

Hidrotermalna sinteza manganita

Bandić, Ivana

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:149:789531>

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

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



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Ivana Bandić

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2023.

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

Kandidatkinja Ivana Bandić

Predala je izrađen diplomski rad dana: 21. rujna 2023.

Povjerenstvo u sastavu:

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

Prof. dr. sc. Marica Ivanković, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije

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

Doc. dr. sc. Zvonimir Katančić, 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: 26. rujna 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Ivana Bandić

HIDROTERMALNA SINTEZA MANGANITA

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. Marica Ivanković

doc. dr. sc. Anamarija Rogina

Zagreb, rujan 2023.

Najveće hvala mentorici prof.dr.sc. Jeleni Macan na pruženoj prilici za rad pod njezinim profesionalnim vodstvom, prenesenom znanju, savjetima i pomoći, ali i na srdačnosti te dostupnosti tijekom cijelog perioda rada u laboratoriju i tijekom pisanja rada.

Zahvaljujem i Andreji Žužić, mag.ing.cheming. na pomoći tijekom izrade diplomskog rada te na ugodnoj atmosferi u laboratoriju, ali isto tako i na savjetima, srdačnosti, dostupnosti.

Hvala velika i prof.dr.sc. Lidiji Ćurković na ustupljenom uređaju korištenom u radu, čime je ovaj rad dodatno obogaćen te na ugodnoj atmosferi tijekom suradnje.

Zahvaljujem i Ivani Gabelici, mag.appl.chem. na pomoći i strpljenju u laboratoriju, ali i na ugodnoj atmosferi tijekom suradnje.

Puno hvala mojoj obitelji na razumijevanju i bezuvjetnoj podršci tijekom cijelog studiranja, ali i prijateljima i kolegama zbog kojih je studiranje dobilo posebnu čar i koji su uvelike olakšali studiranje svojom podrškom i šalama, ali i ohrabrenjima pred svako razdoblje kolokvija i ispita.

Posebno hvala i mom partneru na bezuvjetnoj podršci, slušanju studentskih muka i kuhanju kada sam bila daleko od doma i u žurbi s obvezama na fakultetu. Hvala na ljubavi koju mi svaki dan pokazuješ kroz sitnice koje meni znače i tijekom našeg zajedničkog vremena.

SAŽETAK

Moderno društvo orijentirano je prema razvoju novih, visokoučinkovitih tehnologija kojima bi se umanjili negativni utjecaji fosilnih goriva na ekologiju i ekonomiju te omogućio daljnji održivi razvoj. Perovskiti, materijali koji od 50-ih godina 20. stoljeća sve više privlače pozornost znanstvenika zbog specifičnih svojstava, još uvijek se ne upotrebljavaju na komercijalnoj razini. Potencijal njihove praktične uporabe leži u izvrsnim električnim, magnetskim i katalitičkim svojstvima. Cilj ovoga rada bio je istražiti mogu li se nanočestice lantanova manganita sintetizirati hidrotermalnom metodom i odrediti optimalne uvjete njihove sinteze. Pripremljeni uzorci analizirani su pomoću termogravimetrijske (TGA) i rendgenske difrakcijske analize (XRD), infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FTIR) i pretražne elektronske mikroskopije (SEM). Rezultati hidrotermalne sinteze uspoređeni su s rezultatima koprecipitacijske sinteze i mikrovalno potpomognute hidrotermalne sinteze. Utvrđeno je da u sva tri slučaja lantanov manganit nije nastao direktno nakon sinteze, već je dobivene prekursore bilo potrebno žariti. Ni u tom slučaju ne nastaje čisti lantanov manganit, već nastaju i lantanovi i manganovi oksidi. Lantanov oksid može se ukloniti otapanjem da bi se dobio čisti LaMnO_3 . Nastali LaMnO_3 ima veličinu kristalita u rasponu 16 – 54 nm, što je i dvostruko manje nego kod limunskog postupka.

Ključne riječi: hidrotermalna sinteza, manganiti, nanomaterijali, perovskiti

Hydrothermal synthesis of manganites

ABSTRACT

Modern society is orientated towards the development of novel, highly-efficient technologies to reduce the negative impact of fossil fuels on the ecology and economy and to provide further sustainable development. Perovskites, materials that have increasingly attracted the attention of scientists since the 1950s due to their specific properties, are still not used on a commercial level. The great potential for their practical use lies in their exceptional electrical, magnetic and catalytic properties. The aim of this work is to investigate whether lanthanum manganite nanoparticles can be synthesized by hydrothermal method and to determine the optimal synthesis conditions. Prepared samples were analysed by thermogravimetric (TGA) and X-ray diffraction analysis (XRD), infrared spectroscopy with Fourier transformation (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM). The results of hydrothermal synthesis were compared with the results obtained by coprecipitation synthesis and microwave-assisted hydrothermal synthesis. It is established that in all three cases lanthanum manganite was not formed directly after synthesis, but the obtained precursors had to be annealed. Pure lanthanum manganite was not formed even after annealing, since lanthanum and manganese oxides were also formed. The lanthanum oxide can be removed by dissolution to give pure LaMnO_3 . The resulting LaMnO_3 has a crystallite size in the range 16 – 54 nm, which is twice as small as in the citrate process.

Key words: hydrothermal synthesis, manganites, nanomaterials, perovskites

Sadržaj

| | |
|---|----|
| 1. UVOD | 1 |
| 2. TEORIJSKI DIO | 2 |
| 2.1. Perovskiti | 2 |
| 2.1.1. Manganiti | 3 |
| 2.1.2. Metode sinteze perovskita | 3 |
| 2.2. Hidrotermalna sinteza | 6 |
| 2.3. Mikrovalno potpomognuta hidrotermalna sinteza | 9 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO | 11 |
| 3.1. Materijali i kemikalije | 11 |
| 3.2. Priprema uzoraka | 11 |
| 3.3. Karakterizacija uzoraka | 15 |
| 4. REZULTATI I RASPRAVA | 16 |
| 4.1. Termogravimetrijska analiza | 16 |
| 4.2. Rendgenska difrakcijska analiza | 16 |
| 4.3. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom | 27 |
| 4.4. Pretražna elektronska mikroskopija | 34 |
| 5. ZAKLJUČAK | 40 |
| 6. LITERATURA | 41 |
| 7. ŽIVOTOPIS | 44 |

1. UVOD

Interes za perovskitima kao novim ekološki prihvatljivim i cjenovno dostupnim materijalima sve više raste. Iako njihova primjena još uvijek nije došla na komercijalnu razinu, razmatra se mogućnost njihove primjene kao materijala za kalcijeve baterije, magnetske hladnjake, diskove za pohranu podataka, u spintronici, katalizi, kao biomaterijala za pametnu isporuku lijekova, te u ćelijama za elektrolizu i gorivnim ćelijama s čvrstim oksidom. Stoga se razvijaju razne metode sinteze perovskita, pri čemu je hidrotermalna sinteza vrlo interesantna i budući da se pomoću te vrste sinteze mogu dobiti nanočestice, moguće je kontrolirati morfologiju nastalih čestica pri čemu se postiže minimalni gubitak materijala tijekom sinteze.¹

U posljednje vrijeme sve se češće koristi mikrovalno potpomognuta hidrotermalna sinteza koja kombinira dvije vrste zagrijavanja otopine prekursora – kondukciju i mikrovalove, dok se kod hidrotermalne sinteze otopina prekursora zagrijava samo pomoću kondukcije. Dakle, mikrovalno potpomognuta hidrotermalna sinteza omogućuje homogenije zagrijavanje i manji temperaturni gradijent unutar otopine.²

Cilj rada bio je odrediti mogu li se hidrotermalnom sintezom dobiti nanočestice lantanova manganita, koji pripada grupi perovskita, i odrediti optimalne uvjete sinteze.

2. TEORIJSKI DIO

U posljednjih nekoliko desetljeća potrošnja energije drastično se povećala zbog industrijalizacije i urbanizacije, stoga je potražnja za novim tehnologijama i materijalima također u porastu. Novi materijali koji su privukli pažnju znanstvenika i industrije su perovskiti, koji zbog dobrih optičkih, električnih i magnetskih svojstava mogu imati široku praktičnu primjenu. Perovskiti se, između ostalog, mogu koristiti i kao aktivni slojevi za solarne panele. Primjena perovskita u solarnim panelima trenutno se najviše istražuje, te je učinkovitost perovskitnih solarnih panela povećana s 3,8 % na 25,5 % tijekom jednog desetljeća.^{1,3}

2.1. Perovskiti

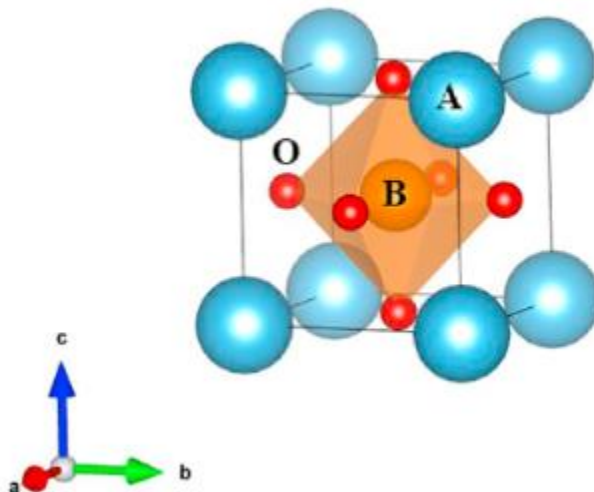
Mineral perovskit, CaTiO_3 (slika 1.)⁴, otkrio je njemački znanstvenik Gustav Rose 1839. godine na Uralu, a ime mu je dao prema ruskom državniku i mineralogu, grofu Levu Aleksejeviču von Perovskom. Danas se perovskitima nazivaju spojevi kemijske formule ABX_3 koji mogu kristalizirati u kubičnoj strukturi koja odgovara mineralu perovskitu, pri čemu X može predstavljati halidni (Cl^- , Br^- ili I^-) ili oksidni ion. Ukoliko je ion halidni, skupina perovskita naziva se perovskitni halidi, a ukoliko je ion oksidni, skupina perovskita naziva se perovskitni oksidi.¹



Slika 1. Prvi otkriveni perovskit, kalcijev titanat (CaTiO_3)⁵

Kod perovskitnih halida, A označava obično organski ili anorganski jednovalentni kation, najčešće je to metilamonij (CH_3NH_3^+), dok je B dvovalentni metalni ion (npr. Sn^{2+} , Ge^{2+} , Pb^{2+}).¹

Ukoliko se radi o perovskitnom oksidu (prikaz idealne strukture na slici 2.), u kemijskoj formuli A može biti zemnoalkalijski metal (npr. Ca, Sr, Ba) ili metal iz skupine lantanoida (npr. La, Ce, Nd), dok je B prijelazni metal (npr. Mn, Fe, Ti). Različite kombinacije kationa A i B te njihove zamjene mogu dovesti do značajnog poboljšanja različitih svojstava – feroelektričnosti, supravodljivosti i magnetskih svojstava.¹



Slika 2. Prikaz idealne strukture perovskitnog oksida¹

2.1.1. Manganiti

Manganiti su kemijski spojevi perovskitne strukture opće formule $R_{1-x}M_xMnO_3$, pri čemu je R obično trovalentni metal, npr. La, Pr, Nd, a M je najčešće zemnoalkalijski metal, npr. Sr, Ca, Ba.^{6,7} Obično su tamne čelično-sive ili željezno-crne boje, a tvrdoća im prema Mohsovoj ljestvici iznosi 4, što je manje u odnosu na $CaTiO_3$, kojem tvrdoća po Mohsovoj ljestvici prosječno iznosi 5,5. Ovisno o vrsti kationa na poziciji A i njegovom potencijalnom dopiranju manganiti mogu kristalizirati u različitim kristalnim sustavima kao što su heksagonski, romboedarski i ortorompski.⁸

2.1.2. Metode sinteze perovskita

Metoda sinteze perovskita utječe na strukturu i svojstva perovskita. Za sintezu perovskita primjenjuju se reakcija u čvrstom stanju⁹, sol-gel metoda^{10,11}, metoda samozapaljenja^{12,13}, koprecipitacija^{14,15}, reverzna mikroemulzija¹⁶ i hidrotermalna sinteza.²

Reakcija u čvrstom stanju se često naziva i keramičkim postupkom jer je to najčešća metoda za sintezu keramičkih spojeva. Temelji se na mehaničkom miješanju i mljevenju oksida ili karbonata u svrhu usitnjavanja čestica reaktanata, povećavanja njihove specifične površine i smanjivanja difuzijskog puta. Nakon toga slijedi žarenje na visokim temperaturama, obično iznad 1000 °C. Proces žarenja je bitan jer omogućuje pokretljivost kationa kroz kristalna zrna što rezultira stvaranjem strukture perovskita i utječe na konačna svojstva materijala. Glavni nedostaci ove metode su potreba za visokim temperaturama u postupku žarenja, često mala brzina reakcije te rast kristalnih zrna zbog visoke temperature. Osim toga, moguće je nastajanje nečistoća tijekom mljevenja koje je zatim teško odvojiti od konačnog produkta.⁹

Sol-gel metoda sastoji se od hidrolize (stvaranje sola) i kondenzacije (stvaranje gela) metalnih alkoksida nakon čega slijedi starenje gela, sušenje i žarenje kako bi se uklonile zaostale organske komponente i hidroksilne skupine. Zbog ograničenog broja elemenata koji tvore stabilne alkoksidge te visoke reaktivnosti ovih spojeva, konvencionalna sol-gel metoda se jako rijetko koristi za pripremu perovskita. Modificirani sol-gel postupak naziva se Pechinijevim postupkom te se često koristi za pripremu perovskita, a temelji se na otapanju izvora metalnog iona (oksidi, nitrati, karbonati) i dodatka male molekule kelirajućeg liganda (limunska kiselina) kako bi došlo do stvaranja metal-citratnog kompleksa. Zatim se dodaje etilen glikol i dolazi do reakcije transesterifikacije. Nakon ove reakcije dobije se kovalentna polimerna mreža sa zarobljenim metalnim ionima, a idući korak je grijanje ove smjese. Grijanjem se stvara gel i potrebno je provesti žarenje radi izgaranja organske matice i stvaranja perovskita.^{10,11}

Samozapaljenje, odnosno citrat-nitratno samozapaljenje (engl. *citrate-nitrate autocombustion*, CNA) najistaknutija je modifikacija Pechinijeve metode. U ovoj metodi toplinski inducirane redoks reakcije odvijaju se između goriva (limunska kiselina) i oksidansa (nitrati). Metoda je vrlo slična već spomenutoj Pechinijevoj metodi, ali nije potreban dodatak etilen glikola. Nitrati ostaju u reakcijskoj smjesi uzrokujući samozapaljenje s metal-citratnim kompleksima.¹² Glavne prednosti ove metode su dobra kemijska homogenost, visoka kristalnost i čistoća proizvoda, uska raspodjela veličine finih čestica, jednostavna kontrola stehiometrije te upotreba jednostavne opreme.¹³

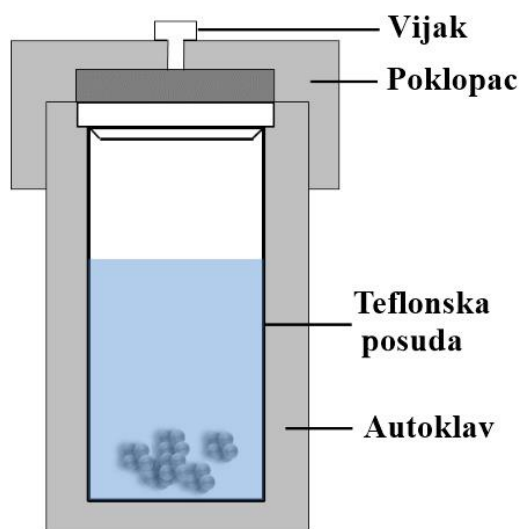
Od svih tehnika sinteze perovskita postupcima iz otopine, koprecipitacija je najmanje istražena, vjerojatno zato što su se Pechinijeva metoda i metoda samozapaljenja pokazale vrlo efikasnim.

