

# VYUŽITÍ TERMICKÉ ANALÝZY PRO STUDIUM PEROVSKITŮ

## $\text{SrSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$

Jan HROCH, Žaneta DOHNALOVÁ, Petra ŠULCOVÁ

*Katedra anorganické technologie, Fakulta chemicko - technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice, Česká republika, e-mail: jan.hroch@student.upce.cz*

### ÚVOD

Perovskity jsou směsné oxidy, které lze popsat obecným vzorcem  $\text{ABX}_3$ . Kationty jsou označeny A, B a liší se iontovým poloměrem. Kationt A je větší než kation B [1]. Písmenem X je označován aniont, nejčastěji se jedná o kyslík, ale mohou to být i halogenidy [2]. Podle valence kationtů lze kyslíkaté perovskity rozdělit do těchto skupin:

- Kationty A a B mají stejnou valenci – například  $\text{La}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_3$ ;
- Kationt  $\text{A}^{\text{II}}$  a kationt  $\text{B}^{\text{IV}}$  – například  $\text{Sr}^{\text{II}}\text{Sn}^{\text{IV}}\text{O}_3$ ;
- Kationt  $\text{A}^{\text{I}}$  a kationt  $\text{B}^{\text{V}}$  – například  $\text{K}^{\text{I}}\text{Nb}^{\text{V}}\text{O}_3$  [3].

Perovskitové sloučeniny mají vynikající termické, chemické, optické, magnetické, fotoluminiscenční a katalytické vlastnosti, proto nachází široké uplatnění v průmyslu (příkladem lze uvést: výrobu vysokoteplotních čidel, solárních článků a tzv. cool pigmentů) [4-6]. Cool pigmenty jsou v dnešní době zajímavým tématem, jedná se o pigmenty, které mají vysokou odrazivost v blízké infračervené oblasti. Použitím těchto pigmentů na fasády a střechy budov nedochází k výraznému zvyšování teplot [7].

Cílem této práce bylo zjistit teplotní rozsah vzniku perovskitové fáze  $\text{SrSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$ , popsat chemické a fázové složení připravených pigmentů.

### EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Perovskitové pigmenty  $\text{SrSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$  byly připraveny klasickou keramickou metodou. Pro přípravu pigmentů byly použity dvě reakční směsi, které obsahovaly buď  $\text{MnCO}_3$  jako výchozí sloučeninu nebo  $\text{MnO}_2$ , dále  $\text{SnO}_2$  a  $\text{SrCO}_3$ .

Výchozí suroviny byly naváženy ve stechiometrickém poměru a homogenizovány v porcelánové třecí misce po dobu 10 minut. Po zhomogenizování byly reakční směsi převedeny do korundových kelímků a vypáleny v elektrické odporové peci při teplotách 1200, 1300, 1400 a 1500 °C po dobu 4 hodin (s růstem ohřevu 10 °C/min).

Připravené práškové materiály byly charakterizovány fázovou analýzou s využitím difraktometru Rigaku (Miniflex 600, Japonsko). Použitý difraktometr disponoval Cu anodou a vysokorychlostním polovodičovým detektorem s označením D/TeX Ultra. Měření probíhalo v úhlu  $2\theta$  10 – 80°. U připravených perovskitů byly zkoumány elektronové stavy a vazebné energie za pomoci rentgenové fotoelektronové spektroskopie (XPS) Scienta – Omicron (ESCA 2SR, Německo). Měření bylo provedeno ve vakuu pod  $1 \cdot 10^{-9}$  mBar a s použitím monochromatického rentgenového záření (Al  $\text{K}\alpha$ , 1486,6 eV).

Reakční směsi byly podrobeny simultánní termické analýze DTA/TG na přístroji Netzsch (STA 449C Jupiter, Německo). Měření bylo realizováno v rozmezí teplot 30 – 1300 °C s rychlostí ohřevu 10 °C/min a pod inertní argonovou atmosférou.

