

Određivanje udjela amorfnе faze u manganitima

Jakopović, Valentina

Master's thesis / Diplomski rad

2023

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:149:431299>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-06-28**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Valentina Jakopović

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, srpanj 2023.

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

Kandidatkinja Valentina Jakopović

Predala je izrađen diplomski rad dana: 5. srpnja 2023.

Povjerenstvo u sastavu:

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

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

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

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

povoljno je ocijenilo diplomski rad i odobrilo obranu diplomskog
rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Diplomski ispit održat će se dana: 10. srpnja 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Valentina Jakopović

ODREĐIVANJE UDJELA AMORFNE FAZE U MANGANITIMA

DIPLOMSKI RAD

Mentor : prof. dr. sc. Jelena Macan

Neposredni voditelj: Andreja Žužić, mag. ing. cheming.

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

prof. dr. sc. Juraj Šipušić

izv. prof. dr. sc. Krunoslav Žižek

Zagreb, srpanj 2023.

Zahvaljujem svojoj mentorici prof. dr. sc. Jeleni Macan na ukazanom povjerenju te susretljivosti prilikom izrade diplomskog rada. Također veliko hvala asistentici Andreji Žužić, mag. ing. cheming., na velikom trudu, nesebičnoj pomoći i savjetima oko izrade ovog rada. Zahvaljujem se i svojoj obitelji, prijateljima i dečku na strpljenju i podršci tijekom studiranja!

SAŽETAK

Kristale karakterizira uređena kristalna struktura, dok amorfne tvari nemaju uređenu strukturu. Razlika između amorfnih i kristalnih tvari je u stupnju prostorne uređenosti, ali i u brojnim fizikalnim svojstvima. Amorfna faza utječe na fizikalna svojstva mnogih materijala poput funkcionalne keramike (perovskiti), farmaceutika, građevinskih materijala itd. Kod perovskita, prisutnost amorfne faze utječe na katalitička svojstva.

Cilj ovog rada bio je razviti pouzdanu tehniku za kvantificiranje amorfne faze u uzorcima lantanovog (LaMnO_3), kalcijevog (CaMnO_3) i barijevog (BaMnO_3) manganita. Korišteni uzorci manganita pripremljeni su limunskim i koprecipitacijskim postupkom u prethodnim istraživanjima, a u svrhu određivanja udjela amorfne faze u njih je umiješano 10 % Al_2O_3 (korunda) kao standarda. Snimljeni su difraktogrami pripremljenih uzoraka te je proveden postupak Rietveldove metode utočnjavanja u besplatnom softverskom paketu FullProf. Isti postupak je zatim primijenjen za određivanje porasta udjela amorfne faze u $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ uzorku pripremljenom koprecipitacijskim postupkom i podvrgnutom naknadnom usitnjavanju u planetarnom mlinu. Na temelju dobivenih rezultata utvrđeno je da ovakva tehnika za kvantificiranje udjela amorfne faze pouzdana i jednostavna.

Ključne riječi: amorfna faza, manganiti, rendgenska difrakcijska analiza, Rietveldova metoda utočnjavanja

SUMMARY

Determination of amorphous phase content in manganites

Crystals are characterized by an ordered crystalline structure, while amorphous substances do not have an ordered structure. The difference between amorphous and crystalline substances is in the degree of spatial arrangement, but also in numerous physical properties. The amorphous phase affects the physical properties of many materials such as functional ceramics (perovskites), pharmaceuticals, construction materials, etc. In perovskites, the presence of the amorphous phase affects catalytic properties.

The aim of this work was to develop a reliable technique for quantifying the amorphous phase content in samples of lanthanum (LaMnO_3), calcium (CaMnO_3) and barium (BaMnO_3) manganites. The used manganites samples were prepared in previous studies, and to determine the amorphous phase content 10 % of Al_2O_3 (corundum) as standard was mixed with manganites. The diffractograms of prepared samples were recorded and Rietveld refinement was done using the open-source FullProf software. The same procedure was then applied for the determination of amorphous phase content increase in $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ sample prepared by coprecipitation and then ground by ball milling. Based on the obtained results, this technique for quantifying the amorphous phase was found to be reliable and simple.

Keywords: amorphous phase, manganites, Rietveld refinement, X-ray diffraction analysis

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO.....	3
2.1. Perovskiti.....	3
2.2. Kristalna struktura.....	5
2.3. Rendgenska difrakcijska analiza.....	6
2.4. Metode kvantifikacije difraktograma.....	8
2.4.1. Metoda vanjskog standarda.....	8
2.4.2. Metoda unutarnjeg standarda	9
2.4.3. Metoda poznatog dodatka	10
2.4.4. Metoda omjera referentnih intenziteta	11
2.5. Rietveldova metoda utočnjavanja	11
3. EKSPERIMENTALNI DIO	15
3.1. Popis kemikalija	15
3.2. Snimanje i utočnjavanje difraktograma	15
3.3. Određivanje ovisnosti između masenog udjela korunda i Rietveldovog faktora u programu FullProf	16
3.4. Priprema uzoraka za rendgensku difrakcijsku analizu.....	18
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	20
4.1. Eksperimentalno dobiveni difraktogrami.....	20
4.2. Rezultati dobiveni Rietveldovom metodom utočnjavanja	23
4.3. Rezultati određivanja amorfne faze u manganitima	26
5. ZAKLJUČAK.....	29
6. LITERATURA	30

1. UVOD

Kristali su krutine koje imaju kristalnu strukturu, odnosno sastoje se od ponavljajućeg pravilnog rasporeda atoma, a karakterizira ih visok stupanj uređenosti. Amorfne tvari nemaju kristalnu strukturu, odnosno nema periodičnosti i pravilne strukture. Razlika između amornih i kristalnih tvari je u stupnju prostorne uređenosti, ali i u brojnim fizikalnim svojstvima.

Prisutnost amorfne faze ima veliki utjecaj na fizikalna svojstva raznih materijala. Na primjer, u farmaceutskoj industriji se često uvodi mala količina amornog materijala prilikom obrade farmaceutskih tvari. Prisutnost amorfne strukture utječe na brojna svojstva proizvoda, poput stabilnosti, kompatibilnosti, skladištenja, brzine otapanja, higroskopnosti itd. Problem slabe topljivosti pojedinih farmaceutika može se riješiti dodatkom amorfne tvari koja zbog svoje nepravilne strukture i slučajnog rasporeda atoma poboljšava topljivost [1].

Perovskiti su obećavajući katalizatori u procesima katalitičke oksidacije organskih onečišćenja koji mogu biti opasni za ljudsko zdravlje i okoliš ukoliko se njihove emisije ne kontroliraju. Također, imaju veću katalitičku aktivnost od mnogih spojeva prijelaznih metala, pa čak i nekih oksida plemenitih metala. Katalitička svojstva funkcionalne keramike (perovskita) ovise o udjelu amorfne faze. Povećanjem udjela amorfne faze, u kojoj je difuzija kisika olakšana, u perovskitima se postižu bolja katalitička svojstva. Katalitičku oksidaciju pospješuju i vakancije (šupljine) kisika unutar kristalne rešetke perovskita, jer one olakšavaju adsorpciju disociranog kisika iz zraka [2, 3].

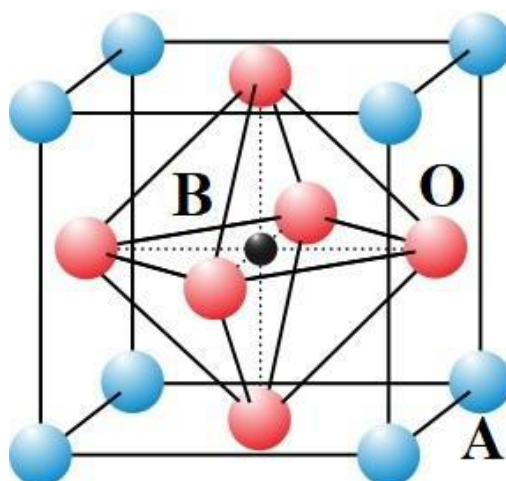
Iz navedenog je jasno da je prilikom analize kristalnog materijala važno identificirati i kvantificirati amorfnu fazu. Glavna metoda za kvantitativnu analizu amornih i slabo kristalnih materijala je rendgenska difrakcija (XRD), iako se amorfni sadržaj ne može direktno detektirati rendgenskom difrakcijskom analizom [4]. Ovakav pristup podrazumijeva korištenje unutarnjeg standarda koji mora biti poznate strukture, visoke čistoće, 100 % kristalan i ne smije interferirati sa uzorkom. Kao unutarnji standard može se koristiti korund (Al_2O_3), kvarc (SiO_2), cinkit (ZnO) i silicij (Si) [4]. Problemi koji se javljaju pri određivanju udjela amorfne faze u uzorcima su skupi standardi kao i skupi softver potreban za obradu podataka, također dobiveni rezultati u velikoj mjeri ovise o samom instrumentu.

Cilj ovog rada bio je razviti pouzdanu tehniku za kvantificiranje amorfne faze u uzorcima lantanovog (LaMnO_3), kalcijevog (CaMnO_3) i barijevog (BaMnO_3) manganita koji su pripremljeni limunskim i koprecipitacijskim postupkom. U svrhu kvantifikacije, u uzorke je umiješano 10 % korunda (Al_2O_3) kao unutarnjeg standarda, snimljeni su difraktogrami uzoraka i provedeno je utočnjavanje Rietveldovom metodom uz korištenje besplatnog softverskog paketa FullProf-a. Osim toga, ispitana je primjena razvijenog postupka na istraživanje povećanja udjela amorfne faze u uzorku $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ pripremljenom koprecipitacijskim postupkom i podvrgnutom naknadnom usitnjavanju u planetarnom mlinu.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Perovskiti

Perovskiti su materijali karakteristične perovskitne strukture (slika 1.) i opće formule ABO_3 u kojima je A kation većeg ionskog promjera, a B kation manjeg ionskog promjera oktaedarski koordiniran anionima kisika. Kation A obično je dvovalentni zemnoalkalijski (Ca, Sr, Ba) ili trovalentni ion rijetkih zemalja (najčešće La), dok je kation B ion prijelaznog metala (Mn, Fe, Co, Ti itd.). Osim kisika, ion može biti i halogen (Cl, Br, F, I), u kom slučaju je kation A obično jednovalentan, a B dvovalentan (najčešće olovo). Prema vrsti aniona razlikuju se dvije skupine perovskita – halidi i oksidi. Perovskiti kristaliziraju u raznim kristalnim sustavima poput ortorompskog, heksagonskog i romboedarskog, ali idealna struktura perovskita je kubična, shematski prikazana na slici 1. [3, 5].



