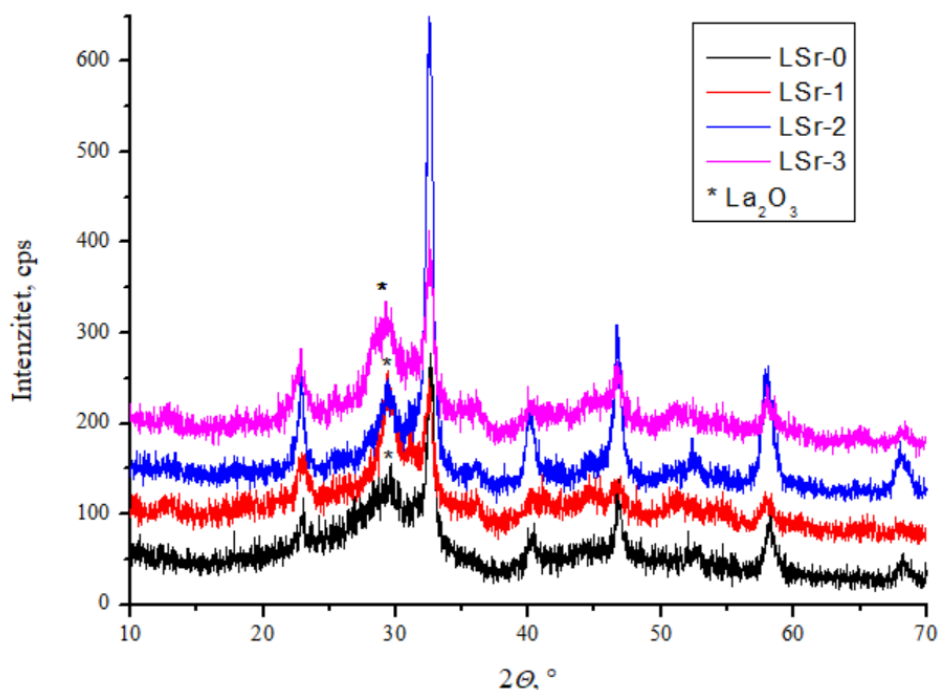
Postupak određivanja nestehiometrije kisika proveden je tako da su od svakog uzorka (Tablica 1.) odvagane 3 odvage od $15 \pm 0,5$ mg na analitičkoj vagi i kvantitativno prenesene u Erlenmeyerove tikvice. Uzorci su otopljeni u 15 cm^3 $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, 10 cm^3 $0,1 \text{ M H}_3\text{PO}_4$ i 10 cm^3 $0,05 \text{ M}$ Mohrove soli te su ostavljeni da se miješaju na magnetskoj miješalici tijekom sat vremena kako bi se postiglo potpuno otapanje. Nakon sat vremena, otopine uzoraka titrirane su prethodno standardiziranom $0,02 \text{ M}$ otopinom KMnO_4 .

Standardizacija $0,02 \text{ M}$ otopine KMnO_4 provedena je na način da je u Erlenmeyerovu tikvicu otpipetirano 10 mL $0,05 \text{ M}$ otopine Mohrove soli i zatim dodano 10 mL $0,5 \text{ M}$ otopine H_2SO_4 . Tako pripremljena otopina titrirana je do pojave ružičaste boje te su pritom napravljene tri titracije kako bi se eliminirala mogućnost eksperimentalne pogreške.