## VÝSLEDKY A DISKUZE

Fázová složení perovskitů připravených ze dvou reakčních směsí jsou zobrazena v tabulce 1 a 2. Z tabulek je patrné, že teplota kalcinace a výchozí suroviny nemají vliv na fázové složení  $\text{SrSn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$ . U všech pigmentů je nalezena stejná fáze  $\text{SrSnO}_3$ , která je označena v databázi číslem 01-070-4389. Z fázového složení lze usoudit, že dochází k zabudování manganových iontů do krystalové struktury.

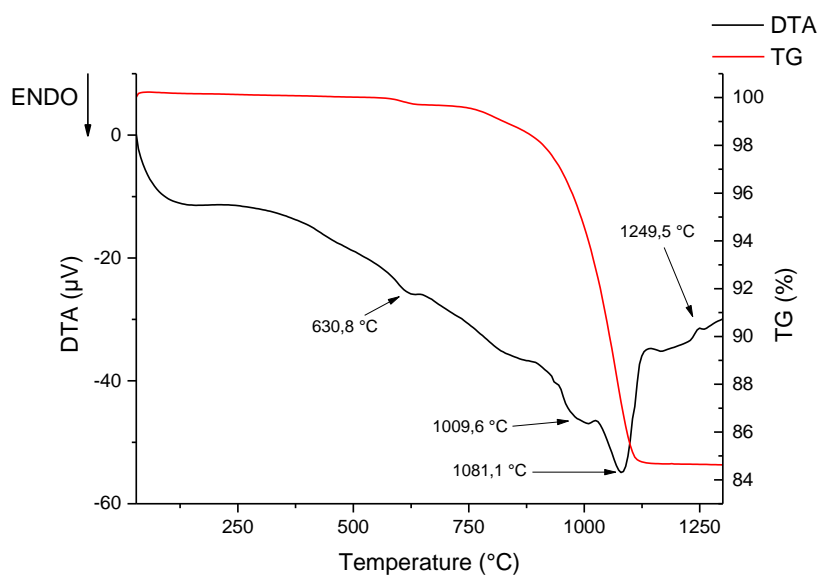
*Tabulka 1: Fázové složení pro perovskit připravený z  $\text{MnO}_2$*

Teplota kalcinace [°C]	Zjištěná fáze	Struktura	JCPDS číslo
1200	$\text{SrSnO}_3$	Kosočtverečná	01-070-4389
1300	$\text{SrSnO}_3$	Kosočtverečná	01-070-4389
1400	$\text{SrSnO}_3$	Kosočtverečná	01-070-4389
1500	$\text{SrSnO}_3$	Kosočtverečná	01-070-4389

*Tabulka 2: Fázové složení pro perovskit připravený z  $\text{MnCO}_3$*

Teplota kalcinace [°C]	Zjištěná fáze	Struktura	JCPDS číslo
1200	$\text{SrSnO}_3$	Kosočtverečná	01-070-4389
1300	$\text{SrSnO}_3$	Kosočtverečná	01-070-4389
1400	$\text{SrSnO}_3$	Kosočtverečná	01-070-4389
1500	$\text{SrSnO}_3$	Kosočtverečná	01-070-4389