Slika 1. Idealna kubična perovskitna struktura [6]

U idealnoj perovskitnoj strukturi veći kation A smješten je na vrhovima, a manji kation B smješten je u središtu ćelije. Perovskitni oksidi su kemijski fleksibilni i imaju stabilnu strukturu čime se podrazumijeva mogućnost supstitucije kationa A ili B. Uz to perovskitni oksidi imaju mješovite valencije kationa kao i nestehiometriju kisika. Sva ta svojstva doprinose širokom spektru primjenskih svojstava perovskitnih oksida poput električne vodljivosti, feroelektričnih i piezoelektričnih svojstava, te magnetskih i katalitičkih svojstava.

Feroelektrični materijali pokazuju spontani dipolni moment, a orijentacije ovih dipola mogu se izmijeniti vanjskim električnim poljem. Feroelektričnost kod perovskita potječe od distorzije kristalne rešetke koja dovodi do odstupanja od idealne kubične strukture. Distorzija nastaje zbog različitih kombinacija kationa u perovskitnoj strukturi. Feroelektrična svojstva koriste se u nekoliko svrha kao što su: senzori požara, infracrvene kamere, senzori vibracija, RAM i RFID kartice, itd. [3, 5].

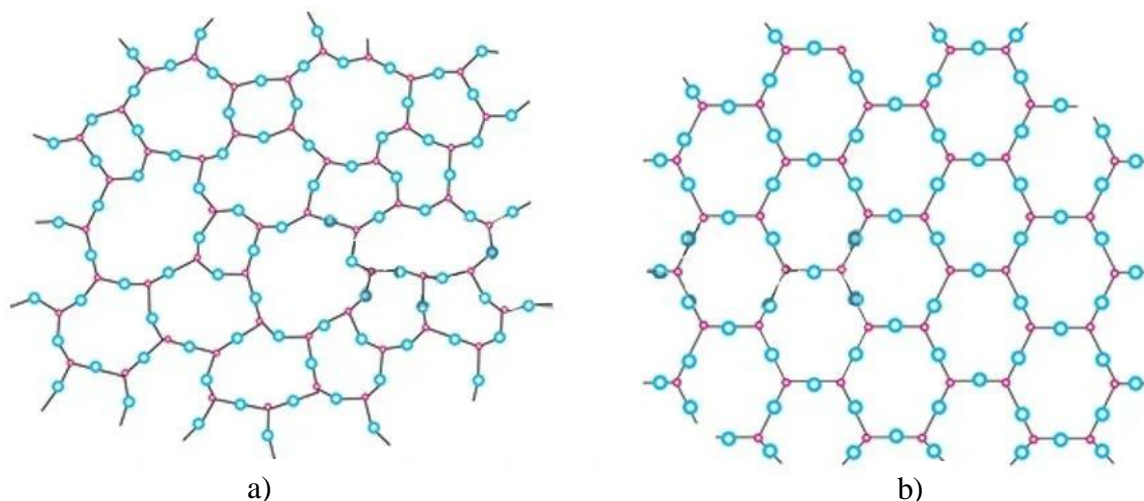
Piezoelektrični efekt je pojava pri kojoj se na površini posebno odrezanog kristala, koji se elastično deformira vanjskom silom, stvara električni naboj. Jedna strana tog kristala postaje negativno, a druga pozitivno nabijena, odnosno kristal postaje električki polariziran. Ako je naprezanje usmjereno u pravcu piezoelektrične osi kristala tada je polarizacija kristala najveća. Kod svih necentrosimetričnih perovskita javlja se piezoelektricitet. Piezoelektrični efekt se koristi u sensorima tlaka, sonarnima, piezoelektričnim oscilatorima [3, 5].

Kod feromagnetnih materijala, magnetski momenti orijentirani su u istom smjeru kada na njih djeluje vanjsko magnetsko polje. Nakon uklanjanja vanjskog magnetnog polja magnetski momenti ostaju istosmjerno orijentirani, a materijali i dalje imaju magnetska svojstva. Feromagnetni materijali obično sadrže prijelazne metale i njihove spojeve. Antiferomagnetni materijale karakteriziraju magnetski momenti orijentirani u suprotnim smjerovima. Antiferomagnetizam često je prisutan u keramici koja sadrži Mn^{2+} , Fe^{3+} i Gd^{3+} ione [3].

Katalizatori su tvari koje mogu ubrzati kemijsku reakciju tako da smanje energiju aktivacije reaktanata, a da pri tom sami ne sudjeluju u reakciji. Kation B ima glavnu ulogu u katalitičkoj aktivnosti perovskita jer je prisutan u više valencija čime poboljšava redoks svojstva materijala. Zahvaljujući dobrim katalitičkim svojstvima perovskiti se mogu koristiti za oksidaciju štetnih hlapivih organskih spojeva koji su opasni za ljudsko zdravlje i okoliš. Perovskiti na bazi mangana posebno su obećavajući zbog njihove niske cijene, niske toksičnosti i sposobnosti oksidacije kloriranih hlapivih organskih spojeva [3].

2.2. Kristalna struktura

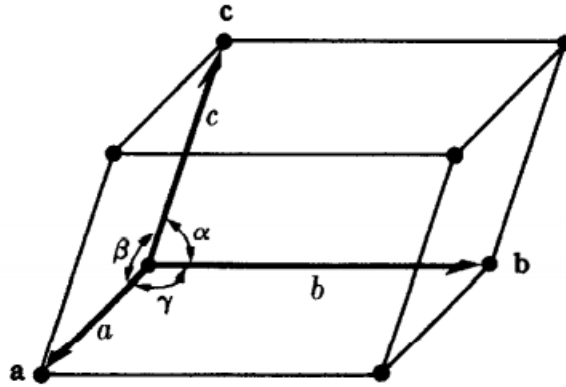
Kristali su krutine koje se sastoje od ponavljajućeg pravilnog rasporeda atoma, odnosno imaju kristalnu strukturu. Obzirom da je pravilan raspored termodinamički najstabilniji, većina čvrstih tvari su kristali. Tvari koje nemaju kristalnu strukturu su amorfne, kao na primjer staklo. Znanost koja proučava kristalnu strukturu, formiranje kristala te raspored atoma u kristalima naziva se kristalografija [7, 8].



Slika 2. Dvodimenzionalni shematski prikaz a) amorfne i b) kristalne strukture [9]

Na slici 2.a) dan je prikaz amorfne strukture iz kojeg je vidljivo kako amorfna struktura nije u potpunosti neuređena, odnosno sličan je raspored atoma i podjednaka je udaljenost između atoma kao kod kristalne strukture (slika 2.b)). Razlika je u tome što kod amorfne strukture nema periodičnosti te se može zaključiti da se kristalni i amorfni materijali razlikuju u stupnju prostorne uređenosti.

Kristalna rešetka je matematička konstrukcija, koja fizički ne postoji, a sastoji se od beskonačnog niza geometrijskih točaka i čvorova kristalne rešetke. Ako se kristalnoj rešetki pridruže atomi tada se govori o kristalnoj strukturi. Dakle, kristalna rešetka je apstraktna i ne postoji fizički, dok je kristalna struktura stvarna i postoji fizički. Obzirom da se u strukturi kristala nalaze atomi, ioni i molekule koji su pravilno raspoređeni u prostoru, kristal se može svesti na niz točaka koje se periodično ponavljaju u prostoru i čine kristalnu rešetku. Jedinična ćelija ima oblik paralelepipeda čijim ponavljanjem u tri dimenzije nastaje kristalna rešetka [10].



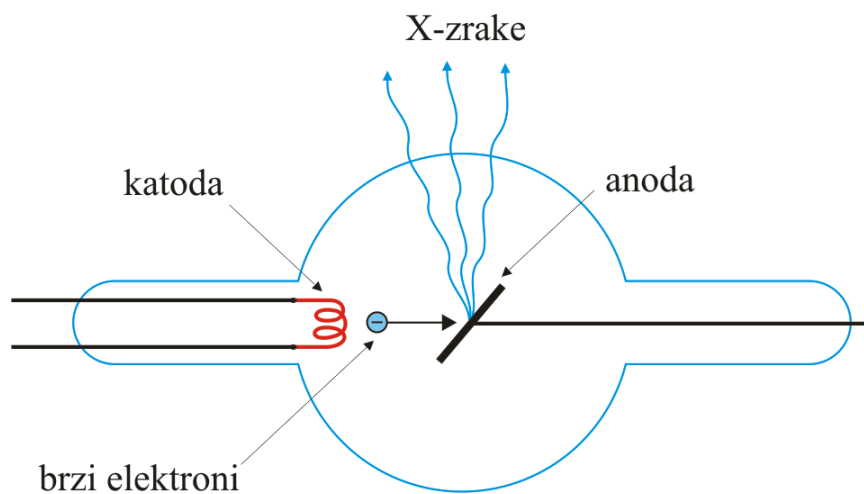
Slika 3. Prikaz jedinične ćelije [11]

Parametri koji opisuju jediničnu ćeliju su duljine bridova (a , b i c) te kutovi između njih (α , β i γ) (slika 3.). Različitim kombinacijama ovih parametara moguće je definirati sedam kristalnih sustava: kubični, tetragonski, ortorompski, monoklinski, triklinski, heksagonski i trigonski. Obzirom da se točke u kristalnoj rešetki ne moraju nalaziti u kutovima ćelije, već samo moraju imati identičnu okolinu, pokazalo se da postoji 14 jedinstvenih načina kako se u prostoru te točke mogu rasporediti. Dakle, radi se o 14 Bravaisovih rešetki pri čemu svaka rešetka pripada određenom kristalnom sustavu. Bravaisova rešetka predstavlja beskonačan niz točaka definiranih kutova između stranica jedinične ćelije i duljine između točaka unutar ćelije koje se ponavljaju u prostoru. Sve kristalne tvari mogu se opisati jednom od 14 Bravaisovih rešetki [7, 8, 10].

2.3. Rendgenska difrakcijska analiza

Rendgenske zrake ili X-zrake otkrio je njemački fizičar Wilhelm Conrad Röntgen 1895. godine. Rendgenske zrake su elektromagnetsko zračenje s valnim duljinama između 0,5 i 2,5 Å, koje nastaje u rendgenskoj cijevi na čijoj se jednoj strani nalazi anoda, a na drugoj katoda sa žarnom niti kao što je prikazano na slici 4. Kada električna struja počne teći žarnom niti dolazi do emitiranja elektrona sa katode prema anodi zbog visokog elektrostatskog potencijala. Emitirani elektroni privučeni su na anodu koja je načinjena od materijala otpornog na visoku temperaturu, poput molibdena ili volframa. Prilikom udara elektrona u anodu veliki dio oslobođene energije odlazi u obliku topline. Anoda se pritom vrti kako bi imala što bolje hlađenje, a moguće ju je hladiti i rashladnim medijem, npr. vodom. Dio energije udara elektrona u anodu pobuđuju elektrone atoma anode, koji se zatim vraćaju u osnovno stanje i pritom emitiraju rendgensko zračenje visokog intenziteta. Ovakva zračenja

visokih frekvencija odgovaraju malim valnim duljinama, stoga rendgenske zrake imaju vrlo malu valnu duljinu, reda veličine razmaka između atoma u kristalu. Kristalni se uzorci ponašaju kao optička rešetka za rendgensko zračenje što dovodi do raspršenja ili difrakcije zračenja. Do difrakcije rendgenskog zračenja dolazi zbog međudjelovanja rendgenskih zraka i elektronskog omotača atoma. Rendgenska zraka svoju energiju predaje elektronskom omotaču atoma koji onda zrači rendgensko zračenje iste valne duljine u svim smjerovima. Rendgenske zrake se najčešće koriste u dijagnostičkoj radiografiji i kristalografiji, odnosno služe za proučavanje kristala [8, 12].