4. REZULTATI I RASPRAVA

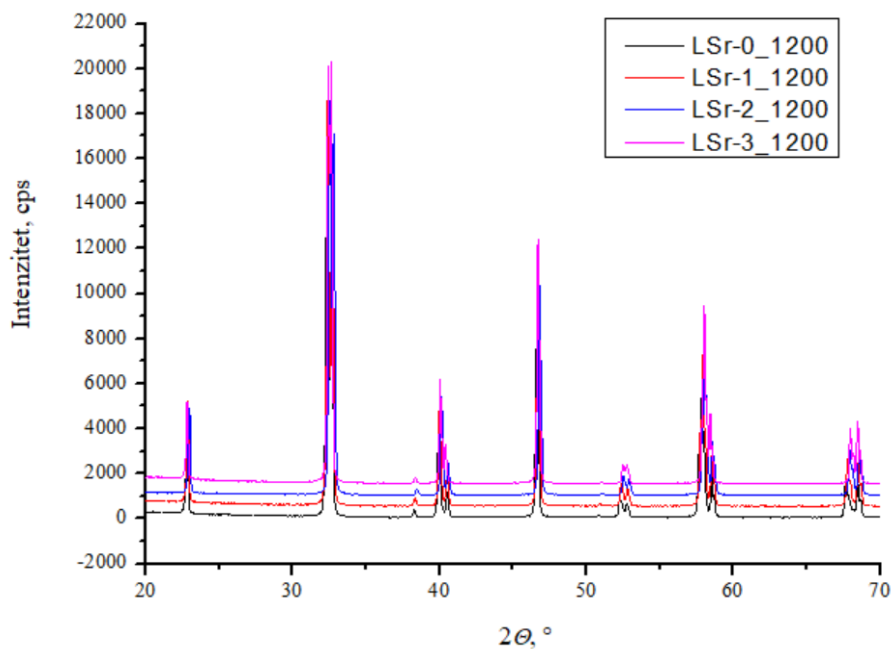
Za određivanje nestehiometrije kisika permanganatnom titracijom, važno je da su u svim analiziranim žarenim uzorcima prisutne čiste manganitne faze. U svrhu provjere sastava uzoraka provedena je rendgenska difrakcijska analiza.

4.1. Rendgenska difrakcijska analiza



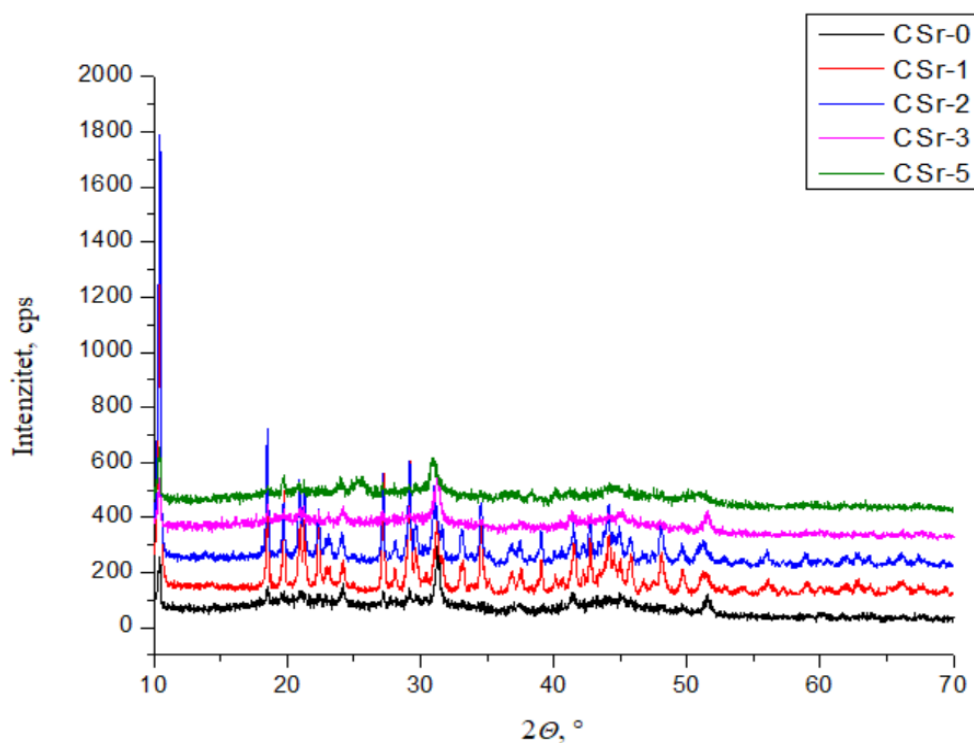
Slika 5. Difraktogrami prekursora uzoraka pripremljenih limunskim postupkom

