

Utjecaj reaktanata na pripremu manganita reakcijom u čvrstom stanju

Kafadar, Paulina

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:149:030260>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-24**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Paulina Kafadar

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujna 2021.

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

Kandidatkinja Paulina Kafadar

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. Juraj Šipušić, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Doc. dr. sc. Anamarija Rogina, 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
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Paulina Kafadar

UTJECAJ REAKTANATA NA PRIPREMU MANGANITA REAKCIJOM U
ČVRSTOM STANJU

ZAVRŠNI RAD

Mentor: prof.dr.sc. Jelena Macan

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Jelena Macan

prof. dr. sc. Juraj Šipušić

doc. dr. sc. Anamarija Rogina

Zagreb, rujna 2021.

Zahvaljujem se mentorici prof.dr.sc. Jeleni Macan na susretljivosti, uputama i prenesenom znanju prilikom izrade ovog rada. Također se zahvaljujem asistentici Andreji Žužić na velikoj pomoći te danim savjetima i smjernicama tijekom izrade eksperimentalnog dijela i pisanja rada.

Posebno se zahvaljujem svojoj obitelji i prijateljima koji su me hrabрили i bili mi podrška tijekom studiranja.

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

SAŽETAK

Utjecaj reaktanta na pripremu manganita reakcijom u čvrstom stanju

Cilj ovog rada bio je reakcijom u čvrstom stanju sintetizirati stroncijev manganit (SrMnO_3), lanatanov manganit (LaMnO_3) i barijev manganit (BaMnO_3) pomoću dva strukturno različita manganova (IV) oksida (MnO_2) te tako ispitati utjecaj reaktanata na sintezu. Uzorci dobiveni ručnom homogenizacijom žareni su na temperaturama od 1000 i 1200 °C.

Za određivanje sastava i strukture sintetiziranih spojeva korištene su rendgenska difrakcijska analiza (XRD) i infracrvena spektroskopija s Fourierovim transformacijama (FTIR). Iste tehnike analize primijenjene su i na dva različita MnO_2 čime je utvrđeno da jedan kristalizira u heksagonskom, a drugi u tetragonskom kristalnom sustavu.

Dobiveni rezultati pokazuju da su sintezom navedenih spojeva iz heksagonskog MnO_2 dobivene čišće manganitne faze.

Ključne riječi: homogenizacija, manganov (IV) oksid (MnO_2), manganiti, reakcija u čvrstom stanju

ABSTRACT

Influence of the reactants on solid-state reaction preparation of manganites

The purpose of this work was to synthesize compounds of strontium manganite (SrMnO_3), lanthanum manganite (LaMnO_3), and barium manganite (BaMnO_3) by solid-state reaction using two structurally distinct manganese (IV) oxides and therefore examine the influence of reactants on the synthesis. The obtained products were calcined at temperatures of 1000 and 1200 °C.

X-ray diffraction analysis (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) were used to determine the composition and structure of the synthesized compounds. The same analysis techniques were applied to two different MnO_2 , with the one being found to crystallize in the hexagonal and the other in the tetragonal crystal system.

The obtained results show that the synthesis of these compounds using hexagonal MnO_2 gave purer phases of manganite.

Keywords: homogenization, manganese (IV) oxide (MnO_2), manganites, solid-state reaction

SADRŽAJ

1	UVOD	1
2	TEORIJSKI DIO.....	2
2.1	Struktura i svojstva perovskitnih materijala.....	2
2.2	Metode sinteze.....	4
2.2.1	Sinteza reakcijom u čvrstom stanju	4
2.2.2	Sinteza postupkom iz otopine	5
2.2.3	Sinteza reakcijom u plinovitom stanju.....	5
2.3	Tehnike karakterizacije	6
2.3.1	Rendgenska difrakcijska analiza	6
2.3.2	Infracrvena spektroskopija s Fourierovim transformacijama (FTIR).....	8
3	EKSPERIMENTALNI DIO	9
3.1	Kemikalije	9
3.2	Postupak ručne homogenizacije.....	10
3.3	Karakterizacija uzoraka.....	11
4	REZULTATI I RASPRAVA.....	12
4.1	XRD analiza	12
4.2	FTIR analiza.....	23
5	ZAKLJUČAK.....	30
6	LITERATURA.....	31

1 UVOD

Perovskiti su skupina spojeva koja se može prikazati općom formulom ABX_3 , gdje su A i B metalni kationi, a X elektronegativni anion. Na mjestu A kationa najčešće su ioni zemnoalkalijskih metala (Ca, Sr, Ba) ili ion metala rijetkih zemalja (La, Nd), a na mjestu B kationa ioni prijelaznih metala poput Mn, Fe, Cr, Ti. Ovisno o anionu X, perovskiti se mogu dodatno podijeliti na okside (ABO_3), nitride (ABN_3), sulfide (ABS_3) te halogenide (ABX_3 , X = Cl, Br, I) [1].

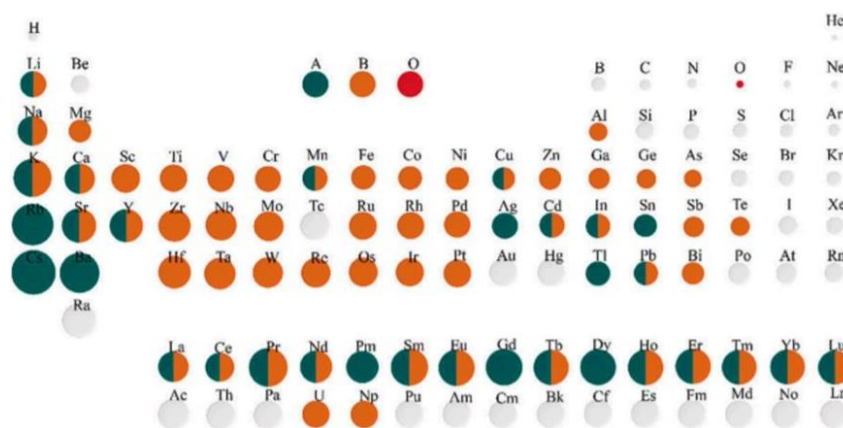
Struktura koju mogu graditi ioni različite veličine i naboja te mogućnost kombiniranja metala i njihovih omjera, omogućila je primjenu perovskitnih oksida u inženjerstvu novih materijala i proizvodnji čiste energije. Perovskitni oksidi se tako primjenjuju u katalizi, gorivnim ćelijama i elektrokemijskim spremnicima energije. Karakteristična svojstva perovskitnih oksida mogu se dodatno mijenjati i poboljšati supstitucijom jednog elementa (dopiranje) [2].

U ovom radu ispituje se utjecaj rektanata na sintezu manganita u čvrstom stanju tako da su za sintezu korištena dva različita manganova (IV) oksida (MnO_2). Prvi MnO_2 kristalizira u heksagonskom, a drugi u tetragonskom kristalnom sustavu. Ručnom homogenizacijom dobiveni su stroncijev ($SrMnO_3$), lantanov manganit ($LaMnO_3$), i barijev manganit ($BaMnO_3$), a sintetizirani uzorci karakterizirani su rendgenskom difrakcijskom analizom i infracrvenom spektroskopijom s Fourierovim transformacijama.

2 TEORIJSKI DIO

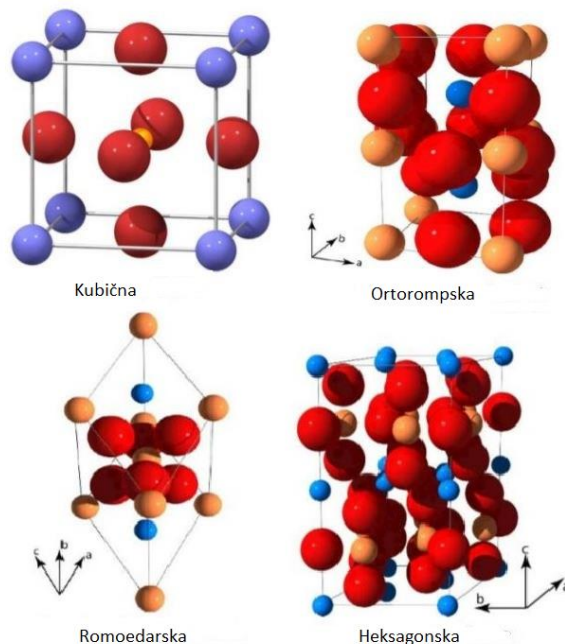
2.1 Struktura i svojstva perovskitnih materijala

Kalcijev titanat (CaTiO_3) predstavnik je skupine perovskitnih materijala. Otkrio ga je njemački znanstvenik Gustav Rose u planini Ural 1839. godine te ga je u čast ruskom mineralogu Levu Perovskom nazvao perovskitom. Kako je već spomenuto, opća formula perovskitnih oksida je ABO_3 , gdje je A zemnoalkalijski metal ili lantanoid, a B prijelazni metalni ion oktaedarski koordiniran anionima kisika. Na slici 1. prikazani su kationi koji mogu zauzeti mjesta A i B u perovskitnim oksidima [1,2].



Slika 1. Izbor kationa A i B u perovskitnim oksidima [3]

Idealni perovskiti kristaliziraju u jednostavnoj kubičnoj strukturi. Na vrhovima ćelije nalaze se kationi A, dok je manji kation B smješten u centru te oktaedarski okružen kisikovim anionima. Perovskiti mogu kristalizirati i u tetragonskim, ortorompskim, heksagonskim ili romboedarskim sustavima (slika 2.) što je uzrokovano različitim kombinacijama kationa. Takva deformacija kristalne rešetke događa se zakretanjem BO_6 oktaedra, a utječe na svojstva perovskita [1]. Ključna uloga BO_6 oktaedra jest u feromagnetičnim i feroelektričnim svojstvima [4]. Osim toga, perovskitni oksidi sklone su nestehiometriji kisika te se pišu kemijskom formulom ABO_{3-x} . Nestehiometrija kisika u vidu šupljina (vakancija) pridonosi električnoj i ionskoj vodljivosti [5,6].



Slika 2. Jednostavna kubična, ortoromska, romboedarska i heksagonska kristalna struktura [2]

Za procjenu stabilnosti na temelju ionskih radijusa elemenata koji čine perovskitnu strukturu koristi se faktor tolerancije, t , koji je dan izrazom: $t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$ [4].

