

Priprava tankih prevlaka CaMnO₃

Kralj, Suzana

Undergraduate thesis / Završni rad

2019

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:149:562456>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-18**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Suzana Kralj

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2019.

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

Kandidatkinja Suzana Kralj

Predala je izrađen završni rad dana: 29. kolovoza 2019.

Povjerenstvo u sastavu:

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

Doc. dr. sc. Anamarija Rogina, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Doc. dr. sc. Vilko Mandić, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

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

Završni ispit održat će se dana: 3. rujna 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Suzana Kralj

PRIPRAVA TANKIH PREVLAKA CaMnO_3

ZAVRŠNI RAD

Mentor: prof.dr.sc. Jelena Macan

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

doc.dr.sc. Anamarija Rogina

doc.dr.sc. Vilko Mandić

Zagreb, rujan 2019.

Zahvaljujem se mentorici prof.dr.sc. Jeleni Macan na nesebičnoj pomoći, susretljivosti, uputama i prenesenom znanju prilikom izrade završnog rada.

Zahvaljujem Ivani Panžić i Vedranu Kojiću (Laboratorij materijala za konverziju energije i senzore Zavoda za fiziku materijala Instituta Ruđer Bošković) na pomoći kod nanošenja prevlaka, te Zavodu za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale na posudbi dijela kemikalija i pribora. Rad je izrađen u sklopu projekta Hrvatske zaklade za znanost IP-2018-01-5246 Nanokompoziti s perovskitima za fotovoltaike, fotokatalizu i sensoriku.

Veliko hvala mojim roditeljima, Mirjani i Stjepanu, koji ste mi omogućili da dospijem do ovog trenutka i što ste uvijek vjerovali u mene.

SAŽETAK

Cilj ovog rada je priprava sitnih čestica kalcijevog manganita (CaMnO_3) metodom koprecipitacije. U tu svrhu ispitan je utjecaj temperature, koncentracije, vremena starenja otopine i redoslijeda miješanja na veličinu koprecipitiranih čestica. Dobiveni talozi su žareni pri temperaturi 900 °C u trajanju od 2 sata pri čemu dolazi do kristalizacije kalcijevog manganita. Koprecipitirani i žareni uzorci analizirani su rendgenskom difrakcijskom analizom, infracrvenom spektroskopskom analizom i pretražnom elektronskom mikroskopijom.

Drugi dio ovog rada obuhvaća pripravu tankih i homogenih prevlaka iz sintetiziranog praha. Praškasti CaMnO_3 homogeniziran je u tarioniku s 3 %-tnom otopinom poli(viniliden-florida) u 1-metil-2-pirolidinonu. Prevlake su nanošene na staklenu podlogu tehnikom rakel-noža (engl. „*Doctor blade*“) u debljinama od 20 μm i 40 μm . Proučavana je kvaliteta i pokrivenost podloge tako nanošenih prevlaka, a karakterizirane su pretražnom elektronskom mikroskopijom.

Eksperimentalni podaci ukazuju na činjenicu da ispitivani faktori imaju minimalan utjecaj na veličinu čestica, a značajniji utjecaj na stupanj aglomeracije i na oblik koprecipitiranih čestica. Kvalitetnije i pravilnije prevlake nanošene su iz smjesa većeg udjela krute faze te u većoj debljini.

Ključne riječi: kalcijev manganit (CaMnO_3), koprecipitacija, prevlake, rakel-nož

ABSTRACT

Preparation of thin CaMnO₃ films

The aim of this study is to prepare small particles of calcium manganite (CaMnO₃) by coprecipitation. For this purpose, the influence of temperature, concentration, aging time of the solution and the order of mixing on the size of coprecipitated particles was studied. The precipitate was calcined at 900 °C for 2 hours, resulting in crystallization of calcium manganite. Coprecipitated and calcined samples were analyzed by X-ray diffraction analysis, infrared spectroscopic analysis and scanning electron microscopy.

The second part of this study covers the preparation of thin and homogeneous coatings of synthesized powder. Samples were homogenised with 3 % solution of poly (vinylidene fluoride) in 1-methyl-2-pyrrolidinone in a mortar. Coatings were applied on a glass substrate using a doctor blade with 20 µm and 40 µm deposition thickness. The quality and coverage of the surface of the coatings was studied and characterized by scanning electron microscopy.

Experimental data point to the fact that the investigated factors have minimal effect on the particle size, and a more significant effect on the degree of agglomeration and on the form of coprecipitated particles. Coatings of better quality and homogeneity were deposited from mixtures of a higher solids content using the greater deposition thickness.

Key words: *calcium manganite (CaMnO₃), coprecipitation, coatings, doctor blade*

Sadržaj

1	UVOD	8
2	OPĆI DIO	9
2.1	STRUKTURA I SVOJSTVA KALCIJEVA MANGANITA	9
2.2	METODA KOPRECIPITACIJE	11
2.3	NANOŠENJE PREVLAKA RAKEL-NOŽEM	14
3	EKSPERIMENTALNI DIO	15
3.1	KEMIKALIJE	15
3.2	PRIPREMA UZORAKA METODOM KOPRECIPITACIJE	15
3.3	PRIPREMA SMJESE ZA NANOŠENJE PREVLAKA	18
3.4	METODE INSTRUMENTALNE ANALIZE	19
4	REZULTATI I RASPRAVA	20
4.1	UTJECAJ TEMPERATURE KOPRECIPITACIJE (CK_1 – CK_3)	20
4.2	UTJECAJ KONCENTRACIJE (CK_5 VS CK_1 I CK_4)	24
4.3	UTJECAJ (NE)STARENJA I REDOSLIJEDA MIJEŠANJA KISELE I LUŽNATE OTOPINE (CK_6 I CK_7)	25
4.4	NANOŠENJE PREVLAKA	27
5	ZAKLJUČAK	34
6	LITERATURA	35

1 UVOD

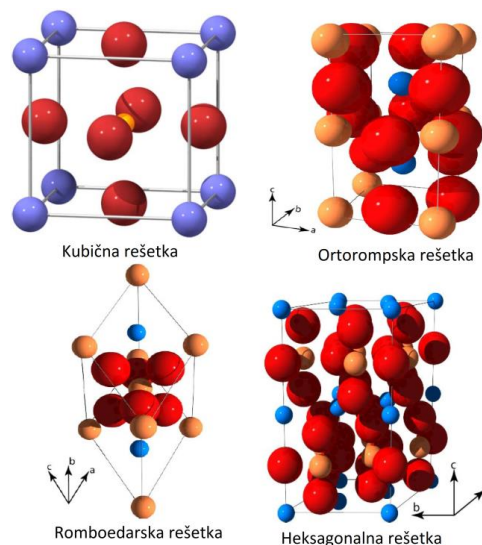
Od početka ljudske civilizacije do danas izmijenili su se brojni energenti: drvo, ugljen, nafta i zemni plin. Svi oni imaju negativan učinak na okoliš, stoga se sve više okreće korištenju obnovljivih izvora energije, poput sunca, vjetra, vode, geotermalne energije... U posljednja dva desetljeća mnogo se radi na otkrivanju novih i optimiranju postojećih materijala za fotonaponsku konverziju sunčeve u električnu energiju. Zahvaljujući dobroj toplinskoj provodnosti, termoelektrični materijali mogu pretvarati toplinu u električnu energiju. Prikladnima za te namjene pokazali su se materijali perovskitne strukture, jedan od kojih je kalcijev manganit, CaMnO_3 .

Predmet ovog završnog rada je traženje povoljnih načina pripreme tankih pravilnih prevlaka iz praha CaMnO_3 pripremljenog koprecipitacijom iz otopine. Metoda koprecipitacije ili sutaloženja jednostavna je, lako izvediva i ekonomična za dobivanje CaMnO_3 . Proučavao se i utjecaj načina pripreme praha i uvjeta nanošenja rakel-nožem na morfologiju praha i prevlaka.

2 OPĆI DIO

2.1 Struktura i svojstva kalcijeva manganita

Perovskitni materijali su keramike koje se sve više primjenjuju u raznim industrijama u svrhu proizvodnje električne energije, zaštite okoliša primjenom inkapsulacije¹, komunikacije i slično, a sve to zahvaljujući svojim termoelektričnim, magnetskim, elektromagnetskim, električnim i drugim svojstvima [1]. Termin perovskiti odnosi se na veliku skupinu materijala čija je osnovna strukturna formula ABX_3 [2]. Perovskitni materijali su prema brojnim istraživanjima početkom 20. stoljeća imali kubičnu ili pseudokubičnu kristalnu rešetku, no napretkom tehnologije, instrumentacije i metoda istraživanja kristalnih struktura otkriveno je da u skupini perovskitnih materijala uz kubične postoje i ortoromske, romboedarske, heksagonalne, monoklinske i triklineske kristalne rešetke (Slika 1.) [3].

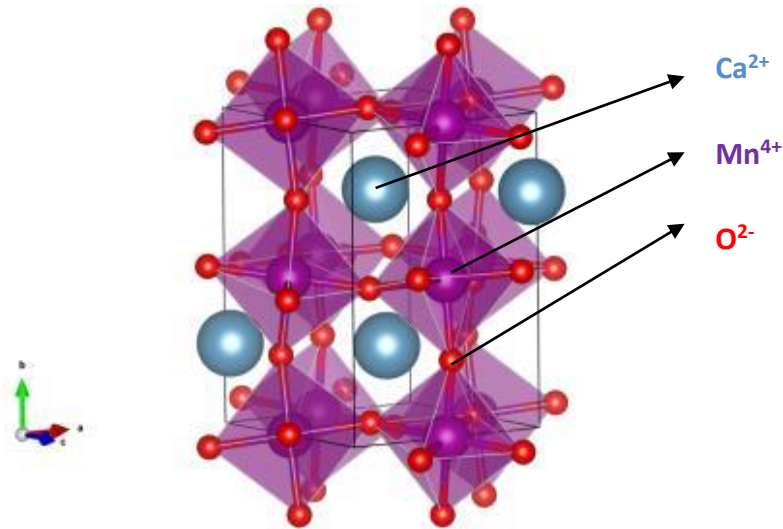


Slika 1. Različite strukture perovskitnih materijala [2]

Materijali kristalne strukture ABO_3 pripadaju skupini perovskitnih oksida pri čemu je A dvovalentni kation iz skupine zemnoalkalijskih elemenata, B je četverovalentni kation prijelaznih metala maloga promjera, a O je anion kisika. Tipični predstavnik ove skupine perovskita je kalcijev titanat, $CaTiO_3$, po kojemu su perovskitni oksidi, a kasnije i drugi

¹ inkapsulacija – metoda zbrinjavanja radioaktivnog otpada kod koje se otpad pohranjuje u kontejnere koji se proizvode od slojeva zaštitnog materijala

perovskitni materijali dobili ime. Kalcijev manganit, CaMnO_3 , jedan je od perovskitnih oksida. Njegova kristalna rešetka je ortorombska i sastoji se od osam MnO_6 oktaedara povezanih zajedničkim vrhovima koji okružuju središnju šupljinu, u kojoj se nalazi kation Ca^{2+} okružen s 12 aniona kisika (Slika 2.) [4].