Slika 4. Nastajanje rendgenskog zračenja u rendgenskoj cijevi [13]

Rendgenska difrakcija na prahu je analitička metoda kojom se mogu identificirati različite kristalne faze, moguće je odrediti parametre jedinične ćelije, veličinu kristalita, provesti kvantitativnu analiza uzorka, ustanoviti prisutnost onečišćenja itd. [10]. Prednost ove metode je to što je nedestruktivna, relativno je brza i ne zahtjeva veliku količinu uzorka potrebnog za analizu. Rendgenska difrakcijska analiza provodi se na difraktometru, a uzorci koji se koriste su praškasti polikristalni materijali. Difraktometar se sastoji od rendgenske cijevi kao izvora rendgenskog zračenja, detektora koji mjeri intenzitet rendgenskog zračenja i goniometra koji zakreće uzorak i tako mijenja upadni kut zračenja θ . Dobiveni električni signal se šalje na računalo gdje nastaje difraktogram, grafički prikaz ovisnosti intenziteta zračenja o difrakcijskom kutu. Maksimumi intenziteta vidljivi na difraktogramu rezultat su difrakcije rendgenskog zračenja, a njihova pozicija ovisi o kristalnoj strukturi uzorka te o valnoj duljini upadne rendgenske zrake. Svakom uzorku odgovara karakteristični difraktogram i zbog toga je moguće odrediti strukturni i kemijski sastav ispitivanog uzorka [14].

2.4. Metode kvantifikacije difraktograma

Rendgenska difrakcija omogućava i kvalitativnu i kvantitativnu analizu smjese. Kvalitativnom rendgenskom analizom mogu se identificirati faze na temelju karakterističnih maksimuma na difraktogramu. Dobiveni maksimumi uspoređuju se sa publiciranim bazama podataka rendgenskih kartica (ICDD, engl. *International Centre for Diffraction Data*) što omogućava identifikaciju određene komponente. Kvantitativnom kemijskom analizom dobivaju se podaci o udjelima pojedinog elementa u ispitivanom uzorku što je često izazov jer nije jednostavno kvantificirati difraktogram [10]. Za kvantifikaciju difraktograma često je potreban skupi softver kao i skupi 100 % kristalni standard, a može se koristiti nekoliko različitih metoda.

2.4.1. Metoda vanjskog standarda

Metoda vanjskog standarda zasniva se na određivanju udjela čiste komponente, odnosno vanjskog standarda. Udio vanjskog standarda određuje se na temelju omjera intenziteta jednog difrakcijskog maksimuma te komponente na difraktogramu smjese i intenziteta istog maksimuma na difraktogramu čiste komponente. Ova se metoda može izravno upotrebljavati samo za analizu smjesa polimorfnih modifikacija, jer će omjer intenziteta linearno ovisiti o sastavu jedino ako sve komponente smjese imaju isti kemijski sastav. U ostalim slučajevima postoji nelinearna ovisnost omjera intenziteta o udjelu komponente u smjesi, što ograničava primjenu metode samo na uske raspone sastava. Maseni udio komponente j može se odrediti iz jednadžbe 1 [10]:

$$w_j = K \frac{I_{ij}}{I_{ij0}} \quad (1)$$

gdje I_{ij} predstavlja intenzitet i -tog difrakcijskog maksimuma komponente koja se određuje, I_{ij0} predstavlja intenzitet i -tog difrakcijskog maksimuma čiste komponente.

Konstanta K se određuje eksperimentalno pomoću smjesa poznatog sastava, to jest baždarnog dijagrama. Prednost metode vanjskog standarda je u tome što se uzorak ne kontaminira upravo zato jer se koristi vanjski standard. Nedostatak ove metode je djelomična ponovljivost eksperimentalnih uvjeta tijekom dva zasebna mjerenja [10, 15].

2.4.2. Metoda unutarnjeg standarda

Metoda unutarnjeg standarda zasniva se na dodatku nove komponente u točno određenom masenom udjelu u uzorak kojem se određuje fazni sastav. Udio komponente u smjesi određuje se na temelju omjera intenziteta jednog, i -tog, maksimuma j -te komponente i jednog maksimuma, n -tog, dodane standardne komponente (d):

$$\frac{I_{ij}}{I_{nd}} = \frac{K_{ij} \frac{w_j}{1+w_d}}{\rho_j \mu_s^*} \frac{\rho_d \mu_s^*}{K_{nd} \frac{w_d}{1+w_d}} = \frac{K_{ij} w_j \rho_d}{K_{nd} w_d \rho_j} \quad (2)$$

gdje je ρ_j gustoća komponente j , ρ_d je gustoća dodane standardne komponente d , a μ_s^* je maseni apsorpcijski koeficijent smjese.

Izvorni udio komponente j (w_j) korigiran je dijeljenjem s $(1+w_d)$, stoga izraz $w_j/(1+w_d)$ odgovara udjelu komponente j u smjesi nakon dodatka standarda. Obzirom da su K_{ij} , K_{nd} , ρ_j , ρ_d i w_d konstante, slijedi:

$$w_j = K \frac{I_{ij}}{I_{nd}} \quad (3)$$

Baždarni dijagram, iz kojeg se određuje konstanta K , izrađuje se na temelju difraktograma baždarnih smjesa različite koncentracije komponente koja se određuje uz dodatak uvijek iste količine standarda. Dodani standard je tvar koja mora biti stabilna i dobro kristalizirana, a služi za kalibraciju pozicije i oblika difrakcijskih maksimuma. Važno je da se difrakcijski maksimumi standarda ne preklapaju sa maksimumima faza koje se određuju. Certificirani standardi koji udovoljavaju navedenim kriterijima su kvarc (SiO_2), cinkit (ZnO), korund (Al_2O_3) i silicij (Si) [10].

Metodom unutarnjeg standarda može se odrediti udio amorfne faze u uzorku tako da se uzorku dodaje poznata količina standarda. Nakon provedene rendgenske analize dobiva se podatak da je udio standarda veći od stvarno dodanog, a to ukazuje na prisutnost amorfne faze. Potrebno je provesti korekciju dobivenih podataka na poznatu količinu standarda. Kao rezultat dobiju su apsolutne količine faza, pri čemu razlika do 100 % masenog udjela odgovara amorfnoj fazi [16].

2.4.3. Metoda poznatog dodatka

Kod metode unutarnjeg standarda za određivanje komponenti prisutnih u malom udjelu potrebno je već ionako malu koncentraciju komponente koja se određuje još više razrijediti, čime se smanjuje točnost određivanja. U ovom slučaju bolje je odabrati metodu poznatog dodatka. Metoda poznatog dodatka zasniva se na dodatku komponente koja se kvantitativno određuje u višekomponentnom sustavu. Maseni udio komponente računa se iz jednadžbe (4):

$$\frac{I_{ij}}{I_{np}} = \frac{K_{ij} \frac{w_{j0} + w_{jd}}{1 + w_{jd}}}{\rho_j \mu_s^*} \frac{\rho_p \mu_s^*}{K_{np} \frac{w_p}{1 + w_{jd}}} = \frac{K_{ij}(w_{j0} + w_{jd})\rho_p}{K_{np} w_p \rho_j} \quad (4)$$

gdje se w_{jd} odnosi na količinu komponente j izražene kao udio na izvornu smjesu, I_{ij} predstavlja intenzitet i -tog difrakcijskog maksimuma komponente koja se određuje, a I_{np} je intenzitet bilo kojeg drugog (n -tog) maksimuma koji ne pripada komponenti j , već nekoj drugoj komponenti, p , u smjesi [10].

U jednadžbi (4) izvorni udio komponente j (w_{j0}) korigiran je pribrajanjem dodane količine komponente j (w_{jd}), te dijeljenjem ove sume sa $(1 + w_{jd})$. Izraz $(w_{j0} + w_{jd}) / (1 + w_{jd})$ odgovara udjelu komponente j u smjesi nakon dodatka standarda, a w_{j0} je udio komponente j u izvornoj smjesi. Obzirom da su K_{ij} , K_{np} , ρ_j , ρ_p , i w_p konstante, vrijedi sljedeći izraz:

$$\frac{I_{ij}}{I_{np}} = K(w_{j0} + w_{jd}) \quad (5)$$

Potrebno je pripremiti nekoliko smjesa dodatkom različitih poznatih količina komponente koja se određuje (w_{jd}) u uzorak i provesti mjerenje. Zatim se mjere intenziteti i -tog maksimuma j -te komponente (I_{ij}) i n -tog maksimuma p -te komponente (I_{np}). Na temelju izmjerenih podataka formira se grafički prikaz ovisnosti omjera intenziteta dvaju maksimuma o poznatom udjelu dodatka te se računa najvjerojatniji pravac [10].

2.4.4. Metoda omjera referentnih intenziteta

Iz jednadžbe (3) za metodu unutarnjeg standarda vidljivo je da će ovisnost (I_{ij}/I_{nd}) o w_j biti pravac s nagibom K . Ukoliko bi za sustav $I_{ij} - I_{nd}$ vrijednost K bila unaprijed određena, tada bi za određivanje udjela komponente j u smjesi (w_j) bilo dovoljno prirediti samo jedan uzorak s poznatim udjelom standarda (w_d) i provesti samo jedno mjerenje. U skladu s time javila se ideja da se jedna tvar upotrebljava kao univerzalni standard te da se vrijednosti K tabeliraju kako bi se izbjeglo pripremanje velikog broja smjesa za izradu baždarnih pravaca i kako bi se uštedilo na vremenu. Za univerzalni standard predložen je korund, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, pa je K referentni omjer intenziteta (referencije *intensity ratio*, *RIR*). Referentni omjer intenziteta $RIR_{jc} = I_{ij}/I_{nc}$ dobiven je uz maseni omjer tvari j i korunda 1:1, dok su i i n intenziteti najjačih refleksa obje faze. Za brojne kristalne tvari određen je RIR_{jc} i naveden u ICDD karticama. Za bilo koji uzorak kojemu je dodan udio korunda (w_c) vrijedi [10]:

$$w_j = RIR_{jc} \frac{I_{ij}}{I_{nc}} w_c \quad (6)$$

Metoda omjera referentnih intenziteta omogućava samo brzu procjenu kvantitativnih podataka i smatra se nepouzdanom metodom zbog slabe međulaboratorijske ponovljivosti i nedostatka kontrole. Upotreba publiciranih vrijednosti u ICDD karticama nije idealna zbog razlika u kristalnosti standarda, nehomogenosti miješanja i pojavi preferirane orijentacije.

