

SINTEZA KALCIJUM FERITNIH PEROVSKITA MIKROVALNO-POTPOMOGNUTOM DEKOMPOZICIJOM RAZLIČITIH PREKURSORA

Saša Zeljković^{*1}, Toni Ivas², Jelena Penavin-Škundrić³, Slavica Sladojević³, Ljubica Vasiljević⁴

¹Univerzitet u Banjoj Luci, Prirodno-matematički fakultet, Banja Luka, BiH

²ETH Zürich, Odsjek za materijale, Zürich, Švicarska

³Univerzitet u Banjoj Luci, Tehnološki fakultet, Banja Luka, BiH

⁴Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Tehnološki fakultet, Zvornik, BiH

ISSN 2232-755X

UDC: 661.842.091.3

DOI: 10.7251/GHTE1410019Z

Originalni naučni rad

Sinteza kalcijum feritnih pudera tipa perovskita je izvršena u kratkom vremenskom periodu putem dekompozicije karbonatnih i oksidnih prekursora korištenjem mikrovalne iradijacije (2.45 GHz, snage do 250 W). Na temperaturnim i energetskim dijagramima je kontinuirano bilježena apsorbovana, reflektirana i primjenjena snaga te temperatura uzorka. Karbonatni i oksidni prekursori su uspješno transformisani u kalcijum ferit. Početni materijali i produkti su karakterizirani difrakcijom X-zraka (XRD). Sinteza iz kalcijum oksida i magnetita se gledano po kristaliziranosti finalnog produkta pokazala uspješnijom. U poređenju sa dobro poznatim tradicionalnim putevima sinteze predstavljena metoda mikrovalno - potpomognute dekompozicije prekursora je brza, čista i energetski efikasna. Uz korištenje na mikrovalnu iradijaciju osjetljivih prekursora ovdje predstavljeni sintetski put zagrijavanjem mikrovalnm zračenjem može biti preporučen za proizvodnju kalcijum feritnih i drugih materijala tipa perovskita.

Ključne riječi: Kalcijum feritni puderi, mikrovalno potpomognuta sinteza, perovskiti

UVOD

Feriti su kompleksni oksidi koji u svom sastavu sadrže željezo posebno interesantni zbog svojih magnetnih osobina. Kalcijum feriti, kao posebna grupa, se odlikuju odabranim osobinama koje su omogućile primjenu u industriji čelika [1], kao adsorbensi [2] te u optičkim memorijama [3]. U ranijim studijama opisana je sinteza kalcijum ferita i to sol gel metodom [4,5] te metodom čvrstog stanja [6] uz napomenu da reakcioni mehanizam i dalje ostaje nedovoljno razjašnjen.

Primjena mikrovalnog zračenja u sintezi oksida tipa perovskita je opisana u nekoliko radova i označena je kao vrlo uspješna sintetska metoda s obzirom na utrošenu energiju i vrijeme. U radovima je opisano korištenje citratnih [7,8], nitratnih [9,10] te karbonatnih i oksidnih prekursora [11]. U prethodnim istraživanjima se takođe spominje i sinteza samog CaTiO₃ pudera i to hidrotermalnom metodom. [12]

Teorije o interakciji materijal – mikrovalno polje jos uvijek nisu u stanju da objasne mnoge od fenomena povezanih sa mikrovalovima jednim dijelom i zbog specifičnosti interakcije svakog posebnog materijala sa mikrovalovima.

Primjena mikrovalnog zračenja u sintezi oksida tipa perovskita je opisana u nekoliko radova i označena je kao vrlo uspješna sintetska metoda s obzirom na utrošenu energiju i vrijeme. U radovima je opisano korištenje citratnih [7,8], nitratnih [9,10] te karbonatnih i oksidnih prekursora [11]. U prethodnim istraživanjima se takođe spominje i sinteza samog CaTiO₃ pudera i to hidrotermalnom metodom. [12]

Teorije o interakciji materijal – mikrovalno polje jos uvijek nisu u stanju da objasne mnoge od fenomena povezanih sa mikrovalovima jednim dijelom i zbog specifičnosti interakcije svakog posebnog materijala sa mikrovalovima.