U danom izrazu r_A predstavlja ionski radijus kationa A, r_B ionski radijus kationa B i r_O ionski radijus aniona kisika [2]. Perovskitna struktura stabilna je kada je $0,89 \leq t \leq 1,06$, a $r_O = 0,14$ nm [4]. Idealna kubična struktura uočena je kada je t blizu 1. Za $t < 1$, sintetizirani materijali imat će romboedarsku ili monoklinsku strukturu, a za $t > 1$ tetragonsku ili ortorompsku strukturu [7].

Ovisno o izboru kationa perovskitni materijali pokazuju širok spektar različitih svojstva poput feromagnetizma, fotoluminiscencije, električne vodljivosti, ionske vodljivosti, katalitičke aktivnosti, supravodljivosti te piezoelektričnosti. Čisti perovskitni materijali ponekad ne zadovoljavaju željena svojstva pa ih je potrebno dopirati. Djelomične supstitucije imaju važnu ulogu u katalitičkoj aktivnosti perovskita [2].

Perovskitni oksidi koji su najčešće u upotrebi i čija se svojstva istražuju i prilagođavaju jesu titanati, feriti i manganiti [8]. Manganiti su zanimljivi zbog brojnosti, manjeg utjecaja na

okoliš te strukturne fleksibilnosti. Između oksida MnO, MnO₂, Mn₂O₃, Mn₃O₄ može doći do faznog prijeleza ako se u sustavu promijeni temperatura. Električna i magnetska svojstva oksida koji sadrže mangan ovise o oksidacijskom stanju mangana koje može biti Mn²⁺, Mn³⁺ i Mn⁴⁺ [5].

2.2 Metode sinteze

Svojstva perovskitnih oksida ovise o načinu i uvjetima sinteze pa je bitno izabrati pravi sintetski put za dobivanje željenih svojstava. Perovskitni oksidi mogu se sintetizirati iz otopine, reakcijom u čvrstom stanju te reakcijom u plinovitom stanju [1].

2.2.1 Sinteza reakcijom u čvrstom stanju

Ako se perovskitni oksidi sintetiziraju reakcijom u čvrstom stanju, kao sirovine se koriste karbonati ili oksidi koji pri sobnoj temperaturi ne smiju kemijski reagirati [2]. Postupak sinteze još se naziva i keramička metoda jer se koristi za dobivanje polikristalnih materijala, osobito keramika. [1].

Najjednostavniji način sinteze reakcijom u čvrstom stanju jest ručna homogenizacija. Postupak uključuje miješanje i usitnjavanje reaktanata u željenom omjeru u ahatnom tarioniku s tučkom. Za bolju homogenizaciju kao medij za miješanje koristi se etanol koji se dodaje u obrocima od 1 mL (3 – 5 puta). Nakon što se smjesa osuši, stavlja se žariti, prilikom čega se događa kemijska reakcija. Temperatura na kojoj se smjesa žari ovisi o prirodi produkta koji se želi dobiti, a najčešće se kreće oko 1000 °C [2].

Osim ručne homogenizacije za sintezu reakcijom u čvrstom stanju koristi se i postupak mljevenja u planetarnom mlinu te postupak mljevenja u visoko-energijskom planetarnom mlinu. Metode su slične i uključuju usitnjavanje i miješanje u ahatnom tarioniku, zatim se postupak nastavlja u planetarnom mlinu, nakon čega se smjesa suši i kalcinira. Razlika u metodama je ta što se u postupku mljevenja u visoko-energijskom planetarnom mlinu postižu veće brzine mljevenja, reaktanti mogu biti samo oksidi zbog mogućnosti nastanka otrovnih plinova, a produkt sinteze su često nanočestice [1].

Nedostatci ove metode su visoke reakcijske temperature, velike čestice te ograničen stupanj homogenosti [1]. Kao prednost može se izdvojiti velika dostupnost eksperimentalnih podataka u literaturi [9].

2.2.2 Sinteza postupkom iz otopine

Metode sinteze iz otopine mogu se klasificirati na temelju sredstava koja se koriste za uklanjanje otapala. Odvajanje čvrste i tekuće faze može se provoditi filtracijom, centrifugiranjem ili termičkom obradom postupcima poput isparavanja, sublimacije. Za ovakav postupak sinteze potrebno je uzeti u obzir kompatibilnost otapala, topljivost, čistoću, toksičnost te cijenu [2].

Postupci koji uključuju sintezu iz otopine su Pechnijeva metoda, modificirana Pechnijeva metoda (limunski postupak), koprecipitacija te hidrotermalna metoda. Navedene metode koriste se za sintezu nanomaterijala, a sirovine za reakciju mogu biti nitrati, acetati i oksalati. Zbog odvijanja reakcije u otopini postiže se bolja homogenost, što je jedna od prednosti ove metode. Dodatne prednosti postupaka sinteze iz otopine očituju se u poboljšanoj reaktivnosti, nižoj temperaturi provedbe sinteze, boljoj kontroli stehiometrije, veličine čestica te čistoće produkata [1].

2.2.3 Sinteza reakcijom u plinovitom stanju

Sinteza reakcijom u plinovitom stanju koristi se za proizvodnju perovskitnih filmova specifičnog sastava i debljine. Tehnike koje se koriste su laserska ablacija, epitaksija molekulskim snopom, magnetronsko raprašivanje, isparavanje snopom elektrona i toplinsko ispravanje [4]. Sinteza se može provoditi pri temperaturi kristalizacije, u srednjem rasponu temperatura (500 – 800 °C) ili na niskoj temperaturi nakon čega slijedi žarenje. Produkti sinteze našli su primjenu u solarnim ćelijama, poluvodičkim uređajima, uređajima za kemijske reaktore i katalizatore i drugo, a industrijski interes za sintezu u plinovitom stanju sve više raste [1].

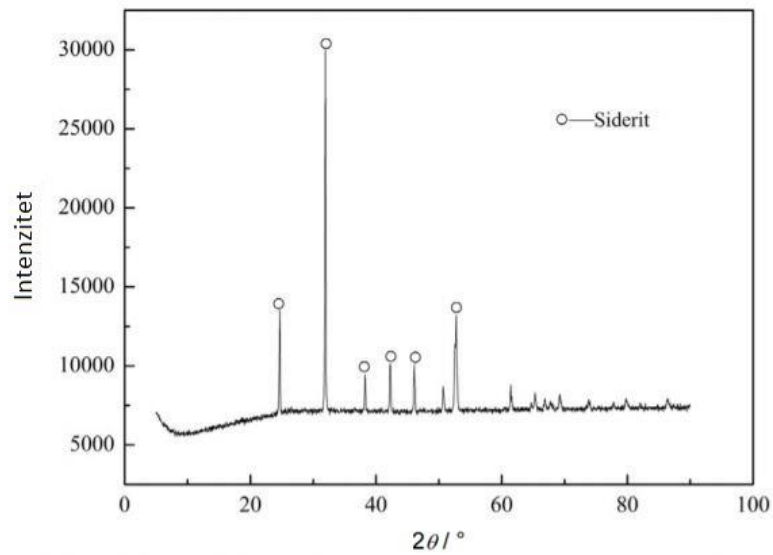
2.3 Tehnike karakterizacije

2.3.1 Rendgenska difrakcijska analiza

Rendgenske zrake predstavljaju područje elektromagnetskog zračenja valnih duljina 1 – 100 Å. Rendgensko zračenje nastaje u rendgenskoj cijevi gdje se elektroni sa katode ubrzavaju velikom razlikom potencijala i udaraju u anodu uz oslobađanje velike količine topline te je stoga anodu potrebno stalno hladiti tekućom vodom. Budući da su duljine kemijskih veza u kristalnim uzorcima reda veličine 1 – 2 Å, oni mogu poslužiti kao optička rešetka za rendgensko zračenje. Interakcijom rendgenskog zračenja s kristalnim uzorkom dolazi do difrakcije rendgenskog zračenja. Rendgenska difrakcija se može objasniti kao refleksija rendgenskog zračenja od jednako udaljenih paralelnih ploha unutar kristala, prilikom čega nastaje koherentno zračenje. Plohe unutar kristala su udaljene za razmak d . Mjerenjem difrakcijskog kuta, θ , kod kojeg se javlja maksimum i poznavanjem valne duljine rendgenskog zračenja, λ , može odrediti međuplošni razmak, d , pomoću Braggove jednadžbe ($2d \sin\theta = n\lambda$) [10].

Tehnika rendgenske difrakcijske analize koristi se za identifikaciju, određivanje strukture, defekata ili definiranje oštećenja praškastih polikristaličnih uzoraka. Analizom se dobiva difrakcijska slika, odnosno difraktogram koji predstavlja grafički prikaz ovisnosti intenziteta difraktiranog zračenja o difrakcijskom kutu (slika 3.). Kako odnos intenziteta u difraktogramu ovisi o vrsti atoma, njihovom rasporedu i položaju, može se zaključiti da dva različita uzorka ne mogu dati isti difraktogram što ujedno predstavlja temelj kvalitativne rendgenske analize. Difraktogram smjese kristaličnih tvari pokazuje maksimume svih prisutnih tvari, a intenzitet ovisi o udjelu u smjesi. Identifikacija se provodi pomoću Hanawaltovog indeksa, a kasnije se usporedbom sa bazom podataka Međunarodnog centra za difrakcijske podatke (engl. International Center for Diffraction Data, ICDD) može provjeriti postoji li preklapanje difraktograma i potvrditi identifikacija. U karticama su sadržani podatci kao što su kemijska formula, naziv spoja, podatci o međuplošnim razmacima, difrakcijski maksimumi, odnos između relativnih intenziteta, difrakcijskog kuta i odgovarajućih Millerovih indeksa (hkl). Mjerenja su ograničena na površinu materijala zbog male dubine prodiranja rendgenskih zraka [8,10].

Prednosti rendgenske difrakcijske analize su velika brzina i jednostavnost, dostupnost, cijena, izmjerena mikro i makro naprežanja. Kao nedostaci mogu se promatrati primjenjivost samo na polikristalne materijale, utjecaj veličine i strukture zrna na točnost te je potrebna pažljiva priprema površine [11].