Slika 2. Ortorombska struktura kalcijeva manganita [5]

U novije vrijeme rade se brojne modifikacije perovskitnih oksida u svrhu poboljšanja njihovih svojstava. Modifikacije strukture najčešće se vrše ugradnjom elemenata iz skupine lantanoida u strukturu, većinom umjesto kationa zemnoalkalijskih metala pri čemu se mijenjaju omjeri iona, odnosno stehiometrija u strukturi. Postoje i perovskitni oksidi kojima su i A i B trovalentni kationi. Tako pripremljeni materijali pokazuju bolja svojstva koja omogućavaju proširenje njihove primjene [6-8].

Osim metodom koprecipitacije, kalcijev manganit priprema se Pechinijevom metodom, limunskim postupkom, mehanokemijskom metodom, metodom homogenizacije, sušenje s raspršivanjem (engl. *spray drying*) i sol-gel metodom [6-10].

2.2 Metoda koprecipitacije

U sintezi keramike metodom koprecipitacije koriste se soli metala koje precipitiraju zajedno i time nastaje kruti prekursor koji ima inkorporirane katione obiju soli. Postupak se sastoji od pripreme blago kisele otopine soli koje sadrže željene katione. U otopinu se dodaje sredstvo za precipitaciju čime se tvori netopljiva sol – talog. Sredstvo za precipitaciju može biti otopina amonijevog karbonata, oksalata, formijata, hidroksida, citrata... [11]

Na odvijanje koprecipitacije utječe niz čimbenika, kao što su polazne kemikalije, koncentracija i sastav otopine, utjecaj otapala, pH otopine, temperatura, brzina miješanja, vrijeme kontakta s otopinom, vrsta precipitata, pomoćna sredstva, cjepiva i sl. Oni direktno utječu na kvalitetu nastalog taloga i određuju mu kemijski sastav, čistoću, veličinu i raspodjelu veličina čestica, oblik čestica, poroznost itd. Iz tog razloga, iako je koprecipitacija relativno jednostavna i lako izvediva metoda dobivanja taloga i ne zahtjeva skupu opremu, potrebno je provesti brojne eksperimente i optimiranje procesnih parametara radi dobivanja kvalitetnijih taloga [12]. Jedan od nedostataka metode koprecipitacije je potreba naknadne obrade taloga i otopine, a najčešća metoda separacije je filtracija. Koprecipitacijom vrlo često nastaju prekursori, odnosno čvrsti talozi koje je potrebno sušiti, žariti ili obrađivati na neki drugi način kako bi se došlo do željenog oblika i svojstava: veličine i oblika čestica, mehaničke čvrstoće, bolje vodljivosti, pretvorbe u kristalni oblik. Sve navedeno čini metodu koprecipitacije zahtjevnom i dugotrajnom za proučavanje [13].

Kod koprecipitacije postoje dva suprotstavljena mehanizma, nukleacija i rast čestica. Koji će mehanizam prevladati ovisi o eksperimentalnim uvjetima, a utječe na konačnu veličinu čestica. Ukoliko je nukleacija dominantna, čestice nastalog taloga će biti sitnije jer postoji više jezgara taloženja, dok kod rasta čestica dolazi do trodimenzionalnog rasta jezgara čestica u krupnije čestice [14].

Utjecaj polaznih kemikalija

Polazne kemikalije uvelike utječu na prirodu taloga i metode naknadne obrade. Najčešće se koriste nitrati metalnih prekursora i amonijevi ili natrijevi karbonati kao precipitirajuća sredstva, zato što se protuioni lako uklanjaju iz taloga hlapljenjem ili ispiranjem.

Utjecaj koncentracije i sastava otopine

Koncentracija otopine metalnih iona kao i njen sastav utječu na brzinu koprecipitacije. Uobičajeno je da koprecipitacijom u koncentriranim otopinama nastaju talozi manjih veličina čestica i veće specifične površine, no postoje i sustavi kod kojih to nije slučaj, odnosno koncentracija ne utječe na fizikalna svojstva koprecipitata ili nastaju koprecipitati krupnijih čestica.

Utjecaj temperature

S obzirom da je koprecipitacija u biti kemijska reakcija, znatan je utjecaj temperature na fizikalna svojstva taloga kao što su npr. veličina čestica, specifična površina i poroznost. U većini sustava pravilo je da koprecipitacijom pri višim temperaturama nastaju sitnije čestice, ali potrebno povišenje temperature određuje se eksperimentalno. Kod nekih sustava moguće je predvidjeti optimalnu temperaturu na temelju pretpostavki o mehanizmu i kinetici reakcije.

Utjecaj otapala

U sintezi keramike koprecipitacijom kao otapalo najčešće se koristi voda jer u njoj većina anorganskih soli ima relativno dobru topljivost, što direktno doprinosi povećanju brzine koprecipitacije. Veća brzina koprecipitacije doprinosi tome da je nukleacija dominirajući mehanizam. Dodatna prednost vode u usporedbi s organskim otapalima je što voda nema štetnih utjecaja na okoliš i ljude.

Utjecaj pH

Ključni parametar kojeg je potrebno korigirati i motriti prilikom koprecipitacije je pH otopine, s obzirom na to da pH vrijednost određuje koja faza će koprecipitirati, u kojem obliku (amorfnom ili kristalnom), te određuje vrstu kristalne strukture.

Utjecaj starenja

Jedan od čimbenika koji utječe na fizikalna svojstva nastalog taloga je i vrijeme koje koprecipitat provede u dodiru s matičnom otopinom. Naime, ukoliko talog provede dulje vrijeme u dodiru s otopinom može doći do otapanja sitnijih čestica i redepozicije na već postojećim česticama, što pogoduje dominaciji mehanizma rasta. Time nastaje talog s većim udjelom krupnijih čestica. Dulji kontakt taloga i otopine također može dovesti do taloženja različitih kristalnih ili amorfnih struktura.

Uz navedeno, na fizikalna svojstva taloga mogu utjecati dodatak cjepiva, drugih stranih tvari, kao i metode naknadne obrade poput filtriranja, ispiranja, sušenja, žarenja i rukovanja s talogom [12].

2.3 Nanošenje prevlaka rakel-nožem

Rakel-nož (engl. *doctor blade*) uređaj je koji se prvenstveno upotrebljava u tiskarskim tehnikama i služi za skidanje viška boje s rotirajućeg bubnja, a svoju primjenu nalazi i u industriji premaza gdje se koristi kao sredstvo za razmazivanje pasta ili suspenzija u tanke, jednolike filmove [15].

Prevlake se pripremaju nanošenjem suspenzije na jedan kraj podloge koja može biti vodljivo ili obično staklo i zatim se aplikatorom – rakel-nožem razmazuje u jednom pokretu po čitavoj površini podloge. Pri tome je udaljenost između podloge i površine aplikatora konstantna, što omogućava nastajanje homogene i pravilne prevlake definirane debljine. Nastala prevlaka sadrži veliku količinu otapala te ju je potrebno osušiti isparivanjem otapala. Prednost ove metode je mala količina praška i otapala koja je potrebna za nanošenje [16].

Uvjeti i način nanošenja paste rakel-nožem na podlogu direktno utječu na debljinu, strukturu i kvalitetu nastalih prevlaka. Važni čimbenici su viskoznost otapala i sklonost praška agregiranju. Ukoliko je viskoznost otapala premala ili prašak ima sklonost agregiranju dolazi do isparavanja otapala već kod razvlačenja prevlake i do stvaranja čvrstih agregata što će doprinijeti nehomogenosti prevlake. S druge strane, ukoliko je viskoznost otapala prevelika doći će do nastajanja pruga i praznina u prevlaci. Ako prašak ima sklonost agregiranju ili kristalizaciji, do toga će doći kod većih koncentracija, stoga prašak koji se miješa s otapalom u suspenziju ne smije biti sklon agregaciji.

Valja napomenuti da indirektan utjecaj ima i brzina razvlačenja paste, zbog postojanja smičnih naprezanja između podloge i suspenzije. Povećanjem smičnih naprezanja dolazi do povećanja viskoznosti, što će dovesti do gore navedenih neželjenih efekata [15].

