

Optimiranje priprave kalcijevog manganita

Breković, Filip

Master's thesis / Diplomski rad

2017

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:149:058241>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-13**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Filip Brleković

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Filip Brleković

OPTIMIRANJE PRIPRAVE KALCIJEVOG MANGANITA

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada:

izv. prof. dr. sc. Jelena Macan, FKIT

Članovi ispitnog povjerenstva:

izv. prof. dr. sc. Jelena Macan, FKIT

prof. dr. sc. Hrvoje Ivanković, FKIT

prof. dr. sc. Stanislav Kurajica, FKIT

Zagreb, rujan 2017.

Zahvaljujem se mentorici izv.prof.dr.sc. Jeleni Macan na susretljivosti kod odabira teme, uvažavanju i usmjeravanju tijekom eksperimenta te na strpljivosti pri izradi rada. Hvala vam na svom prenesenom znanju i pruženim novim iskustvima.

Zahvaljujem se zavodu za mehaničko i toplinsko procesno inženjerstvo za izvršene analize te Zavodu za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale za korištenje kemikalija i pribora. Zahvaljujem se dr. sc. Nikši Krstuloviću s Instituta za fiziku na demonstraciji laserske ablacije na našim uzorcima. Ovaj rad je izrađen u sklopu projekta Hrvatske zaklade za znanost IP-2014-09-9419 Nanokompoziti cinkovog oksida i titanijevog dioksida za fotonaponsku primjenu.

Hvala svim prijateljima i dragim ljudima koji su me podržavali tijekom studija i činila ga lakšim. Hvala obitelji na bezuvjetnoj podršci tokom najtežih trenutaka.

SAŽETAK

U ovome radu optimirana je priprava kalcijevog manganita, pri čemu je ispitano nekoliko metoda sinteze: mehanokemijska, Pechinijeva, modificirana Pechinijeva te ručna homogenizacija. Dobiveni uzorci su kalcinirani na temperaturama 400 – 1200 °C radi dobivanja kristalnog kalcijevog manganita.

Sastav prašaka sintetiziranih navedenim metodama ispitan je rendgenskom difrakcijskom analizom, infracrvenom spektroskopijskom analizom, te kombiniranom diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom i termogravimetrijskom analizom. Morfologija prašaka dobivenih Pechinijevom i metodom homogenizacije, kao najefikasnijim metodama sinteze, promatrana je pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM), a također je određena raspodjela veličina čestica i njihova specifična površina.

Kao najefikasnija metoda odabrana je ručna homogenizacija koja daje relativno brzo, jednostavno i lagano kalcijev manganit. Stoga su iz tog praška pripremljeni uzorci za ispitivanje nanošenja tankih filmova iz suspenzija i metodom laserske ablacije (PLD). Suspenzije su pripravljene iz praška kalciniranog na 900 °C. Najpostojanije su se pokazale suspenzije u etanolu, no zbog velikih čestica nije bilo moguće dobiti homogenu prevlaku. Mete za metodu PLD dobivene su tabletiranjem iz praška kalciniranog na 900 °C te nekalciniranog prašaka. Tablete su žarene na 900 i 1200 °C te je morfologija vanjske i lomne površine ispitivana SEM-om. Tablete žarene na 900 °C nisu dovoljno sinterirane i previše su krhke, dok su one žarene na 1200 °C u potpunosti sinterirane i dovoljno kvalitetne za primjenu kao mete. Tablete dobivene iz nekalciniranih prašaka imaju krupnije kristale, ali su isto tako i poroznije zbog oslobađanja CO₂ i vlage iz sirovog praška prilikom sinteriranja.

Ključne riječi: Kalcijev manganit (CaMnO₃), Pechinijeva metoda, ručno homogeniziranje, veličina čestica, morfologija

ABSTRACT

Optimization of calcium manganite synthesis

In this work the synthesis of calcium manganite was optimised through a number of different methods of synthesis: mechanochemical, manual homogenisation, Pechini and modified Pechini method. To achieve crystalline calcium manganite synthesised samples were annealed on temperatures from 400 °C to 1200 °C.

Synthesised powder samples were characterised with X-ray diffraction analysis, infrared spectroscopy, differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis. Morphology of the powders synthesized by Pechini methods and manual homogenisation was observed by scanning electron microscope (SEM), and the particle distribution and specific surface area were determined.

The manual homogenisation method was proven as the most efficient for fast, easy and simple synthesis of calcium manganite. Powder synthesised by this method was further used for drop-castings from suspensions and pulsed laser deposition (PLD) for creating thin films. Suspensions were made with powders annealed at 900 °C, ethanol suspensions were the most stable for the longest time. Particle size of powders was too great to produce fine homogeneous films. Targets for laser ablation were obtained by compaction of powders annealed at 900 °C into tablets. Tablets were annealed at 900 and 1200 °C and their surface and fracture morphology was characterized with SEM. Tablets annealed at 900 °C showed low state of sintering and high brittleness, while tablets annealed at 1200 °C had high state of sintering and were strong enough to be used as targets for PLD. Higher state of porosity was represented in tablets made from non-calcined powders due to release of CO₂ and moisture during the process of sintering. These tablets also had larger crystal grains.

Key words: Calcium manganite (CaMnO₃), Pechini method, manual homogenisation, particle size, morphology

Sadržaj

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO.....	2
2.1. Kalcijev manganit, CaMnO_3	2
2.1.1. Svojstva i struktura kalcijevog manganita.....	2
2.1.2. Primjena kalcijevog manganita	4
2.2. Bojom senzibilizirane solarne ćelije	5
2.2.1. Svojstva bojom senzibiliziranih solarnih ćelija.....	6
2.2.2. Boje	7
2.3. Metode sinteze kalcijevog manganita	7
2.3.1 Pechinijeva metoda	8
2.3.2. Modificirane Pechinijeve metode.....	9
2.4. Sinteriranje	10
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	11
3.1. Materijali	11
3.2. Metode pripreve CaMnO_3 prašaka	11
3.2.1. Mehanokemijska metoda pripreve	11
3.2.2. Pechinijeva metoda	11
3.2.3. Modificirana Pechinijeva metoda.....	12
3.2.4. Metoda homogenizacije	12
3.2.5. Metode daljnje obrade	12
3.2.6. Nanošenje prevlaka iz suspenzije.....	12
3.3. Metode karakterizacije uzoraka	14
3.3.1 Rendgenska difrakcijska analiza	14
3.3.2 Infracrvena spektroskopska analiza.....	14
3.3.3 Kalorimetrijska i termogravimetrijska analiza	14
3.3.4 Pretražna elektronska mikroskopija	14
3.3.5 Određivanje raspodjele veličine čestica	14
3.3.6 Određivanje specifične površine čestica	14
4. REZULTATI I RASPRAVA	15
4.1. Rendgenska difrakcijska analiza	15
4.1.1. Mehanokemijska metoda.....	15
4.1.2. Pechinijeva metoda	17

4.1.3. Modificirana Pechinijeva metoda.....	19
4.1.4. Metoda homogenizacije	21
4.2. Diferencijalna pretražna kalorimerija i termogravimetrijska analiza.....	23
4.2.1. Pechinijeva metoda	23
4.2.2. Modificirana Pechinijeva metoda.....	24
4.3. Infracrvena spektroskopijska analiza	25
4.3.1. Mehanokemijska metoda.....	25
4.3.2 Pechinijeva metoda	26
4.3.3. Modificirana Pechinijeva metoda.....	27
4.3.4. Metoda homogenizacije	28
4.4. Pretražna elektronska mikroskopija	28
4.4.1. Morfologija prašaka	29
4.4.2. Morfologija tableta	31
4.5. Određivanje raspodjele veličine čestica	34
4.6. BET analiza	35
4.7. Nanošenje prevlaka iz suspenzije.....	36
5. ZAKLJUČAK	38
6. LITERATURA	40
7. ŽIVOTOPIS	43

1. UVOD

Materijali perovskitne strukture, među kojima je i kalcijev manganit, CaMnO_3 , pronalaze sve veću primjenu u modernim tehnologijama i u svakodnevnom životu. Specifična svojstva takvih materijala dovode do sve intenzivnijeg istraživanja i razvijanja njihovih različitih oblika i mogućih načina sinteze. Kalcijev manganit materijal je metalnog karaktera i feromagnetičnih svojstava koji se dobiva iz jeftinih sirovina, te se upotrebljava u velikim količinama u svakodnevnim kućanskim aparatima i specijalnim tehnološkim uređajima.¹ Jedna od zanimljivijih uloga kalcijevog manganita je kao moguće bojilo za bojom senzibilizirane solarne ćelije (DSSC). Prednosti su njegova jeftina sinteza te kemijska i fizikalna stabilnost, čime bi mogao zamijeniti nestabilne i otrovne organske spojeve.

U prošlosti se kalcijev manganit dobivao najčešće upotrebom keramičke metode sinteze, pečenjem smjese karbonatnih ili oksidnih prašaka, što se uspješno zamijenilo drugim načinima sinteze kao što su koprecipitacija, liofilizacija, sol-gel postupak, procesi s izgaranjem koji pogoduju stvaranju finijih prašaka manjih dimenzija čestica.²

Pechinijeva metoda, proces s izgaranjem, metoda je sinteze miješanih oksida koji se dobivaju kao izrazito homogeni produkt. Sinteza se provodi u otopini polaznih tvari (najčešće nitrata) od kojih se želi dobiti miješani oksid, uz dodatak organske tvari koje izgara nakon ugušćenja otopine i stvaranja gela, kad dolazi do raspada nitrata. Danas je prisutan veliki broj modificiranih Pechinijevih metoda u kojima se različitim početnim sirovinama utječe na reaktivnost smjese i tijek sinteze materijala.³

Upotrebom Pechinijeve metode i njezinih modifikacija, mehanokemijske metode i metode homogenizacije u ovome radu pokušano je dobiti što čistiji kalcijev manganit za daljnje ispitivanje mogućnosti njegovoga nanošenja u tankom sloju kao boje za DSSC ćelije. Mijenjanjem i modifikacijom parametara nastojalo se optimirati sintezu. Dobiveni uzorci suspendirani su i nanošeni na podlogu kapanjem te tabletirani za nanošenje prevlaka laserskom ablacijom.⁴

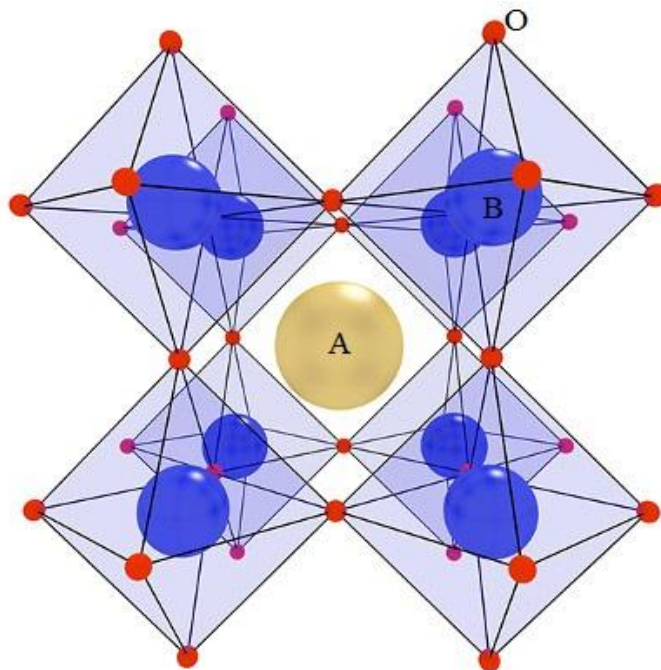
2. OPĆI DIO

2.1. Kalcijev manganit, CaMnO_3

Rastom i razvojem društva raste i potreba za energijom. Kako bi se ta potreba zadovoljila potrebne su nove tehnologije i materijali. Jedan od materijala koji pokazuju zanimljiva i posebna svojstva, široku mogućnost primjene i nisku cijenu proizvodnje je kalcijev manganit.

2.1.1. Svojstva i struktura kalcijevog manganita

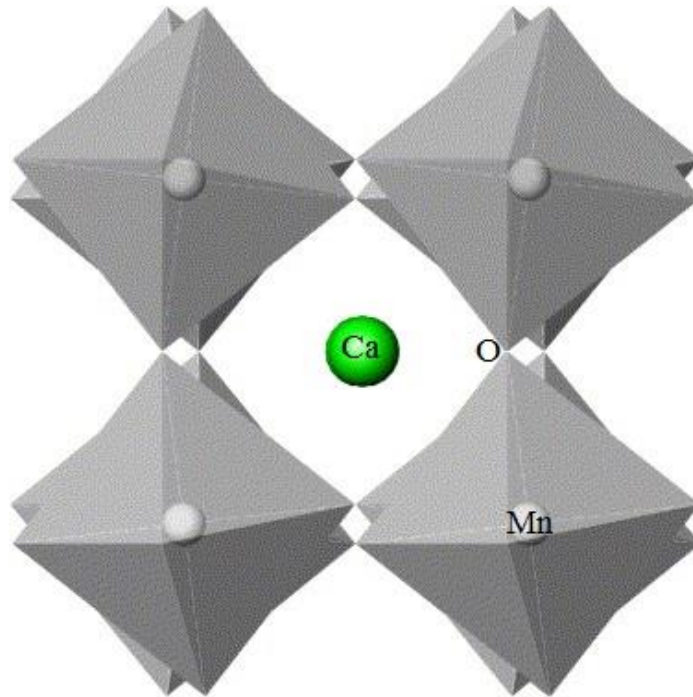
Perovskitni oksidi sastava su ABO_3 u kojima je A dvovalentni zemnoalkalijski ili trovalentni ion rijetkih zemalja, a B uobičajeno manji metalni ion. Struktura im je prikazana na slici 1. Takvi materijali pokazuju mnoga korisna fizikalna svojstva koja ovise o vrsti kationa A i B.; feromagnetičnost, feroelektričnost, piezoelektrična svojstva, kolosalna magnetna otpornost su samo neka od zanimljivih svojstava.¹



Slika 1. Kristalna perovskitna struktura ABO_3 miješanog oksida⁵

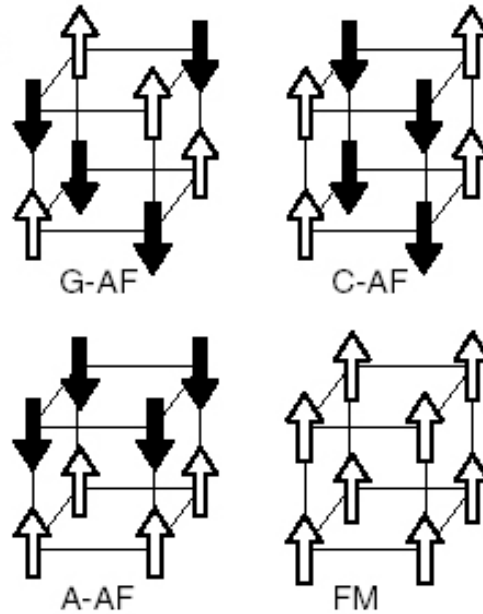
Kalcijev manganit, CaMnO_3 jedan je od preko 20 mogućih spojeva u ternarnom sustavu Ca-Mn-O.¹ Spada u perovskitne okside s iskrivljenom ortorompskom strukturom

(slika 2),⁶ no kako je u prošlosti bilo teško odrediti manje ortorompske nepravilnosti ili su bile zanemarivane često mu je pridodavana kvazikubična struktura.¹ Stehiometrijski kalcijev manganit je antiferomagnetni izolator koji pokazuje raspored spinova G-tipa (slika 3) u uvjetima temperature niže od Neelove temperature, T_N .



