

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Anamarija Havliček

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, srpanj 2018.

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

Kandidatkinja Anamarija Havliček

Predala je izraden diplomski rad dana: 28. lipnja 2018.

Povjerenstvo u sastavu:

Prof. dr. sc. Jelena Macan, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu
Prof. dr. sc. Stanislav Kurajica, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu
Prof. dr. sc. Juraj Šipušić, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

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

Diplomski ispit održat će se dana: 3. srpnja 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Anamarija Havliček

PRIPRAVA KALCIJ-MANGANITNOG PRAŠKA ZA NANOŠENJE TANKIH
PREVLAKA IZ SUSPENZIJE

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: prof.dr.sc. Jelena Macan

Članovi ispitnog povjerenstva:

1. prof.dr.sc. Jelena Macan
2. prof.dr.sc. Stanislav Kurajica
3. prof.dr.sc. Juraj Šipušić

Zagreb, srpanj 2018.

Zahvaljujem se mentorici prof.dr.sc. Jeleni Macan na pomoći i savjetima prilikom izrade rada, te na prenesenom znanju i iskustvu.

Ovaj rad je izrađen u sklopu projekta Hrvatske zaklade za znanost IP-2014-09-9419.

Zahvaljujem se zaručniku Mihaelu na velikoj podršci tijekom studiranja, te mojoj obitelji i prijateljima.

SAŽETAK

Cilj ovog diplomskog rada bio je sintetizirati kalcij-manganitni prah za nanošenje tankih prevlaka iz suspenzije. Kalcijev manganit sintetiziran je pomoću slijedećih metodama sinteze iz otopine: Pechinijeva metoda, limunska metoda i metoda koprecipitacije. Dobiveni uzorci žareni su na temperaturama 600 – 900 °C radi dobivanja kristalnog kalcijevog manganita.

Sintetizirani uzorci karakterizirani su rendgenskom difrakcijskom analizom, infracrvenom spektroskopijskom analizom, kombiniranom diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom i termogravimetrijskom analizom, te elektronskom mikroskopijom.

Za pripremu prevlaka korištena je metoda nanošenja iz suspenzije keramičkog praha. Za pripremu suspenzija korišteni su uzorci žareni na 900 °C. Suspenzije su pripremljene u etanolu, a da bi se postiglo ravnomjerno raspršenje čestica praha bez aglomerata, pripremljena suspenzija bila je u ultrazvučnoj kupelji.

Analizom dobivenih rezultata utvrđeno je da se kao najbolja metoda sinteze kalcijeva manganita pokazala jednostavna metoda koprecipitacije. Pripremljene suspenzije tako sintetiziranog praha daju prevlake koje sadrže čestice odgovarajuće veličine bez prisutnosti velikih aglomerata.

Ključne riječi: kalcijev manganit (CaMnO_3), koprecipitacija, limunska metoda, Pechinijeva metoda, prevlake

ABSTRACT

Preparation of calcium manganite powder for thin film deposition from suspension

The aim of this graduate thesis was to synthesize calcium manganite powder for the application of thin coatings from the suspension. Calcium manganite was synthesized by following methods of synthesis from the solution: Pechini's method, citric method and coprecipitation method. The obtained samples were calcined at 600 – 900 °C to obtain crystalline calcium manganite.

The synthesized samples were characterized by X-ray diffraction analysis, infrared spectroscopy, combined differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis, and electron microscopy.

The coatings were prepared from the suspension of ceramic powder, previously calcined at 900 °C. The suspensions were prepared in ethanol and in order to achieve uniform dispersion of agglomerated powder particles, the prepared suspension was treated in the ultrasonic bath.

Analysis of the obtained results showed that the best method for the synthesis of calcium manganite, was simple coprecipitation method. The prepared suspensions of that synthesized powder give coatings containing particles of the corresponding size without the presence of large agglomerates.

Key words: calcium manganite (CaMnO₃), citric method, coatings, coprecipitation, Pechini's method

SADRŽAJ

1. UVOD	8
2. OPĆI DIO.....	9
2.1. Struktura i svojstva kalcijeva manganita.....	9
2.2. Primjena kalcijeva manganita	12
2.3. Bojom senzibilizirane solarne ćelije	14
2.4. Metode sinteze kalcijeva manganita	15
2.4.1. Pechinijeva metoda sinteze kalcijeva manganita	15
2.4.2. Sinteza kalcijeva manganita limunskim postupkom	17
2.4.3. Sinteza kalcijeva manganita metodom koprecipitacije	19
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	20
3.1. Kemikalije	20
3.2.Pechinijeva metoda	20
3.3. Limunski postupak	21
3.4. Metoda koprecipitacije.....	22
3.5. Priprema suspenzije keramičkog praha za nanošenje prevlaka.....	24
3.6. Instrumentalne tehnike karakterizacije.....	26
3.6.1 Rendgenska difrakcijska analiza	26
3.6.2 Infracrvena spektroskopska analiza.....	26
3.6.3. Kalorimetrijska i termogravimetrijska analiza	26
3.6.4 Pretražna elektronska mikroskopija	26
4. REZULTATI I RASPRAVA	27
4.1. XRD analiza	27
4.2. FTIR analiza.....	33
4.3. DSC/TGA analiza	37
4. 4. SEM analiza	39
5. ZAKLJUČAK	42
6. LITERATURA.....	43
7. ŽIVOTOPIS	45

1. UVOD

Kalcijev manganit perovskitni je oksid, koji zbog brze i jeftine sinteze te povoljnih magnetskih i termoelektričnih svojstva ima veliku tehnološku primjenu. Takav materijal karakterizira metalni karakter i feromagnetizam, te sposobnost apsorpcije elektromagnetskog zračenja.

Cilj ovog diplomskog rada bio je sintetizirati čisti prah kalcijeva manganita za nanošenje tankih prevlaka iz suspenzije keramičkog praha. Provedene su sljedeće sinteze iz otopine: Pechinijeva metoda, limunska metoda i metoda koprecipitacije.

Pechinijeva metoda ili metoda spaljivanja predstavlja sintezu miješanih oksida iz otopine. Sinteza se provodi iz osnovnih sirovina metalnih nitrata, etilen-glikola i organske (limunske) kiseline koja služi kao gorivo unutar reakcije sinteze. Najvažniji korak prilikom sinteze je ravnomjerno otapanje polaznih sirovina kojima se osigurava homogenost produkta. Otopina se ugušćuje na temperaturama iznad 200 °C, te dolazi do stvaranja gela poliestifikacijom kiseline i glikola, a zatim i do raspadanja nitrata. Nitrati oksidiraju limunsku kiselinu, uslijed čega se javlja burna reakcija zapaljenja čime nastaje miješani oksid.

Limunski postupak sličan je postupku Pechinijeve sinteze, osim što se kod njega ne koristi etilen-glikol. Sinteza se provodi iz polaznih sirovina metalnih nitrata i limunske kiseline.

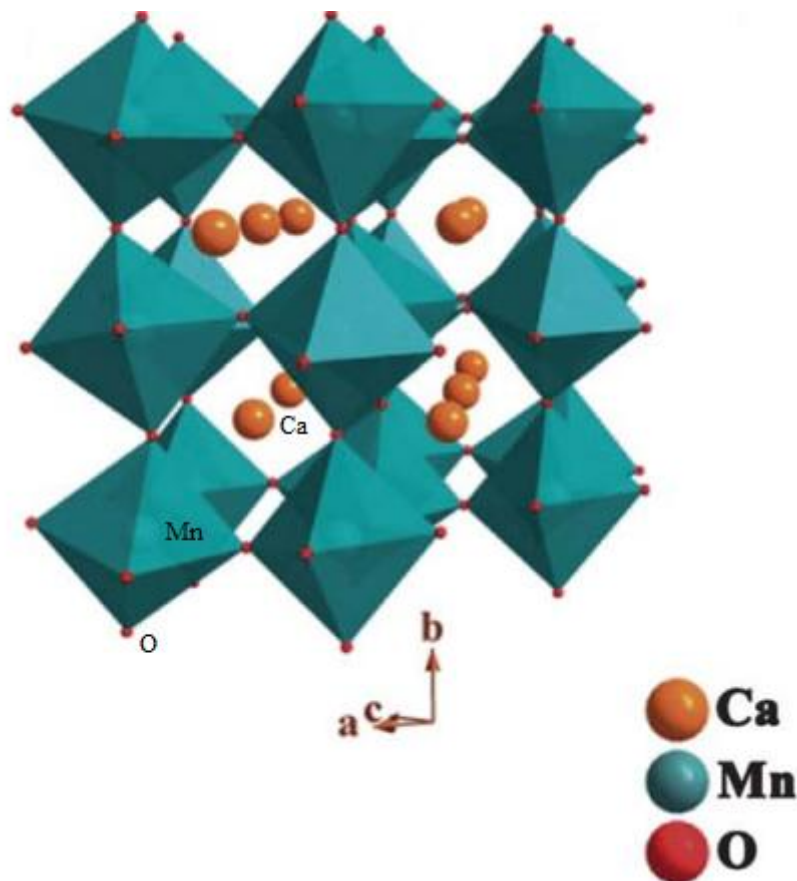
Obje sinteze provedene su na dva načina, u području niskog pH između 1,1 i 1,45 i području pH vrijednosti između 6 i 7. Vrijednost pH otopine podešena je pomoću određenog volumena otopine amonijaka.

Metoda koprecipitacije provodi se također iz polaznih sirovina metalnih nitrata. Kao sredstvo za taloženje dodaje se otopina amonijeva bikarbonata, prilikom čega dolazi do pomaka pH prema većim vrijednostima. Kod metode koprecipitacije bitno je postići kontrolirano taloženje svih komponenti u otopini.

2. OPĆI DIO

2.1. Struktura i svojstva kalcijeva manganita

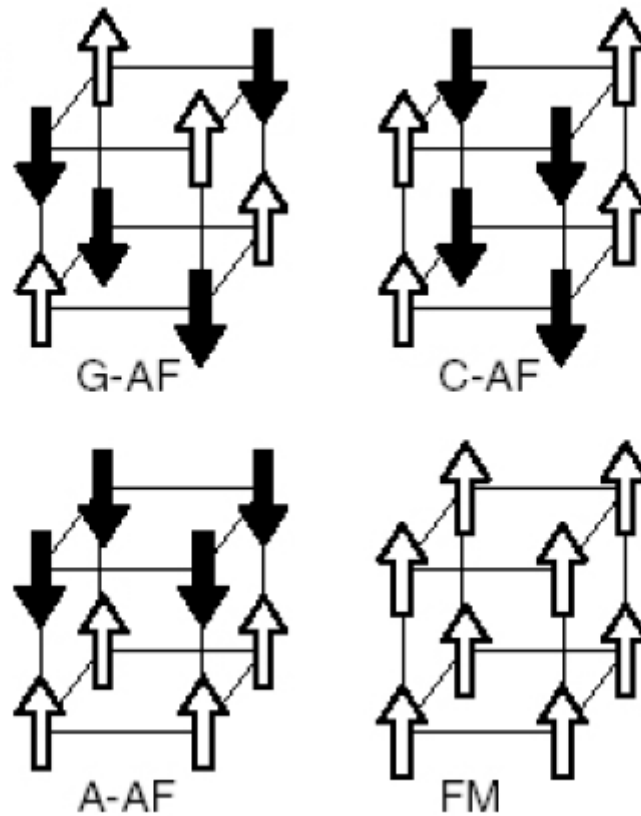
Kalcijev manganit, kemijske formule CaMnO_3 , pripada skupini perovskitnih oksida. Ima iskrivljenu ortorompsku perovskitnu ABO_3 strukturu, koja se temelji na MnO_6 oktaedrima koji su povezani preko zajedničkih vrhova, gdje relativno male katione B-tipa (Mn^{4+}) okružuje šest aniona kisika. Unutar šupljine okvira nalazi se veći kation A-tipa (Ca^{2+}) koji je okružen s 12 aniona. Takva kristalna struktura (slika 1.) osigurava perovskitnim oksidima fleksibilnost koja omogućuje ugradnju drugih iona različite veličine i naboja o čemu ovise njihova fizikalna svojstva.^{1,2}



Slika 1. Prikaz iskrivljene ortorompske strukture CaMnO_3 ²

Zbog svojih fizikalnih, magnetskih i električnih svojstava perovskiti pronalaze veliku tehnološku primjenu. Karakterizira ih svojstvo dielektrične polarizacije kao jedne vrste dielektričnog apsorpcijskog sredstva, zatim sposobnost električne provodnosti i temperaturna stabilnost.^{1,2}

Istraživanja su pokazala kako je za razumijevanje magnetizma u mješovitim oksidima nužno poznavanje orbitalnog stupnja slobode, odnosno povezanost između spina, naboja i orbitalnog stupnja slobode. Prema orijentaciji spinova, CaMnO_3 pripada G-tipu antiferomagnetskog izolatora (AFM), (slika 2.).³



Slika 2. Rasporedi spinova u različitim tipovima antiferomagnetskih materijala (AFM) i feromagnetskom materijalu (FM)³

U oksidima koji sadrže mangan, kationi se mogu pojavljivati u tri oksidacijska stanja (Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+}), a navedeni oksidi kristaliziraju u sedam različitih kristalnih oblika. Usljed promjene temperature u sustavu i parcijalnog tlaka kisika dolazi do faznog prijelaza između oksida MnO , Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , MnO_2 . Neki od tih oksida (MnO , Mn_3O_4) mogu postojati u nestehiometrijskom obliku. Među navedenim polimorfima MnO_2 posjeduje najveću strukturnu složenost, a struktura i oksidacijska stanja manganovih oksida pri sobnoj temperaturi nalaze se u tablici 1.⁴

Tablica 1. Struktura i oksidacijska stanja manganovih oksida pri sobnoj temperaturi⁴