Osnovne karakteristike mikrovalnog zračenja uključuju: penetrativnu radijaciju, rapidno zagrijavanje, selektivno zagrijavanje materijala te samoograničavanje zagrijavanja što podrazumijeva sveobuhvatnu studiju za svaki posmatrani materijal.

Kako bi se dale osnovne smjernice za daljnje sinteze i istraživanja, u ovom radu je testirano nekoliko mješavina prekursora (karbonati i oksidi kalcijuma i željeza) uz varijabilnu snagu magnetnog polja.

* Korespondentni autor: Saša Zeljković, Univerzitet u Banjoj Luci, Prirodno-matematički fakultet, Banja Luka, BiH, e-mail: zeljkovics@yahoo.com. Rad je izložen na međunarodnom naučnom skupu *X Savjetovanje hemičara, tehnologa i ekologija Republike Srpske* u Banjaluci, novembar 2013

MATERIJALI I METODE RADA

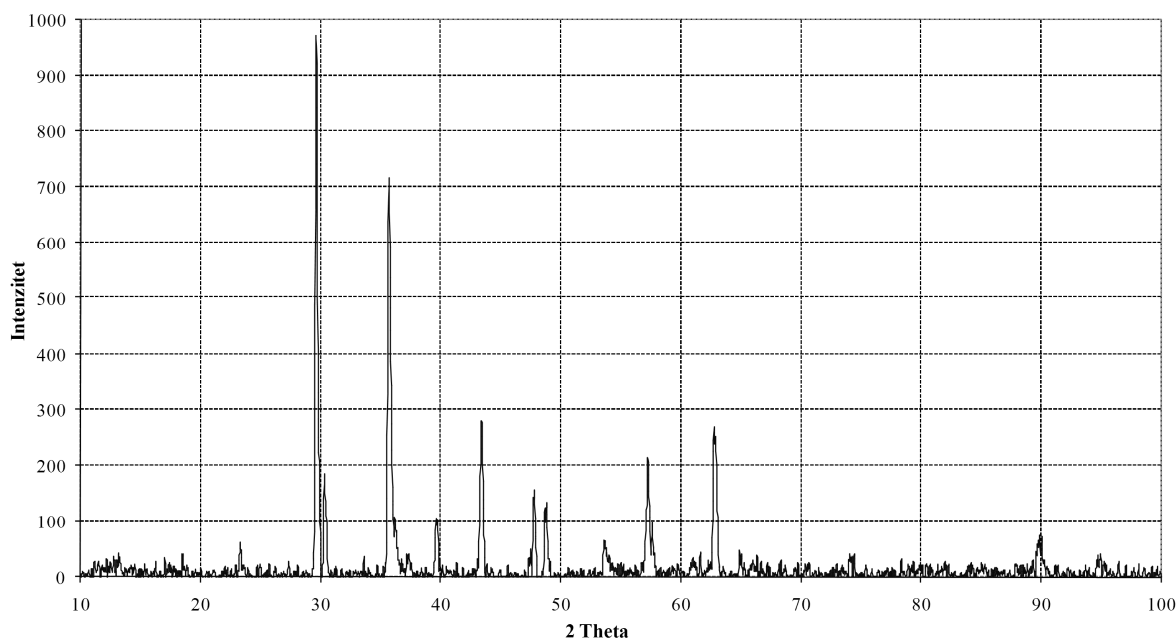
Za sinteze su korišteni kalcijum karbonat (CaCO_3 , >99%, Fluka), željezo (II,III) oksid, (Fe_3O_4 , puder, <5 μm , 98%, Aldrich) te kalcijum oksid (CaO , 98%, Aldrich). Svaki od navedenih prekursora posjeduje različitu osjetljivost na mikrovalno zračenje. Tako kalcijum – karbonat posjeduje relativno nisku osjetljivost na MW zračenje dok se kod oksida osjetljivost razlikuje s obzirom da li se radi o magnetičnim ili nemagnetičnim jedinjenjima.