Slika 2. Iskrivljena ortorompska perovskitna struktura kalcijevog manganita⁷

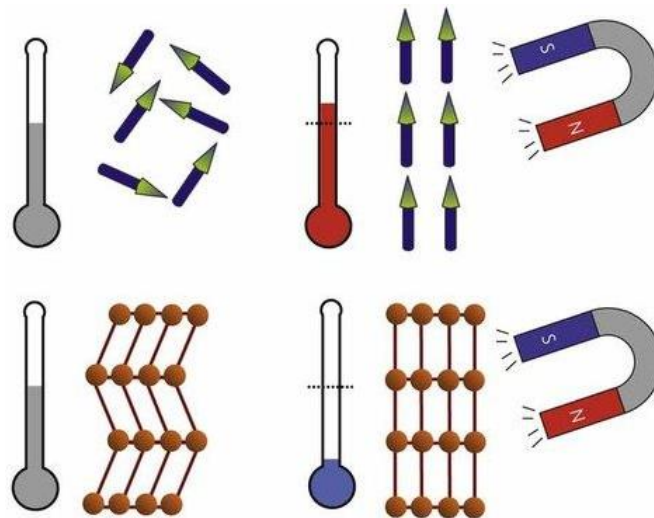
Na svojstva kalcijevog manganita može se znatno utjecati dopiranjem odnosno supstitucijom Ca^{2+} nekim od trovalentnih kationa, čime istovremeno dolazi do pojavljivanja Mn^{3+} umjesto Mn^{4+} kationa u kristalnoj strukturi.⁷ Takvim dopiranjem dobiva se četverokomponentna struktura $\text{Y}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ gdje je Y trovalentni kation, najčešće La, Tb, Sm, Yb itd., u kojoj dolazi do pojave Jahn-Tellerovog iskrivljenja zbog prisutnog Mn^{3+} iona.⁸ Miješane valencije iona Mn omogućuju mehanizam dvostruke izmjene između iona i kisika što je izravno odgovorno za metalni karakter i feromagnetna svojstva u manganovim oksidima.⁹ Stvaranjem nestehiometrije, CaMnO_{3-x} , također se dobivaju miješane valencije Mn i utječe na strukturna i prijenosna svojstva, odnosno zbog dopiranja elektronima dolazi do izrazitog povećanja u vodljivosti zbog kisikovih vakancija u ćeliji.⁸



Slika 3. Rasporedi spinova u različitim tipovima antiferomagnetskih materijala (AF) i feromagnetskom materijalu (FM)¹⁰

2.1.2. Primjena kalcijevog manganita

Zbog već navedenih zanimljivih svojstava te mogućnosti jeftine sinteze, kalcijev manganit pronalazi širu primjenu te se koristi kao elektroda za proizvodnju električne energije u gorivnim člancima s čvrstim oksidom kao elektrolitom (SOFC ćelijama), katalizator ispušnih plinova (redukcija NO_x), oksidaciju CO i NH_3 , sagorijevanje metana i etanola te kao senzor kisika, a koristi se i u uređajima s magnetokalorijskim efektom,¹ gdje djelovanjem magnetskog polja dolazi do povišenja ili sniženja temperature materijala (slika 4). Zanimljiva je i mogućnost upotrebe kalcijevog manganita u procesu kemijskog izgaranja u petlji gdje služi kao čvrsti nosioc kisika na kojem dolazi do kontrolirane oksidacije odnosno izgaranja fosilnih goriva čime dolazi do oslobađanja H_2O i CO_2 . Voda bi se kondenzirala, a oslobođenim ugljikovim dioksidom bi se kontrolirano upravljalo.¹¹



Slika 4. Magnetokalorijski efekt¹²

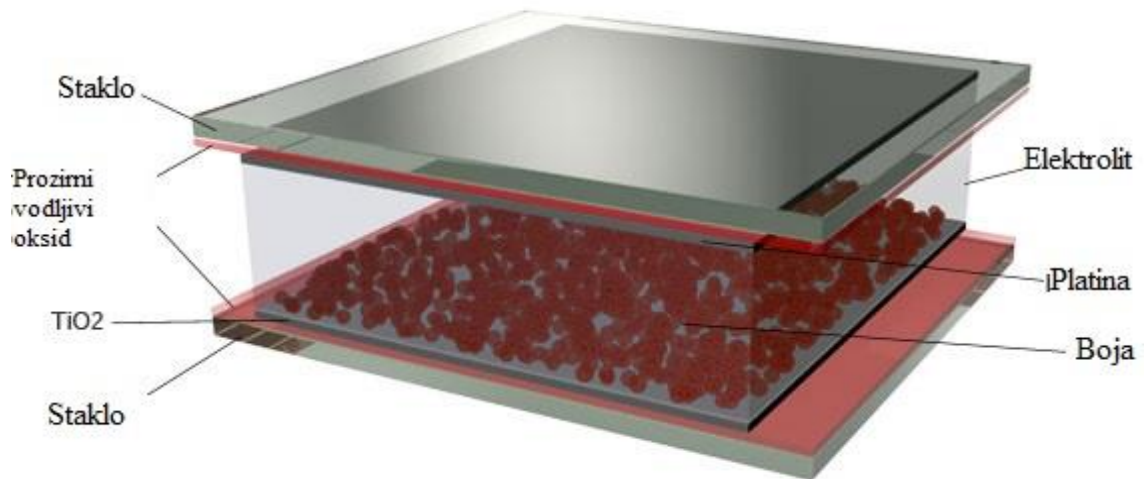
U elektronici se kalcijev manganit najčešće primjenjuje kao pretvornik magnetske indukcije u napon za umjerena magnetska polja i glave za očitavanje magnetnih diskova, te senzore i transduktore na bazi magnetne otpornosti. Primjenjuje se i kao senzor magnetnog polja te u magnetno otpornim mikrofonima i RAM hardverskim komponentama. Koristi se u hladnjacima s magnetokalorijskim učinkom, mikrovalnim uređajima, bolometrima i visokotemperaturnim poluvodičima.¹

Kalcijev manganit kao pripadnik skupine perovskitnih materijala, ABO_3 , pokazuje mogućnost upotrebe kao bojila odnosno apsorpcijskog sloja u solarnim ćelijama.¹³ Danas se intenzivno istražuju perovskitni olovni halidi, koji pokazuju zadovoljavajuća svojstva kao boje za fotonaponske ćelije no čija je mana slaba stabilnost prilikom izlaganja visokoj temperaturi te vlazi. Prednost kalcijevog manganita, čija elektronska struktura odgovara onoj u olovnim halidima,¹⁴ je i u tome što se za sintezu ne koriste otrovni i štetni materijali, toplinski i kemijski je stabilan materijal kojeg je lako i jeftino sintetizirati iz široko dostupnih materijala.

2.2. Bojom senzibilizirane solarne ćelije

Solarne ćelije su naprave koje uz pomoć fotoelektričnog efekta izravno pretvaraju sunčevu svjetlosnu energiju u električnu energiju. Najčešće se upotrebljavaju na mjestima bez redovite opskrbe električnom energijom kao izvori struje kako za privatnu tako i za

industrijsku upotrebu. S obzirom na način izrade, solarne ćelije mogu se svrstati u tri generacije: prva generacija s glavnom komponentom kristalnim silicijem, druga generacija s amorfnim silicijem, kadmijevim teluridom i bakrovim indijevim diselenidom, treća generacija su bojom senzibilizirane solarne ćelije i organske ćelije.¹⁵



Slika 5. Bojom senzibilizirana solarna ćelija¹⁶

2.2.1. Svojstva bojom senzibiliziranih solarnih ćelija

Bojom senzibilizirane solarne ćelije ili kraće DSSC, nazivaju se i još po svome izumitelju Grätzelove ćelije. To su fotonaponske ćelije s bojom vezanom na površinu poluvodiča čime se povećava njihova učinkovitost odnosno količina adsorbirane svjetlosti u području vidljivih valnih duljina svjetlosti. Uobičajena konstrukcija DSSC-a je sastavljena od dviju staklenih ploha prekrivenih slojem prozirnog vodljivog oksida. Jedna od ploha je prekrivena slojem poluvodiča senzibiliziranog bojom koji djeluje kao fotoanoda. Druga staklena ploha je prekrivena katalizatorom koji djeluje kao protuelektroda, a njihov međuprostor je ispunjen elektrolitom. Elektrolit je uobičajeno redoks par u organskom otapalu. Prednosti DSSC-a su jeftinija izvedba i mogućnost apsorpcije vidljivog djela spektra sunčevog zračenja te time i veće iskorištenje. Glavni nedostaci su mogućnost raspada molekule boje tijekom njenog pobuđivanja, rekombiniranje elektrona s molekulom boje prije njene regeneracije te mogućnost presretanja elektrona s fotoanode prije nego što dođe do njihovog sakupljanja.¹⁷

2.2.2. Boje

Boje izravno svojom molekulskom strukturom i svojstvima u čvrstom stanju utječu na fotosenzibiliziranje ćelije tj. njezinu učinkovitost zbog apsorpcije vidljivog djela spektra.¹⁸ Svojstva koje boja mora zadovoljiti su stabilan rad, apsorpcijski spektar tankog sloja boje na poluvodiču, razina energije u osnovno/pobuđenom stanju i konstantna brzina predavanja/rekombinacije elektrona. Kako bi se osigurala dobra pokrivenost površine poluvodiča, potreban je visok afinitet boje prema vodiču, a visok koeficijent apsorpcije u vidljivom djelu spektra i koncentracija boje određuju količinu apsorbirane svjetlosti. Stabilan rad podrazumijeva višegodišnji rad ćelije bez primjetne razgradnje boje, što se određuje mjerenjem količine elektrona koja prelazi s fotoosjetila u vodljivi pojas poluvodiča čime se mjeri broj redoks ciklusa po molekuli boje.¹⁹ Prve boje koje su korištene su sintetske boje bazirane na rutenijevim kompleksima velike učinkovitosti, kojima su konkurirale jednostavne organske boje manje učinkovitosti. Nedostatak ovakvih boja je njihova znatno manja stabilnost i učinkovitost, ali su izrazito jeftinije.²⁰ Nove mogućnosti koje se javljaju su zamjena sintetskih boja prirodnim bojama koje su izrazito jeftine, lako dostupne, nude veliki izbor i održive su. No kao i kod sintetskih organskih boja, problem je njihova stabilnost koja se može poboljšati različitim stabilizacijskim sredstvima. Novi materijali koji se istražuju kao boje za senzibiliziranje solarnih ćelija su perovskitni miješani oksidi koji pokazuju izrazitu stabilnost, nisku cijenu sinteze te mogućnost bezopasnih i nezagađujućih polaznih sirovina i gotovog produkta.¹⁸

2.3. Metode sinteze kalcijevog manganita

Dobivanje kalcijevog manganita je relativno jeftino i jednostavno, a upotreba sirovina ovisi o načinu sinteze. Danas je jedan od primamljivijih načina sinteze složenih oksida sinteza iz otopine, pošto takva sinteza omogućava dobivanje homogenih prašaka malih dimenzija. Neke od metoda sinteze iz otopine su koprecipitacija, liofilizacija, sol-gel postupak, procesi s izgaranjem u koje spada jedna od češćih metoda sinteze perovskitnih materijala, Pechinijeva metoda.² Drugi načini sinteze su keramički i mehanokemijski. Kod njih su sirovine u čvrstom stanju te se kemijske reakcije provode prilikom kalciniranja na visokim temperaturama u pećima zbog čega dolazi do stvaranja čestica većih dimenzija.²¹

2.3.1 Pechinijeva metoda

Metoda sinteze fino dispergiranih miješanih oksida dobila je ime po svome izumitelju Maggiju Pechiniju, a provodi se u otopini uz stvaranje gela kao intermedijera koji zagrijavanjem izgara, dajući izrazito homogeni produkt.

U počecima Pechinijeva metoda je bila zamišljena kao proces depozicije dielektričnih filmova olovnih te zemnoalkalijskih titanata i niobata prilikom proizvodnje kondenzatora. Daljnjim usavršavanjem prilagođena je za sintezu višekomponentnih oksida.³ Sinteza se provodi tako da se u vodenu otopinu oksida ili soli dodaje hidroksikarboksilna kiselina kao što je limunska kiselina koja kelira, tj. stvara kompleksnu prstenastu tvorevinu oko metalnih kationa. Prije zagrijavanja otopine na 150 – 250 °C dodaje se polioliol te uz zagrijavanje dolazi do polimerizacije kelata.⁴ Kompleksiranje omogućuje homogeniju raspodjelu iona i sprječava razdvajanje komponenata tijekom procesa. Polikondenzacija poliola i karboksilnih kiselina započinje na temperaturama iznad 100 °C.³ Daljnjim zagrijavanjem dolazi do isparavanja vode zbog čega zaostaje čvrsti polimerni ostatak koji se ponovno zagrijava na temperaturama od 500 – 900 °C. Polimerni ostatak izgara čime se dobiva željeni miješani oksid. Dobivene čestice karakteriziraju male veličine 20 – 50 nm iako može doći do njihove aglomeracije.⁴



Slika 6. Eksplozivno izgaranje u Pechinijevoj metodi²²

Sa svojim prednostima kao što je jednostavnost, potpuna neovisnost procesnih uvjeta o kemizmu pozitivnih iona u produktu, niske temperature, u nekim slučajevima i gotovi proizvod kojeg nije potrebno naknadno žariti te dobivene čestice izrazito malih dimenzija, metoda se koristi za sintezu dielektrika, fluorescentnih i magnetnih materijala, visokotemperaturnih superkondenzatora i katalizatora i dobivanje filmova i prevlaka miješanih oksida. Uz sve svoje prednosti Pechinijeva metoda ima i mane, upotreba otrovnog etilen-glikola, velike količine organskih reagensa u odnosu na masu produkta, nemogućnost stvaranja stabilnih kompleksa s određenim elementima (Bi, Si itd.) te moguća djelomična ili potpuna regeneracija jedne od komponenata tijekom pirolize polimernog gela (Cu, Zn, Ru itd.).³

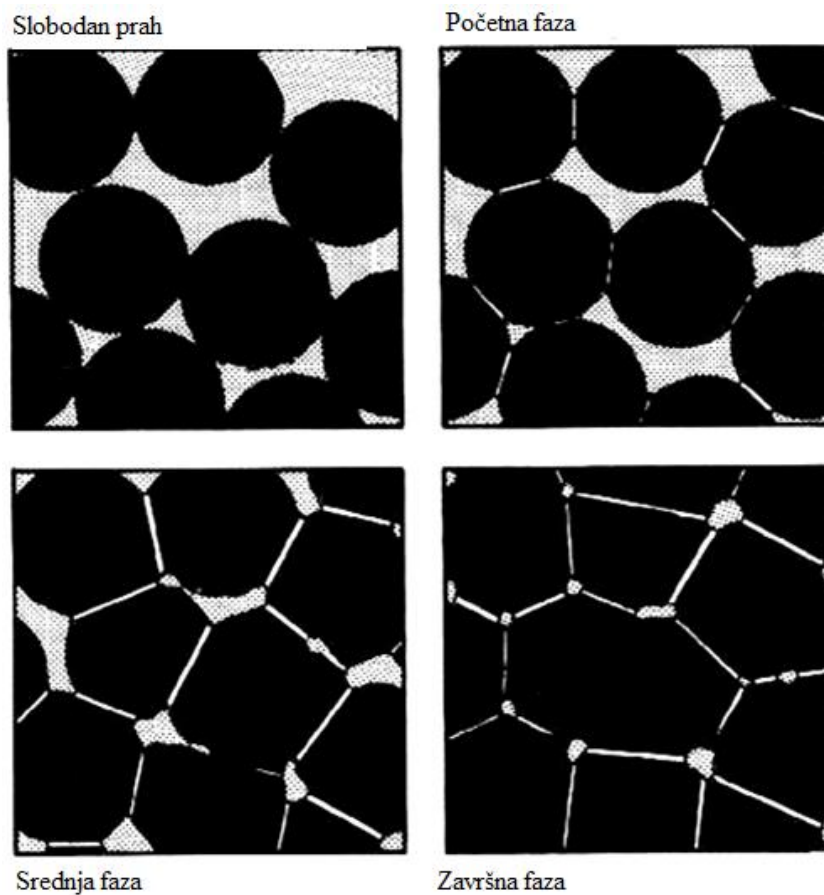
2.3.2. Modificirane Pechinijeve metode

Jedna od najzastupljenijih modifikacija ove metode, koja se naziva i metoda samozapaljenja, jest takozvani glicinsko-nitratni proces ili GNP. To je modifikacija u kojoj se reakcija odvija između aminokiseline glicina i nitratne otopine soli ili oksida metala za dobivanje željenih miješanih oksida.⁴ Umjesto glicina kao gorivo može se i koristiti limunska kiselina koja će reagirati s nitratnom otopinom, a takav način sinteze se naziva citratno-nitratni proces.²³ Daljnje modifikacije procesa u sebi sadržavaju uporabu acetata metala te se tako dovodi dodatno gorivo u smjesu te je moguće zanemariti glicin, a samo sagorijevanje gela može biti manje intenzivno.²⁴ Glicin i limunska kiselina uz to što služe kao gorivo prilikom samozapaljenja, kompleksiraju metalne ione te olakšavaju njihovo otapanje.