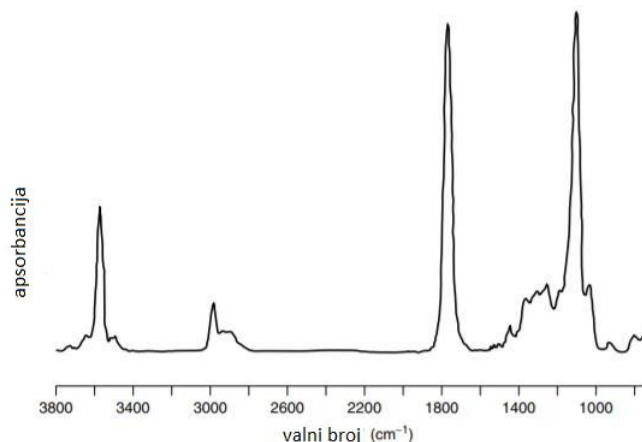
Slika 3. Izgled difraktograma na primjeru siderita [12]

2.3.2 Infracrvena spektroskopija s Fourierovim transformacijama (FTIR)

Infracrvena spektroskopija prateća je tehnika uz rendgensku difrakcijsku analizu i koristi se za detekciju, odnosno identifikaciju funkcionalnih skupina u uzorku. Valne duljine infracrvenog zračenja protežu se 2,5 – 15,0 μm . Budući da zračenje u IR spektru nema dovoljnu energiju za pobudu i prijelaze elektrona, međudjelovanje infracrvenog zračenja s uzorkom uzrokuje apsorpciju infracrvene svjetlost te dolazi do vibracije atoma oko ravnotežnih položaja. Svaki atom će vibrirati određenom frekvencijom koja ovisi o masi atoma, jačini i duljini veza [13,14].

Najznačajniji napredak infracrvene spektroskopije jest u razvitku FTIR tehnike koja je omogućila smanjenje vremena potrebnog za dobivanje podataka. Dodatne prednosti su preciznost, jednostavnost provođenja analize te osjetljivost u razlikovanju materijala [15].

Ulazna infracrvena zraka razdvaja se u dvije optičke zrake pomoću djelatnika snopa koji je sastavnica interferometra. Jedna zraka se reflektira o stacionarno zrcalo, a druga se reflektira o pokretno zrcalo koje se kreće po optičkoj osi. Rezultirajući signal je interferogram koji predstavlja grafički prikaz ovisnosti apsorpcije o valnom broju, a razlučivost signala ograničena je maksimalnom razlikom u putanji između dvije zrake. Vrijednosti valnih brojeva padaju udesno kao što je prikazano na slici 4. [16].



Slika 4. Primjer infracrvenog spektra 2-hidroksipropionske kiseline (mliječne kiseline) [17]

3 EKSPERIMENTALNI DIO

3.1 Kemikalije

U eksperimentalnom dijelu rada korištene su sljedeće kemikalije:

- stroncijev karbonat, SrCO_3 , 99,5 %; Alfa Aesar GmbH; $M = 147,63 \text{ g mol}^{-1}$
- barijev karbonat, BaCO_3 , p.a.; 99 %; Kemika; $M = 197,37 \text{ g mol}^{-1}$
- lantanov (III) oksid, La_2O_3 , p.a.; $\geq 99 \%$; Sigma - Aldrich; $M = 325,81 \text{ g mol}^{-1}$
- manganov (IV) oksid, MnO_2 , p.a.; min. 92 %; Carlo Erba; $M = 86,94 \text{ g mol}^{-1}$ („stari”)
- manganov (IV) oksid, MnO_2 , p.a.; 99 %; Acros Organics; $M = 86,94 \text{ g mol}^{-1}$ („novi”)
- dušična kiselina, HNO_3 , p.a.; 65%; Riedel-de Haën, $M = 63,01 \text{ g mol}^{-1}$
- amonijev bikarbonat, NH_4HCO_3 , p.a.; 99 – 101%; Honeywell; $M = 79,06 \text{ g mol}^{-1}$
- etanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, p.a.; 96 %; KEFO; $M = 46,07 \text{ g mol}^{-1}$

Za potrebe ispitivanja kako reaktant utječe na sintezu manganita, dodatno je pripremljen i lantanov karbonat oktahidrat ($\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) postupkom precipitacije (taloženja). Postupak je proveden na način da je 0,005 mol La_2O_3 otopljeno u određenom volumenu 0,5 M HNO_3 nakon čega je uslijedilo dodavanje 10 %-tne otopine NH_4HCO_3 kao taložnog sredstva. Dobiveni talog od otopine je odvojen filtracijom te sušen na sobnoj temperaturi tijekom 24 h nakon čega je usitnjavanjem dobiven prah $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

3.2 Postupak ručne homogenizacije

U postupku ručne homogenizacije stehiometrijska količina polazne tvari za A kation (stroncijeva karbonata, lantanova (III) oksida, lantanova karbonata, barijeva karbonata) i manganova (IV) oksida miješa se u ahatnom tarioniku. Kao medij za miješanje koristi se etanol kojeg se dodaje po 1 mL u 3 – 5 obroka. Uzorci stroncijeva manganita (SrMnO_3) i lanatanova manganita (LaMnO_3) pripremljeni su sa „starim” i „novim” manganovim (IV) oksidom. Uzorak barijeva manganita (BaMnO_3) pripremljen je miješanjem samo sa „starim” manganovim (IV) oksidom. Nakon što su uzorci homogenizirani, ostavljaju se na sušenje nakon kojeg slijedi kalciniranje. Uzorci stroncijeva manganita kalciniraju se pri temperaturi od 1000 °C, a pri temperaturi od 1200 °C kalciniraju se uzorci lanatanova i barijeva manganita.

U tablici 1. prikazane su oznake uzoraka koje su korištene u analizi dobivenih rezultata, pri čemu se oznaka 1 odnosi na uzorak sintetiziran sa „starim”, a 2 s „novim” MnO_2 .

Tablica 1. Oznake sintetiziranih uzoraka

Oznake	Reaktanti	Uvjeti žarenja	Željena faza
<i>HS_1</i> <i>HS_2</i>	$\text{SrCO}_3, \text{MnO}_2$	1000 °C / 2 h	SrMnO_3
<i>HLO_1</i> <i>HLO_2</i>	$\text{La}_2\text{O}_3, \text{MnO}_2$	1200 °C / 2 h	LaMnO_3
<i>HLC_1</i> <i>HLC_2</i>	$\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O},$ MnO_2	1200 °C / 2 h	LaMnO_3
<i>HB_1</i>	$\text{BaCO}_3, \text{MnO}_2$	1200 °C / 2 h	BaMnO_3

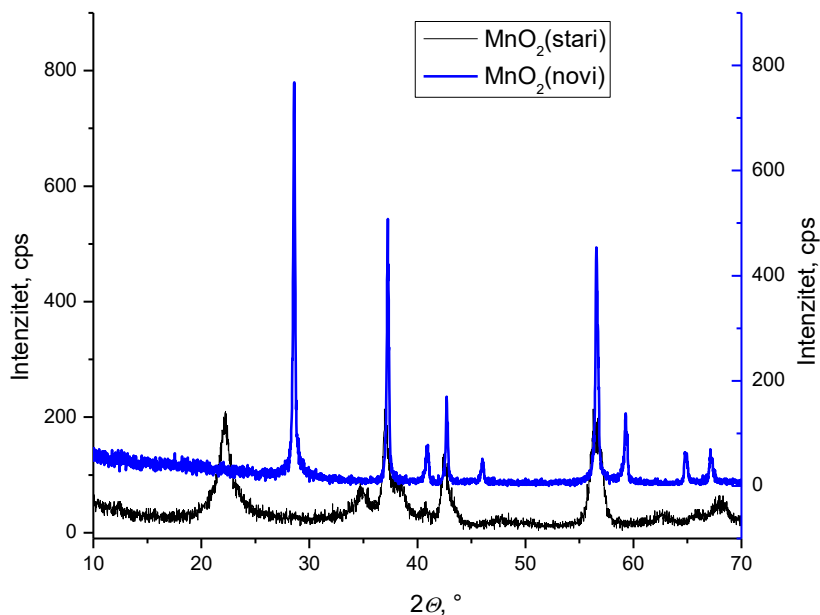
3.3 Karakterizacija uzoraka

FTIR analiza provedena je na infracrvenom spektrofotometru s Fourierovom transformacijom signala Bruker Vertex 70 s MIR-ATR detektorom. Raspon snimanja bio je od 4000 do 400 cm^{-1} uz spektralnu rezoluciju od 4 cm^{-1} .

XRD analiza provedena je na difraktometru Shimadzu XRD 6000 s Cu katodom rendgenskog zračenja valne duljine $\lambda(\text{K}_\alpha) = 1,54 \text{ \AA}$ uz akceleracijski napon od 30 kV. Difraktogrami su snimljeni u rasponu od 10 do 70° 2θ s korakom od 0,02° i vremenom zadržavanja od 0,6 s.

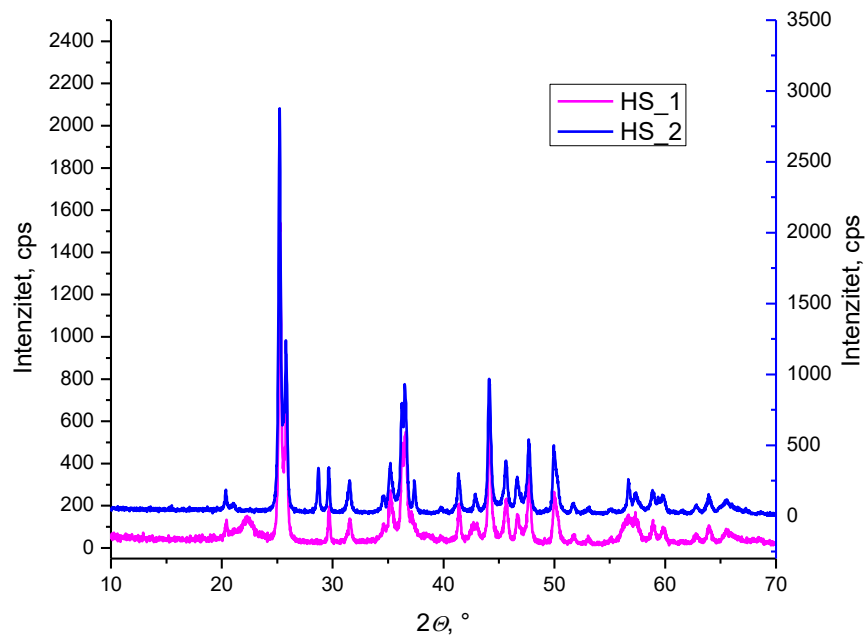
4 REZULTATI I RASPRAVA

4.1 XRD analiza



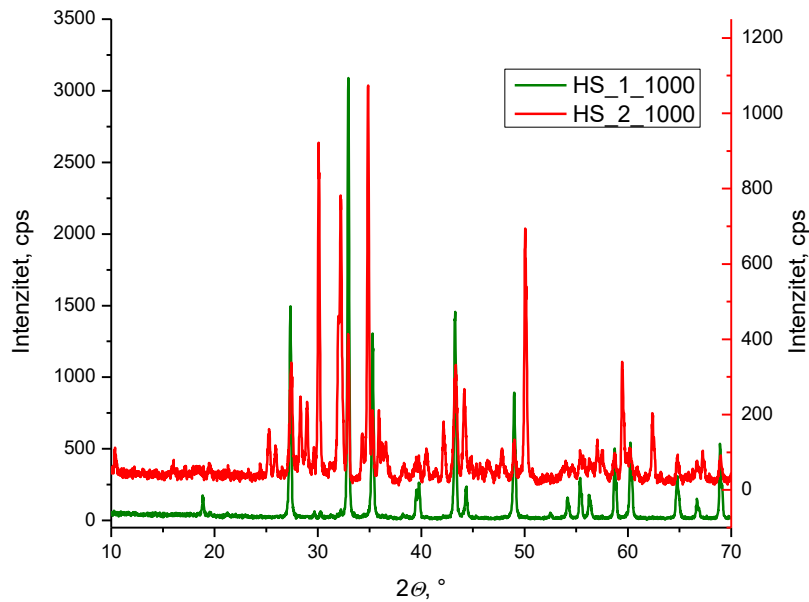
Slika 5. Rezultati rendgenske analize reaktanta MnO₂

