

Kemijska sinteza stroncijeva i lantanova manganita

Ivezić, Marija

Master's thesis / Diplomski rad

2020

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:903307>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-16**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Marija Ivezić
KEMIJSKA SINTEZA STRONCIJEVA I LANTANOVA
MANGANITA

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Jelena Macan

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Jelena Macan

prof. dr. sc. Marica Ivanković

prof. dr. sc. Juraj Šipušić

Zagreb, rujan 2020.

Zahvale

Ovim putem zahvaljujem se prof. dr. sc. Jeleni Macan na mentorstvu i pomoći oko odabira teme ovog rada. Zahvaljujem se i dragoj asistentici Andreji Žužić na pomoći u laboratoriju i savjetima u znanstvenom pisanju.

Ovaj rad nije samo dokument za stjecanje akademskog naziva već i dokaz o izvanrednom uspjehu koji sam postigla unatoč životnim okolnostima i uz pomoć dragih mi ljudi. Prvenstveno želim zahvaliti dr. Davoru Zduniću na savjetima i beskonačnoj podršci kroz mnoge životne izazove zadnjih godina, uz čiju pomoć sam se izgradila u uspješnu znanstvenicu kakva sam danas. Zahvaljujem se majci Spomenki na požrtvornosti i ljubavi koju mi je pružila u teškim trenucima i ocu Krešimiru na potpori i mnogim životnim savjetima. Posebno hvala bratu Igoru koji me uvijek razumio i brinuo o meni kroz cijeli život te sestri Nikolini koja je svojom vedrinom rasvijetlila i najcrnje dane. Hvala i partneru Pablu Bužančiću na emocionalnoj podršci zadnjih mjeseci. Na kraju želim zahvaliti kolegama i dobrim prijateljima Silviju Jakopecu na mudrim savjetima i podršci, Lari Bagladi na nezamjenjivom prijateljstvu i razumijevanju te Karli Ribičić na iskrenosti i pomoći. Hvala svima koji su bili uz mene tijekom studija i pisanja ovog rada, na svim lijepim riječima i još ljepšim trenucima.

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

Kemijska sinteza stroncijeva i lantanova manganita

Sažetak

U ovom radu istraživane su dvije metode sinteze stroncijeva manganita i lantanova manganita dopiranog stroncijem. Stroncijev manganit sintetiziran je limunskim postupkom i koprecipitacijom, a kao izvor metalnih kationa korišteni su stroncijev karbonat i manganov (II) nitrat tetrahidrat. Dopiranje lantanova manganita stroncijem provedeno je koprecipitacijom iz otopine stroncijeva karbonata, manganova (II) nitrata tetrahidrata i lantanova (III) nitrata heksahidrata. Za određivanje sastava i strukture sintetiziranih prahova korištene su tehnike rendgenske difrakcije praha, infracrvene spektroskopije i simultane termogravimetrijske analize i diferencijalne pretražne kalorimetrije. Čista faza stroncijeva manganita dobivena je limunskim postupkom uz omjer metala i limunske kiseline 0,5:1 i koprecipitacijom uz dodavanje taložnog reagensa kap po kap. Koprecipitacijski uvjeti korišteni u ovom radu nisu prikladni za dopiranje lantanova manganita stroncijem.

Ključne riječi: koprecipitacija, lantanov manganit dopiran stroncijem ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$), limunski postupak, stroncijev manganit (SrMnO_3)

Chemical Synthesis of Strontium and Lanthanum Manganite

Summary

This master's thesis presents a study of two synthesis routes for strontium manganite and strontium doped lanthanum manganite. Strontium manganite was synthesized by the citric acid auto-combustion method and by coprecipitation, using strontium carbonate and manganese (II) nitrate tetrahydrate as a source of metal cations. Lanthanum manganite was doped with strontium by coprecipitation from strontium carbonate, manganese (II) nitrate tetrahydrate and lanthanum (III) nitrate hexahydrate solution. X-ray diffraction, infrared spectroscopy and simultaneous thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry were used to determine the composition and structure of the synthesized powders. The pure phase of strontium manganite was obtained by the citric acid method with a metal to citric acid ratio of 0,5:1 and by coprecipitation with the addition of a precipitating reagent dropwise. The coprecipitation conditions used in this thesis are not suitable for the doping of lanthanum manganite with strontium.

Keywords: citric acid method, coprecipitation, strontium doped lanthanum manganite ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$), strontium manganite (SrMnO_3)

Sadržaj

| | | |
|-----|---|----|
| 1 | Uvod | 1 |
| 2 | Teorijski dio..... | 3 |
| 2.1 | Metode sinteze | 3 |
| 2.2 | Tehnike karakterizacije | 5 |
| 3 | Eksperimentalni dio | 10 |
| 3.1 | Materijali..... | 10 |
| 3.2 | Limunski postupak | 11 |
| 3.3 | Koprecipitacijski postupak..... | 14 |
| 3.4 | Eksperimentalni podatci | 15 |
| 3.5 | Karakterizacija | 17 |
| 4 | Rezultati i rasprava | 18 |
| 4.1 | Limunski postupak | 18 |
| 4.2 | Koprecipitacijski postupak..... | 24 |
| 4.3 | Jedinične ćelije SrMnO_3 i SrMnO_{3-x} | 33 |
| 5 | Zaključak..... | 35 |
| 6 | Literatura..... | 35 |
| | Prilog 1: FTIR spektri prekursora..... | 38 |
| | Prilog 2: XRD intenziteti $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ | 40 |
| | Životopis..... | 41 |

1 Uvod

Zbog klimatskih promjena svijet prolazi kroz energetska tranziciju prema obnovljivim izvorima energije. S ciljem smanjenja utjecaja na okoliš, razvijaju se nove tehnologije i industrijske prakse koje teže „zelenoj“ ekonomiji¹. Važnu ulogu za uspješnost primjene ovih tehnologija u svakodnevnom životu ima inženjerstvo novih materijala.

U inženjerstvu novih materijala sve interesantniji su perovskitni oksidi. To su kemijski spojevi opće formule ABO_3 u čijoj su strukturi anioni kisika oktaedarski koordinirani oko metalnih kationa B. Perovskitna struktura otkrivena je proučavanjem minerala kalcijevog titanata, perovskita (G. Rose, 1839.) [1]. Perovskitni oksidi prijelaznih metala imaju širok raspon svojstava (tablica 1) i nalaze primjenu u raznim područjima znanosti i inženjerstva. Na svojstva perovskitnih oksida lako se može utjecati promjenom uvjeta sinteze, zamjenom metala ili dopiranjem. Najveći interes za primjenu perovskitnih oksida je u katalizi i razvoju elektrodnih materijala za gorivne članke i fotonaponske ćelije [2].

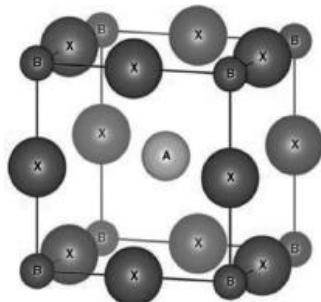
Tablica 1. Svojstva perovskitnih oksida i primjeri spojeva [1, 2]

| Svojstvo | Vrsta perovskita |
|-----------------------|---|
| feromagnetizam | $BaTiO_3$, $PdTiO_3$ |
| piezoelektričnost | $Pb(Zr, Ti)O_3$, $(Bi, Na)TiO_3$ |
| električna vodljivost | $SrFeO_3$, $LaCoO_3$, $LaNiO_3$, $LaCrO_3$ |
| supravodljivost | $La_{0,9}Sr_{0,1}CuO_3$ |
| ionska vodljivost | $CaTiO_3$, $BaZrO_3$, $BaCeO_3$ |
| katalitička aktivnost | $LaCoO_3$, $LaMnO_3$, $BaCuO_3$ |
| poluvodička svojstva | $La_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$, $SrTiO_3$, $La_{0,7}Ce_{0,3}MnO_3$ |
| fotoluminescencija | $CaZrO_3$ dopiran s Ho^{3+} , Yb^{3+} , Mg^{2+} |

Idealna perovskitna struktura ima kubičnu jediničnu ćeliju u kojoj je manji kation B smješten na vrhove, kisik je na polovici stranica, a veći kation A je u intersticijskom položaju u središtu ćelije (slika 1). Različite kombinacije kationa mogu stvoriti različite distorzije kubične rešetke,

¹ „Zelena“ ekonomija je izraz za samoodrživo gospodarenje prirodnim resursima, a podrazumijeva korištenje obnovljivih izvora energije i smanjenje štetnih emisija u okoliš.

pa neki perovskiti kristaliziraju u tetragonskim, ortorompskim, heksagonskim ili romboedarskim sustavima. Dokazano je da su takve perovskitne jedinične ćelije posljedica zakretanja BO_6 oktaedara [3]. Distorzije jedinične ćelije utječu na svojstva perovskita.



Slika 1. Perovskitna struktura [2]

Istraživanja perovskitnih oksida bogato su područje znanosti koje ima velik potencijal za razvoj novih materijala koji će omogućiti svjetsku energetska tranziciju. Brojne mogućnosti kombiniranja vrsta metala, njihovih omjera i uvjeta sinteze pružaju priliku za inovacije i dizajn novih materijala nužnih za primjenu ideja baziranih na „zelenoj“ ekonomiji.

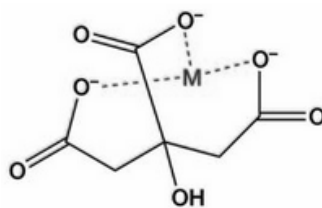
Danas su u primjeni različite vrste perovskitnih oksida, a najznačajniji su titanati, feriti i manganiti [1]. Istraživanja manganita usmjerena su na kalcijev i lantanov manganit te njihove dopirane varijante. Stroncij se u manganitima primarno istražuje kao dopant, a često se proučavaju i hibridni sustavi lantanova i stroncijeva manganita. Međutim, novija istraživanja usmjeravaju se na proučavanje čiste faze stroncijeva manganita. Naime, nedavno je dokazano da on ima svojstva multiferoika, rijetke vrste materijala koji u istoj fazi istovremeno imaju svojstva feroelektričnosti i feromagnetičnosti [4]. Manjak istraživanja čiste faze stroncijeva manganita sintetiziranog iz otopine bio je glavna inspiracija ovom radu. Cilj rada bio je dobiti što čišći stroncijev manganit limunskim i koprecipitacijskim postupkom te mijenjanjem parametara optimirati sintezu. Također, ispitana je i prikladnost koprecipitacijskog postupka za dopiranje lantanova manganita stroncijem u molarnim udjelima od 0,1, 0,2 i 0,3.

2 Teorijski dio

2.1 Metode sinteze

2.1.1 Limunski 'sol-gel' postupak [5]

'Sol-gel' sinteza danas je jedna od najpopularnijih metoda sinteze oksidne keramike. Glavna prednost te sinteze naspram klasičnih reakcija u čvrstom stanju je odvijanje reakcije u otopini, čime se lakše postiže homogenost reakcijske smjese. Heterogenost reakcijske smjese usporava brzinu reakcije zbog niske brzine prijenosa mase, a u tercijarnim i kvaternim oksidima uzrokuje defekte u strukturi i razdvajanje faza. U klasičnoj sol-gel sintezi prekursori su najčešće metalni alkoksidi. Njihovom hidrolizom i kondenzacijom nastaje sol, suspenzija koloidnih čestica. Daljnjom kondenzacijom nastaju umrežene polimerizirane strukture koje čine gel. Sušenjem gela isparava ostatak otapala, a zatim se kalcinacijom uklanjaju terminalne hidroksilne skupine. Nastali metalni oksid ima homogenu strukturu, a njegova poroznost i morfologija mogu se kontrolirati promjenom sintetskih uvjeta. Glavni nedostatak klasične sol-gel sinteze je ograničen broj metala koji tvore alkoksidge. Tome se doskočilo razvojem postupka koji će zadržati eleganciju sinteze iz otopine, ali će kao prekursore koristiti metalne soli. Da bi se spriječilo taloženje soli iz otopine tijekom postupka, u reakcijsku smjesu dodaje se kelatni agens koji stabilizira metalne ione stvarajući komplekse. Kao kelatni agens najčešće se koristi limunska kiselina, a kompleks koji tvori s metalom prikazan je na slici 2.



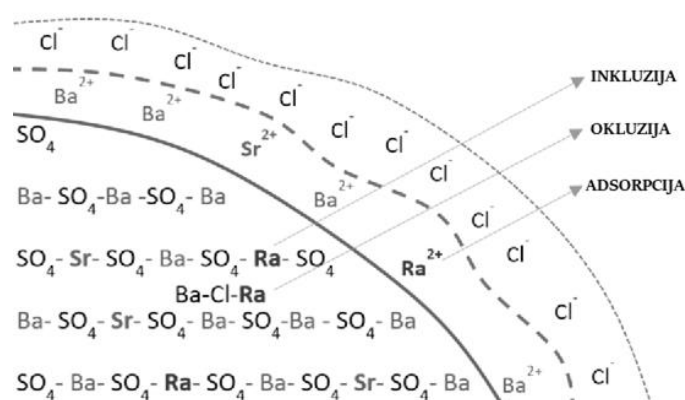
Slika 2. Kelatni kompleks limunske kiseline i metala [6]

Stabilizacija metalnih iona u otopini omogućuje kontroliranu hidrolizu i koordiniranje metala u pravilne strukture. Zagrijavanjem ovakve reakcijske smjese dolazi do stvaranja smjese nalik

na smolu. Toplinskom obradom te smjese dobivaju se praškasti oksidi, a najčešći postupak toplinske obrade je piroliza u zraku. Temperatura obrade je (300 – 400) °C. Ovim postupkom lako se dobivaju binarni, tercijarni i kvaterni oksidi. Na morfologiju oksida može se utjecati promjenom parametara kao što su pH, koncentracija prekursora, vrsta liganda i temperature sinteze i kalcinacije. Najčešći prekursori koji se koriste su nitrati jer zagrijavanjem oksidiraju limunsku kiselinu pri čemu dolazi do auto-katalitičke reakcije.

2.1.2 Koprecipitacija [2]

Koprecipitacija je uz ‘sol-gel’ sintezu najraširenija metoda sinteze anorganskih spojeva, posebice keramike. Prema IUPAC-u koprecipitacija je “istovremeno taloženje inače topljive tvari uz makro komponentu iz iste otopine u obliku miješanih kristala, adsorpcijom, okluzijom ili mehaničkim zarobljavanjem” [7]. Koprecipitacijom se iz otopine prekursora talože soli u obliku karbonata, oksalata, cijanida, hidroksida i sl. Na slici 3. prikazana su tri mehanizma koprecipitacije. Okluzija je umetanje kationa drugog metala u kristalnu rešetku umjesto metala koji taloži. Inkluzija je fizičko umetanje kationa drugog metala u rešetku, pri čemu dolazi do geometrijskih defekata. Adsorpcija je fizikalno vezanje kationa na površinu kristala. U sintezi oksida, talog koprecipitiranih soli se suši i kalcinira. Koprecipitacijom se dobiva fini prah homogenog sastava. Promjenom uvjeta sinteze može se utjecati na veličinu kristalita, morfologiju i sastav.

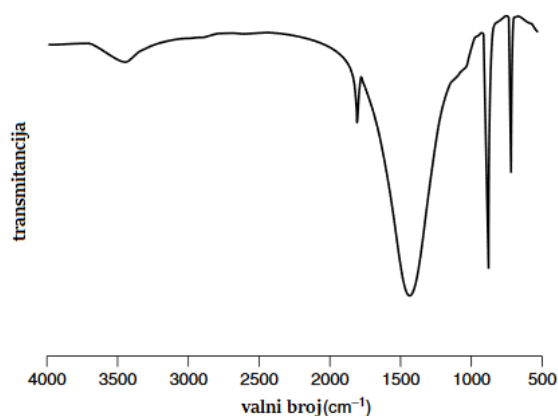


Slika 3. Mehanizmi koprecipitacije na primjeru radija s barijevim i stroncijevim sulfatom [8]

2.2 Tehnike karakterizacije

2.2.1 Infracrvena spektroskopija [9]

Infracrvenom (IR) spektroskopijom proučavaju se vibracijski prijelazi molekula koji odgovaraju području valnih duljina (2,5 - 25) μm . Infracrvena spektroskopija s Fourierovim transformacijama (FTIR) moderna je tehnika koja za stvaranje spektara koristi valne interferencije čime se postiže bolja rezolucija u kraćem vremenu snimanja. Svaka molekula s promjenjivim dipolnim momentom ima svoj karakterističan infracrveni spektar. Spektri se prikazuju kao ovisnost apsorbcije ili transmitancije o valnom broju (recipročna vrijednost valne duljine) s time da je uvriježena praksa da vrijednosti apscise padaju udesno. Primjer infracrvenog spektra dan je na slici 4.