Prednost sinteze koprecipitacijom je manja potrošnja energije u usporedbi sa spomenutim Pechinijevim metodama budući da se sinteza praškastog prekursora provodi pri sobnoj temperaturi. Međutim, za formiranje konačnog produkta i dalje je potreban korak žarenja kako bi došlo do izgaranja organske matice i stvaranja perovskitne faze.^{14,15}

Za dobivanje nanočestica perovskita pogodne su reverzna mikroemulzija i hidrotermalna sinteza. Reverzna mikroemulzija sastoji se od vodenih nanokapljica stabiliziranih surfaktantima u organskom mediju. Soleyman i sur.¹⁶ objavili su prvu sintezu nanočestica $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ upravo ovom metodom. Koristili su dvije mikroemulzije koje se sastoje od kontinuirane uljne faze i vodene otopine kao dispergirane faze. Prva mikroemulzija sadržavala je metalne nitrata, dok je druga sadržavala sredstvo za taloženje. Te dvije mikroemulzije pomiješane su na sobnoj temperaturi, nastali talog je odvojen centrifugiranjem, nakon čega je provedeno hlađenje, sušenje i žarenje.¹⁶ Hidrotermalna sinteza češće je korištena metoda za pripremu nanomaterijala u odnosu na reverznu mikroemulziju, a detaljno će biti opisana u poglavlju 2.2.

2.2. Hidrotermalna sinteza

Hidrotermalna sinteza je postupak heterogene reakcije u vodenom mediju pri temperaturama iznad 100 °C i pri tlaku iznad 1 bara.¹⁷ Podešavanjem termodinamičkih varijabli, poput temperature, tlaka i sastava, kemijskim spojevima se omogućava kristalizacija izravno iz vodene otopine. Aparatura koja se najčešće koristi u hidrotermalnoj sintezi prikazana je na slici 3.

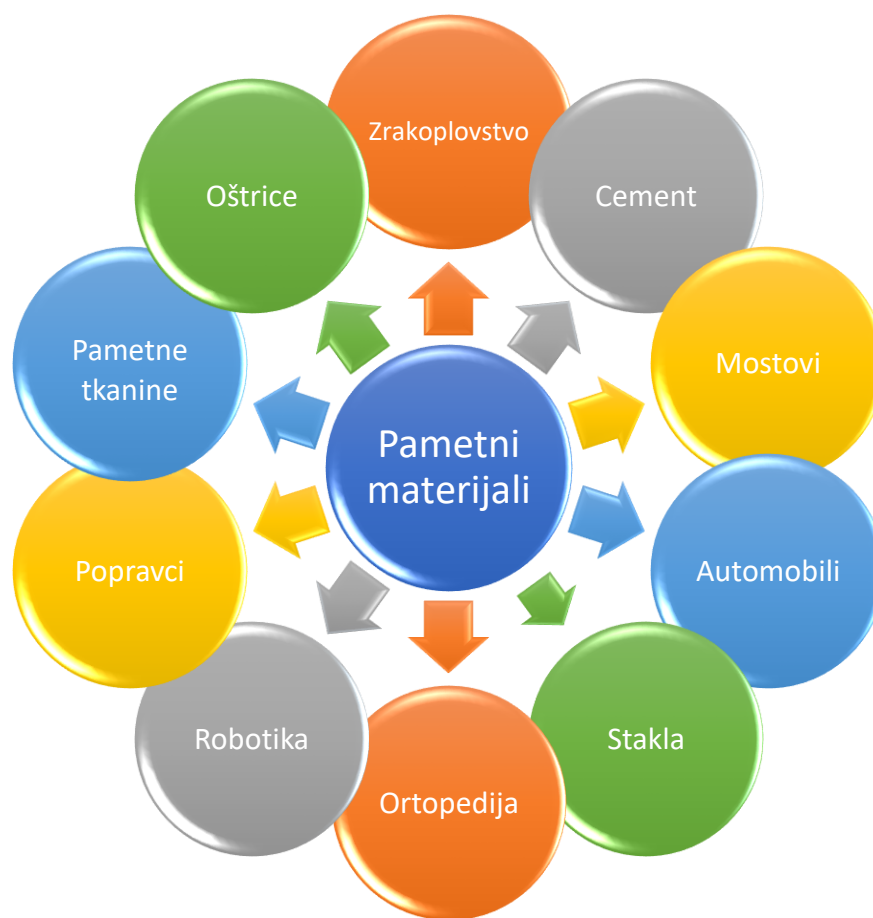


Slika 3. Aparatura za hidrotermalnu sintezu²

Sam naziv „hidrotermalna sinteza“ prvi je upotrijebio britanski geolog Sir Roderick Murchinson u 19. st. kako bi opisao djelovanje vode pri povišenom tlaku i temperaturi koje pridonosi promjenama u zemljinoj kori pri čemu posljedično nastaju razne stijene i minerali. Daljnjim istraživanjima tijekom 20. st. i razvojem instrumenata za analizu koji omogućuju karakterizaciju materijala na mikrometarskoj i nanometarskoj razini, poput pretražnog elektronskog mikroskopa (engl. *scanning electron microscope*, SEM), raste važnost sinteze nanočestica te je ova vrsta sinteze dobila još veću važnost. Uz ovaj način sinteze danas se usko veže pojam „nanotehnologija“ budući da je promjenom termodinamičkih varijabli moguće kontrolirati morfologiju i svojstva dobivenih nanomaterijala. Kako je veličina čestica smanjena na nanorazinu, materijal pokazuje drugačija svojstva u odnosu na čestice mikrometarske veličine: povećanu čvrstoću, povećanu difuznost, veći specifični toplinski kapacitet i veći električni otpor zbog učinka kvantizacije. Upravo zbog toga, a i zbog mogućnosti primjene na različitim vrstama materijala (oblaganje raznih

spojeva na metalima, polimerima, keramici, izrada praha...), danas je ta tehnika interdisciplinarna, odnosno povezuje kemičare, fizičare, keramičare, biologe, geologe, inženjere.¹⁸

Hidrotermalna sinteza igra veliku ulogu u proizvodnji takozvanih „pametnih“ materijala. Pametni materijali su materijali sa svojstvom promjene jednog ili više svojstava kontroliranjem različitih uvjeta, npr. temperature, tlaka, električnog ili magnetskog toka, svjetlosti ili mehanike. Dije se na: piezoelektrične, elektrostriktivne, magnetnostriktivne, reološke, termo-odazive, elektrokromatske i biomimetičke materijale te na fullerene i pametne gelove.¹⁸ Na slici 4. prikazana su područja upotrebe pametnih materijala.



Slika 4. Područja upotrebe pametnih materijala¹⁹

Piezoelektrični materijali ili piezoelektrici su materijali koji mogu proizvesti električnu energiju nakon primjene mehaničkog naprezanja i obrnuto.^{18,20} Ovi materijali koriste se u senzorima tlaka, sile i vibracije, akcelerometrima, generatorima sile, transformatorima, žiroskopima i visokofrekventnim pretvaračima.¹⁸

Elektrostriktivni materijali su materijali koji mijenjaju svoj oblik pod utjecajem električnog polja. Mogu se koristiti kao mikro pumpe.^{18,21}

Magnetnostriktivni materijali prilikom djelovanja magnetskog polja na njih bivaju podvrgnuti mehaničkom naprezanju, stoga se mogu koristiti i kao senzori.¹⁸

Reološki materijali su u kapljevitom stanju i mogu trenutačno promijeniti agregatno stanje djelovanjem električnog ili magnetskog polja. Koriste se u kočnicama, amortizerima kotača i amortizerima za sjedala u vozilima.¹⁸

Termo-odazivi materijali mijenjaju svoja svojstva promjenom temperature, a svoju primjenu pronalaze u termostatima te u dijelovima automobila.¹⁸

Elektrokromatski materijali mijenjaju optička svojstva (npr. boju) ukoliko se na njih primijeni napon. Takvi materijali koriste se u LCD-ima i katodama u litijskim baterijama.¹⁸

Biomimetički materijali su materijali uključeni u prirodne sustave, imaju sposobnost osjetiti svoju okolinu, i u kratkom roku odgovoriti na vanjski podražaj.¹⁸

Fulereni su jedna od tri alotropske modifikacije ugljika s kuglastim šupljim molekulama u obliku pravilnih poliedara koji se sastoje od peterokuta i šesterokuta,²² a koriste se u elektronskim uređajima, kao supervodiči, u optičkim uređajima, itd.¹⁸

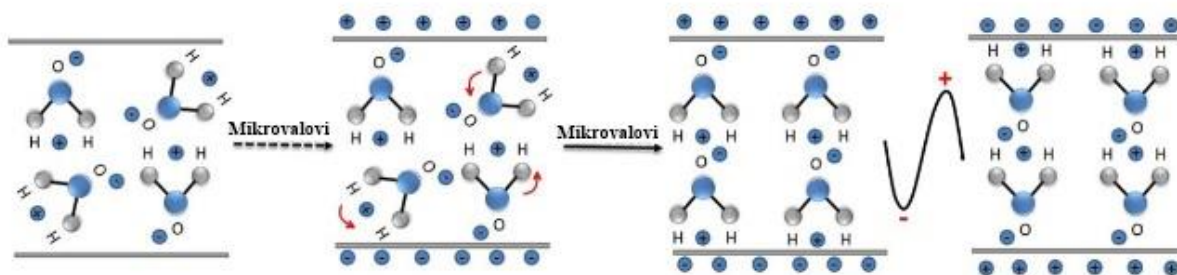
Pametni gelovi se mogu skupiti ili nabubriti za nekoliko reda veličine, a pojedini mogu biti programirani da apsorbiraju ili ispuštaju tekućinu kao odgovor na kemijski ili fizički podražaj. Ovakvi gelovi koriste se u industriji hrane, kemijskoj industriji te u medicini za dostavu lijekova i za umjetne organe.¹⁸

2.3. Mikrovalno potpomognuta hidrotermalna sinteza

Obzirom na široku primjenu hidrotermalne sinteze, dodatno je razvijeno mnoštvo načina kako bi se postigla bolja kinetika reakcije ili omogućilo stvaranja novih materijala. Hidrotermalna sinteza se često kombinira s drugim načinima dovođenja energije sustavu, poput elektromagnetskog zračenja (mikrovalovi, svjetlost), ultrazvuka, električnog polja (elektrokemijske reakcije), mehaničke energije (mehanokemijske reakcije) i vrućeg prešanja.^{2,18} Nova metoda koja se sve češće koristi za pripremu praha je mikrovalno potpomognuta hidrotermalna sinteza. U njoj se kombiniraju klasična hidrotermalna metoda i mikrovalna metoda kako bi se simultano iskoristili i mikrovalovi i toplina vode.

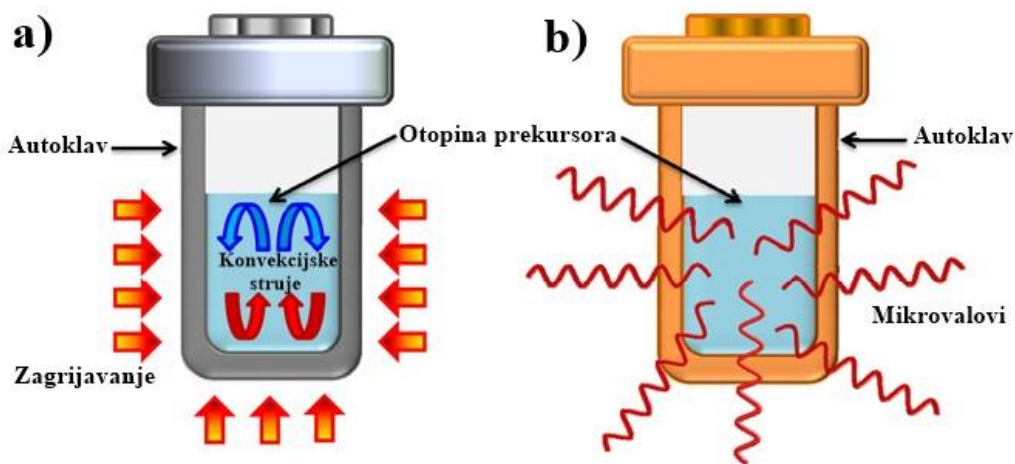
Mikrovalovi su elektromagnetski valovi frekvencije između 300 MHz i 300 GHz te valne duljine između 1 m i 1 mm, međutim samo se valovi frekvencije 900 MHz – 2.45 GHz mogu koristiti za zagrijavanje, da se izbjegne preklapanje s mikrovalnim frekvencijama koje se koriste za telekomunikacije.^{2,23}

Da bi se mikrovalovi mogli koristiti za zagrijavanje u kemijskoj sintezi, u nju moraju biti uključene polarne molekule, poput vode, alkohola i kiselina. U okolnostima bez mikrovalova polarne molekule gibaju se kaotično, međutim kada do njih dođu mikrovalovi, pozitivni i negativni polariteti molekula počinju se orijentirati jednakom frekvencijom. Molekularno gibanje stoga iz prvotno kaotičnog gibanja prelazi u uređenu visokofrekventnu vibraciju, što dovodi do sudara i trenja pri čemu se kinetička energija molekula pretvara u toplinsku energiju.² Mikrovalni princip zagrijavanja polarnih molekula prikazan je na slici 5.



Slika 5. Princip zagrijavanja vode u polju mikrovalova²

Mikrovalno potpomognutom hidrotermalnom sintezom istovremeno se postiže zagrijavanje kondukcijom, ali i preko mikrovalova (slika 6.). Mikrovalovi su učinkovitiji što je uzorak deblji jer se uzorak zagrijava cijelim volumenom u isto vrijeme, te nema velike temperaturne razlike između različitih područja u uzorku. Na taj način dolazi do jednolikog i bržeg zagrijavanja, stoga se lakše mogu pripremiti nanočestice s uskom distribucijom veličina čestica i ujednačeniije morfologije, ali i uzorci koji zahtijevaju puno vremena u klasičnoj hidrotermalnoj sintezi ili su pak osjetljivi na temperaturnu razliku.²



Slika 6. Razlike između klasične hidrotermalne sinteze (a) i mikrovalno potpomognute hidrotermalne sinteze (b)²⁴

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali i kemikalije

Kemikalije:

- ❖ Lantanov(III) oksid; La_2O_3 ; $\geq 99,9 \%$; Sigma Aldrich; $M = 325,81 \text{ g mol}^{-1}$
- ❖ Manganov(II) nitrat tetrahidrat; $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$; $97,5 \%$; Fisher Chemical; $M = 251,01 \text{ g mol}^{-1}$
- ❖ Dušična kiselina; HNO_3 ; 65% ; Riedel-de Haën; $M = 63,01 \text{ g mol}^{-1}$
- ❖ Natrijev hidroksid; NaOH ; 97% ; Carlo Erba; $M = 40 \text{ g mol}^{-1}$

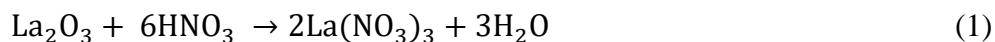
3.2. Priprema uzoraka

Pripravljena su tri uzorka hidrotermalnom sintezom pri različitim temperaturama, jedan uzorak pripremljen je mikrovalno potpomognutom hidrotermalnom sintezom i jedan uzorak pripremljen je koprecipitacijskom sintezom. Detalji su dani u tablici 1.

Pripravljeno je 10 mmol uzorka LMO_h1, te po 5 mmol uzoraka LMO_h2, LMO_h3, LMO_h4 i LMO_1. Lantanov(III) oksid i lantanov manganit u stehiometrijskom odnosu 1:2, dok su manganov(II) nitrat tetrahidrat i lantanov manganit u stehiometrijskom odnosu 1:1, što je vidljivo iz kemijskih formula spojeva.

Da bi se provele navedene sinteze potrebno je otopiti lantanov(III) oksid u koncentriranoj dušičnoj kiselini.

Dušična kiselina i lantanov(III) oksid su u stehiometrijskom odnosu 6:1, prema jednadžbi (1):



Prema stehiometrijskom izračunu, za LMO_h1 volumen dodane koncentrirane dušične kiseline trebao bi iznositi 2,09 mL, međutim u svim uzorcima su lantanov(III) oksid i manganov(II) nitrat tetrahidrat otopljeni u 20 mL vode s 2,5 mL koncentrirane dušične kiseline kako bi se osiguralo potpunije otapanje i jednaki uvjeti za sve sinteze.