2.5. Rietveldova metoda utočnjavanja

Rietveldova metoda utočnjavanja je tehnika utočnjavanja koja se najčešće koristi u obradi snimljenih difraktograma. Ova se metoda zasniva na matematičkom modeliranju difraktograma. Prvi korak prilikom provođenja utočnjavanja je izračunavanje difraktograma na temelju početnih parametara, poput dimenzija kristalne rešetke, vrste i položaja atoma u rešetki, sadržanih u CIF (engl. *Crystallographic Information File*) datotekama. Zatim se izračunati difraktogram uspoređuje sa stvarnim koji je dobiven mjerenjem. Optimiranjem parametara modela izračunati difraktogram se što više približava stvarnom difraktogramu. Konačni cilj postupka je odrediti sve parametre kristalne strukture obzirom da podaci na temelju kojih se izračunava simulirani difraktogram odgovaraju stvarnim parametrima mjerenog difraktograma [10].

Program u kojem se provodi Rietveldovo utočnjavanje sastoji se od nekoliko skupina.

Prva skupina opisuje osnovne eksperimentalne parametre profila: punu širinu na pola difrakcijskog maksimuma (*FWHM* – engl. *Full width at half maximum*), mogućnost asimetrije te nultu točku namještanja.

- U, V, W – parametri širine maksimuma
- Z – nulta točka namještanja (parametar kalibracije difraktometra, npr. 2θ vrijednost difraktometra)
- P – parametar asimetrije (mogućnost asimetrije difrakcijskih maksimuma)

Druga skupina se odnosi na parametre jedinične ćelije:

- A, B, C, D, E, F $s \frac{1}{d^2} = Ah^2 + Bk^2 + Cl^2 + Dkl + Ehl + Fhl$
- G – parametar preferirane orijentacije (odstupanje od nasumične raspodjele orijentacije kristalita)

Treća skupina sadrži strukturne parametre:

- c – ukupni faktor razmjera (opisuje neuređenost i inkohherentnost raspršenja maksimuma)
- Q – ukupni Debye-Wallerov izotropni parametar (opisuje oblik raspršenih čestica)
- x_j, y_j, z_j – podjela položajnih koordinata j atoma u asimetričnoj jedinici
- B_j – atomski (izotropni) Debye-Wallerovi faktori (udaljenost atoma od ravnotežnog položaja)
- n_j – broj okupancije svakog kristalografskog mjesta

Osim navedenih parametara vrlo je važno utočniti i pozadinu (engl. *Background*). Na difraktogramima se javljaju šumovi koji mogu utjecati na točnost krajnjih rezultata utočnjavanja, zbog toga je potrebno utočniti pozadinu. Pozadina se određuje na dijelovima gdje nema doprinosa uzorka, odnosno između vrhova difrakcije na difraktogramima [17-19].

Dakle, Rietveldovom metodom određuju se parametri kristalne strukture na način da se smanjuju razlike između eksperimentalnog difraktograma i izračunatog modela. Obzirom da utočnjavanje ovisi o više faktora nije jednostavno odrediti je li utočnjavanje dobro provedeno, te je važno pratiti određene faktore. Težinski R -faktor (R_{wp}) je izravni indeks odstupanja modela od eksperimentalnog difraktograma. R_{wp} faktor proizlazi iz jednadžbe 7:

$$R_{wp}^2 = \left[\frac{\sum_i w_i (y_{C,i} - y_{O,i})^2}{\sum_i w_i y_{O,i}^2} \right] \quad (7)$$

w_i – težinska funkcija

$y_{O,i}$ – izmjeren intenzitet na i -tom koraku difraktograma

$y_{C,i}$ – izračunati intenzitet na i -tom koraku

Kada je utočnjavanje dobro provedeno vrijednost R_{wp} faktora trebala bi biti što sličnija vrijednosti očekivanog faktora, R_{exp} . Eksperimentalni difraktogram i model su dobro utočnjeni kada je vrijednost R_{wp} faktora 10 % i manje. Vrijednost R_{exp} faktora proporcionalna je broju izmijenjenih intenziteta, a obrnuto proporcionalna sumi umnoška težinskog faktora i izmjerenog intenziteta na i -tom koraku difraktograma, što je prikazano jednadžbom 8 [10]:

$$R_{exp}^2 = \frac{N}{\sum_i w_i y_{O,i}^2} \quad (8)$$

Kvaliteta usuglašavanja eksperimentalnog difraktograma i modela definira se kroz GOF (engl. *goodness of fit*), a još se označava sa χ^2 . Najjednostavnije je χ^2 odrediti iz očekivane i krajnje vrijednosti R faktora prema jednadžbi 9:

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 \quad (9)$$

Vrijednost χ^2 na početku utočnjavanja poprima vrlo visoke vrijednosti, daljnjim utočnjavanjem i boljim poklapanjem eksperimentalnog difraktograma i modela ta se vrijednost sve više smanjuje. Ta vrijednost ne bi smjela biti ispod 1, a prihvatljive vrijednosti su između 1 i 2. Ako je χ^2 vrijednost manja od 1, to znači da su standardne nesigurnosti podataka precijenjene ili je uvedeno previše parametara za izračun, što dovodi do pojave šuma u modelu. Ako je χ^2 vrijednost veća od 1, tada su moguća tri uzroka tome. Prvi uzrok se javlja kada je model dobar, ali su podcijenjene vrijednosti standardne nesigurnosti. Drugi uzrok je kada je model nepotpun jer je prisutan veliki broj sustavnih pogrešaka u podacima, a treći uzrok je taj da se radi o pogrešnom modelu [20].

Vrijednosti R_{wp} faktora i χ^2 za isti difraktogram mogu se mijenjati ovisno o modelu kojim se provodi utočnjavanje. Model koji se najčešće koristi za Rietveldovo utočnjavanje je pseudo-Voigtov model koji je linearna kombinacija Gaussove i Lorentzove funkcije.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Popis kemikalija

U eksperimentalnom dijelu rada korištene su sljedeće kemikalije:

- Korund (aluminijev oksid); Al_2O_3 ; žaren $1500\text{ }^\circ\text{C}$ / 2 h, $M = 101,96\text{ g mol}^{-1}$
- Etanol; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; p.a.; 96%; KEFO; $M = 46,07\text{ g mol}^{-1}$
- Staklo; dobiveno usitnjavanjem predmetnih stakalaca za mikroskop proizvođača VWR

U svrhu određivanja udjela amorfne faze korišteni su uzorci LaMnO_3 , CaMnO_3 i BaMnO_3 dobiveni limunskim postupkom i koprecipitacijom pripremljeni u prethodnim istraživanjima [21, 22]. Također su korišteni uzorci $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ pripremljeni postupkom koprecipitacije [23], kako bi se istražilo mogu li se ovim postupkom pratiti i povećanja udjela amorfnosti u postupku mokrog mljevenja u planetarnom mlinu tijekom 2 h pri brzini od 500 o/min.

3.2. Snimanje i utočnjavanje difraktograma

Rendgenska difrakcijska analiza (engl. *X-ray diffraction*, XRD) 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 $50^\circ 2\theta$ s korakom od $0,02^\circ$ i vremenom zadržavanja od 4,5 s.

Postupak Rietveldovog utočnjavanja

Rezultati dobiveni pomoću XRD analize utočnjeni su Rietveldovom metodom u programu FullProf. Program FullProf je besplatan i lako dostupan za provedbu utočnjavanja, uz to vrlo je jednostavan za korištenje. Cilj utočnjavanja bio je što bolje opisati eksperimentalno snimljeni difraktogram matematičkim modelom [20]. Kako bi se utočnjavanje moglo provesti potrebni su i kristalografski podaci sadržani u CIF datotekama. CIF datoteke mogu se pronaći u bazi otvorenog pristupa naziva COD (engl. *Crystallographic Open Database*). Potrebno je preuzeti odgovarajuću CIF datoteku i otvoriti ju u programu

FullProf, na taj način se u model unose početne vrijednosti parametara ćelije, prostorna grupa kao i koordinacije i teorijske okupancije atoma. Zatim je potrebno definirati način kojim se opisuje pozadina snimljenih podataka, u ovom radu pozadina je opisana polinomom (engl. *12-Coefficients polynomial function*). Još je potrebno odabrati model kao i broj iteracijskih koraka, nakon čega započinje postupak utočnjavanja. Model korišten za provedbu utočnjavanja u ovom radu je pseudo-Voigtov.

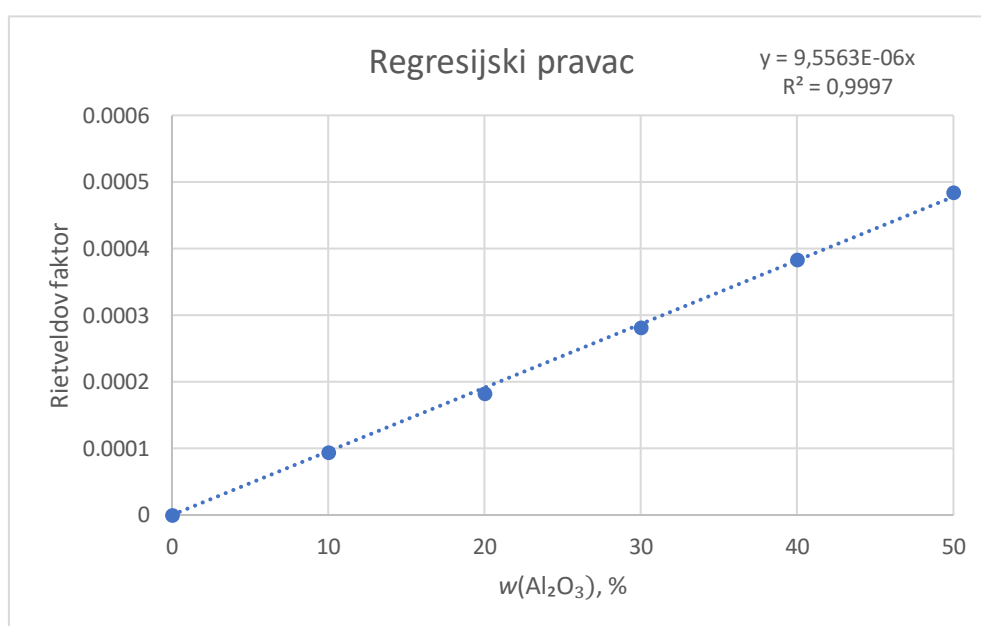
U ovom radu korištena je CIF datoteka za korund pod COD identifikacijskim brojem 1000059 [24]. Važno je napomenuti da su zbog ograničenja programa utočnjavani samo maksimumi standarda Al_2O_3 te je na temelju rezultata utočnjavanja određen Rietveldov faktor za Al_2O_3 da bi se odredila njegova korelacija s masenim udjelom Al_2O_3 . Glavna pretpostavka ovog postupka je da će udio kristalnog standarda kojega izračuna softver biti veći nego stvarno umiješani udio, jer softver „ne vidi“ amorfnu fazu, a zbroj udjela svih kristalnih komponenata smjese mora iznositi 100 %. Stoga će se stvarni udio amorfne faze u realnom uzorku računati na temelju rezultata Rietveldovog utočnjavanja kako je opisano u poglavlju 3.4.