Slika 4. Primjer infracrvenog spektra nepoznatog anorganskog spoja [9]

U odnosu na organske, anorganski spojevi imaju manji broj širih vrpca koje se nalaze pri nižim valnim brojevima. Anorganske soli sastavljene od monoatomnih iona uglavnom neće apsorbirati elektromagnetsko zračenje u IR području. Njihovi vibracijski prijelazi javljaju se u području valnih duljina $<15 \mu\text{m}$. Međutim, poliatomni ioni u svojoj strukturi imaju kovalentne veze čije su vibracije vidljive u IR području. Tablicom 2.a dane su karakteristične vrpce nekih čestih poliatomnih iona. Položaj vrpce određen je strukturom, a na njihov pomak mogu utjecati razni čimbenici. Teški protuioni i prisustvo kristalne faze česti su uzroci pomicanja vrpca anorganskih tvari prema nižim valnim brojevima. U spektrima spojeva čiji je metalni ion koordiniran s drugim atomima pojavljuju se vibracijske vrpce njihovih veza (tablica 2.b).

Tablica 2. Položaji karakterističnih vrpca IR spektara čestih iona i kemijskih vrsta [9]

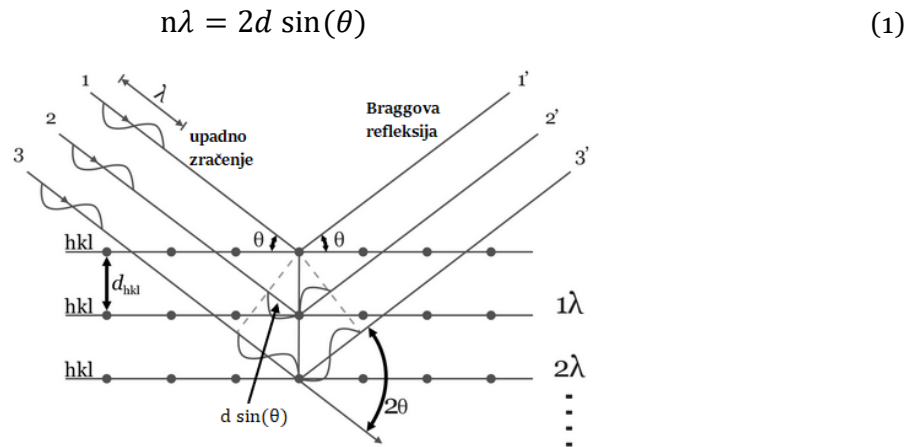
| a) Ion | Valni broj (cm ⁻¹) | b) Vrsta veze | Valni broj (cm ⁻¹) |
|--------------------------------|--------------------------------|-----------------|--------------------------------|
| CO ₃ ²⁻ | 1450 – 1410, 880 – 800 | M-H, rastezanje | 2250 – 1700 |
| SO ₄ ²⁻ | 1130 – 1080, 680 – 610 | M-H, savijanje | 800 – 600 |
| NO ₃ ⁻ | 1410 – 1340, 860 – 800 | M-X, rastezanje | 750 – 100 |
| PO ₄ ³⁻ | 1100 – 950 | M=O, rastezanje | 1010 – 850 |
| SiO ₄ ²⁻ | 1100 – 900 | M≡N, rastezanje | 1020 – 875 |
| NH ₄ ⁺ | 3335 – 3030, 1485 – 1390 | | |
| MnO ₄ ⁻ | 920 – 890, 850 – 840 | | |

Određivanjem infracrvenog spektra dobiva se informacija o prisutnosti strukturnih skupina u uzorku. Međutim, često se IR spektroskopijom struktura ne može dovoljno precizno odrediti pa se ona koristi kao prateća tehnika uz rendgensku difrakcijsku analizu.

2.2.2 Rendgenska difraktometrija

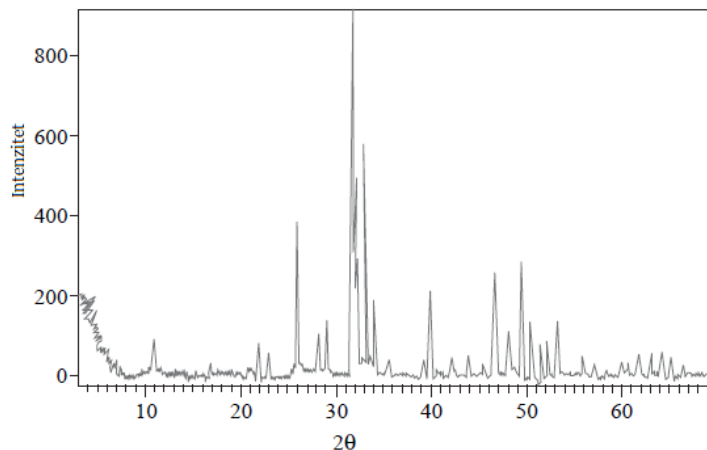
Difrakcija elektromagnetskih valova fizikalna je pojava zakretanja valova na preprekama. Ovaj fenomen kombinacija je raspršenja valova na prepenci i interferencije nastalih raspršenih valova. Očituje se kao pojava intenziteta na mjestima geometrijske sjene prepreke. Najuočljivija je na preprekama čije su dimenzije reda veličine valne duljine upadnog vala. Primjena u kemijskoj analizi temelji se na činjenici da atomi, kao svojevrsne prepreke, difraktiraju elektromagnetsko zračenje. Analitički značajna difrakcija javlja se u kristalnim sustavima. Urednost ponavljajućih jedinica kristala osigurava dovoljno pojačanje intenziteta koherentnih difraktiranih zraka za dobivanje analitički korisnog signala. Duljine kemijskih veza reda su veličine (1 – 2) Å pa se za analizu kemijskih spojeva koristi rendgensko zračenje, čije je karakteristično područje valnih duljina (0,1 – 100) Å. Interakcija rendgenskog zračenja s kristalnim uzorkom pri kojoj dolazi do difrakcije može se opisati kao refleksija s kristalnih ravnina (Bragg, 1913.) [10]. Kristalne ravnine su područja jednake elektronske gustoće. Međusobno paralelne i jednako udaljene ravnine su ekvivalentne i mogu se opisati jedinstvenim Millerovim indeksima (*hkl*). Za konstruktivnu interferenciju valova reflektiranih s različitih

ekvivalentnih ravnina i pojavu koherentne difrakcije, razlika u putanji valova mora biti višekratnik valne duljine upadnog vala (slika 5). Uvjeti koherentne difrakcije objedinjeni su Braggovim zakonom (1) [10].



Slika 5. Geometrija difrakcije na kristalu i odnos s Braggovim zakonom [11]

Rendgenska difrakcijska analiza najčešća je tehnika analize praškastih uzoraka. Koristi monokromatsko rendgensko zračenje za difrakciju na prahu uz promjenu upadnog kuta na uzorak. Dobiveni difraktogram prikazuje ovisnost intenziteta o dvostrukom upadnom kutu (slika 6). Relativan odnos intenziteta u difraktogramu ovisi o vrsti atoma, njihovom rasporedu i položaju pa svaka kristalna faza ima svoj jedinstven difraktogram. Identifikacija kristalne faze provodi se usporedbom s bazom podataka Međunarodnog centra za difrakcijske podatke (engl. *International Center for Diffraction Data*, ICDD). ICDD kartice sadrže informacije o odnosu između relativnih intenziteta, kuta pri kojem dolazi do difrakcije i hkl ravnina. Uz to sadrže podatke o međuplošnim razmacima i vrsti jediničnih ćelija. Ove informacije mogu se odrediti i iz difraktograma. Međuplošni razmak lako je izračunati pomoću Braggovog zakona (1), a određivanje Millerovih indeksa i vrste jediničnih ćelija provodi se matematičkim metodama. Za jednostavnije sustave račun je moguće provesti ručno, a za kompleksnije sustave i sustave s više vrsta atoma postoje razni računalni programi [12].



Slika 6. Izgled difraktograma na primjeru spoja hidroksiapatita [12]

2.2.3 Toplinska analiza [12]

Toplinska analiza obuhvaća tehnike kojima se prate promjene u svojstvima tvari pod utjecajem temperature. Toplinski prijelazi koji se mogu javiti pri promjeni temperature anorganskih krutina su fazni prijelazi čvrsto-čvrsto, taljenje, sublimacija i toplinski raspad. Svaki toplinski prijelaz prati odgovarajuća promjena entalpije koja se manifestira kao toplina. Najraširenije tehnike toplinske analize su diferencijalna toplinska analiza (DTA) koja prati promjenu temperature i diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) koja prati promjenu entalpije. Obje tehnike koriste referentnu tvar u odnosu na koju se mjere promjene u temperaturi i entalpiji. Referentna tvar je stabilna krutina sličnih toplinskih svojstava uzorku koja nema toplinskih prijelaza u temperaturnom rasponu mjerenja. Pomoću DTA i DSC može se odrediti toplinski kapacitet uzorka i sastaviti fazni dijagram. Uglavnom se koriste za praćenje toplinskih prijelaza u kojima ne dolazi do promjene mase. Promjene u masi prate se termogravimetrijskom analizom (TGA). Najznačajnija je za analizu toplinske stabilnosti uzorka. Promjena mase može biti uzrokovana sublimacijom ili izlaskom karakterističnih kemijskih skupina kao što je ugljikov (IV) oksid iz karbonata ili voda iz hidrata. Voda može biti i fizikalno vezana pa zagrijavanjem isparava. U TGA dijagramu izlazak fizikalno vezane vode karakteriziran je blažim nagibom gubitka mase. Tablicom 3 prikazani su toplinski prijelazi anorganskih krutina i tehnike kojima se analiziraju. Uvjeti mjerenja znatno utječu na rezultate pa se mjerenje provodi u kontroliranim uvjetima. Najvažniji parametri su masa uzorka, protok

inertne atmosfere i brzina promjene temperature. Masa uzorka je ~10 mg kako bi se osiguralo brzo postizanje toplinske ravnoteže. Inertna atmosfera je važna za sprečavanje oksidacije uzorka, a održavanje konstantnog protoka važno je za stabilizaciju parcijalnih tlakova i stabilnost vaganja u TGA. Brzina promjene temperature mora biti dovoljno niska za postizanje ravnoteže i dobre rezolucije, a preporuča se (5 – 10) K min⁻¹.

Tablica 3. Karakteristični toplinski prijelazi anorganskih krutina i tehnike koje se koriste za njihovu analizu

| Toplinski prijelaz | Reakcija | Predznak ΔH | Tehnika |
|-------------------------------|----------------------------------|---------------------|---------|
| Fazni prijelazi čvrsto-čvrsto | $A(\alpha) \rightarrow A(\beta)$ | + ili - | DTA/DSC |
| Taljenje | $A(s) \rightarrow A(l)$ | + | DTA/DSC |
| Sublimacija | $A(s) \rightarrow A(g)$ | + | TGA |
| Toplinski raspad | $A(s) \rightarrow B(s) + C(g)$ | + ili - | TGA |

3 Eksperimentalni dio

Provedena je sinteza stroncijeva manganita limunskim postupkom i koprecipitacijom. Odabir ovih metoda za sintezu stroncijeva manganita temeljen je na uspješnoj sintezi kalcijeva manganita limunskim postupkom u radu F. Brlekovića [13] i koprecipitacijom u radu S. Kralj [14]. Obzirom da su radijusi kalcija (1,34 Å) i stroncija (1,44 Å) slični, pretpostavka je da će navedeni postupci sinteze kalcijeva manganita biti uspješni i za sintezu stroncijeva manganita. Za koprecipitacijski postupak sinteze, kojim je dobivena čista faza stroncijeva manganita, ispitana je prikladnost za sintezu lantanova manganita dopiranog stroncijem.

3.1 Materijali

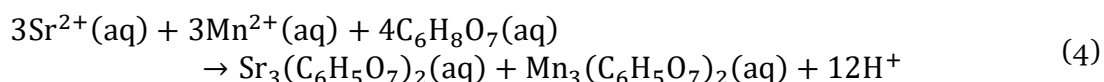
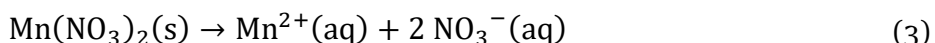
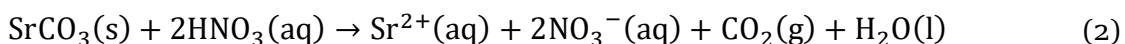
Kao izvor metalnih iona korišteni su stroncijev karbonat, manganov (II) nitrat tetrahidrat i lantanov (III) nitrat heksahidrat. Popis korištenih kemikalija nalazi se u tablici 4.

Tablica 4. Popis korištenih kemikalija

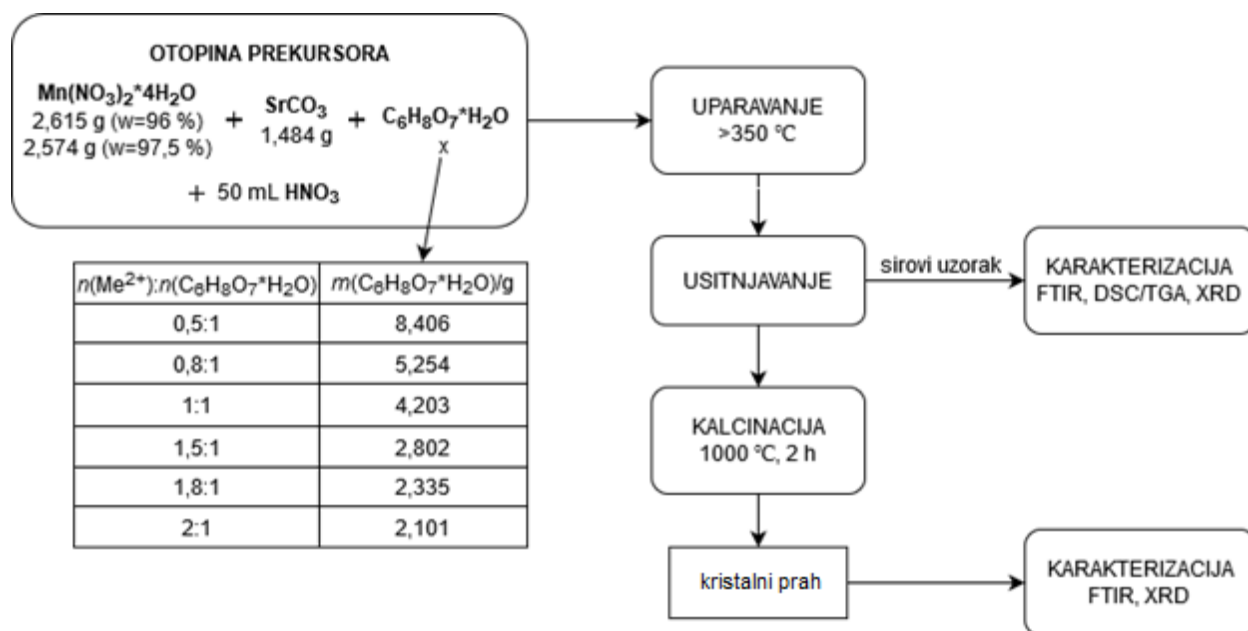
| KEMIKALIJA | FORMULA | PROIZVOĐAČ | w/% | M/(g mol ⁻¹) |
|-----------------------------------|--|-------------------|----------|--------------------------|
| amonijev bikarbonat | NH ₄ HCO ₃ | Honeywell | 99 - 101 | 79,06 |
| dušična kiselina | HNO ₃ | Riedel-de Haën | 65 | 63,01 |
| lantanov (III) nitrat heksahidrat | La(NO ₃) ₃ *6H ₂ O | Kemika | p. a. | 433,02 |
| limunska kiselina | C ₆ H ₈ O ₇ *H ₂ O | Gram-mol d.o.o | 100 | 210,14 |
| manganov (II) nitrat tetrahidrat | Mn(NO ₃) ₂ *4H ₂ O | Alfa Aesar GmbH | 96 | 251,01 |
| manganov (II) nitrat tetrahidrat | Mn(NO ₃) ₂ *4H ₂ O | Fisher Scientific | 97,5 | 251,01 |
| stroncijev karbonat | SrCO ₃ | Alfa Aesar GmbH | 99,5 | 147,63 |

3.2 Limunski postupak

Iz kemijskih jednadžbi (2) – (4) određen je stehiometrijski omjer metala i limunske kiseline 1,5:1. Izračunate su mase limunske kiseline potrebne za kompleksiranje 0,01 mol stroncija i 0,01 mol mangana za omjere metala i limunske kiseline 0,5:1, 0,8:1, 1:1, 1,5:1 i 2:1. Ispitan je i omjer 1,8:1 dobiven drugim računskim putem opisanim u drugom dijelu poglavlja.