Difraktogrami prekursora uzoraka pripremljenih limunskim postupkom prikazani su u rasponu $10\text{-}70^\circ 2\theta$. Svi vidljivi maksimumi potječu od $\text{La}_{0.96}\text{Mn}_{0.96}\text{O}_3$ faze (ICDD 86-1228), a također je uočen maksimum označen sa * koji potječe od La_2O_3 (ICDD 73-0229). Činjenica da je u prekursorima prisutna manganitna faza ukazuje na to da je u postupku samozapaljenja reakcijske smjese temperatura na pojedinim mjestima dovoljno visoka da se dogodi fazna transformacija u manganite. Međutim, uzdizanja bazne linije, kao i prisutnost La_2O_3 u svim uzorcima ukazuju na to da ipak postupkom samozapaljenja nije moguće dobiti čistu manganitnu fazu već je uzorke potrebno žariti. Difraktogrami žarenih uzoraka pripremljenih limunskim postupkom dani su na slici 6.



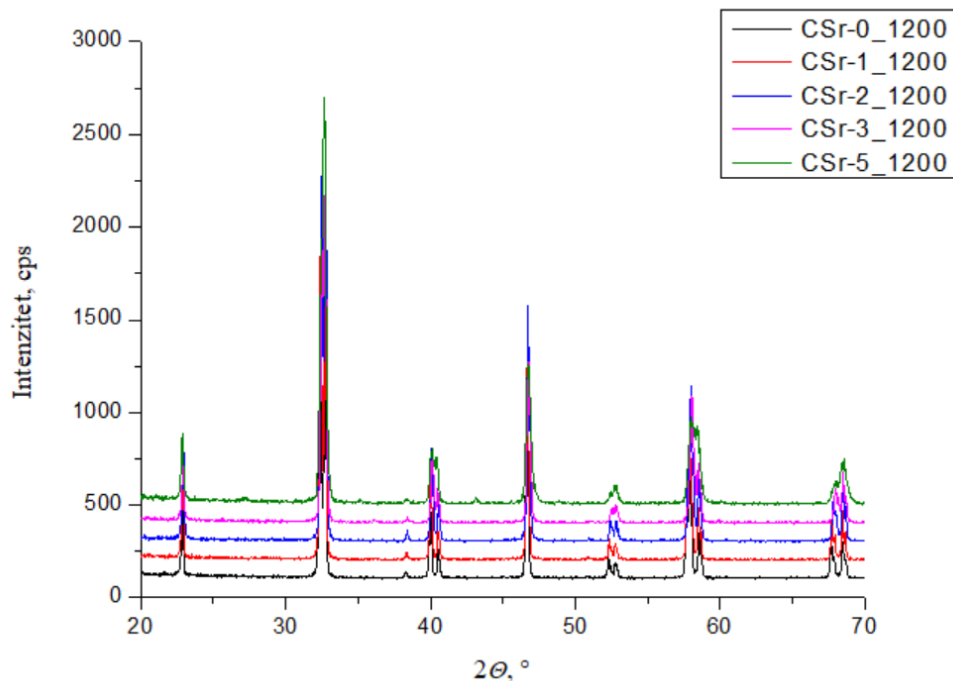
Slika 6. Difraktogrami uzoraka dobivenih limunskim postupkom pripreme i žarenih na 1200°C

Difraktogrami žarenih uzoraka prikazani su u rasponu 20-70° 2θ budući da pri nižim vrijednostima difrakcijskih kuteva nema maksimuma. Iz prikazanih difraktograma žarenih uzoraka vidljivo je da su svi uzorci kristalični te da u uzorcima nema zaostalog La_2O_3 (difrakcijski maksimum na oko 29° 2θ) što ukazuje na potpunu faznu transformaciju u manganite. Obradom difraktograma utvrđeno je da su nastale željene faze, redom LaMnO_3 (ICDD 86-1228), $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ (ICDD 89-0647), $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (ICDD 89-0648) i $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (ICDD 89-8093).



Slika 7. Difraktogrami uzoraka pripremljenih koprecipitacijskim postupkom

Na slici 7. prikazani su difraktogrami uzoraka pripremljenih koprecipitacijskim postupkom. Obradom difraktograma utvrđeno je da vidljivi maksimumi pripadaju $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (ICDD 73-0439) fazi. Na difraktogramima uzoraka CSr-1 i CSr-2 vidljivi su izraženiji maksimumi čiji se položaji nalaze između položaja čistih $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (ICDD 73-0439) i SrCO_3 (ICDD 5-0418) faza što ukazuje na to da su u talogu prisutni miješani karbonati.