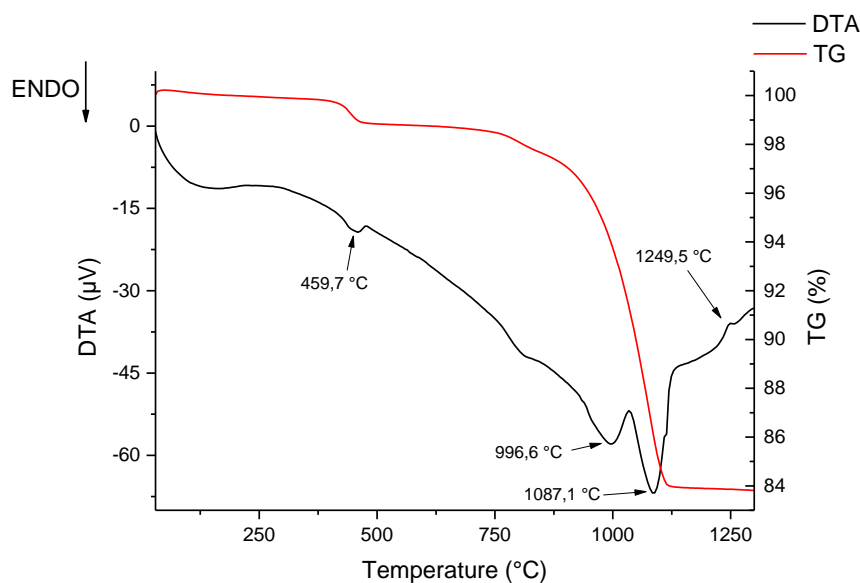
Na obrázku 1 je zobrazen záznam měření DTA/TG reakční směsi, kde je použit  $\text{MnO}_2$ . První hmotnostní úbytek se objevuje v rozmezí teplot 570 – 680 °C, na DTA křivce je doprovázen endotermním píkem s minimem 631 °C. Tento úbytek je spojen s rozkladem  $\text{MnO}_2$  na  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  a  $\text{O}_2$  [8]. Výrazný úbytek hmotnosti je zaznamenán v teplotním rozsahu 760 – 1200 °C. Tento úbytek hmotnosti je na DTA křivce doprovázen dvěma endotermními píky. První endotermní pík s minimem 1010 °C odpovídá změně krystalové struktury  $\alpha - \text{SrCO}_3$  na  $\beta - \text{SrCO}_3$ . Druhý endotermní pík lze přiřadit k samotnému rozkladu  $\text{SrCO}_3$  s minimem 1081 °C [10]. Posledním efektem na DTA křivce je exotermní pík s maximem 1250 °C, který odpovídá vzniku perovskitu. Celkový úbytek hmotnosti byl -15,3 hm. %.



Obrázek 1: TG a DTA křivky reakční směsi pro syntézu  $SrSn_{0,9}Mn_{0,1}O_3$  ( $MnO_2$ )

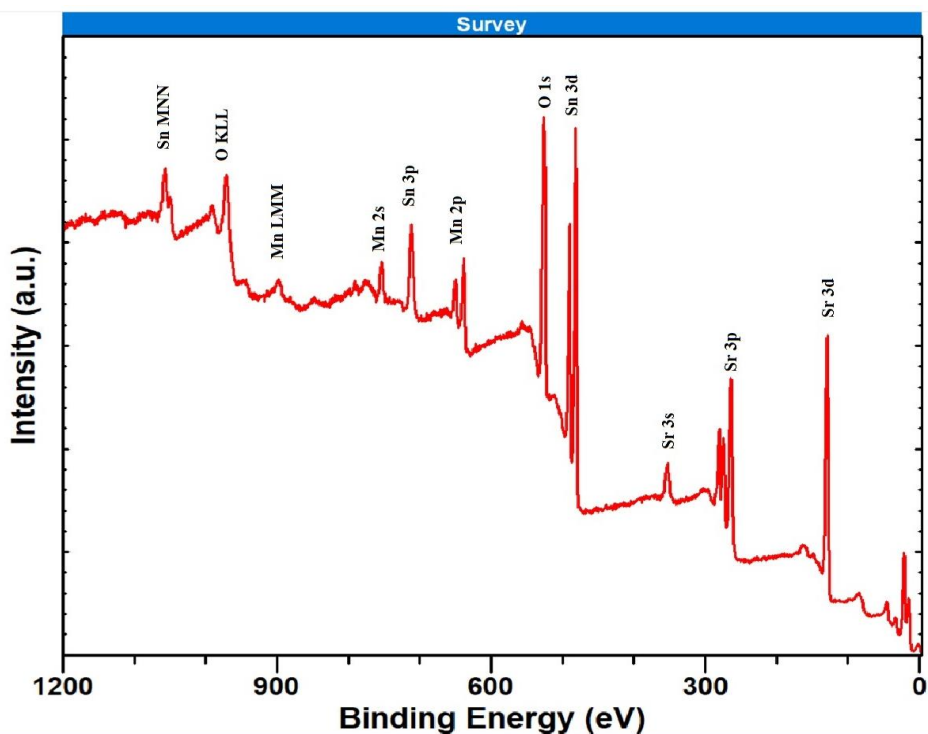
Na obrázku 2 je uveden záznam měření reakční směsi, která byla připravena s  $MnCO_3$ . První změna hmotnosti je v teplotním rozsahu 380 – 500 °C a na DTA křivce se projevuje endotermním píkem s minimem 460 °C a odpovídá rozkladu  $MnCO_3$  na  $MnO$  a  $CO_2$  [9]. Další úbytek hmotnosti je výraznější v rozmezí teplot 750 – 1200 °C. Na DTA křivce se objevují dva endotermní píky. První pík s minimem 997 °C odpovídá změně struktury  $SrCO_3$ . Druhý endotermní pík je spojen s rozkladem  $SrCO_3$  s minimem při teplotě 1087 °C. Poslední efekt souvisí se vznikem perovskitu s maximem 1250 °C. Celkový hmotnostní úbytek je –16,2 hm. %.