Sve navedene modifikacije se temelje na zagrijavanju i isparavanju vode na niskim temperaturama 100 – 200 °C čime nastaje ugušćena otopina, gel ili gusti talog u kojem povećanjem temperature dolazi do samozapaljenja zbog nitratnih i organskih komponenata. Tijekom izgaranja dolazi do porasta temperature i do 1000 °C zbog čega dolazi do nastanka dobro izmiješanih, relativno neaglomeriranih kristalita željenih miješanih oksida.⁴

2.4. Sinteriranje

Da bi se pripravile čvrste mete za nanošenje prevlakama PLD-om, potrebno je pripraviti sinteriranu CaMnO_3 keramiku. Procesom sinteriranja čestice praška se pod utjecajem tlaka i temperature sljepljuju stvaranjem novih veza, dolazi do stezanja početnog materijala odnosno smanjenja veličine i oblika pora između čestica, zbog čega dolazi do smanjenja poroznosti. Na samome kraju sinteriranja dolazi do rekristalizacije što je rezultat rasta kristala koje se nastavlja i nakon završetka zgušnjavanja. Sile koje uzrokuju sinteriranje se javljaju zbog težnje za smanjenjem površinke energije sustava. Postoje tri faze sinteriranja: početna u kojoj dolazi do promjene veličine zrna i pore i nestaje hrapavost površine, druga ili srednja faza gdje se javlja period adhezije odnosno promjena oblika pora, te završna faza odnosno faza zgrušavanja pora i njihovo nestajanje.²⁵ Brzina sinteriranja ovisit će o temperaturi, vrsti materijala, veličini čestica, dodatku primjesa za utjecaj na točkaste defekte i atmosferi u kojoj se vrši sinteriranje.²⁶



Slika 7. Faze sinteriranja²⁷

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

Za sintezu CaMnO_3 praška koristili su se sljedeći materijali:

- Kalcijev karbonat, CaCO_3 , p.a.; 99 %; T.T.T. d.o.o.; $M = 100,16 \text{ g mol}^{-1}$
- Manganov nitrat tetrahidrat, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, p.a.; 98 %; Alfa Aesar GmbH; $M = 251,01 \text{ g mol}^{-1}$
- Manganov oksid, MnO_2 , *purum*; min 92 %; Carlo Erba; $M = 86,94 \text{ g mol}^{-1}$
- Etanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, p.a.; 96 %; KEFO; $M = 46,07 \text{ g mol}^{-1}$
- Dušična kiselina, HNO_3 , p.a.; 65 %; Riedel-de Haën; $M = 63,01 \text{ g mol}^{-1}$
- Octena kiselina, CH_3COOH , p.a.; 99,8 %; Sigma-Aldrich (Riedel-de Haën); $M = 60,05 \text{ g mol}^{-1}$
- Limunska kiselina, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, p.a.; 99,5 %; Gram-mol d.o.o.; $M = 210,14 \text{ g mol}^{-1}$

3.2. Metode priprave CaMnO_3 praška

Sinteza CaMnO_3 je provedena pomoću četiri metode. Provođene su više puta nakon ispitivanja čistoće početnih kemikalija kako bi se dobio što čistiji produkt. Čistoća $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ je određena titracijom te je dobiveni raspon čistoća od 92,88 % do 96,54 %. Čistoća MnO_2 je pretpostavljena kao 100 % i kao 92 % prema deklaraciji od min. 92 %. Čistoća CaCO_3 određena je termogravimetrijskom analizom kao 97 %, za razliku od deklariranih 99 %. Točne koncentracije i udjeli za svaki uzorak dani su u tablici 1. na kraju poglavlja.

3.2.1. Mehanokemijska metoda priprave

Ekvimolarna smjesa CaCO_3 i MnO_2 s par mililitara etanola radi bolje homogenizacije smještena je u korundnu posudu s korundnim kuglicama. Količina kuglica je određena masom smjese s potrebnim omjerom masa kuglica i smjese 10:1. Mljevenje je provedeno u planetarnom mlinu u tri ciklusa: dva ciklusa od 1 h na 400 o/min te jedan ciklus od 500 o/min.

3.2.2. Pechinijeva metoda

CaCO_3 otopi se u HNO_3 do nastajanja potpuno bistre otopine. U otopinu se dodaje usitnjeni $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ te zatim limunska kiselina i otopina se zagrijava na 200 °C do nastanka žutog gela. Nakon nastanka gela on se dalje zagrijava na 400 – 500 °C do njegovog sušenja i burnog izgaranja čime nastaje prhki smeđi prah. Mijenjanjem količine dodanog $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ u

ovisnosti o pretpostavljenoj čistoći (dobivene titracijom) pokušano je dobivanje CaMnO_3 veće čistoće

3.2.3. Modificirana Pechinijeva metoda

Za pripravu CaMnO_3 modificiranom metodom korištena su tri pristupa. U prvome pristupu su CaCO_3 i $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ otopljeni u octenoj kiselini čime se želi smanjiti reaktivnost i poboljšati iskorištenje, zatim je dodana limunska kiselina i dodatna količina destilirane vode. Otopina je zagrijavana na $200\text{ }^\circ\text{C}$ do pojave bijelog taloga, nakon pojave bijelog taloga zagrijavanje se provodi na $400 - 500\text{ }^\circ\text{C}$ zbog čega dolazi do izgaranja taloga i nastanka smeđeg praha. Drugi pristup proveden na uzorku uključuje kao početni korak suspendiranje CaCO_3 u destiliranoj vodi kako bi došlo do lakšeg otapanja prilikom dodatka octene kiseline, zatim su ponovljeni svi sljedeći koraci. U trećem pristupu smjesu početnih tvari se prije zagrijavanja suši na $100\text{ }^\circ\text{C}$ do nastanka suhog bijelog taloga koji se zatim zagrijava na $400 - 500\text{ }^\circ\text{C}$ do izgaranja i nastanka smeđeg praha.

3.2.4. Metoda homogenizacije

Ekvimolarna smjesa CaCO_3 i MnO_2 homogenizirana je u ahatnom tarioniku u tri ciklusa sa $0,5\text{ mL}$ etanola dok ne dođe do potpunog sušenja smjese. Pripravljena su dva uzorka s pretpostavkom 100% i 92% čistoće MnO_2 . Nakon homogenizacije smjesa se kalcinira na $900 - 1200\text{ }^\circ\text{C}$.

3.2.5. Metode daljnje obrade

Dobiveni uzorci su žareni u peći pri temperaturama 400 , 900 i $1200\text{ }^\circ\text{C}$ u trajanju 2 h te su na njima provedene karakterizacije.

Tabletiranje se provodilo na laboratorijskoj preši jednoosnim prešanjem. Tablete promjera 13 mm su dobivene prešanjem $2,5\text{ min}$ na tlaku 180 MPa $0,5\text{ g}$ praška CM7 dobivenog homogeniziranjem. Tabletirana su dva uzorka praška CM7, od kojih je jedan žaren na $900\text{ }^\circ\text{C}$ prije tabletiranja dok je drugi tabletiran bez prethodnog žarenja.

3.2.6. Nanošenje prevlaka iz suspenzije

Ručno nanošenje prevlaka na stakalca iz suspenzije pokušano je s uzorcima CM2 i CM7 čije su suspenzije pripremljene u ultrazvučnim kupeljima. Suspenzije su pripremljene u tri različite kontinuirane faze: vodi, acetonu i etanolu s omjerima uzorka i kontinuirane faze $10\text{ mg} : 1\text{ mL}$, $2\text{ mg} : 1\text{ mL}$, $1\text{ mg} : 2\text{ mL}$, $1\text{ mg} : 10\text{ mL}$. Stabilne suspenzije nanošene su kapaljkom na predmetno stakalce i sušene 30 min na $110\text{ }^\circ\text{C}$.

Tablica 1. Sastav i specifikacije metoda sinteze CaMnO_3 , sastav sirovina izražen je u masenim udjelima

Uzorak	Metoda	Sirovine	Sastav početne smjese	Iskorištenje
CM1	Pechinijeva	Mn(NO ₃) ₂ , 98% CaCO ₃ , 99% Limunska kis. HNO ₃ , 0,1 M	m(Mn(NO ₃) ₂)=2,562 g m(CaCO ₃)=1,012g V(HNO ₃)=200mL m(Limunska kis)=2,802g	21,52 %
CM2	Pechinijeva	Mn(NO ₃) ₂ , 98% CaCO ₃ , 99% Limunska kis. HNO ₃ , 0,5 M	m(Mn(NO ₃) ₂)=2,562 g m(CaCO ₃)=1,012g V(HNO ₃)=40mL m(Limunska kis)=2,802g	29,72 %
CM9	Pechinijeva	Mn(NO ₃) ₂ , 92,88% CaCO ₃ , 99% Limunska kis. HNO ₃ , 0,5 M	m(Mn(NO ₃) ₂)=2,757 g m(CaCO ₃)=1,012g V(HNO ₃)=40mL m(Limunska kis)=2,802g	33,76 %
CM10	Pechinijeva	Mn(NO ₃) ₂ , 96,54% CaCO ₃ , 99% Limunska kis. HNO ₃ , 0,5 M	m(Mn(NO ₃) ₂)=2,653 g m(CaCO ₃)=1,012g V(HNO ₃)=40mL m(Limunska kis)=2,802g	34,99 %
CM3	Modificirana Pechinijeva	Mn(NO ₃) ₂ , 98% CaCO ₃ , 99% Limunska kis. Octena kis. 4 M	m(Mn(NO ₃) ₂)=2,562 g m(CaCO ₃)=1,012g V(octena kis.)=7 mL V(Dest.)= 33 mL m(Limunska kis)=2,802g	64,55 %
CM4	Modificirana Pechinijeva	Mn(NO ₃) ₂ , 98% CaCO ₃ , 99% Limunska kis. Octena kis. 4 M	m(Mn(NO ₃) ₂)=2,562 g m(CaCO ₃)=1,012g V(octena kis.)=10 mL V(Dest.)= 20 mL m(Limunska kis)=2,802g	38,85 %
CM5	Modificirana Pechinijeva	Mn(NO ₃) ₂ , 98% CaCO ₃ , 99% Limunska kis. Octena kis. 4 M	m(Mn(NO ₃) ₂)=2,562 g m(CaCO ₃)=1,012g V(octena kis.)=10 mL V(Dest.)= 20 mL m(Limunska kis)=2,802g	88,71 %
CM6	Mehanokemijska	MnO ₂ , 92% CaCO ₃ , 99%	w(MnO ₂)=0,4830 w(CaCO ₃)=0,5170 m(MnO ₂)=5,486g m(CaCO ₃)=5,126g	Istrošeni korund u uzorku
CM7	Homogenizacija	MnO ₂ , 100% CaCO ₃ , 99%	m(MnO ₂)=0,435g m(CaCO ₃)=0,501	94,58 %
CM8	Homogenizacija	MnO ₂ , 92% CaCO ₃ , 99%	m(MnO ₂)=0,472g m(CaCO ₃)=0,501g	98,88 %

3.3. Metode karakterizacije uzoraka

3.3.1 Rendgenska difrakcijska analiza

Svi sintetizirani uzorci su karakterizirani na uređaju Shimadzu XRD 6000 s $\text{CuK}\alpha$ zračenjem, u rasponu od 3 do $70^\circ 2\theta$ s korakom od $0,02^\circ$ te vremenom zadržavanja od 0,6 s.

3.3.2 Infracrvena spektroskopska analiza

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

3.3.3 Kalorimetrijska i termogravimetrijska analiza

Na uređaju Netzsch STA 409 provedena je simultana diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) i termogravimetrijska analiza (TGA) sintetiziranih uzoraka pri uvjetima brzine zagrijavanja od $10^\circ\text{C min}^{-1}$ do 1300°C , u struji zraka od $30\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$.

3.3.4 Pretražna elektronska mikroskopija

Na uzorcima i tabletama, prethodno naparenim vodljivim slojem zlata i paladija, provedena je pretražna elektronska mikroskopija na uređaju Tescan Vega III Easyprobe s volframovom žarnom niti, pri ubrzavajućem naponu 10 kV.

3.3.5 Određivanje raspodjele veličine čestica

Raspodjela veličine čestica uzoraka praška određena je pomoću laserske difrakcije uređajem Shimadzu SALD-3101 s rasponom mjerenja od $0,4 - 3000\ \mu\text{m}$. Rezultati praška dispergiranog u etanolu prikazuju se kao srednja vrijednost triju mjerenja.

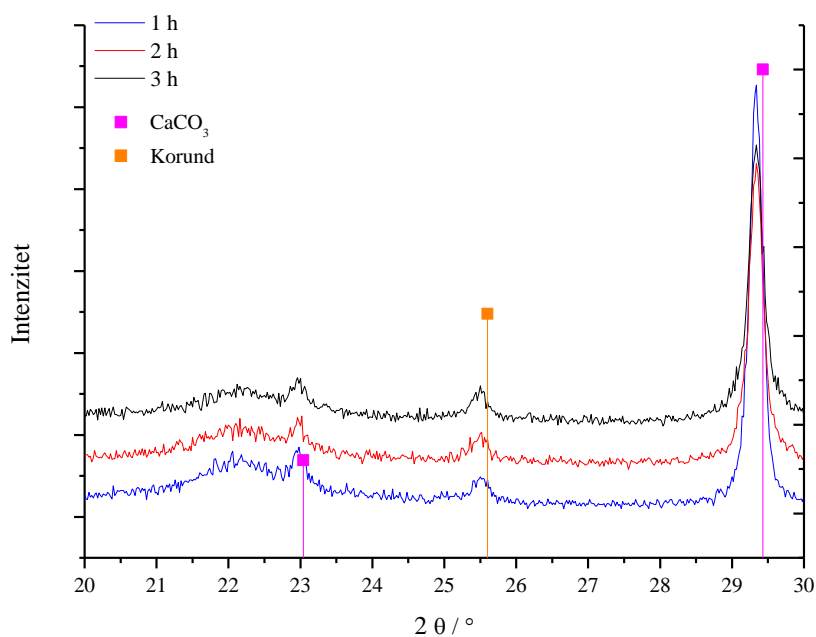
3.3.6 Određivanje specifične površine čestica

Specifična površina praškastog uzorka određena je snimanjem adsorpcijsko-desorpcijskih izoterma dušika pomoću uređaja ASAP 2000. Ovom metodom može se odrediti specifična površina, veličina pora i raspodjela veličina pora.