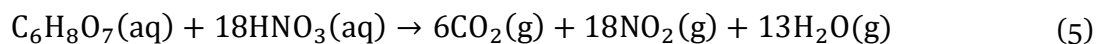


Slikom 7 shematski je prikazana sinteza stroncijeva manganita limunskim postupkom. Odvage SrCO_3 , $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ otopljene su u 50 mL 0,5 M HNO_3 uz miješanje na magnetskoj miješalici. Sinteza je provođena pri visokoj temperaturi ($>350\text{ }^\circ\text{C}$) do nastanka potpuno suhog praha. Nastali prahovi su hlađeni pri sobnoj temperaturi, usitnjeni i vagani. Sirovi uzorci analizirani su FTIR-om i XRD-om. Uzorak sa stehiometrijskim omjerom metala i limunske kiseline (1,5:1) analiziran je i simultanom TGA i DSC tehnikom. Nakon analize, uzorci su žareni 2 h pri $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Dobiveni kristalični prahovi analizirani su FTIR-om i XRD-om.



Slika 7. Shematski prikaz sinteze stroncijeva manganita limunskim postupkom

Tijekom sinteze dolazi do auto-katalitičke reakcije pri čemu nitrat djeluje kao oksidans, a limunska kiselina kao gorivo. Omjer oksidansa i goriva utječe na brzinu izgaranja, a time i na strukturna i morfološka svojstva sintetiziranih prahova [15]. Reakcija izgaranja limunske kiseline uz prisustvo nitrata u sintezi stroncijeva manganita prikazana je jednadžbom (5). U eksperimentalnim uvjetima rada, nitratna kiselina reducira se do dušikova (IV) oksida.

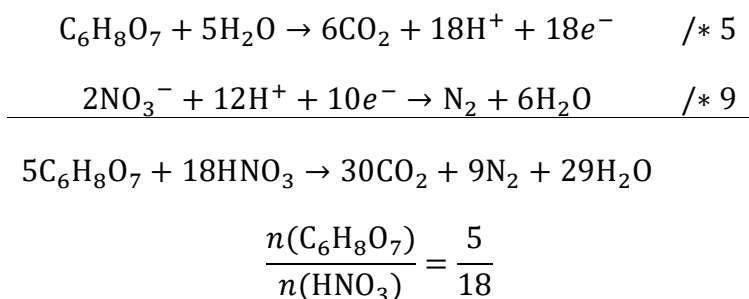


Slika 8. prikazuje reakcijsku smjesu tijekom auto-katalitičke reakcije. Izlazak plinova uzrokuje stvaranje guste pjene koja postepeno izgara.



Slika 8. Reakcijska smjesa tijekom auto-katalitičke reakcije (5)

U uzorcima je količina nitrata konstantna, dok količina limunske kiseline varira. Izračunata je količina limunske kiseline potrebna za potpunu redukciju nitrata do dušika. Postavljanjem omjera količine metala i izračunate količine limunske kiseline dobiven je omjer 1,8:1. Tri su pristupa izračunu potrebne količine limunske kiseline za redukciju nitrata. Klasičan pristup koristi postavljanje parcijalnih jednadžbi redoks-reakcija i njihovo izjednačavanje.



Rješavanje parcijalnih redoks-jednadžbi izgaranja goriva često je komplicirano i vremenski zahtjevno. Stoga su razvijene jednostavnije metode određivanja stehiometrijskih koeficijenata

goriva i oksidansa. S. R. Jain i sur. [16] u radu koriste koncept ukupnih oksidacijskih i redukcijskih valencija elemenata za određivanje stehiometrijskog odnosa goriva i oksidansa u smjesi. Temelji se na definiciji ekvivalentnog omjera prikazanog jednakošću (6). Ekvivalentan omjer za stehiometrijski odnos goriva i oksidansa iznosi 1.

$$\phi_e = \frac{\sum \text{specifičnih koeficijenata oksidacijskih elemenata} * \text{valencija}}{-\sum \text{specifičnih koeficijenata redukcijskih elemenata} * \text{valencija}} \quad (6)$$

Valencije redukcijskih elemenata uzimaju se s negativnim predznakom, a valencija dušika je nula. Uvrštavanjem valencija -4 za ugljik, -1 za vodik i 2 za kisik te stehiometrijskih koeficijenata a za $C_6H_8O_7$ i b za HNO_3 može se odrediti stehiometrijski omjer goriva i oksidansa a/b.

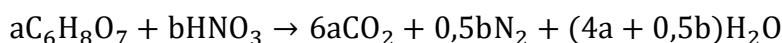
$$\phi_e = \frac{7a * 2 + 3b * 2}{-(6a * (-4) + 8a * (-1) + b * (-1))} = 1$$

$$14a - 24a - 8a = b - 6b \Rightarrow \frac{a}{b} = \frac{5}{18}$$

Treći pristup, temeljen na Jainovom, opisuju R. Epherre i suradnici [17] koji definiraju elementarni stehiometrijski koeficijent prikazan jednadžbom (7).

$$\varphi = \frac{\sum \text{ukupnih valencija goriva}}{|\sum \text{ukupnih valencija oksidansa}|} \quad (7)$$

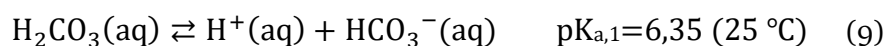
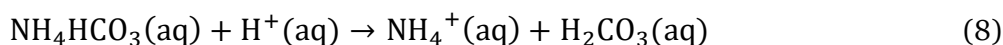
Za razliku od Jainovog pristupa koji razmatra pojedinačne atome, u ovom pristupu molekule goriva i oksidansa razmatraju se kao cjeline. Postavljanjem opće kemijske jednadžbe reakcije izgaranja i uvrštavanjem koeficijenata reaktanata u jednadžbu (7) dobiva se omjer goriva i oksidansa. Ovim pristupom lako se izračunavaju omjeri goriva i oksidansa i za višekomponentne smjese.



$$\varphi = \frac{a[6 * 4_C + 8 * 1_H + 7 * (-2_O)]}{|b[1 * 1_H + 1 * 0_N + 3 * (-2_O)]|} = 1 \Rightarrow \frac{a}{b} = \frac{5}{18}$$

3.3 Koprecipitacijski postupak

Sinteza stroncijeva manganita provedena je s 0,005 mol stroncija i 0,005 mol mangana. Odvage SrCO_3 i $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ otopljene su u 25 mL 0,5 M HNO_3 uz miješanje na magnetskoj miješalici. 25 mL taložnog reagensa NH_4HCO_3 (10 wt. %) jednokratno je dodano u prvom uzorku, dok je u drugom dodavano u obrocima po 0,05 mL (kap po kap). Dodatkom NH_4HCO_3 raste pH otopine što uzrokuje taloženje stroncijeva i manganova karbonata ((8) - (10)).

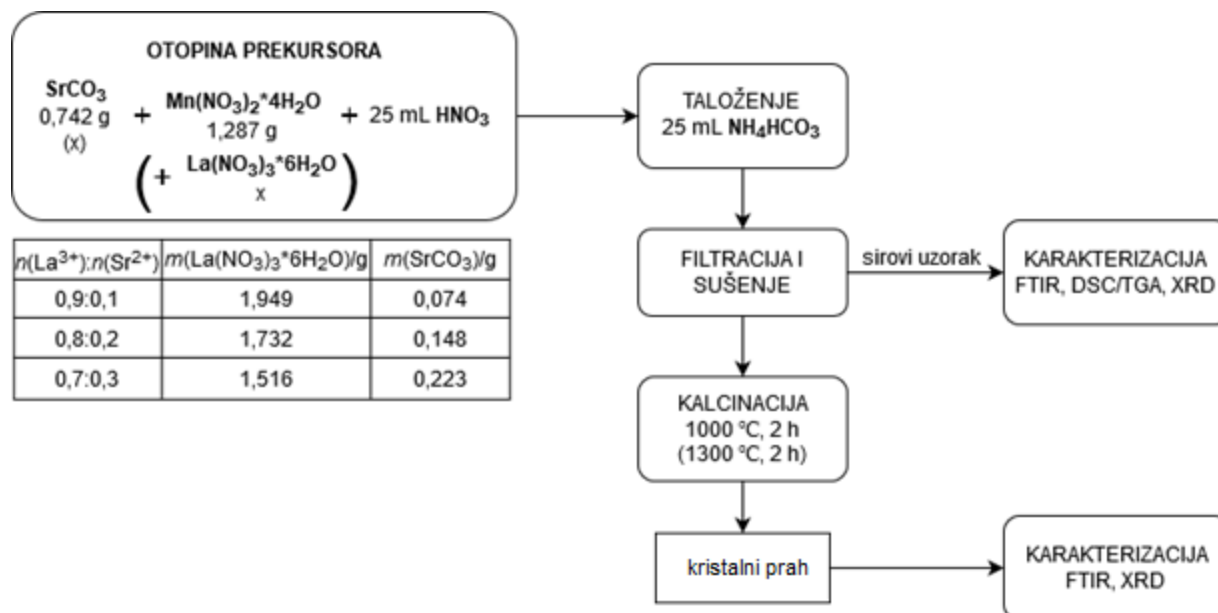


pH otopine praćen je pH-metrom Schott CG842 s preciznošću $\pm 0,001$. Zbog korištenja nitratne kiseline, početni pH u svim uzorcima bio je < 1 . Na kraju sedimentacije, pH se nalazio u području 6 - 7. Sedimentacija je provedena do pojave bistre otopine iznad taloga koja je zatim odvojena dekantiranjem (slika 9).



Slika 9. Talog dobiven koprecipitacijom

Talog je od ostatka matične otopine odvojen filtracijom, ispran matičnom otopinom i destiliranom vodom te sušen na zraku 24 h. Uzorci su analizirani FTIR-om i XRD-om prije i nakon žarenja u trajanju od 2 h pri 1000 $^\circ\text{C}$. Uzorak sintetiziran dokapavanjem taložnog reagensa analiziran je simultanom TGA i DSC tehnikom te je na njemu ispitan utjecaj temperature kalcinacije žarenjem pri 900 $^\circ\text{C}$ i 1200 $^\circ\text{C}$. Slikom 10. shematski su prikazani sintetski putevi sinteze stroncijeva manganita i lantanova manganita dopiranog stroncijem.



Slika 10. Shematski prikaz sinteze stroncijeva manganita i lantanova manganita dopiranog stroncijem (u zgradama) koprecipitacijskim postupkom

Lantanov manganit dopiran stroncijem sintetiziran je s 0,005 mol mangana i ukupno 0,005 mol lantana i stroncija u omjerima 0,9:0,1, 0,8:0,2 i 0,7:0,3. Dopiranje udjelom stroncija većim od 30 % negativno utječe na svojstva lantanova manganita. Za gorivne članke sa čvrstim oksidom, optimalan sastav lantanova manganita dopiranog stroncijem je $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ [18]. Postupak sinteze isti je kao i za stroncijev manganit uz različite mase SrCO_3 i dodatak odvaga $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Sinteza je provedena dokapavanjem taložnog reagensa, a žarenje je provedeno pri 1300 °C u trajanju od 2 h.

3.4 Eksperimentalni podatci

U tablici 5. prikazani su uvjeti sinteze stroncijeva manganita i lantanova manganita dopiranog stroncijem limunskim i koprecipitacijskim postupkom. Prva šarža sintetizirana je sa starijim lotom manganova (II) nitrata čistoće 96 %. Kasnije je korišten novi manganov (II) nitrat zbog lakšeg usitnjavanja i veće čistoće (97,5 %). Korištenje različitih manganovih nitrata nije pokazalo utjecaj na rezultate istraživanja. U tablici 6. prikazani su eksperimentalni podatci i izračunata iskorištenja. Iskorištenja uzoraka 1,5:1 sintetiziranog limunskim postupkom i B sintetiziranog koprecipitacijom izračunata su iz gubitka mase dobivene TGA analizom. Ostali uzorci vagani su nakon žarenja.

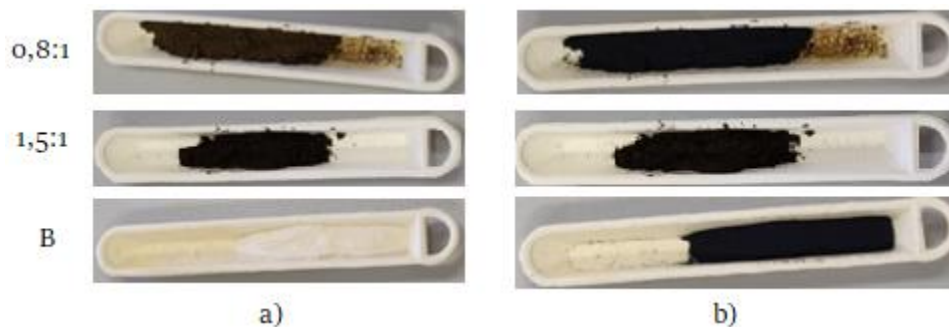
Tablica 5. Uvjeti sinteze stroncijeva manganita i lantanova manganita dopiranog stroncijem

| LIMUNSKI POSTUPAK | $\frac{n(\text{Me}^{2+})}{n(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)}$ | napomene | $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | $\theta(\text{žarenja, 2 h})/^\circ\text{C}$ |
|--------------------------------------|---|---|--|--|
| | 0,5:1 | | 97,5 % | 1000 |
| | 0,8:1 | | 97,5 % | 1000 |
| | 1:1 | | 96 % | 1000 |
| | 1,5:1 | stehiometrijski omjer metala i limunske kiseline | 96 % | 1000 |
| | 1,8:1 | stehiometrijski odnos limunske kiseline i nitrata | 97,5 % | 1000 |
| | 2:1 | | 96 % | 1000 |
| KOPRECIPITACIJA | $\frac{n(\text{La})}{n(\text{Sr})}$ | | | |
| stroncijev manganit | A (0:1) | taložni reagens dodan u jednom obroku | 97,5 % | 1000 |
| | B (0:1) | taložni reagens dodavan kap po kap | 97,5 % | 900, 1000, 1200 |
| lantanov manganit dopiran stroncijem | 0,9:0,1 | taložni reagens dodavan kap po kap | 97,5 % | 1300 |
| | 0,8:0,2 | taložni reagens dodavan kap po kap | 97,5 % | 1300 |
| | 0,7:0,3 | taložni reagens dodavan kap po kap | 97,5 % | 1300 |

Tablica 6. Eksperimentalni podatci sinteze stroncijeva manganita i lantanova manganita dopiranog stroncijem

| LIMUNSKI POSTUPAK | $\frac{n(\text{Me}^{2+})}{n(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)}$ | boja sirovog praha | $m(\text{sirovi uzorak})/\text{g}$ | iskorištenje/% |
|--------------------------------------|---|--------------------|------------------------------------|----------------|
| | 0,5:1 | crna | 2,163 | 88,61 |
| | 0,8:1 | smeđa | 1,734 | 87,47 |
| | 1:1 | smeđa | 1,938 | 91,57 |
| | 1,5:1 | crna | 2,057 | 89,06 |
| | 1,8:1 | smeđa | 2,621 | 96,96 |
| | 2:1 | smeđa | 2,417 | 96,09 |
| KOPRECIPITACIJA | $\frac{n(\text{La})}{n(\text{Sr})}$ | | | |
| stroncijev manganit | A (0:1) | bijela | 0,887 | 82,50 |
| | B (0:1) | bijela | 1,238 | 88,12 |
| lantanov manganit dopiran stroncijem | 0,9:0,1 | bijela | 1,505 | 68,56 |
| | 0,8:0,2 | bijela | 1,486 | 71,88 |
| | 0,7:0,3 | bijela | 1,468 | 72,84 |

Sirovi prahovi uzoraka sintetiziranih limunskim postupkom smeđe su do crne boje. Sirovi prahovi uzoraka sintetiziranih koprecipitacijskim postupkom bijele su boje. Nakon žarenja svi su prahovi crni, neovisno o sintetskom putu. Usporedba boja prikazana je slikom 11.