3 EKSPERIMENTALNI DIO

3.1 Kemikalije

Popis korištenih kemikalija u eksperimentalnim metodama

- nitratna kiselina, HNO_3 , p.a.; 65 %, Ridel-de Häen; $M = 63,01 \text{ g mol}^{-1}$, $\rho = 1,40 \text{ kg L}^{-1}$
- kalcijev karbonat, CaCO_3 , p.a.; 97 %², T.T.T. d.o.o.; $M = 100,16 \text{ g mol}^{-1}$
- kalcijev karbonat, CaCO_3 , 99,5 %; Lach-Ner s.r.o; $M = 100,09 \text{ g mol}^{-1}$
- kalcijev karbonat, CaCO_3 , p.a.; Alkaloid-Skopje; $M = 100,09 \text{ g mol}^{-1}$
- amonijev bikarbonat; NH_4HCO_3 ; p.a. 99 – 101 %; Honeywell; $M = 79,06 \text{ g mol}^{-1}$
- manganov(II) nitrat tetrahidrat, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, p.a.; 98 %³; Alfa Aesar GmbH; $M = 251,01 \text{ g mol}^{-1}$
- 1-metil-2-pirolidinon, NMP, $\geq 99,0 \%$; Honeywell Ridel-de Häen; $M = 99,13 \text{ g mol}^{-1}$, $\rho = 1,028 \text{ g cm}^{-3}$
- poli(viniliden-fluorid), PVDF, p.a.; Sigma Aldrich; $M = 534 \text{ g mol}^{-1}$

3.2 Priprema uzoraka metodom koprecipitacije

Uzorci su pripremljeni metodom koprecipitacije iz nitratne otopine pri sobnoj temperaturi. Otopina je pripremljena otapanjem 0,001 mol kalcijeva karbonata u 5 mL razrijeđene nitratne kiseline koncentracije $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$. Kada je kalcijev karbonat u potpunosti otopljen, u otopinu se dodaje stehiometrijska količina od 0,001 mol manganova (II) nitrata tetrahidrata te se homogenizira još neko vrijeme. Za to vrijeme pripremi se 10 %-tna otopina amonijeva bikarbonata koja se zatim naskap dodaje u prethodno pripremljenu otopinu s nitratnom kiselinom (Slika 3.). Reakcija je burna, nastaje voluminozna

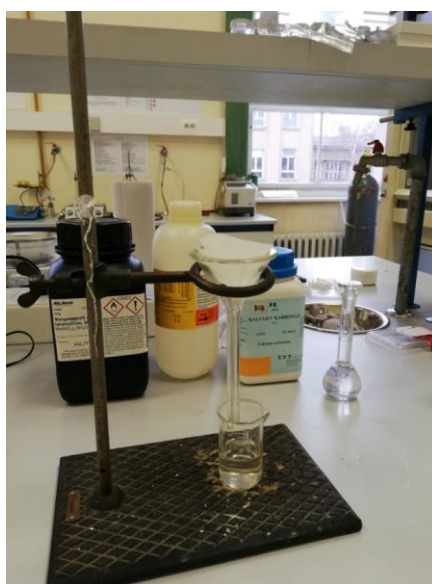
² točan maseni udio CaCO_3 određen je termogravimetrijski

³ točan maseni udio $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ određen je termogravimetrijski

pjena te dolazi do koprecipitiranja. Suspenzija se nakon određenog vremena starenja, 10 minuta, filtrira klasičnom aparaturom za filtraciju kao što je prikazano na slici 4. Na filter papiru zaostaje bijeli talog koji se zatim suši na zraku. Kao konačan produkt ovog postupka nastaje bijeli prah. Postupak opisuje uobičajen način pripreme, a u slučaju odstupanja od ovog načina, to je naglašeno u tablici 1.



Slika 3. Sinteza metodom koprecipitacije

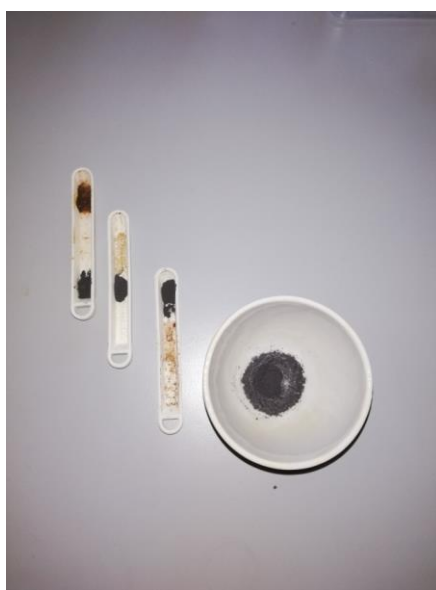


Slika 4. Filtracija koprecipitiranog taloga

Tablica 1. Popis oznaka uzoraka i opis načina pripreme

Uzorak	Napomena za način pripreme
CK_1	
CK_2	Koprecipitacija pri 50 °C
CK_3	Koprecipitacija pri 70 °C
CK_4	10 puta veća skala (0,01 mol CaCO ₃ i 0,01 mol Mn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O; 50 mL 0,5 M HNO ₃)
CK_5	10 puta veća koncentracija (0,01 mol CaCO ₃ i 0,01 mol Mn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O; 5 mL 5 M HNO ₃ 17 % otopina NH ₄ HCO ₃) (otopina HNO ₃ ulivena u otopinu NH ₄ HCO ₃) uz vrijeme starenja otopine 20 minuta
CK_6	Bez starenja otopine (otopina NH ₄ HCO ₃ ulivena u otopinu HNO ₃)
CK_7	Bez starenja otopine (otopina HNO ₃ ulivena u otopinu NH ₄ HCO ₃)
CK_8	CaCO ₃ , (Lach-Ner s.r.o)
CK_9	CaCO ₃ (Alkaloid-Skopje)

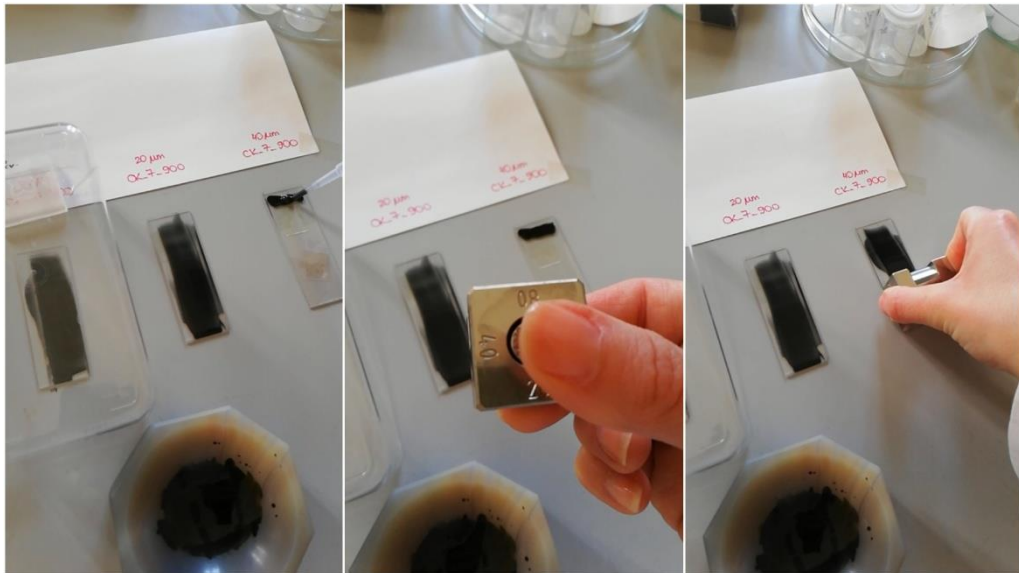
Tako pripremljeni prašci su bili podvrgnuti žarenju na 900 °C u vremenu od 2 sata. Žarenim uzorcima dodana je oznaka _900 uz naziv. Vidljiva je i vizualna promjena uzorka nakon žarenja, dolazi do promijene boje u sivu do crnu i kristalizacije kalcijeva manganita (Slika 5.).



Slika 5. Žareni uzorci redom s lijeva na desno CK_1_900, CK_2_900, CK_3_900 i CK_4_900

3.3 Priprema smjese za nanošenje prevlaka

Smjese za nanošenje prevlaka rakel-nožem pripremane su miješanjem odvage 0,1 g uzorka kalcijeva manganita i par kapi otopine NMP-a sa 3 % PVDF-a. Smjese su homogenizirane u tarioniku s tučkom, ručno 10-ak minuta. Slika 6. prikazuje postupak nanošenja prevlake pomoću rakel-noža. Nakon homogenizacije, smjesa se kapaljkom nanosi na prethodno očišćenu i za podlogu pričvršćenu staklenu pločicu. U sljedećem koraku uzima se rakel-nož i okreće se na željenu debljinu prevlake te u posljednjem koraku slijedi povlačenje rakel-noža jednolikom brzinom i istim pritiskom kako bi se dobila što kvalitetnija i jednoličnija prevlaka. Tako pripremljene prevlake suše se u sušioniku pri temperaturi od 130 °C u trajanju od 24 sata.



Slika 6. Postupak nanošenja prevlaka rakel-nožem („Doctor bladeom“)

3.4 Metode instrumentalne analize

Rendgenska difrakcijska analiza (XRD)

Svi pripremljeni uzorci, sirovi i žareni, snimljeni su na uređaju Shimadzu XRD 6000 s $\text{CuK}\alpha$ zračenjem, u rasponu od 10 do $70^\circ 2\theta$ s korakom od $0,02^\circ$ i vremenom zadržavanja od 0,6 s.

Infracrvena spektroskopska analiza (FTIR)

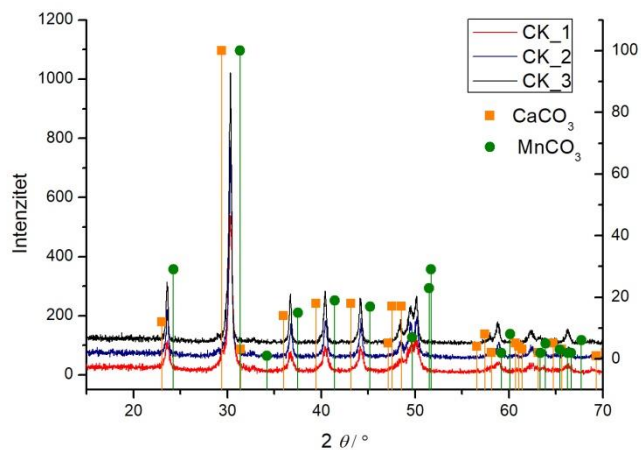
Infracrvena spektroskopska analiza s Fourierovom transformacijom i MIR-ATR detektorom provedena je na Bruker VERTEX 70, s rezolucijom 1 cm^{-1} i rasponom snimanja spektra $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$.

Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)

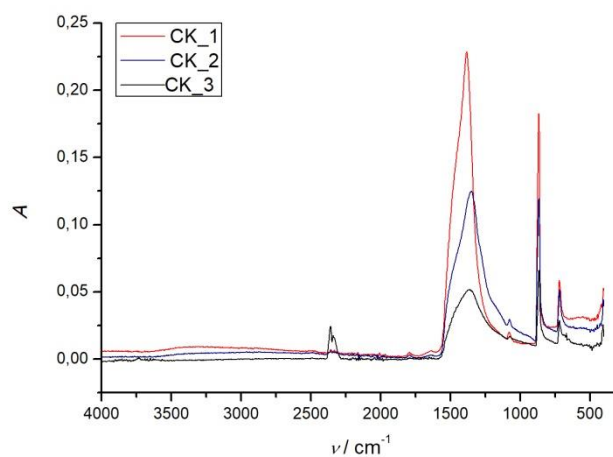
Pretražna elektronska mikroskopija provedena je na sirovim i žarenim uzorcima na uređaju TescanVega III Easyprobe s volframovom žarnom niti, pri ubrzavajućem naponu od 10 kV.