4. REZULTATI I RASPRAVA

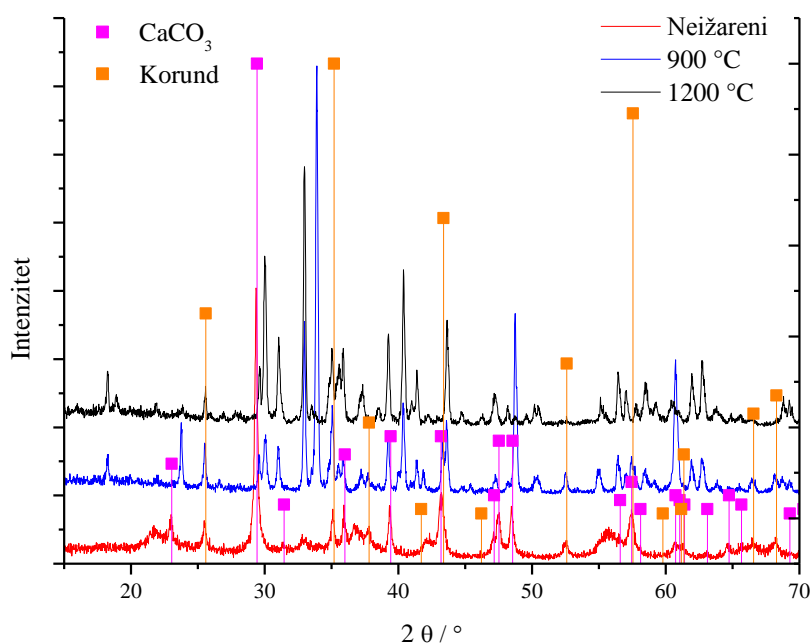
4.1. Rendgenska difrakcijska analiza

4.1.1. Mehanokemijska metoda



Slika 8. Difraktogram ciklusa mljevenja

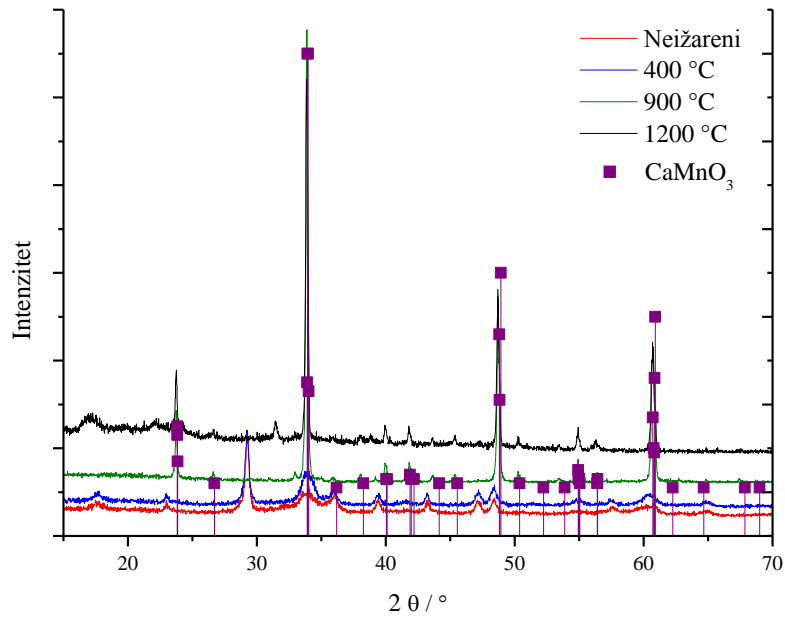
Smjesa CaCO₃ i MnO₂ mljevena je u tri ciklusa, no kako je vidljivo iz slike 8. i prisutnosti maksimuma na 23,04 i 29,42°, nije postignuta željena amorfnost CaCO₃. MnO₂ sam po sebi nije bio izrazito kristalan. Iz difraktograma nisu uočljive znatne promjene u sastavu smjese mljevenjem, a prisutan je korund iz posude za mljevenje što je vidljivo iz odziva na 25,59°.



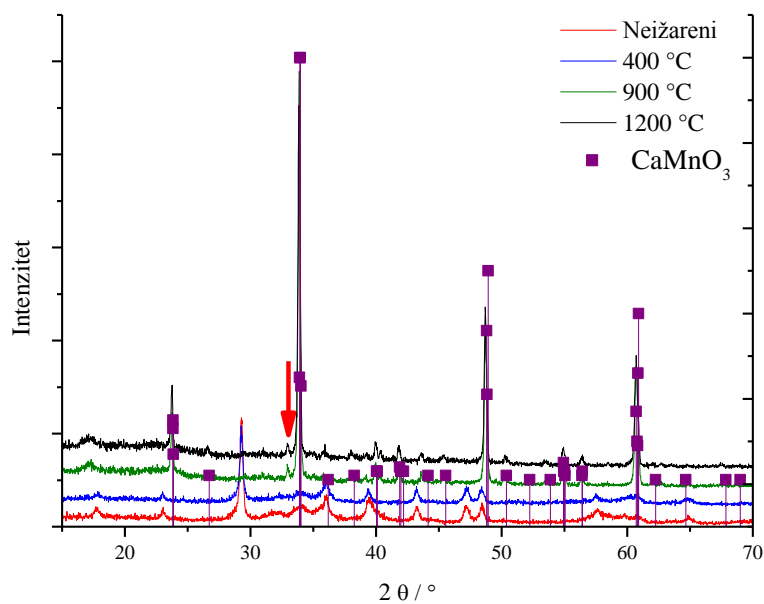
Slika 9. Difraktogram mehanokemijski pripremljenog uzorka CM6

Iz slike 9. je vidljivo kako sirova neižarena smjesa u sebi sadrži početne komponente te korund koji je dospio u smjesu trošenjem mlina i kuglica. Daljnjim žarenjem na 900 °C dolazi do raspada kalcijevog karbonata oslobađanjem CO₂ i reakcija unutar smjese. Dolazi do djelomičnog nastajanja kalcijevog manganita no isto tako nastaju i nečistoće zbog prisutnosti korunda, te se može pretpostaviti da je riječ o različitim aluminatima – s obzirom da je cilj dobivanje čistog kalcijevog manganita, nije se ulazilo u identificiranje nastalih kristalnih faza. Daljnjim žarenjem na 1200 °C reakcije se nastavljaju te vidimo kako dolazi do rasta novih faza te do porasta njihove kristalnosti. Kako je korund unesen kao nečistoća koja se ne može ukloniti, uzorak i način sinteze su odbačeni kao loš način dobivanja kalcijevog manganita.

4.1.2. Pechinijeva metoda



Slika 10. Difraktogram uzorka CM1 sintetiziranog Pechinijevom metodom

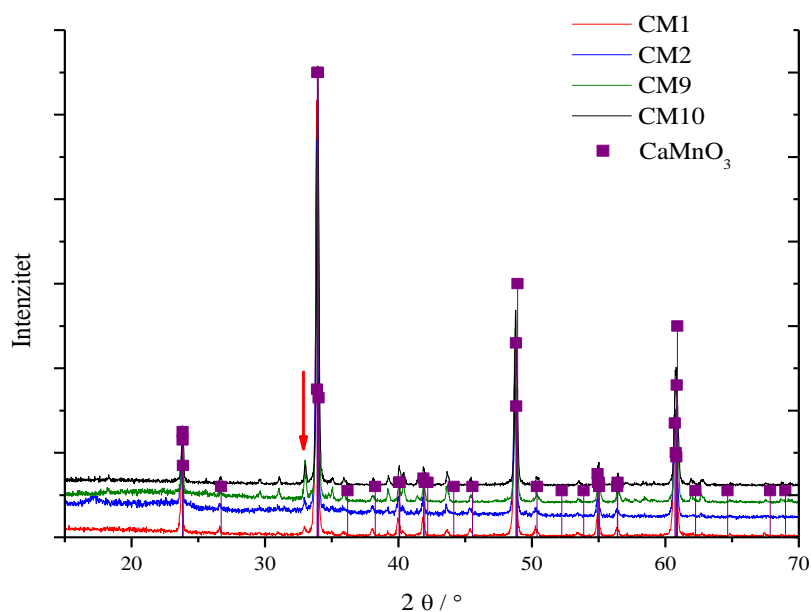


Slika 11. Difraktogram uzorka CM2 sintetiziranog Pechinijevom metodom

Pechinijevom metodom sinteze već nakon same reakcije odnosno izgaranja dobivene su male količine slabo kristalnog kalcijevog manganita, no glavninu čini kalcijev karbonat uz

vjerojatno mješavinu manganovih oksida i hidroksida, kako je prikazano na slikama 10. i 11. Daljnjim žarenjem na 400 °C ne dolazi do većih promjena. Tek kalciniranjem na 900 °C dolazi do nastajanja kalcijevog manganita i nestajanja ostalih faza. Uz kalcijev manganit kao glavnu fazu nakon žarenja zadržava se još jedna prisutna nepoželjna faza koja ima maksimum na 32,96 °, a na rendgenogramima je označena crvenom strelicom. Na uzorku CM1 je slabije vidljiva s obzirom da je uzorcima dodavan škrob da bi se dopunio volumen za rendgensku analizu. Maksimum nečistoće odgovara ili „Ca₃MnO₄“ (JCPDS 77-2374, (MnO)_{0,253}(CaO)_{0,747}, čiji se najintenzivniji maksimum preklapa s onim CaMnO₃), ili CaMn₂O₄ (marokit, JCPDS 16-709).

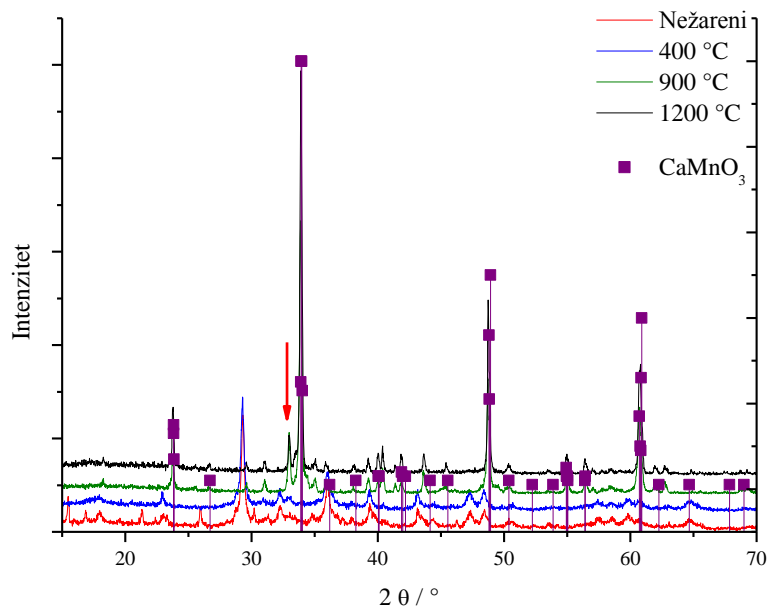
Prisutnost ovakvih nečistoća ukazuje na nestehiometriju u polaznoj smjesi, te je titracijom pokušano odrediti stvarnu čistoću Mn(NO₃)₂. Dobivene su nove vrijednosti od 92,88 i 96,54 % i na temelju njih sintetizirani su i novi uzorci CM9 i CM10 radi uklanjanja nestehiometrije, a time i sekundarne faze u kristalnoj strukturi.



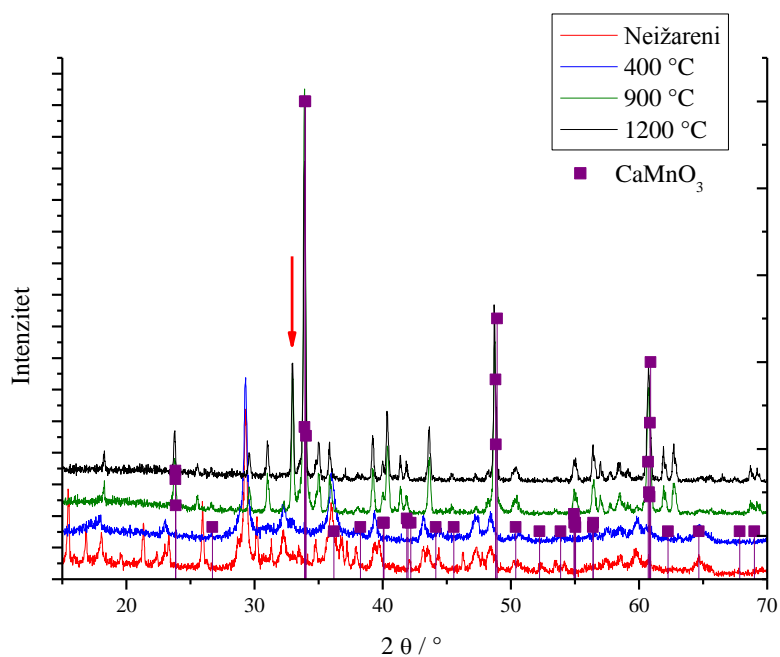
Slika 12. Difraktogram usporedbe uzoraka sintetiziranih Pechinijevom metodom i žarenih na 900 °C

Usprkos promjene stehiometrije i dalje je prisutna sekundarna faza odnosno nečistoća u sintetiziranim uzorcima (slika 12.), koju niti žarenje na višim temperaturama ne uklanja. No povećanjem temperature kalciniranja vidljivo je sužavanje maksimuma čime se očituje veća uređenost strukture, tj. porast veličine kristalita.

4.1.3. Modificirana Pechinijeva metoda



Slika 13. Difraktogram uzorka CM3 sintetiziranog modificiranom Pechinijevom metodom

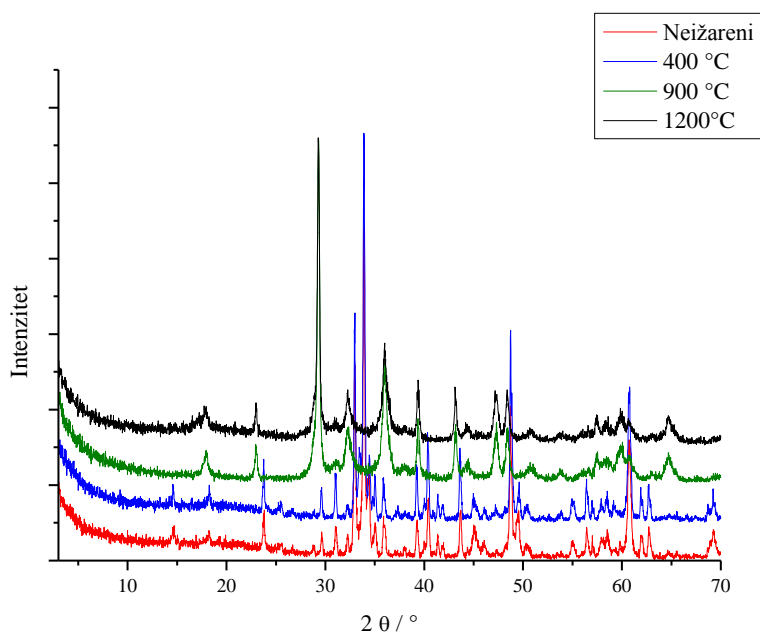


Slika 14. Difraktogram uzorka CM4 sintetiziranog modificiranom Pechinijevom metodom

Modificiranom Pechinijevom metodom pokušano je poboljšati malo iskorištenje dobiveno običnom Pechinijevom metodom smanjenjem količine nitrata i dodavanjem octene

kiseline u polaznu otopinu. Smanjenje nitrata vodi manje burnoj reakciji i time bi dobili veću količinu kalcijevog manganita. Iz slike 13. vidljivo je kako je u neižarenom produktu nakon izgaranja prisutna velika količina različitih faza koja bi se mogla povezati s različitim citratima, acetatima, oksidima i hidroksidima kalcija i mangana. Tek nakon žarenja na 400 °C dobiva se smjesa slična onoj dobivenoj Pechinijevom metodom izravno nakon njenog sagorjevanja, što potvrđuje da se prilikom samozapaljenja gela u toj metodi postižu temperature iznad 400 °C u kojima izgore svi organski spojevi i nastaje kalcijev karbonat.

Kalciniranjem na temperaturi od 900 °C dolazi do daljnog raspada nepoželjnih faza i stvaranja kalcijevog manganita, no uz kalcijev manganit dolazi do izrazitog nastanja sekundarnih faza koje su vjerojatno produkt nestehiometrije i nehomogenosti polazne smjese koja je izgarala. Iz slika 13. i 14. vidljivo je kako i žarenjem na 1200 °C ne dolazi do uklanjanja sekundarnih faza dok u uzorku CM4 dolazi čak i do njihovog povećanja što se također može objasniti nepovoljnim uvjetima prilikom njihove sinteze te nehomogenosti polazne smjese.