OKSID	NAZIV OKSIDA	OKSIDACIJSKO STANJE KATIONA, Mn	STRUKTURA KRISTALNE REŠETKE
MnO	Manganozit	2 ⁺	KUBIČNA
Mn ₃ O ₄	Hausmanit	2 ⁺ , 3 ⁺	ISKRIVLJENJI TETRAGONALNI SPINEL
		2 ⁺ , 3 ⁺ , 4 ⁺	KUBIČNI SPINEL
Mn ₂ O ₃	Biksbit	3 ⁺	PLOŠNO CETRIRANA KUBIČNA
MnO ₂	Piroluzit	4 ⁺	RUTIL (TiO ₂)

Razvoj perovskitnih mješovitih oksida vezan je za otkriće visokotemperaturnih supravodiča koji sadrže prijelazne metale mješovitih valencija. Nestehiometrijski ABO_{3-x} oksidi s perovskitnim tipom strukture sadrže ion prijelaznog metala kao što je mangan koji je ugrađen u kristalnu rešetku zajedno s kationima kao što je kalcij. Stanja viših valencija stabiliziraju se dajući Ca (Mn³⁺ / Mn⁴⁺)O_{3-x} miješane okside koji pokazuju zanimljiva električna i magnetska svojstva. Perovskitni oksidi koji sadrže faze CaMnO_{3-x} (0 ≤ x ≤ 0,5) u svojoj strukturi sadrže kisikove vakancije koje značajno utječu na magnetska i elektronska svojstva. Sa smanjenjem sadržaja kisika, faze CaMnO_{3-x} pokazuju jače feromagnetske interakcije s blagim porastom Neelove temperature i povećanje vodljivosti čime postaju n-tip poluvodiča. Feromagnetizam opisujemo kao svojstvo materijala da stvara magnetizam i u odsutnosti vanjskog magnetskog polja, a magnetski momenti se okreću u istome smjeru. Navedena svojstva objašnjena su mehanizmom dvostruke izmjene između iona i kisika čime se reducira oksid.⁵

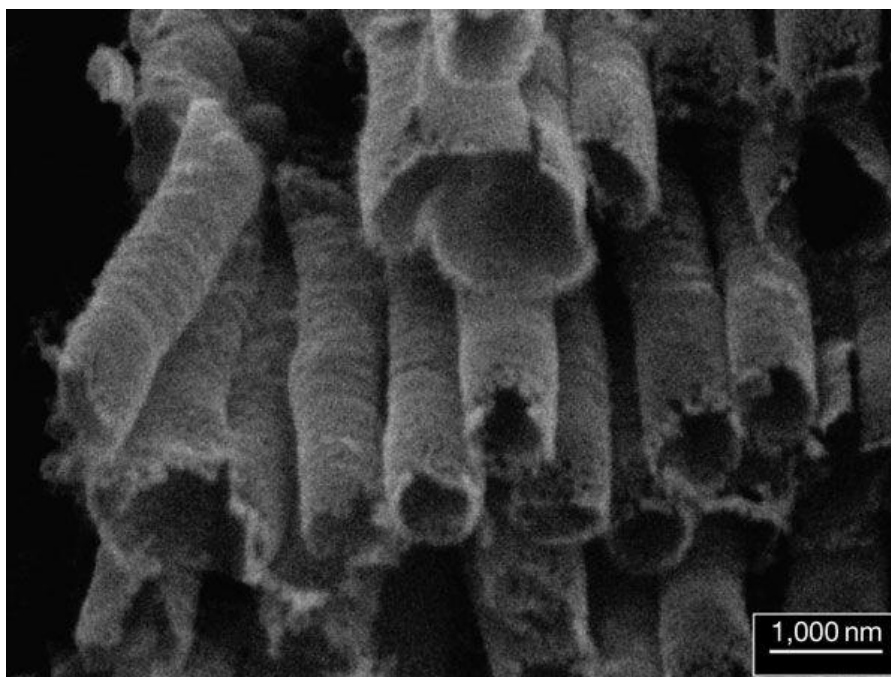
U novije vrijeme objavljeni su radovi u vezi s učinkom dopiranja mangana s peterovalentnim ili šesterovalentnim kationima kao što su Re, Ru, Nb, Ta, W ili Mo, kako bi se Mn³⁺ uvodio u manjoj koncentraciji. Dobivena svojstva koja se promatraju u ovim fazama CaMn_{1-x}M_xO_{3-δ} slična su onima dobivenim u nestehiometrijskim CaMnO_{3-x} oksidima, što se može pripisati prisutnosti Mn³⁺ kationa. Metoda sinteze ima važnu ulogu u stehiometriji kalcij-manganitnih oksida, a njihova svojstva posebno ovise o temperaturi sinteze. Za sintezu stehiometrijskog CaMnO₃ oksida u obliku vrlo finog i homogenog praška potrebna je niska temperatura i kratko vrijeme za reakciju iz otopine. Keramičkom metodom nastaju nestehiometrijski

CaMnO_{2,98} oksidi s jače iskrivljenom ortorompskom strukturom i većom veličinom zrna. Na magnetska svojstva utječe stehiometrija kisika i morfologija.⁵

2.2. Primjena kalcijeva manganita

Kalcijev manganit se zbog brze sinteze iz dostupnih sirovina i povoljnih električnih svojstava primjenjuje u elektronici. Njegovu primjenu pronalazimo u uređajima za mjerenje zračenja, visokotemperaturnim poluvodičima, mikrovalnim uređajima te za izradu senzora za kisik. Koristi se u katalizatorima ispušnih plinova automobila, te u hladnjacima s magnetokalorijskim učinkom. Do magnetokalorijskog učinka dolazi kada se pod utjecajem magnetskog polja temperatura materijala povisuje ili snižava.⁶

Jedna od mogućih primjena kalcijeva manganita je u gorivnim ćelijama s čvrstim oksidom. Gorivna ćelija razlikuje se od baterije u tome što se reaktanti mogu kontinuirano unositi u ćeliju proporcionalno njihovoj potrošnji. Budući da manganiti provode elektrone i kisikove ione, te su otporni na oksidacijsko djelovanje okoline i na visoku temperaturu, oni djeluju kao katoda. Svojstvo takvog materijala je mijenjanje električne otpornosti u magnetskom polju. U takvim gorivnim ćelijama kalcij-manganitni spojevi primjenjuju se u obliku nanocijevi (slika 3.), a mogu djelovati kao visoko lokalizirani izvori elektrona koji sadrže spinove određene orijentacije. To je moguće jer su spinovi provodnih elektrona u manganitnim spojevima paralelni, dok je kod običnih metalnih spojeva takvo poravnanje samo djelomično.⁷



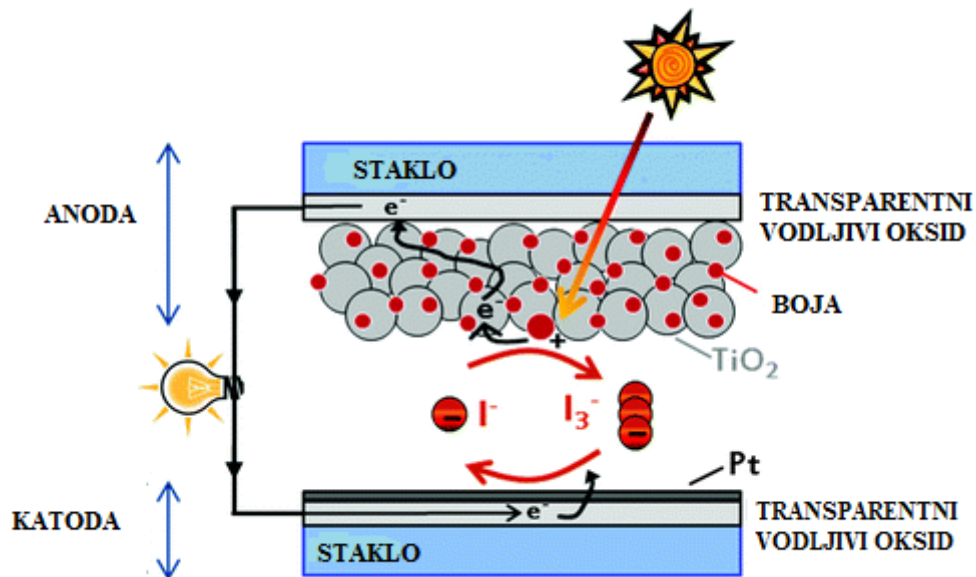
Slika 3. Izgled anorganskih nanocijevica kalcijevog manganita dopiranog lantanom⁸

Zbog svojih pogodnih svojstava, niske cijene i ekološke prihvatljivosti miješani oksidi na osnovi mangana su se pokazali kao pogodni materijali za izradu baterija i superkondenzatora, koji djeluju kao elektrokemijski uređaji za pohranu i pretvorbu energije, a njihova elektrokemijska izvedba ovisi o aktivnim materijalima u elektrodama. Jedna od prednosti takvih materijala je mala molekularna težina i velika aktivnost površine, a njihova svojstva uvelike ovise o nanostrukтури.⁷

Primjena kalcijeva manganita pronalazi se kod izrade solarnih ćelija. Solarne ćelije djeluju na principu apsorpiranja sunčeva zračenja, odnosno prilikom osvjetljenja ćelije sunčevom svjetlošću dolazi do fotonaponskog efekta kojim nastaje napon. Razlikujemo tri generacije solarnih ćelija. Prva generacija bazira se na kristalnom siliciju, druga generacija ćelija temelji se na amorfnom siliciju, kadmijevom teluridu i bakrovom indijevom diselenidu. Treća generacija uključuje organske solarne ćelije te bojom senzibilizirane solarne ćelije.⁹

2.3. Bojom senzibilizirane solarne ćelije

Bojom senzibilizirane solarne ćelije (DSSC), koje se nazivaju i Grätzelove ćelije prema svome izumitelju, predstavljaju novu vrstu solarnih ćelija. Njihove prednosti su niska cijena proizvodnje, fleksibilnost i mogućnost apsorpiranja zračenja iz vidljivog spektra čime se povećava iskorištenje. Takva ćelija (slika 4.) sastoji se od dvije staklene ploče koje su prekrivene slojem vodljivog oksida i djeluju kao elektrode. Jedna ploča prekrivena je slojem bojom senzibiliziranog poluvodiča, te ona djeluje kao fotoanoda. Navedeni poluvodič ima nanoporoznu strukturu i zbog viška elektrona u svojoj strukturi pripada n-tipu poluvodiča.¹⁰ Vodljivost n-tipa poluvodiča može se objasniti pomoću slobodnih elektrona i šupljina koje se nalaze u kristalu. Ukoliko se kristal izloži djelovanju napona slobodni elektroni gibaće se prema pozitivnom polu izvora napona, dok se šupljine gibaju suprotno od smjera gibanja slobodnih elektrona.¹¹ Druga staklena ploča čini protuelektrodu (katodu) koja je prekrivena slojem sačinjenim od grafitnih ili platinskih čestica koje djeluju kao katalizator. Između ploha nalazi se elektrolit iz kojeg se vrši prijenos elektrona. Elektrolit je određeni redoks par koji je otopljen u nekom organskom otapalu.¹⁰



Slika 4. Shema bojom senzibilizirane solarne ćelije (DSSC)¹²

Ukoliko fotoni svjetla djeluju na površinu boje, dolazi do pobuđivanja molekula boje koje su u osnovnom stanju. Elektronski pobuđena molekula boje šalje pobuđene elektrone u vodljivu vrpču n-tipa poluvodiča, a kao rezultat nastaje izravna pretvorba sunčeve energije u električnu

energiju. Učinkovitost fotonaponske ćelije ovisi o molekularnoj strukturi pigmenta te o svojstvima pigmenta u krutom stanju, kao što su morfologija i agregacija čestica pigmenta.¹⁰

Glavni nedostatak bojom senzibiliziranih ćelija su mogućnost raspada boje tijekom njenog pobuđivanja, presretanje elektrona s površine fotoanode prije nego što su preko redoks para elektroni skupljeni, te rekombinacija elektrona unutar fotoanode s oksidiranom molekulom boje prije nego što se boja regenerirala.

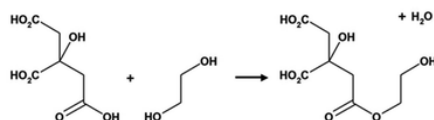
Razlikujemo sintetske i organske boje. Sintetske boje sadrže rutenijeve komplekse, dok se kod organskih boja ti kompleksi nastoje zamijeniti nekim drugim prirodnim spojevima. Ćelije s organskim bojama su manje stabilne i učinkovite od onih senzibiliziranih sintetskim bojama. Aktivnost boje u bojom senzibiliziranim ćelijama određena je koncentracijom boje u sloju nanesenom na fotoanodu i visokim koeficijentom apsorpcije koji određuje količinu apsorbirane svjetlosti iz vidljivog djela spektra. Kako ne bi došlo do rekombinacije pobuđene molekule boje s elektronima unutar fotoanode potrebno je osigurati učinkovit prelazak elektrona između molekule boje i vodljive vrpce poluvodiča, a razina energije koju ima molekula boje mora biti od 0,2 do 0,3 eV veća od energije vodljive vrpce poluvodiča. Kalcijev manganit potencijalni je pigment za senzibiliziranje solarnih ćelija. Sinteza takvih oksida je brza i jeftina, a nastali produkt je izrazito stabilan i ekološki prihvatljiv.^{6, 13}

2.4. Metode sinteze kalcijeva manganita

Kalcijev manganit može se sintetizirati metodama iz otopine te iz čvrstih sirovina. Sinteza iz otopine uključuje koprecipitaciju, liofilizaciju, sol-gel postupak, limunski postupak te Pechinijevu metodu. Sinteza iz čvrstih sirovina može se provoditi pomoću keramičkog postupka ili mehanički mljevenjem u planetarnom mlinu.⁶

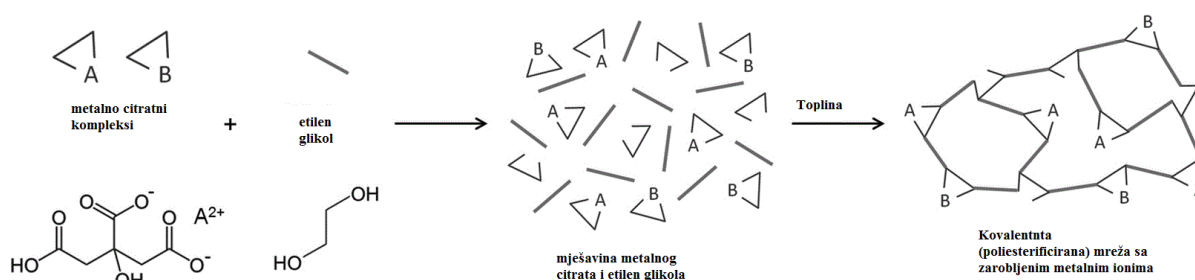
2.4.1. Pechinijeva metoda sinteze kalcijeva manganita

Pechinijeva metoda nazvana je prema Maggiu Pechiniju, začetniku te metode. Temelji se na principima sol-gel kemije gdje se u početnoj fazi sinteze odvija reakcija između malih molekula kelatnih liganada koji formiraju homogenu otopinu metal/citratnih kompleksa. Sinteza se nastavlja stvaranjem kovalentne polimerne mreže u koju mogu ulaziti metalni ioni. Glavni cilj metode je odgoditi termičku razgradnju organske matrice čime se omogućuje veća kontrola nad rastom keramičkog produkta. Ključna reakcija u sintezi je transesterifikacija između citrata (limunske kiseline) i etilen-glikola koja je prikazana na slici 5.