4 REZULTATI I RASPRAVA

4.1 Utjecaj temperature koprecipitacije (CK_1 – CK_3)



Slika 7. Difraktogrami uzoraka koprecipitiranih pri različitim temperaturama

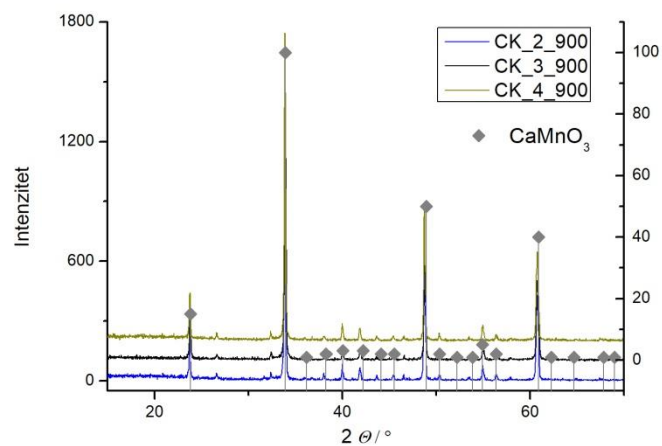


Slika 8. Infracrveni spektri uzoraka koprecipitiranih pri različitim temperaturama

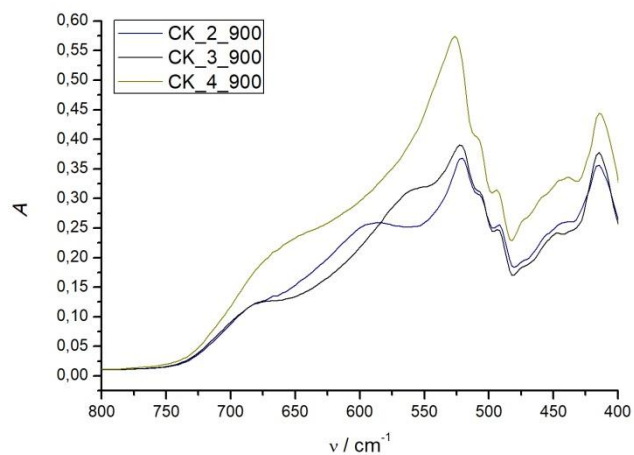
Temperatura koprecipitacije ne utječe bitno na sastav taloga, što se može vidjeti iz rezultata XRD i FTIR analize (Slika 7. i Slika 8.). Difraktogram odgovara miješanom

(Ca,Mn)CO₃ [10], što potvrđuju i IR vrpce karakteristične za karbonatne skupine na 1378 cm⁻¹, 865 cm⁻¹ i 711 cm⁻¹.

Žarenjem pri 900 °C dolazi do kristalizacije CaMnO₃ (Slika 9.), s određenom primjesom koja ima maksimum na 32,4°. Infracrveni spektri pokazuju vrpce karakteristične za Mn-O i CaMnO₃ (Slika 10.) [10]. Ni tu se ne zamjećuju znatnije razlike ovisno o temperaturi koprecipitacije.

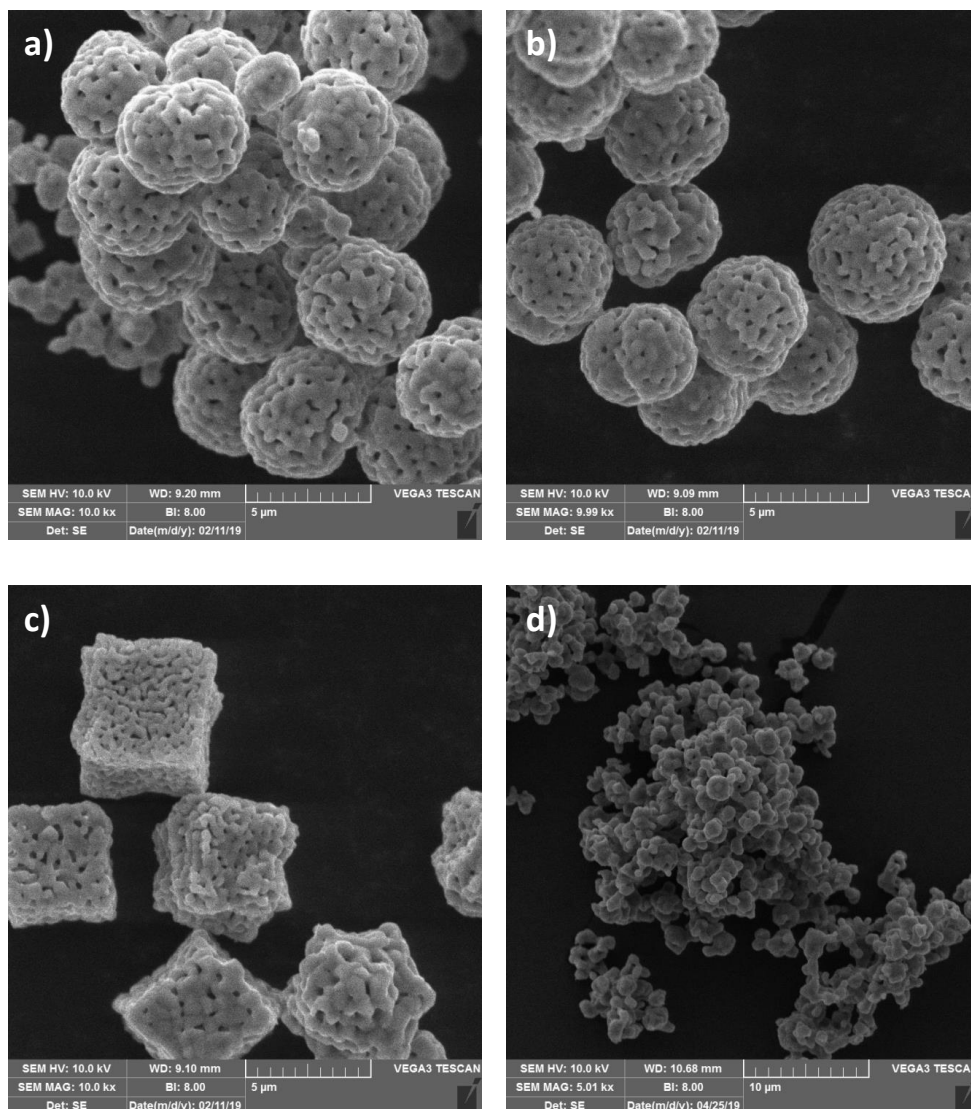


Slika 9. Difraktogrami uzoraka koprecipitiranih pri različitim temperaturama i žarenih pri 900 °C

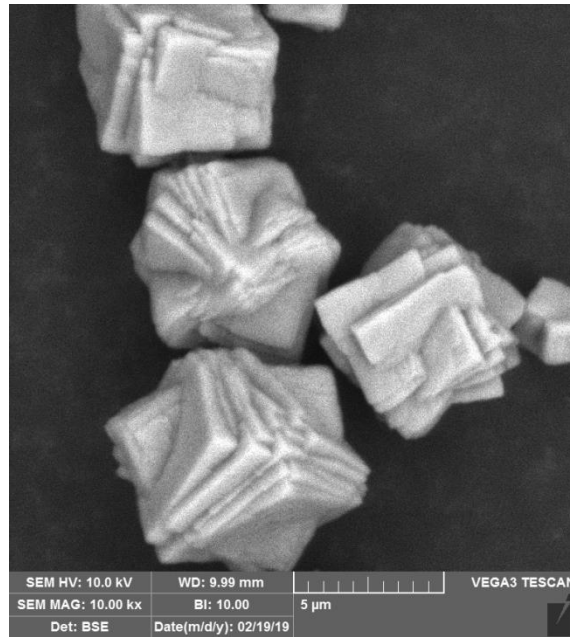


Slika 10. Infracrveni spektri uzoraka koprecipitiranih pri različitim temperaturama i žarenih pri 900 °C

Morfologija žarenog taloga (Slika 11.) pokazuje nastajanje sinteriranih grozdova promjera oko 5 μm , koji se sastoje od vidljivih kristalnih zrna promjera oko 0,6 μm . Tu je vidljiv utjecaj povećane temperature koprecipitacije, jer uzorak CK_3, precipitiran pri 70 °C, ima grozdove kockastoga oblika. To je posljedica urednije kristalizacije karbonata, što je potvrđeno mikrografijom sirovog taloga (Slika 12.). Iako su uzorci CK_1 i CK_4 bili pripremani pri istim temperaturama, samo u drugačijim količinama, morfologija njihovih čestica se razlikuje (Slika 11. a i d). Razlika je vidljiva i golim okom jer je uzorak CK_1 praškaste strukture, dok su čestice uzorka CK_4 granularne.