Slika 8. Difraktogrami uzoraka pripremljenih koprecipitacijskim postupkom i žarenih na 1200 °C

Difraktogrami žarenih uzoraka pripremljenih koprecipitacijskim postupkom dani su na slici 8. Obradom difraktograma utvrđeno je da je žarenjem došlo do formiranja čistih manganitnih faza s rastućim udjelom dopiranja, redom LaMnO_3 (ICDD 86-1228), $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$ (ICDD 89-0647), $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ (ICDD 89-0648), $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ (ICDD 89-8093) i $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ (ICDD 89-0786).

Na temelju analize difraktograma utvrđeno je da svi pripremljeni $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ uzorci imaju romboedarsku strukturu, neovisno o postupku pripreme. Prema Rørmarku i suradnicima [19] uzorci $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ ($0,0 \leq x \leq 0,5$) žareni na temperaturama većim od 1000 °C, a zatim sporo hlađeni, poprimaju romboedarsku strukturu što se slaže s dobivenim podacima. Budući da su u svim uzorcima dobivene čiste faze, pripremljeni uzorci su bili pogodni za određivanje nestehiometrije kisika metodom permanganatne titracije.

4.2. Rezultati određivanja nestehiometrije kisika

Rezultati određivanja nestehiometrije kisika brojčano su dani u Tablicama 2. i 3.

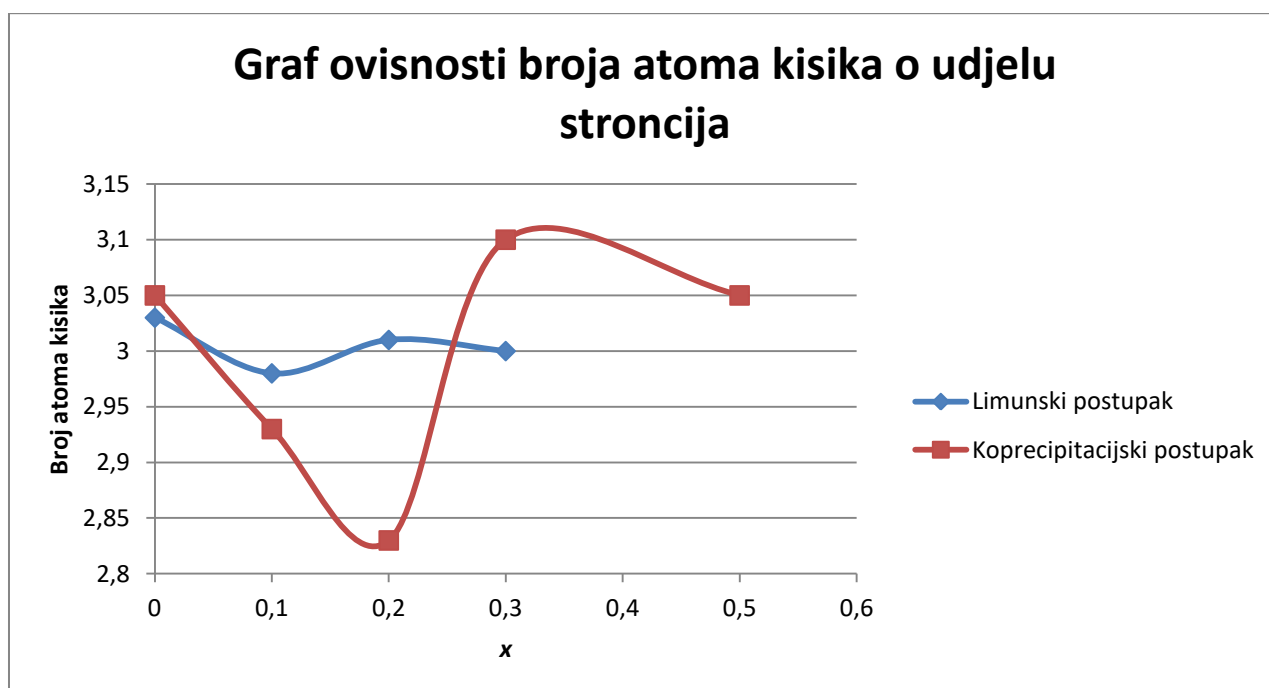
Tablica 2. Rezultati permanganatne titracije za $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ uzorke pripremljene koprecipitacijskim postupkom