3.3. Određivanje ovisnosti između masenog udjela korunda i Rietveldovog faktora u programu FullProf

Za određivanje ovisnosti između masenog udjela korunda i Rietveldovog faktora (engl. *Rietveld overall scale factor*) potrebno je izraditi baždarni dijagram i odrediti regresijski pravac. Prvi korak podrazumijeva usitnjavanje predmetnih stakalaca u ahatnom tarioniku u fini prah. Nakon toga su homogenizacijom u ahatnom tarioniku, uz dodavanje etanola kao medija za miješanje, pripremljeni uzorci za određivanje baždarnog dijagrama. Prvi uzorak sadržavao je samo usitnjeno staklo, drugi je sadržavao 10 % korunda, treći je sadržavao 20 % korunda, četvrti je sadržavao 30 % korunda, peti je sadržavao 40 % korunda i šesti je sadržavao 50 % korunda. Za navedene uzorke snimljeni su difraktogrami i Rietveldovim utočnjavanjem određeni Rietveldovi faktori za Al_2O_3 . Dobiveni rezultati prikazani su u tablici 1., a rezultirajući baždarni dijagram na slici 5.

Tablica 1. Vrijednosti Rietveldovog faktora za različite masene udjele korunda

Maseni udio Al_2O_3 (%)	Rietveldov faktor
0	0
10	$9,39280 \cdot 10^{-5}$
20	$1,82479 \cdot 10^{-4}$
30	$2,81533 \cdot 10^{-4}$
40	$3,82852 \cdot 10^{-4}$
50	$4,84218 \cdot 10^{-4}$



Slika 5. Regresijski pravac za udjele korunda u staklu od 0 – 50 %

Obzirom na vrlo visoku R^2 vrijednost od 0,9997, ovaj regresijski pravac je pogodan za daljnju analizu.

3.4. Priprema uzoraka za rendgensku difrakcijsku analizu

Na analitičkoj vagi odvagane su količine uzoraka koje u potpunosti ispunjavaju za njih predviđen prostor na stakalcu za rendgensku difrakcijsku analizu. Na temelju tih odvaga izračunata je količina od 10 mas.% korunda u ukupnom uzorku koja je izvagana i pomiješana s ostalom količinom uzorka. Smjesa je miješana u ahatnom tarioniku (slika 6.) uz dodatak etanola od tri puta po tri kapi, nakon čega je smjesa bila dobro homogenizirana. Stakalce za rendgensku difrakcijsku analizu je napunjeno pripremljenim uzorkom te su snimljeni difraktogrami. U tablici 2. prikazani su uzorci za koje su se snimali difraktogrami, kao i njihove odvage za svaku smjesu.

Primjer izračuna mase Al_2O_3 za smjesu sa LaMnO_3 pripremljenog limunskim postupkom:

$$w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 10 \% = 0,1 = \frac{m(\text{Al}_2\text{O}_3)}{m(\text{manganit}) + m(\text{Al}_2\text{O}_3)}$$

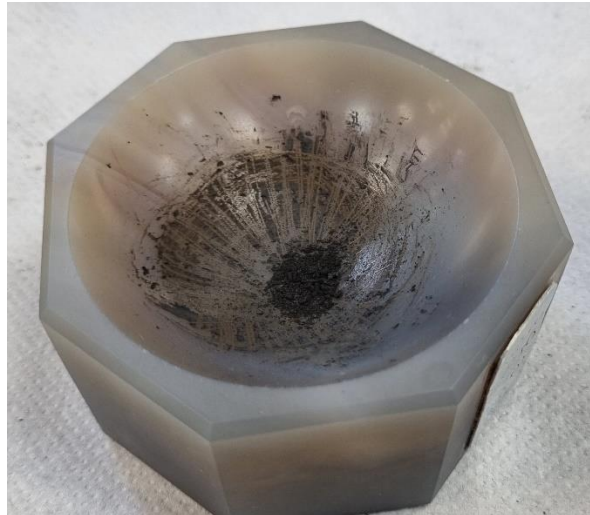
Iz toga slijedi:

$$m(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{0,1 \cdot m(\text{manganit})}{0,9}$$

$$m(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{0,1 \cdot 190,2 \text{ mg}}{0,9} = 21,2 \text{ mg}$$

Tablica 2. Analizirane smjese, njihove odvage i maseni udio standarda

Uzorak	Sinteza	$m(\text{manganit})$, mg	$m(\text{Al}_2\text{O}_3)$, mg	$w_{\text{stvarni}}(\text{Al}_2\text{O}_3)$, %
LaMnO_3	Limunski postupak	190,2	21,2	10,03
CaMnO_3		205,2	22,8	10,00
BaMnO_3		220,7	24,6	10,03
LaMnO_3	Koprecipitacija	208,1	23,2	10,03
CaMnO_3		189,4	21,1	10,02
BaMnO_3		203,8	22,7	10,02
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$		210,5	23,4	10,00
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$	Koprecipitacija + mokro mljevenje	207,9	23,1	10,00



Slika 6. Homogeniziran uzorak u ahatnom tarioniku

Postupak izračuna udjela amorfne faze u ispitivanom uzorku [25]

Nakon završenog postupka Rietveldovog utočnjavanja, kao rezultat se dobiva Rietveldov faktor za Al_2O_3 , odnosno y u jednadžbi regresijskog pravca (slika 5.):

$$y = 9,5563 \cdot 10^{-6} \cdot x \quad (10)$$

Prvi korak je iz jednadžbe pravca odrediti vrijednost x , odnosno maseni udio Al_2O_3 kojeg je izračunao softver i na temelju toga odrediti maseni udio manganita koristeći pretpostavku softver da je zbroj masenih udjela svih kristalnih komponenti jednak 100 %:

$$x = w(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{izračunato}) = \frac{y}{9,5563 \cdot 10^{-6}} \quad (11)$$

$$w(\text{manganit}, \text{izračunato}) = 100 - x \quad (11)$$

Međutim, određeni x je veći od stvarno umiješanog udjela Al_2O_3 koji iznosi 10 % te se uvodi korekcijski faktor $10 \% / x$ s kojim se množi računski određeni udio manganita u uzorku. Budući da je u realnom uzorku 90 % manganita i amorfne faze, uvodi se i korekcijski član $\frac{100 \%}{90 \%}$ kako bi se izračunao stvarni udio manganita u uzorku bez umiješanog standarda:

$$w(\text{manganit}) = w(\text{manganit}, \text{izračunato}) \cdot \frac{10\%}{x} \cdot \frac{100\%}{90\%} \quad (12)$$

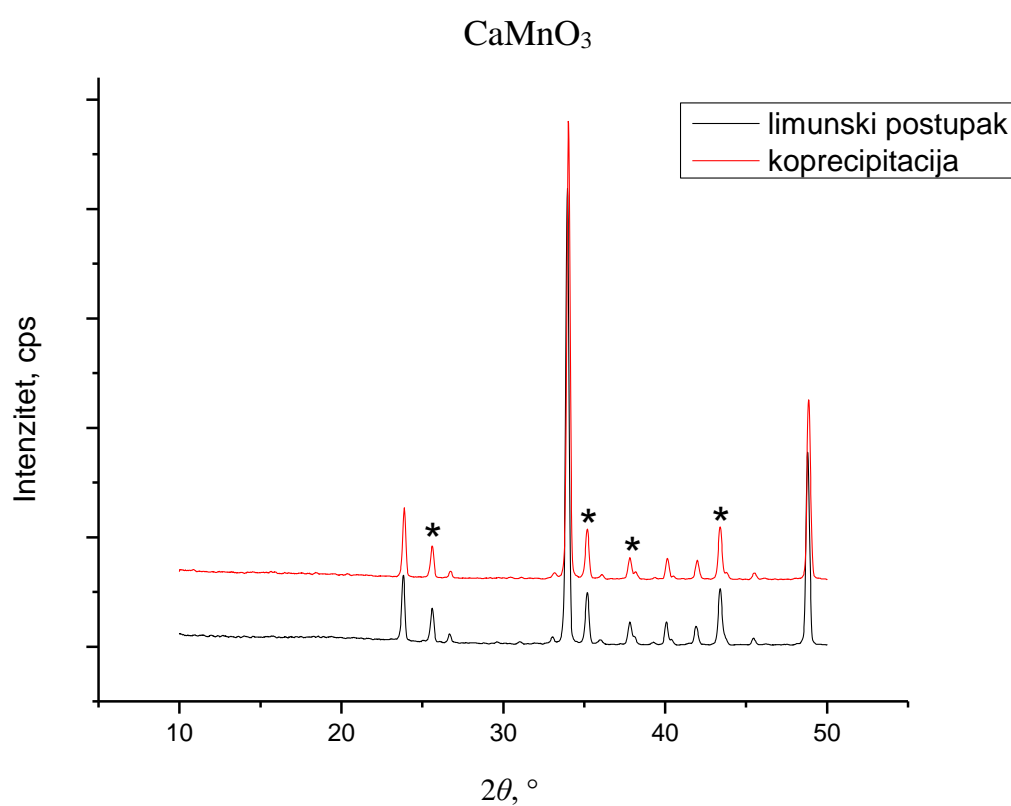
Na kraju se udio amorfne faze izračuna koristeći sljedeći izraz:

$$w(\text{amorfna faza}) = 100 \% - w(\text{manganit}) \quad (13)$$

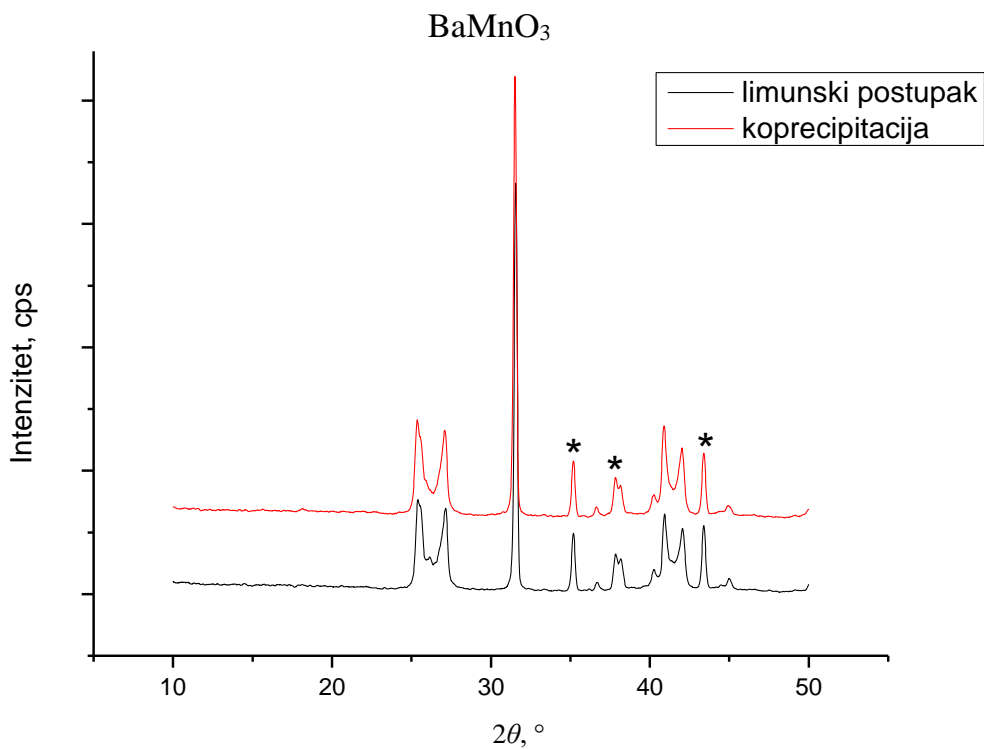
4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Eksperimentalno dobiveni difraktogrami