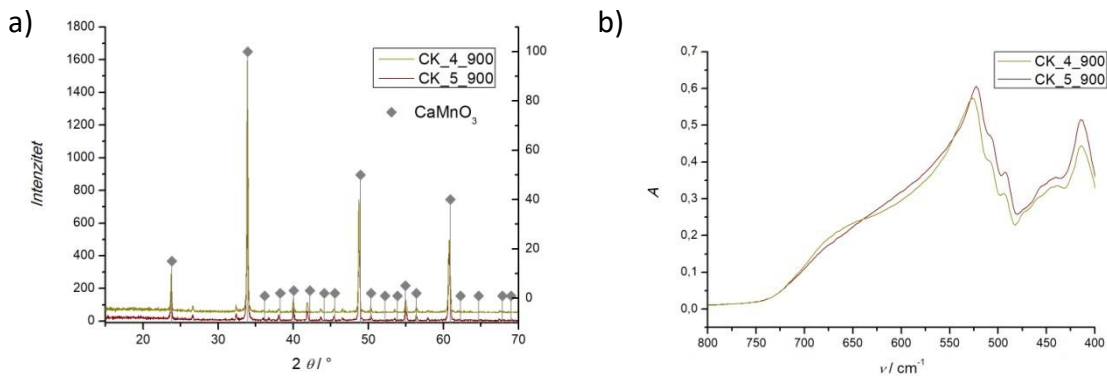
Slika 11. Mikrografije uzoraka a) CK_1, b) CK_2, c) CK_3 i d) CK_4 koprecipitiranih pri različitim temperaturama i žarenih pri 900 °C



Slika 12. Mikrografija sirovog taloga CK_3 koprecipitiranog pri 70 °C

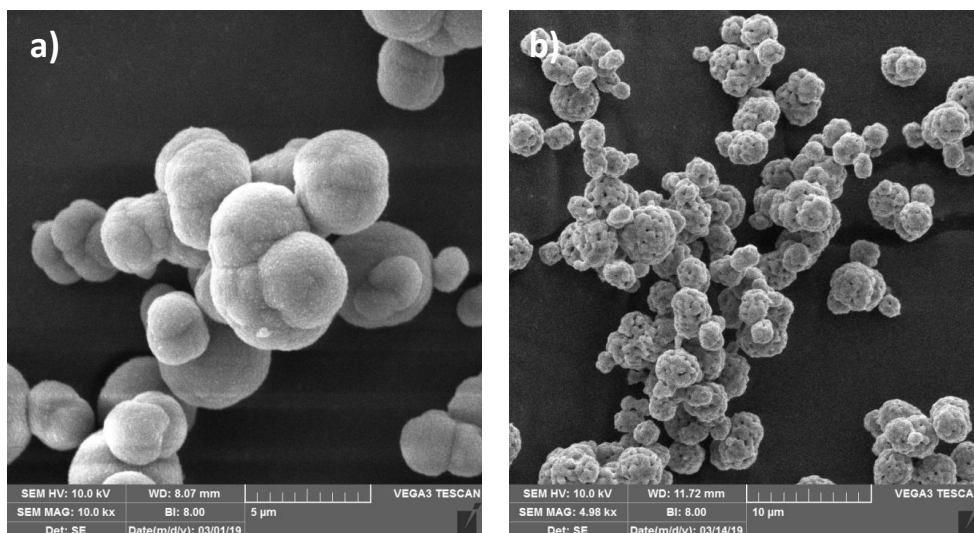
4.2 Utjecaj koncentracije (CK_5 vs CK_1 i CK_4)

S obzirom na to da je cilj bio dobiti homogene a sitne čestice za nanošenje prevlaka, ispitivano je i koprecipitiranje iz zasićene otopine, kako bi nastalo što više jezgara kristalizacije i time sitnije čestice. Nastali talog ne razlikuje se po sastavu od onoga iz razrijeđene otopine. Nakon žarenja također nema nikakve razlike u sastavu (Slika 13.).



Slika 13. Usporedba a) difraktograma i b) infracrvenih spektara uzoraka koprecipitiranih iz otopina različitih koncentracija i žarenih pri 900 °C

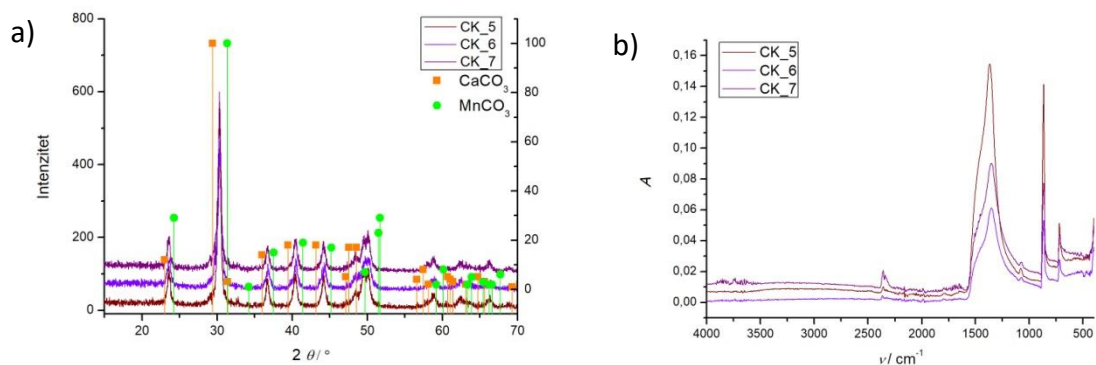
Što se morfologije tiče, iako nastaju sitne čestice taloga one odmah formiraju krupne aglomerate (Slika 14. a), koji nakon žarenja daju vrlo slične grozdove kao i prijašnji uzorci (Slika 14. b).



Slika 14. Mikrografije taloga iz koncentrirane otopine, CK5, a) sirovog i b) nakon žarenja pri 900 °C

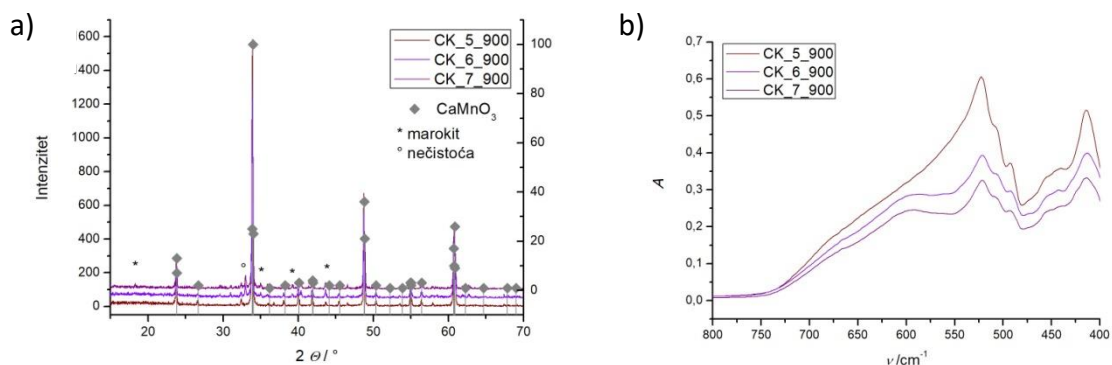
4.3 Utjecaj (ne)starenja i redosljeda miješanja kisele i lužnate otopine (CK_6 i CK_7)

Također, radi dobivanja sitnih čestica, nastojalo se smanjiti vrijeme starenja, tj. kontakta taloga s otopinom, tako da se nastali talog odmah filtrira. Uz to, ispitano je ima li razlike u redosljedu dodavanja otopina, tj. dodaje li se otopina NH_4HCO_3 u nitratnu otopinu (CK_6) ili obratno (CK_7). Ponovno nema razlike u sastavu taloga u usporedbi s prijašnjim sintezama (Slika 15.).



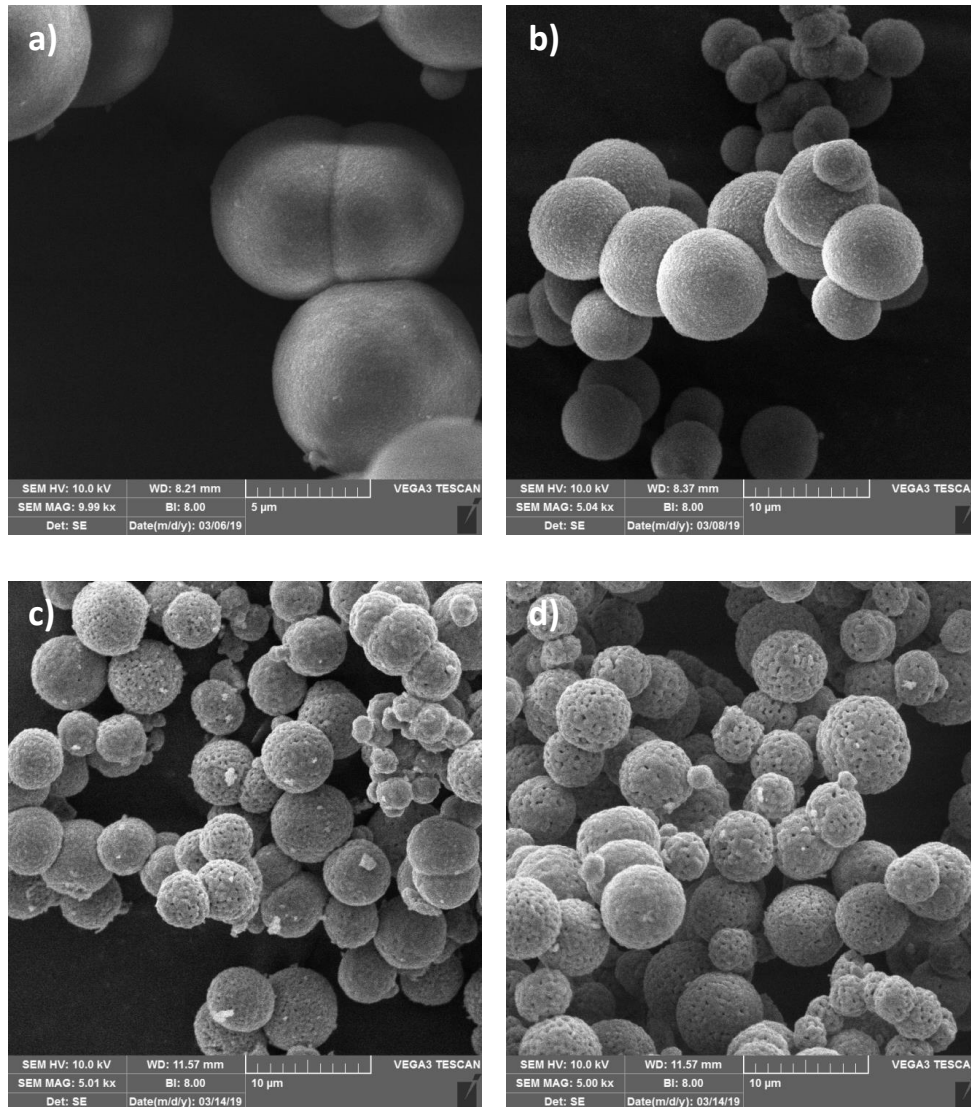
Slika 15. Usporedba a) difraktograma i b) infracrvenih spektara uzoraka CK_5, CK_6 i CK_7

Nakon žarenja i u ovom slučaju kristalizira CaMnO_3 uz istu nečistoću, ali javlja se i marokit, CaMn_2O_4 (Slika 16. a). Na infracrvenom spektru (Slika 16. b) ne opažaju se razlike.