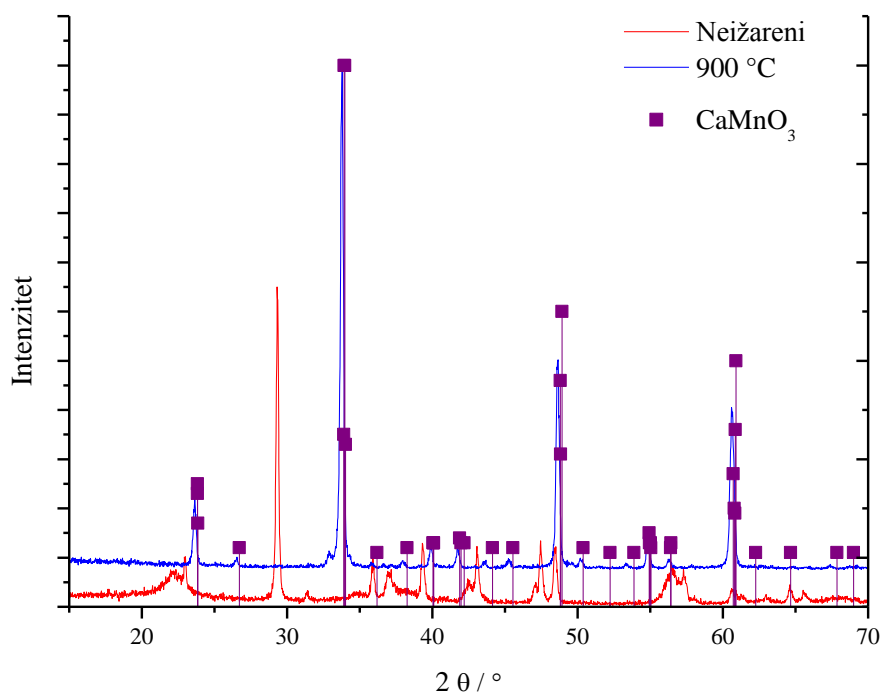
Slika 15. Difraktogram uzorka CM5 sintetiziranog modificiranom Pechinijevom metodom

Zbog izrazitog kipljenja te gubitka smjese prije početka gorenja početne smjese pokušano je s laganim sušenjem otopine te na kraju izgaranjem nastalog taloga u uzorku CM5. Na slici 15. je vidljivo kako neižareni ostatak također sadrži veliku količinu različitih

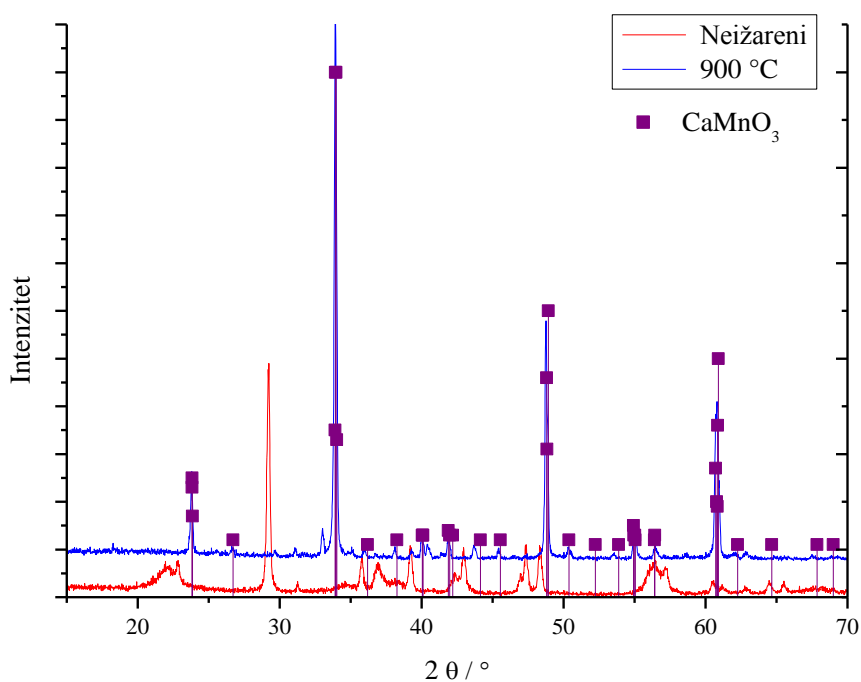
faza. Daljnjim žarenjem na 400 °C uklonjen je dio organskog ostatka te je smanjen udio pojedinih faza, kalciniranje na 900 °C dovodi do kristaliziranja novih faza te se njihov intenzitet povećava žarenjem na 1200 °C. Uz kalcijev manganit prisutna je i znatna količina neidentificiranih nečistoća kojima se intenzitet odnosno udio samo povećava.

Na temelju analize kristalizacije uzoraka CM3, CM4 i CM5, modificirana Pechinijeva metoda je odbačena kao mogući put sinteze kalcijevog manganita.

4.1.4. Metoda homogenizacije



Slika 16. Difraktogram uzorka CM7 sintetiziranog uz ručnu homogenizaciju



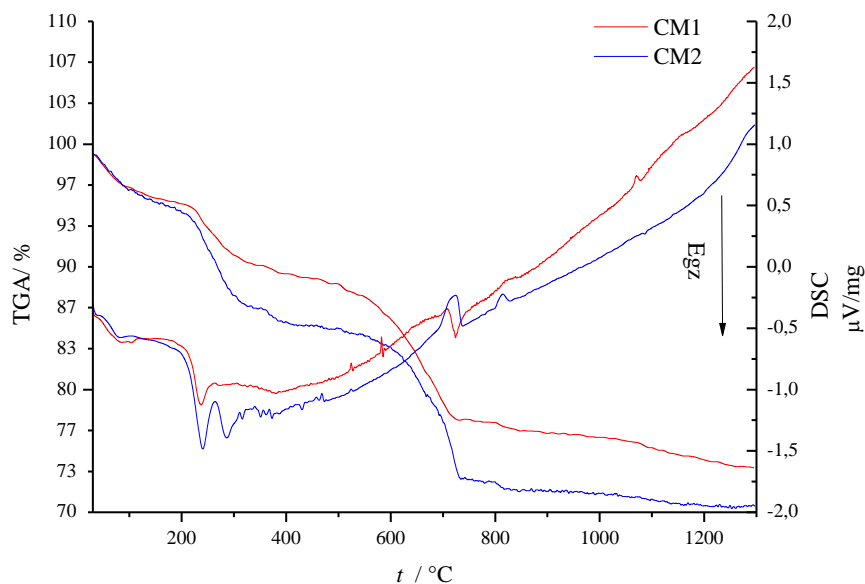
Slika 17. Difraktogram uzorka CM8 sintetiziranog uz ručnu homogenizaciju

Uzorci CM7 i CM8 su nakon ručne homogenizacije žareni samo na 900 °C, a bitna razlika je u pretpostavci čistoće MnO_2 kao sirovine za sintezu. U uzorku CM7 pretpostavljena je čistoća od 100 %, dok je za CM8 uzeta minimalna čistoća prema deklaraciji, 92 %. Neižareni uzorci na difraktogramu daju odzive za mješavinu čistog CaCO_3 i MnO_2 , dok nakon žarenja na 900 °C se javljaju maksimumi karakteristični za kalcijev manganit (slike 16. i 17). Dobiven je CaMnO_3 kao primarna faza, s jednakom sekundarnom primjesom nestehiometrijskog „ Ca_3MnO_4 “ ili CaMn_2O_4 , kako je već navedeno kod Pechinijeve metode. Manji intenzitet nečistoće daje uzorak CM7 (100 % čistoća MnO_2).

Iz dobivenih rezultata kao reprezentativni tj. najčišći uzorci kalcijevog manganita za daljnja ispitivanja odabrani su CM2 i CM7.

4.2. Diferencijalna pretražna kalorimerija i termogravimetrijska analiza

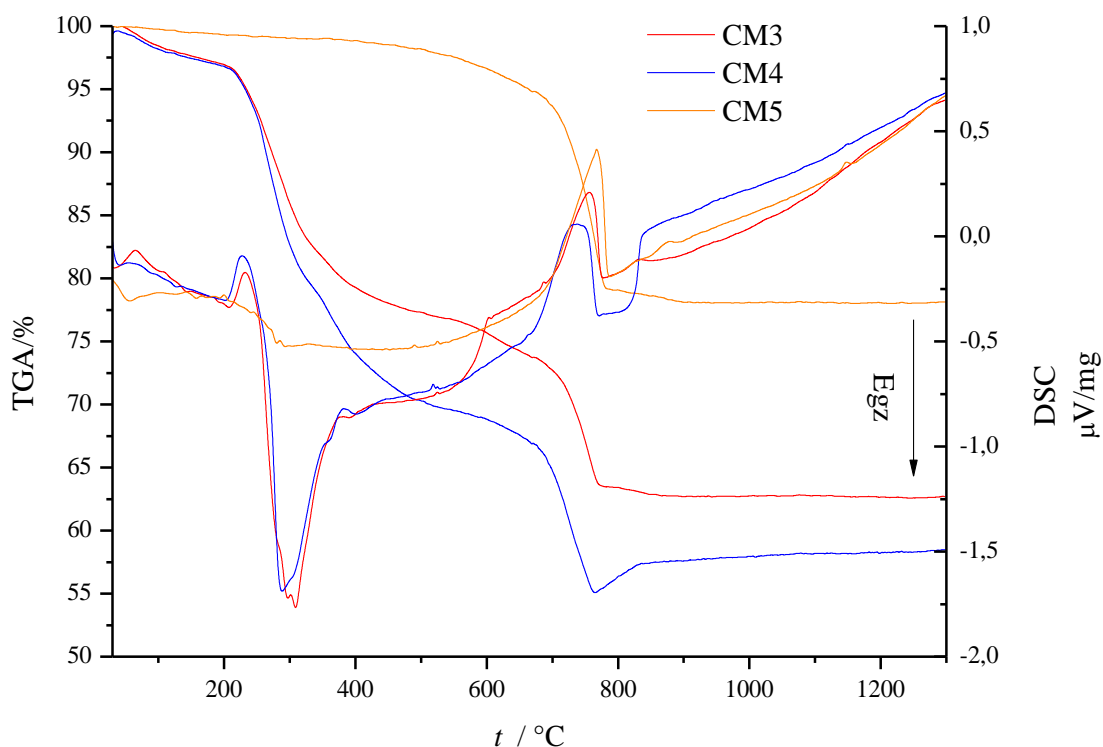
4.2.1. Pechinijeva metoda



Slika 18. Prikaz DSC i TGA krivulja za uzorke CM1 i CM2

Iz DSC i TGA krivulji na slici 18. je vidljivo kako zagrijavanjem do 1300 °C nastaje gubitak mase od 26,38 % za uzorak CM1, a 29,51 % za uzorak CM2. Na DSC krivulji su vidljivi egzotermni minimumi koji prate pad mase na TGA krivulji. Gubitak mase do 200 °C može se objasniti kroz gubitak vlage iz materijala, a slijedi veći pad mase u području 200 – 500 °C popraćen egzotermnim maksimumima može se povezati sa sagorijevanjem zaostalih organskih i nitratnih komponenti u prašku. Oslobođanje vezanog CO₂ u kalcijevom karbonatu se veže uz drugi veći gubitak mase na 500 – 700 °C. Egzotermni pik na temperaturi između 700 i 800 °C te egzotermni pik iznad 800°C karakteriziraju nastanak kalcijevog manganita i njegovu rekristalizaciju u uzorcima CM1 i CM2.

4.2.2. Modificirana Pechinijeva metoda



Slika 19. Prikaz DSC i TGA krivulja za uzorke CM3, CM4 i CM5

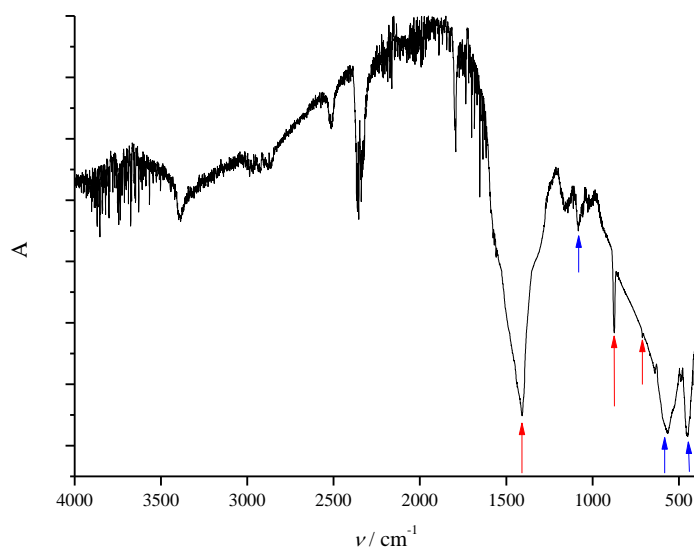
Na slici 19. vidimo kako su uzorci CM3 i CM4 slični te imaju slične krivulje kao i uzorci dobiveni običnom Pechinijevom metodom. Prvi pad mase je povezan s gubitkom vlage iz uzorka na temperaturama do 200 °C i prati ga blagi endotermni maksimum na DSC krivulji. Sljedeći pad je veliki gubitak mase na TGA krivulji za kojeg je odgovorna reakcija neizreagiranih komponenti iz početnog taloga. Sljedeći veliki pad mase je vezan uz endotermni pik koji se javlja zbog gubitka vezanog CO₂ iz kalcijevog karbonata. Odmah za tim dolazi do nastanka kalcijevog manganita, ali prema XRD analizi (slike 13. i 14.) isto tako i različitih neidentificiranih primjesa. Ukupni gubitci mase za uzorke CM3 i CM4 su 37,33 % te 41,52 %.

Iz slike 19. je vidljivo kako uzorak CM5 nema primarni i sekundarni gubitak mase do 300 °C što se može pripisati samom postupku sinteze u kojem se prvo otopina višesatno sušila na 100 °C čime se uklonila vezana vlaga, a dobiveni talog zatim žario na 400 °C čime je

osigurana potpuna reakcija. Najveći gubitak mase je između 700 i 800 °C uz kojeg je vezan endotermni pik raspada kalcijevog karbonata nakon čega nastaje kalcijev manganit i različite primjese. Ukupni gubitak mase uzorka CM 5 je 21,88 %, što pokazuje koliki udio u gubitku mase uzorka CM1-4 čini nepotpuno izreagirana početna smjesa. To potvrđuje kako Pechinijeva metoda, a posebice modificirana Pechinijeva metoda, nije vrlo prikladan način za dobivanje kalcijevog manganita. Dva osnovna problema su nepotpuna reakcija samosagorijevanja i nastanak kalcijevog karbonata kao prvog produkta, čime je nastanak kalcijevog manganita pomaknut na temperature iznad 800 °C kad dolazi do raspada kalcijevog karbonata.

4.3. Infracrvena spektroskopijska analiza

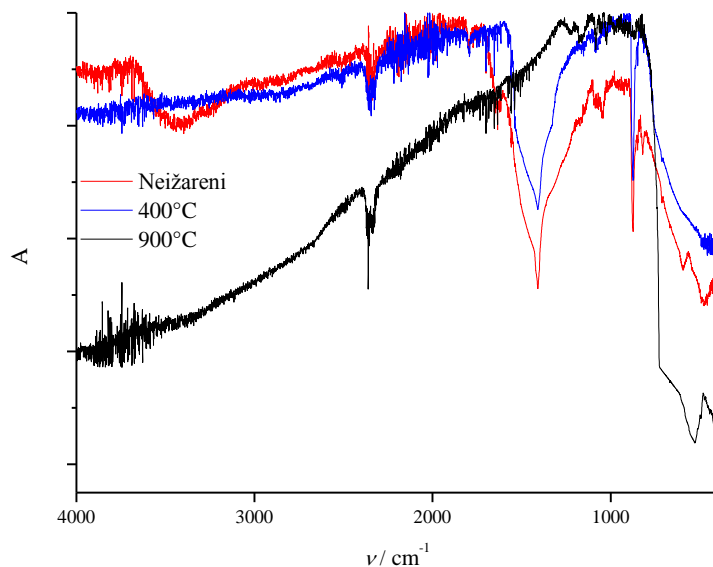
4.3.1. Mehanokemijska metoda



Slika 20. FTIR spektar uzorka CM6

Na slici 20. je vidljivo kako je većinska faza u uzorku CM6 CaCO_3 čije su vrpce označene crvenim strelicama ($1393, 872, 712 \text{ cm}^{-1}$), a aluminijev oksid kao nečistoća i njegovi maksimumi su naglašeni plavim strelicama ($1072, 720, 595, 459 \text{ cm}^{-1}$). Vrpce manganovog oksida prekrivaju se vrpćama aluminijevog oksida na 595 i 495 cm^{-1} .