Slika 5. Transesterifikacija između limunske kiseline i etilen-glikola¹⁴

U tipičnoj sintezi, metalna sol se otapa u vodi s limunskom kiselinom i etilen-glikolom čime nastaje homogena otopina koja sadrži metalno/citratni kelatni kompleks. Ova otopina se zagrijava kako bi se započela poliestifikacija između citrata i etilen-glikola, stvarajući kovalentnu mrežu što je vidljivo na slici 6.



Slika 6. Stvaranje metalno/organskog gela¹⁴

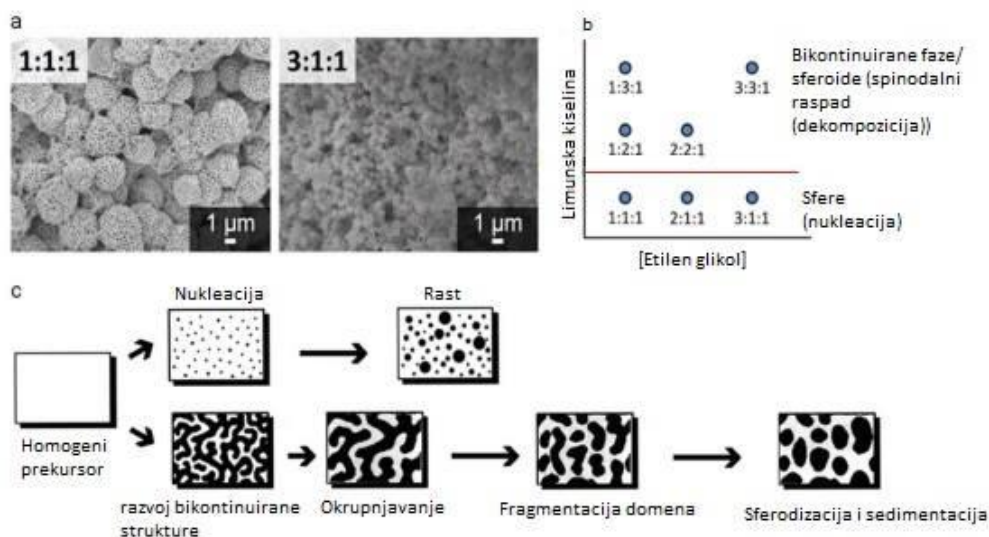
Nakon stvaranja polimerne mreže materijal se zagrijava u peći kako bi se spalila organska matrica i oblikovao keramički produkt. Jedna od najznačajnijih prednosti Pechinijeve metode je mogućnost formiranja polimernog prekursora, gdje dva ili više metala mogu biti homogeno raspršena kroz mrežu.¹⁴

Ova metoda pokazala se pogodnom za dobivanje miješanih perovskitnih oksida kontroliranih svojstava. Glavne prednosti ove metode su niska temperatura sinteze (300 - 400 °C), a dobiveni kristali keramičkog produkta obično su veličine oko 50 nm. Neki od nedostataka procesa su malo iskorištenje reakcije zbog gubitka mase produkta tijekom eksplozivne reakcije izgaranja, te aglomeracija čestica uzorka koja se javlja uslijed egzotermnog procesa kalcinacije.¹⁵

Tijek sinteze ovisi o pH u otopini, zbog toga što vezanje citratnih ion na metalne ione ovisi upravo o pH vrijednosti. Niski pH rezultira protoniranjem citratnih iona, a visoki pH rizikom taloženja metalnih hidroksida. Kontrola pH utječe na homogenost gela i veličinu čestica u konačnom produktu. Mnogi primjeri Pechinijeve sinteze izvještavaju o optimiziranju pH u početnoj otopini metalnih citrata upotrebom amonijevog hidroksida ili drugih baza. Umjesto

korištenja baze kao što je amonijev hidroksid, neki autori koriste ureu koja se raspada u sustavu čime se oslobađa amonijak i rezultira kontroliranim porastom pH. Većina primjera Pechinijeve sinteze rezultira produktom u obliku aglomeriranih kristalita. Međutim, ako se u početnoj smjesi koriste metalni nitrati, moguće je tijekom reakcije stvaranje pjene kroz koju se oslobađaju dušikovi oksidi, čime nastaje porozni produkt.¹⁴

Struktura oksida dobivenog Pechinijevom metodom određena je razdvajanjem faza u ranim fazama sinteze, tj. tijekom postupka poliesterifikacije. Do razdvajanja faza može doći nukleacijskim mehanizmom ili razvojem bikontinuirane strukture kroz spinodalnu razgradnju. Na strukturu konačnog produkta utječe priroda zemnoalkalijskog kationa u sintetiziranom spoju kao i omjer množine metalnog kationa prema množini limunske kiseline i etilen-glikola (slika 7.).¹⁴



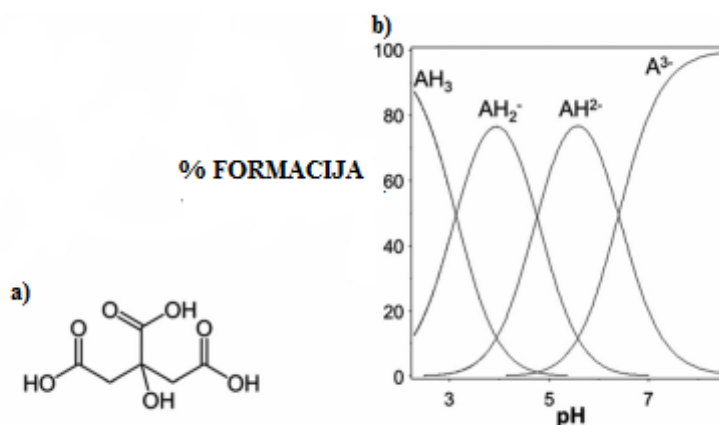
Slika 7. (a) SEM mikrofografije uzoraka pripremljenih iz dva omjera etilen-glikol: limunska kiselina : ukupni ioni metala, (b) shematski prikaz kako taj omjer utječe na strukturu i (c) shema nukleacije i spinodalnog mehanizama faznog razdvajanja¹⁴

2.4.2. Sinteza kalcijeva manganita limunskim postupkom

Jedna od najčešćih organskih molekula koja se koristi u sol-gel postupku sinteze miješanih oksida je limunska kiselina. Limunska kiselina je slaba triprotonska kiselina s tri karboksilne skupine koje mogu disocirati (slika 8.a).¹⁴

Limunska kiselina je dostupna i jeftina sirovina, a ujedno je i učinkovito sredstvo za keliranje. U tipičnoj sintezi, metalne soli (na primjer nitrati) pomiješaju se s limunskom kiselinom te se

nastala otopina zagrijava do nastanka viskozne otopine ili gela. Neka istraživanja ističu dodavanje baza kao što je amonijak ili etilen-diamin radi modificiranja pH i povećanja vezanja kationa na citratni ion. Homogenost i stabilnost metalnih citratnih otopina snažno ovise o pH (slika 8.b), kao i kristalnost i morfologija prašaka. Podešavanje pH posebno je važno u sustavima s nekoliko različitih metala, čime se optimizira stvaranje stabilnih vrsta metalnih citrata i sprječavanje taloženja pojedinih hidroksida.¹⁴



Slika 8. a) struktura limunske kiseline, b) grafički prikaz ionizacije limunske kiseline¹⁴

Sol-gel metoda uz dodatak limunske kiseline (također poznata kao citratna sol-gel metoda) obično se koristi za sintezu praška metalnog oksida. Pretvorba gela u metalni oksid postiže se pirolizom na zraku, uz maksimalnu temperaturu ovisno o specifičnosti sustava. Ova metoda se koristi za sintezu binarnih, ternarnih i kvaternih metalnih oksida u kristalnim i amorfim oblicima. Najvažniji korak ove metode je homogenost polaznog materijala. Grijanjem i ugušćivanjem metalno-citratnog gela, organska komponenta izgara pri temperaturi od 300 – 400 °C. Prisutnost organske matrice tijekom prvih stadija sinteze može osigurati da nukleacijska mjesta budu ravnomjerno raspoređena i kontrolirano rastu dajući kristalite male veličine. U slučaju ternarnih ili kvarternih sustava, druga svrha matrice je osigurati da se različiti metali i dalje miješaju na atomskoj razini. Drugi utjecaj homogenosti prekursora citratnog sol-gela je temperatura reakcije budući da se konačni kristalni metalni oksid može formirati na znatno nižim temperaturama nego u praškastom stanju gdje prijenos tvari između zrna ograničava brzinu reakcije. Produkti citratnog postupka imaju strukturu „spužve“, što je posljedica oslobađanja velike količine plinova uslijed reakcije nitrata s organskom komponentom. U konkretnom primjeru modificiranje pH dodatkom amonijaka rezultira stvaranjem NH₄NO₃ koji se raspada na NO_x i O₂ čime nastaje porozna struktura prašaka.¹⁴

2.4.3. Sinteza kalcijeva manganita metodom koprecipitacije

Metoda koprecipitacije ili sutaloženja obuhvaća reakciju vezanja reaktanata iz otopine na primarni talog. Jedna od sinteza manganitnih spojeva metodom koprecipitacije podrazumijeva sintezu perovskitnih spojeva koja uključuje redoks reakciju između Mn (VII) i Mn (II) soli u mediju dušične kiseline, dajući Mn (IV) oksid ili njegove derivate supstituirane s drugim metalima (rijetkih zemlja, zemnoalkalijskih metala). Ovom metodom postižu se viša oksidacijska stanja manganovog iona u sustavu, čime se modificiraju električna i magnetska svojstva. Hidratizirani manganov oksid (MnO_2) crne je boje, ima veliku poroznost i veliku slobodnu površinu $> 120 \text{ m}^2/\text{g}$ te djeluje kao prekursor za pripremu manganitnih perovskita. Termogravimetrijska istraživanja pokazuju da se MnO_2 faza mijenja u Mn_2O_3 nakon zagrijavanja na temperaturi od $610 \text{ }^\circ\text{C}$. Pripremljeni perovskitni spojevi sadrže visoku koncentraciju Mn^{4+} iona, a nitratni ioni (NO_3^-) sudjeluju u redoks reakciji taloženja između Mn (VII) i Mn (II) soli do nastanka Mn (IV) oksida.¹⁶

Metoda koprecipitacije može se provoditi tako da se polazne sirovine otope u razrijeđenoj dušičnoj kiselini kako bi se dobila otopina nitrata, koja se zatim precipitira dodatkom vodene otopine amonijeva karbonata. Koprecipitacija započinje dodavanjem otopine amonijeva karbonata u matičnu nitratnu otopinu uz miješanje. Dobivena suspenzija se filtrira, a filtracijski kolač se ispire destiliranom vodom. Nakon ispiranja kolača slijedi sušenje na $100 \text{ }^\circ\text{C}$ tijekom jednog sata. Suhi uzorak žaren je na visokoj temperaturi. Karakterizacijom žarenih uzoraka utvrđena je prisutnost kristalne faze na temperaturama višim od $700 \text{ }^\circ\text{C}$, a prosječna veličina kristalita iznosi od 60 do 70 nm.¹⁷

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Kemikalije

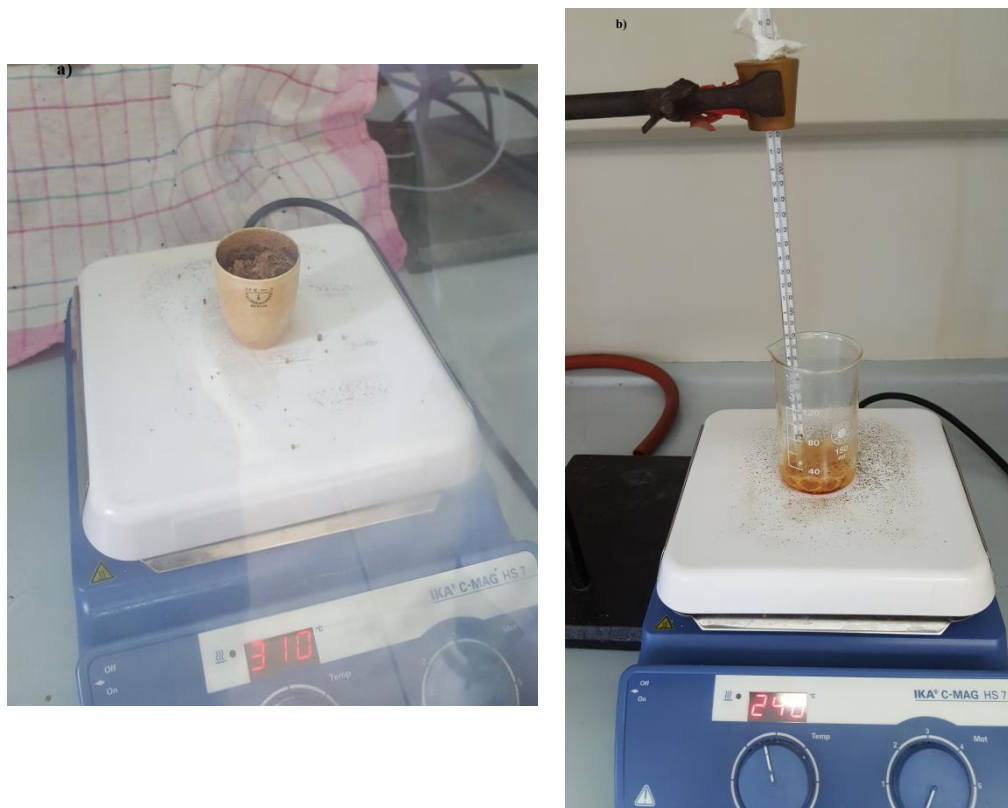
U eksperimentalnom postupku upotrebljavanje su slijedeće kemikalije:

- kalcijev karbonat, CaCO_3 , p.a.; T.T.T. d.o.o.; $M = 100,16 \text{ g mol}^{-1}$
- manganov(II) nitrat tetrahidrat, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, p.a.; 98%; Alfa Aesar GmbH; $M = 251,01 \text{ g mol}^{-1}$
- limunska kiselina, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$; Gram-mol d.o.o.; $M = 210,14 \text{ g mol}^{-1}$
- dušična kiselina, HNO_3 , p.a.; 65%; Riedel-de Haën, $M = 63,01 \text{ g mol}^{-1}$
- etanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, p.a.; 96%; KEFO; $M = 46,07 \text{ g mol}^{-1}$
- etilen-glikol, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, p.a.; 100%; Merck-Alkaloid, $M = 62,07 \text{ g mol}^{-1}$
- amonijak, NH_3 , p.a.; 25%; Kemika; $M = 17,03 \text{ g mol}^{-1}$
- amonijev bikarbonat; NH_4HCO_3 ; p.a. 99 – 101%; Honeywell; $M = 79,06 \text{ g mol}^{-1}$

3.2. Pechinijeva metoda

Pechinijevom metodom pripremljeni su uzorci DP i DPa. U 0,5 M otopini dušične kiseline otopljen je kalcijev karbonat. Radi potpunog otapanja dodano je par kapi koncentrirane dušične kiseline i određena količina destilirane vode. Nakon što se kalcijev karbonat potpuno otopio dodana je odgovarajuća količina manganova (II) nitrata tetrahidrata, limunske kiseline i etilen-glikola. U pripremljenoj otopini izmjeren je pH 1,45. Zatim je otopina podijeljena na dva jednaka dijela. U jednu polovicu dodana je određena količina amonijaka radi podizanja pH vrijednosti na 6,85, te je bila vidljiva promjena boje u blijedo žutu. Tako pripremljene otopine prebačene su u keramičke lončice koji se zagrijavaju na vrućoj ploči u temperaturnom rasponu 200 – 300 °C. Tijekom zagrijavanja dolazi do ugušćivanja otopine i nastajanja gela. Kod zaluženog uzorka vidljiva je i pojava bijelih kristala koji se pojavljuju uz stjenke lončića. Kada je otopina dovoljna gusta, formira se gel koji pri 300 °C burno reagira i dolazi do vidljive reakciju zapaljenja. Nastali prah žaren je u peći pri 400 °C, da bi svi reaktanti reagirali do kraja. Kao produkt sinteze nastaje materijal u obliku pepela kojeg je potrebno žariti pri visokim temperaturama kako bi nastao kristalizirani kalcijev manganit. Isti postupak proveden je na drugoj polovici prvotno pripremljene otopine. Uzorak DP pripremljen je bez dodatka amonijaka (slika 9.a), a uzorak DPa pripremljen je uz dodatak amonijaka. Sinteza DP ponovljena je da se provjeri utjecaj držanja smjese na 120 °C da se omogući reakcija poliestifikacije te je zagrijavanje prekinuto prije reakcije zapaljenja (uzorak DPb, slika 9.b).

Do očekivane burne reakcije došlo je prilikom žarenja u peći i nije bilo razlike u ponašanju uzoraka prilikom naknadne toplinske obrade.



Slika 9. a) Sinteza uzorka DP, Pechinijevom metodom, b) Prikaz sinteze uzorka DP2b, mjerenje temperature homogene otopine do nastanka gela

3.3. Limunski postupak

Limunskim postupkom pripremljeni su uzorci DL i DL_a. Postupak je jednak kao prethodno opisani, jedino se u otopinu ne dodaje etilen-glikol. Nakon što su otopljene sve polazne sirovine u nastaloj otopini izmjeren je pH koji je iznosio 1,14. Zatim je otopina podijeljena na dva jednaka dijela i u jednu polovicu dodan amonijak kojim je pH vrijednost otopine podignuta na 6,86 uz promjenu boje do žute. Tako pripremljene otopine prebačene su u keramičke lončiče za zagrijavanje u temperaturnom rasponu 200 – 425 °C na vrućoj ploči. Nije bilo primjetne razlike u ponašanju uzorka prilikom zagrijavanja u usporedbi s Pechinijevom metodom, uključujući nastajanje bijelih kristala na stjenkama lončića kod zaluženoga uzorka. Pri 400 °C dolazi do burne reakcije zapaljenja i nastanka praha pepelastog oblika. U svrhu dobivanja kristaliziranog praha kalcijeva manganita uzorak je potrebno žariti

na visokoj temperaturi. Uzorak DL (slika 10.) pripremljen je limunskim postupkom bez dodatka amonijaka, a uzorak DLa pripremljen je uz dodatak amonijaka.



Slika 10. Sinteza uzorka DL, limunskim postupkom

3.4. Metoda koprecipitacije

Metodom koprecipitacije pripremljeni su uzorci DK1, DK2 i DK3 (slika 11. b). Kalcijev karbonat otopi se u 0,5 M otopini nitratne kiseline. Nakon što se postigne potpuno otapanje, doda se određena količina manganova (II) nitrata tetrahidrata. Otopina se homogenizira na magnetskoj miješalici. U homogeniziranu otopinu dodaje se mililitar po mililitar otopine amonijeva bikarbonata ($w = 10\%$) dok se ne postigne pH vrijednost otopine iznad 8, ukupno 10 mL. Dodavanjem amonijeva bikarbonata otopina se zabijelila te se istaložio bijeli talog. Zatim je otopina filtrirana pomoću standardne aparature za filtraciju. Filtracijski kolač sušen je u sušioniku na $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ u trajanju od jednog sata. Nastali produkt prah je bijele boje, a uzorak je nazvan DK1.

Uzorak DK2 pripremljen je na sličan način kao i uzorak DK1, samo što je 10 mL otopine amonijeva bikarbonata dodano odjednom. Nastali produkt nakon sušenja prah je bijelo-žućkaste boje.

Uzorak DK3 pripremljen je dodavanjem otopine amonijaka ($w = 25\%$) u prethodno opisanu homogenu otopinu. Nastala je suspenzija boje bijele kave, s tamno smeđim rubom pri vrhu koji ima izgled masne pokožice (slika 11. a). Miješanjem na magnetskoj miješalici izdvaja se crni talog. Izmjeren je pH koji iznosi 10,82. Otopina je filtrirana kroz grubi filter papir, a nastali filtrat ponovno je filtriran kroz fini filter papir zbog zamućenja. Filtracijski kolači sušeni su u sušioniku na $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ u trajanju od jednog sata. Nastali produkt prah je crne boje.



Slika 11. a) Sinteza DK3 uzorka, b) Uzorci dobiveni metodom koprecipitacije

Specifikacija sastava uzoraka i metoda korištenih prilikom pripreve CaMnO_3 nalaze se u tablici 2. Izračunato je iskorištenje svih postupaka sinteze preko mase dobivenog praha, teorijske mase CaMnO_3 koja se mogla dobiti iz upotrijebljene količine polaznih tvari, te iz gubitka mase sintetiziranog praha dobivenog TGA analizom:

$$\eta = \frac{m(\text{prah}) * w(\text{TGA})}{m(\text{CaMnO}_3, \text{teor})}$$

Za Pechnijevu i limunsku metodu dobiveno je iskorištenje od samo 25 %, s obzirom da energična reakcija vodi do gubitka velike količine praha. Za koprecipitaciju iskorištenje je bilo 75 %, što je znatno bolje, ali ukazuje na mogućnost dodatnog poboljšanja optimiranjem uvjeta taloženja.

Da bi se ispitala kristalizacija kalcijeva manganita iz tako dobivenih prašaka, uzorci su žareni 2 h na temperaturama 600 °C, 700 °C i 900 °C.



Slika 12. Priprema uzoraka DP, DPa, DL i DLa za žarenje

Nakon analize uzoraka žarenih na 900 °C utvrđeno je da DK2 daje praktički čisti kalcijev manganit, stoga je sinteza ponovljena s deset puta većom količinom kemikalija (uzorak DK2b). Specifikacija sastava uzoraka i metoda korištenih prilikom pripreve CaMnO_3 za ponovljene sinteze nalazi se u tablici 2.

3.5. Priprema suspenzije keramičkog praha za nanošenje prevlaka

Mala količina praha uzoraka DP, DL DK1 i DK2 žarenih na 900 °C stavljena je u kivetu po Eppendorfu u koju je kapaljkom dodana određena količina etanola. Tako pripremljeni uzorci stavljeni su u ultrazvučnu kupelj u trajanju od 15 minuta kako bi se stvorila stabilna suspenzija. Pripremljena suspenzija nanosena je pomoću kapaljke u maloj količini na pripremljene podloge za SEM analizu. Nakon što je etanol ispario nastao je suhi sloj u obliku kalcij-manganitnih prevlaka.

Tablica 2. Specifikacija sastava uzoraka i metoda korištenih prilikom pripreve CaMnO_3

Uzorak	Metoda	Sirovine, w^a	Sastav početne smjese (u zagradi za DPb, DK2b)
DP DPa DPb	Pechinijeva	CaCO_3 , 97% $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$, 96% HNO_3 , 0,5 M limunska kiselina etilen-glikol voda amonijak, 25%	$m(\text{CaCO}_3) = 1,035 \text{ g}$ (1,033 g) $m(\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}) =$ 2,623 g, (2,615 g) $V(\text{HNO}_3) = 40 \text{ ml}$, (45 ml) $m(\text{lim.kis.}) = 4,203 \text{ g}$ $V(\text{etilen-glikol}) = 1,68 \text{ ml}$
DL i DLa	Limunski postupak	CaCO_3 , 97% $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$, 96% HNO_3 , 0,5 M limunska kiselina amonijak, 25%	$m(\text{CaCO}_3) = 1,032 \text{ g}$ $V(\text{HNO}_3) = 40 \text{ ml}$ $m(\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}) =$ 2,617 g $m(\text{lim.kis.}) = 4,203 \text{ g}$
DK1 DK2 DK2b	Koprecipitacija	CaCO_3 , 97% $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$, 96% HNO_3 , 0,5 M NH_4HCO_3 , 10%	$m(\text{CaCO}_3) = 0,1032 \text{ g}$ (1,033 g) $V(\text{HNO}_3) = 5 \text{ ml}$ (45 ml) $m(\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}) =$ 0,2617 g (2,615 g) $V(\text{NH}_4\text{HCO}_3) = 10 \text{ ml}$ (100 ml)
DK3	Koprecipitacija	CaCO_3 , 97% $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$, 96% HNO_3 , 0,5 M amonijak, 25%	$m(\text{CaCO}_3) = 0,1032 \text{ g}$ $V(\text{HNO}_3) = 5 \text{ ml}$ $m(\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}) =$ 0,2617 g $V(\text{amonijak, 25\%}) = 10 \text{ ml}$

^a stvarni maseni udjeli CaCO_3 i $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ određeni su termogravimetrijski

3.6. Instrumentalne tehnike karakterizacije

3.6.1 Rendgenska difrakcijska analiza

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

3.6.2 Infracrvena spektroskopska analiza

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

3.6.3. Kalorimetrijska i termogravimetrijska analiza

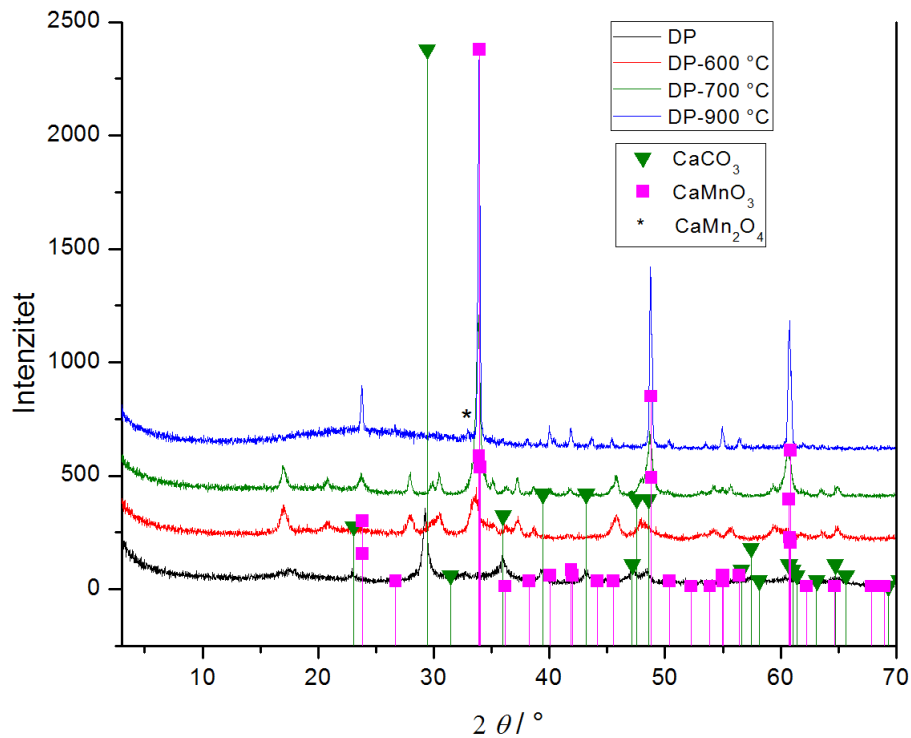
Simultana diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) i termogravimetrijska analiza (TGA) sintetiziranih uzoraka provedena je pomoću uređaja Netzsch STA 409 i pri uvjetima brzine zagrijavanja od $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ do $1300\text{ }^\circ\text{C}$, u struji zraka od $30\text{ cm}^3\text{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

3.6.4 Pretražna elektronska mikroskopija

Pretražna elektronska mikroskopija provedena je na sintetiziranim uzorcima na uređaju Tescan Vega III Easyprobe s volframovom žarnom niti, pri ubrzavajućem naponu 10 kV.