Slika 16. Usporedba a) difraktograma i b) infracrvenih spektara uzoraka CK_5, CK_6 i CK_7 žarenih pri 900 °C

Sirovi talog se ponovno sastoji od krupnih aglomerata sitnih čestica (Slika 17. a i b), koje žarenjem daju vrlo slične grozdove kao prethodne sinteze, uz čak nešto veće promjere najvećih grozdova (Slika 17 c i d).

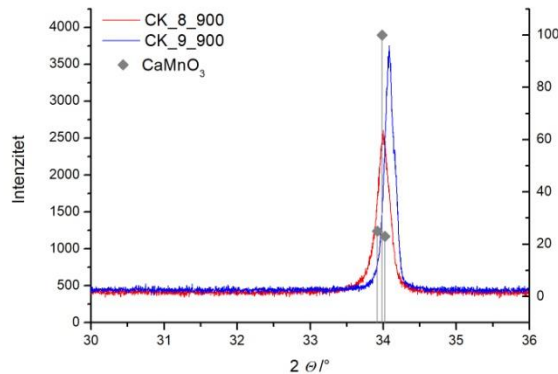


Slika 17. Mikrografije sirovog taloga a) CK_6 i b) CK_7 te žarenih uzoraka c) CK_6 i d) CK_7

Na temelju ovih rezultata vidi se da niti jedan pristup sintezi nije doprinio smanjenju čestica poslije žarenja, a da su neki (CK_6 i CK_7) još dodatno pogoršali sastav.

Kao što je već ranije spomenuto, u difraktogramima je vidljiv pik nečistoće na $32,4^\circ$ koji prema karticama za kubičnu strukturu ne odgovara CaMnO_3 , i kojeg nije bilo moguće asignirati nekom spoju kalcija ili mangana. S obzirom da se sumnjalo na kontaminaciju polazne kemikalije kalcijeva karbonata provedena je dodatna sinteza da se otklone

nesigurnosti. Iz difraktograma uzoraka sintetiziranih iz drugih početnih kemikalija CaCO_3 (Slika 18.) utvrđeno je da je pretpostavka o kontaminaciji točna jer nema prisutnog pika na tom području, a prisutni pikovi slažu se s onima za CaMnO_3 .



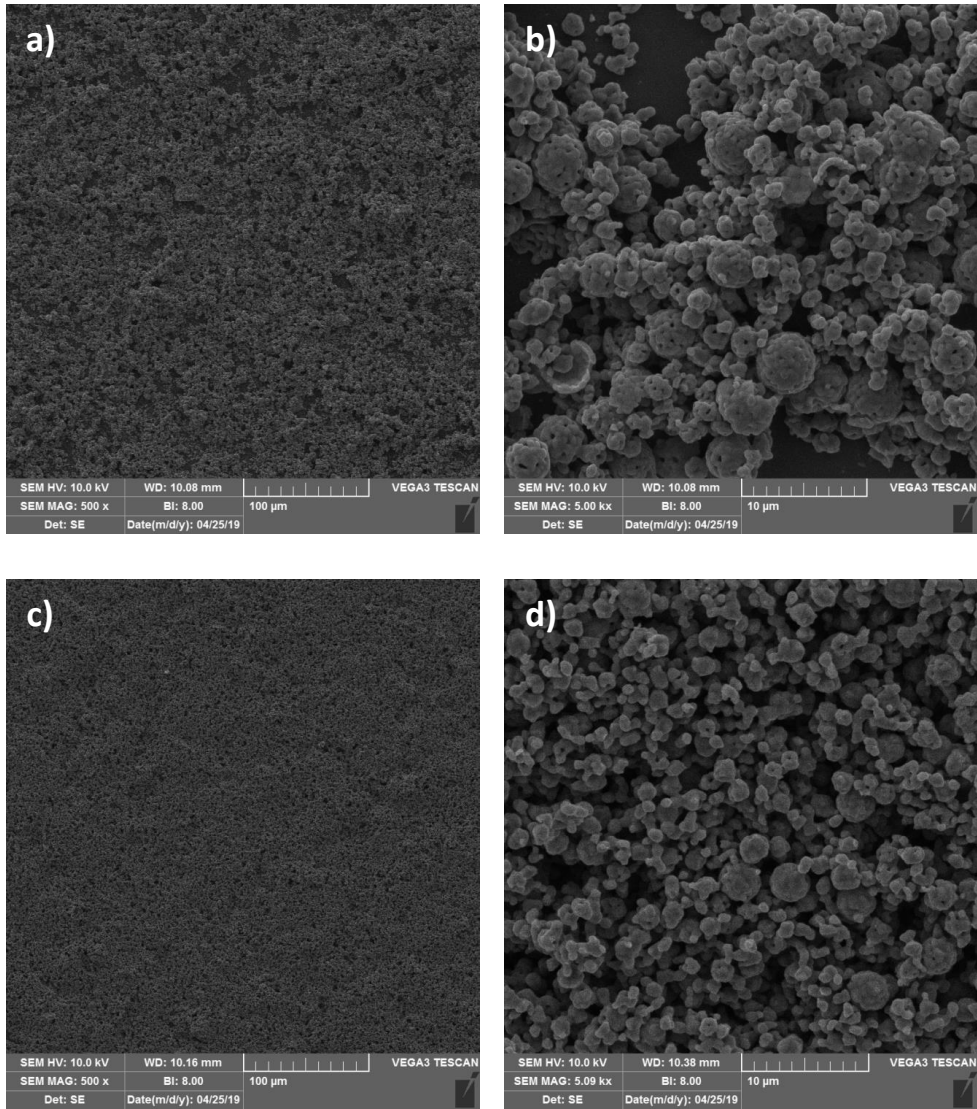
Slika 18. Difraktogrami uzoraka CK_8 i CK_9 žarenih pri 900°C

4.4 Nanošenje prevlaka

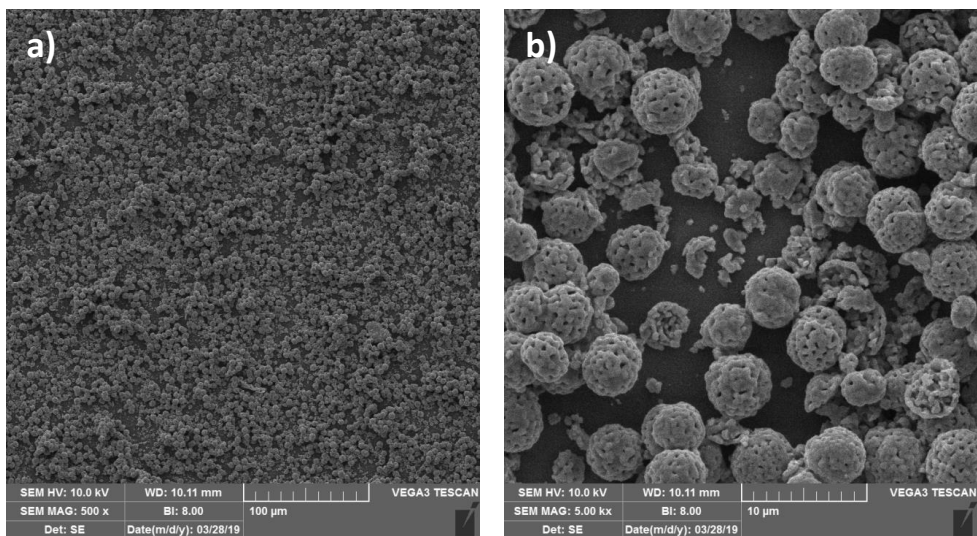
Prevlake uzoraka nanošene su iz suspenzija prašaka u 3 % otopini poli(viniliden-fluorida) u 1-metil-2-pirolidinonu. Rezultati pokazuju da debljina nastalih mokrih, a kasnije i suhih prevlaka ovisi o uvjetima pripreve suspenzije, odnosno koncentracije praha u kontinuiranoj fazi.

U svrhu karakterizacije površine prevlaka primijenjena je pretražna elektronska mikroskopija (SEM). Površine prevlaka snimljene su pri povećanjima 500 x i 5000 x.

Prevlake uzoraka CK_1 i CK_4 nanosene u obje debljine relativno dobro prekrivaju podloge, s time da su prevlake uzorka CK_4 jednoličnije od prevlaka uzorka CK_1 (Slika 19. a i c). Pri većim povećanjima (Slika 19. b i d) uočljive su prethodno konstatirane razlike u morfologiji tih taloga. Vidljivo je da je u uzorku CK_1 prisutno više većih aglomerata koji pružaju otpor prilikom razvlačenja suspenzije u prevlaku, a što naposljetku rezultira slabijom prekrivenošću podloge kod prevlaka tog uzorka.