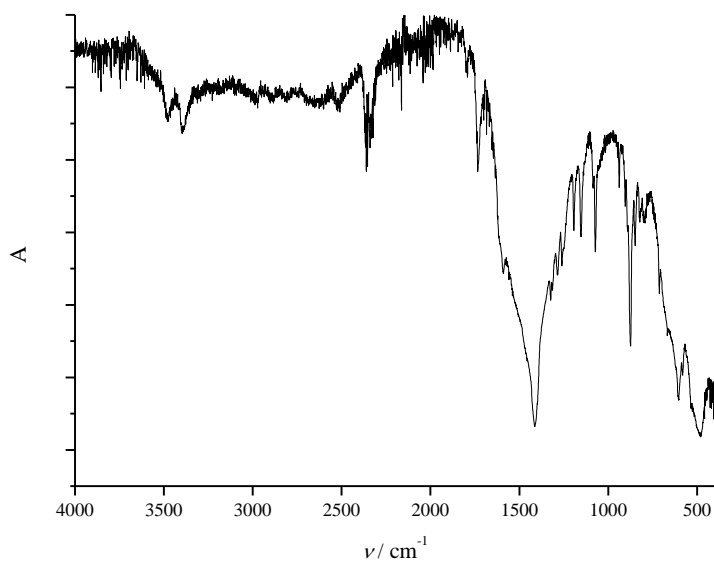
4.3.2 Pechinijeva metoda



Slika 21. FTIR spektar uzorka CM1

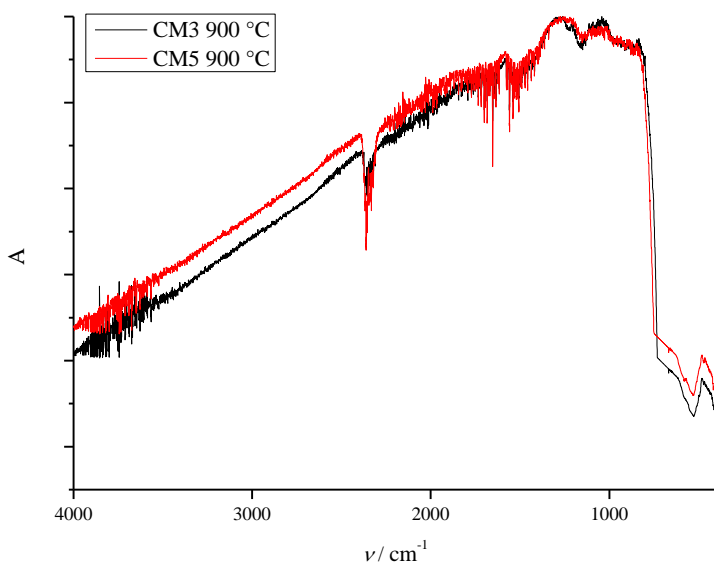
Iz slike 21. je vidljivo kako je prije žarenja glavna faza CaCO_3 s vidljivim najjačim vrpčama od 2362 , 1393 te 872 cm^{-1} , a njezina apsorbancija se smanjuje s porastom temperature žarenja te dolazi do njenog potpunog uklanjanja na $900 \text{ }^\circ\text{C}$ i nestajanja pika na 1393 cm^{-1} koji se javlja zbog prisutnog karbonatnih skupina. Vrpca na otprilike 3500 cm^{-1} se javlja zbog prisutnog nitrata iz manganovog nitrata koji se dodaje u procesu sinteze, a također vidljivo kako on u potpunosti nestaje već u uzorku žarenom na $400 \text{ }^\circ\text{C}$. Vrpce kalcijevog manganita se javljaju na malim vrijednostima valnih duljina između 400 i 500 cm^{-1} i vidljive su već pri $400 \text{ }^\circ\text{C}$, a najizraženije su na uzorku žarenom na $900 \text{ }^\circ\text{C}$ u kojem je kalcijev manganit primarna faza.

4.3.3. Modificirana Pechinijeva metoda



Slika 22. FTIR spektar neižarenog uzorka CM4

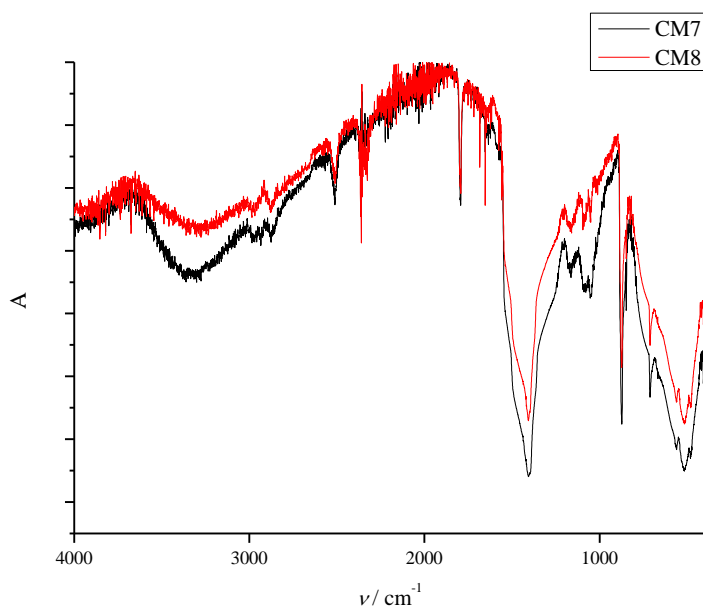
Iz slike 22. je vidljivo kako su većina vrpca uzorka dobivenog modificiranom Pechinijevom metodom iste intenzitetom i položajem kao i kod ostalih uzoraka no prisutne su i izrazito uske vrpce malih apsorbancija koje se mogu pripisati različitim organskim spojevima koji se javljaju zbog dodavanja acetata u početnim koracima sinteze.



Slika 23. FTIR spektar žarenih uzoraka CM3 i CM5

Modificirana Pechinijeva metoda također daje kalcijev manganit što je vidljivo iz slike 23. Sekundarna faza koja nastaje zbog nehomogenosti početne smjese ne može se razlučiti na FTIR spektru, ali je vidljiva na difraktogramima uzoraka.

4.3.4. Metoda homogenizacije



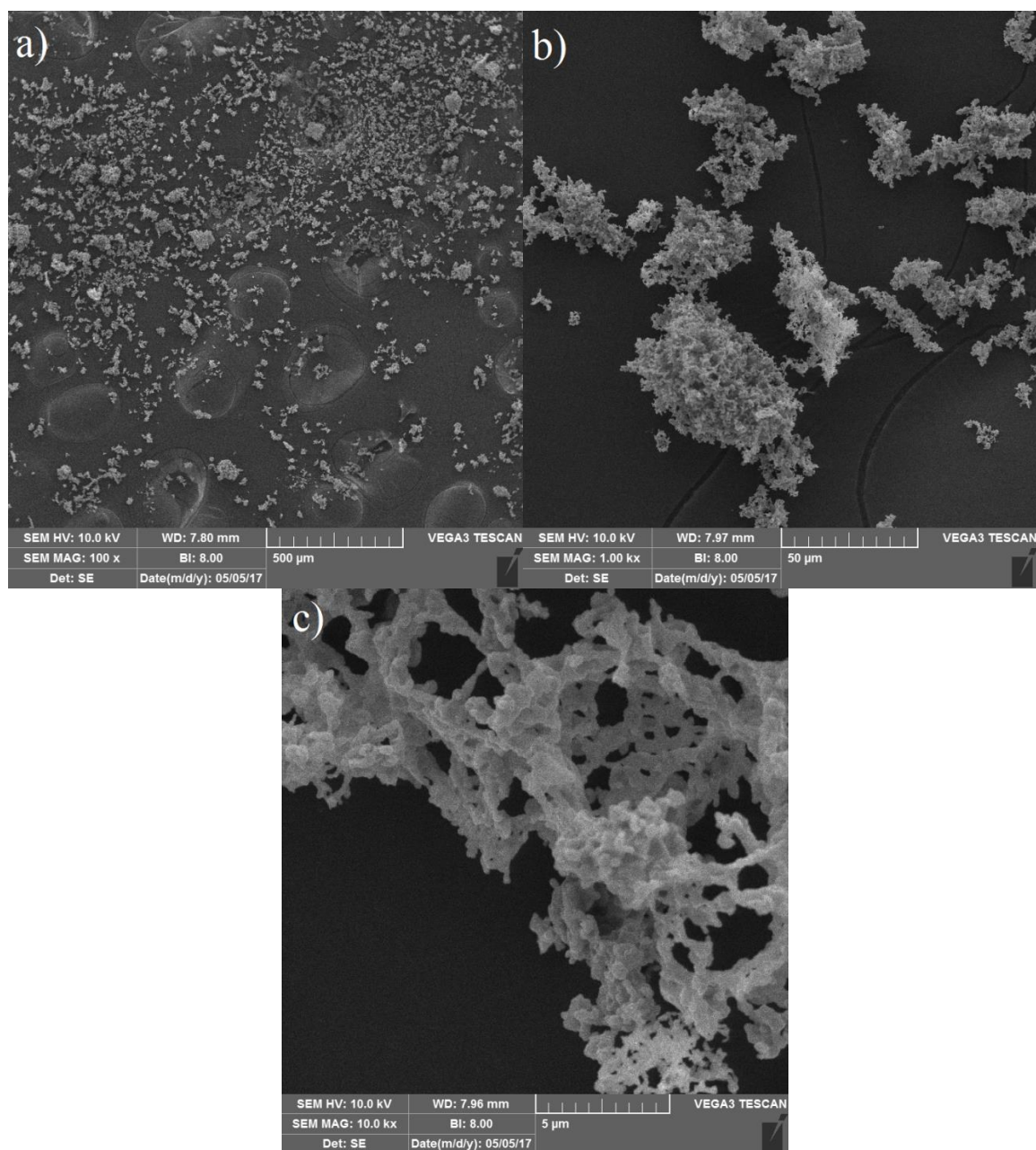
Slika 24. FTIR spektar nežarenih uzoraka CM7 i CM8

Kao što je očekivano, spektar nežarenih uzoraka CM7 i CM8 pokazuju identične vrpce CaCO_3 i MnO_2 s različitim apsorbancijama zbog različitih koncentracija MnO_2 prilikom procesa homogenizacije tijekom sinteze.

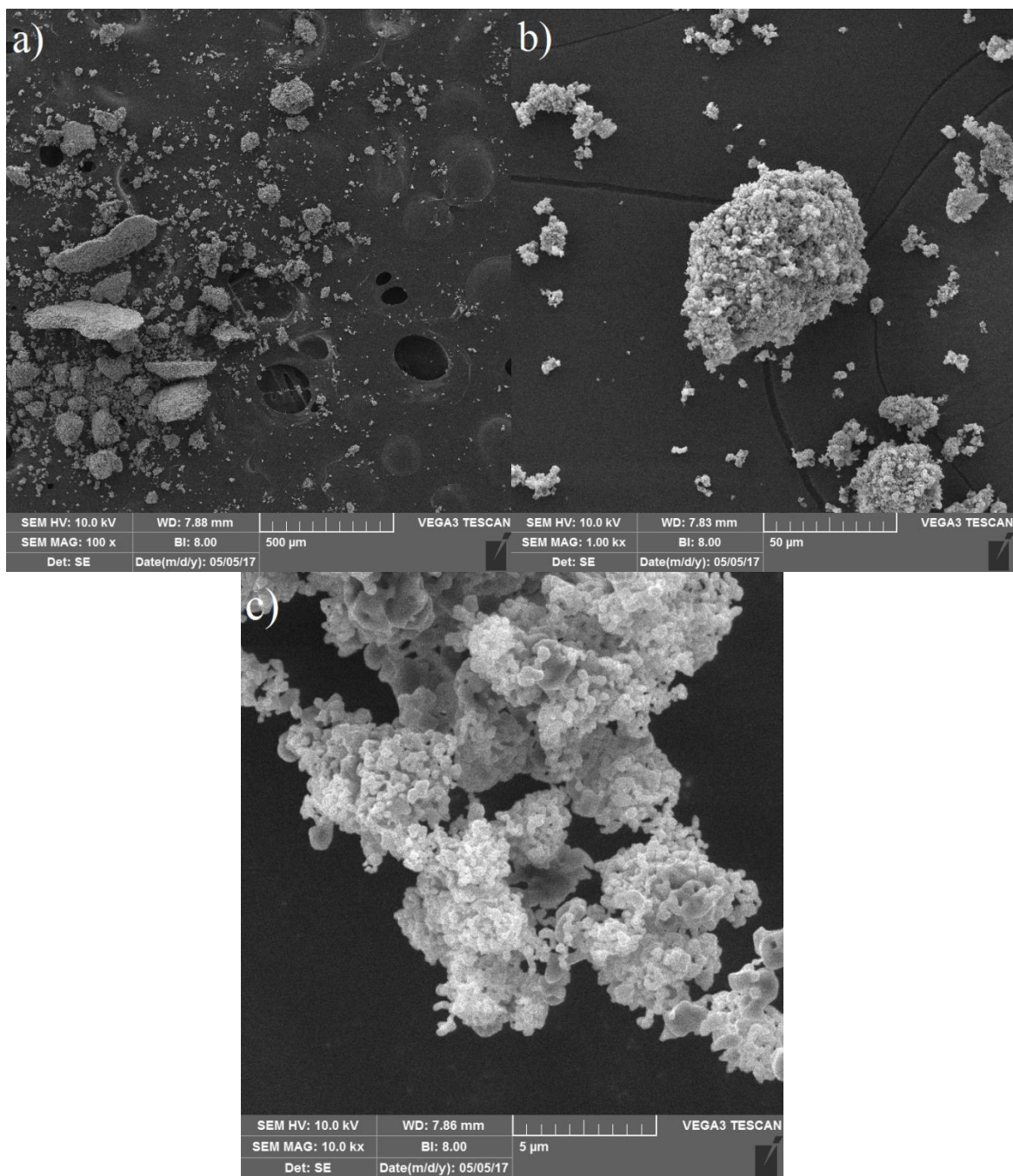
4.4. Pretražna elektronska mikroskopija

SEM-om su ispitani prašci CM2 i CM7 žareni na $900\text{ }^\circ\text{C}$, odabrani kao reprezentativni uzorci, te površina i lomna površina tableta dobivenih iz nekalciniranog praška CM7 i praška CM7 kalciniranog na $900\text{ }^\circ\text{C}$.