Slika 11. Usporedba boje uzoraka 0,8:1, 1,5:1 i B prije (a) i nakon žarenja (b)

U radu F. Brlekovića [13] iskorištenja limunskog postupka bila su oko 30 %. Povećanje iskorištenja na ~90 % u ovom radu postignuto je pokrivanjem reakcijske smjese čime je smanjen gubitak produkta tijekom burne auto-katalitičke reakcije. Također, reakcija je provedena do potpunog izgaranja limunske kiseline čime je spriječena auto-katalitička reakcija i gubitak produkta prskanjem tijekom žarenja.

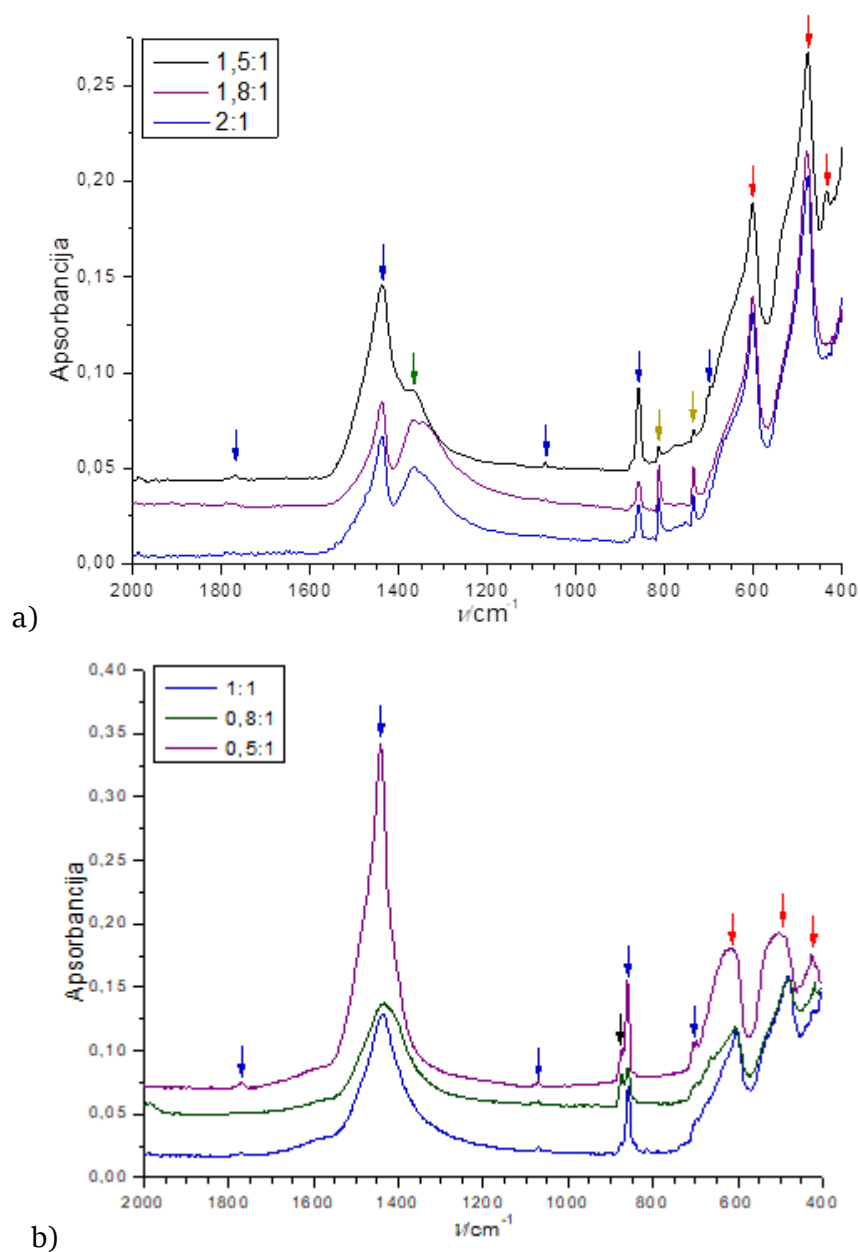
3.5 Karakterizacija

- FTIR spektroskopija provedena je na infracrvenom spektrofotometru s Fourierovom transformacijom signala Bruker Vertex 70 s MIR-ATR detektorom. Raspon snimanja je $(4000 - 400) \text{ cm}^{-1}$ s rezolucijom 1 cm^{-1} .
- Simultana TGA i DSC analiza provedena je na uređaju Netzsch STA 409 u temperaturnom rasponu $(20 - 1300) \text{ }^\circ\text{C}$ s brzinom zagrijavanja $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ uz protok dušika $150 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ i zraka $30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Ispitivana masa uzorka je 10 mg.
- XRD analiza provedena je na Shimadzu XRD 6000 difraktometru s Cu katodom karakterističnog rendgenskog zračenja valne duljine $\lambda(K_\alpha)=1,54 \text{ \AA}$ uz akceleracijski napon 30 kV, Ni filtar, grafitni monokromator i scintilacijski detektor. Mjerenje je provedeno pri kutevima $10^\circ - 70^\circ 2\theta$ s korakom $0,02^\circ$ i vremenom zadržavanja 0,6 s.

4 Rezultati i rasprava

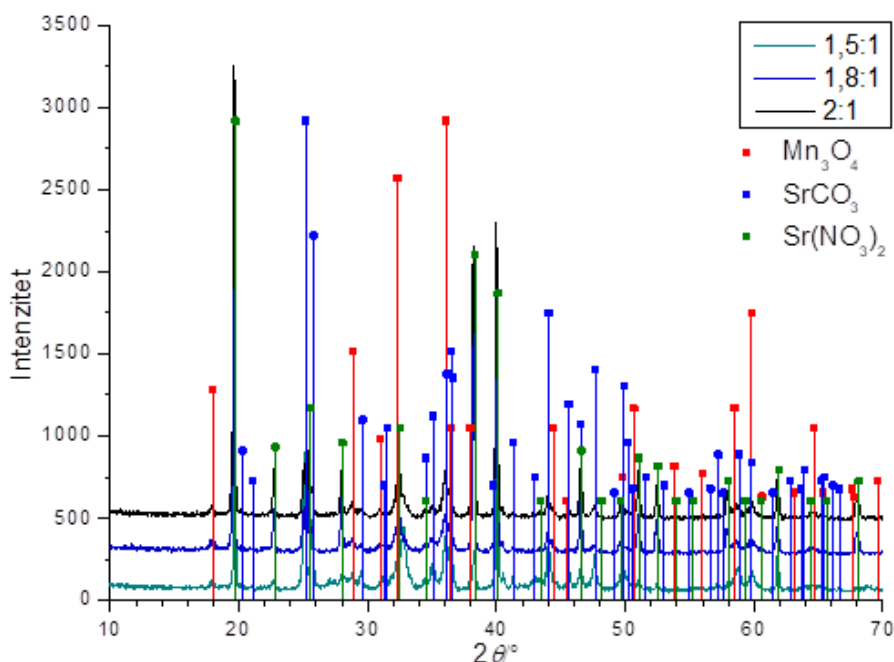
4.1 Limunski postupak

Na slici 12 prikazani su FTIR spektri sirovih uzoraka dobivenih limunskim postupkom sinteze.

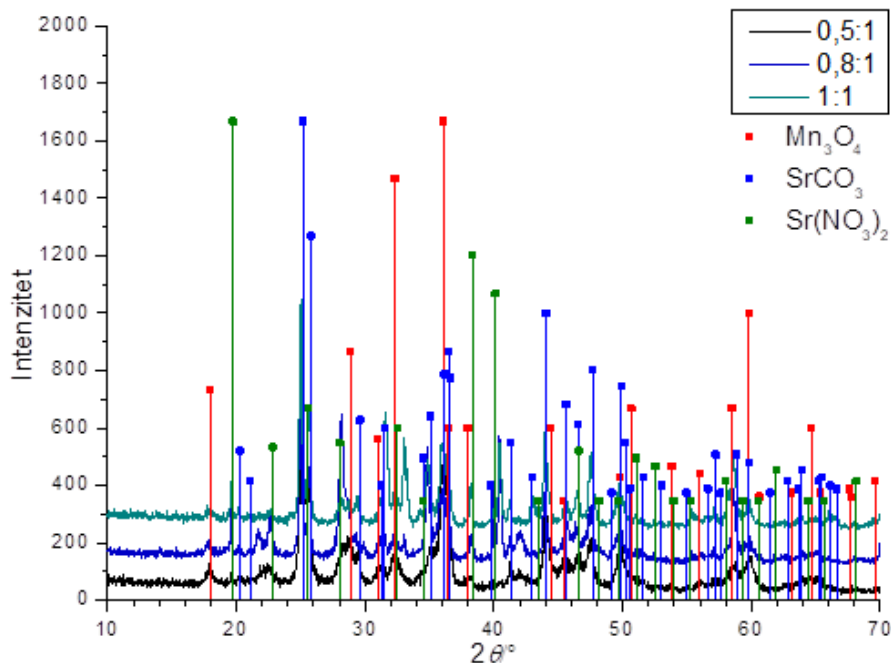


Slika 12. FTIR spektri sirovih uzoraka sintetiziranih limunskim postupkom s omjerima metala i limunske kiseline a) 1,5:1, 1,8:1 i 2:1 i b) 0,5:1, 0,8:1 i 1:1; plavo: karbonati, zeleno: nitrati, žuto: karboksili, crveno: Mn-O

Vrpce u svim sirovim uzorcima pri valnim brojevima $>600\text{ cm}^{-1}$ karakteristične su vibracije kemijskih skupina prisutnih u prekursorima. Na $\sim 1760\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1450\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1075\text{ cm}^{-1}$, $\sim 860\text{ cm}^{-1}$ i $\sim 700\text{ cm}^{-1}$ nalaze se vibracije karbonatne skupine (plava boja). U uzorcima s omjerom metala i limunske kiseline većim od 1,5:1 (slika 12.a) vidljive su vibracije nitratne skupine na $\sim 1360\text{ cm}^{-1}$ označene zelenom bojom, a maksimumi na $\sim 725\text{ cm}^{-1}$ i $\sim 810\text{ cm}^{-1}$ označeni žuto pripisani su vibracijama karboksilne skupine zaostale od citrata. Pojava vibracija karboksilnih skupina i nitrata u omjerima većim od 1,5:1 upućuje na nepotpuno izgaranje limunske kiseline. FTIR spektri stroncijeva karbonata, manganova (II) nitrata i limunske kiseline dani su u prilogu 1. U području valnih brojeva ($600 - 400\text{ cm}^{-1}$) vidljive su vrpce Mn-O vibracija označene crvenom bojom i prisutne su u svim uzorcima. Detaljniji sastav uzoraka određen je XRD analizom. Difraktogrami sirovih uzoraka prikazani su na slikama 13. i 14.

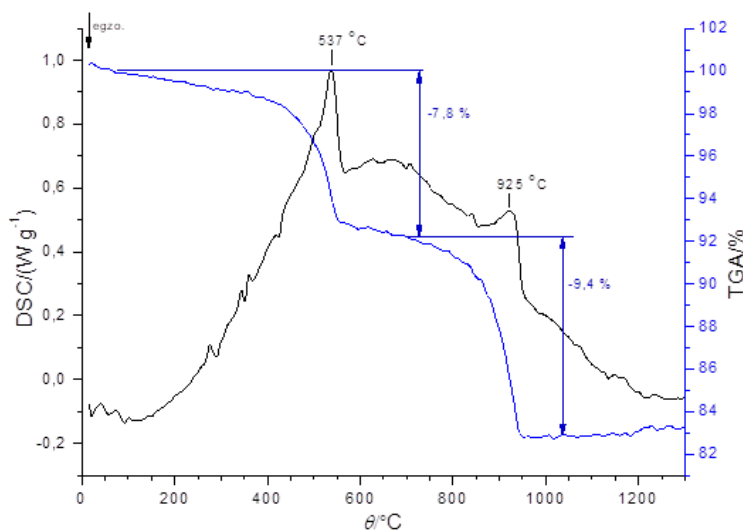


Slika 13. Difraktogrami i analiza sastava sirovih uzoraka sintetiziranih limunskim postupkom s omjerima metala i limunske kiseline 2:1, 1,8:1 i 1,5:1



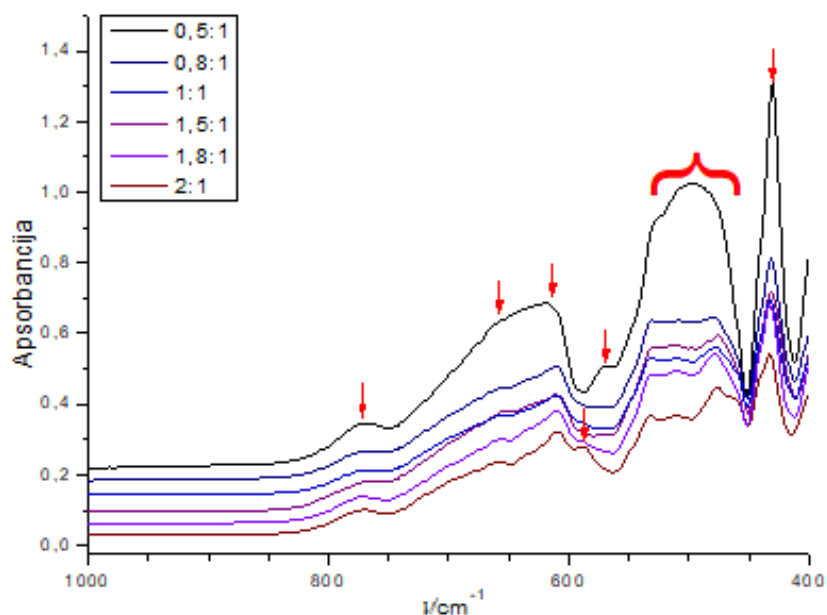
Slika 14. Difraktogrami i analiza sastava sirovih uzoraka sintetiziranih limunskim postupkom s omjerima metala i limunske kiseline 0,5:1, 0,8:1 i 1:1

Usporedbom difraktograma s ICDD karticama određen je sastav sirovih uzoraka. Prisutne faze u svim uzorcima su SrCO_3 (PDF 00-005-0418), Mn_3O_4 (PDF 00-024-0734) i $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (PDF 00-025-0746) [19]. Uzorak 1,5:1 sa stehiometrijskim omjerom metala i limunske kiseline analiziran je simultanom TGA i DSC tehnikom. Dijagram toplinske stabilnosti prikazan je Slika 15.