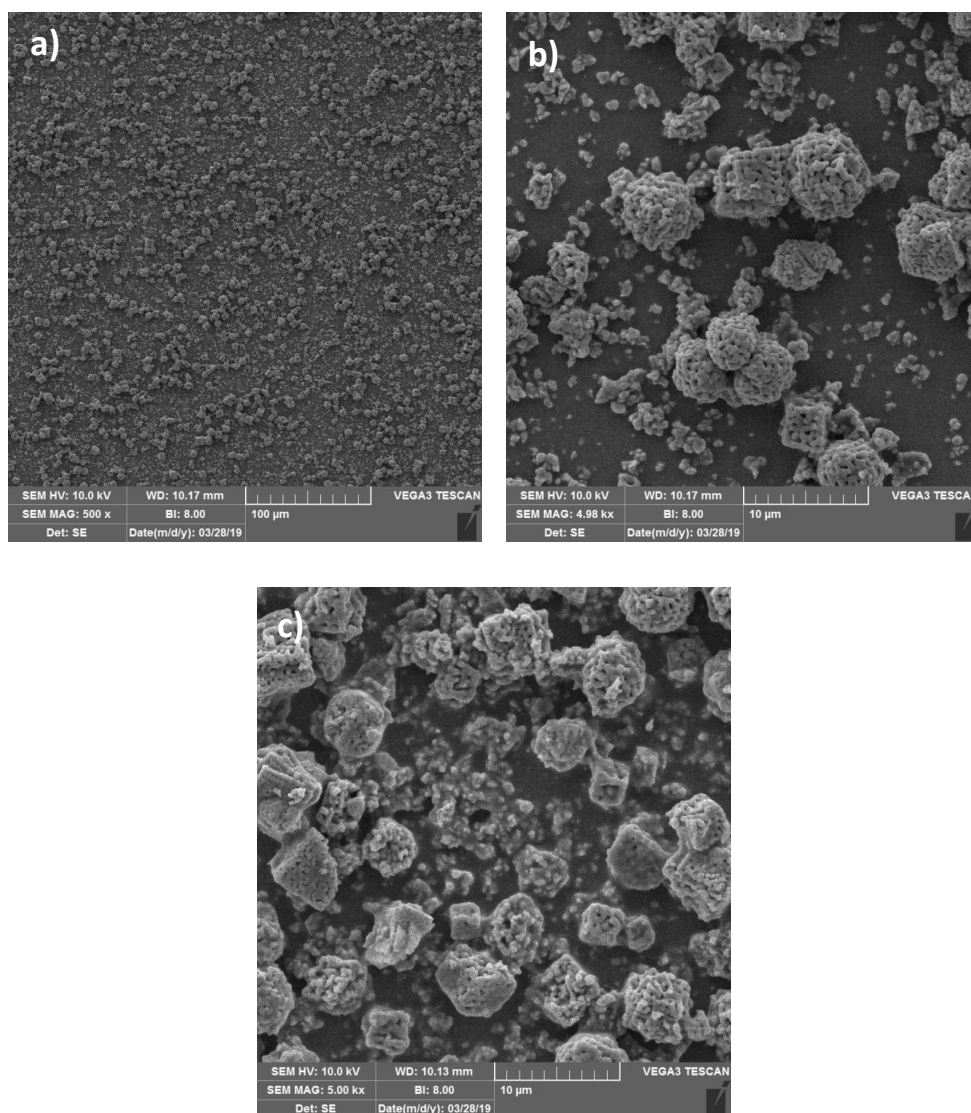


Slika 19. Mikrografije prevlaka debljine 40 μm uzorka CK_1_900, povećanje a) 500 x, b) 5000 x i uzorka CK_4_900, povećanje c) 500 x i d) 5000 x



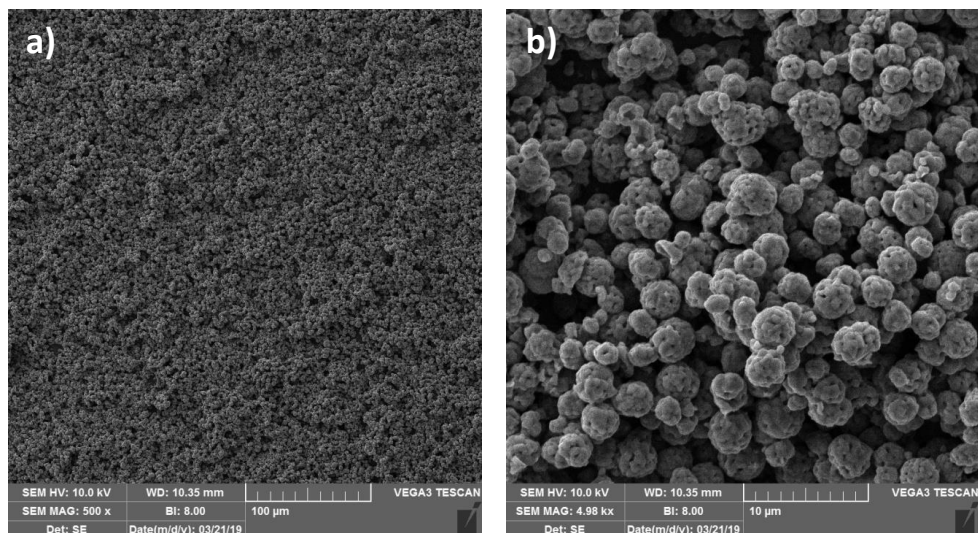
Slika 20. Mikrografije prevlaka uzorka CK_2_900 40 μm, povećanje a) 500 x i b) 5000 x

Kod prevlake uzorka CK_2_900 nanasene u debljini od 20 μm velik dio površine zaostaje nepokriven česticama. Uzrok tome nalazi se u pružanju otpora aglomerata prilikom razvlačenja u prevlaku, a što se uočava na većim povećanjima gdje je jasno vidljivo da su čestice uslijed mehaničke sile usitnjene i odrezane. Nanošenjem prevlake u debljem sloju (40 μm) rezultira boljom, no još uvijek nedostatnom pokrivenošću podloge (Slika 20. a). Ni nanošenje prevlake u debljem sloju nije spriječilo mehaničko oštećenje aglomerata (Slika 20. b).



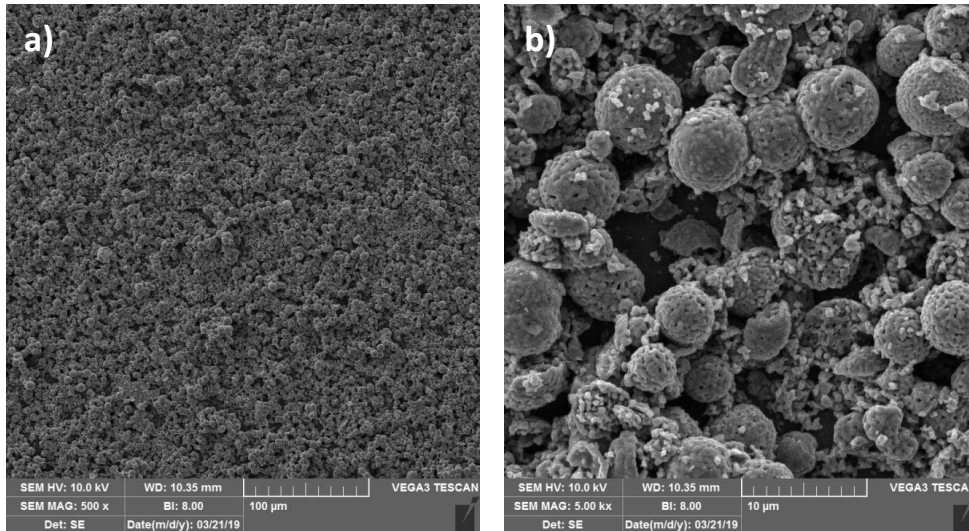
Slika 21. Mikrografije prevlaka uzorka CK_3_900 20 μm , povećanje a) 500 x i b) 5000 x te mikrografija prevlaka uzorka CK_3_900 40 μm , povećanje c) 5000 x

Suspenzija za nanošenje prevlaka uzorka CK_3_900 bila je manje koncentracije i rezultira manjom prekrivenošću podloge (Slika 21. a) u usporedbi s uzorkom CK_2_900 kod iste debljine prevlaka od 20 μm . Razlog tome može biti kockasti oblik čestica uzorka CK_3_900 koji se deformira i pruža veći otpor prilikom pripreve i nanošenja suspenzije zbog djelovanja mehaničke sile i trenja (Slika 21. b). Prevlake tog istog uzorka debljine 40 μm imaju bolju prekrivenost površine vjerojatno zbog manjeg mehaničkog stresa na čestice. Pri većem povećanju uočljiva je prevlaka PDVF-a u kojoj su čestice praha, koja nije bila vidljiva na drugim uzorcima. To može biti posljedica povećanog afiniteta praha prema polimeru, no nije jasno zašto bi to bio slučaj samo za CK_3 (Slika 21. c).



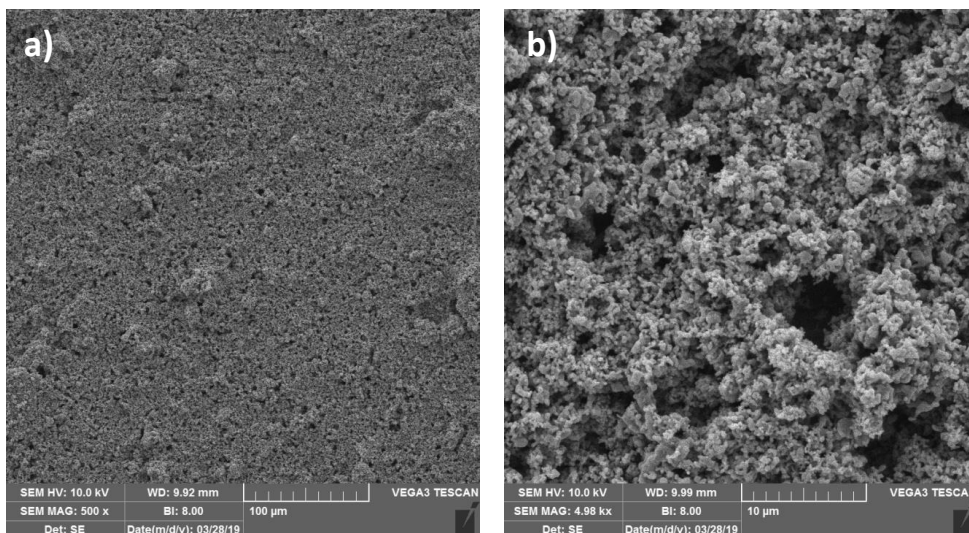
Slika 22. Mikrografije prevlaka uzorka CK_5_900 40 μm , povećanje a) 500 x i b) 5000 x

Prevlaka uzorka CK_5_900 20 i 40 μm potpuno prekrivaju površinu staklene podloge, a strukture imaju zadovoljavajuću poroznost (Slika 22. a). Vidljivi su prisutni aglomerati koji su također blago deformirani pod djelovanjem sile (Slika 22. b).