4.4.1. Morfologija praška



Slika 25. SEM mikrografija praškastog CM2 pod povećanjem a) 100 x, b) 1000 x, c) 10 000 x

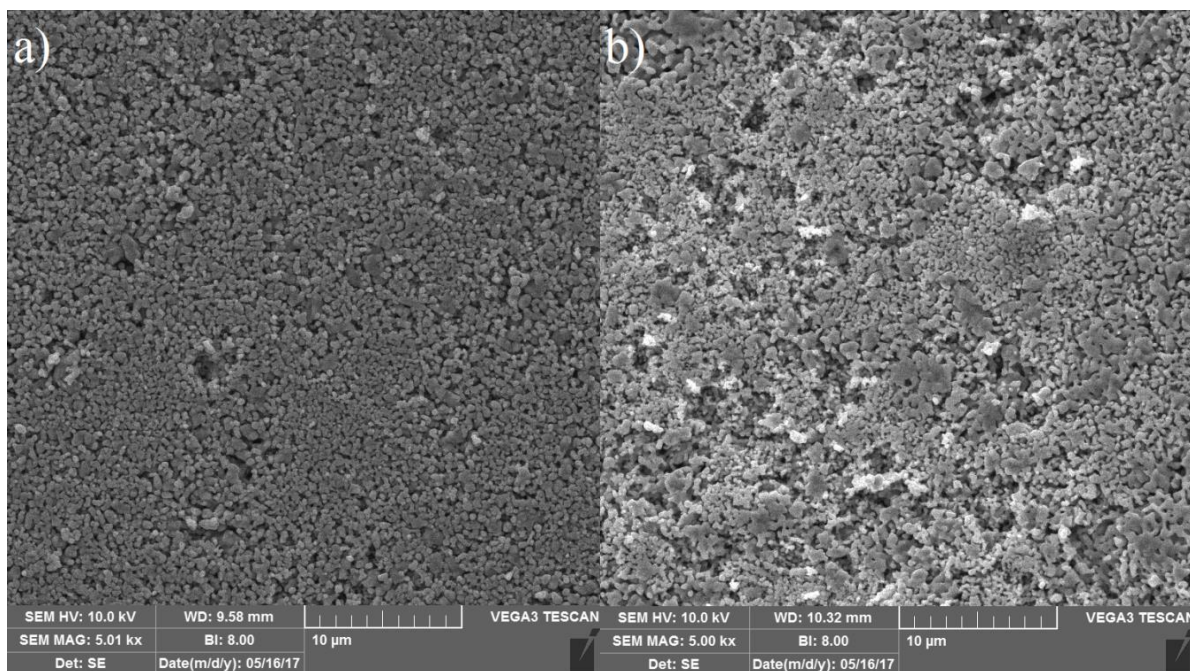


Slika 26. SEM mikrografija praškastog CM7 pod povećanjem a) 100 x, b) 1000 x, c) 10 000 x

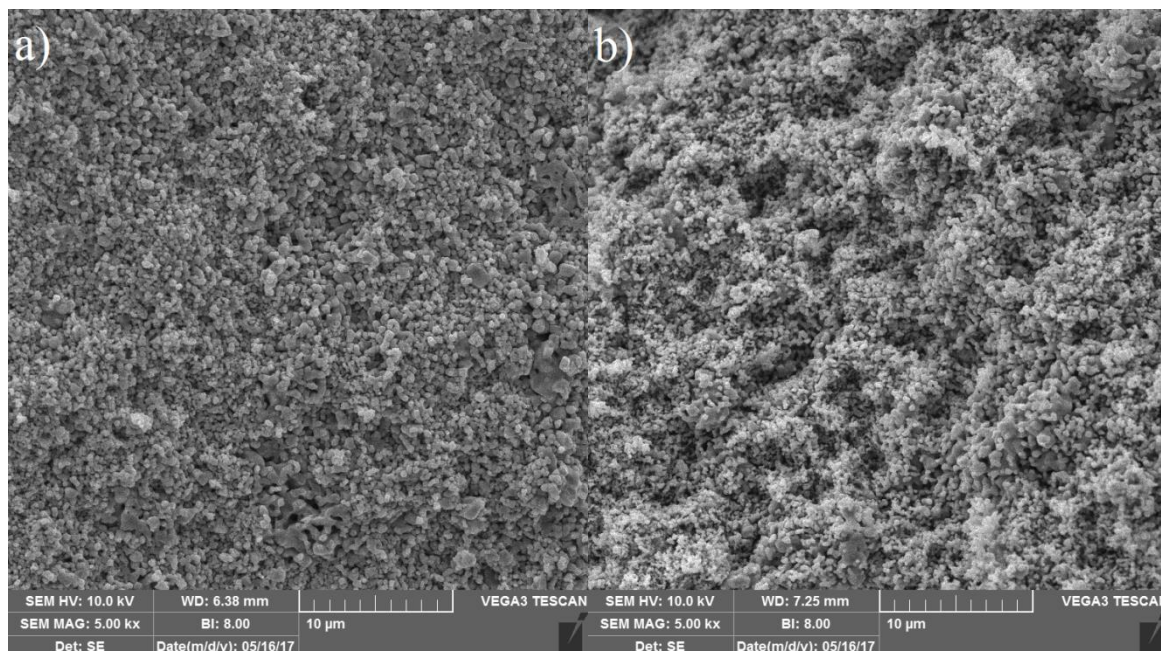
Iz slika 25. i 26. vidljivo je kako su oba uzorka CM2 i CM7 aglomerirali te su veličine osnovnih čestica oba uzorka podjednake, tj. manje od 1 μm . Aglomerati uzorka CM7 su vidljivo veći čak i do veličina 500 μm dok je prosječna veličina aglomerata uzorka CM2 oko 50 μm . Vidljiva je i izrazita razlika u obliku i gustoći samih aglomerata gdje su okrupnjene čestice uzorka CM7 pravilnijih oblika i puno većih gustoća odnosno kompaktnije su, a čestice

uzorka CM2 imaju nepravilnije oblike, poroznije su s razgranatim i šupljikavim konstrukcijama aglomerata.

4.4.2. Morfologija tableta

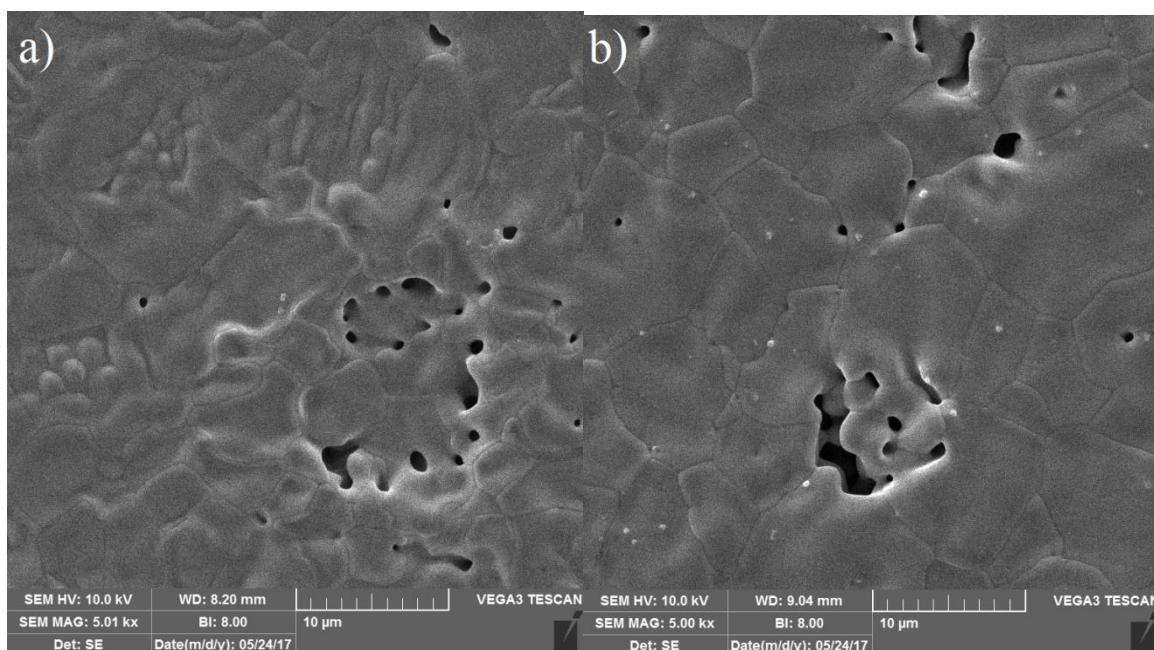


Slika 27. SEM mikrografija vanjske površine tableta uzorka CM7 sinteriranih na 900 °C:
a) tabletirani izareni prah na 900 °C, b) tabletirani neizareni prah



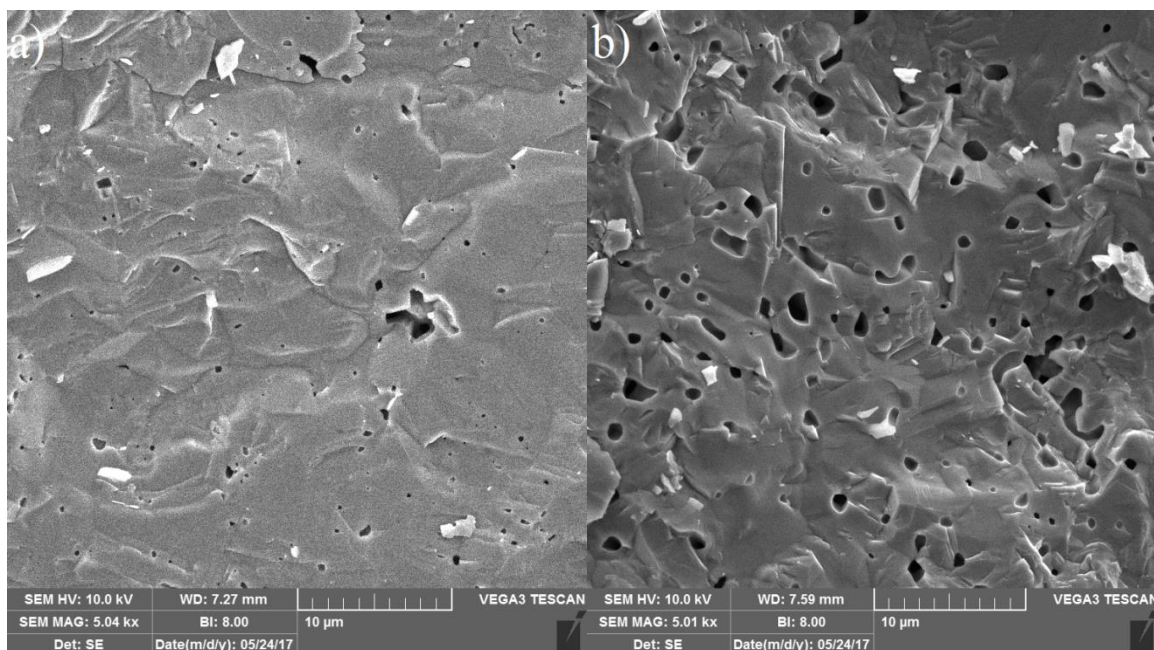
Slika 28. SEM mikrografija lomne površine tableta uzorka CM7 sinteriranih na 900 °C:
a) tabletirani izareni prah na 900 °C, b) tabletirani neizareni prah

Iz slika 27. i 28. je vidljivo kako je u oba slučaja prilikom žarenja tableta na 900 °C došlo do vrlo slabog sinteriranja čestica u samim tabletama. Kod tableta dobivenih iz nežiarenog praha na površini je vidljivo kako je došlo do većeg srastanja čestica, ali je površina nepravilnija s više praznina, zbog oslobađanja CO₂ iz nekalciniranog praha prilikom sinteriranja. Iako su na površini veća srastanja, kod loma je vidljivo kako su čestice u tableti manjih veličina od onih u tableti dobivenoj od prethodno kalciniranog praha kod koje je vidljiva veća kompaktnost tablete. To je posljedica toga što kod ižarenog praha sva energija i vrijeme sinteriranja služi rastu kristalita i čestica kalcijevog manganita, dok kod nežiarenog praha prvo dolazi do raspada kalcijevog karbonata i nastajanja kalcijevog manganita, pa je rast čestica i sinteriranje usporeno.



Slika 29. SEM mikrografija vanjske površine tableta uzorka CM7 sinteriranih na 1200 °C:

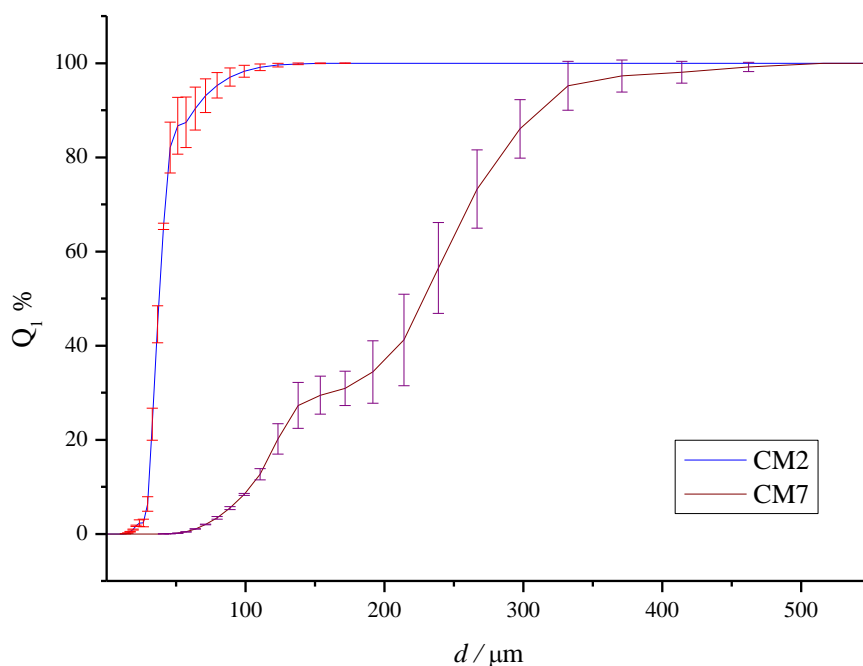
a) tabletirani ižareni prah na 900 °C, b) tabletirani nežiareni prah



Slika 30. SEM mikrografija lomne površine tableta uzorka CM7 sinteriranih na 1200 °C:
 a) tabletirani izžareni prah na 900 °C, b) tabletirani neižareni prah

Kod tableta sinteriranih na 1200 °C već je vidljivo znatnije sinteriranje i srastanje čestica u velika kristalna zrna izraženih granica. Kako je vidljivo iz slike 29., kristaliti u na površini tablete neižarenog praha su veći i jednoličniji oblika dok su na površini tablete već izžarenog praha sitniji i izrazito nepravilnih oblika. Nepravilnosti i količina pora na površinama su jednake na oba uzorka. Kako je vidljivo iz slike 30. koja prikazuje lomnu površinu, u tableti iz neižarenog praha znatno je veća poroznost, uslijed oslobađanja CO₂ prilikom žarenja. Velika količina pora u tableti će uzrokovati povećanu krhkost i nehomogenost tablete, no obje vrste tableta sinteriranih na 1200 °C su dovoljne kvalitete za mete za lasersku ablaciju.

4.5. Određivanje raspodjele veličine čestica



Slika 31. Kumulativna raspodjela veličina čestica za uzorak CM2 i CM7 i njihova standardna devijacija

Na slici 31. je prikazana kumulativna raspodjela čestica za uzorke CM7 i CM2, na prvi pogled vidljiva je razlika u veličini čestica prašaka te bimodalnost raspodjele veličina čestica uzorka CM7. Srednje vrijednosti 3 mjerenja za svaki uzorak moda, medijana i prosjeka su dane u tablici 2.

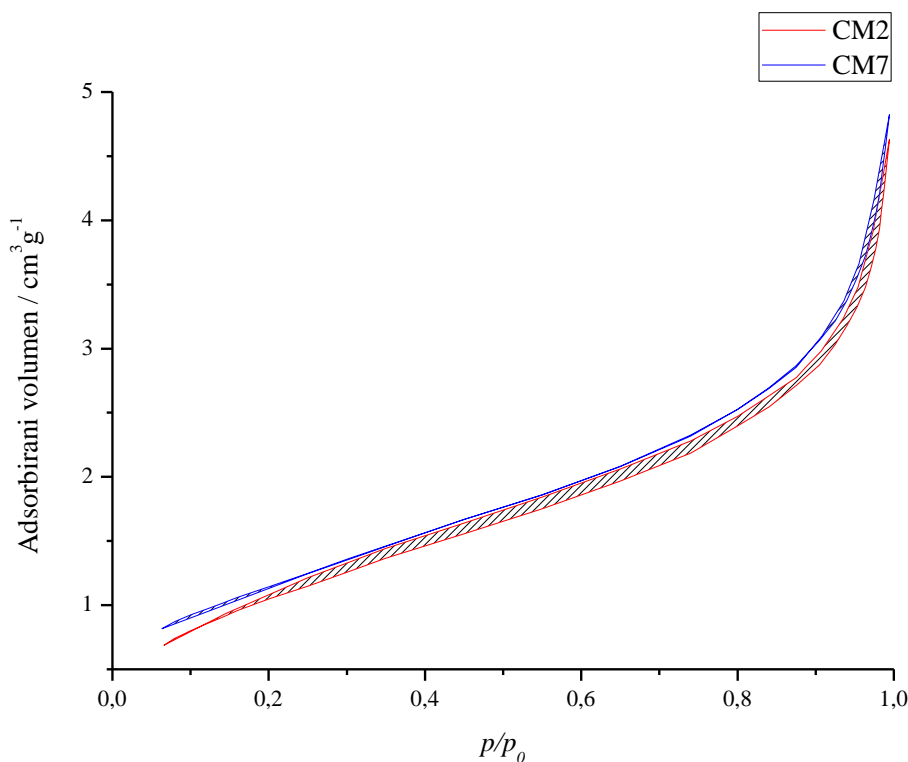
Tablica 2. Prosjek, mode i medijan uzorka CM2 i CM7

Uzorak	Prosjek/ μm	Mode/ μm	Medijan/ μm
CM2	39,89	38,37	37,82
CM7	197,92	238,86	225,64

Iz slike 31. i tablice 2. vidljivo je kako čestice sintetizirane Pechinijevom metodom imaju izrazito užu raspodjelu čestica i manje srednje veličine čestica dok se kod čestica iz uzorka CM7 javlja i bimodalnost raspodjele veličina čestica. No kako se moglo vidjeti iz

SEM analize (slike 25. i 26.), ovdje dobivene veličine čestica odgovaraju agregatima primarnih čestica koje su manje od 1 μm .