Lađice pomoću kojih su vagani i dodavani reaktanti (izvori La^{3+} kationa i Mn^{2+} kationa) ispirani su s 5 mL razrijeđene 0,5 M dušične kiseline kako bi se osiguralo kvantitativno prenošenje izvora La^{3+} i Mn^{2+} kationa.

Nakon dodatka 0,5 M dušične kiseline i dodatnih 10 mL demineralizirane vode uzorcima radi jednakog volumena i time jednakih hidrotermalnih uvjeta u sva 4 uzorka, u svaki uzorak je dodano 25 mL NaOH koncentracije 4 M kako bi se pH vrijednost podesila na 13 budući da stvaranje precipitata počinje u iznimno lužnatom području. pH vrijednost provjerena je pomoću univerzalnog lakmus papira budući da tako visoka lužnatost može dovesti do oštećenja elektrode pH metra.

Pregled svih uzoraka, točne odvage lantanova(III) oksida i manganova(II) nitrata tetrahidrata njihov način sinteze, temperatura tijekom sinteze, te vrijeme trajanja sinteze prikazani su u tablici 1.

Tablica 1. Odvage lantanova(III) oksida, $m(\text{La}_2\text{O}_3)$, i manganova(II) nitrata tetrahidrata, $m(\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$, količina uzorka, n , način sinteze, temperatura tijekom sinteze, t i trajanje sinteze za uzorke LMO_h1, LMO_h2, LMO_h3, LMO_h4 i LMO_1

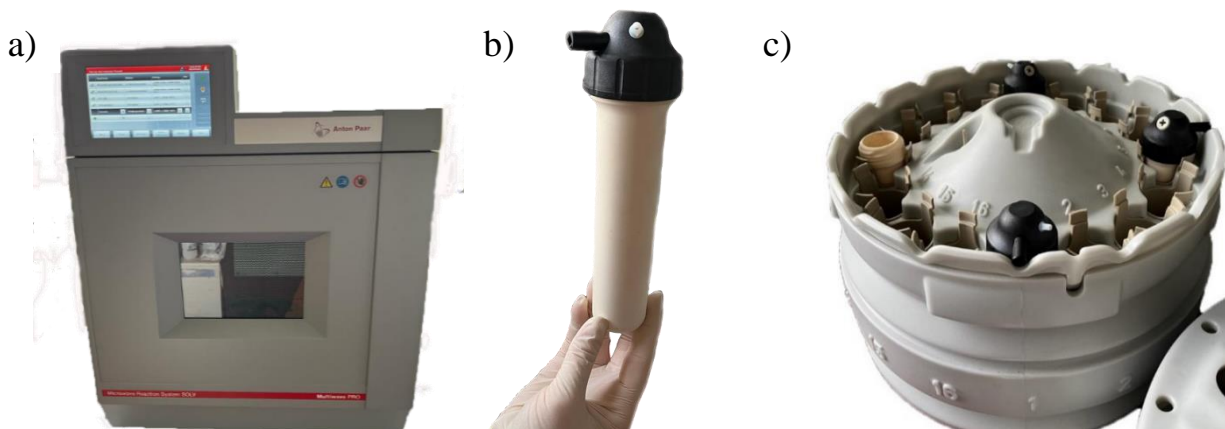
| Uzorak | $m(\text{La}_2\text{O}_3)$, g | $m(\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$, g | n , mmol | Način sinteze | t , °C | Trajanje sinteze |
|---------------|-----------------------------------|--|---------------|---------------------------------------|-----------|------------------|
| LMO_h1 | 1,629 | 2,575 | 10 | Hidrotermalna | 211 | 24 h |
| LMO_h2 | 0,816 | 1,287 | 5 | Hidrotermalna | 280 - 285 | 48 h |
| LMO_h3 | 0,814 | 1,287 | 5 | Hidrotermalna | 201 | 72 h |
| LMO_h4 | 0,814 | 1,287 | 5 | Mikrovalno potpomognuta hidrotermalna | 204 | 10 min |
| LMO_1 | 0,816 | 1,287 | 5 | Koprecipitacija | 60 | 15 min |

Hidrotermalna sinteza uzoraka LMO_h1, LMO_h2 i LMO_h3 provedena je u autoklavu s teflonskim reaktorom. Nakon sinteze, uzorci su ispirani s malo 0,5 M HNO_3 i demineraliziranom vodom kako bi se pH vrijednost spustila u neutralno područje. Za uzorak LMO_h1 provedena je

vakuum filtracija, a za ostale uzorke je provedena klasična filtracija, nakon čega su se uzorci sušili 24 h na sobnoj temperaturi.

S obzirom na to da nakon žarenja u uzorku zaostaje La_2O_3 , uzorak LMO_h1 žaren na $1000\text{ }^\circ\text{C}$ pročišćen je suspendiranjem 0,352 g uzorka u 15 mL 0,5 M HNO_3 tijekom 15 minuta na magnetskoj miješalici, nakon čega je provedena filtracija, uzorak je ispran demineraliziranom vodom i ostavljen je na sušenje tijekom 24 h na sobnoj temperaturi.

Mikrovalno potpomognuta sinteza lantanova manganita (uzorak LMO_h4) provedena je pomoću uređaja za digestiju, ekstrakciju i sintezu Microwave Reaction System SOLV Multiwave PRO tvrtke Anton Paar (slika 7.a)) na Sveučilištu u Zagrebu Fakultetu strojarstva i brodogradnje. Otopina lantanovih i manganovih nitrata pomiješana je s otopinom NaOH u teflonskim kivetama na način opisan u poglavlju 3.2. (slika 7.b)). Nakon zatvaranja, teflonske kivete prebačene su u keramički nosač (slika 7.c)). Poklopljeni keramički nosač prebačen je u uređaj za mikrovalno potpomognutu sintezu i sinteza je provedena pri 700 W tijekom 10 minuta. Temperatura mjerena vanjskim senzorom u uređaju iznosila je $204\text{ }^\circ\text{C}$.



Slika 7. Uređaj za mikrovalno potpomognutu sintezu (a) i njegovi dijelovi – teflonska kiveta (b) i keramički nosač (c)

Kao provjera prednosti hidrotermalnog postupka provedena je klasična koprecipitacijska sinteza uzorka LMO_1 pri čemu je početna otopina lantanova i manganova nitrata pripravljena na isti način kao i u hidrotermalnoj sintezi, ali je reakcija provedena pri $60\text{ }^\circ\text{C}$ tijekom 15 min. U tu

otopinu dodano je 25 mL 4 M NaOH, a pritom dobiveni talog je odvojen filtracijom, ispran destiliranom vodom i osušen na zraku na sobnoj temperaturi.

Žarenje je provedeno u mufolnim pećima proizvođača Nabertherm. Uzorak LMO_h1 žaren je na temperaturama od 700, 800, 900 i 1000 °C. Uzorci LMO_h2, LMO_h3, LMO_h4 i LMO_1 žareni su na temperaturi 800 °C. Svi uzorci zagrijavani su od sobne do navedenih temperatura brzinom zagrijavanja od 10 °C min⁻¹. Na navedenim temperaturama žareni su tijekom 2 h.

Uzorak prekursora dobivenog limunskim postupkom iz istraživanja Žužić i sur.²⁵ žaren je na 800 °C tijekom 2 h kako bi se veličina kristalita lantanova manganita dobivenog limunskim postupkom mogla usporediti s veličinom kristalita lantanova manganita dobivenog hidrotermalnom, mikrovalno potpomognutom sintezom i koprecipitacijom.

3.3. Karakterizacija uzoraka

Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza (engl. *Thermogravimetric analysis*, TGA) provedena je na instrumentu Netzsch thermoanalyzer STA 409. Uzorak LMO_h1 je zagrijavan od sobne temperature do 1300 °C u struji tehničkog zraka (21 % O₂ i 79 % N₂) pri protoku od 30 mL min⁻¹ uz brzinu zagrijavanja od 10 °C min⁻¹.

Rendgenska difrakcijska analiza

Rendgenskom difrakcijskom analizom (engl. *X-ray diffraction*, XRD) su analizirani žareni i uzorci prekursora u svrhu određivanja faznog sastava uzoraka, odnosno kako bi se utvrdilo jesu li nastali lantanovi manganiti. XRD analiza provedena je u rasponu difrakcijskih kutova 10 - 70 ° 2θ uz korak od 0,02 ° i zadržavanje od 0,6 s.

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Funkcionalne skupine u dobivenim žarenim i uzorcima prekursora analizirane su infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (engl. *Fourier-transform infrared spectroscopy*, FTIR). FTIR spektri uzoraka snimljeni su korištenjem instrumenta Bruker Vertex 70 uz prigušenu totalnu refleksiju (engl. *Attenuated total reflectance*, ATR). Praškasti uzorci nanoseni su na dijamant i pritisnuti pomoću metalne špatule, nakon čega su snimljeni spektri u području valnih brojeva od 400 do 4000 cm⁻¹ uz 16 skenova i rezoluciju od 4 cm⁻¹.

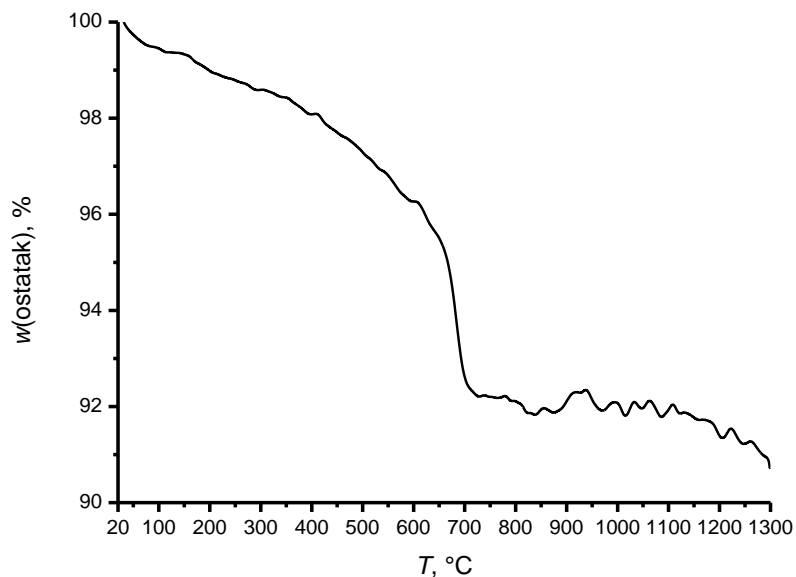
Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)

Morfologija praškastih žarenih uzoraka istražena je pretražnim elektronskim mikroskopom (engl. *Scanning electron microscopy*, SEM) Tescan Vega 3 Easyprobe pri naponu od 10 kV i povećanjima od 250, 500, 2500, 5000 i 7500 puta.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza (TGA) provedena je s ciljem utvrđivanja optimalne temperature žarenja prekursora dobivenih nakon hidrotermalne sinteze za formiranje LaMnO_3 faze.

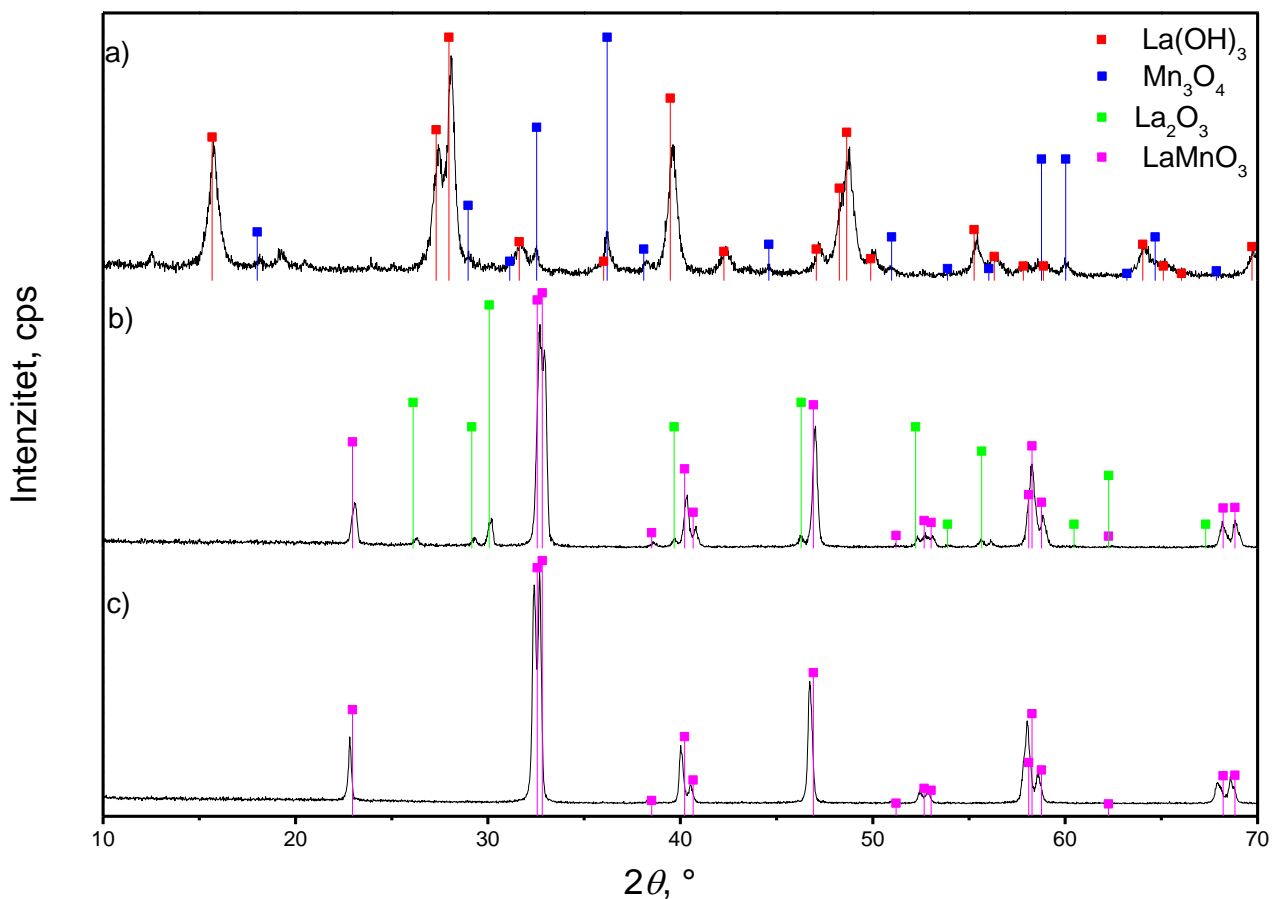


Slika 8. TGA krivulja za uzorak LMO_h1

Na temelju TGA krivulje (slika 8.), može se vidjeti kako je za formiranje LaMnO_3 faze potrebno prekursore žariti na temperaturama iznad $700\text{ }^\circ\text{C}$ budući da je pri $700\text{ }^\circ\text{C}$ gubitak mase najveći (otprilike 7,38 %). Žarenje uzoraka pri temperaturama većim od $700\text{ }^\circ\text{C}$ ne daje znatni gubitak mase budući da je gubitak mase u temperaturnom rasponu $700\text{ }^\circ\text{C} - 1300\text{ }^\circ\text{C}$ samo 1,85 %. Stoga je za žarenje odabran raspon temperatura $700 - 1000\text{ }^\circ\text{C}$.