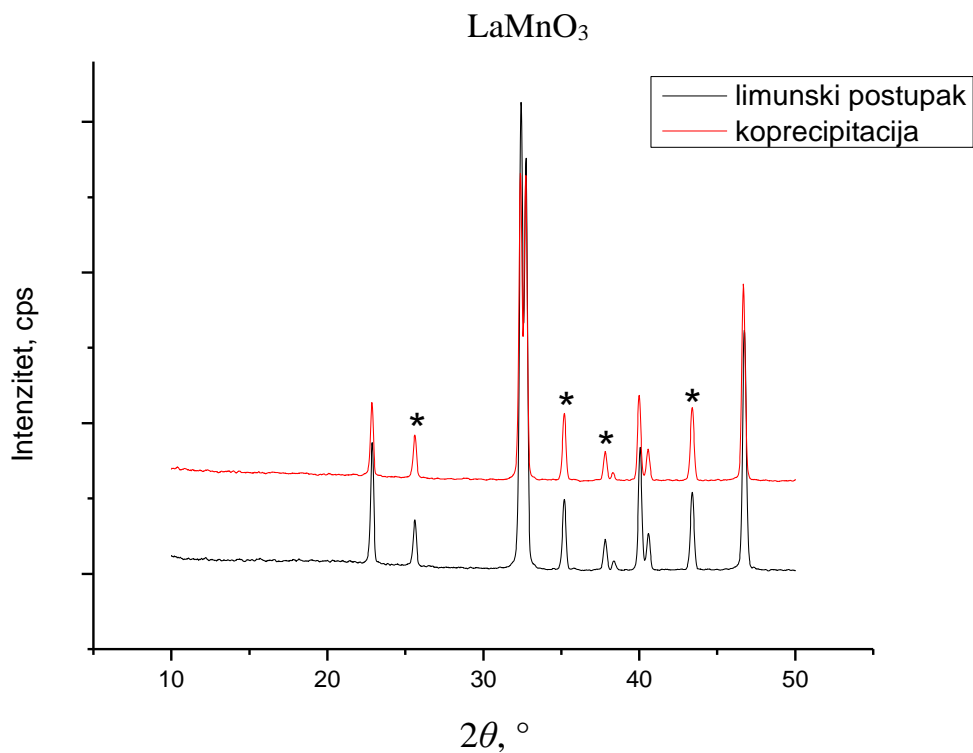
Na slikama 7. – 10. prikazani su difraktogrami uzoraka. Na svakom difraktogramu prikazani su rezultati za uzorke dobivene i limunskim i koprecipitacijskim postupkom s umiješanim standardom Al_2O_3 (ICDD 75-1864). Na svim prikazanim difraktogramima su maksimumi koji potječu od Al_2O_3 označeni *, a nalaze se na položajima 25,6, 35,2, 37,9 i 43,4° 2θ .



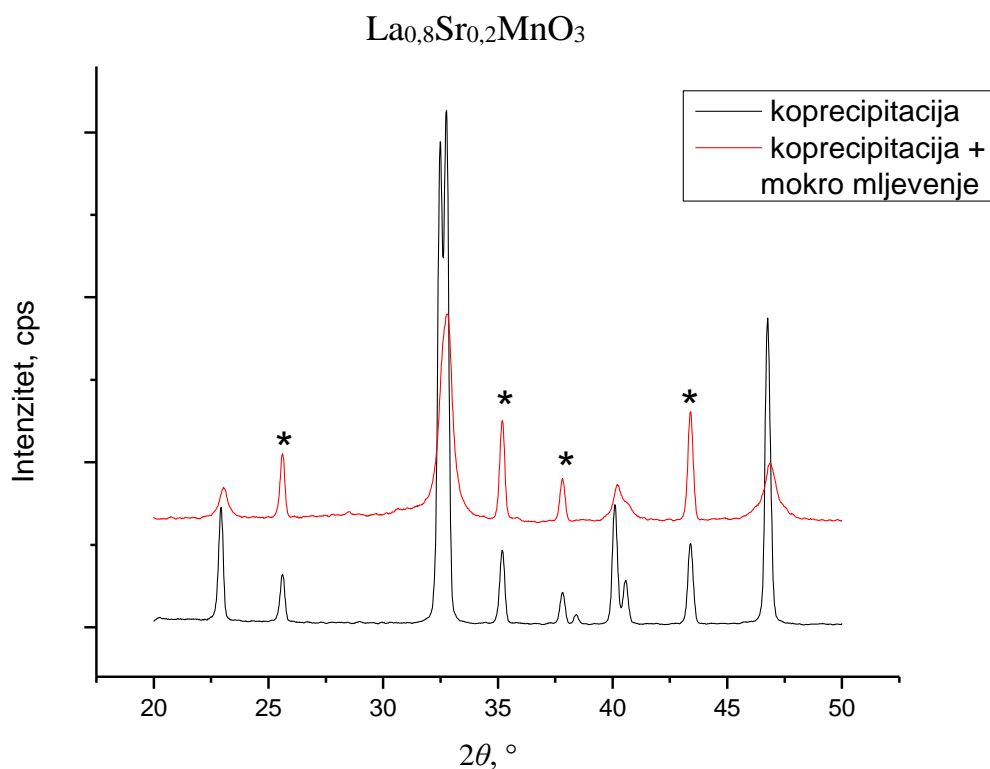
Slika 7. Rezultati rendgenske difrakcijske analize uzorka CaMnO_3 (ICDD 76-1132) dobivenog limunskim postupkom i koprecipitacijom, s umiješanim standardom Al_2O_3



Slika 8. Rezultati rendgenske difrakcijske analize uzorka BaMnO₃ (ICDD 72-1754) dobivenog limunskim postupkom i koprecipitacijom, s umiješanim standardom Al₂O₃



Slika 9. Rezultati rendgenske difrakcijske analize uzorka LaMnO₃ (ICDD 88-0126) dobivenog limunskim postupkom i koprecipitacijom, s umiješanim standardom Al₂O₃

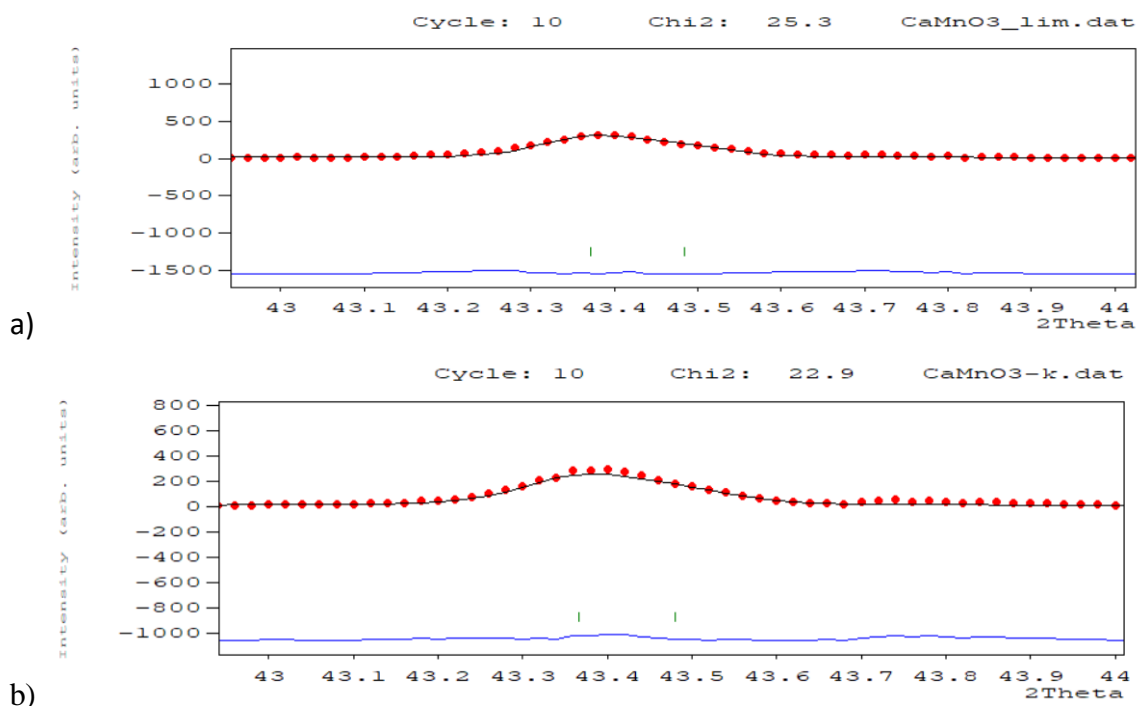


Slika 10. Rezultati rendgenske difrakcijske analize uzorka $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ (ICDD 89-0648) dobivenog koprecipitacijom prije i nakon mljevenja uz dodatak etanola, s umiješanim standardom Al_2O_3