Na slici 5. prikazani su difraktogrami „starog” i „novog” MnO₂. Difraktogrami dva različita MnO₂ se vizualno razlikuju što ukazuje na to da se radi o dva različita kristalna sustava. Obradom rezultata utvrđeno je da „stari” MnO₂ (ICDD 12-0713) kristalizira u heksagonskom susatvu te nosi naziv akhtenskit. „Novi” MnO₂ (ICDD 24-0735) kristalizira u tetragonskom sustavu i njegov naziv je piroluzit.



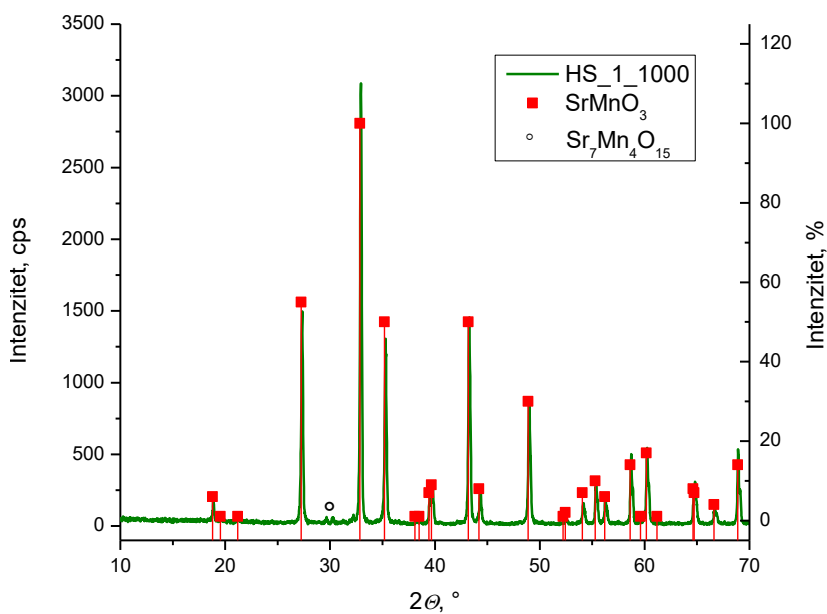
Slika 6. Rezultati rendgenske analize sirovih uzoraka HS_1 i HS_2

Na slici 6. prikazani su rezultati rendgenske analize sirovih uzoraka HS_1 i HS_2. Preklapanjem snimljenog difraktograma s ICDD karticama potvrđena je prisutnost dviju pomiješanih faza reaktanata u oba uzorka. U uzorku HS_1 prisutni su SrCO_3 (ICDD 5-0418) i akhtenskit. U uzorku HS_2 prisutni su SrCO_3 i piroluzit.

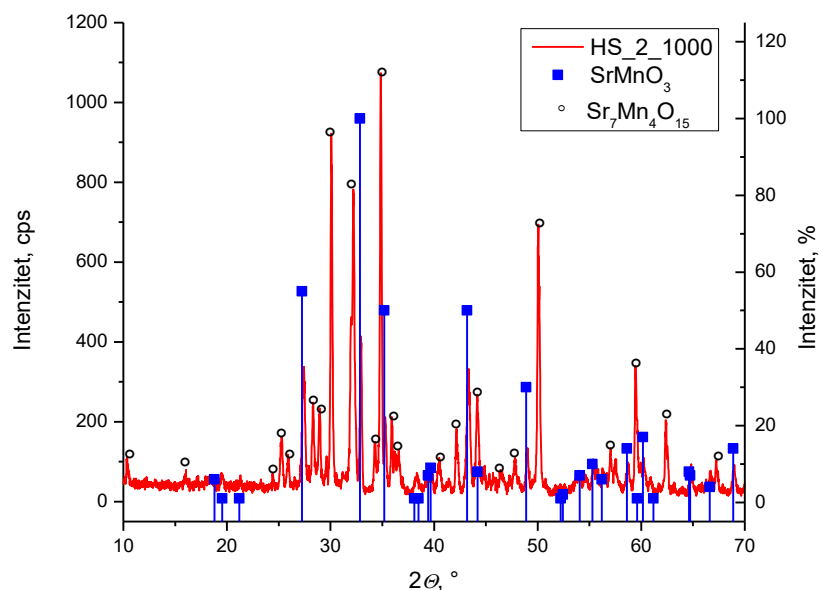


Slika 7. Rezultati rendgenske analize uzoraka HS_1 i HS_2 žarenih na 1000 °C

Slika 7. prikazuje difraktogram žarenih uzoraka HS_1 i HS_2. Obradom rezultata utvrđeno je da su u oba uzorka prisutne dvije faze i to SrMnO_3 (ICDD 24-1213) i $\text{Sr}_7\text{Mn}_4\text{O}_{15}$ (ICDD 48-0753). Detaljne analize difraktograma prikazane su na slikama 8. i 9.

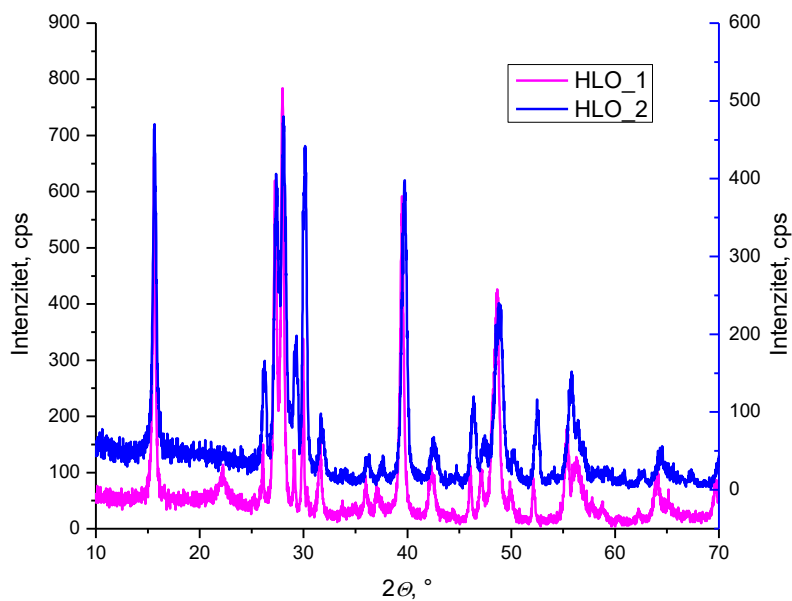


Slika 8. Usporedba sastava uzorka HS_1 žarenog na temperaturi od 1000 °C



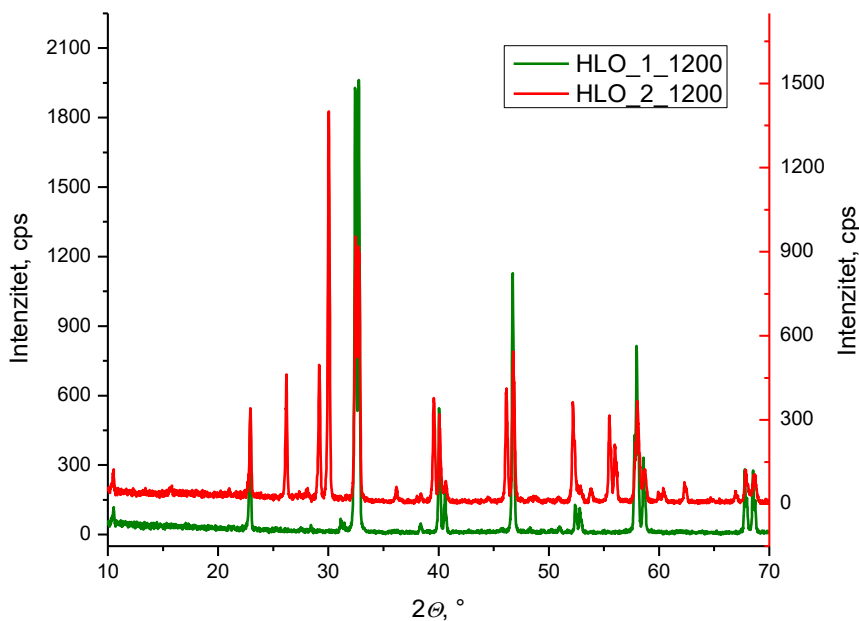
Slika 9. Usporedba sastava uzorka HS_2 žarenog pri temperaturi od 1000 °C

Iz prikazanih rezultata vidljivo je da je žarenjem uzorka HS_1 nastao gotovo čist stroncijev manganit, dok u uzorku HS_2_1000 uz SrMnO₃ dominira sporedna Sr₇Mn₄O₁₅ faza.