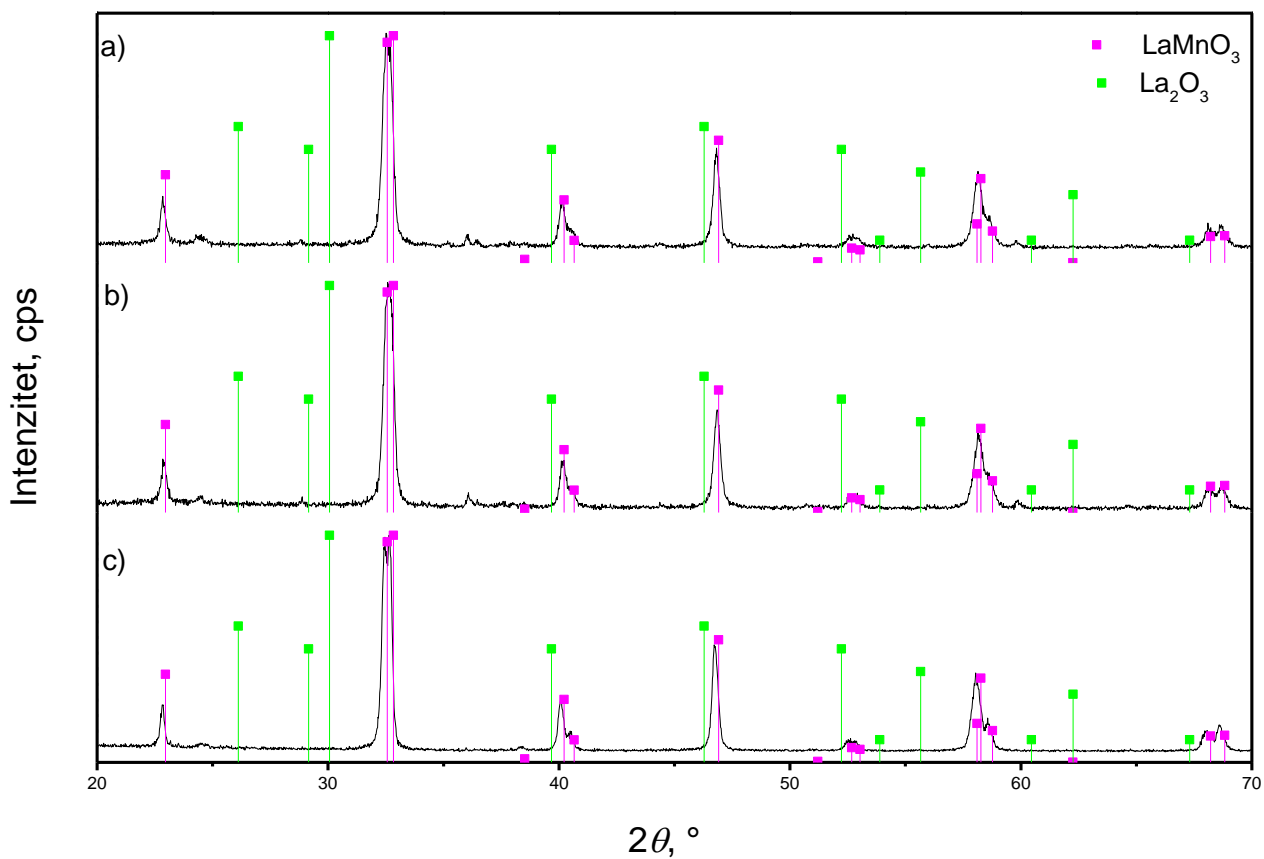
4.2. Rendgenska difrakcijska analiza

Rezultati rendgenske difrakcijske analize uzoraka spomenutih u tablici 1. u poglavlju 3.2. prikazani su na slikama 9. – 14. Na slikama je prikazano poklapanje difrakcijskih maksimuma uzoraka sa standardnim ICDD karticama²⁶ u svrhu utvrđivanja postojećih faza, ali i u svrhu određivanja većinske, odnosno sporednih faza.



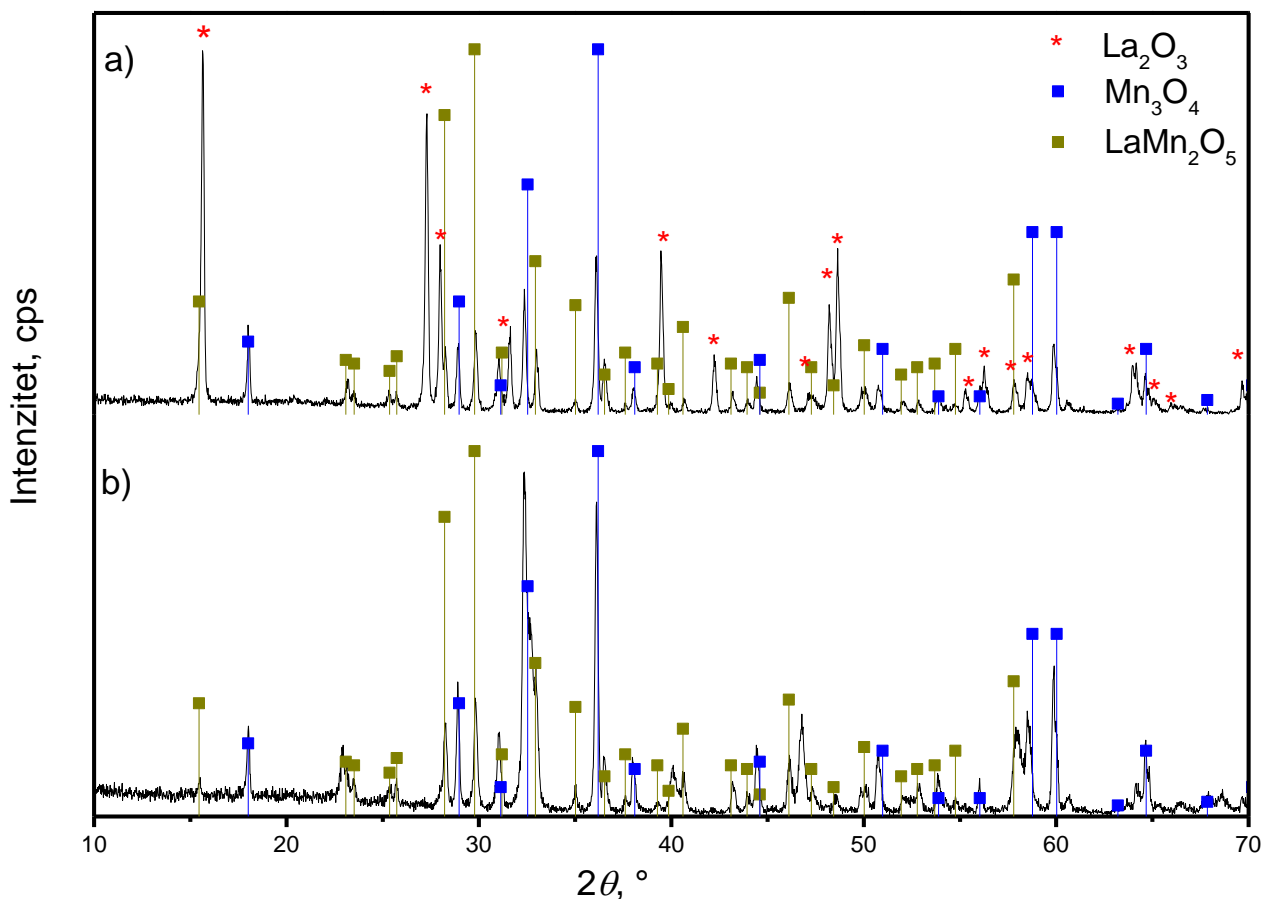
Slika 9. Difraktogrami uzoraka LMO_h1 (a), LMO_h1_1000 (b), LMO_h1_1000_pročišćeni (c)

Prema difraktogramu na slici 9.a), hidrotermalnom sintezom nije nastao lantanov manganit, odnosno nastale su faze La(OH)_3 (ICDD 36-1481) i Mn_3O_4 (ICDD 1-1127), pri čemu je La(OH)_3 većinska faza. Žarenjem uzorka LMO_h1 na 1000 °C (slika 9.b)) nastale faze su LaMnO_3 (većinska faza) (ICDD 88-0126) i La_2O_3 (ICDD 2-0688). Pročišćavanjem žarenog uzorka LMO_h1 prema postupku opisanom u poglavlju 3.2., dobiven je čisti lantanov manganit (slika 9.c)) budući da se svi difrakcijski maksimumi uzorka poklapaju s ICDD karticom za fazu LaMnO_3 . Stoga, može se zaključiti kako je pročišćavanjem u dušičnoj kiselini vrlo lako ukloniti zaostali La_2O_3 .



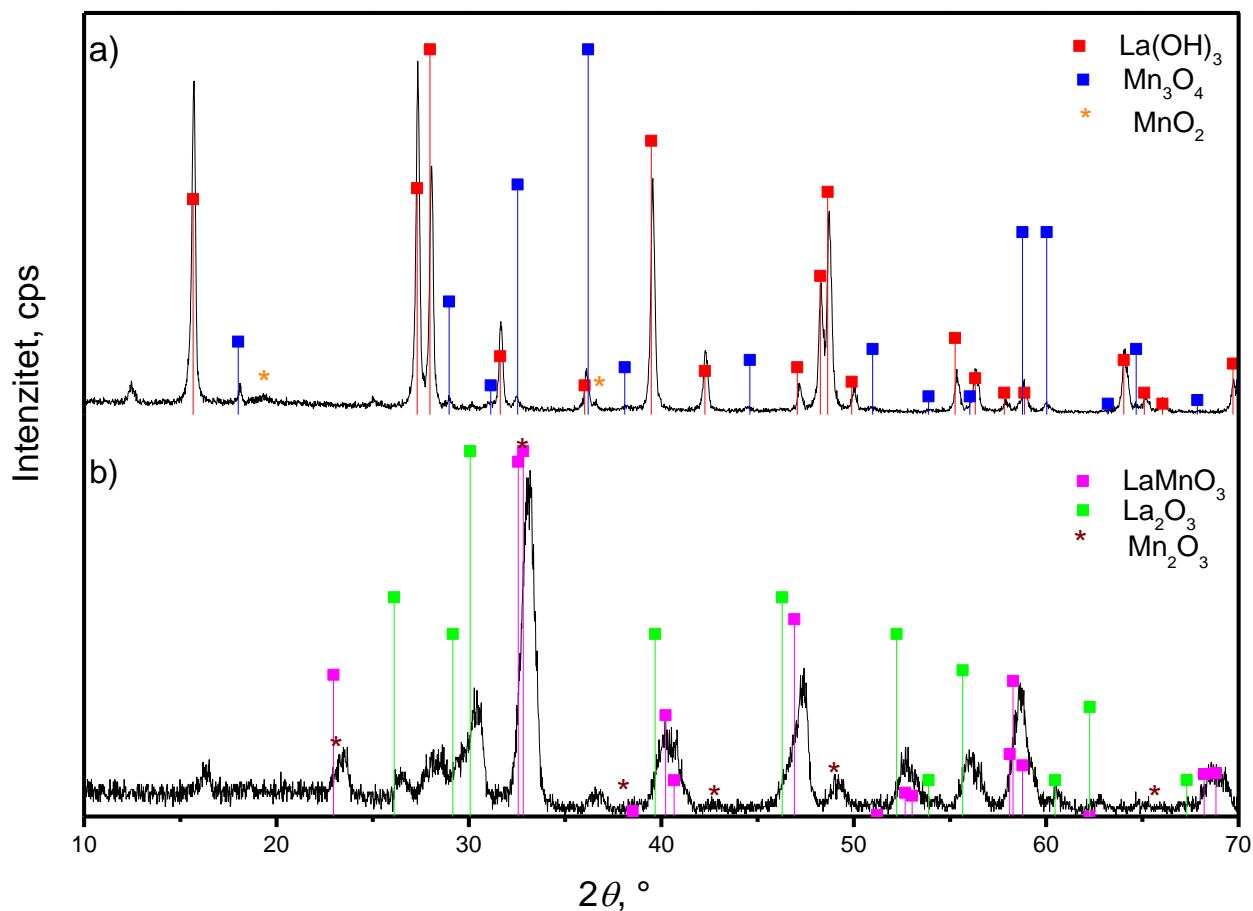
Slika 10. Difraktogrami žarenih uzoraka LMO_h1 na 700 °C (a), 800 °C (b), 900 °C (c)

Nakon žarenja uzorka LMO_h1 pri različitim temperaturama (slika 10.a) – 10.c)), može se zaključiti da pri svim istraženim temperaturama žarenja nastaje lantanov manganit budući da se difrakcijski maksimumi poklapaju s ICDD karticom za lantanov manganit. Maksimumi La_2O_3 manje su izraženi no mogu se uočiti. Stoga je radi uštede energije za ostale uzorke odabrano žarenje na 800 °C koje se pokazalo dovoljnim za dobivanje kristalnog LaMnO_3 .



Slika 11. Difraktogrami uzoraka LMO_h2 (a) i LMO_h2_800 (b)

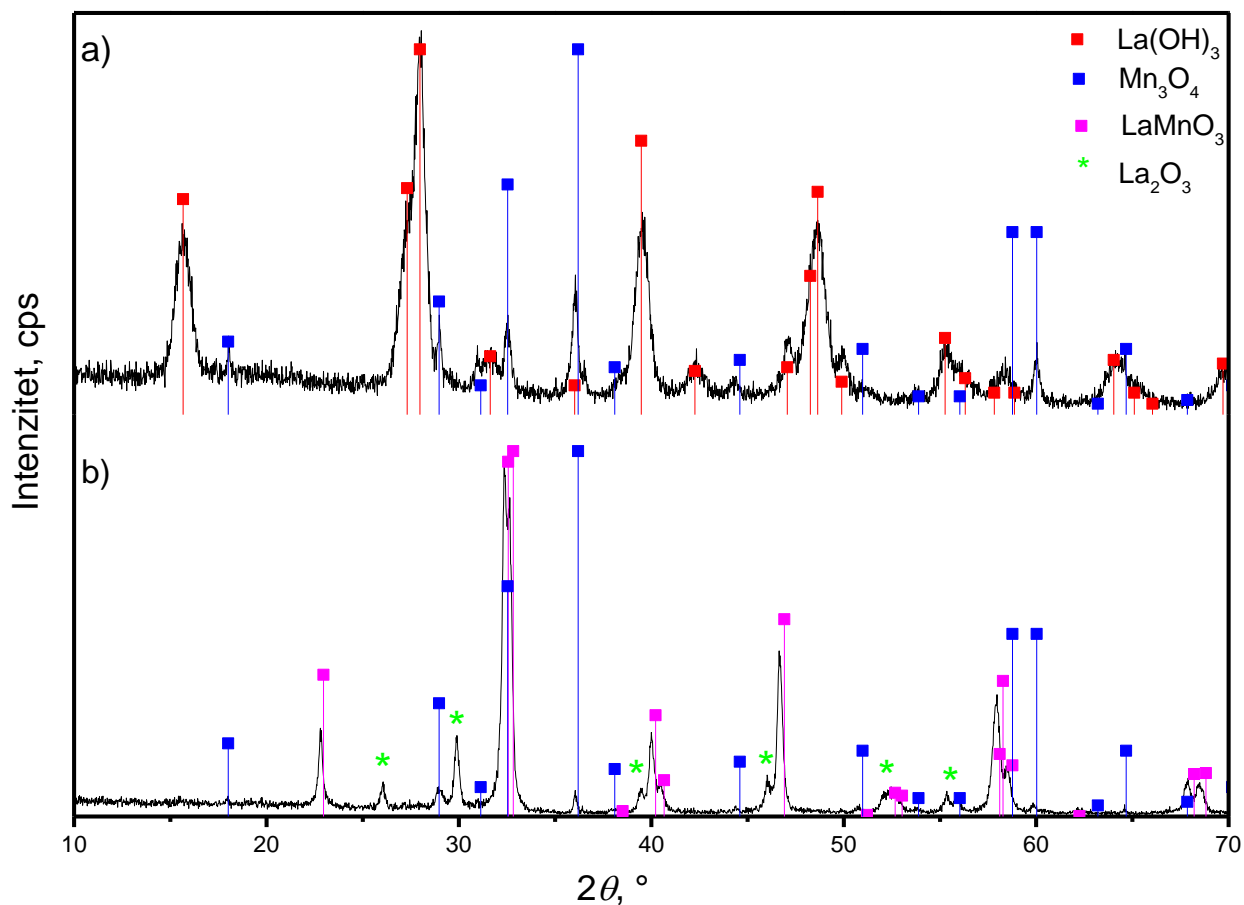
Povišenje temperature hidrotermalne sinteze (uzorak LMO_h2, 280 – 285 °C) nije doprinijelo nastanku LaMnO_3 . Iz pripadajućeg difraktograma (slika 11.a)) vidljivo je da je većinska faza u uzorku LaMn_2O_5 (ICDD 52-1095) uz sporedne faze La_2O_3 i Mn_3O_4 . Žarenjem uzorka LMO_h2 na 800 °C, LaMn_2O_5 je ostala većinska faza, ali uz nju je prisutan samo Mn_3O_4 (slika 11.b)). Može se zaključiti kako povećanjem temperature hidrotermalne sinteze na 280 – 285 °C nije moguće dobiti lantanov manganit čak ni nakon 48 h, nego se formira stabilan oksid LaMn_2O_5 koji se ne transformira niti nakon žarenja.