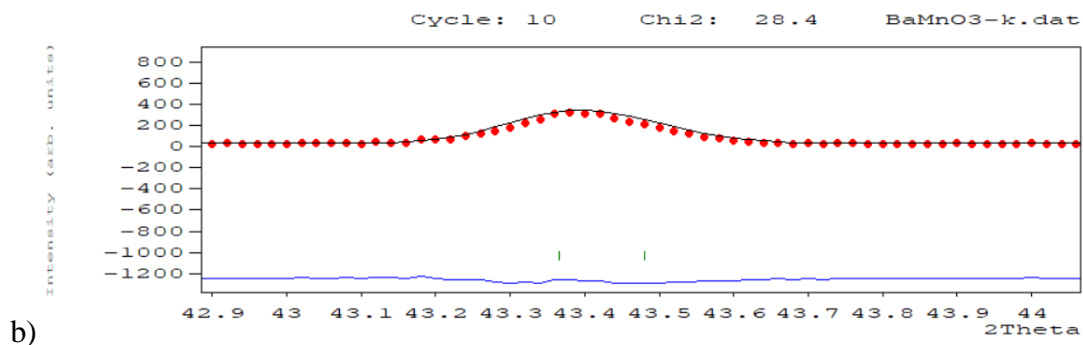
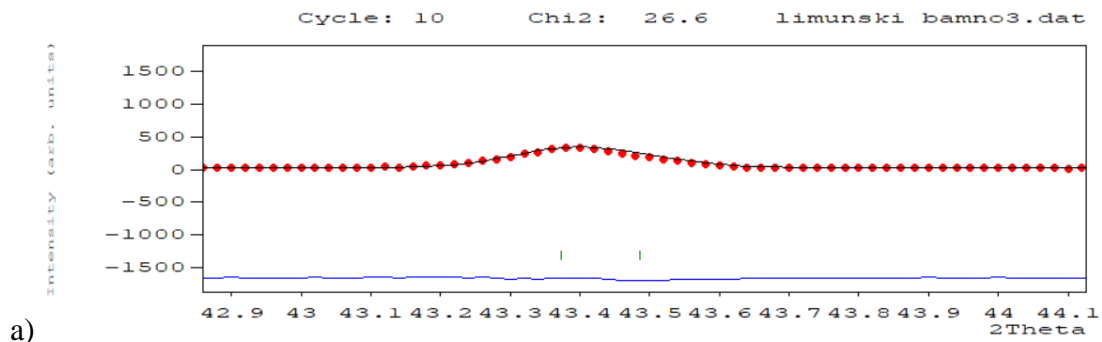
Iz prikazanih difraktograma vidljivo je da je Al_2O_3 prikladan standard za kvantifikaciju amorfne faze u manganitima budući da maksimumi standarda ne interferiraju s maksimumima uzorka. Iznimka je uzorak BaMnO_3 (slika 8.) kod kojeg prvi maksimum standarda na $25,6^\circ 2\theta$ interferira s maksimumom uzorka. Međutim, glavni maksimum standarda na $43,4^\circ 2\theta$ ne interferira s uzorkom BaMnO_3 pa je postupak utočnjavanja uspješno proveden.

4.2. Rezultati dobiveni Rietveldovom metodom utočnjavanja

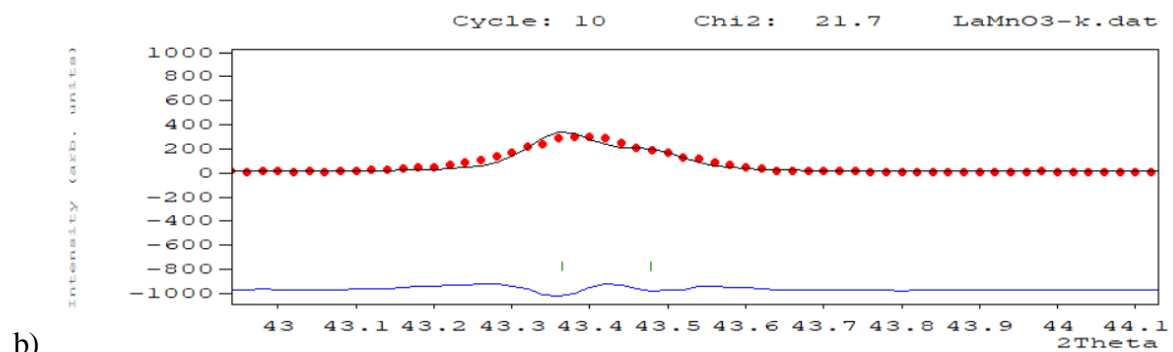
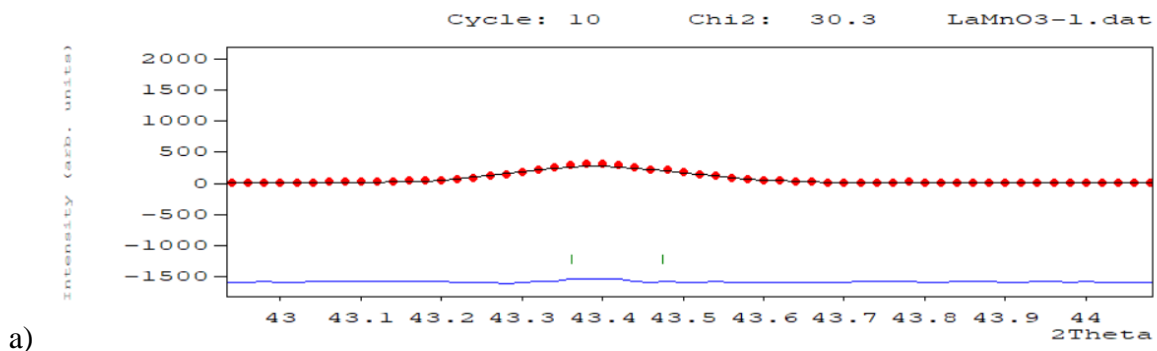
Na slikama 11. – 14. prikazani su grafički rezultati Rietveldove metode utočnjavanja za glavni maksimum korištenog Al_2O_3 standarda koji se nalazi na $43,4^\circ 2\theta$. Glavni nedostatak korištenog FullProf softvera je taj što se paralelno ne može utočnjavati više faza pa je u ovom radu provedeno utočnjavanje maksimuma Al_2O_3 . Iz tog razloga za procjenu kvalitete utočnjavanja nije bilo moguće koristiti klasične statističke pokazatelje poput očekivanog R-faktora (R_{exp}), R-faktora modela (R_{wp}) i kvalitete slaganja (χ^2) [20] te je procjena kvalitete utočnjavanja odrađena vizualno kako je prikazano na priloženim slikama. Na grafičkom prikazu crvene točke predstavljaju eksperimentalne podatke, a model je opisan crnom linijom. Odstupanje eksperimentalnih podataka od modela prikazano je plavom linijom.



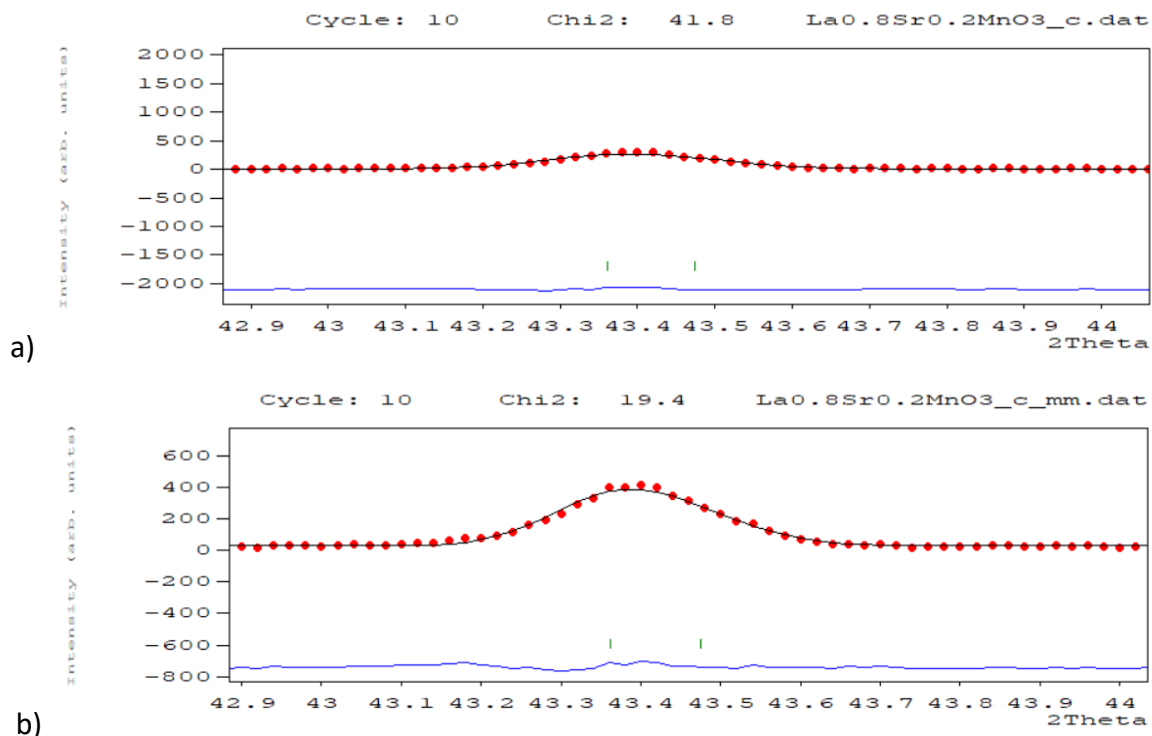
Slika 11. Prikaz rezultata dobivenih Rietveldovom metodom utočnjavanja difraktograma uzorka CaMnO_3 dobivenog a) limunskim postupkom i b) koprecipitacijskim postupkom



Slika 12. Prikaz rezultata dobivenih Rietveldovom metodom utočnjavanja difraktograma uzorka BaMnO₃ dobivenog a) limunskim postupkom i b) koprecipitacijskim postupkom



Slika 13. Prikaz rezultata dobivenih Rietveldovom metodom utočnjavanja difraktograma uzorka LaMnO₃ dobivenog a) limunskim postupkom i b) koprecipitacijskim postupkom



Slika 14. Prikaz rezultata dobivenih Rietveldovom metodom utočnjavanja difraktograma uzorka $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ dobivenog a) koprecipitacijom i b) nakon čega je uzorak mljeven uz dodatak etanola

Na svim, gore navedenim, slikama vidi se vrlo dobro poklapanje izračunatog modela i eksperimentalno dobivenih podataka što ukazuje da je Rietveldovo utočnjavanje uspješno provedeno. Statistički pokazatelji R_{wp} i χ^2 nisu prikazani brojčano zbog toga što manganitna faza nije paralelno utočnjavana pa ti brojevi nisu relevantni.

4.3. Rezultati određivanja amorfnе faze u manganitima

Nakon provedenog utočnjavanja Rietveldovom metodom u programu FullProf dobivene su vrijednosti Rietveldovog faktora za svaki pojedini uzorak (tablica 3.). Na temelju dobivenih vrijednosti Rietveldovog faktora i jednadžbe pravca (slika 5.) izračunat je amorfni udio u svakom ispitivanom uzorku prema prikazanom primjeru, a konačni rezultati dani su u tablici 3.