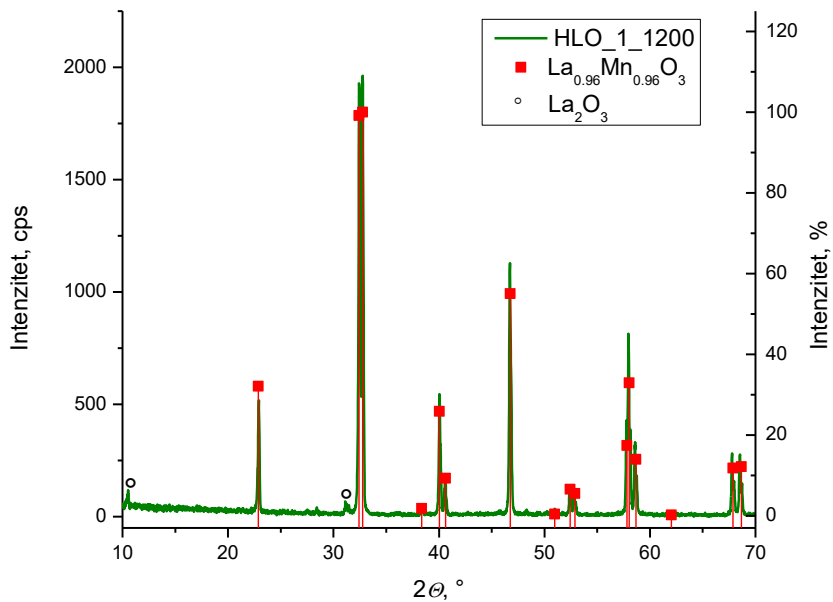
Slika 10. Rezultati rendgenske analize sirovih uzoraka HLO_1 i HLO_2

Na slici 10. prikazani su difraktogrami sirovih uzoraka HLO_1 i HLO_2. Preklapanjem kartica sa difraktogramima u oba uzorka je detektirana prisutnost La_2O_3 (ICDD 5-0602). U oba uzorka prisutan je i $\text{La}(\text{OH})_3$ (ICDD 1-083-2034) koji je produkt reakcije La_2O_3 s vodom. U uzorku HLO_1 detektiran je akhtenskit, a u uzorku HLO_2 piroluzit.

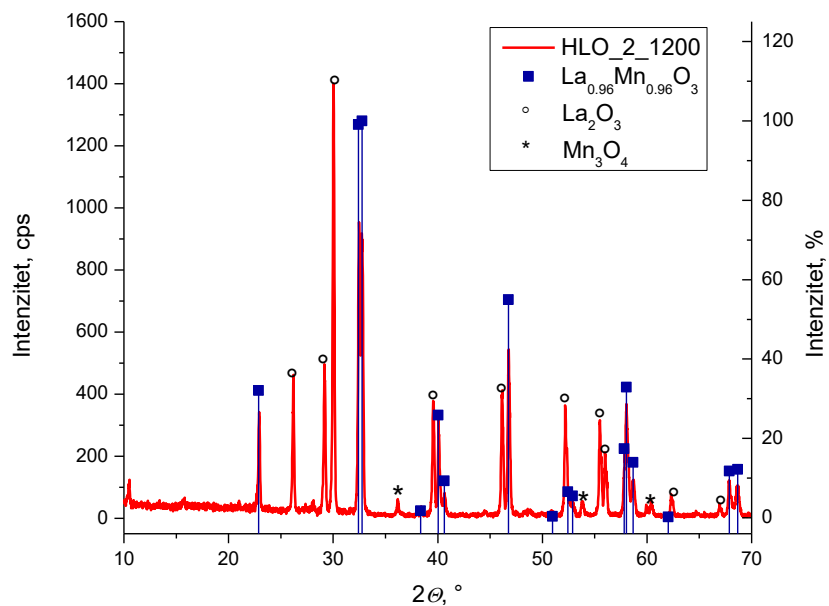


Slika 11. Rezultati rendgenske analize uzoraka HLO_1 i HLO_2 žarenih pri temperaturi od 1200 °C

Rezultati rendgenske analize uzoraka HLO_1 i HLO_2 žarenih pri temperaturi od 1200 °C prikazani su na slici 11. Utvrđeno je da su u oba uzorka, nakon žarenja, prisutni $\text{La}_{0.96}\text{Mn}_{0.96}\text{O}_3$ (ICDD 1-086-1230) i La_2O_3 . U uzorku HLO_2_1200 prisutan je i Mn_3O_4 (ICDD 24-0734). Detaljne analize difraktograma dane su na slikama 12. i 13.



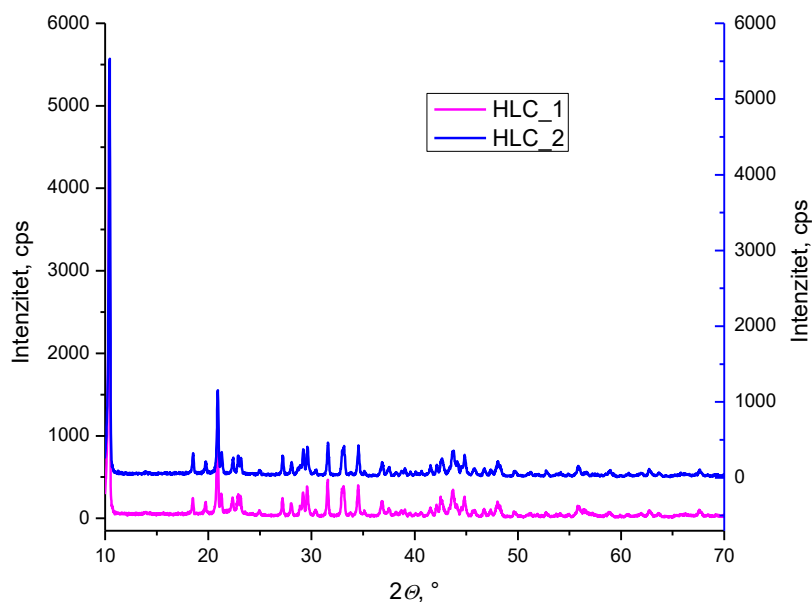
Slika 12. Difraktogram uzorka HLO_1 žarenog pri temperaturi od 1200 °C s rendgenskim karticama nastalih faza



Slika 13. Usporedba sastava uzorka HLO_2 žarenog pri temperaturi od 1200 °C

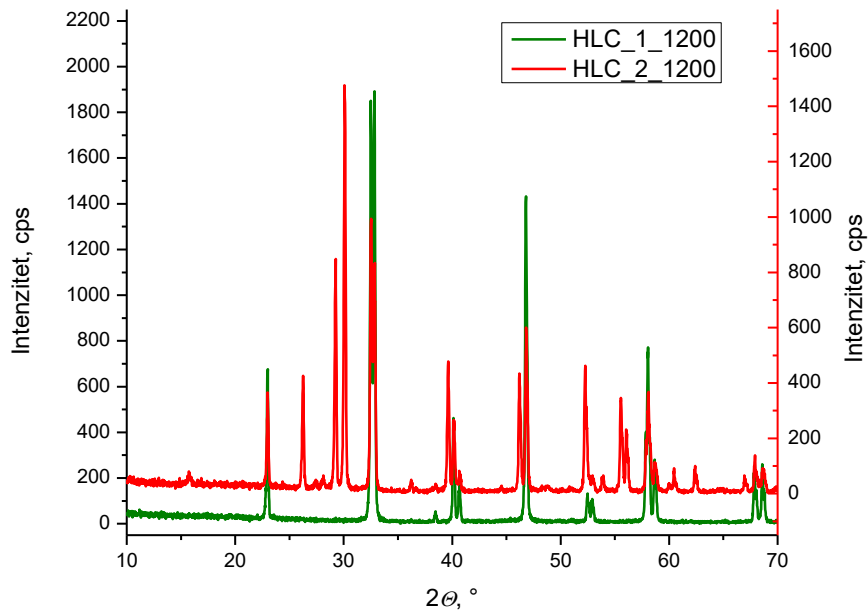
Iz slike 12. može se vidjeti kako je u uzorku dominantna faza $\text{La}_{0.96}\text{Mn}_{0.96}\text{O}_3$. Na difraktogramu žarenog uzorka HLO_2 (slika 13.) vidljivo je preklapanje maksimuma koji pripadaju

manganitnoj fazi ($\text{La}_{0.96}\text{Mn}_{0.96}\text{O}_3$), a radi preglednosti, maksimumi koji pripadaju fazi La_2O_3 označeni su sa kružićem ($^\circ$), a maksimumi koji pripadaju Mn_3O_4 označeni su zvjezdicom (*). Usporedbom dobivenih rezultata slijedi da je žarenjem uzorka HLO_1 nastao čišći lantanov manganit.



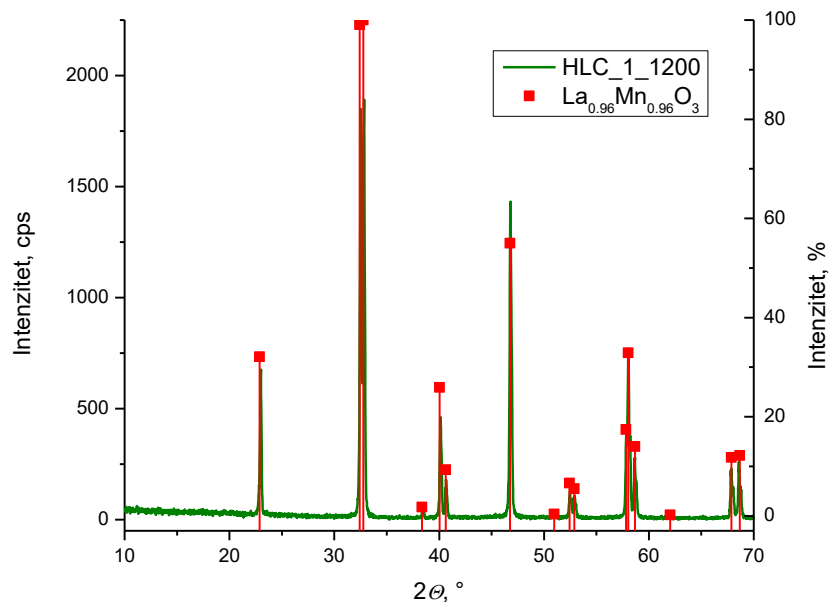
Slika 14. Rezultati rendgenske analize sirovih uzoraka HLC_1 i HLC_2

Slika 14. prikazuje difraktograme sirovih uzoraka HLC_1 i HLC_2. U oba uzorka prisutan je samo $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (ICDD 1-073-0439). U uzorku HLC_1 prisutan je i akhtenskit, a u HLC_2 piroluzit.