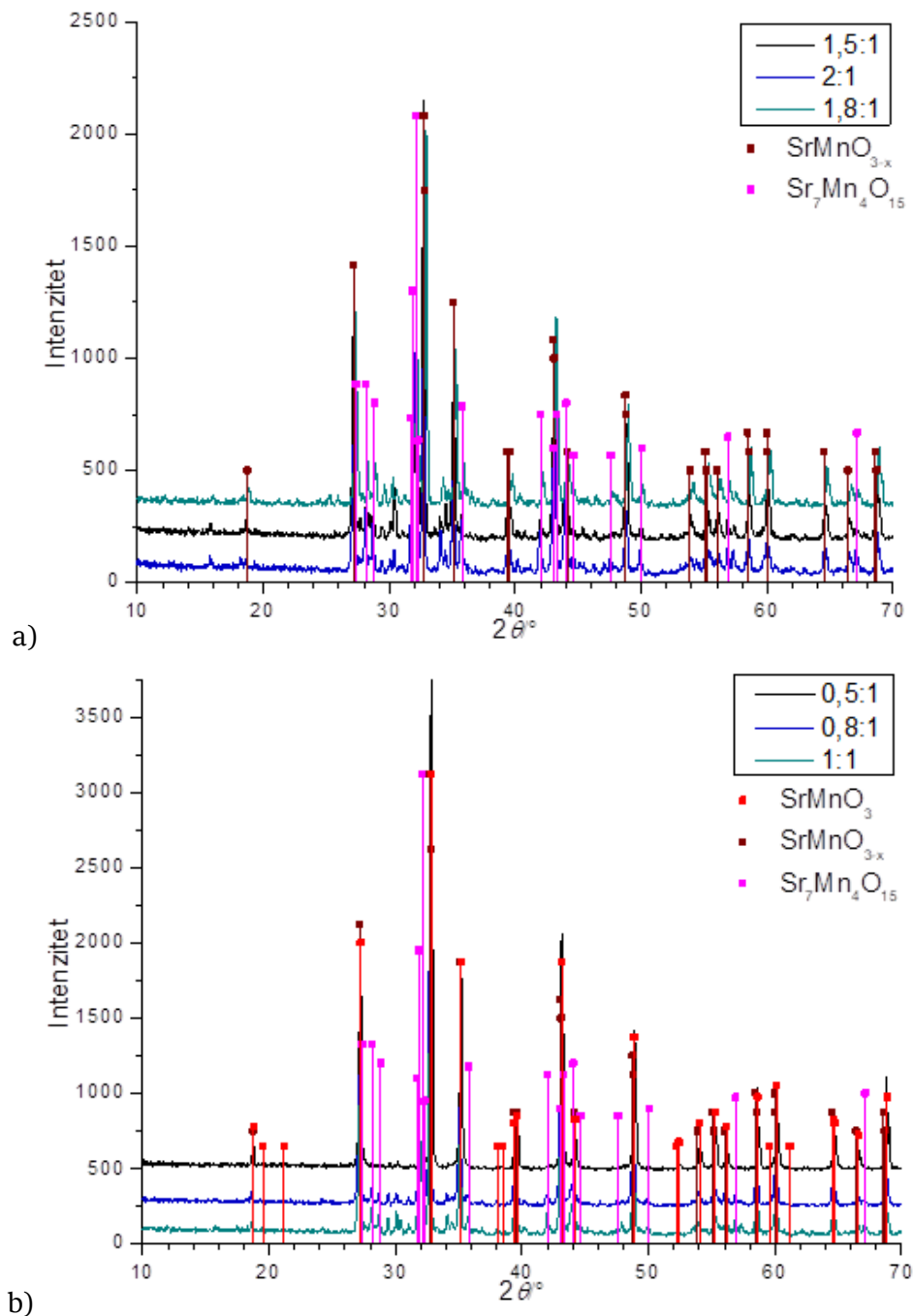
Slika 15. Dijagram simultane TGA i DSC analize uzorka 1,5:1

U dijagramu su prisutna dva endotermna toplinska prijelaza pri temperaturama 537 °C i 925 °C. Ovi prijelazi pripisani su toplinskom raspadu karbonata i nitrata pri čemu izlaze plinovi CO₂ i NO_x. Iz TGA krivulje može se odrediti temperatura potrebna za kalcinaciju. Minimalna temperatura žarenja je temperatura nakon koje više nema promjene mase uzorka. Za uzorke sintetizirane limunskim postupkom ona iznosi 1000 °C pa su svi uzorci žareni 2 h pri toj temperaturi. Slikom 16. dani su FTIR spektri žarenih uzoraka.



Slika 16. FTIR spektri uzoraka sintetiziranih limunskim postupkom žarenih 2 h pri 1000 °C; crveno: Mn-O

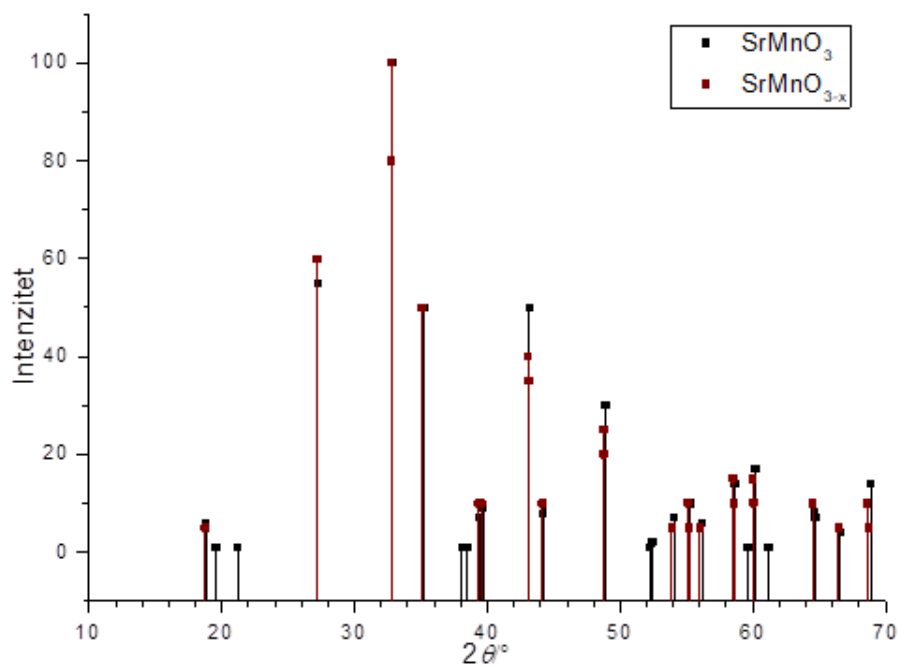
U FTIR spektrima uzoraka nakon žarenja više nisu prisutne vibracije karbonata i nitrata već samo Mn-O vibracije koje se javljaju pri valnim brojevima nižim od 800 cm⁻¹. Vidljiv je trend izgladivanja krivulja sa smanjenjem omjera metala i limunske kiseline. Ovo je posebice vidljivo u spektru 0,5:1 u kojem se skupina karakterističnih Mn-O maksimuma između 450 cm⁻¹ i 550 cm⁻¹ preklapila u jedan široki maksimum. Različiti oblici Mn-O vrpca upućuju na prisutnost različitih faza. Vrste oksida prisutne u uzorcima nakon žarenja određene su XRD analizom. Difraktogrami uzoraka prikazani su slikom 17.



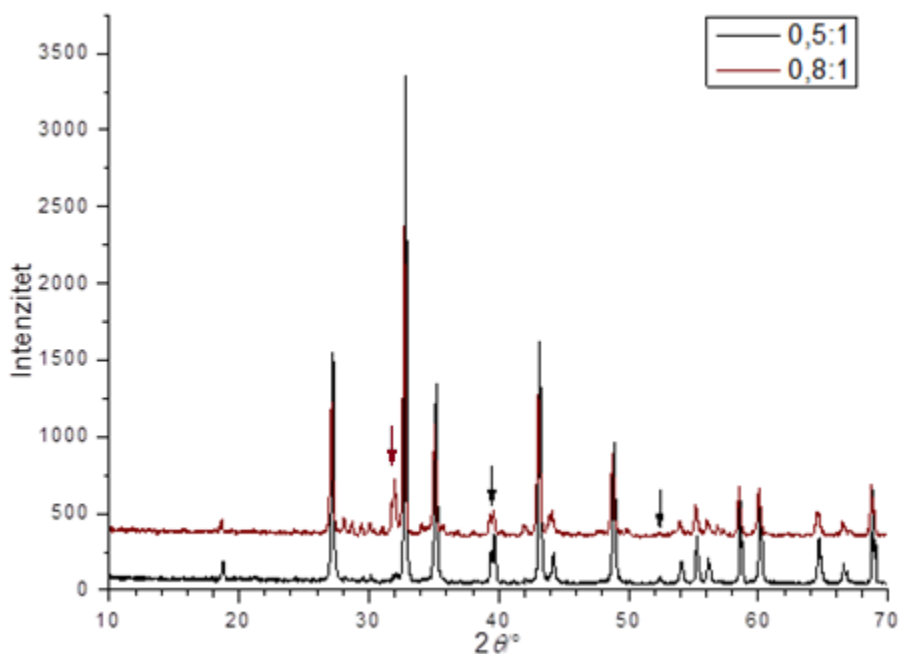
Slika 17. Difraktogrami i analiza sastava uzoraka sintetiziranih limunskim postupkom žarenih 2 h pri 1000 °C s omjerom metala i limunske kiseline a) 1,5:1, 1,8:1 i 2:1 i b) 0,5:1, 0,8:1 i 1:1

U uzorcima omjera 2:1, 1,8:1, 1,5:1, 1:1 i 0,8:1 nastalo je više faza miješanih oksida i to SrMnO_{3-x} (PDF 00-025-0900), $\text{Sr}_7\text{Mn}_4\text{O}_{15}$ (PDF 00-048-0753) i $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ (PDF 01-089-6885) [19] u različitim omjerima. Intenziteti faze $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ zbog preglednosti nisu prikazani na difraktogramima, već su dani u prilogu 2. U uzorku 0,5:1 nastala je uglavnom čista faza SrMnO_3

(PDF 00-024-1213, [19]) što se očituje nestajanjem maksimuma pri kutevima $27^\circ - 33^\circ 2\theta$. Usporedba položaja i relativnih odnosa intenziteta faza SrMnO_3 i SrMnO_{3-x} dana je slikom 18. Slikom 19. prikazana je razlika u difraktogramima uzoraka 0,5:1 koji sadrži SrMnO_3 fazu i 0,8:1 koji sadrži SrMnO_{3-x} fazu.



Slika 18. Položaji i relativan odnos intenziteta faze SrMnO_3 i SrMnO_{3-x} [19]



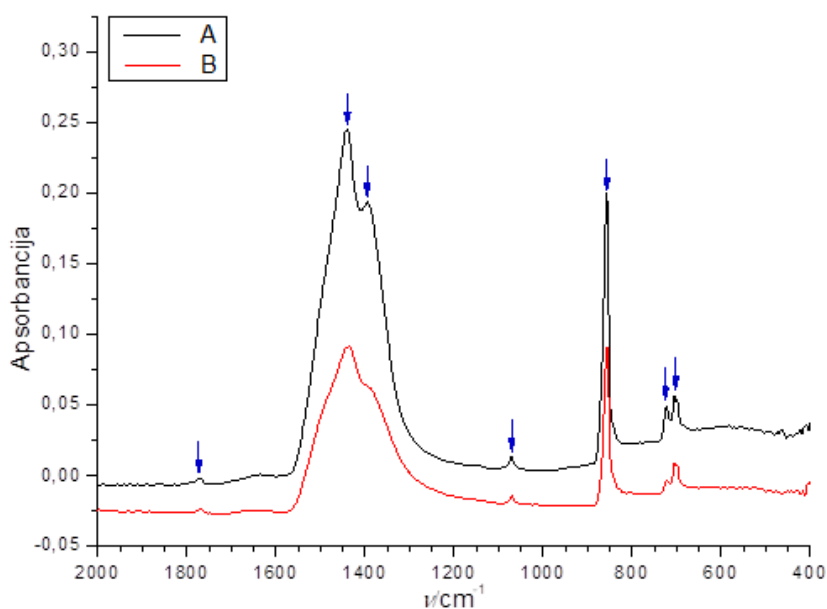
Slika 19. Usporedba difraktograma uzoraka s omjerom metala i limunske kiseline 0,5:1 i 0,8:1; strelicama su naznačene njihove ključne razlike

U oba uzorka detektirana je i faza $\text{Sr}_7\text{Mn}_4\text{O}_{15}$ s time da se u uzorku 0,8:1 nalazi u puno većem udjelu što je vidljivo iz relativnih omjera intenziteta. Najuočljivija je razlika u intenzitetu maksimuma faze $\text{Sr}_7\text{Mn}_4\text{O}_{15}$ pri $\sim 32^\circ 2\theta$ označenog crvenom bojom. Faze SrMnO_3 i SrMnO_{3-x} imaju vrlo slične položaje intenziteta, a intenziteti ovih faza prisutni u uzorcima 0,5:1 i 0,8:1 uglavnom se preklapaju. Ipak, uočene su dvije ključne razlike, naznačene strelicama na slici 19., koje omogućuju razlikovanje faza prisutnih u uzorcima. Pri kutu $\sim 52,5^\circ 2\theta$ u uzorku 0,5:1 prisutan je maksimum koji je u uzorku 0,8:1 odsutan. Iz slike 18 vidljivo je da se pri tom kutu javlja difrakcija u SrMnO_3 , ali ne i u SrMnO_{3-x} . Druga razlika je u omjerima para intenziteta pri kutu $\sim 39,5^\circ 2\theta$. U SrMnO_{3-x} ovaj par intenziteta je u omjeru $\sim 1:1$ dok je u SrMnO_3 u omjeru $\sim 0,7:1$. U difraktogramima, omjer ovog para je $\sim 1:1$ u uzorku 0,8:1 i $\sim 0,6:1$ u uzorku 0,5:1. Ove razlike potvrđuju da se u uzorku 0,8:1 nalazi faza SrMnO_{3-x} , a u uzorku 0,5:1 faza SrMnO_3 .

4.2 Koprecipitacijski postupak

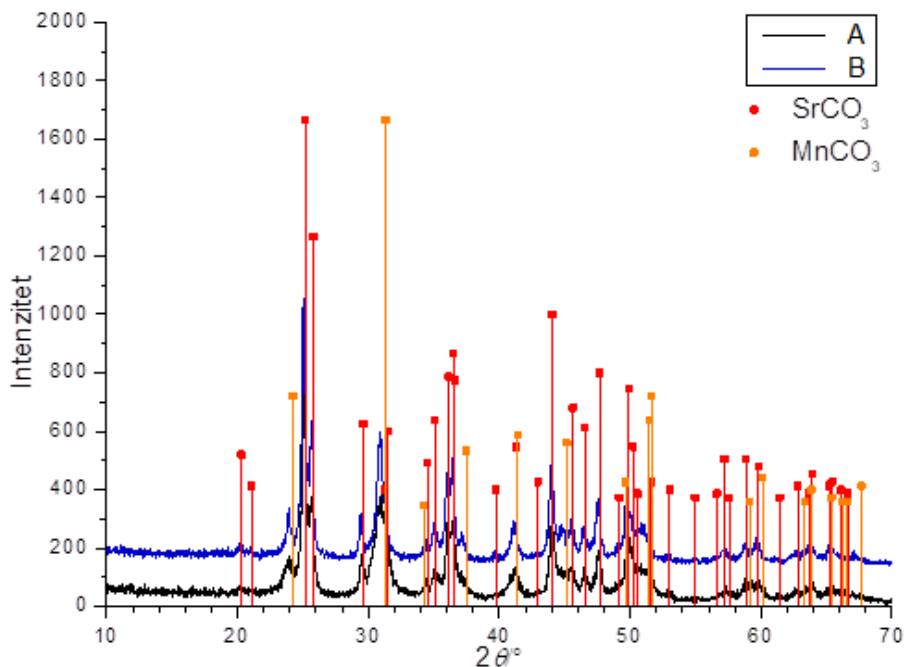
4.2.1 Stroncijev manganit

Slikom 20. dani su FTIR spektri sirovih uzoraka sintetiziranih koprecipitacijom. U uzorku A taložni reagens dodan je u jednom obroku dok je u uzorku B dodavan kap po kap.



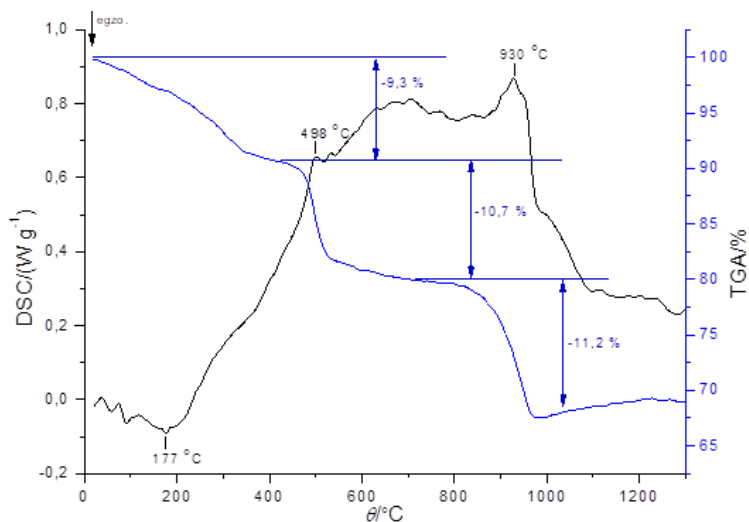
Slika 20. FTIR spektri sirovih uzoraka sintetiziranih koprecipitacijom; A-taložni reagens dodan u jednom obroku, B-taložni reagens dodavan kap po kap; plavo: karbonati

U oba uzorka prisutne su samo karakteristične vibracije karbonatne skupine što je u skladu s reakcijskim mehanizmom koprecipitacije. FTIR spektri stroncijeva i manganova karbonata dani su u prilogu 1. XRD analizom potvrđen je sastav uzoraka, a njihovi difraktogrami prikazani su slikom 21.