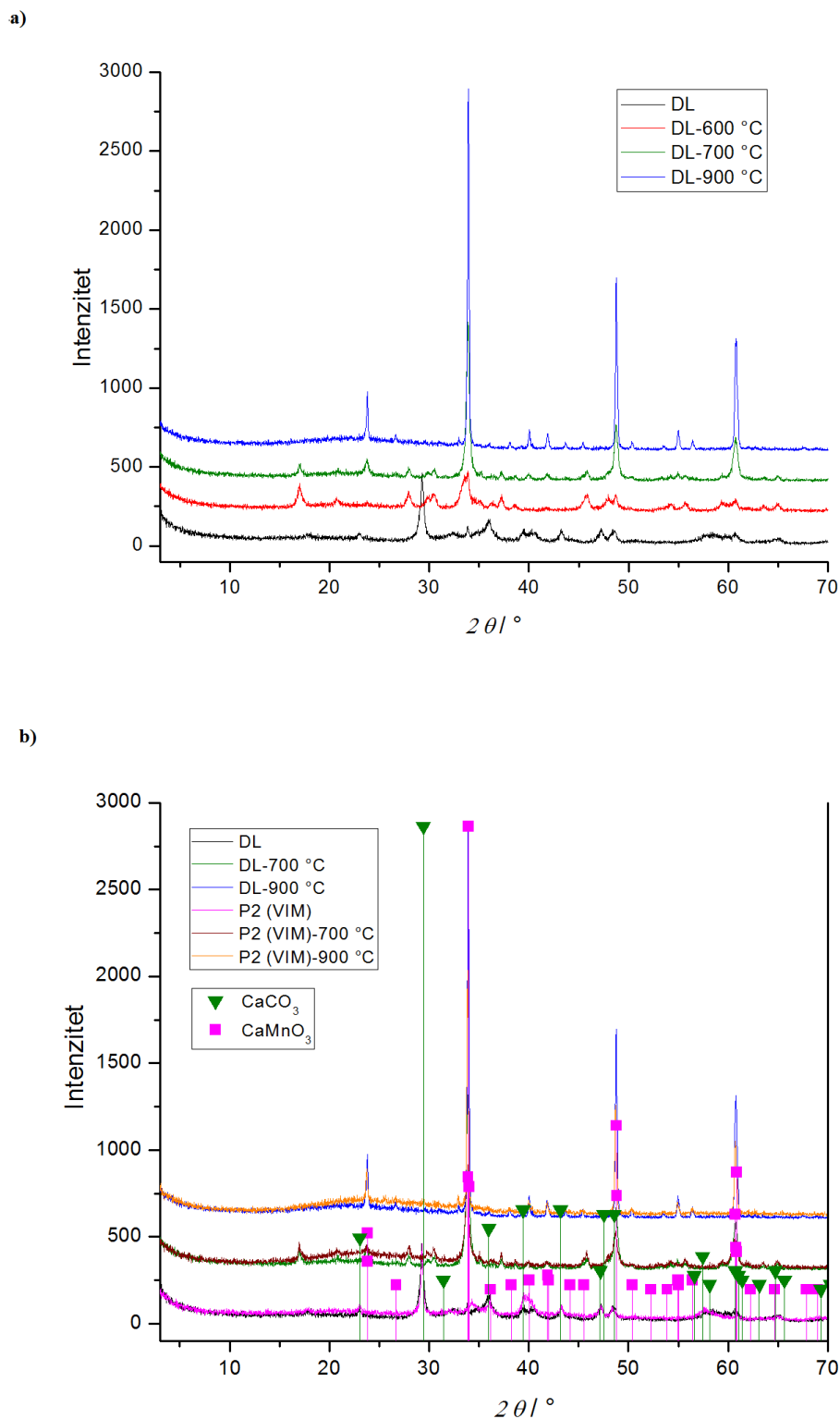
4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. XRD analiza



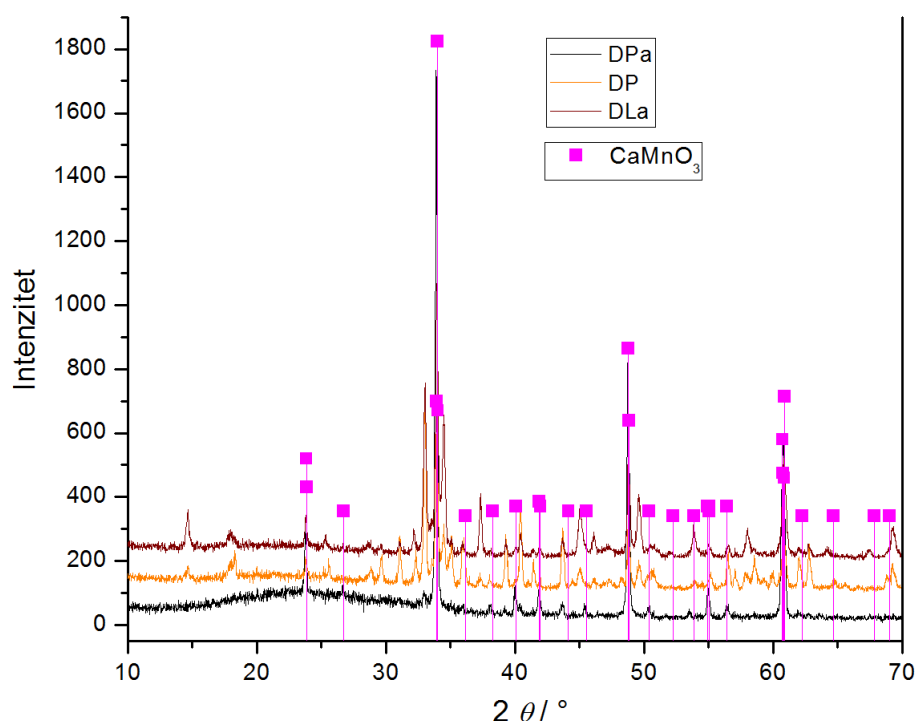
Slika 13. Rezultati rendgenske analize uzoraka dobivenih Pechinijevom metodom pri različitim temperaturama žarenja

Na slici 13. prikazani su rezultati rendgenske analize sirovog uzorka dobivenog Pechinijevom sintezom (DP) koji je žaren pri temperaturama od 600 °C, 700 °C i 900 °C. U sirovom uzorku prisutni su maksimumi karakteristični za kalcijev karbonat (CaCO₃). Žarenjem na 600 °C kristalizira neidentificirana faza uz malu količinu kalcijeva manganita (CaMnO₃), a povišenjem temperature ta faza sve više i više prelazi u CaMnO₃. Pri 900 °C kristalizira gotovo čisti CaMnO₃ uz nešto marokita (CaMn₂O₄, maksimum na 33° označen zvjezdicom na slici). Prethodnim ispitivanjem⁶ pokazalo se da podešavanje stehiometrijskog omjera Ca i Mn ne vodi do smanjenja udjela marokita.



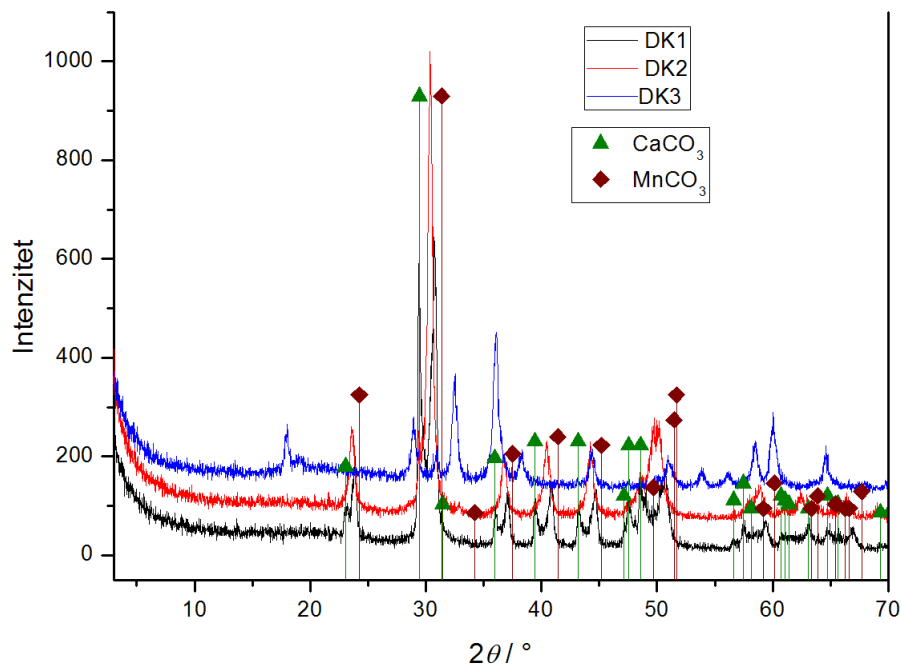
Slika 14. Rezultati rendgenske analize: a) Usporedba uzoraka dobivenih limunskom metodom pri različitim temperaturama žarenja, b) Usporedba uzoraka dobivenih limunskom metodom sa različitim omjerom limunske kiseline (P2 (VIM))¹⁸ pri različitim temperaturama žarenja

Na slici 14. prikazana je kristalizacija uzorka DL, te usporedba uzorka DL (omjer metalnih iona i limunske kiseline 1:1) i uzorka P2 s manje limunske kiseline (omjer 3:2). DL kristalizira slično kao DP– sirovi uzorak koji pokazuje prisutnost CaCO_3 , koji pri $600\text{ }^\circ\text{C}$ prelazi u neidentificiranu fazu uz početak kristalizacije CaMnO_3 , da bi pri $900\text{ }^\circ\text{C}$ zaostao praktički čisti CaMnO_3 uz nešto marokita. Usporedbom s P2 vidljivo je da se bolji rezultati postižu pri omjeru 1:1 odnosno da više kalcijeva manganita (CaMnO_3) nastaje kod uzorka DL.



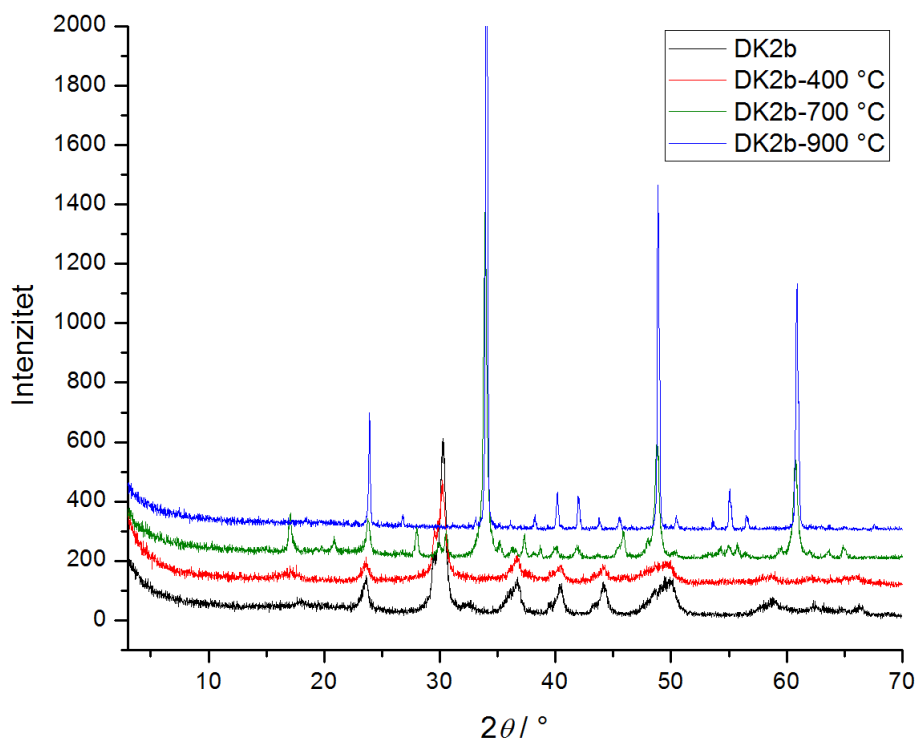
Slika 15. Usporedba rezultata rendgenske analize uzoraka DPa, DLa žarenih na $900\text{ }^\circ\text{C}$ s uzorkom DP

Na slici 15. prikazani su rezultati rendgenske analize uzorka dobivenih Pechinijevom i limunskom metodom uz zaluzivanje amonijakom (DPa i DLa), žarenih na $900\text{ }^\circ\text{C}$. Vidljivo je da uz CaMnO_3 kristaliziraju i druge faze, što je izraženije kod DLa. Nakon detaljne analize sve prisutne faze nisu identificirane. Zaluzivanjem uzorka na početku sinteze očito dobivamo manje homogenu smjesu, što otežava nastanak kalcijeva manganita i vodi do nehomogenosti uzorka i nakon žarenja na $900\text{ }^\circ\text{C}$.