UZORAK	x	δ	STANDARDNA DEVIJACIJA	BROJ ATOMA KISIKA	PROSJEČNO OKSIDACIJSKO STANJE Mn
CSr-0	0	0,05	0,10272	3,05	+3,90
CSr-1	0,1	-0,07	0,17173	2,93	+3,86
CSr-2	0,2	-0,17	0,06085	2,83	+3,66
CSr-3	0,3	0,04	0,07680	3,10	+3,80
CSr-5	0,5	0,02	0,01697	3,05	+3,90

Tablica 3. Rezultati permanganatne titracije za $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ uzorke pripremljene limunskim postupkom

UZORAK	x	δ	STANDARDNA DEVIJACIJA	BROJ ATOMA KISIKA	PROSJEČNO OKSIDACIJSKO STANJE Mn
LSr-0	0	0,03	0,00100	3,03	+3,94
LSr-1	0,1	-0,02	0,00191	2,98	+3,96
LSr-2	0,2	0,01	0,01137	3,01	+3,98
LSr-3	0,3	0,00	0,00148	3,00	+4,00

Usporedbom dobivenih rezultata, proizlazi da uzorci pripremljeni koprecipitacijskim postupkom imaju veću nestehiometriju kisika u odnosu na uzorke pripremljene limunskim postupkom. To je najviše vidljivo za uzorke s udjelom dopiranja 0,1 i 0,2 gdje su limunskim postupkom dobiveni gotovo stehiometrijski sastavi, a koprecipitacijskim postupkom defeciti kisika od -0,07 i -0,17. Ta razlika može se objasniti usporedbom postupaka pripreve. Naime, u slučaju limunskom postupka, metalni kationi kompleksirani limunskom kiselinom su u bliskom kontaktu i homogeno raspoređeni u otopini dok se u koprecipitacijskom postupku inicira zajedničko taloženje metalnih kationa različitih radijusa u karbonate. Zbog razlike u ionskim radijusima, vjerojatnije je da će nastajanje miješanih kristala rezultirati defektima u kristalnoj rešetki koji se zadržavaju u procesu žarenja i očituju kao vakancije kisika u manganitnim fazama. Dobiveni rezultati broja kisikovih atoma ovisno o udjelu dopiranja i postupku pripreve uzoraka prikazani su i grafički na slici 9.



Slika 9. Prikaz ovisnosti broja atoma kisika o udjelu stroncija

Iz grafičkih rezultata vidljivo je da uzorci pripremljeni limunskim postupkom imaju gotovo potpunu stehiometriju kisika, dok uzorci pripremljeni koprecipitacijom značajno odstupaju od stehiometrije, ponajviše za udjele dopiranja 0,2 i 0,3.

Nestehiometrija u uzorcima $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ može biti rezultat deficita kisika kao i deficita kationa, odnosno suficita kisika. Prema Rørmarku i sur. [19] pojava nestehiometrije kisika objašnjena je dvjema reakcijama. Prva je endotermno formiranje vakancija kisika, a druga je egzotermno formiranje vakancija kationa. Entalpija endotermne reakcije povećava se s porastom udjela stroncija, a entalpija egzotermne reakcije se smanjuje s porastom udjela stroncija što znači da povećanje udjela Sr do maksimalno 0,5 pogoduje nastajanju stehiometrijske manganitne faze. Prema rezultatima Rørmarka i sur. [19] faza $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ žarena u zraku na 1000°C ($P(\text{O}_2) = 0,21 \text{ atm}$) je stehiometrijska, a suficit kisika raste od $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ do čiste faze $\text{LaMnO}_{3+\delta}$. Rezultati za uzorke dobivene limunskim postupkom su u skladu s očekivanjima te je za $x = 0,3$ dobivena faza sa stehiometrijom kisika. Suprotno očekivanjima, u uzorku CSr-1 ($x = 0,1$), dobiven je deficit kisika od $-0,07$ te je u uzorku CSr-2 ($x = 0,2$), dobiven deficit kisika od $-0,17$. Razlog tome je taj što nestehiometrija kisika ne ovisi samo o udjelu dopiranja, već i o postupku pripreme, parcijalnom tlaku kisika i temperaturi žarenja kada se to žarenje provodi u struji oksidacijsko-redukcijskog plina [20].