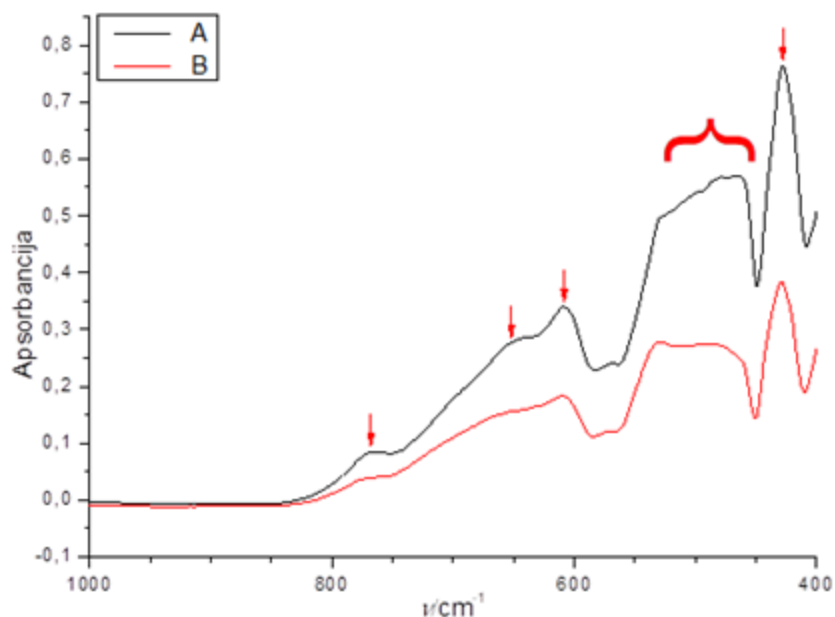
Slika 21. Difraktogrami i analiza sastava sirovih uzoraka sintetiziranih koprecipitacijom; A-taložni reagens dodan u jednom obroku, B-taložni reagens dodavan kap po kap

U uzorcima su prisutne dvije faze: stroncijev karbonat i manganov karbonat. Simultana TGA i DSC analiza provedena je na uzorku B, a rezultat je prikazan slikom 22.



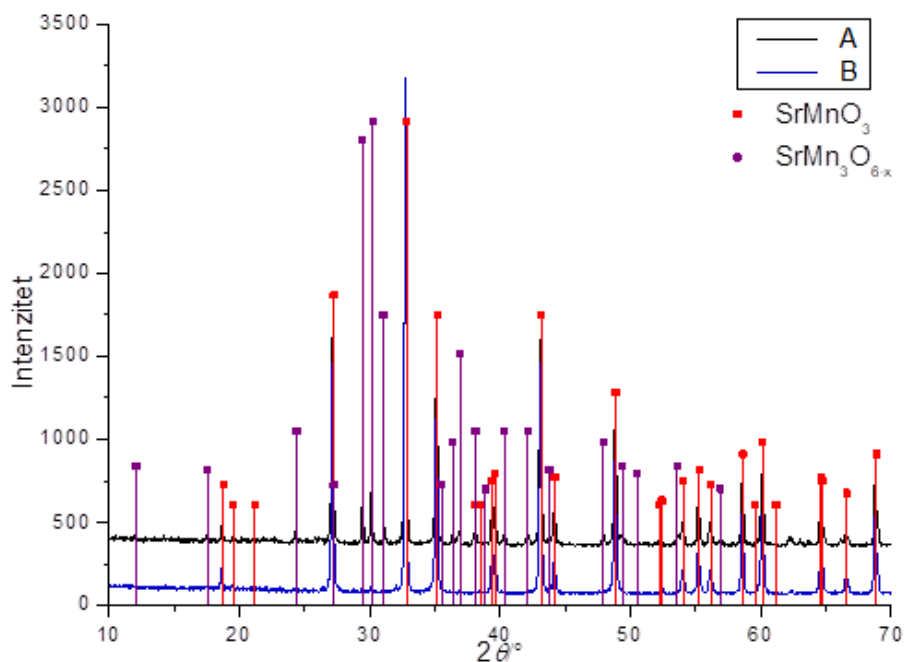
Slika 22. Dijagram simultane TGA i DSC analize uzorka B

Egzotermni prijelaz pri 177 °C vjerojatno je posljedica monotropskog faznog prijelaza u stabilniji oblik [20]. Kontinuirani gubitak mase u početku zagrijavanja posljedica je isparavanja adsorbirane vode i amonijaka iz zaostalog amonijeva bikarbonata. Dva endotermna prijelaza pri 498 °C i 930 °C posljedica su toplinskog raspada manganova i stroncijeva karbonata pri čemu izlazi CO₂ u obliku plina. Minimalna temperatura žarenja iznosi 1000 °C. Slikom 23. prikazani su FTIR spektri uzoraka žarenih 2 h pri 1000 °C.



Slika 23. FTIR spektri uzoraka sintetiziranih koprecipitacijom žarenih 2 h pri 1000 °C; A-taložni reagens dodan u jednom obroku, B-taložni reagens dodavan kap po kap; crveno: Mn-O

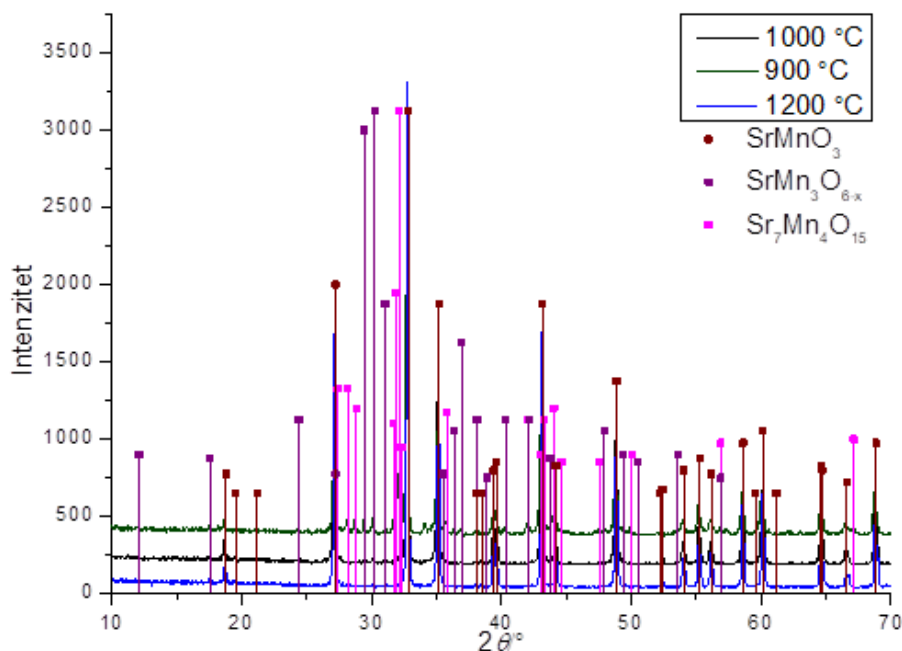
Vidljive su vibracije Mn-O veza koje se javljaju pri valnim brojevima manjim od 800 cm^{-1} . Maksimumi su izraženiji u uzorku A u kojem je taložni reagens dodan u jednom obroku. Različiti oblici Mn-O vrpca upućuju na prisutnost različitih faza oksida. XRD analizom određena je vrsta oksida koji se nalaze u uzorcima, a njihovi difraktogrami prikazani su slikom 24.



Slika 24. Difraktogrami i analiza sastava uzoraka sintetiziranih koprecipitacijom žarenih 2 h pri 1000 °C; A-taložni reagens dodan u jednom obroku, B-taložni reagens dodavan kap po kap

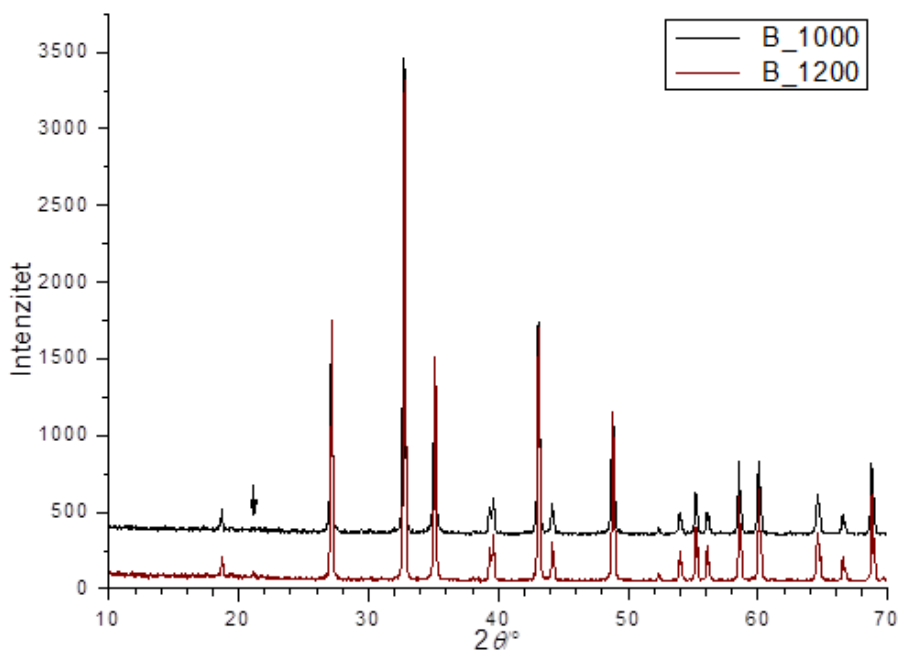
Uzorak u kojem je taložni reagens dodan odjednom nastale su dvije faze: SrMnO₃ i SrMn₃O_{6-x} (PDF 00-028-1233) [19]. Uzorak u kojem je taložni reagens dodavan kap po kap nastala je čista SrMnO₃ faza. Nastanak faze SrMn₃O_{6-x} u uzorku A može biti posljedica intenzivnog taloženja što povećava vjerojatnost nastajanja kationskih defekata.

Sirovi uzorak iz kojeg je dobivena čista faza SrMnO₃ žaren je i pri 900 °C i 1200 °C kako bi se ispitaio utjecaj temperature kalcinacije na čistoću faze. Usporedba difraktograma prikazana je slikom 25.



Slika 25. Usporedba sastava uzorka B žarenog 2 h pri 900 °C, 1000 °C i 1200 °C

U uzorku žarenom pri 900 °C nastale su tri faze i to SrMnO_{3-x} , $\text{Sr}_7\text{Mn}_4\text{O}_{15}$ i $\text{SrMn}_3\text{O}_{6-x}$. Nastanak miješanih oksida posljedica je preniske temperature kalciniranja. Uzorci žareni pri 1000 °C i 1200 °C sadrže čistu fazu SrMnO_3 , a njihova usporedba dana je slikom 26.

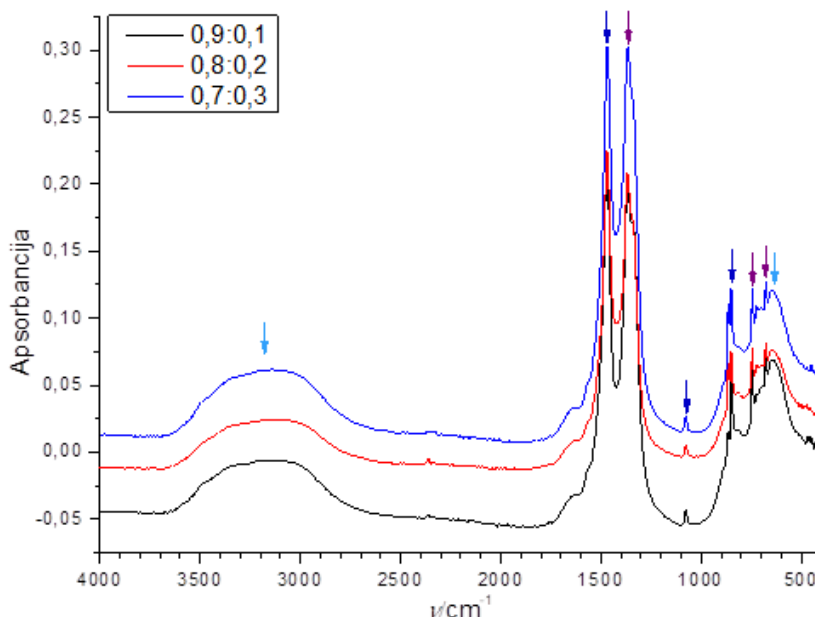


Slika 26. Usporedba difraktograma uzorka B žarenog pri 1000 °C i 1200 °C; strelicom je naznačena razlika

Detaljnija usporedba difraktograma uzorka B žarenog pri 1000 °C i 1200 °C provedena je kako bi se bolje proučio utjecaj temperature žarenja na čistoću faze. Iz simultane TGA i DSC analize određena je minimalna temperatura žarenja pri 1000 °C. Međutim, promjena mase prisutna je do ~970 °C pa je moguće da temperatura žarenja pri 1000 °C nije dovoljna za dobivanje čiste faze. U uzorku žarenom pri 1200 °C vidljiv je dodatan maksimum na $\sim 21^\circ 2\theta$ čiji je položaj na slici 26 označen strelicom. Pri tom kutu SrMnO_3 faza ima difrakcijski maksimum (slika 25) što upućuje na to da je žarenjem pri 1200 °C nastala čišća ili više kristalna faza.

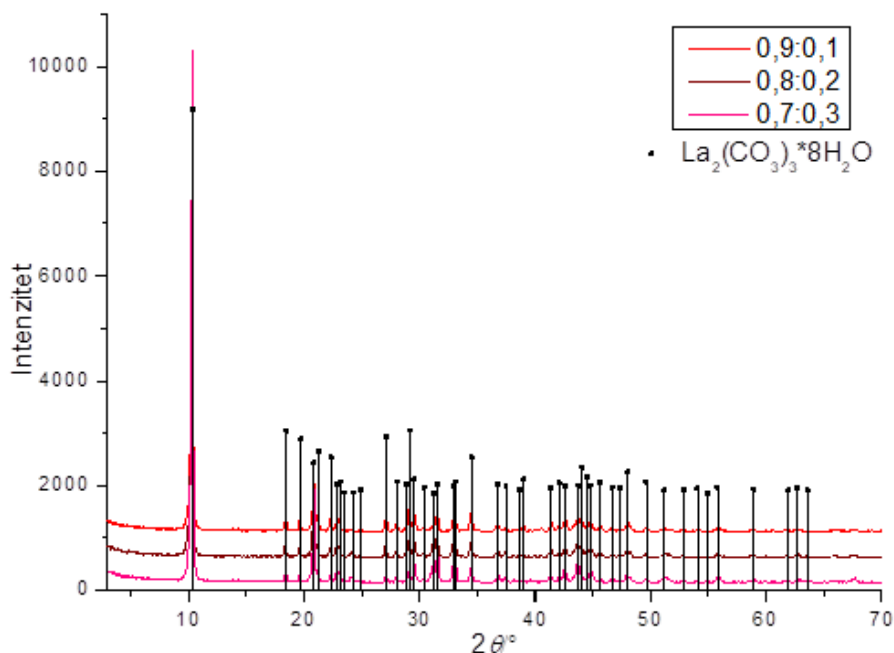
4.2.2 Lantanov manganit dopiran stroncijem

Koprecipitacijskim postupkom u kojem je taložni reagens dodavan kap po kap sintetizirana je čista faza SrMnO_3 pa je isti postupak korišten za sintezu lantanova manganita dopiranog stroncijem. FTIR spektri sirovih uzoraka prikazani su slikom 27.