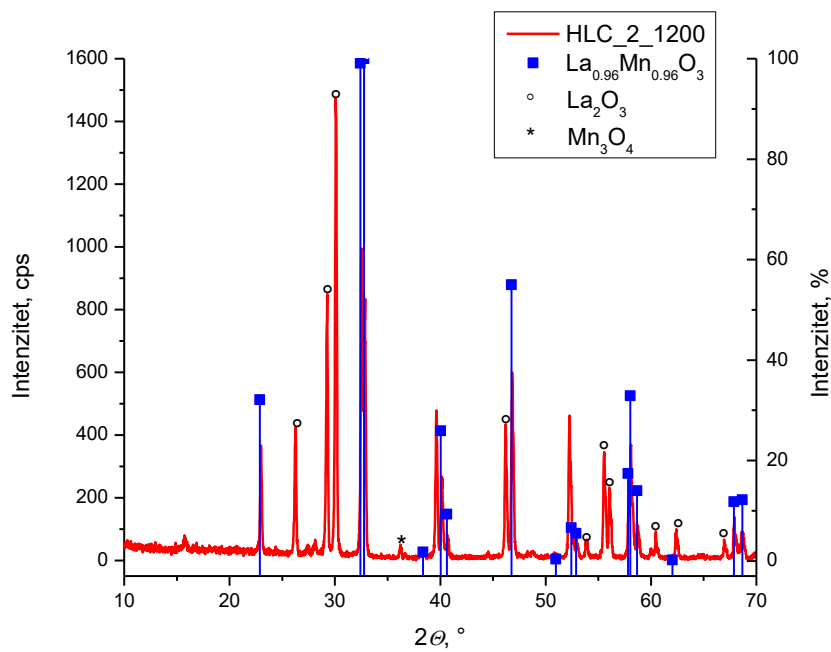


Slika 15. Rezultati rendgenske analize uzoraka HLC_1 i HLC_2 žarenih pri temperaturi od 1200 °C

Difraktogrami uzoraka HLC_1 i HLC_2 žarenih pri temperaturi od 1200 °C prikazani su na slici 15. Preklapanjem difraktograma s ICDD karticama $\text{La}_{0,96}\text{Mn}_{0,96}\text{O}_3$ (ICDD 1-073-0439), La_2O_3 (ICDD 5-0602) i Mn_3O_4 (ICDD 24-0734) utvrđen je sastav uzoraka. Uzorak HLC_1_1200 sadrži samo $\text{La}_{0,96}\text{Mn}_{0,96}\text{O}_3$, dok uzorak HLC_2_1200, uz $\text{La}_{0,96}\text{Mn}_{0,96}\text{O}_3$, sadrži La_2O_3 i Mn_3O_4 . Detaljne analize difraktograma dane su na slikama 16. i 17.



Slika 16. Usporedba sastava uzorka HLC_1 žarenog pri temperaturi od 1200 °C

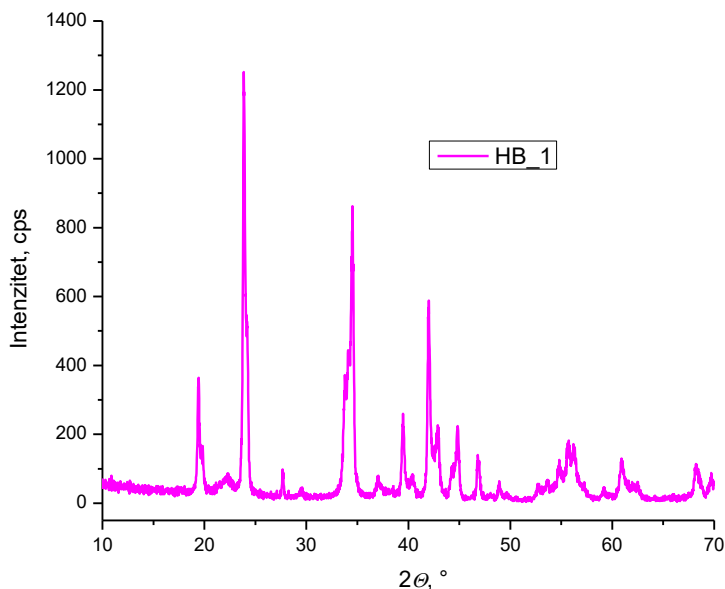


Slika 17. Usporedba sastava uzorka HLC_2 žarenog pri temperaturi od 1200 °C

Na prikazu za uzorak HLC_1_1200 (slika 16.) je vidljivo da u uzorku postoji samo $\text{La}_{0.96}\text{Mn}_{0.96}\text{O}_3$, odnosno čista faza. Na slici 17. prikazan je sastav uzorka HLC_2_1200, odnosno

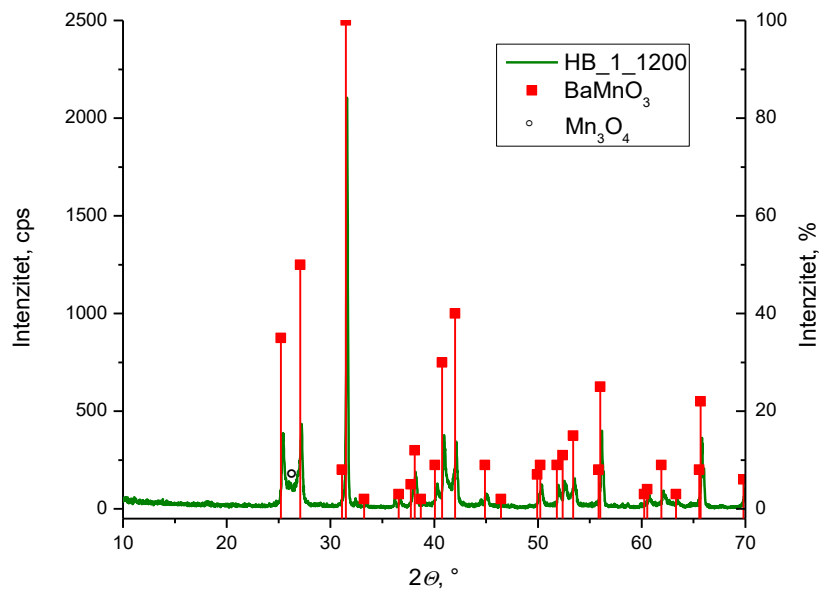
difraktogram s karticom $\text{La}_{0.96}\text{Mn}_{0.96}\text{O}_3$, maksimumi koji pripadaju fazi La_2O_3 označeni su kružićima ($^\circ$), a maksimumi koji pripadaju Mn_3O_4 zvjezdicama (*).

Svi analizirani rezultati pokazali su da čišća manganitna faza nastaje kada se kao reaktant koristi akhtenskit te je on korišten i za pokušaj sinteze BaMnO_3 postupkom ručne homogenizacije.



Slika 18. Rezultati rendgenske analize sirovog uzorka HB_1

Rendgenskom difrakcijskom analizom uzorka HB_1 dobiven je difraktogram prikazan na slici 18. Preklapanjem difraktograma s ICDD karticama utvrđeno je da su prisutne faze u uzorku BaCO_3 (ICDD 5-0378) i akhtenskit.

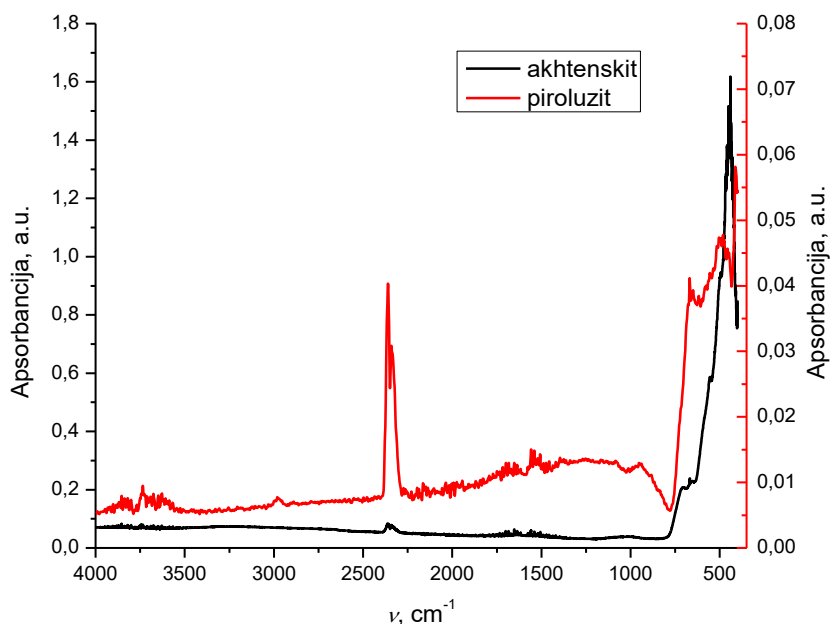


Slika 19. Rezultati rendgenske analize uzorka HB_1 žarenog pri temperaturi 1200 °C

Preklapanjem difraktograma uzorka HB_1 žarenog pri temperaturi od 1200 °C i ICDD kartica, potvrđena je prisutnost dviju različitih faza u uzorku. Jedna od faza jest BaMnO_{3-x} (ICDD 26-0167), a druga Mn₃O₄ (ICDD 24-0734), što je prikazano na slici 19.

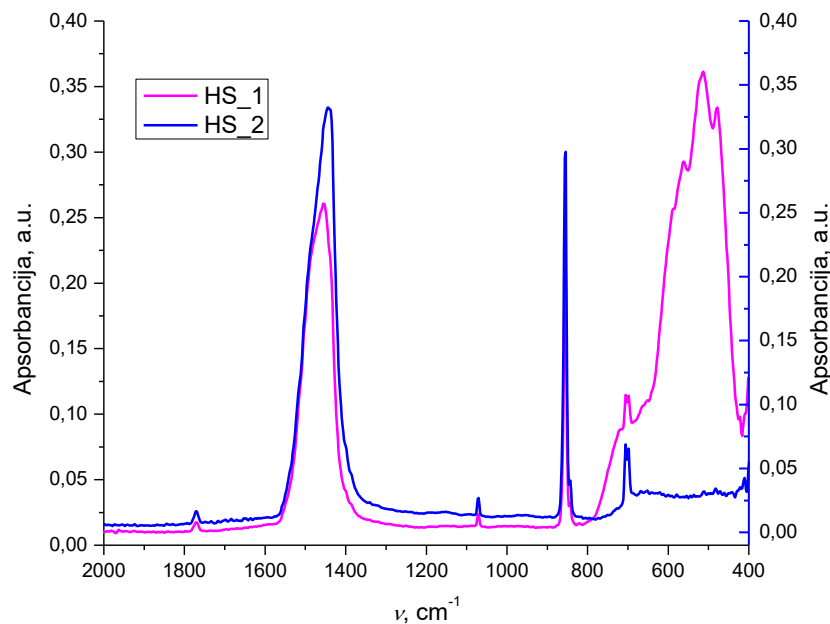
Željene faze SrMnO₃, LaMnO₃ i BaMnO₃ kristaliziraju u heksagonskom sustavu kao i akhtenskit, što može biti razlog da su čišći spojevi dobiveni sintezom s akhtenskitom.