4.6. BET analiza



Slika 32. BET izoterma uzoraka CM2 i CM7

Iz grafičkog prikaza BET izotermi izračunata je specifična površina pomoću jednadžbe:

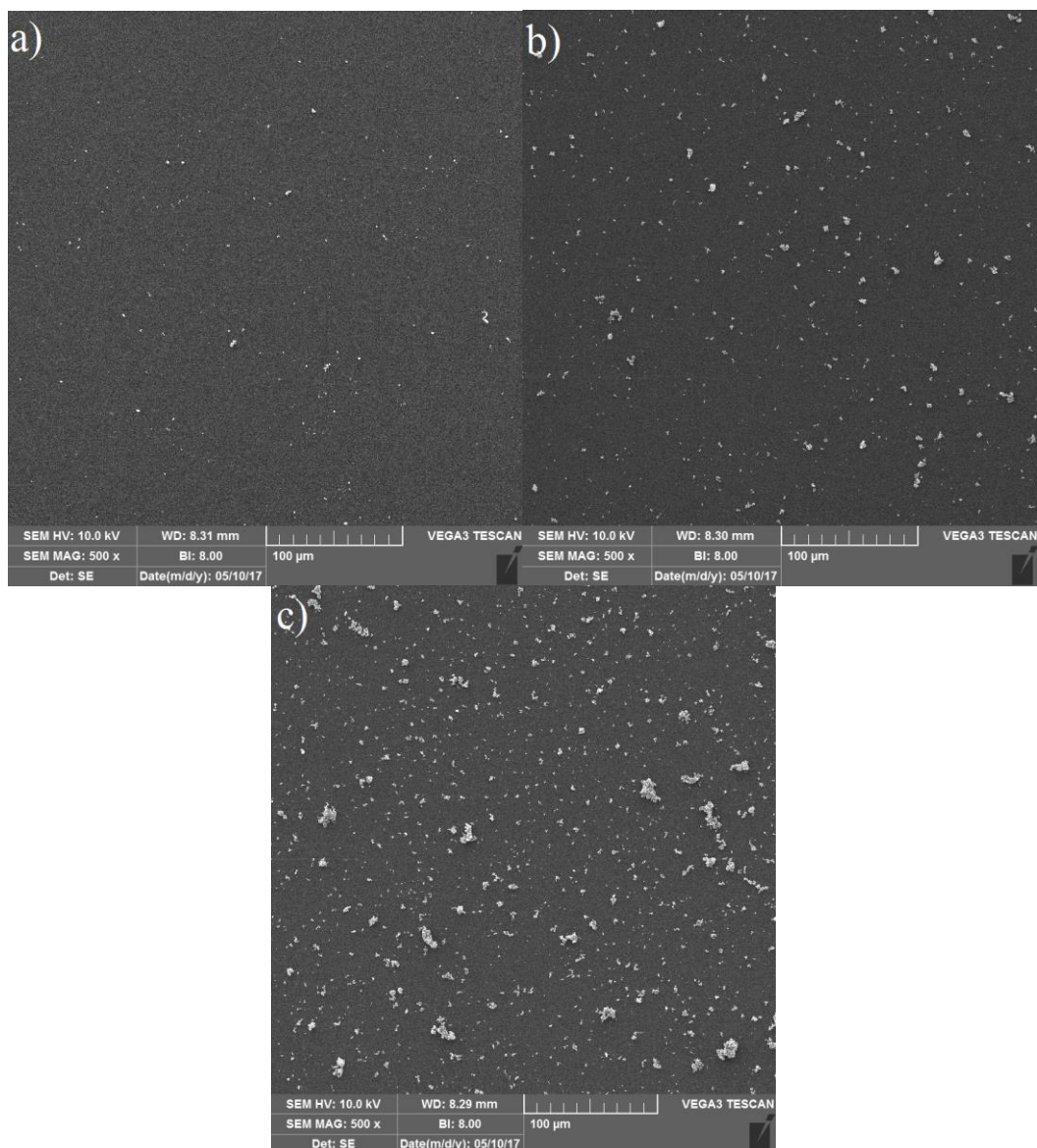
$$S = N_A \cdot n_m \cdot \sigma \quad (1)$$

gdje je N_A Avogadrova konstanta, n_m količina tvari adsorbirana u monosloju po gramu uzorka, a σ površina jedne molekule N_2 .

Specifična površina praška CM2 iznosi 4,1 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ a CM7 4,3 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. Vrijednosti specifičnih površina ne pokazuju veliku razliku s različitim pristupom sintezi kalcijevog manganita. Oblik adsorpcijsko-desorpcijske krivulje ne pokazuje prisutnost mezo ili mikropora.

4.7. Nanošenje prevlaka iz suspenzije

Suspenzije CM2 i CM7 uzoraka nisu pokazale dovoljnu stabilnost u vodi i acetonu kao kontinuiranoj fazi u svim rasponima koncentracija: u slučaju vode gubile stabilnost odmah nakon uklanjanja iz ultrazvučne kupelji, a u slučaju acetona samo par minuta nakon uklanjanja. Suspenzija etanola se pokazala najstabilnijom, i u područjima velikih koncentracija stabilnost suspenzije trajala i do 20 minuta. Suspenzije u etanolu nanošene su kapanjem na stakalce kao podlogu te su karakterizirane SEM-om.



Slika 33. SEM mikrografija dobivenih slojeva iz suspenzija kalcijev manganit/etanol omjera

a) 1 mg : 10 mL, b) 1 mg : 2 mL, c) 10 mg : 1 mL za uzorak CM7

Iz slike 33. je vidljivo kako povećanjem koncentracije suspenzije raste i količina nanešenih čestica isto tako i veličina njihovih aglomerata. Ultrazvučna kupelj nije uspjela razbiti mikrometerske aglomerate čestica, te ovakve suspenzije nisu pogodne za nanošenje tankih prevlaka. Potrebno je smanjiti veličinu osnovnih čestica CaMnO_3 .

5. ZAKLJUČAK

Različitim metodama pripreme je više ili manje uspješno sintetiziran kalcijev manganit. Mehanokemijskim pristupom nije uspjelo amorfizirati CaCO_3 , a korund iz posude za mljevenje onečistio je smjesu te je ta metoda odbačena. Manipuliranje efikasnošću Pechinijeve metode je pokušano s modificiranom Pechinijevom metodom koja uključuje manje nitrata u sintezi da bi bila manje burna. No zbog manje početne homogenosti smjese nije se uspjelo dobiti čisti kalcijev manganit, a ni količina praha nije znatno veća od onoga kod nemodificirane metode, pa je i ta metoda odbačena.

Kao metode koje daju zadovoljavajuću čistoću i iskorištenje odabrane su Pechinijeva metoda i metoda ručnim homogeniziranjem. Žarenjem praha dobivenim navedenim metodama na $900\text{ }^\circ\text{C}$ dobiva se kalcijev manganit kao primarna faza s malo prisutne nečistoće. Ta sekundarna faza može biti jedan od dva nestehiometrijska spoja u ternarnom sustavu Ca-Mn-O, „ Ca_3MnO_4 “ (JCPDS 77-2374, $(\text{MnO})_{0,253}(\text{CaO})_{0,747}$ ili CaMn_2O_4 (marokit, JCPDS 16-709).

Uzorcima dobivenim ovim metodama je dalje ispitivana raspodjela veličina čestica i specifična površina te su snimljene SEM mikrografije njihovih prašaka. Prašak dobiven Pechinijevom metodom ima izrazito manju prosječnu veličinu čestica $39,89\text{ }\mu\text{m}$ dok je prosječna veličina čestica dobivenih homogeniziranjem $197,92\text{ }\mu\text{m}$. Specifična površina čestica se ne razlikuje te ona iznosi za Pechinijevu metodu $4,1\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ te $4,3\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ za metodu ručnim homogeniziranjem. SEM mikrografijom je vidljivo kako je veličina osnovnih čestica u oba uzorka manja od $1\text{ }\mu\text{m}$, a čestice su u oba slučaja okrupnile u aglomerate koji su u slučaju Pechinijeve metode razgranate strukture i izrazito porozni, a u slučaju homogeniziranja su gustih i pravilnijih oblika.

Od dobivenih suspenzija uzorka CM7 najboljom za daljnji rad se pokazala suspenzija uzorka u etanolu koja je i nanešena na stakalca te karakterizirana. Slojevi dobiveni iz ove suspenzije, različitih koncentracija, nisu se pokazali povoljnim te je potrebno daljnje istraživanje oko optimalnog sastava i načina stvaranja suspenzije.

Uzorci dobiveni ručnim homogeniziranjem su tabletirani za daljnju moguću lasersku depoziciju. Tablete su izrađene od kalciniranog praha na 900°C i nekalciniranog praha te su žarene na 900 i $1200\text{ }^\circ\text{C}$ kako bi došlo do sinteriranja. Karakterizirane su SEM mikrografijom te je primijećeno da se kod tableta dobivenih iz nekalciniranog praha zbog oslobađanja CO_2

prilikom sinteriranja stvaraju pore. Tablete žarene na 900 °C nisu u potpunosti sinterirane, a one žarene na 1200 °C dovoljne su kvalitete da budu mete za lasersku ablaciju.

Može se zaključiti kako je najjednostavnija metoda s najvećim iskorištenjem metoda ručnim homogeniziranjem čiji se dobiveni prašak može dalje koristiti i istraživati za deponiranje slojeva kalcijevog manganita.

6. LITERATURA

1. W. Paszkowicz, J. Pietosa, S.M. Woodley, P. A. Dluzewski, M. Kozłowski, C. Martin, *Lattice parameters and orthorhombic distortion of CaMnO_3* . Powder Diffraction, 25 (2010) 46 – 59.
2. M. E. Melo Jorge, A. Correia dos Santos, M. R. Nunes, *Effects of synthesis method on stoichiometry, structure and electrical conductivity of $\text{CaMnO}_{3-\delta}$* , International Journal of Inorganic Materials 3 (2001) 915 – 921.
3. <http://eng.thesaurus.rusnano.com>
4. <https://www.britannica.com>
5. <https://www.ossila.com/pages/perovskite-solar-cells-fabrication-guide-using-i101-perovskite-precursor-ink>
6. A. Srivastava, N. K. Gaur, *Bulk modulus and thermodynamic properties of electron-doped calcium manganate— $\text{Ca}_{1-x}\text{RE}_x\text{MnO}_3$* , Journal of Magnetism and Magnetic Materials 321 (2009) 3854 – 38653.
7. Q. Zhou, B. J. Kennedy, *Thermal expansion and structure of orthorhombic CaMnO_3* , Journal of Physics and Chemistry of Solids 67 (2006) 1595-1598.
8. A. Neetika, I. Das, A. Dhiman, A. K. Nigam, A. K. Yadav, D. Bhattacharyya, S. S. Meena, *Transport and magnetic properties of Fe doped CaMnO_3* , Journal of Applied Physics 112 (2012) 123913.
9. P. H. Isasi, M. E. Lopes, M. R. Nunes, M. E. Melo Jorge, *Low-temperature synthesis of nanocrystalline $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.3$) powders*, Journal of Physics and Chemistry of Solids 70 (2009) 405 – 411.
10. H. Onishi, T. Hotta, *An orbital-based scenario for the magnetic structure of neptunium compounds*, New Journal of Physics 6 (2004) 193
11. P. Hallberg, M. Rydén, T. Mattisson, A. Lyngfelt, *$\text{CaMnO}_{3-\delta}$ made from low cost material examined as oxygen carrier in Chemical-Looping Combustion*, Energy Procedia 63 (2014) 80 – 86.
12. J. Liu, T. Gottschall, K. P. Skokov, J. D. Moore, O. Gutfleisch, *Giant magnetocaloric effect driven by structural transitions*, Nature Materials 11 (2012) 620 – 626.
13. K. Zhang, X. Han, Z. Hu, X. Zhang, Z. Tao, J. Chen, *Nanostructured Mn-based oxides for electrochemical energy storage and conversion*, Chemical Society Reviews 44 (2015) 699 – 728.

14. I. Lukačević, Odjel za fiziku, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, osobna komunikacija.
15. Lj. Majdandžić, *Fotonaponski sustavi*, priručnik, http://www.solarni-paneli.hr/pdf/01_handbook_fotonapon.pdf
16. E. Tratar Pirc, *Harvesting solar energy*, prezentacija, https://projekt.beuth-hochschule.de/uploads/media/ETP_Harvesting_Solar_Energy.pdf
17. F. Xu, L. Sun, *Solution-derived ZnO nanostructures for photoanodes of dye-sensitized solar cells*, *Energy & Environmental Science* 4 (2011) 818 – 841.
18. H. Hug, M. Bader, P. Mair, T. Glatzel, *Natural pigments in dye-sensitized solar cells*, *Applied Energy* 115 (2014) 216 – 225.
19. M. Junghänel, *Novel aqueous electrolyte films for hole conduction in dye sensitized solar cells and development of an electron transport model*, disertacija, Freie Universität Berlin 2007.
20. M. Giannouli, *Nanostructured ZnO, TiO₂, and composite ZnO/TiO₂ films for application in dye-sensitized solar cells*, *International Journal of Photoenergy*, (2013) 612095.
21. G. H. Jonker, J. H. Van Santen, *Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure*, *Physica* 16 (1950) 337 – 349.
22. L. A. Chick, L.R. Pederson, G. D. Maupin, J. L. Bates, L. E. Thomas, G. J. Exarhos, *Glycine-nitrate combustion synthesis of oxide ceramic powders*, *Materials Letters* 10 (1990) 6 – 12.
23. S. Bošković, J. Dukić, B. Matović, Lj. Živković, M. Vlajić, V. Krstić, *Nanopowders properties and sintering of CaMnO₃ solid solutions*, *Journal of Alloys and Compounds* 463 (2008) 282 – 287.
24. M. Tadić, D. Marković, M. Panjan, V. Spasojević, *Solution combustion synthesis method and magnetic properties of synthesized polycrystalline calcium manganite CaMnO_{3-δ} powder*, *Ceramics International* 42 (2016) 19365 – 19371.
25. B. J. Kellett, F. F. Lange, *Advanced processing concepts for increased ceramic reliability*, *Advanced Ceramic Processing and Technology* 1 (1990) 1 – 35.
26. A. Gajović, *Istraživanje strukturnih promjena cirkonijevog i titanovog oksida te njihovih primjesa Ramanovom spektroskopijom*, Magistarski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 1999.
27. T. Riviera, *Synthesis and thermoluminescent characterization of ceramics materials*, u: *Advances in Ceramics - Synthesis and Characterization, Processing and Specific*

Applications (ur.: C. Sikalidis), InTech, 2011.,
<https://www.intechopen.com/books/advances-in-ceramics-synthesis-and-characterization-processing-and-specific-applications>