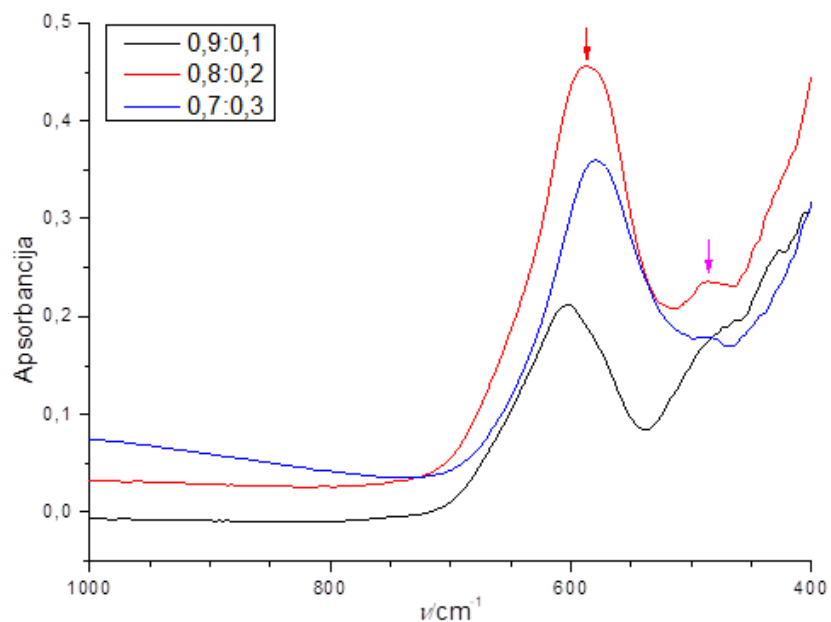
Slika 27. FTIR spektri sirovih uzoraka sintetiziranih koprecipitacijom s omjerom lantana i stroncija 0,9:0,1, 0,8:0,2 i 0,7:0,3; plavo: karbonati, svij. plavo: O-H, ljubičasto: $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$

U sirovim uzorcima prisutne su karakteristične vibracije karbonatne skupine na $\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 1070 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 850 \text{ cm}^{-1}$ i $\sim 700 \text{ cm}^{-1}$. Maksimumi na $\sim 1380 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 750 \text{ cm}^{-1}$ i $\sim 640 \text{ cm}^{-1}$, označeni ljubičasto, potječu od vibracija u $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ [21]. Široke vrpce na $\sim 3200 \text{ cm}^{-1}$ i $\sim 580 \text{ cm}^{-1}$ potječu od O-H vibracija vode. Difraktogrami sirovih uzoraka prikazani su slikom 28.



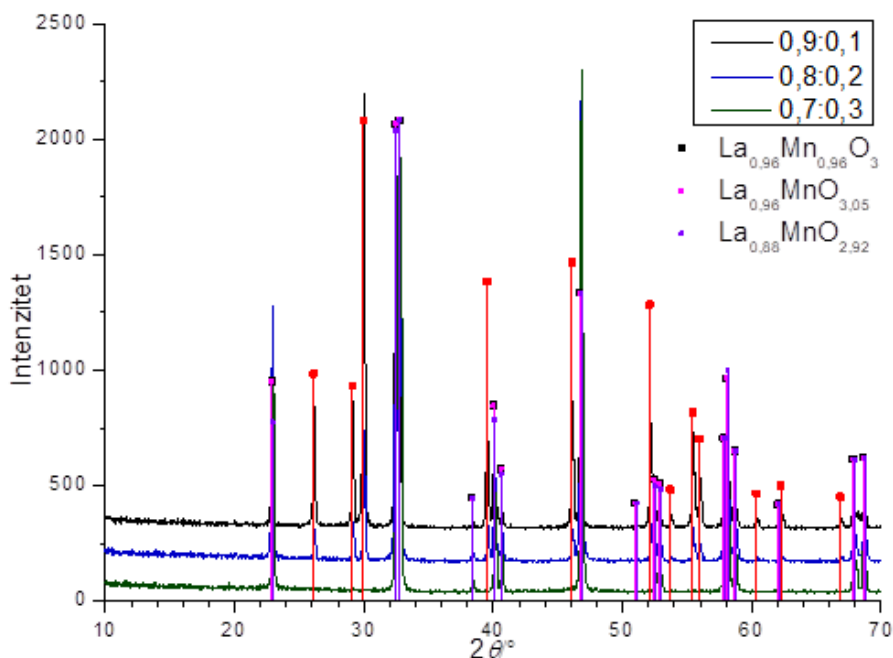
Slika 28. Difraktogrami i analiza sastava sirovih uzoraka u sintezi lantanova manganita dopiranog stroncijem

XRD analizom potvrđena je prisutnost faze $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (PDF 01-073-0439, [19]) u svim uzorcima. Sirovi uzorci žareni su 2 h pri 1300 °C. Temperatura žarenja preuzeta je iz literature [18]. Slikom 29 prikazani su FTIR spektri žarenih uzoraka.



Slika 29. FTIR spektri žarenih uzoraka u sintezi lantanova manganita dopiranog stroncijem; crveno: Mn-O, ružičasto: La-O

Svi uzorci imaju prisutne Mn-O vibracije označene crvenom bojom. Na $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$ nalaze se La-O vibracije označene ružičastom bojom. Difraktogrami žarenih uzoraka dani su slikom 30.



Slika 30. Difraktogrami i analiza sastava žarenih uzoraka u sintezi lantanova manganita dopiranog stroncijem

U svim uzorcima je prisutna faza lantanova manganita s različitim defektima. U uzorku 0,9:0,1 prisutan je $\text{La}_{0,96}\text{Mn}_{0,96}\text{O}_3$ (PDF 01-086-1230), u uzorku 0,8:0,2 prisutan je $\text{La}_{0,96}\text{MnO}_{3,05}$ (PDF 01-089-2469) i uzorku 0,7:0,3 prisutan je $\text{La}_{0,88}\text{MnO}_{2,92}$ (PDF 01-089-0679). U uzorcima 0,9:0,1 i 0,8:0,2 detektirana je i faza La_2O_3 (PDF 00-005-0602) [19]. U nijednom uzorku nema faze u kojoj je prisutan stroncij što znači da u navedenim eksperimentalnim uvjetima stroncij zaostaje u otopini.

4.3 Jedinične ćelije SrMnO_3 i SrMnO_{3-x}

Kako je navedeno u uvodu, distorzija idealne kubične jedinične ćelije perovskitnih oksida (ABO_3) posljedica je relativne veličine A i B kationa te kisika. Odnos između njihove veličine i vrste jedinične ćelije definiran je faktorom tolerancije (11) koji opisuje mjeru distorzije idealne kubične ćelije [3].

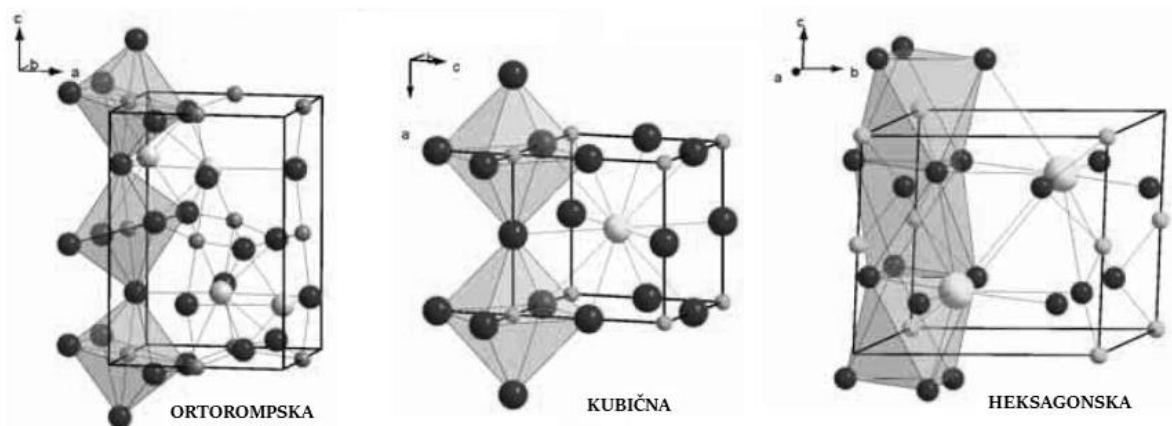
$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B - r_O)} \quad (11)$$

Kubična jedinična ćelija javlja se u sustavima u kojima je $0,90 < t < 1,00$. U sustavima s relativno većim kationom A, kao što je stroncij, u kojima je $1,00 < t < 1,13$ javlja se heksagonska distorzija. Za SrMnO_3 ($r_{\text{Sr}}=1,44 \text{ \AA}$, $r_{\text{Mn}}=0,53 \text{ \AA}$, $r_{\text{O}}=1,40 \text{ \AA}$) faktor tolerancije iznosi 1,04. Sustavi u kojima je $0,75 < t < 0,90$ javlja se ortorompska distorzija. Ovakve distorzije karakteristične su u sustavima s defektima kisika. Defekti kisika posljedica su kompenzacije neuravnoteženog naboja zbog kationskih defekata ili različite valencije kod polivalentnih kationa kao što je mangan [22]. Slikom 31. prikazane su kubična, ortorompska i heksagonska jedinična ćelija perovskitnih oksida. Parametri jediničnih ćelija SrMnO_3 i SrMnO_{3-x} dobiveni u ovom radu određeni su pomoću programa UnitCell [23]. UnitCell program određuje parametre pomoću nelinearne metode najmanjih kvadrata na temelju informacija o međuplošnim udaljenostima i pripadajućim hkl ravninama. Uzorci u kojima je nastala faza SrMnO_3 su uzorci A i B dobiveni koprecipitacijom te uzorak 0,5:1 dobiven limunskim postupkom. Faza SrMnO_{3-x} nastala je u uzorku 0,8:1 dobivenim limunskim postupkom. Iz difraktograma navedenih uzoraka izračunate su međuplošne udaljenosti pomoću Braggovog zakona (1) za intenzitete pripisane karticama čistih faza [19] iz kojih je dobivena i informacija o hkl ravninama. Rezultati programa dani su u tablici 7. U programu su izračunati i parametri jediničnih ćelija na temelju difrakcijskih podataka iz ICDD kartica. U odnosu na kartice, jedinične ćelije sintetiziranih uzoraka SrMnO_3 nešto su veće, dok je jedinična ćelija uzorka SrMnO_{3-x} manja ali su odstupanja vrlo mala. Limunskim postupkom dobivena je manja jedinična ćelija nego koprecipitacijom, s time da je najveća ćelija dobivena u uzorku A u kojem je taložni reagens dodan odjednom. Rezultati

upućuju na to da temperatura žarenja znatno utječe na parametre jedinične ćelije; razlika između svih parametara uzoraka žarenih na 1200 °C i 1000 °C iznosi ~0,01 Å.

Tablica 7. Parametri jediničnih ćelija dobiveni pomoću UnitCell programa uz interval pouzdanosti 95 %; uzorak B žaren je pri 1000 °C i 1200 °C što je naznačeno brojkom iza oznake uzorka

| | OKSID | ĆELIJA | a/Å | b/Å | c/Å | V/Å ³ |
|-----------|----------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------------|
| ICDD [19] | SrMnO _{3-x} | ortorompska | 9,452±0,001 | 5,466±0,001 | 9,104±0,001 | 470,342±0,054 |
| 0,8:1 | SrMnO _{3-x} | ortorompska | 9,456±0,001 | 5,462±0,001 | 9,104±0,001 | 470,234±0,072 |
| ICDD [19] | SrMnO ₃ | heksagonska | 5,449±0,001 | 5,449±0,001 | 9,081±0,001 | 233,523±0,016 |
| 0,5:1 | SrMnO ₃ | heksagonska | 5,451±0,001 | 5,451±0,001 | 9,075±0,001 | 233,560±0,033 |
| A | SrMnO ₃ | heksagonska | 5,456±0,001 | 5,456±0,001 | 9,095±0,001 | 234,454±0,035 |
| B_1000 | SrMnO ₃ | heksagonska | 5,447±0,001 | 5,447±0,001 | 9,098±0,001 | 233,777±0,031 |
| B_1200 | SrMnO ₃ | heksagonska | 5,457±0,001 | 5,457±0,001 | 9,084±0,001 | 234,312±0,032 |



Slika 31. Prikaz ortorompske i heksagonske distorzije kubične ćelije perovskitnih oksida [24]

5 Zaključak

Provedena je sinteza stroncijeva manganita limunskim postupkom s omjerima metala i limunske kiseline 2:1, 1,8:1, 1,5:1, 1:1, 0,8:1 i 0,5:1. Sirovi prahovi sastoje se od SrCO_3 , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ i Mn_3O_4 . Nakon kalcinacije, prahovi su sadržavali više faza miješanih oksida SrMnO_{3-x} , $\text{Sr}_7\text{Mn}_4\text{O}_{15}$ i $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$. Čista faza SrMnO_3 dobivena je s omjerom metala i limunske kiseline 0,5:1. Koprecipitacijskim postupkom, čista faza SrMnO_3 dobivena je dodavanjem taložnog reagensa kap po kap dok je u uzorku u kojem je taložni reagens dodan odjednom uz SrMnO_3 nastala i faza $\text{SrMn}_3\text{O}_{6-x}$. Za određivanje morfologije dobivenih uzoraka potrebno je provesti karakterizaciju skenirajućom i transmisijskom elektronskom mikroskopijom. Daljnja istraživanja mogu se usmjeriti na ispitivanje električnih i magnetskih svojstava dobivenih prahova i ispitivanje utjecaja reoksidacije na smjese miješanih oksida. Obzirom da se defekti kisika u perovskitnim oksidima mogu manifestirati kao pojava poluvodičkih svojstava, dublje razmatranje faze SrMnO_{3-x} može biti smjernica u budućim istraživanjima.

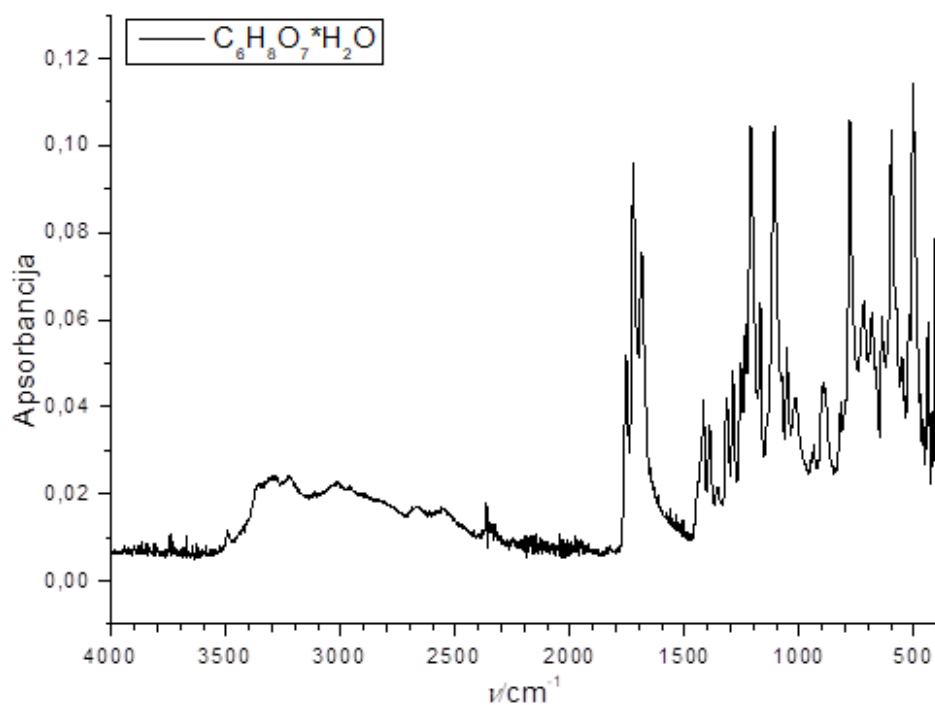
Postupak kojim je dobivena čista faza SrMnO_3 korišten je za dopiranje lantanova manganita stroncijem u omjeru lantana i stroncija 0,9:0,1, 0,8:0,2 i 0,7:0,3. Dobiveni prahovi sadržavali su faze lantanova oksida i lantanova manganita s različitim defektima. Time je zaključeno da koprecipitacija nije prikladna za dopiranje lantanova manganita stroncijem jer u uvjetima ovog rada stroncij zaostaje u otopini. Buduća istraživanja mogu se usmjeriti na istraživanje utjecaja pH koprecipitacijske otopine na dopiranje i mogućnosti taloženja stroncijevog karbonata uz lantanov i manganov karbonat u lužnatim uvjetima.