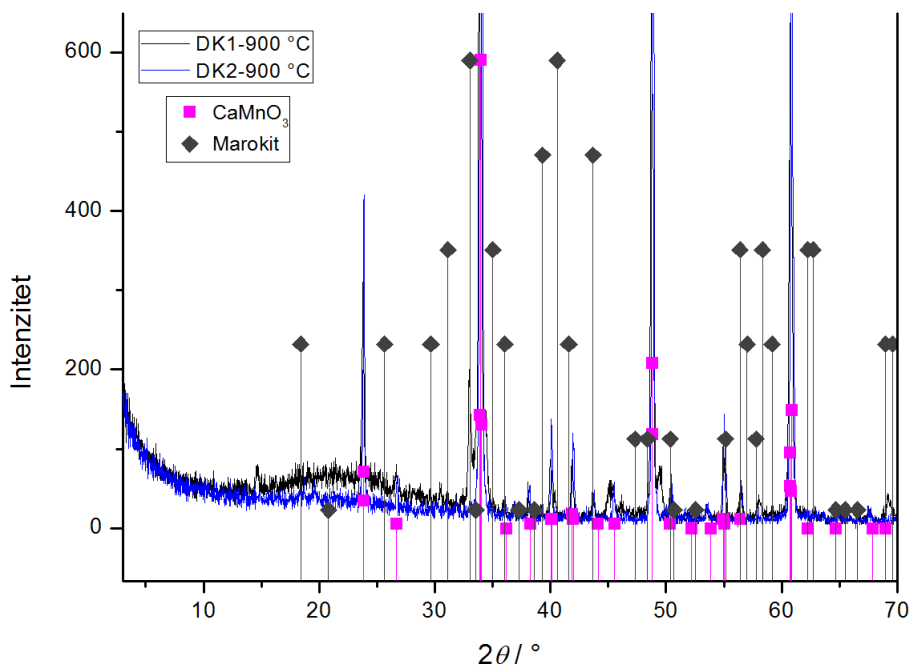


Slika 16. Usporedba rezultata rendgenske analize sirovih uzoraka DK1, DK2 i DK3

Na slici 16. nalaze se rezultati rendgenske analize uzoraka dobivenih metodom koprecipitacije. Uzorak DK1 sastoji se od odvojenih karbonatnih faza CaCO_3 i MnCO_3 , dok kod uzorka DK2 dolazi do „stapanja“ maksimuma tih dviju faza te možemo pretpostaviti da koprecipitira miješani karbonat $(\text{Ca,Mn})\text{CO}_3$. U odnosu na uzorke DK1 i DK2 kod kojih dolazi do ugradnje kalcija u talog, kod uzorka DK3 istaložio se spinel Mn_3O_4 .



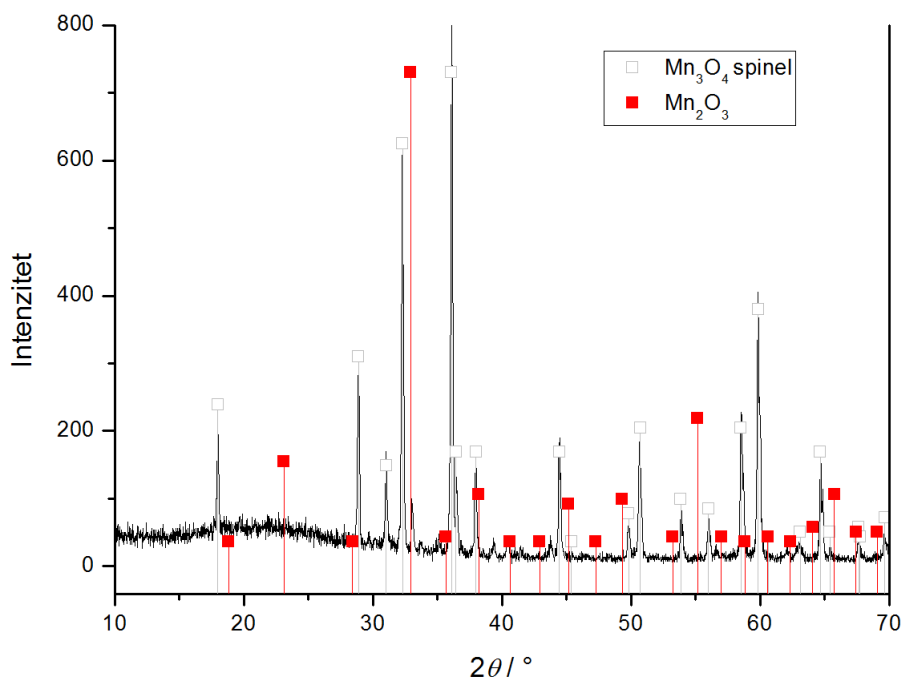
Slika 17. Rezultati rendgenske analize uzorka DK2b pri različitim temperaturama žarenja



Slika 18. Usporedba rezultata rendgenske analize uzoraka DK1, DK2 žarenih na 900 °C

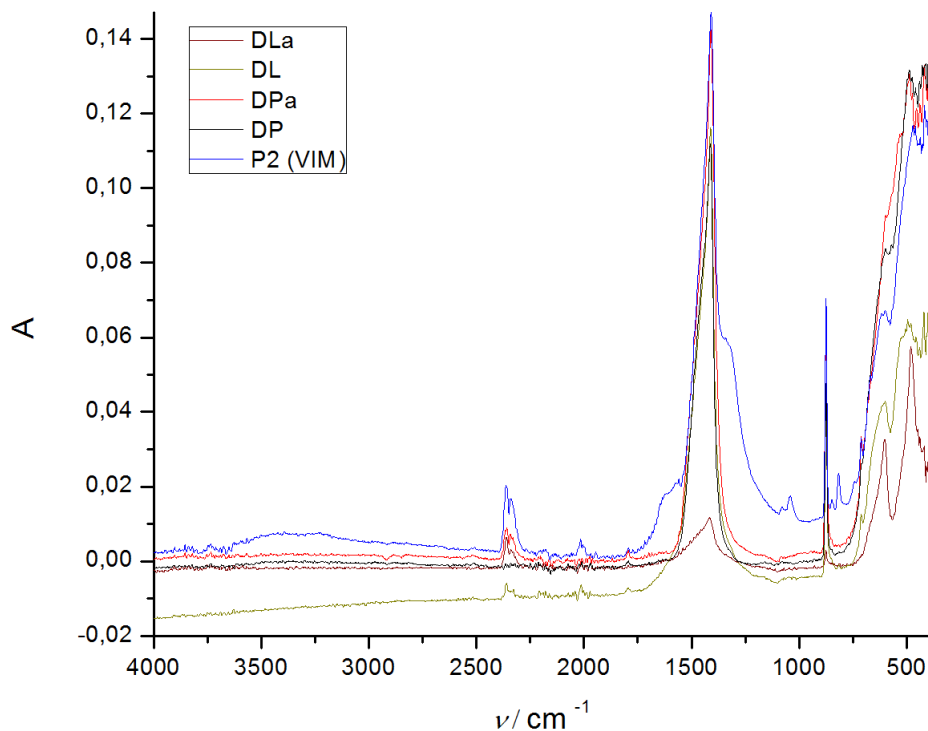
Žarenjem uzoraka DK1 i DK2 dolazi do slične transformacije kao kod DP i DL, prvo nastaje prelazna faza na 600 °C koja se konačno pretvori u CaMnO_3 (slika 17.).

Na slici 18. nalaze se rendgenogrami žarenih uzoraka DK1 i DK2. Utvrđeno je da uzorak DK2 pri 900 °C ima samo maksimume koji odgovaraju kalcijevom manganitu, dok DK1 ima primjesu marokita. Žarenjem uzorka DK3 na 900 °C (slika 19.) dio spinela (Mn_3O_4) prelazi u termodinamički stabilniji biksbit (Mn_2O_3), te očito nije došlo do precipitacije Ca^{2+} , koji je uklonjen ispiranjem taloga.



Slika 19. Rezultati rendgenske analize uzorka DK3 žarenog na 900 °C

4.2. FTIR analiza



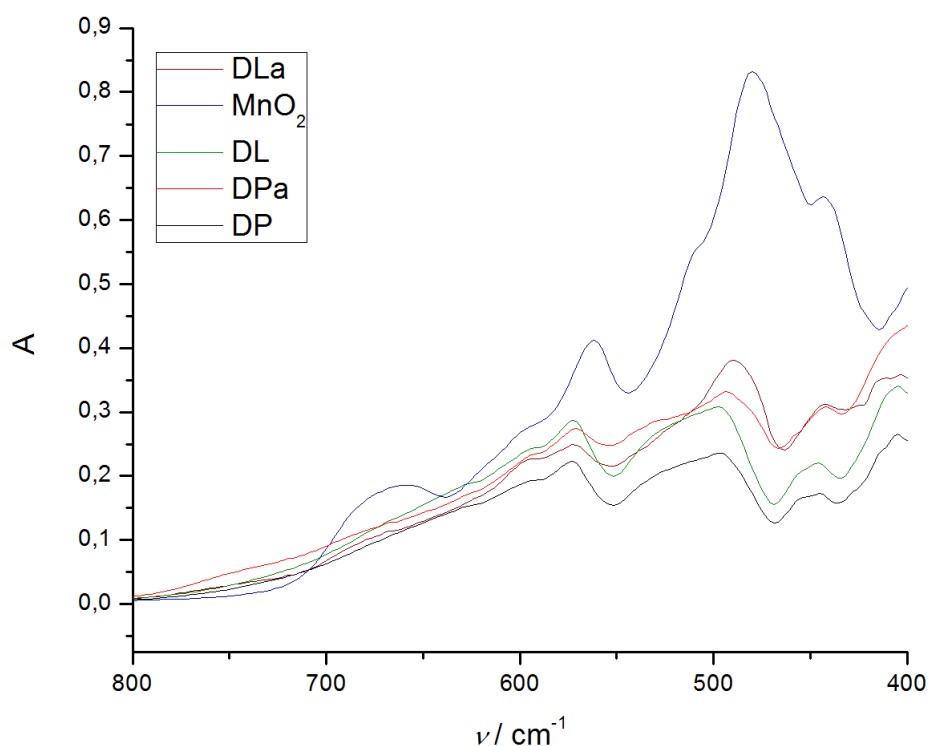
Slika 20. Usporedba rezultata FTIR analize uzoraka DP, DPa, DL, DLa s P2 (VIM)¹⁸

Na slici 20. prikazani su rezultati FTIR analize uzoraka DP, DPa, DL, DLa koji su uspoređeni s uzorkom P2. Kod svih uzoraka javljaju se vrpce karakteristične za karbonatnu skupinu: na 1393 i 872 i 711 cm^{-1} , s time da se vrpca na 711 cm^{-1} u uzorku DP javlja tek kao rame na širokim Mn-O vrpčama u području 700 – 400 cm^{-1} , dok se kod DLa uopće ne vidi. Svi uzorci također sadrže široke vrpce u području karakterističnom za metal-kisik veze. Vrpca na ~ 715 cm^{-1} vezana je za istezanje Mn-O, Mn-O-Mn veza.¹⁹ Vrpca koja se kod uzorka P2 pojavljuje ~ 1630 cm^{-1} pripada kristalno vezanoj vodi.¹⁹

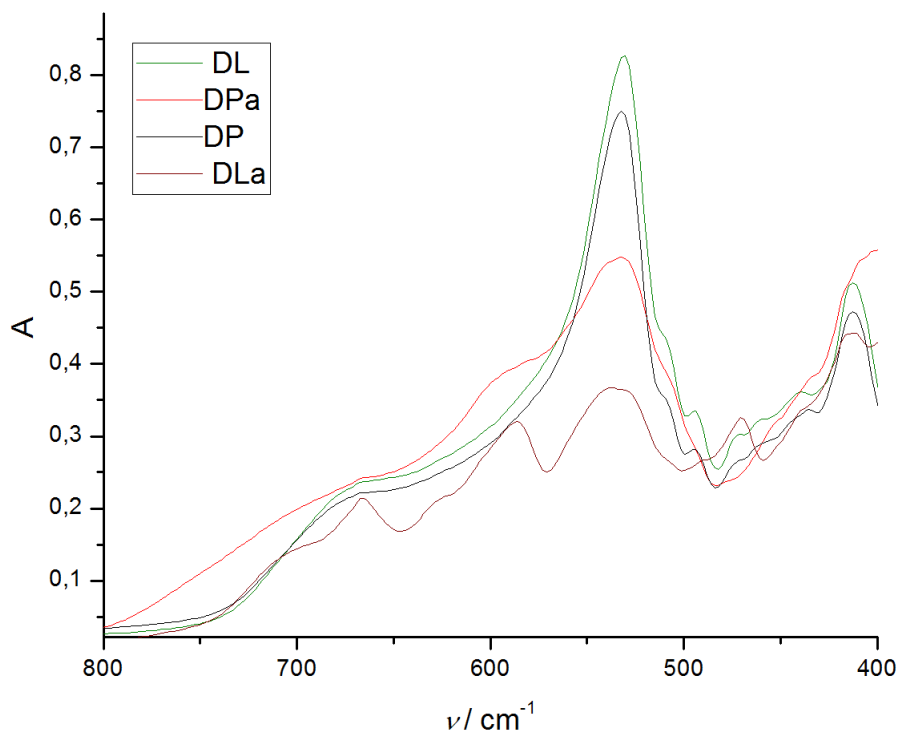
Vrpca koja se pojavljuje pri 598 cm^{-1} javlja se kod svih uzoraka, ali je najizraženija kod uzorka DLa. Uzorak DLa ima ostale vrpce slabijeg intenziteta što je posljedice nedovoljne količine praha ili njegove rahlije strukture s izuzetkom kojeg čine vrpce na 604 cm^{-1} i 481 cm^{-1} koje su vezane za Mn-O veze. Uzorci DP i DL imaju slične spektre kao i uzorak P2.