Slika 12. Difraktogrami uzoraka LMO_h3 (a) i LMO_h3_800 (b)

Da bi se provjerio utjecaj duljeg vremena sinteze pri nižoj temperaturi, provedena je hidrotermalna sinteza uzorka LMO_h3 pri 201°C tijekom 72 h. Nije došlo do nastanka manganitne faze, što se može vidjeti s difraktograma na slici 12.a). Većinska faza je La(OH)_3 , dok su faze u manjini Mn_3O_4 i MnO_2 (ICDD 42-1169).

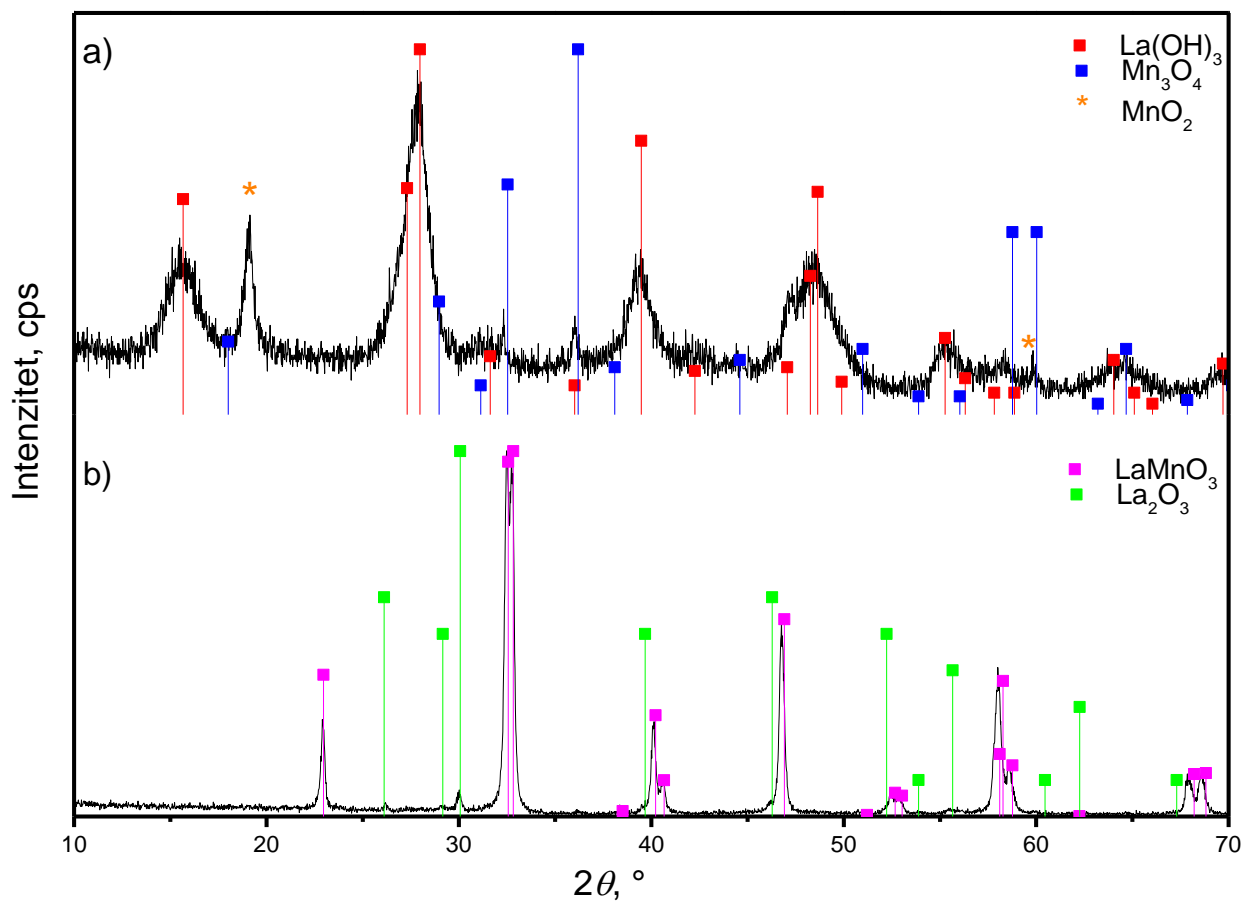
Nakon žarenja prekursora pri 800°C , uspješno je dobiven lantanov manganit (slika 12.b)) kao većinska faza, uz faze La_2O_3 i Mn_2O_3 , koje su u manjini. Nastali lantanov manganit je slabo kristalan, što se može vidjeti po širokim difrakcijskim maksimumima lantanova manganita. To može biti zato što je LMO_h3 bio najkristalniji od svih nežarenih uzoraka, te je prvo trebalo razoriti kristalnu strukturu prekursora da bi kristalizirao lantanov manganit.



Slika 13. Difraktogrami uzoraka LMO_h4 (a), LMO_h4_800 (b)

Uzorak LMO_h4 sintetiziran je pomoću mikrovalno potpomognute sinteze pri temperaturi od 204 °C tijekom 10 minuta. Dobiveni prekursor (slika 13.a)) je relativno amorfan prekursor s većinskom fazom $\text{La}(\text{OH})_3$ i manjinskom fazom Mn_3O_4 .

Žarenjem ovog prekursora pri 800 °C uspješno je dobiven lantanov manganit (slika 13.b)) uz primjese lantanova i manganova oksida.



Slika 14. Difraktogrami uzoraka LMO_1 (a), LMO_1_800 (b)

Uzorak LMO_1 sintetiziran koprecipitacijom dao je najamorfniiji prekursor s većinskom fazom La(OH)_3 te manjinskim fazama Mn_3O_4 i MnO_2 (slika 14.a).

Žarenjem ovog uzorka pri $800\text{ }^\circ\text{C}$ (slika 14.b)), dobiven je lantanov manganit s jako malim udjelom La_2O_3 , kojeg je lako ukloniti pročišćavanjem u dušičnoj kiselini.

Svi uzorci i njihove pripadajuće faze prikazani su u tablici 2., pri čemu su većinske faze podebljane, dok su faze i njihove pripadajuće ICDD kartice prikazane u tablici 3.

Tablica 2. Uzorci i njihove faze

| Uzorak | Faze |
|------------------------|---|
| LMO_h1 | La(OH) ₃ , Mn ₃ O ₄ |
| LMO_h1_700 | LaMnO ₃ , La ₂ O ₃ |
| LMO_h1_800 | LaMnO ₃ , La ₂ O ₃ |
| LMO_h1_900 | LaMnO ₃ , La ₂ O ₃ |
| LMO_h1_1000 | LaMnO ₃ , La ₂ O ₃ |
| LMO_h1_1000_pročišćeni | LaMnO ₃ |
| LMO_h2 | LaMn ₂ O ₅ , La(OH) ₃ , Mn ₃ O ₄ |
| LMO_h2_800 | LaMn ₂ O ₅ , Mn ₃ O ₄ |
| LMO_h3 | La(OH) ₃ , Mn ₃ O ₄ , MnO ₂ |
| LMO_h3_800 | LaMnO ₃ , La ₂ O ₃ , Mn ₂ O ₃ |
| LMO_h4 | La(OH) ₃ , Mn ₃ O ₄ |
| LMO_h4_800 | LaMnO ₃ , La ₂ O ₃ , Mn ₃ O ₄ |
| LMO_1 | La(OH) ₃ , Mn ₃ O ₄ , MnO ₂ |
| LMO_1_800 | LaMnO ₃ , La ₂ O ₃ |

Tablica 3. Faze i njihove pripadajuće ICDD kartice²⁶

| Faza | ICDD kartica | Faza | ICDD kartica |
|--------------------------------|--------------|----------------------------------|--------------|
| La(OH) ₃ | ICDD 36-1481 | LaMn ₂ O ₅ | ICDD 52-1095 |
| Mn ₃ O ₄ | ICDD 1-1127 | MnO ₂ | ICDD 42-1169 |
| LaMnO ₃ | ICDD 88-0126 | Mn ₂ O ₃ | ICDD 41-1442 |
| La ₂ O ₃ | ICDD 2-0688 | | |

Na temelju rezultata dobivenih rendgenskom difrakcijskom analizom, može se zaključiti da lantanov manganit nije moguće dobiti isključivo hidrotermalnom sintezom, unatoč varijacijama temperature i vremena provođenja sinteze. Uzorke je potrebno žariti, stoga su izračunati ostatci nakon žarenja za uzorke koji su prikazani u tablici 4.

Tablica 4. Masa lađice prije žarenja ($m_{(l)1}$), masa lađice i uzorka prije žarenja ($m_{(l+u)1}$), masa uzorka prije žarenja (m_1), masa lađice i uzorka nakon žarenja ($m_{(l+u)2}$), masa uzorka nakon žarenja (m_2) i zaostatci ($w(\text{ostatak})$) za uzorke

| Uzorak | $m_{(l)1}$, g | $m_{(l+u)1}$, g | m_1, g | $m_{(l+u)2}$, g | m_2, g | $w(\text{ostatak})$, % |
|--------------------|---------------------------------|-----------------------------------|----------------------------|-----------------------------------|----------------------------|--|
| LMO_h1_700 | 9,041 | 9,343 | 0,302 | 9,281 | 0,240 | 79,5 |
| LMO_h1_800 | 8,648 | 9,028 | 0,380 | 8,940 | 0,292 | 76,8 |
| LMO_h1_900 | 8,595 | 8,968 | 0,373 | 8,876 | 0,281 | 75,3 |
| LMO_h1_1000 | 9,044 | 9,446 | 0,402 | 9,334 | 0,290 | 72,1 |
| LMO_h2_800 | 8,650 | 8,980 | 0,330 | 8,973 | 0,323 | 97,9 |
| LMO_h3_800 | 9,072 | 9,529 | 0,457 | 9,438 | 0,366 | 80,1 |
| LMO_h4_800 | 8,633 | 9,044 | 0,411 | 8,939 | 0,306 | 74,5 |
| LMO_1_800 | 8,724 | 9,370 | 0,646 | 9,164 | 0,440 | 68,1 |

Zaostatci nakon žarenja su u rasponu od 68,1 % do 97,9 %. Najviši zaostatak bio je za uzorak LMO_h2_800, čak 97,9 %, dok je najmanji bio za uzorak LMO_1_800 (68,1 %). Teorijski zaostatak kod žarenja stehiometrijske smjese $\text{La}(\text{OH})_3$ i Mn_3O_4 bio bi ~90 %. Može se vidjeti da

svi uzorci osim LMO_h2_800 imaju manje zaostatke, te u nežarenim prašcima uz $\text{La}(\text{OH})_3$ i Mn_3O_4 očito postoje i druge, amorfne komponente koje nije bilo moguće identificirati rendgenskom difrakcijom. FTIR spektri (poglavlje 4.2.) pokazuju prisutnost nitrata u svim uzorcima osim LMO_h2. Uspoređujući povišenje temperature žarenja za uzorak LMO_h1, vidljivo je kako porastom temperature opada zaostatak, što je očekivano jer viša temperatura omogućuje potpuniji prijelaz $\text{La}(\text{OH})_3$ i drugih mogućih amorfnih neoksidnih komponenti u manganit i okside. Ukoliko se usporede uzorci žareni pri 800 °C, može se zaključiti kako najkristalniji prekursor (LMO_h2) ima i najviši zaostatak, a najviše amorfan prekursor (LMO_1) najmanji zaostatak nakon žarenja. LMO_h2 također se sastoji većinom od oksida i ne sadrži nitrata pa i nije za očekivati da bi imao veći gubitak mase kod njihove transformacije u LaMnO_3 . Uzorci koji se sastoje većinom od $\text{La}(\text{OH})_3$ i Mn_3O_4 imaju slične zaostatke, u rasponu 74 – 80 %. LMO_1 uz $\text{La}(\text{OH})_3$ i Mn_3O_4 sadrži i MnO_2 , te je za očekivati da će imati i nešto veći gubitak mase, jer mangan prelazi iz Mn^{4+} u Mn^{3+} i oslobađa višak kisika.

Osim iskorištenja nakon žarenja, izračunata je i veličina kristalita lantanova manganita nakon žarenja preko Scherrerove jednadžbe²⁷ na temelju difrakcijskog maksimuma pri $2\theta = 46^\circ$. Prosječne veličine kristalita lantanova manganita u uzorcima prikazane su u tablici 5.

Tablica 5. Prosječna veličina kristalita nastalih lantanovih manganita u uzorcima

| Uzorak | Prosječna veličina kristalita, nm |
|------------------------|-----------------------------------|
| LMO_h1_700 | 34 |
| LMO_h1_800 | 32 |
| LMO_h1_900 | 42 |
| LMO_h1_1000 | 48 |
| LMO_h1_1000_pročišćeni | 54 |
| LMO_h3_800 | 16 |
| LMO_h4_800 | 33 |
| LMO_1_800 | 40 |

Na temelju podataka (tablica 6.), vidljivo je da su za uzorak LMO_h1_700 i LMO_h1_800 prosječne veličine kristalita otprilike jednake, a zatim se porastom temperature veličina kristalita lantanovih manganita povećava. Pročišćavanjem lantanova manganita veličina čestica također se povećava, što se vidi iz usporedbe veličina kristalita za uzorke LMO_h1_1000 i LMO_h1_1000_pročišćeni.

Najmanju prosječnu veličinu kristalita ima uzorak LMO_h3_800 iz već spomenutih razloga.

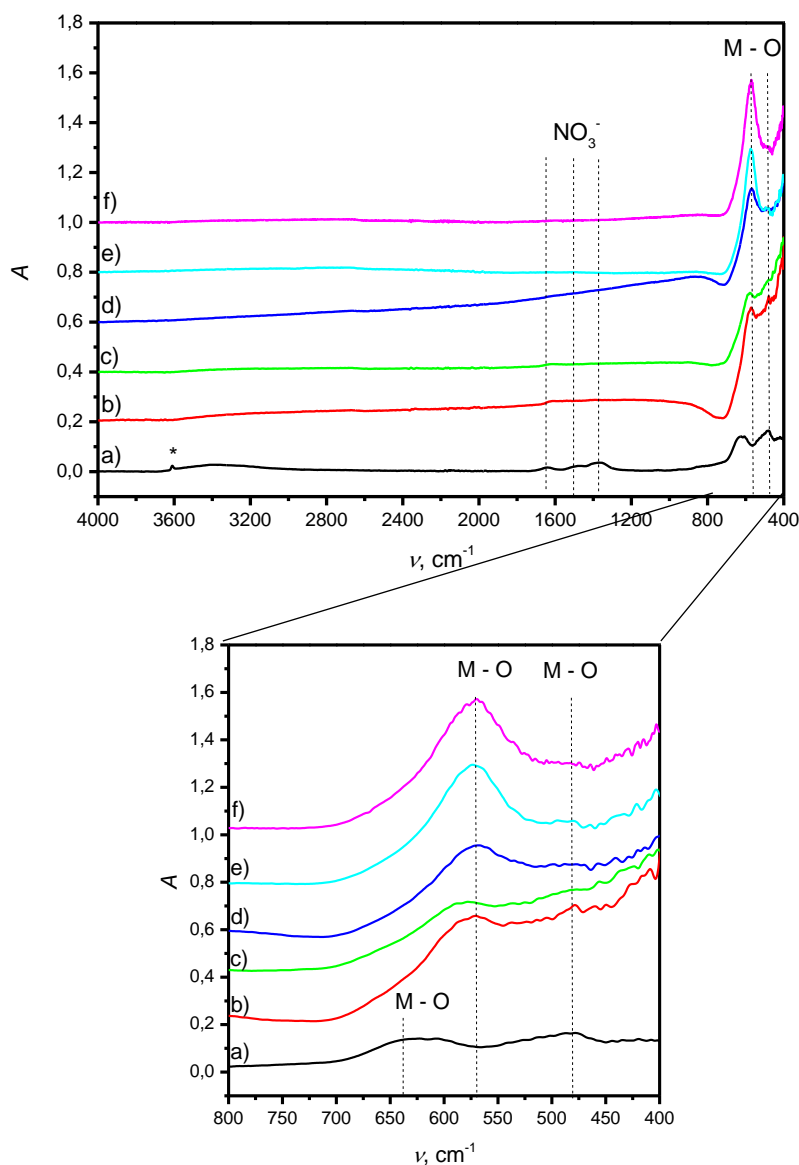
Najveća prosječna veličina kristalita pri temperaturi žarenja od 800 °C dobivena je u uzorku LMO_1_800, što se moglo i očekivati budući da je on dao najamorfiji prekursor, stoga se više energije dovedene tijekom žarenja potrošilo na rast kristalita.