Primjer izračuna udjela amorfnе faze u LaMnO_3 dobivenog limunskim postupkom:

- Iz jednadžbe pravca slijedi:

$$y = 9,5563 \cdot 10^{-6}x$$

$$0,000102198 = 9,5563 \cdot 10^{-6}x$$

$$w(\text{udio Al}_2\text{O}_3) = 10,69 \%$$

- Udio LaMnO_3 iznosi:

$$100 \% - 10,69 \% = 89,31 \%$$

- Korigirani račun:

$$w(\text{LaMnO}_3) = 89,31 \% \cdot \frac{10,03 \%}{10,69 \%} \cdot \frac{100 \%}{89,31 \%}$$

$$w(\text{LaMnO}_3) = 93,83 \%$$

- Udio amorfnе faze:

$$100 \% - 93,83 \% = 6,17 \%$$

Udio amorfnе faze u LaMnO_3 dobivenom limunskim postupkom iznosi 6,17 %.

Tablica 3. Vrijednosti Rietveldovog faktora, amornog udjela i udjela manganita za sve ispitivane uzorke

Uzorak	Sinteza	Rietveldov faktor	Amorfni udio, %	Udio manganita, %
LaMnO₃	Limunski postupak	0,000102198	6,17	93,83
CaMnO₃		0,000102090	6,37	93,63
BaMnO₃		0,000108825	11,94	88,06
LaMnO₃	Koprecipitacija	0,000108592	11,70	88,30
CaMnO₃		0,000111167	13,84	86,16
BaMnO₃		0,000102409	6,53	93,47
La_{0,8}Sr_{0,2}MnO₃		0,000107278	10,95	89,05
La_{0,8}Sr_{0,2}MnO₃	Koprecipitacija + mokro mljevenje	0,000123538	22,66	77,34

Na temelju rezultata prikazanih u tablici 3. slijedi da najmanji udio amorfne faze od 6,17 % ima uzorak LaMnO₃ pripremljen limunskim postupkom. Općenito se može vidjeti da uzorci LaMnO₃ i CaMnO₃ pripremljeni limunskim postupkom imaju manji udio amorfne faze u odnosu na iste uzorke pripremljene postupkom koprecipitacije. Razlog tome može biti što se u limunskom postupku sinteze u fazi samozapaljenja uzorka proizvede dovoljno topline da dio uzorka već iskristalizira u obliku manganita pa se toplina dovedena žarenjem troši na kristalizaciju preostale mase uzorka i rast kristala [3,21,22]. Suprotno očekivanjima, kod uzorka BaMnO₃ dobivenog postupkom koprecipitacije detektiran je manji udio amorfne faze nego kod istog uzorka pripremljenog limunskim postupkom. Dakle, na temelju tih rezultata može se zaključiti da je limunski postupak sinteze bolji za pripremu BaMnO₃ materijala za potencijalne katalitičke primjene te da postupak sinteze uzorka utječe na udio amorfne faze u njima bez obzira na to što su svi uzorci žareni na istoj temperaturi od 1200 °C tijekom 2 h [21,22]. Obzirom da nema dostupne literature o ovoj tematici nije bilo moguće detaljno usporediti dobivene rezultate s prethodnim istraživanjima.

Kod uzorka La_{0,8}Sr_{0,2}MnO₃ pripremljenog koprecipitacijom, početni udio amorfne faze iznosio je 10,95 % te je porastao na 22,66 % nakon 2 h mokrog mljevenja u planetarnom mlinu. To je u skladu s očekivanjima budući da se smanjenje kristalnosti u mokro mljevenom uzorku vidi i po difraktogramu prikazanom na slici 10. Praćenjem udjela amorfne faze tijekom usitnjavanja perovskita, Basith i sur. [26] uočili su da se sa sve dužim vremenom

usitnjavanja uzorka povećava udio amorfne faze te da nakon 40 sati mljevenja nestaje perovskitna struktura i ostaje potpuno amorfna struktura. U ovom radu uzorak $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ koji je nakon koprecipitacije usitnjavao 2 sata ima 2 puta veći udio amorfne faze od uzorka koji nije usitnjavao.

Izračunati udjeli amorfne faze razmjerno su visoki. Razlika sastava uzorka i smjesa korištenih za izradu baždarnog pravca sigurno utječe na intenzitet difrakcijskih maksimuma korunda, čime se unosi sustavna pogreška. Idealno bi se baždarenje trebalo napraviti s uzorcima manganita poznatih udjela amorfne faze ili pak s potpuno kristalnim uzorcima. No prikazana metoda svakako može poslužiti za usporedbu udjela amorfne faze između uzoraka.

5. ZAKLJUČAK

Uzorci LaMnO_3 , CaMnO_3 i BaMnO_3 dobiveni limunskim i koprecipitacijskim postupkom pripreme su karakterizirani XRD analizom i uspješno utočnjeni Rietveldovom metodom u programu FullProf. Razvijeni postupak primijenjen je zatim za određivanje porasta udjela amorfne faze u $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ uzorku pripremljenom koprecipitacijskim postupkom i podvrgnutom naknadnom usitnjavanju u planetarnom mlinu. Unutarnji standard Al_2O_3 može se koristiti prilikom određivanja udjela amorfne faze u manganitima jer maksimumi uzoraka i standarda ne interferiraju.

Glavni nedostatak korištenog programa FullProf je taj što se ne može paralelno utočnjavati više faza pa je u ovom radu provedeno utočnjavanje maksimuma Al_2O_3 . Zbog toga za procjenu kvalitete utočnjavanja nije bilo moguće koristiti klasične statističke pokazatelje poput očekivanog R -faktora (R_{exp}), R -faktora modela (R_{wp}) i kvalitete slaganja (χ^2) te je procjena kvalitete utočnjavanja odrađena vizualno.

Prema rezultatima dobivenim u radu, vidljivo je kako je na svim pripremljenim uzorcima uspješno provedeno Rietveldovo utočnjavanje te da se izračunati model i eksperimentalno dobiveni difraktogram dobro poklapaju. Metodu je potrebno validirati na uzorcima s poznatim udjelom amorfne faze.

6. LITERATURA

- [1] S. R. Aubuchon, L. C. Thomas, *Amorphous Content of Common Pharmaceutical Materials*,
<https://www.tainstruments.com/pdf/literature/TA355%20Amorphous%20Content%20of%20Common%20Pharmaceuticals.pdf> (pristup 26. lipnja 2023.)
- [2] R. H. Blackmore, M. E. Rivas, T. E. Erden, T. D. Tran, H. R. Marchbank, D. Ozkaya, M. Briceno de Gutierrez, A. Wagland, P. Collierc, P. P. Wells, *Understanding the mechanochemical synthesis of the perovskite $LaMnO_3$ and its catalytic behaviour*, Dalton Trans., 49 (2020) 232-240.
- [3] A. Žužić, A. Ressler, J. Macan, *Perovskite oxides as active materials in novel alternatives to well-known technologies: A review*, Ceram. Int., 48 (2022) 27240-27261.
- [4] G. Christidis, K. Paipoutlidi, I. Marantos, V. Perdikatsis, *Determination of amorphous matter in industrial minerals with X-Ray diffraction using Rietveld refinement*, Bull. Geol. Soc. Greece, 56 (2020) 1-16.
- [5] E. A. R. Assirey, *Perovskite synthesis, properties and their related biochemical and industrial application*, Saudi Pharm. J., 27 (2019) 817-829.
- [6] <https://hr.dsnsolar.com/info/introduction-to-perovskite-solar-cell-63410189.html> (pristup 21. lipnja 2023.)
- [7] R. J. D. Tilley, *Crystals and Crystal Structures*, John Wiley&Sons, Cardiff, 2006.
- [8] B. D. Cullity, S. R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*, Pearson, Harlow, 2014.
- [9] <https://www.scienceabc.com/pure-sciences/how-is-crystal-structure-determined.html> (pristup 18. ožujka 2023.)
- [10] S. Kurajica, *Rendgenska difrakcija na prahu*, HDKI/FKIT, Zagreb, 2020.
- [11] M. Raspor, *Određivanje parametara kristalne rešetke $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ Rietveldovom metodom utočnjavanja*, diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2021.
- [12] V. K. Pecharsky, P. Y. Zavalij, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*, Springer, New York, 2009.
- [13] <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=rendgenska+cijev> (pristup 17. ožujka 2023.)

- [14] C. Suryanarayana, M.G. Norton, *X-ray diffraction: A practical approach*, Springer Science & Business Media, Boston, 1998, str. 3-94.
- [15] A. Kern, I. C. Madsen, N. V. Y. Scarlett, *Quantifying amorphous phases*, u: U. Kolb, K. Shankland, L. Meshi, A. Avilov, W. David, *Uniting Electron Crystallography and Powder Diffraction*, Springer, Netherlands, 2012, str. 219-231.
- [16] I. C. Madsen, N. V. Y. Scarlett, A. Kern, *Description and survey of methodologies for the determination of amorphous content via X-ray powder diffraction*, *Z. Krist.*, 226 (2011) 944–955.
- [17] G. Will, *Powder Diffraction: The Rietveld Method and the Two Stage Method to Determine and Refine Crystal Structures from Powder Diffraction Data*, Springer, Heidelberg, 2006.
- [18] G. W. Stinton, J. S. O. Evans, *Parametric Rietveld refinement*, *J. Appl. Cryst.*, 40 (2007) 87-95.
- [19] P. Riello, G. Fagherazzi, D. Clemente, P. Canton, *X-ray Rietveld analysis with a physically based background*, *J. Appl. Cryst.*, 28 (1995) 115-120.
- [20] B. H. Toby, *R factors in Rietveld analysis: How good is good enough?*, *Powder Diffr.*, 21 (2006) 67-70.
- [21] A. Žužić, A. Ressler, A. Šantić, J. Macan, A. Gajović, *The effect of synthesis method on oxygen nonstoichiometry and electrical conductivity of Sr-doped lanthanum manganites*, *J. Alloys Compd.*, 907 (2022), 164456.
- [22] A. Žužić, L. Pavić, A. Bafti, S. Marijan, J. Macan, A. Gajović, *The role of the A-site cation and crystal structure on the electrical conductivity of strontium-doped calcium and barium manganites*, *J. Alloys Compd.*, 935 (2023) 167949.
- [23] L. Vuković, *Priprema finih prašaka $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ mljevenjem*, završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2022.
- [24] X.-L., Wang; C. Hubbard; K. B. Alexander; P.F. Becher; J. A. Fernandez-Baca, S. Spooner, *Neutron diffraction measurements of the residual stresses in $Al_2O_3 - ZrO_2 (CeO_2)$ ceramic composites*; *J. Am. Ceram. Soc.*, 77 (2005) 1569-1575.

[25] N. Doebelin, *Quantification of Amorphous Phases (Internal Standard Method)*, PROFEX, Open source XRD and Rietveld refinement, https://www.profex-xrd.org/?page_id=515 (pristup 20. ožujka 2023.)

[26] M. A. Basith; M. A. Islam; A. Bashir; Md. H. Sarowar; K. Mølhave; *Preparation of high crystalline nanoparticles of rare-earth based complex perovskites and comparison of their structural and magnetic properties with bulk counterparts*, Mater. Res. Express, 4 (2017) 075012.