Z uvedených záznamů je tak zřejmé, že pro tvorbu perovskitových sloučenin je nezbytné realizovat jejich kalcinaci nad 1250 °C.



Obrázek 2: TG a DTA křivky reakční směsi pro syntézu  $SrSn_{0,9}Mn_{0,1}O_3$  ( $MnCO_3$ )

Na obrázku 3 je zobrazeno XPS spektrum pro perovskit, který byl kalcinován při teplotě 1200 °C a pro reakční směs složenou s MnO<sub>2</sub>. Z obrázku je patrné, že jsou zjištěny Augerovy elektrony a vazebné energie pro cín (MNN, 1057,9±0,3 eV), kyslík (KLL, 983,5±0,3 eV) a mangan (LMM, 904,7±0,3 eV). Dále jsou nalezeny základní linie prvků a jejich vazebné energie, pro Sn 3d s vazebnou energií 484,6±0,3 eV, Mn 2p s vazebnou energií 641,1±0,3 eV, Sr 3p s 280,0±0,3 eV a pro kyslík O 1s 531,6±0,3 eV.



Obrázek 3: XPS spektrum perovskitu po vypálení na teplotu 1200 °C pro reakční směs s MnO<sub>2</sub>

## ZÁVĚR

Výzkum práce byl zaměřen na přípravu a charakterizaci perovskitových pigmentů SrSn<sub>0,9</sub>Mn<sub>0,1</sub>O<sub>3</sub>. Připravené práškové pigmenty byly hodnoceny z hlediska fázového složení a chemického stavu. Reakční směsi byly podrobeny termické analýze pro zjištění dějů během kalcinace. Byly identifikovány jednotlivé fáze v reakčních směsích a také požadovaný perovskit, kdy k získání této fáze jsou nezbytné teploty nad 1250 °C.

## PODĚKOVÁNÍ

Tato práce vznikla za podpory IGA Univerzity Pardubice SGS\_2019\_004.

## LITERATURA

- [1] Bannikov V.V., Shein R.I., Kozhevnikov L.V., Ivanovskii L.A.: J. Magn. Magn. Mater, 320 (2008) 936.
- [2] Oh H.J., Kim H.J., Jeong H.J., Chang H.S.: Curr. Appl. Phys, 18 (2018) 1225.
- [3] Mitchell H.R., Welch D.M., Chakhmouradian R.A.: Mineral. Mag, 81 (2017) 411.
- [4] Zhang F.W., Tang J., Ye J.: Chem. Phys. Lett, 418 (2006) 174.
- [5] Li Y., Zhang H., Guo B., Wei M.: Electrochim. Acta, 70 (2012) 313.
- [6] Lu L., Ni S., Liu G., Xu X.: Int. J. Hydrog. Energy, 42 (2017) 23539.
- [7] Uemoto L.K., Sato N.M.N., John M.V.: Energ. Buildings, 42 (2010) 17.

- [8] Kim H.S., Kim J.S., Oh M.S.: Chem. Mater, 11 (1999) 557.
- [9] Pinc J., Jankovský O., Bartůněk V.: Chem. Pap, 71 (2017) 1031.
- [10] Bera J., Rout K.S.: Mater. Res. Bull, 40 (2015) 1187.