Prosječne veličine kristalita u uzorcima LMO_h1_800 i LMO_h4_800 otprilike su iste jer mikrovalnom sintezom nije dobiven lantanov manganit kao konačni produkt već samo prekursor kojeg je također bilo potrebno žariti. Pri tom je prednost mikrovalne sinteze u znatno kraćem trajanju procesa.

Žarenjem prekursora dobivenog limunskim postupkom, dobivena je prosječna veličina kristalita lantanova manganita koja iznosi 72 nm. Na temelju tog rezultata, proizlazi da se hidrotermalnom sintezom, mikrovalno potpomognutom sintezom i koprecipitacijskom sintezom može postići manja prosječna veličina kristalita lantanova manganita. To je svakako prednost hidrotermalne sinteze, a zanimljivo je primijetiti i da jednostavna koprecipitacija daje manju prosječnu veličinu kristalita od limunskog postupka. Ono što se još može primijetiti je da se na prosječnu veličinu dobivenih kristalita lantanova manganita može utjecati i kontrolom parametara hidrotermalne sinteze.

4.3. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

FTIR analizom istražene su funkcionalne skupine u prekursorima dobivenim hidrotermalnom, mikrovalno potpomognutom hidrotermalnom sintezom i koprecipitacijom, kao i funkcionalne skupine u uzorcima nakon žarenja. Snimljeni FTIR spektri prikazani su na slikama 15. – 17.



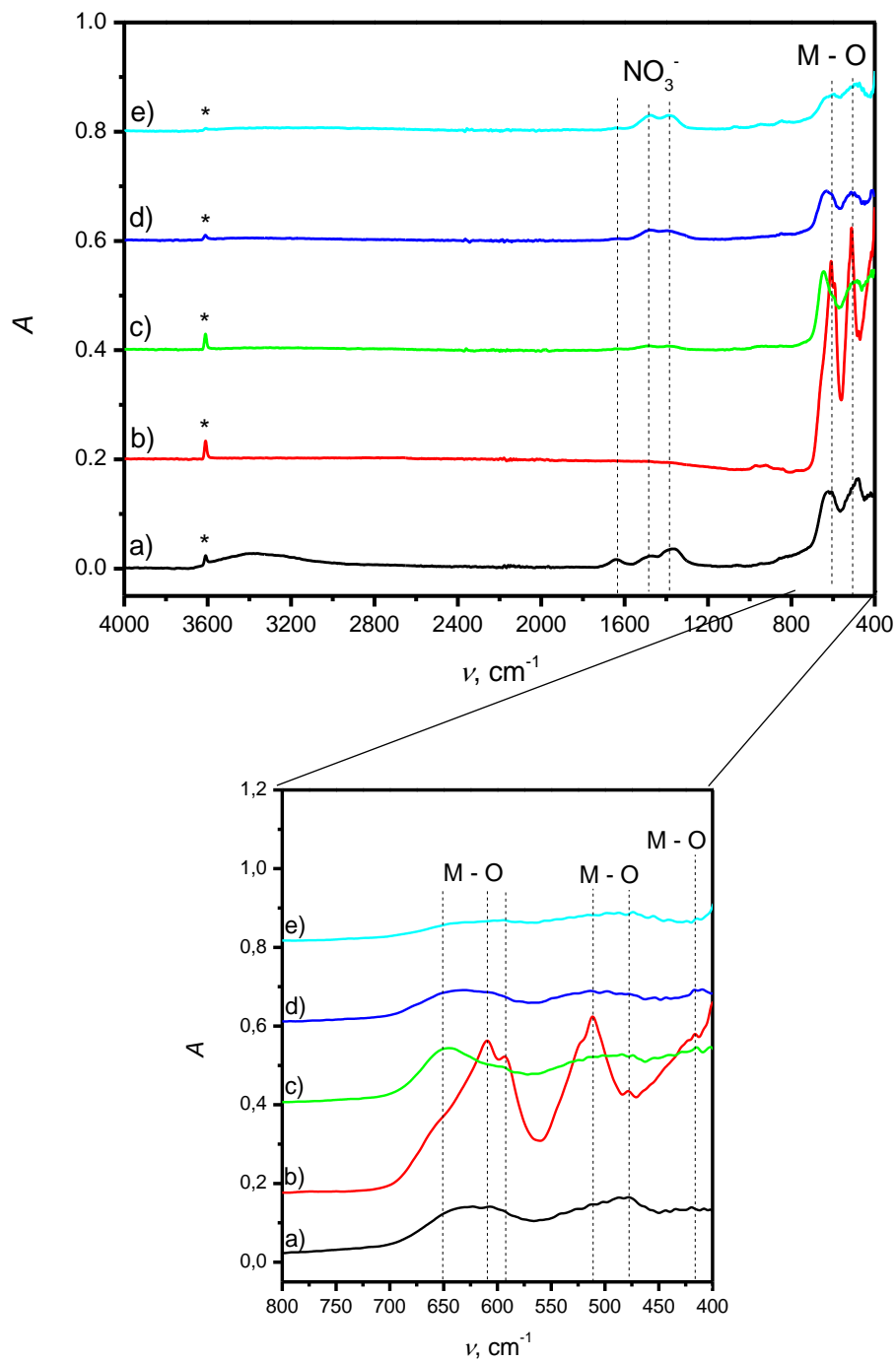
Slika 15. FTIR spektri uzoraka LMO_h1 (a), LMO_h1_700 (b), LMO_h1_800 (c), LMO_h1_900 (d), LMO_h1_1000 (e) i LMO_h1_1000_pročišćeni (f), vrpca označena * na valnom broju $\approx 3600 \text{ cm}^{-1}$ pripada vibracijama –OH skupine

Na slici 15. prikazane su funkcionalne skupine uzoraka LMO_h1, LMO_h1_700, LMO_h1_800, LMO_h1_900, LMO_h1_1000 i LMO_h1_pročišćeni. Na prvi pogled moguće je primijetiti da se u uzorku LMO_h1 javljaju 3 vrpce koje se ne javljaju u ostalim uzorcima, a to su vrpce pri valnim brojevima $\approx 3600 \text{ cm}^{-1}$ (vibracije –OH skupine), te 1646 cm^{-1} , 1503 cm^{-1} i 1371 cm^{-1} (vibracije NO_3^- skupine).²⁸

S iste slike se može vidjeti kako uzorci LMO_h1 i LMO_h1_700 imaju dvije vrpce koje se pripisuju vibracijama veze metal-kisik (M–O), dok ostali uzorci sa slike imaju jednu jasno izraženu vrpca koja se pripisuje istim vibracijama. Nije moguće točno definirati pripadaju li vrpce vibracijama La-O ili Mn-O veze.²⁹ budući da intenzitet i položaj vrpce, odnosno valni broj svake vrpce može odstupati radi interakcija. Ono što se može vidjeti sa slike 15. i iz tablice 6. je da su se vrpce koje se pripisuju vezi M–O pomaknule prema manjem valnom broju prilikom žarenja uzorka LMO_h1.

Tablica 6. Karakteristični valni brojevi vrpce M–O u uzorcima LMO_h1, LMO_h1_700, LMO_h1_800, LMO_h1_900, LMO_h1_1000 i LMO_h1_1000_pročišćeni

| Uzorak | Prva vrpca – valni broj, cm^{-1} | Druga vrpca – valni broj, cm^{-1} |
|-------------------------------|---|--|
| LMO_h1 | 619 | 481 |
| LMO_h1_700 | 572 | 479 |
| LMO_h1_800 | 582 | < 400 |
| LMO_h1_900 | 570 | - |
| LMO_h1_1000 | 570 | - |
| LMO_h1_1000_pročišćeni | 570 | - |



Slika 16. FTIR spektri prekursora uzoraka LMO_h1 (a), LMO_h2 (b), LMO_h3 (c), LMO_h4 (d), LMO_1 (e), vrpce označene * na valnom broju $\approx 3600 \text{ cm}^{-1}$ pripadaju vibracijama -OH skupine

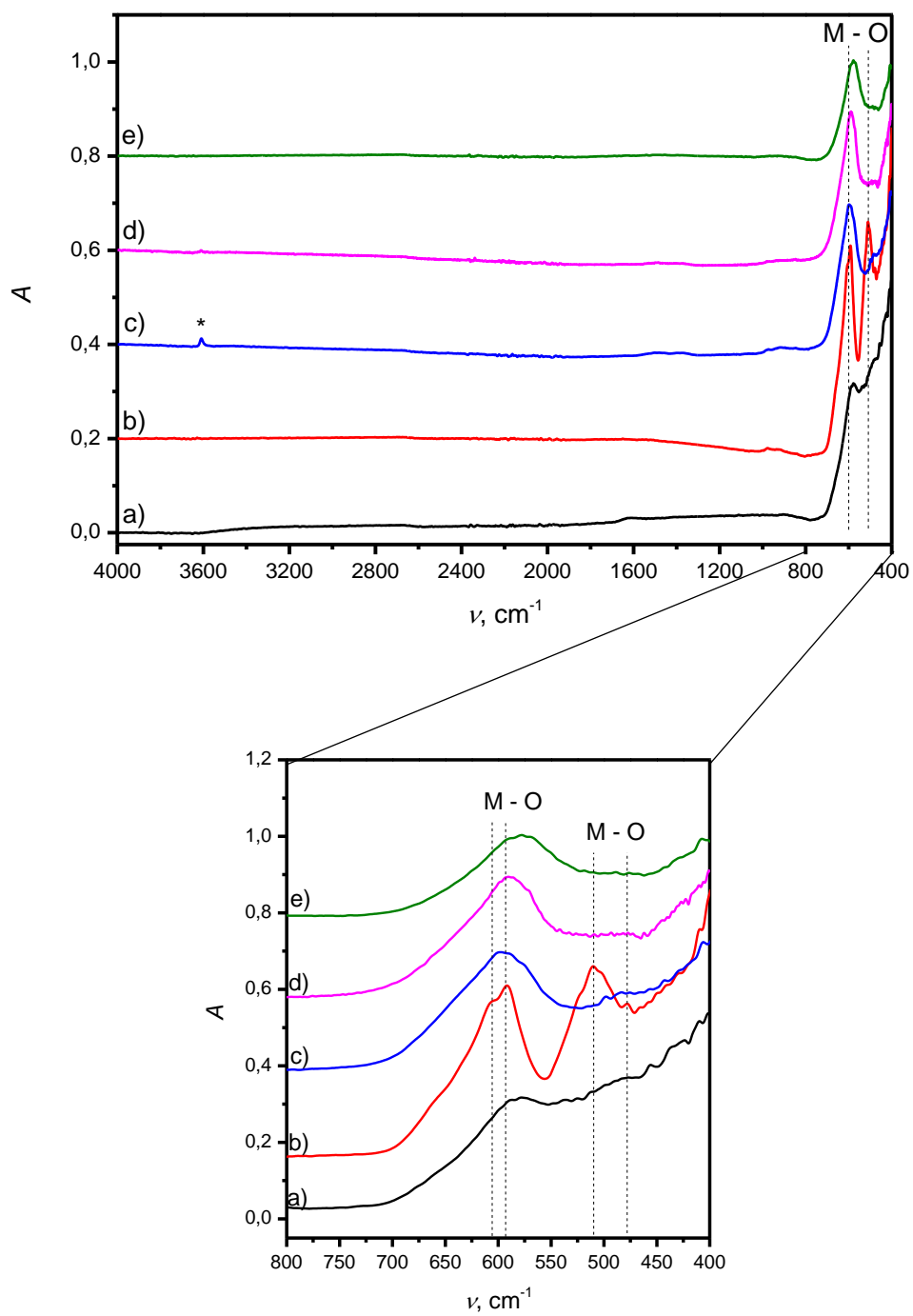
U svim uzorcima prekursora prisutne su vibracije –OH skupine pri $\approx 3600 \text{ cm}^{-1}$, međutim u uzorcima LMO_h4 i LMO_1 je intenzitet te vrpce najmanje izražen (slika 16.). U uzorku LMO_h1 prisutan je i brijeg $\approx 3600 - 3200 \text{ cm}^{-1}$, koji potječe također od vibracija –OH skupine i vrpca na 1646 cm^{-1} koja potječe od vibracija NO_3^- skupine. Pripadajući valni brojevi vibracija NO_3^- skupine za uzorke sa slike 16. prikazani su u tablici 7., dok su pripadajući valni brojevi vibracija M–O veze istih uzoraka prikazani u tablici 8.

Tablica 7. Karakteristični valni brojevi vrpce NO_3^- skupine uzoraka LMO_h1, LMO_h2, LMO_h3, LMO_h4 i LMO_1²⁸

| Uzorak | Prva vrpca – valni broj, cm^{-1} | Druga vrpca – valni broj, cm^{-1} |
|--------|---|--|
| LMO_h1 | 1484 | 1379 |
| LMO_h2 | 973 | 902 |
| LMO_h3 | 1484 | 1379 |
| LMO_h4 | 1484 | 1379 |
| LMO_1 | 1484 | 1379 |

Tablica 8. Karakteristični valni brojevi vrpce M–O u uzorcima LMO_h1, LMO_h2, LMO_h3, LMO_h4 i LMO_1, (r označava rame)²⁹

| Uzorak | Prva vrpca – valni broj, cm^{-1} | Druga vrpca – valni broj, cm^{-1} |
|--------|---|--|
| LMO_h1 | 619 | 481 |
| LMO_h2 | 610 (r 592) | 511 (r 518) |
| LMO_h3 | 649 | 496 |
| LMO_h4 | 627 | 502 |
| LMO_1 | 622 | 488 |



Slika 17. FTIR spektr žarenih uzoraka: LMO_h1_800 (a), LMO_h2_800 (b), LMO_h3_800 (c), LMO_h4_800 (d), LMO_1_800 (e), vrpce označene * na valnom broju $\approx 3600 \text{ cm}^{-1}$ pripadaju vibracijama –OH skupine

Sa slike 16. se može vidjeti da uzorak LMO_1 ima najmanje izražene vrpce, odnosno najmanji intenzitet vrpce, dok uzorak LMO_h4 ima i treću vrpce koja se nalazi na 414 cm^{-1} i da je maksimum prve vrpce u uzorku LMO_h3 pomaknut prema većem valnom broju u odnosu na uzorke LMO_h1, LMO_h4 i LMO_1.

Uzorak LMO_h2 se razlikuje po tome što ima u prvoj vrpce dvije, a vjerojatno i tri, srasle vrpce, što se očituje prema dva vrha i ramenu u prvoj vrpce, dok se u drugoj vrpce nalaze dvije srasle vrpce. Prisutna je i treća vrpca manjeg intenziteta na 479 cm^{-1} . Može se zaključiti da su te vrlo primjetne razlike posljedica prisutnosti LaMn_2O_5 u uzorku LMO_h2.

Iz rezultata dobivenih FTIR analizom na slici 17. vidljivo je da svi uzorci osim LMO_h3_800 nakon žarenja na temperaturi od $800\text{ }^\circ\text{C}$ imaju samo vrpce karakteristične za vezu M–O (tablica 9.), dok uzorak LMO_h3_800 ima i vrpce na $\approx 3600\text{ cm}^{-1}$ koja pripada vibracijama –OH skupine.

Tablica 9. Karakteristični valni brojevi vrpce M–O u uzorcima LMO_h1_800, LMO_h2_800, LMO_h3_800, LMO_h4_800 i LMO_1_800, (r označava rame)²⁹

| Uzorak | Prva vrpca – valni broj, cm^{-1} | Druga vrpca – valni broj, cm^{-1} |
|------------|---|--|
| LMO_h1_800 | 582 | - |
| LMO_h2_800 | 592 (r 606) | 510 |
| LMO_h3_800 | 596 | - |
| LMO_h4_800 | 589 | - |
| LMO_1_800 | 578 | - |

Uzorci nakon žarenja se razlikuju od prekursora po tome što nakon žarenja u svim uzorcima osim u uzorku LMO_h2_800 nema druge vrpce, odnosno barem nije prisutna u području valnih brojeva većih od 400 cm^{-1} i po tome što se prva vrpca pomaknula prema manjim valnim duljinama (tablica 10.).