Smanjenje u udjelu dopanta dovodi do porasta deficita kationa (La, Mn) kako bi se udio Mn^{4+} održao stalnim [21]. U Tablicama 2. i 3. prikazana su prosječna oksidacijska stanja Mn iz kojih se može vidjeti da, unatoč nestehiometriji kisika, variraju u rasponu od $+3,80$ do $+4,00$. Razlog ovog vrlo malog variranja je posljedica kompenzacije nestehiometrije kisika nestehiometrijom kationa.

Za čisti LaMnO_3 je u oba slučaja, neovisno o postupku pripreme, dobivena faza sa suficitom kisika što je u skladu s rezultatima istraživanja koje su dobili Cherepanov i sur. [22]. Oni su pokazali da je sadržaj kisika u LaMnO_3 ($x = 0$) usko povezan sa oksidacijskim stanjem manganovog iona koje iznosi $+3$ te da bi deficit kisika doveo do redukcije dijela Mn^{3+} u Mn^{2+} što nije stabilno za perovskitnu fazu.

5. ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada bio je primijeniti metodu permanganatne titracije uz Mohrovu sol na određivanje nestehiometrije kisika u uzorcima $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ pripremljenima limunskim ($x = 0, 0,1, 0,2$ i $0,3$) i koprecipitacijskim ($x = 0, 0,1, 0,2, 0,3$ i $0,5$) postupkom sinteze.

Permanganatna titracija je povratna titracija koja se temelji na otapanju uzoraka u kiselom mediju i u suvišku otopine Mohrove soli uslijed čega dolazi do redukcije Mn-iona iz oksidacijskih stanja +3 i +4 u +2. Titracijom s KMnO_4 određuje se količina neizreagirane Mohrove soli iz čega se onda izračuna prosječno oksidacijsko stanje Mn i nestehiometrija kisika. U svim analiziranim uzorcima bile su prisutne čiste manganitne faze što je osnovni preduvjet za primjenu permanganatne titracije na određivanje sadržaja kisika. Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti da smanjenjem udjela dopiranja (x) dolazi do porasta suficita kisika. Osim toga, pokazano je da nestehiometrija kisika ovisi i o postupku sinteze. Uzorci pripremljeni limunskim postupkom pokazuju stehiometriju kisika, dok uzorci pripremljeni koprecipitacijom imaju vrlo izražena odstupanja od stehiometrije. Razlog tome je taj što nastajanje miješanih kristala u postupku koprecipitacije rezultira defektima u kristalnoj rešetki koji se zadržavaju u procesu žarenja i očituju kao vakancije kisika u manganitnim fazama. Zbog vakancija kisika i kationa, dobiveni uzorci imaju potencijalnu dobru električnu i ionsku vodljivost kao i visoku Curiejevu temperaturu te potencijalnu primjenu u SOFC i magnetskim hladnjacima.

Permanganatna titracija uz Mohrovu sol pokazala se kao vrlo precizna, brza i jednostavna metoda određivanja nestehiometrije kisika. Za njeno izvođenje nisu potrebni posebni radni uvjeti kao ni komplicirana aparatura. Zbog svega navedenog ova metoda je odličan izbor kada se određuje nestehiometrija kisika, a pogreške u mjerenju su minimalne.