Ostale vrpce koje se javljaju u rasponu od 650 - 450 cm^{-1} vezane su za istezanje i način deformacije MnO_6 grupa.²⁰

Uzorci su zatim žareni na 600 °C u svrhu dobivanja kristalnog kalcijevog manganita, a dobiveni spektri su uspoređeni s spektrima manganova dioksida žarenog na 600 °C (slika 21.) koji je po kristalnom sastavu Mn_2O_3 i sadrži vrpce karakteristične za Mn-O veze. Vidljivo je da su spektri uzoraka DP, DPa, DL, DLa žarenih na 600 °C dosta slični, a vrpce koje odgovaraju Mn-O vezama položajem većinom odgovaraju onima na spektru manganova dioksida žarenog na 600 °C. Stoga je moguće da je neidentificirana prelazna faza koja nastaje na 600 °C dijelom slična Mn_2O_3 .

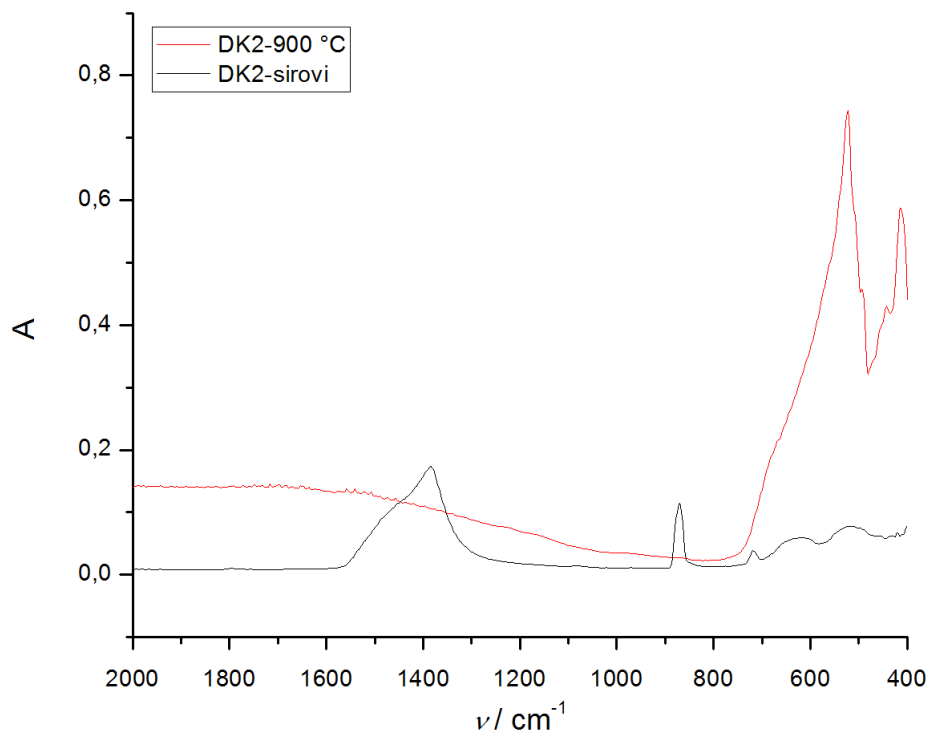


Slika 21. FTIR spektar uzoraka DP, DPa, DL, DLa, MnO₂ žarenih na 600 °C



Slika 22. FTIR spektar uzoraka DP, DPa, DL, DLa, žarenih na 900 °C

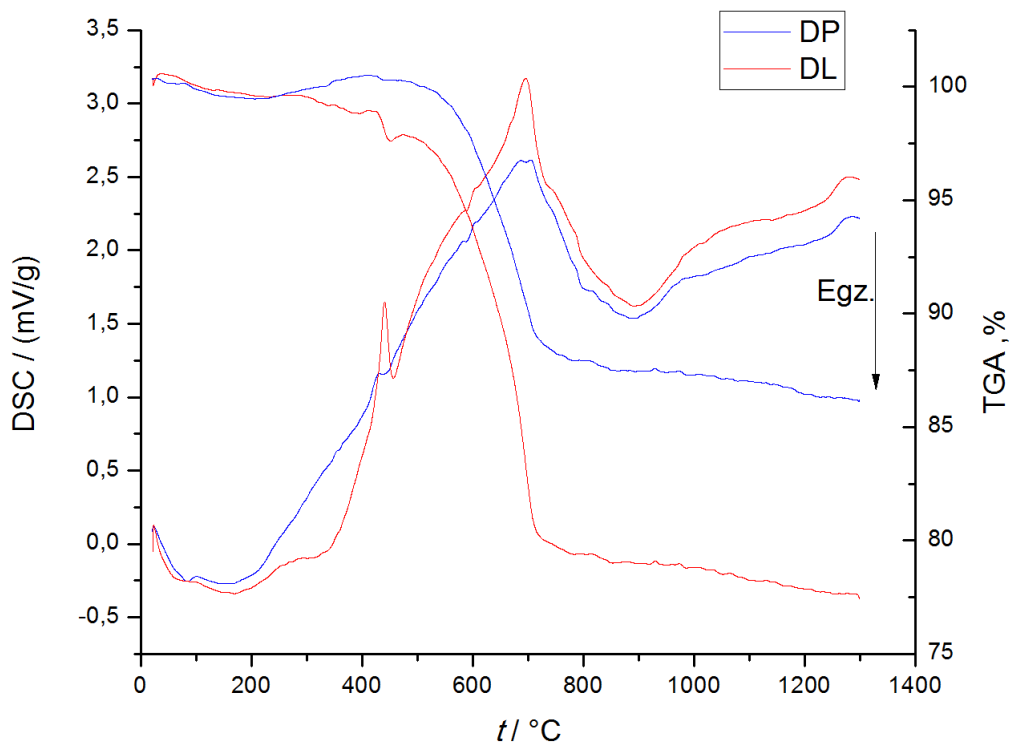
Na slici 22. prikazani su FTIR spektri uzoraka DP, DPa, DL, DLa žarenih na 900 °C. Vidljivo je kako su spektri uzoraka DL i DP slični, osim što se javljaju različiti intenziteti vrpce. Zaluženi uzorci DPa i DLa imaju spektre koji se razlikuju od spektra kiselih uzoraka. Uzorak DLa sadrži vrpce jačeg intenziteta na 625, 586, 534 cm^{-1} koje su vezane za karakteristične vrpce vezane za Mn-O vibracije.²¹ Svi uzorci osim uzorka DPa sadrže vrpcu na $\sim 411 \text{ cm}^{-1}$ koja je vezana uz rastezanje Mn-O veza oktaedarski koordiniranog Mn.²²



Slika 23. FTIR spektri sirovog uzorka DK2 i uzorka DK2 žarenog na 900 °C

Na slici 23. prikazani su FTIR spektri sirovog uzorka DK2 i DK2 koji je žaren na 900 °C. Sirovi uzorak sadrži karakteristične vrpce na 1378 cm^{-1} i 865 cm^{-1} koje pripadaju kalcijevom karbonatu, odnosno karbonatnim skupinama. Žarenjem uzorka dolazi do smanjenja apsorbancije navedenih skupina, a na 900 °C dolazi do njihovog nestanka u uzorku koji pri toj temperaturi sadrži vrpce između 650 i 450 cm^{-1} koje se nalaze u kalcijevom manganitu. Položaj im se većinom poklapa s vrpcama kod DL i DP, uz manji pomak najintenzivnije vrpce pri 523 cm^{-1} .

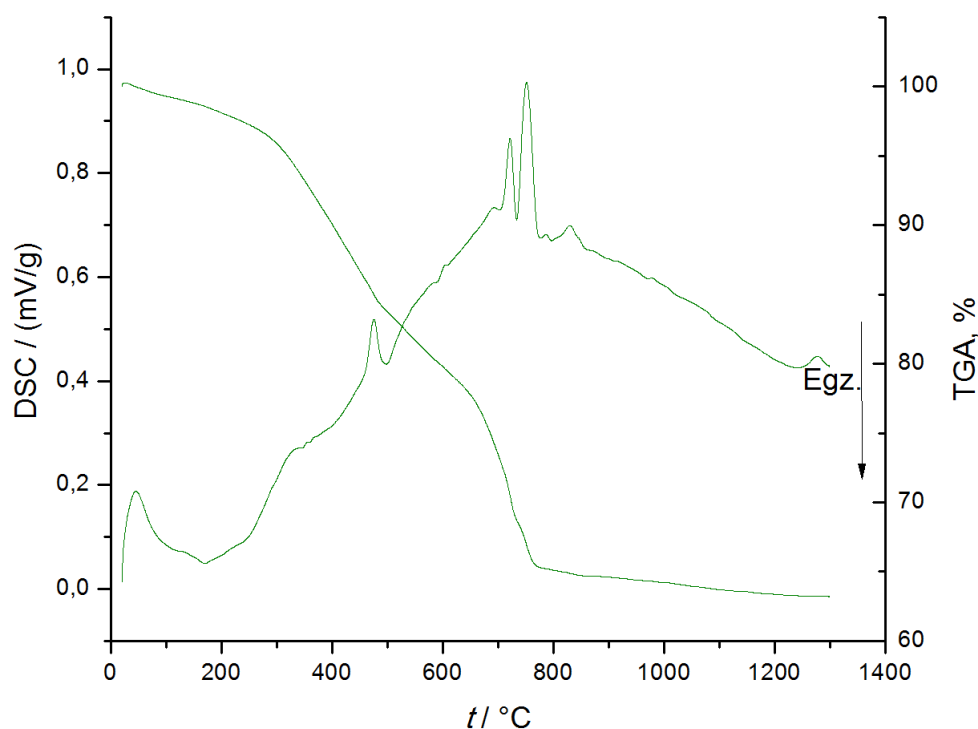
4.3. DSC/TGA analiza



Slika 24. DSC/TGA krivulja uzoraka DP i DL

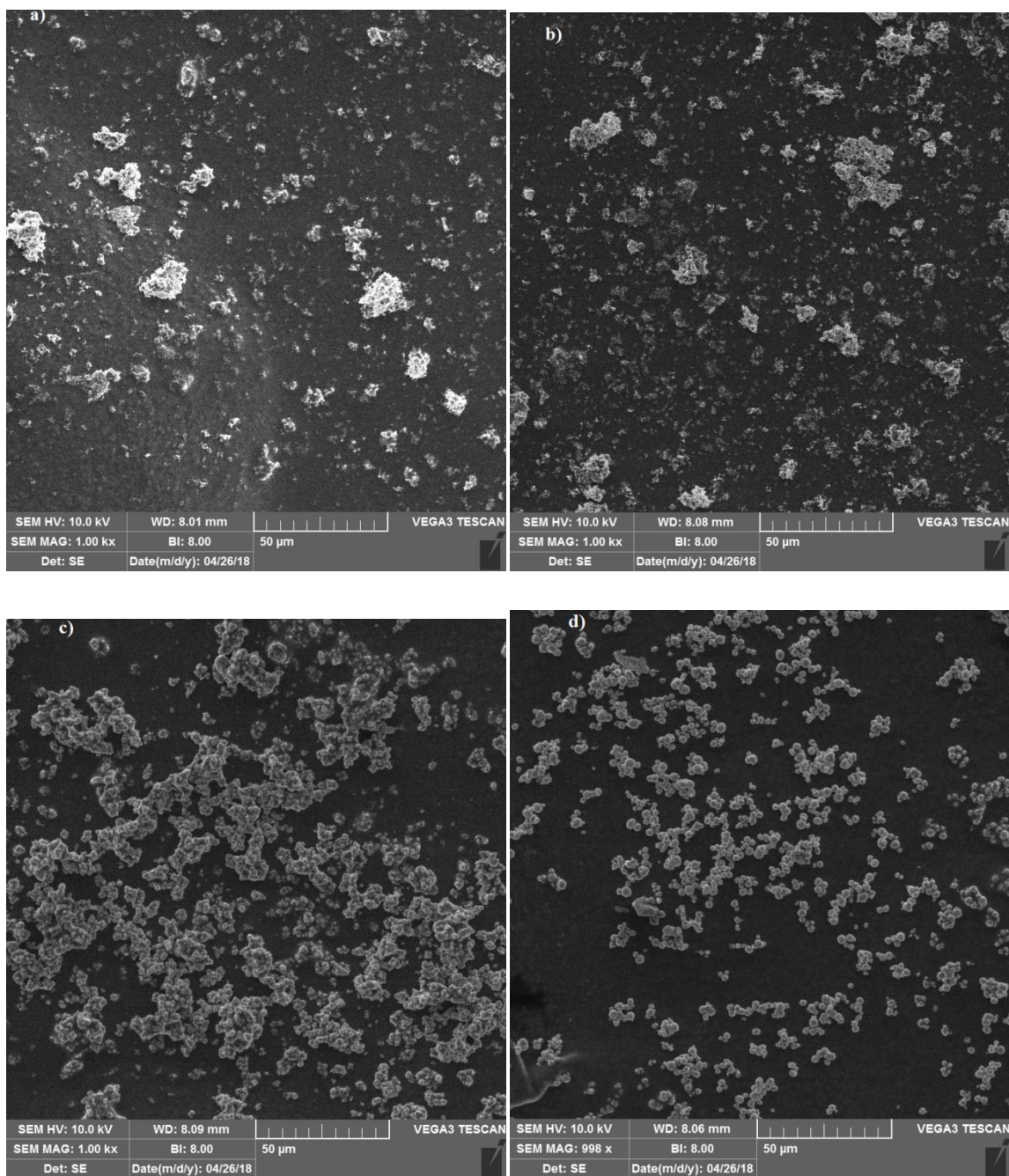
Na slici 24. nalazi se DSC/TGA krivulja uzoraka DP i DL. Zagrijavanjem uzoraka do 1300 °C nastaje gubitak mase od 13,78 % za uzorak DP i 22,55 % za uzorak DL. Zanimljivo je da DP pokazuje porast mase u intervalu 300 – 500 °C, što znači da dolazi do vezanja kisika. Može se pretpostaviti da je to posljedica oksidacije Mn^{2+} u više oksidacijsko stanje. Iz TGA krivulje vidljivo je da do prvog gubitka mase dolazi na temperaturi od 440 °C, koji je izraženiji kod uzorka DL. Gubitak mase prati endotermni maksimum na DSC krivulji kod oba uzorka. Može se pretpostaviti da je riječ o raspadu kompleksa metala s limunskom kiselinom, a da je izraženiji kod DL jednostavno zato što je reakcija sinteze bila manje energična te je manje organskih komponenti degradiralo prilikom sinteze. Veći gubitak mase kod DL također možda prekriva porast mase zbog oksidacije Mn^{2+} koji nije toliko izražen u tom uzorku. Zatim kod temperature od 690 – 700 °C dolazi do velikog gubitka mase kod oba uzorka što je posljedica većinom raspada karbonata, što je vidljivo iz endoternog maksimuma na DSC krivulji za oba uzorka. Pri temperaturi od 890 °C javlja se egzotermni maksimum na DSC krivulji kod oba uzorka koji se može pripisati nastanku kalcijevog manganita iz prijelazne faze vidljive na XRD. Kod uzorka DK2 (slika 25.) dolazi do gubitka mase od 36,89 %. Do

prvog gubitka mase dolazi u rasponu 300 – 600 °C kojeg prati blagi endotermni maksimum na DSC krivuljina 475 °C. S obzirom da se MnCO_3 raspada pri nižim temperaturama od CaCO_3 i pri tom oksidira u MnO_2 to možemo pripisati raspadu i oksidaciji Mn^{2+} dijela taloga.²³ Do slijedećih gubitaka mase dolazi na temperaturi od 600 – 800 °C, praćenog s nekoliko endotermnih maksimuma koji su vezani za gubitak preostalog CO_2 raspadom kalcijeva karbonata i preostalog $(\text{Ca},\text{Mn})\text{CO}_3$ i kristalizaciju prijelazne faze. Ovdje se ne vidi izraženi egzotermni maksimum prijelaza u CaMnO_3 .