6 Literatura

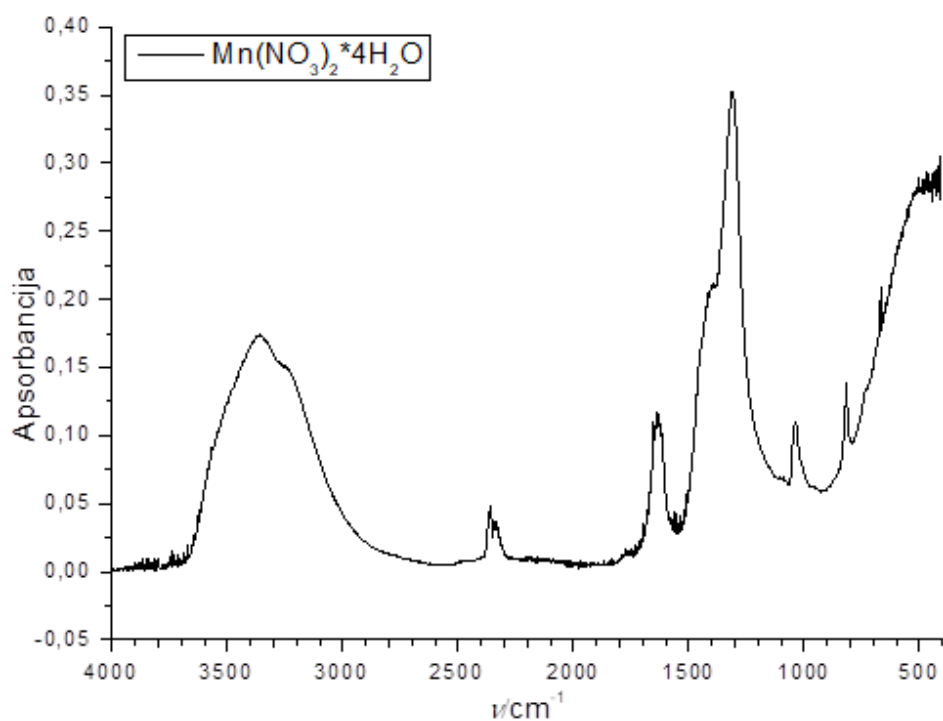
- [1] N. F. Atta, A. Galal, E. H. El-Ads, *Perovskite Nanomaterials-Synthesis, Characterization and Applications*, IntechOpen, 2016; dostupno na <https://doi.org/10.5772/61280> (4. 8. 2020.)
- [2] D. Kumar, R. S. Yadav, Monika, A. Kumar Singh, S. B. Rai, *Synthesis Techniques and Applications of Perovskite Materials*, IntechOpen, 2020; dostupno na: <https://doi.org/10.5772/intechopen.86794> (4. 8. 2020.)
- [3] M. R. Levy, *Crystal Structure and Defect Property Predictions in Ceramic Materials*, doktorski rad, Imperijalni koledž za znanost, tehnologiju i medicinu Sveučilišta u Londonu, 2005
- [4] A. Edström, C. Ederer, *First-Principles-Based Strain and Temperature Dependent Ferroic Phase Diagram of SrMnO₃*, *Physical Review Materials*, 2/10 (2018) čl. br. 104409, 12 str.
- [5] A. E. Danks, S. R. Hall, Z. Schnepf, *The Evolution of 'sol-gel' Chemistry as a Technique for Materials Synthesis*, *Materials Horizons*, 3 (2016) 91 – 112
- [6] B. Selinger, *Crabby Chemicals*, članak, *Chemistry in Australia*, 2019 dostupno na: <https://chemaust.raci.org.au/article/septemberoctober-2019/crabby-chemicals.html> (26. 8. 2020.)
- [7] IUPAC, *Compendium of Chemical Terminology, 2nd Edition (the „Gold Book“)*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1997
- [8] T. Zhang, K. Gregory, R. W. Hammack, R. D. Vidić, *Co-precipitation of Radium with Barium and Strontium Sulfate and Its Impact on the Fate of Radium During Treatment of Produced Water from Unconventional Gas Extraction*, *Environmental Science & Technology*, 48/8 (2014) 4596 – 4603
- [9] B. Stuart, *Infrared spectroscopy: Fundamentals and applications*, John Wiley & Sons, Ltd, New Jersey, 2004.
- [10] J. P. Glusker, M. Lewis, M. Rossi, *Crystal Structure Analysis for Chemists and Biologists*, VCH, New York, 1994.
- [11] *X-ray Diffraction*, Veqter Ltd., 2020 dostupno na: <https://www.veqter.co.uk/residual-stress-measurement/x-ray-diffraction> (26. 8. 2020.)

- [12] Y. Leng, *Materials Characterization: Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods*, John Wiley & Sons, Ltd, Singapore, 2008.
- [13] F. Brleković, *Optimiranje priprave kalcijeva manganita*, diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, 2017
- [14] S. Kralj, *Priprava tankih prevlaka CaMnO_3* , završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, 2019
- [15] D. P. Tarrago, C. de Fraga Malfatti, V. C. de Sousa, *Influence of Fuel on Morphology of LSM Powders Obtained by Solution Combustion Synthesis*, Powder Technology, 269 (2015) 481 – 487
- [16] S. R. Jain, K. C. Adiga, V. R. Pai Verneker, *A New Approach to Thermochemical Calculations of Condensed Fuel-Oxidizer Mixtures*, Combustion and Flame, 40 (1981) 71 – 79
- [17] R. Epherre, E. Duguet, S. Mornet, E. Pollert, S. Louguet, S. Lecommandoux, C. Schatz, G. Goglio, *Manganite Perovskite Nanoparticles for Self-controlled Magnetic Fluid Hyperthermia: About the Suitability of an Aqueous Combustion Synthesis Route*, Journal of Materials Chemistry, 21 (2011) 4393 – 4401
- [18] M. Marinšek, K. Zupan, T. Razpotnik, J. Maček, *A Co-precipitation Procedure for the Synthesis of LSM Materials*, Materials and Technology, 41/2 (2007) 85 – 90
- [19] *ICDD Powder Diffraction File*, PDF-2 database, 2003
- [20] K. Kawakami, *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*, šesto izdanje, 2018, 613 – 641
- [21] A. He, F. Zhou, F. Ye, Y. Zhang, X. He, X. Zhang, R. Guo, X. Zhao, Y. Sun, M. Huang, Q. Li, Z. Yang, Y. Xu, J. Wu, *Preparation and Characterization of Lanthanum Carbonate Octahydrate for the Treatment of Hyperphosphatemia*, Journal of Spectroscopy, (2013) čl. br. 593636, 6 str.
- [22] T. Lichtenthaler, *Ordering of Oxygen Vacancies in Reduced Phases of CaMnO_{3-x} and SrMnO_{3-x}* , diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Oslu, 2005
- [23] T. J. B. Holland, S. A. T. Redfern, *Unit Cell Refinement From Powder Diffraction Data: The Use of Regression Diagnostics*, Mineralogical Magazine 61 (1997) 65 – 77
- [24] M. Johnsson, P. Lemmens, *Crystallography and Chemistry of Perovskites*, arXiv Sveučilišta Cornell, 2005 dostupno na: [arXiv:cond-mat/0506606](https://arxiv.org/abs/cond-mat/0506606) (26. 8. 2020.)

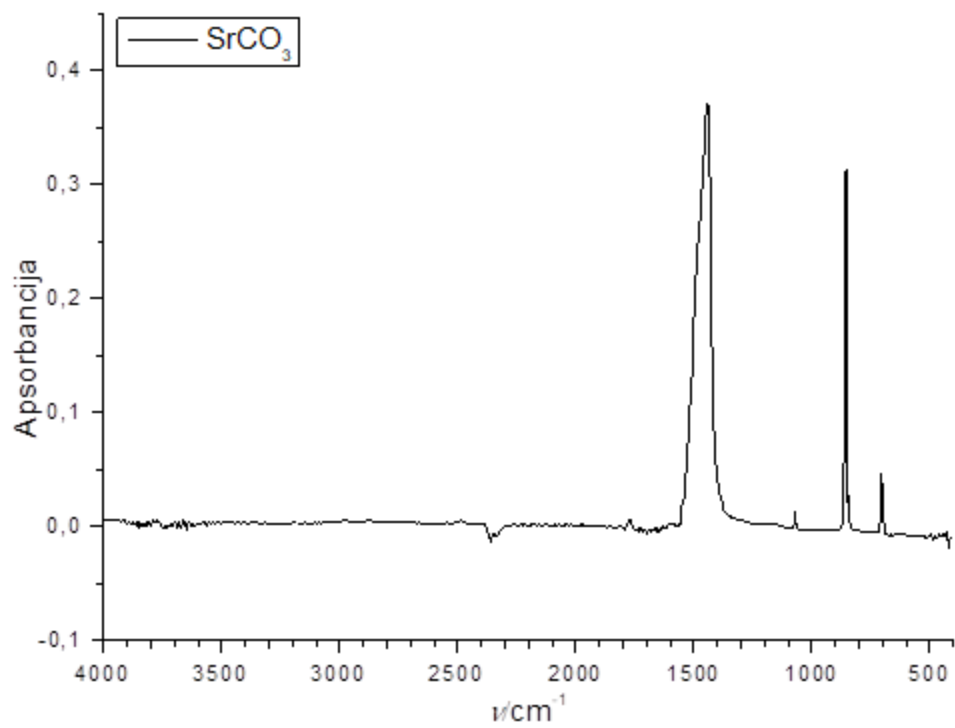
Prilog 1: FTIR spektri prekursora



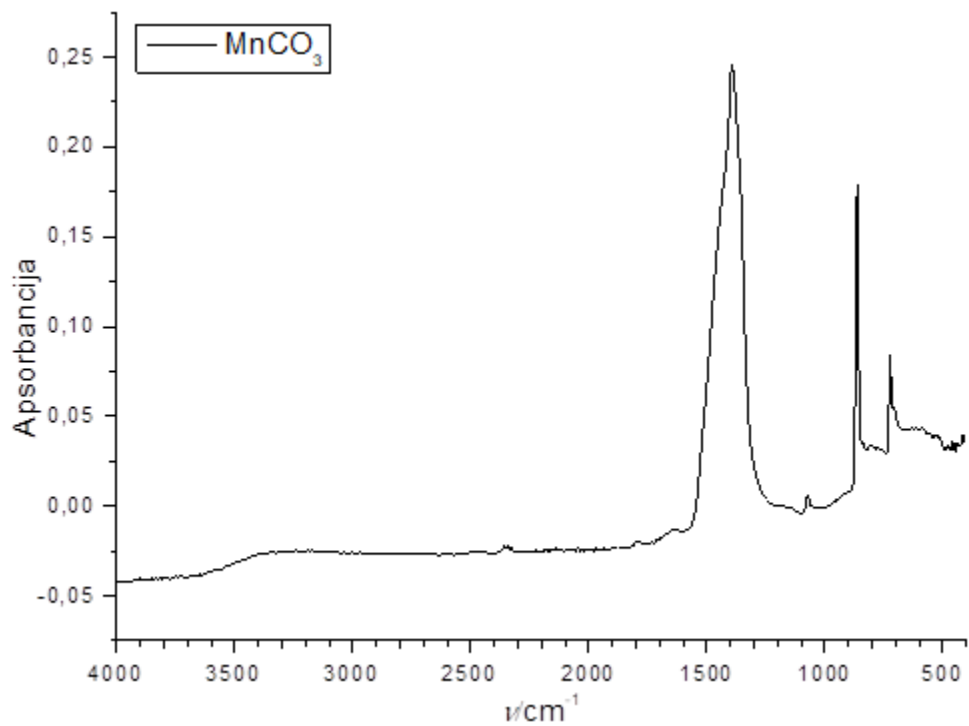
Slika A. FTIR spektar limunske kiseline



Slika B. FTIR spektar manganova nitrata tetrahidrata

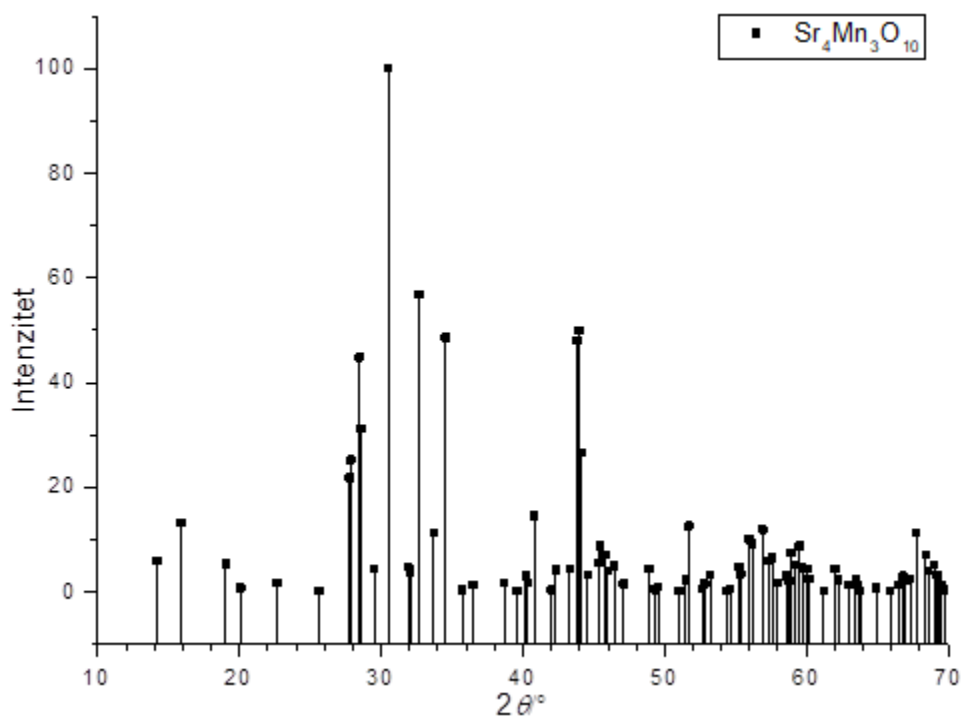


Slika C. FTIR spektar stroncijeva karbonata



Slika D. FTIR spektar manganova karbonata

Prilog 2: XRD intenziteti $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$



Slika E. Položaj i relativan odnos intenziteta $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$

Životopis

Marija Ivezić ██████████ Završila je srednju strukovnu školu za zdravstveno-laboratorijsku tehničarku na Zdravstvenom učilištu u Zagrebu. 2015. godine upisuje Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. U akademskoj godini 2017./2018., dobitnica je STEM stipendije Ministarstva znanosti i obrazovanja. 2018. godine završava preddiplomski studij Primijenjene kemije s pohvalom *cum laude* obranom završnog rada „*Priprava i karakterizacija prevlaka na bazi TiO₂ dopiranog rijetkim zemljama*“. Iste godine upisuje smjer Specifični materijali i napredne tehnologije na diplomskom studiju Primijenjene kemije. Tokom studija polaže seminare za užu specijalizaciju u području elektrokemije i alternativnih oblika energije: „*Osnove korozijske zaštite*“ i „*GASpacito*“ Sveučilišta u Zagrebu, „*Plastic Electronics*“ Sveučilišta École Polytechnique i „*Organic Solar Cells-Theory and Practice*“ Tehničkog sveučilišta u Danskoj (DTU). Također, sudjeluje na kongresima „*Congress of Renewable Energy Sources*“, „*Studentski kongres o inženjerstvu materijala*“ i „*Budućnost ugodnog stanovanja*“ organiziranih na Sveučilištu u Zagrebu.

Od ljeta 2017. godine sudjeluje u znanstveno-istraživačkim projektima na Institutu „Ruđer Bošković“ u Laboratoriju materijala za konverziju energije i senzore. Koautorica je sažetka za konferenciju: „*Doped nanostructured TiO₂ for photovoltaic application*“ (poster, sažetak, znanstveni) prezentiranog na međunarodnoj znanstvenoj konferenciji MATRIB 2018 i objavljenog u knjizi sažetaka.