6. LITERATURA

- [1] N. Armaroli, V. Balzani, *The Legacy of Fossil Fuels*, Chem. Asian J., 6 (2011) 768-784.
- [2] A. Žužić, J. Macan, *Permanganometric determination of oxygen nonstoichiometry in manganites*, Open Ceramics, 5 (2021) 100063 (15 str.)
- [3] N. F. Atta, A. Galal, E. H. El-Ads, *Perovskite nanomaterials-synthesis, characterization and applications*, IntechOpen, (2016)
- [4] J. Mizusaki, *Nonstoichiometry, diffusion, and electrical properties of perovskite-type oxide electrode materials*, Solid State Ion., 52 (1992) 79-91.
- [5] R. A. Budiman, K. D. Bagarinao, T. Ishiyama, H. Kishimoto, K. Yamaji, T. Horita, H. Yokokawa, *Influence of Sr and Co deficiency on the transport properties and oxygen reduction reaction of $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$* , Solid State Ion., 348 (2020) 115285 (9 str.)
- [6] R. Tali, *Determination of average oxidation state of Mn in $ScMnO_3$ and $CaMnO_3$ by using iodometric titration*, Damascus University Journal for Basic Sciences, 23 (2007) 10-19.
- [7] E. A. R. Assirey, *Perovskite synthesis, properties and their related biochemical and industrial application*, Saudi Pharm. J., 27 (2019) 817-829.
- [8] D. Kumar, R. S. Yadav, Monika, A. Kumar Singh, S. B. Rai, *Synthesis techniques and applications of perovskite materials*, IntechOpen, (2020)
- [9] D. Kumar, A. K. Singh, *Investigation of structural and magnetic properties of $Nd_{0.7}Ba_{0.3}Mn_{1-x}Ti_xO_3$ ($x = 0.05, 0.15$ and 0.25) manganites synthesized through a single-step process*, J. Magn. Magn. Mater., 469 (2019) 264-273.
- [10] E. Generalić, "Feromagnetizam." *Englesko-hrvatski kemijski rječnik & glosar*, 20.10.2018. KTF-Split. (<https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=feromagnetizam>)
- [11] U.S. Pat. 3, 330, 697 (July 11, 1967), M. P. Pechini, *Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor*

- [12] A. E. Danks, S. R. Hall, Z. Schnepf, *The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis*, Mater. Horiz., 3 (2016) 91-112.
- [13] J. D. G. Fernandes, D. M. A. Melo, L. B. Zinner, C. M. Salustiano, Z. R. Silva, A. E. Martinelli, M. Cerqueira, C. Alves Junior, E. Longo, M. I. B. Bernardi, *Low-temperature synthesis of single-phase crystalline LaNiO_3 perovskite via Pechini method*, Mater. Lett., 53 (2002) 122–125.
- [14] F. Deganello, G. Marci, G. Deganello, *Citrate–nitrate auto-combustion synthesis of perovskite-type nanopowders: A systematic approach*, J. Eur. Ceram. Soc., 29 (2009) 439–450.
- [15] J. Novak, *Osnovni principi hlađenja - na putu prema apsolutnoj nuli*, završni rad, Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Splitu, 2017.
- [16] M. Jandrić, *Metode termičke analize u kemiji čvrstog stanja*, završni rad, Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 2017.
- [17] J. Yang, W. H. Song, Y. Q. Ma, R. L. Zhang, Y. P. Sun, *Determination of oxygen stoichiometry in mixed-valent manganites*, J. Magn. Mater., 285 (2005) 417-421.
- [18] Y. Zhu, X. Liang, H. Zhao, H. Yin, M. Liu, F. Liu, X. Feng, *Rapid determination of the Mn average oxidation state of Mn oxides with a novel two-step colorimetric method*, Anal. Methods, 9 (2017) 103-109.
- [19] L. Rørmark, K. Wiik, S. Stølen, T. Grande, *Oxygen stoichiometry and structural properties of $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ ($A = \text{Ca}$ or Sr and $0 \leq x \leq 1$)*, J. Mater. Chem., 12 (2002) 1058-1067.
- [20] M. Andrieux, C. Picard, *Nonstoichiometry and phase stability of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3\pm\delta}$ at 1273 K*, J. Mater. Sci. Lett., 19 (2000) 695-697.
- [21] K. Nakamura, M. Xu, M. Kläser, G. Linker, *Excess Oxygen in low Sr doping $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ epitaxial films*, J. Solid State Chem., 156 (2001) 143-153.
- [22] V. A. Cherepanov, L. Yu. Barkhatova, V. I. Voronin, *Phase equilibria in the La-Sr-Mn-O system*, J. Solid State Chem., 134 (1997) 38-44.