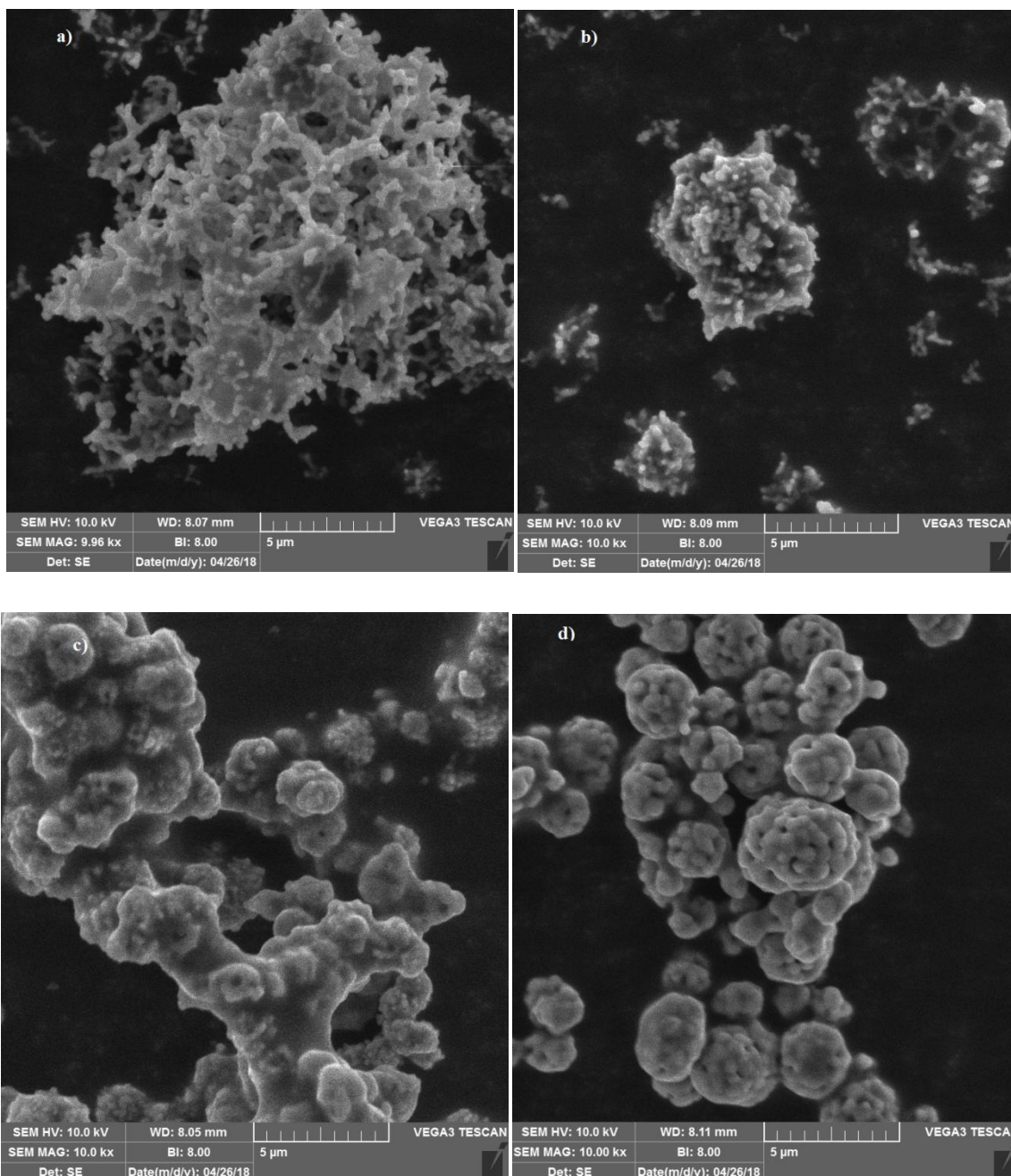


Slika 25. DSC/TGA krivulja uzorka DK2

4. 4. SEM analiza



Slika 26. SEM mikrografije pripremljenih suspenzija pod povećanjem 1000x: a) DP-900 °C, b) DL-900 °C, c) DK1-900 °C, d) DK2-900 °C



Slika 27. SEM mikrografije pripremljenih suspenzija pod povećanjem 10000x: a) DP-900 °C, b) DL-900 °C, c) DK1-900 °C, d) DK2-900 °C

Na slikama 26. i 27. prikazane su se SEM mikrografije pripremljenih suspenzija uzoraka DP, DL, DK1 i DK2 žarenih na 900 °C pri različitim povećanjima. Analizom mikrografija vidljivo je kako su kod uzorka DP-900 °C čestice praha sinterirane te čine razgranate spužvaste strukture. Prisutne su razne veličine čestica, ali uglavnom su to aglomerati. Kod uzorka DL- 900 °C, vidljivo je puno više aglomerata sačinjenih od čestica raznih veličina koji čine manje razgranate strukture. Prisutni tragovi mjehurića posljedica su sušenja otapala u kojemu je pripremljena suspenzija. Analizom uzorka DK1-900 °C vidljivo je kako nema

toliko puno krupnih aglomerata, a pri većem povećanju (10000 x) aglomerati izgledaju kao da su spojeni amorfnom fazom. Analizom uzorka DK2-900 °C utvrđeno je kako su pri manjem povećanju (1000 x) čestice ravnomjernije i kontinuirano raspoređene. Pri većem povećanju vidljivo je da su aglomerati sačinjeni od manjih čestica koje zajedno čine kuglice, a u usporedbi s uzorkom DK1-900 °C prisutno je manje amorfne faze.

5. ZAKLJUČAK

Svrha ovoga rada bila je sintetizirati čisti prah kalcijeva manganita pomoću Pechinijeve metode, limunske metode i metode koprecipitacije, te iz sintetiziranog praha pripremiti prevlake. Sintetizirane uzorke potrebno je žariti na temperaturi ≥ 700 °C da bi kristalizirao CaMnO_3 . Analizom dobivenog praha utvrđeno je kako metodom koprecipitacije nastaje najčišće kristalan kalcijev manganit, te da je iskorištenje znatno bolje nego kod druge dvije metode. Zaluživanje uzoraka na početku sinteze limunskom i Pechinijevom metodom nije se pokazalo uspješnim za sintezu kalcijeva manganita jer tako nastaje nehomogena smjesa i otežava se mogućnost nastanka i kristalizacije kalcijeva manganita.

Kod svih metoda raspadom karbonata na 600 °C nastaje ista ili slična prelazna faza, a koja nije uspješno identificirana. Na temperaturi žarenja od 900 °C navedeni spojevi nisu prisutni, nego je vidljivo da nastaje kalcijev manganit uz malu primjesu marokita kod limunske i Pechinijeve metode.

Za pripremu prevlaka korištena je metoda nanošenja iz suspenzije. Analizom SEM mikrografija utvrđeno je da su adekvatne prevlake pripremljene iz uzorka DK2 žarenog na 900 °C uz kontinuirano raspoređene čestice odgovarajuće veličine.

6. LITERATURA

1. S. Zhao, J. Zheng, F. Jiang, Y. Song, M. Sun, X. Song, *Co-precipitation synthesis and microwave absorption properties of CaMnO_3 doped by La and Co*, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2015, 26, 8603 – 8608
2. X. Han, T. Zhang, J. Du, F. Cheng, J. Chen, *Porous calcium–manganese oxide microspheres for electrocatalytic oxygen reduction with high activity*, Chemical Society Reviews, 2013, 4, 368 – 376
3. H. Onishi, T. Hotta, *Anorbital-based scenario for the magnetic structure of neptunium compounds*, New Journal of Physics, 2004, 6, 193
4. S. Fritsch, A. Navratsky, *Thermodynamic properties of manganese oxides*, Journal of the American Ceramic Society, 1996, 79, 1761 - 1768
5. I. Gil de Muro, M. Insausti, L. Lezama, T. Rojo, *Morphological and magnetic study of CaMnO_{3-x} oxides obtained from different routes*, Journal of Solid State Chemistry, 2005, 178, 928 – 936
6. F. Brleković, *Optimiranje priprave kalcijevog manganita*, diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2017
7. 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, 2013, 1 - 3, 1 - 29
8. L. Hueso, N. Mathur, *Nanotechnology: Dreams of a hollow future*, Nature, 2004, 427, 301 – 304
9. Lj. Majdandžić, *Fotonaponski sustavi*, priručnik, http://www.solarni-paneli.hr/pdf/01_handbook_fotonapon.pdf
10. H. Hug, M. Bader, P. Mair, T. Glatzel, *Natural pigments in dye-sensitized solar cells*, Applied Energy, 2014, 115, 216 – 225
11. https://www.pmf.unizg.hr/download/repository/materijali_poluvodici.pdf (pristup: 4. 2. 2017., 12:58)
12. F. Bella, C. Gerbaldi, C. Barolo, M. Grätzel, *Aqueous dye-sensitized solar cells*, Chemical Society Reviews, 2015, 44, 3431 - 3473
13. A. Dergez, *Bojom senzibilizirane solarne ćelije na osnovi ZnO i TiO₂*, završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2017
14. A. E. Danks, S. R. Hall, Z. Schnepf, *The evolution of "sol-gel" chemistry as a technique for materials synthesis*, Material Horizons, 2016, 3, 91 - 112

15. N. G. Eror, H. U. Anderson, *Polymeric precursor synthesis of ceramic materials*, Materials Research Society, 1986, 73, 571 - 577
16. J. Philip, T. R. N. Kutty, *Preparation of manganite perovskites by a wet-chemical method involving a redox reaction and their characterisation*, Materials Chemistry and Physics, 2000, 63, 218 - 225
17. C. S. Sanmathi, Y. Takahashi, D. Sawaki, Y. Klein, R. Retoux, I. Terasaki, J. G. Noudem, *Microstructure control on thermoelectric properties of $\text{Ca}_{0.96}\text{Sm}_{0.04}\text{MnO}_3$ synthesised by co-precipitation technique*, Materials Research Bulletin, 2010, 45, 558 – 563
18. V. Dragčević, A. Havliček, *Nanošenje CaMnO_3 prevlake iz suspenzije keramičkog praha*, Vježbe iz inženjerstva materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2018
19. S. Liang, F. Teng, G. Bulgan, R. Zong, Y. Zhu, *Effect of phase structure of MnO_2 nanorod catalyst on the activity for CO oxidation*, The Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112, 5307 - 5315
20. C. M. Julien, M. Massot, *Lattice vibrations of materials for lithium rechargeable batteries I, Lithium manganese oxide spinel*, Materials Science and Engineering, 2003, B97, 217 - 230
21. A. Vázquez-Olmos, R. Redón, G. Rodríguez-Gattorno, M. E. Mata-Zamora, F. Morales-Leal, A. L. Fernández-Osorio, J. M. Saniger, *One-step synthesis of Mn_3O_4 nanoparticles: Structural and magnetic study*, Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 291, 175 – 180
22. J. Du, Y. Gao, L. Chai, G. Zou, Y. Li, Y. Qian, *Hausmannite Mn_3O_4 nanorods: synthesis, characterization and magnetic properties*, Nanotechnology, 2006, 17, 4923 – 4928
23. L. Biernacki, S. Pokrzywnicki, *The thermal decomposition of manganese carbonate*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 1999, 55, 227 - 232

7. ŽIVOTOPIS

Anamarija Havliček je rođena 19.12.1993.godine u Zagrebu. Osnovnu školu u Garešnici pohađala je u razdoblju od 2000. do 2008. godine. U razdoblju od 2008. do 2012. završila je Opću gimnaziju u Garešnici. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu, studijski program Kemija i inženjerstvo materijala na preddiplomskom studiju upisala je 2012. Stručnu praksu je odradila u tvornici lakosavitljive ambalaže Bakrotisak d.d. u Garešnici. Preddiplomski studijski program Kemija i inženjerstvo materijala završila je 2016., te iste godine upisuje diplomski studijski program Kemija i inženjerstvo materijala.