4.2 FTIR analiza



Slika 20. FTIR spektri reaktanata – akhtenskita i piroluzita

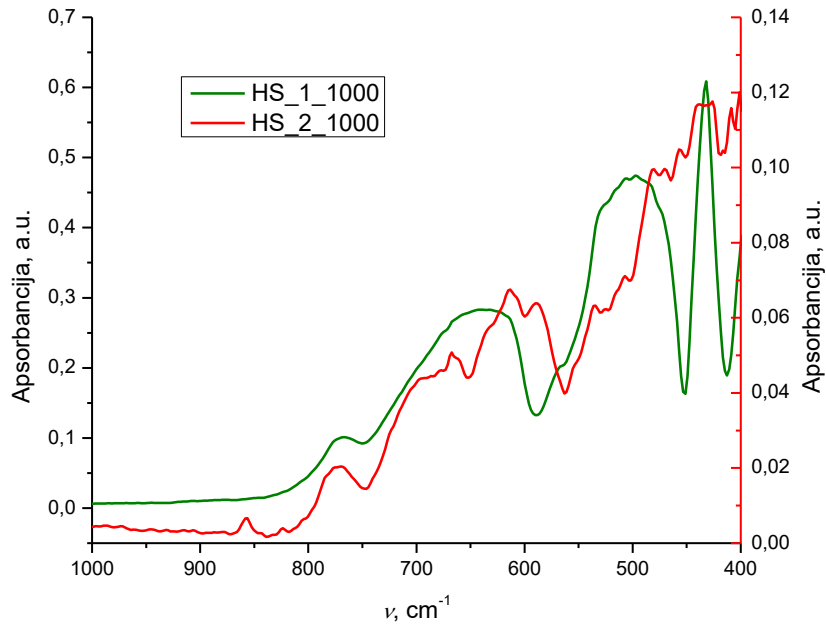
Na slici 20. prikazani su FTIR spektri akhtenskita i piroluzita. U uzorku akhtenskita nema nikakvih vibracija sve do 800 cm^{-1} . Vibracije koje se javljaju u rasponu valnih brojeva $700 - 400\text{ cm}^{-1}$ potječu od vibracije Mn-O veza. U uzorku piroluzita pojavljuju se vibracije u području $3800 - 3500\text{ cm}^{-1}$ koje se pripisuju vibracijama koje potječu od O-H veze. Vibracije u području $2100 - 800\text{ cm}^{-1}$ rezultat su vibracija O-H u kombinaciji sa Mn, dok vibracije u području $700 - 400\text{ cm}^{-1}$ potječu od vibracija Mn-O veza iz reaktanta MnO_2 . Prisutnost O-H vibracija ukazuje na hidratnu prirodu piroluzita.



Slika 21. FTIR spektri sirovih uzoraka HS_1 i HS_2

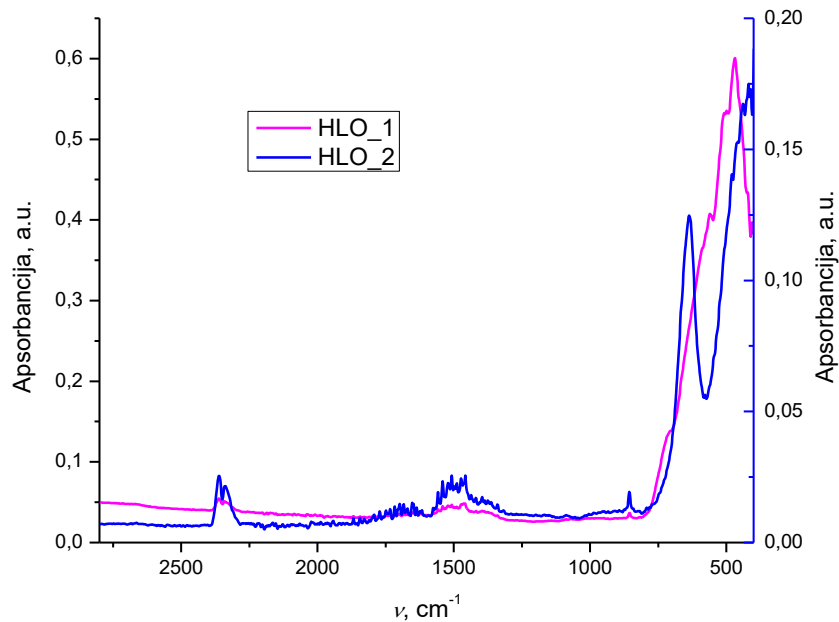
Na prikazu FTIR spektara sirovih uzoraka HS_1 i HS_2, na slici 21., pojavljuju se tri vrpce karakteristične za karbonatnu skupinu. Na 1400 cm^{-1} javlja se prva karbonatna vrpca koja potječe od asimetričnog rastezanja karbonatne skupine. Druga karbonatna vrpca javlja se na $\sim 860\text{ cm}^{-1}$ zbog savijanja karbonatne skupine izvan ravnine. Na $\sim 710\text{ cm}^{-1}$ vidljiva je treća karbonatna vrpca koja se javlja zbog savijanja u istoj ravnini.

U uzorku HS_1 u rasponu $600 - 400\text{ cm}^{-1}$ javljaju se vibracije koje potječu od Mn-O veza iz akhtenskita, dok u uzorku HS_2 te vibracije ne postoje.



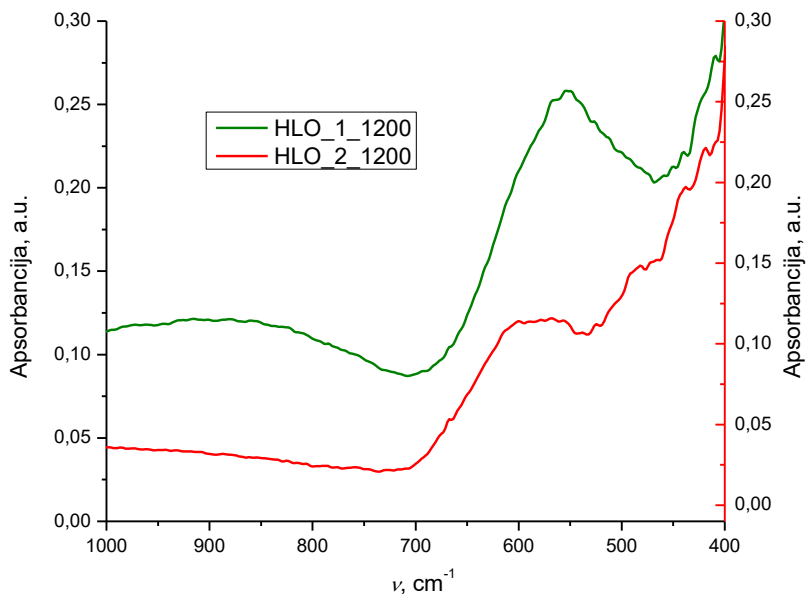
Slika 22. FTIR spektri uzoraka HS_1 i HS_2 žarenih pri temperaturi od 1000 °C

FTIR spektri uzoraka HS_1 i HS_2 žarenih pri temperaturi od 1000 °C prikazani su na slici 22. U oba uzorka vidljive su vibracije u rasponu 700 – 400 cm^{-1} koje potječu od vibracija MnO_6 oktaedara i ukazuju da je nakon žarenja došlo do nastanka manganitne faze.



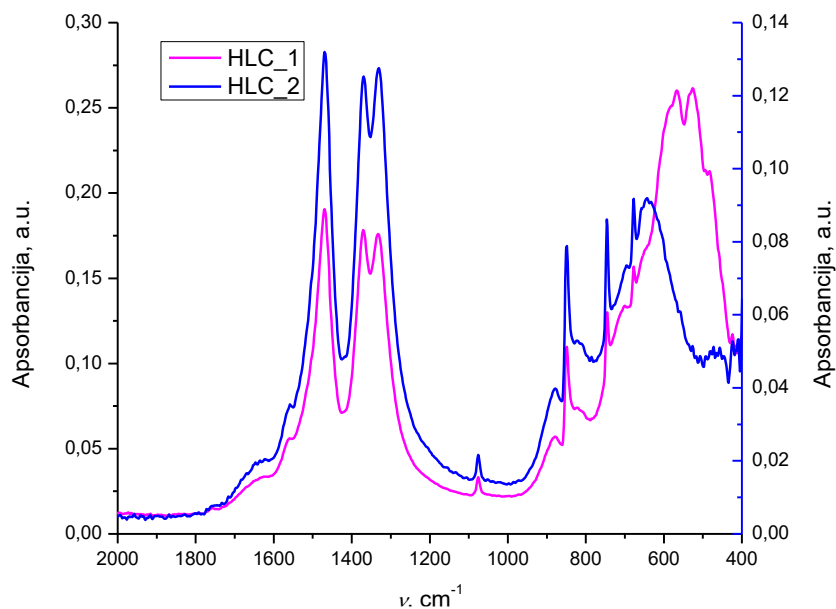
Slika 23. FTIR spektri sirovih uzoraka HLO_1 i HLO_2

Prikaz na slici 23. predstavlja FTIR spektre sirovih uzoraka HLO_1 i HLO_2. U oba uzoka vidljive su vibracije u području $600 - 400 \text{ cm}^{-1}$ i one potječu od Mn-O veze. Kod uzorka HLO_2 izraženija je vrpca na 1500 cm^{-1} koja potječe od La-O vibracija.