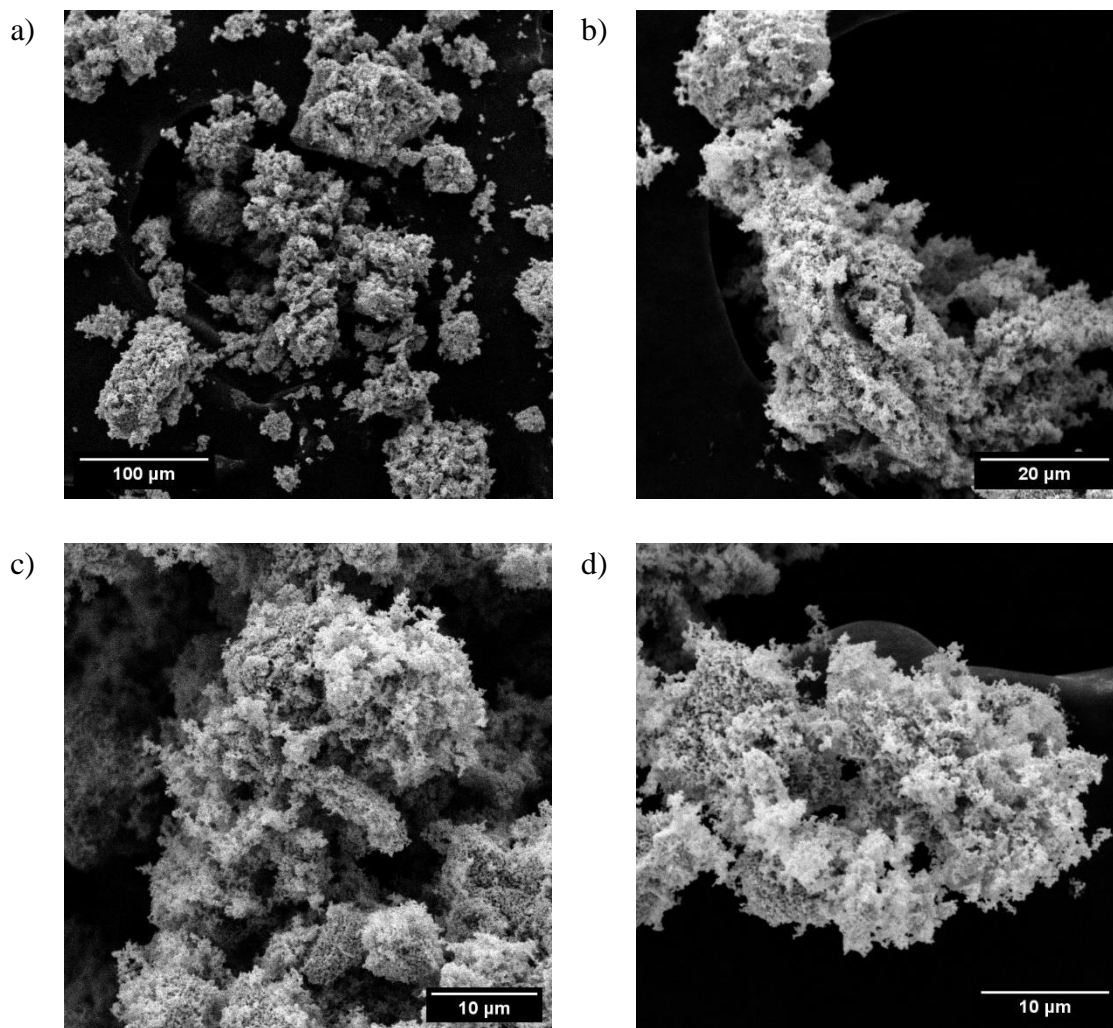
Tablica 10. Karakteristični valni brojevi položaja prve vrpce M-O veze uzoraka LMO_h1, LMO_h3, LMO_h4 i LMO_1 prije i nakon žarenja uzoraka

| Uzorak | Valni broj prije žarenja, cm^{-1} | Valni broj nakon žarenja, cm^{-1} |
|---------------|--|--|
| LMO_h1 | 619 | 582 |
| LMO_h3 | 649 | 596 |
| LMO_h4 | 627 | 589 |
| LMO_1 | 622 | 578 |

Za uzorak LMO_h2_800 je zanimljivo to da su se intenziteti dvije srasle vrpce u prvoj vrpici zamijenili u odnosu na uzorak LMO_h2. Naime, u uzorku LMO_h2 unutar prve vrpce prva srasla vrpca ima veći intenzitet u odnosu na drugu, dok je u uzorku LMO_h2_800 to obrnuto. Dakle, intenzitet druge srasle vrpce unutar prve vrpce ima veći intenzitet nego prva srasla vrpca. To je vjerojatno posljedica nestanka $\text{La}(\text{OH})_3$ prilikom žarenja.

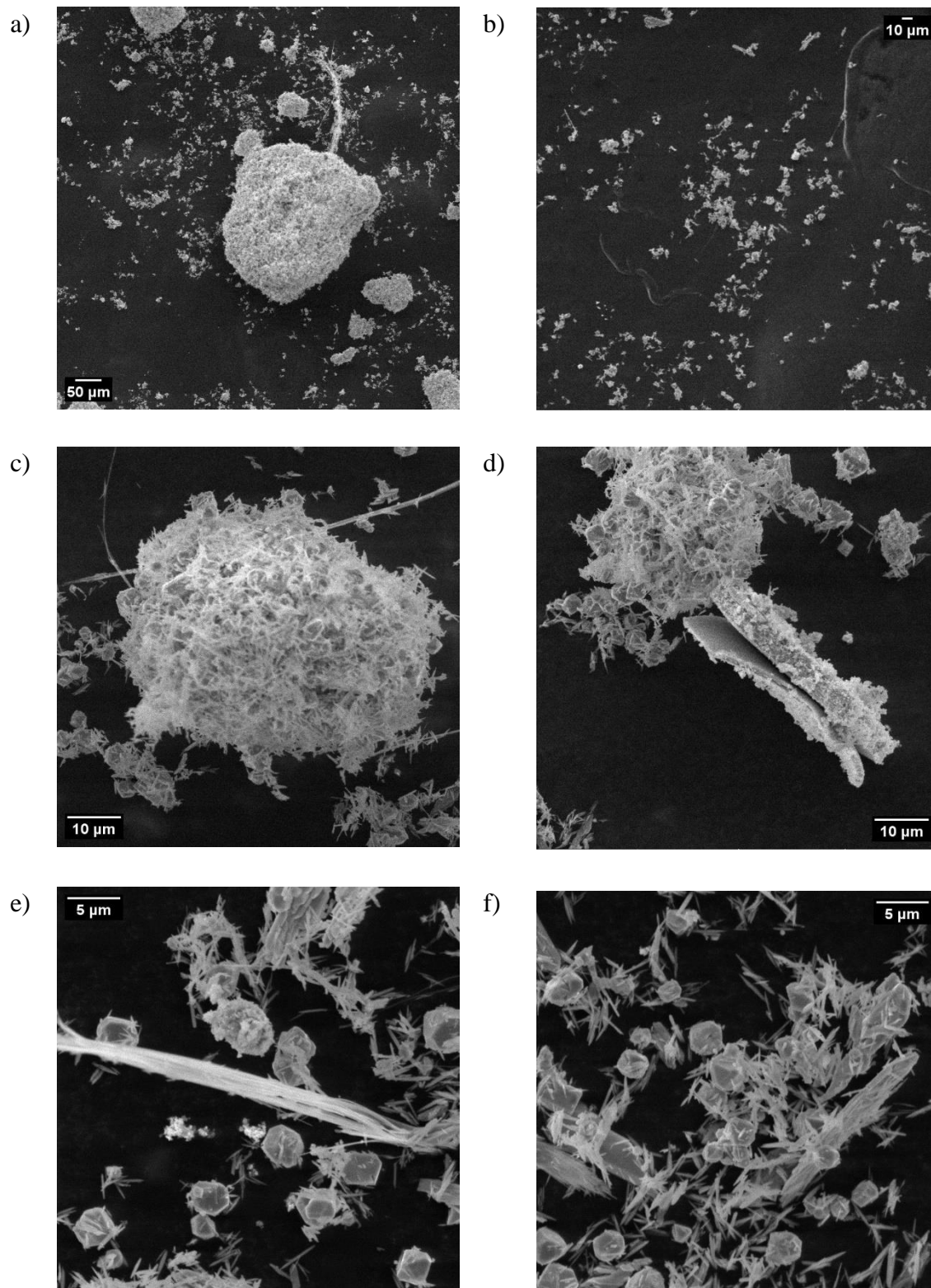
4.4. Pretražna elektronska mikroskopija

SEM mikrografije uzoraka LMO_h1_1000_pročišćeni, LMO_h2_800, LMO_h3_800, LMO_h4_800 i LMO_1_800 dobivene pomoću pretražne elektronske mikroskopije prikazane su na slikama 18. – 22.

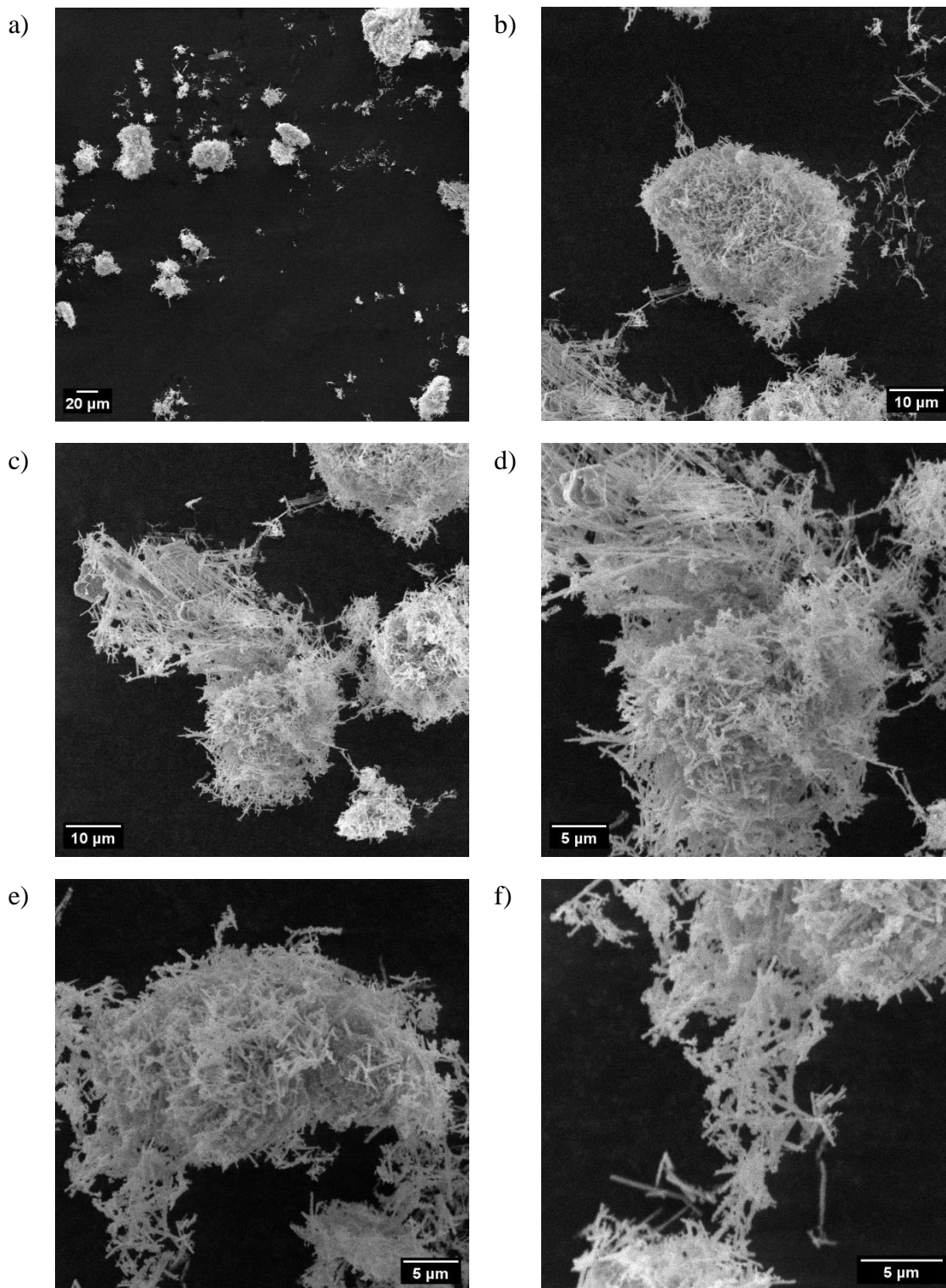


Slika 18. SEM mikrografije uzorka LMO_h1_1000_pročišćeni uvećanog 250 (a), 2500 (b) i 5000 puta (c,d)

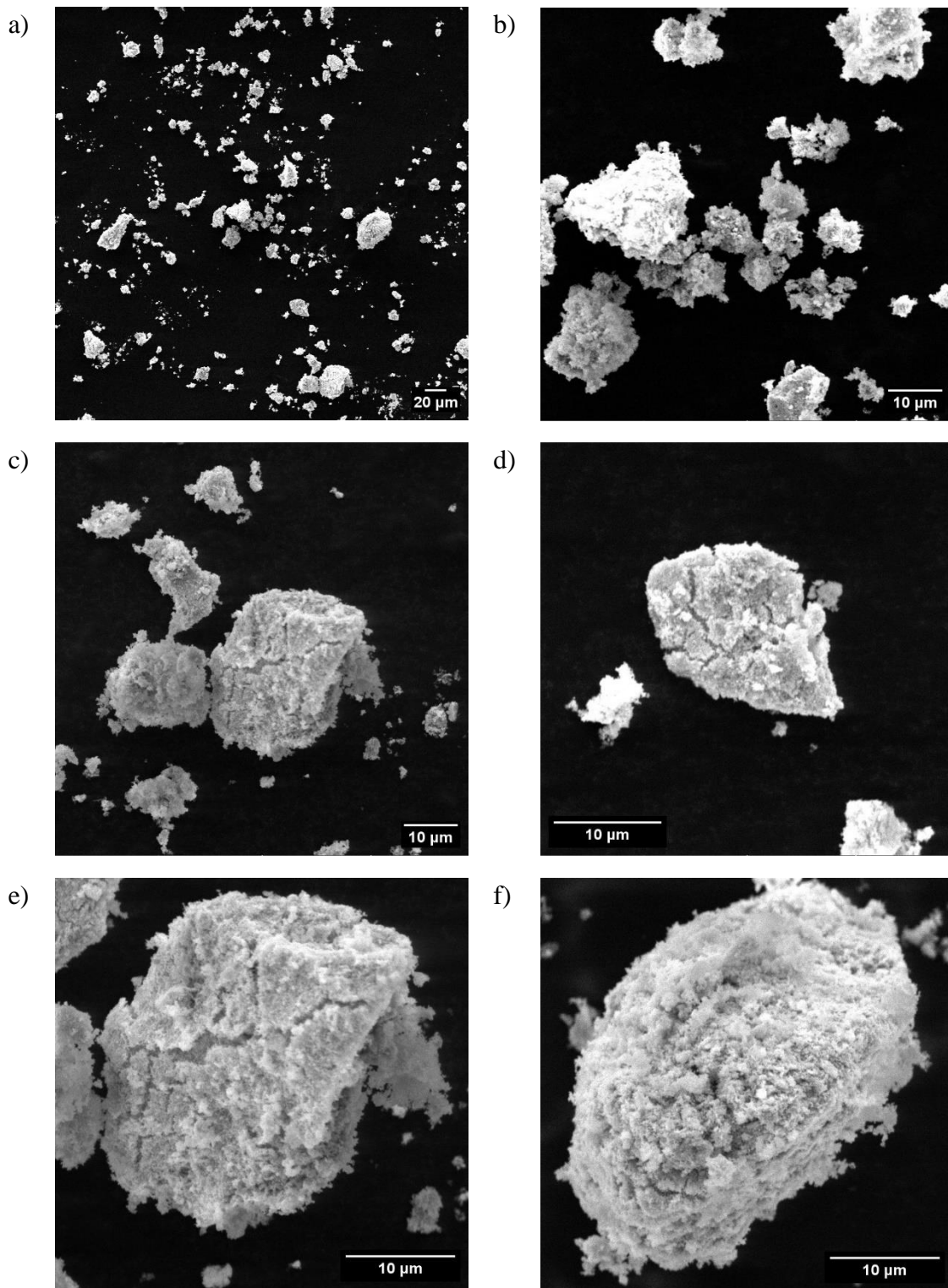
Iz dobivenih SEM mikrografija za uzorak LMO_h1_1000_pročišćeni može se vidjeti da su dobivene homogene nakupine čestica lantanova manganita vrlo porozne strukture.