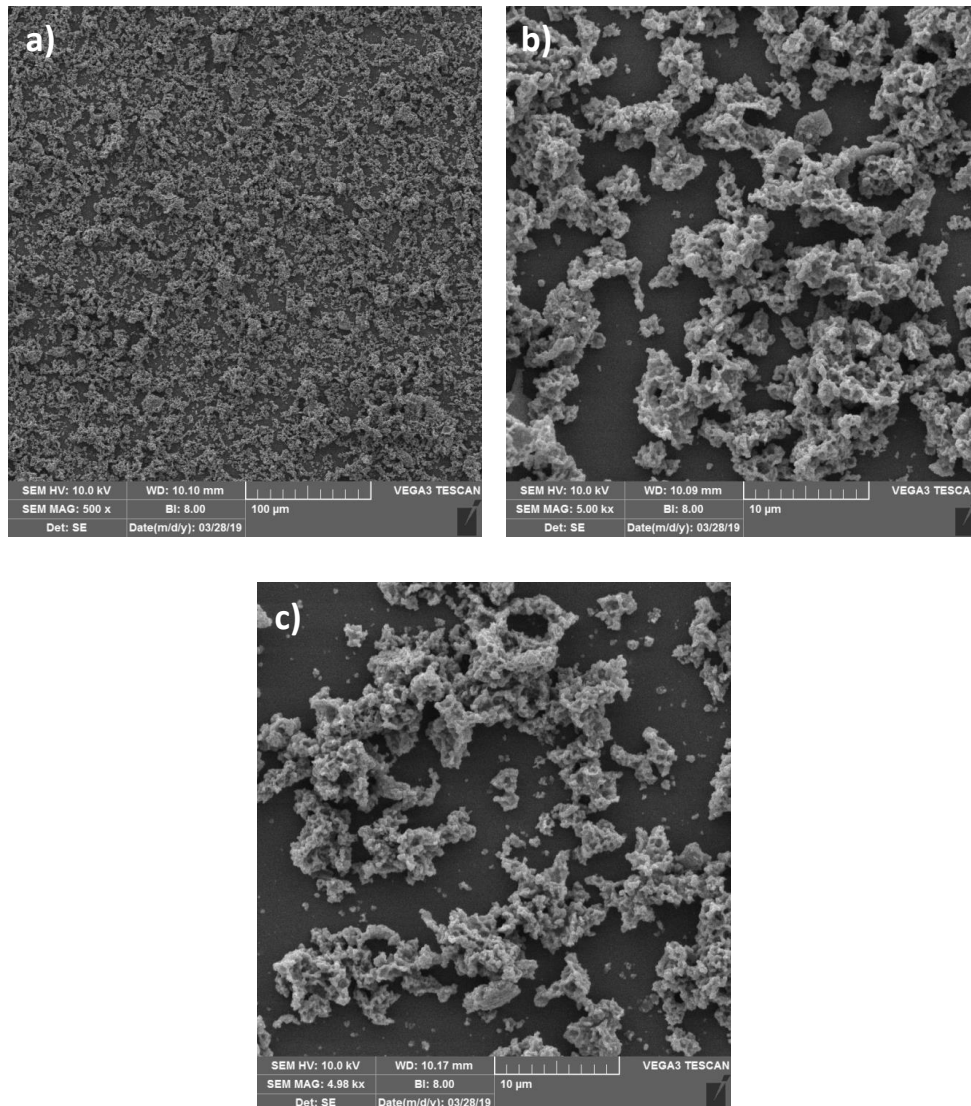
Slika 23. Mikrografije prevlaka uzorka CK_7_900 20 µm, povećanje a) 500 x i b) 5000 x

Površine prevlaka uzorka CK_7_900 jednolike su, većim dijelom prekrivaju površinu stakla, a uočljivi su i aglomerati koji su pružali otpor prilikom razvlačenja prevlake (Slika 23. a). Na većem povećanju uočljivo je da su strukture prevlake debljine 20 µm izrazito deformirane pod utjecajem sile (Slika 23. b). Strukture prevlake veće debljine (40 µm) manje su erodirane.



Slika 24. Mikrografije prevlaka uzorka CM7_900 20 µm, povećanje a) 500 x i b) 5000 x

Usporedbe radi provedeno je i nanošenje uzoraka CaMnO_3 koji su sintetizirani u sklopu ranijeg istraživanja [9]. Mikrografije prevlaka uzoraka CM7_900 i debljine 20 μm (Slika 24.) i debljine 40 μm prikazuju velike pore koje su nastale isparavanjem otapala. Prevlake su guste i prekrivaju većim dijelom površinu stakla. Strukture su izrazito porozne (Slika 24. b) što bi moglo naći svoju primjenu za izradu fotonaponskih ćelija.



Slika 25. Mikrografije prevlaka uzorka CM1_900 20 μm , povećanje a) 500 x i b) 5000 x, mikrografije prevlaka uzorka CM1_900 40 μm , povećanje c) 5000 x

Zbog izrazito male koncentracije uzorka CM1_900 u suspenziji nanosena prevlaka ne prekriva površinu ni u slučaju tanjeg (Slika 25. a) ni u slučaju debljeg nanošenja. Također vidljivi su prisutni aglomerati koji su posljedica nedovoljnog homogeniziranja suspenzije, a

što je i logično s obzirom na koncentraciju. Strukture su u oba slučaja izrazito porozne (Slika 25. b i c).

Iz priloženih mikrografija i rasprave slijedi zaključak da su najkvalitetnije nanosene prevlake uzoraka CK_5_900 i CM7_900 iako je njihov sastav manje čist. Te prevlake imaju najbolju pokrivenost površine, a strukture su najporoznije što je jedan od važnih uvjeta za primjenu u fotonaponskim sustavima jer pore osiguravaju veliku specifičnu površinu za mogućnost modifikacije strukture i poboljšanje toplinskih i električnih svojstava prevlaka [6-8]. Glavna razlika između tih i prevlaka CK_2_900 i CK_3_900 je u količini praha koji je bio na raspolaganju, te možemo pretpostaviti da bi se jednako kvalitetne prevlake dobile za svaki CaMnO_3 prah dobiven koprecipitacijom.

Za precizniju i detaljniju analizu te usporedbu kvalitete prevlaka potrebno je sve suspenzije za prevlake napraviti pod istim uvjetima, a što podrazumijeva istu koncentraciju i vrijeme homogeniziranja.

5 ZAKLJUČAK

Uspješno je provedena sinteza praška kalcijeva manganita metodom koprecipitacije. S ciljem dobivanja što sitnijih čestica ispitivani su različiti načini sinteze, no ni jednim od ispitivanih načina nisu dobivene znatno manje čestice. Vidljiv je utjecaj temperature i količine soli i otopina na morfologiju čestica. Rendgenskom difrakcijskom analizom utvrđene su prisutne nečistoće na $32,4^\circ$. Iz tog razloga provedena je dodatna sinteza u svrhu identifikacije nečistoće te je utvrđeno da je početna kemikalija kalcijeva karbonata bila kontaminirana uslijed drugih znanstvenih istraživanja koja su koristila istu kemikaliju. Zbog vremenskih ograničenja nisu ponavljane sinteze iz novih kemikalija, pogotovo što nije bilo primjetnijeg utjecaja nečistoće na morfologiju dobivenog kalcijeva manganita.

Prašci dobiveni ovom metodom, kao i prašci sintetizirani za diplomski rad Filipa Brlekovića [9] nanošeni su na staklene pločice u obliku tankih prevlaka ($20\ \mu\text{m}$ i $40\ \mu\text{m}$) pomoću aplikatora – rakel-noža. Prevlake se relativno lako izvlače i pružaju mali otpor izvlačenju. Tako pripremljene prevlake karakterizirane su pretražnom elektronskom mikroskopijom. Iz analize rezultata može zaključiti da su prevlake obiju debljina zadovoljavajuće kvalitete i jednoliko prekrivaju podlogu s napomenom da su kvalitetnije prevlake kod kojih je veći udio krute faze. Za detaljniju analizu potrebno je sve prevlake nanositi pri istim uvjetima.

6 LITERATURA

- [1] C. S. Huang, H. Fang, Z.H. Xu, X. Zheng, X.X. Ruan, *Evolutions of geometry and electronic state introduced by oxygen vacancy*, Results in Physics, 2019, **13**, 102337
- [2] N. F. Atta, A. Galal, E. H. El-Ads, *Perovskite Nanomaterials – Synthesis, Characterisation, Properties and Applications*, u: Perovskite Materials (ur.: L. Pan, G. Zhu), IntechOpen, 2016, 107 – 136
- [3] M. A. Peña, J. L. G. Fierro, *Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides*, Chemical Reviews, 2001, **101**, 1981 – 2013
- [4] Q. Zhou, B. J. Kennedy, *Thermal expansion and structure of orthorhombic CaMnO_3* , Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2006, **67**, 1595 – 1598
- [5] Linköping University, Department of Physics, Chemistry and Biology, *CeNano Research, Current projects (granted 2018)*, <https://www.ifm.liu.se/applphys/cenano/research/> (pristup: 2. 7. 2019.)
- [6] S. Zhao, J. Zheng, F. Jiang, Y. Song, M. Sun, X. Song, *Co-precipitation synthesis and microwave absorption properties*, Journal of Materials Science in Electronics, 2015, **26**, 8603 – 8608
- [7] S. Quetel-Weben, R. Retoux, J. G. Noudema, *Thermoelectric $\text{Ca}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{MnO}_{3-\delta}$ grain growth controlled*, Journal of the European Ceramic Society, 2013, **33**, 1755 – 1762
- [8] R. Löhnert, M. Stelter, J. Töpfer, *Evaluation of soft chemistry methods to synthesize Gd-doped $\text{CaMnO}_{3-\delta}$* , Materials Science and Engineering B, 2017, **223**, 185 – 193
- [9] F. Brleković, *Optimiranje priprave kalcijevog manganita*, diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2017.
- [10] A. Havliček, *Priprava kalcij-manganitnog praška za nanošenje tankih prevlaka iz suspenzije*, diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u

Zagrebu, 2018.

- [11] *Precursors for ceramics synthesis*
https://www.uio.no/studier/emner/matnat/kjemi/KJM5100/h06/undervisningsmateriale/04KJM5100_2006_precursor_b.pdf (pristup 22.02.2019.)
- [12] G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp, *Handbook of heterogeneous catalysis*, 2nd ed, Volume 1, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008, str. 100-112
- [13] K. P. de Jong, *Synthesis of Solid Catalysts*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, Weinheim, 2009, str. 135-150
- [14] Š. Ukić, *Analitička kemija – Gravimetrija*, Predavanja (Interna skripta za studente Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije), Zagreb, 2016.
- [15] A. A. Tracton, *Coatings technology handbook, Third Edition*, CRC Press, Boca Raton, 2006, Chapter 67
- [16] F. C. Krebs, *Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques*, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 2009, **93**, 399–400