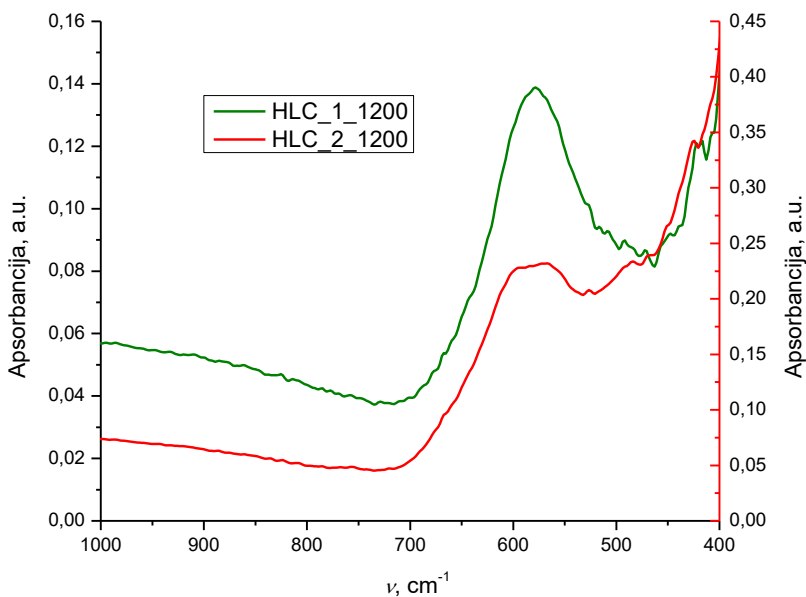
Slika 24. FTIR spektri uzoraka HLO_1 i HLO_2 žarenih na temperaturi od $1200 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Na slici 24. prikazani su FTIR spektri uzoraka HLO_1 i HLO_2 žarenih na temperaturi od $1200 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Na oba spektra žarenih uzoraka vidljive su vibracije u području $600 - 400 \text{ cm}^{-1}$ koje potječu od manganita.



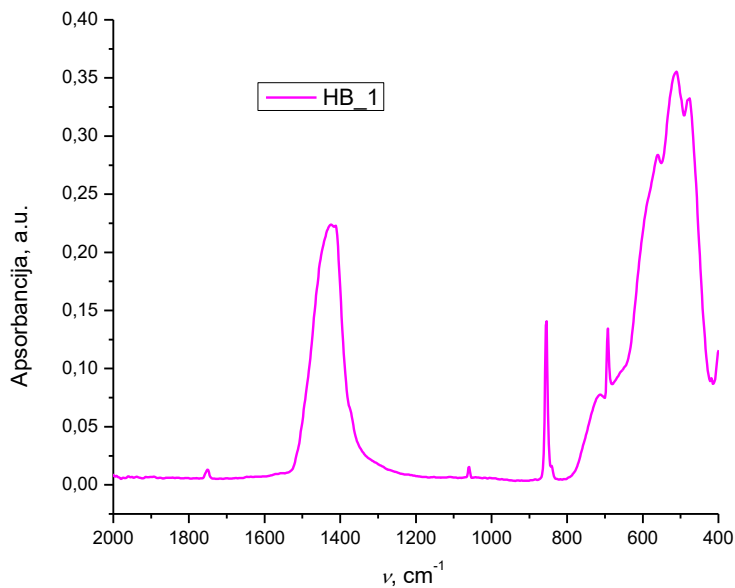
Slika 25. FTIR spektri sirovih uzoraka HLC_1 i HLC_2

Slika 25. prikazuje FTIR spektre sirovih uzoraka HLC_1 i HLC_2. U oba uzorka vidljive su tri karakteristične vrpce karbonata na $\sim 1400\text{ cm}^{-1}$, $\sim 800\text{ cm}^{-1}$ i $\sim 710\text{ cm}^{-1}$. Vrpca na $\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ je pocijepana, a vibracije u rasponu $600 - 400\text{ cm}^{-1}$ potječu od Mn-O veze.



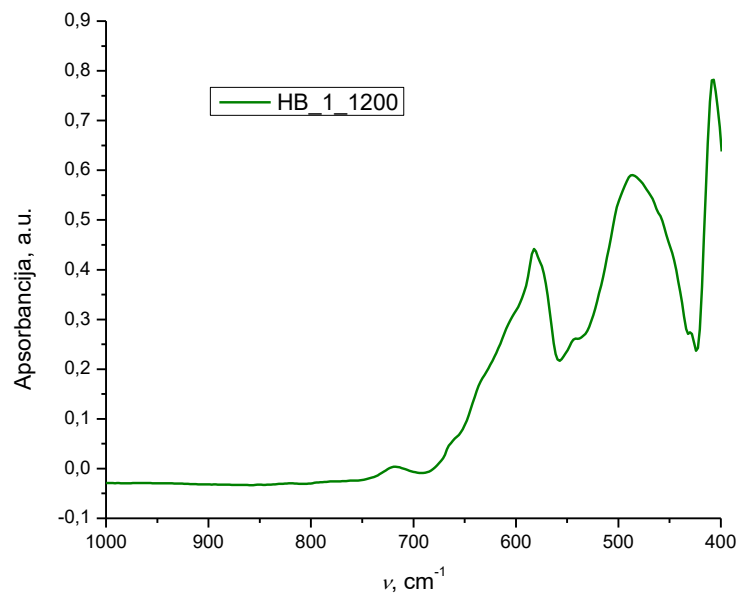
Slika 26. FTIR spektri uzoraka HLC_1 i HLC_2 žarenih pri temperaturi od 1200 °C

U žarenim uzorcima HLC_1 i HLC_2 prisute su karakteristične vibracije MnO₆ oktaedara u području 600 – 400 cm⁻¹ što dokazuje da su nakon žarenja nastali manganiti.



Slika 27. FTIR spektar sirovog uzorka HB_1

Slikom 27. Prikazan je FTIR spektar sirovog uzorka HB_1 na kojem se pojavljuju vrpce koje pripadaju barijevom karbonatu, odnosno karbonatnim skupinama, na ~1400cm⁻¹, ~800 cm⁻¹ i ~650 cm⁻¹. U rasponu 600 – 400 cm⁻¹ postoje vrpce Mn-O vibracija.



Slika 28. FTIR spektar uzorka HB_1 žarenog pri temperaturi od 1200 °C

FTIR spektar uzorka HB_1 žarenog pri temperaturi od 1200 °C prikazan je na slici 28. Nakon žarenja uzorka HB_1 pri temperaturi od 1200 °C nisu više prisutne vibracije karbonata, nego samo vibracije MnO₆ oktaedara koje se pojavljuju u rasponu valnih brojeva 600 – 400 cm⁻¹.

5 ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada bio je reakcijom u čvrstom stanju sintetizirati spojeve stroncijeva manganita (SrMnO_3), lanatanova manganita (LaMnO_3) i barijeva manganita (BaMnO_3) koristeći dva različita manganova (IV) oksida (MnO_2) te tako ispitati utjecaj reaktanata na sintezu. Cilj je bio dobiti što čišću željenu manganitnu fazu.

Rezultati dobiveni rendgenskom difrakcijskom analizom te infracrvenom spektroskopijom s Fourierovim transformacijama pokazuju da su čišći spojevi dobiveni sintezom s akhtenskitom. Razlog tome je taj što akhtenskit kristalizira u heksagonskom sustavu kao i SrMnO_3 , LaMnO_3 i BaMnO_3 faze koje je cilj bio sintetizirati. S druge strane, piroluzit kristalizira u tetragonskom sustavu te postupak ručne homogenizacije nije bio energijski dovoljno jak da se smanji stabilnost te kristalne rešetke i omogući reakciju koja bi dovela do nastanka potpuno čiste manganitne faze.

6 LITERATURA

- [1] D. Kumar, R. S. Yadav, Monika, A. Kumar Singh, S. B. Rai, *Synthesis Techniques and Applications of Perovskite Materials*, u: *Perovskite Materials, Devices and Integration* (H. Tian, ur.), IntechOpen, 2020, <https://doi.org/10.5772/intechopen.86794> (pristup: 15. 5. 2021.)
- [2] N. F. Atta, A. Galal, E. H. El-Ads, *Perovskite Nanomaterials-Synthesis, Characterization and Applications*, u: *Perovskite Materials: Synthesis, Characterisation, Properties, and Applications* (L. Pan, G. Zhu, ur.), IntechOpen, 2016, <https://doi.org/10.5772/61280> (pristup: 15. 5. 2021.)
- [3] V. H. Nguyen, H. H. Do, T. V. Nguyen, P. Singh, P. Raizada, A. Sharma, S. S. Sana, A. N. Grace, M. Shokouhimehr, S. H. Ahn, C. Xia, S. Y. Kim, Q. V. Le, *Perovskite oxide-based photocatalysts for solar-driven hydrogen production: Progress and perspectives*, *Sol. Energy*, 211 (2020) 584-599.
- [4] E. A. R. Assirey, *Perovskite synthesis, properties and their related biochemical and industrial application*, *Saudi Pharm. J.*, 27 (2019) 817-829.
- [5] A. Havliček, *Priprava kalcij-manganitnog praška za nanošenje tankih prevlaka iz suspenzije*, diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, 2018.
- [6] A. Žužić, J. Macan, *Permanganometric determination of oxygen nonstoichiometry in manganites*, *Open Ceram.*, 5 (2021) 100063 (1-15.)
- [7] 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.
- [8] M. Ivezić, *Kemijska sinteza stroncijeva i lantanova manganita*, diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, 2020.
- [9] D. D. Athayde, D. F. Souza, A. M. A. Silva, A. M. Alysson, D. Vasconcelos, E. H. M. Nunes, J. C. Diniz da Costa, W. L. Vasconcelos, *Review of perovskite ceramic synthesis and membrane preparation methods*, *Ceram. Int.*, 42 (2016) 6555-6571.

- [10] J. Macan, *Struktura i svojstva anorganskih nemetalnih materijala*, interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, 2008.
- [11] *X-ray Diffraction*, Veqter Ltd., 2020; <https://www.veqter.co.uk/residualstress-measurement/x-ray-diffraction> (pristup: 24. 6. 2021.)
- [12] L. Li, H. Hao, Z. Yuan, J. Liu, *Molecular dynamics simulation of siderite-hematite-quartz flotation with sodium oleate*, *Appl. Surf. Sci.*, 419 (2017) 557-563.
- [13] I. Škorić, *Molekulska spektroskopija*, nastavni tekst, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, 2013.
- [14] G. Radić, *Mikrostruktura elektroispređenih nanovlakana oksida željeza*, diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, 2019.
- [15] S. Močinić, T. Zubin Ferri, *FT-IR spektroskopska analiza prapovijesne kereamike iz Osora*, *Histria archaeol.*, 44 (2014) 5-30.
- [16] M. Rašić, *Praćenje utjecaja valproate na molekularni sustav medija tijekom kulture štakorskog zametka metodom infracrvene spektrometrije*, diplomski rad, Medicinski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 2016.
- [17] B. Stuart, *Infrared spectroscopy: Fundamentals and applications*, John Wiley & Sons, New Jersey, 2004.