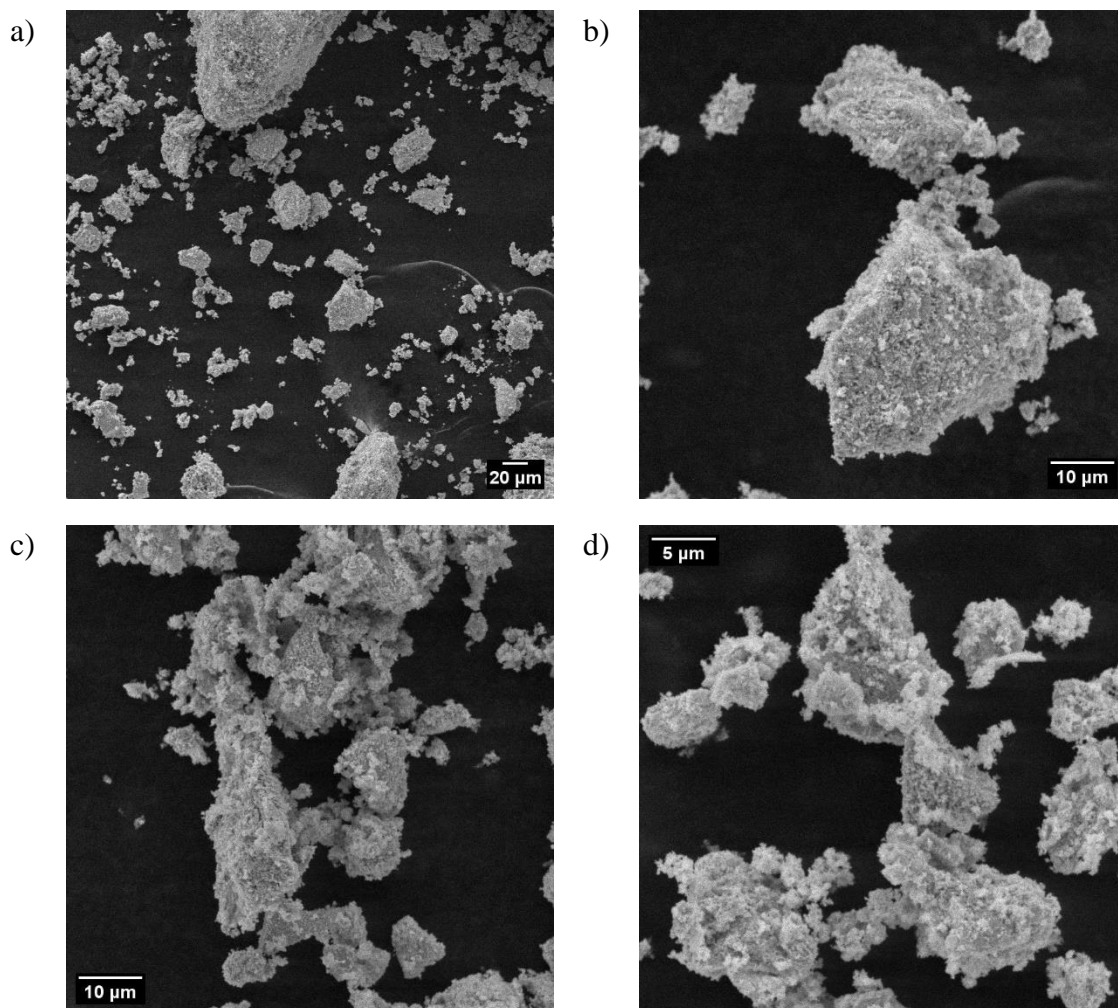
Slika 19. SEM mikrografije uzorka LMO_h2_800 uvećanog 250 (a), 500 (b), 2500 (c,d) i 5000 puta (e,f)



Slika 20. SEM mikrografije uzorka LMO_h3_800 uvećanog 500 (a), 2500 (b,c), 5000 (d,e) i 7500 puta (f)



Slika 21. SEM mikrografije uzorka LMO_h4_800 uvećanog 500 (a), 2500 (b,c), 5000 puta (d-f)



Slika 22. SEM mikrofografije uzorka LMO_1_800 uvećanog 500 (a), 2500 (b,c) i 5000 puta (d)

U uzorku LMO_h2_800, u kojem je dobiven LaMn_2O_5 , može se vidjeti da su čestice pretežito igličastog oblika, međutim prisutne su i čestice kubičnog oblika veličine oko 5 μm (slika 19.e,f)), kao i veći pločasti oblik aglomerata čestica vidljivog na slici 19.d). Igličasti oblik može se pripisati LaMn_2O_5 koji kristalizira u ortorompskoj ćeliji, jer takvi kristali često imaju igličastu morfologiju (npr. aragonit).³⁰

U odnosu na uzorak LMO_h2_800, uzorak LMO_h3_800 ima izraženiju igličastu strukturu (slika 20.) vrlo sitne/fine građe koja je skupljena u jednolike vrlo porozne aglomerate. Igličasta morfologija vjerojatno je zadržana od $\text{La}(\text{OH})_3$ koji kristalizira u heksagonskoj rešetki i ima igličastu morfologiju.³¹ Prosječna širina iglica određena na temelju 20 nasumično odabranih iglica obradom slike u programu ImageJ iznosi 0,344 μm.

U uzorku LMO_h4_800 (slika 21.) prisutni su aglomerati čestica lantanova manganita veličine do nekoliko desetaka mikrometara na kojima se može primijetiti porozna površina.

U uzorku LMO_1_800 (slika 22.) su također prisutni aglomerati čestica lantanovih manganita porozne strukture.

Na temelju SEM slika svih uzoraka može se zaključiti da promjenom uvjeta u hidrotermalnoj sintezi mogu nastati drugačiji oblici čestica. Primjerice, uzorak LMO_h3_800 je imao najduže vrijeme hidrotermalne sinteze i nastao je igličasti oblik čestica, dok u niti jednom drugom uzorku u kojem je nastao lantanov manganit nema igličastog oblika čestica, bez obzira što je većina njih kristalizirala iz $\text{La}(\text{OH})_3$. Ono što je zajedničko svim uzorcima u kojima je nastao lantanov manganit jest prisutnost porozne strukture.

5. ZAKLJUČAK

Hidrotermalnom sintezom u jednom koraku nije dobiven lantanov manganit pri temperaturama u rasponu 200 – 285 °C, čak ni uz produženo vrijeme reakcije. Mikrovalno potpomognuta sinteza pri temperaturi od 204 °C tijekom 10 minuta skratila je vrijeme trajanja reakcije, ali dobiveni prekursor je i dalje bilo potrebno žariti kako bi se dobio lantanov manganit. Optimalna temperatura i vrijeme hidrotermalne sinteze iznose 200 °C i 24 h.

Termogravimetrijskom analizom je potvrđeno da je uzorke nakon hidrotermalne sinteze potrebno žariti pri temperaturama iznad 700 °C kako bi nastao LaMnO_3 , čiji je nastanak potvrđen pomoću rendgenske difrakcijske analize i infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom. Optimalna temperatura i vrijeme žarenja prekursora iznose 800 °C i 2 h.

U svim slučajevima nakon žarenja uz LaMnO_3 nastaju i oksidi lantana i mangana. Zaostali La_2O_3 nakon žarenja može se ukloniti pročišćavanjem u dušičnoj kiselini kako bi se dobio čisti lantanov manganit.

Pretražna elektronska mikroskopija pokazala je da nastali lantanov manganit ima poroznu strukturu i da dolazi do stvaranja aglomeracija čestica lantanova manganita. Ovisno o uvjetima hidrotermalne sinteze može se dobiti i igličasta morfologija lantanova manganita.

Prednost hidrotermalne sinteze u odnosu na ostale metode sinteze lantanova manganita je dobivanje čestica lantanova manganita nanometarske veličine. S druge strane, i koprecipitacija daje manje kristalite od limunskog postupka, iako nešto veće nego kod hidrotermalnog postupka.

6. LITERATURA

- [1] A. Žužić, A. Ressler, J. Macan, *Perovskite oxides as active materials in novel alternatives to well-known technologies: A review*, *Ceramics International* 48 (2022) 27240 – 27261.
- [2] G. Yang, S.-J. Park, *Conventional and microwave hydrothermal synthesis and application of functional materials: A review*, *Materials* 12(7) (2019) 1177.
- [3] M. Pitaro, E. K. Tekelenburg, S. Shao, M. A. Loi, *Tin halide perovskites: from fundamental properties to solar cells*, *Advanced Materials* 34 (2022) 210584.
- [4] J. P. Attfield, P. Lightfoot, R. E. Morris, *Perovskites*, *Dalton Transactions* 44(23) (2015) 10541 – 10542.
- [5] <https://www.perovskite-info.com/introduction> (pristup 24.04.2023.)
- [6] V. Z. Kresin, L. P. Gor'kov, *Mixed-valence manganites: fundamentals and main properties*, *Physics Reports* 400(3) (2004) 149 – 208.
- [7] V. Z. Kresin, *Manganites*, u: F. Bassani, G. L. Liedl, P. Wyder, *Encyclopedia of condensed matter physics*, Elsevier, Academic Press, Amsterdam, 2005, str. 261 – 265.
- [8] <https://www.britannica.com/science/oxide-mineral> (pristup 25.04.2023.)
- [9] D. Segal, *Chemical synthesis of advanced ceramic materials*, Cambridge University Press, Cambridge, 1991, str. 17 – 29.
- [10] A. E. Danks, S. R. Hall, Z. Schnepp, *The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis*, *Materials Horizons* 3 (2016) 91 – 112.
- [11] A. Abreu Jr., S. M. Zanetti, M. A. S. Oliveira, G. P. Thim, *Effect of urea on lead zirconate titanate-Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃-nanopowders synthesized by the Pechini method*, *Journal of the European Ceramic Society* 25 (2005) 743 – 748.
- [12] F. Deganello, G. Marci, G. Deganello, *Citrate-nitrate auto-combustion synthesis of perovskite-type nanopowders: a systematic approach*, *Journal of the European Ceramic Society* 29 (2009) 439 – 450.
- [13] A. Sutka, G. Mezinskis, *Sol-gel auto-combustion synthesis of spinel-type ferrite nanomaterials*, *Frontiers of Materials Science* 6 (2012) 128 – 141.
- [14] S. P. Gaikwad, S. R. Dhage, H. S. Potdar, V. Samuel, V. Ravi, *Co-precipitation method for the preparation of nanocrystalline ferroelectric SrBi₂Nb₂O₉ ceramics*, *Journal of Electroceramics* 14 (2005) 83 – 87.

- [15] A. Žužić, A. Ressler, J. Macan, *Evaluation of carbonate precursors in manganite coprecipitation synthesis by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy*, Solid State Communications 341 (2022) 11459.
- [16] M. Soleymani, M. Edrissi, *Preparation of manganese-based perovskite nanoparticles using a reverse microemulsion method: biomedical applications*, Bulletin of Materials Science 39 (2016) 487 – 490.
- [17] A. Rabenau, *The role of hydrothermal synthesis in preparative chemistry*, Angewandte Chemie International Edition 24 (1985) 1026 – 1040.
- [18] M. Shandilya, R. Rai, J. Singh, *Review: hydrothermal technology for smart materials*, Advances in Applied Ceramics 115 (2016) 354 – 376.
- [19] A. Mukherjee, P. Srivastava, J. K. Sandhu, *Application of smart materials in civil engineering: a review*, Materials Today: Proceedings 81 (2023) 350 – 359.
- [20] S. Tiwari, P. Maiti, *2D materials–polymer composites for developing piezoelectric energy-harvesting devices*, u: M. T. Rahul, S. Thomas, D. Rouxel, N. Kalarikkal, B. Ameduri, R. Balakrishnan, *Engineered polymer nanocomposites for energy harvesting applications*, Elsevier, Amsterdam, 2022, str. 99 – 128.
- [21] S. Santucci, H. Zhang, N. Pryds, V. Esposito, *High-performance electrostrictor oxide thin films*, u: G. Koster, M. Huijben, G. Rijnders, *Epitaxial growth of complex metal oxides*, Woodhead Publishing, Cambridge, 2022, str. 449 – 467.
- [22] Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje, Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2021., <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=20810> (pristup 27.04.2023.)
- [23] A. Zlotorzynski, *The application of microwave radiation to analytical and environmental chemistry*, Critical Reviews in Analytical Chemistry 25(1) (1995) 43 – 76.
- [24] S. Li, R. Nechache, I. A. V. Davalos, G. Goupil, L. Nikolova, M. Nicklaus, J. Laverdiere, A. Ruediger, F. Rosei, *Ultrafast microwave hydrothermal synthesis of BiFeO₃ nanoplates*, Journal of the American Ceramic Society 96(10) (2013) 3155 – 3162.
- [25] A. Žužić, F. Car, J. Macan, V. Tomašić, A. Gajović, *Simultaneous oxidation of aromatic compounds using Sr-doped lanthanum manganites as catalysts*, International Journal of Applied Ceramic Technology 19 (2022) 2891 – 2904.
- [26] S. Gates-Rector, T. Blanton, *The powder diffraction file: a quality materials characterization database*, Powder Diffraction 34(4) (2019) 352 – 360.

- [27] P. Scherrer, *Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen*, Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse 1918 (1918) 98 – 100.
- [28] M. Y. Mihaylov, V. R. Zdravkova, E. Z. Ivanova, H. A. Aleksandrov, P. S. Petkov, G. N. Vayssilov, K. I. Hadjiivanov, *Infrared spectra of surface nitrates: Revision of the current opinions based on the case study of ceria*, Journal of Catalysis 394 (2021) 245 – 258.
- [29] B. H. Stuart, *Infrared spectroscopy: Fundamentals and applications*, John Wiley & Sons Ltd., Sydney, 2004, str. 96 – 98.
- [30] W. L. Bragg, *The structure of aragonite*, Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences 105(729) (1924) 16 – 39.
- [31] C. Li, H. Liu, J. Yang, *A facile hydrothermal approach to the synthesis of nanoscale rare earth hydroxides*. Nanoscale Research Letters 10 (2015) 1 – 6.

7. ŽIVOTOPIS

Ivana Bandić [REDACTED] Svoje školovanje započela je u OŠ Šimuna Kožičića Benje u Zadru koje je nastavila upisom u Gimnaziju Franje Petrića u Zadru koju je završila s odličnim uspjehom. 2017. g. upisala je smjer Kemija i inženjerstvo materijala na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije te je 2021. g. stekla titulu sveučilišne prvostupnice inženjerke kemijskog inženjerstva obranivši završni rad s temom „Validacija spektrofotometrijske metode određivanja nitrata u vodi“ pod mentorstvom prof. dr. sc. Sandre Babić. Iste godine upisala je i diplomski studij Kemija i inženjerstvo materijala na istom fakultetu.

Stručnu praksu odradila je na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu u Zagrebu pod vodstvom doc. dr. sc. Tomislava Jednačka, gdje je analizirala asfaltene iz uzoraka nafte pomoću spektroskopije NMR, ali i u sklopu kolegija na Fakultetu čime je stekla dodatne ECTS bodove.

Od 2019. g. sudjeluje u „Buddy“ projektu na Fakultetu.

2023. g. postala je demonstratorica na Zavodu za fizikalnu kemiju na laboratorijskim vježbama iz kolegija Fizikalna kemija II.

Od svibnja 2023. g. radi u Plivi d.o.o. u odjelu Proizvodnja suhih oralnih oblika.

Od stranih jezika koristi se engleskim (C1) i njemačkim (B1) u govoru i pismu. Aktivno se koristi Microsoft Office programskim paketom, te je upoznata s radom u Matlabu, OriginPro 8.6, Bruker Topspin i Autodesk Fusion 360.