Odabrani prekursori su miješani u trajanju od sat vremena u omjeru neophodnom da bi se kao krajnji rezultat teoretski dobilo 3,000 g CaFeO_3 . Materijal prekursora je izlagan mikrovalnoj iradijaciji u kvarcnom nosaču. U ranijim studijama [13] je ispitan efekat mikrovalova na prazan kvarcni nosač. Tokom 25 minuta iradijacije nije došlo do povećanja temperature. Svi eksperimenti su izvedeni u atmosferi zraka sa ili bez strujanja.

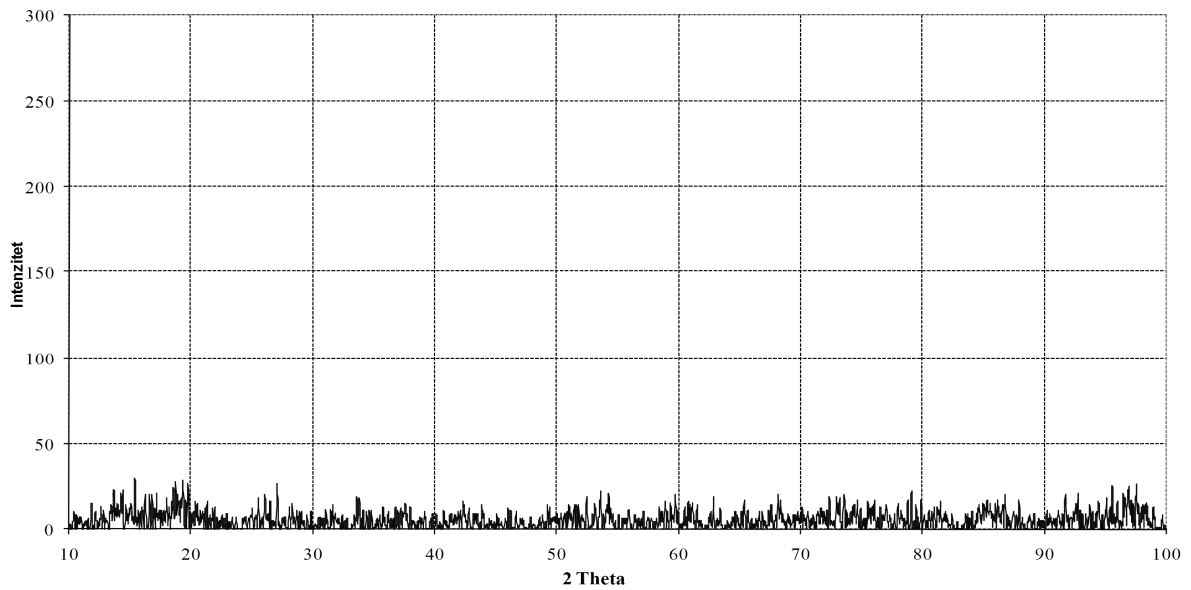
Mikrovalno zagrijavanje je izvedeno u WR-340 vodiču talasa. Mikrovalni generator maksimalne snage 1.2 kW na 2.45 GHz (Dipolar AB, Skellefteå, Švedska) je direktno povezan na vodič talasa. Upadna i reflektovana mikrovalna snaga je praćena putem otpornika visoke snage (S-TEAM STHT, Bratislava, Slovačka).

Svi uzorci su prije i poslije izlaganja mikrovalnoj iradijaciji analizirani putem difrakcije X zraka. Za mjerenje difraktograma pudera u ovom radu korišten je D5000 difraktometar sa Cu-K α cijevi ($\lambda=154\text{nm}$) i Θ - 2Θ konfiguracijom. Mjerenja su izvedena u opsegu od 10° do 100° 2θ sa korakom $0,02^\circ$.

Za eksperimente je pripremljena i difrakcijom X-zraka analizirana mješavina kalcijum karbonata i magnetita (slika 1) te kalcijum oksida i magnetita (slika 2).



Slika 1. XRD analiza prekursora - kalcijum karbonat i magnetit
Figure 1. XRD Analysis of precursors - calcium carbonate and magnetite



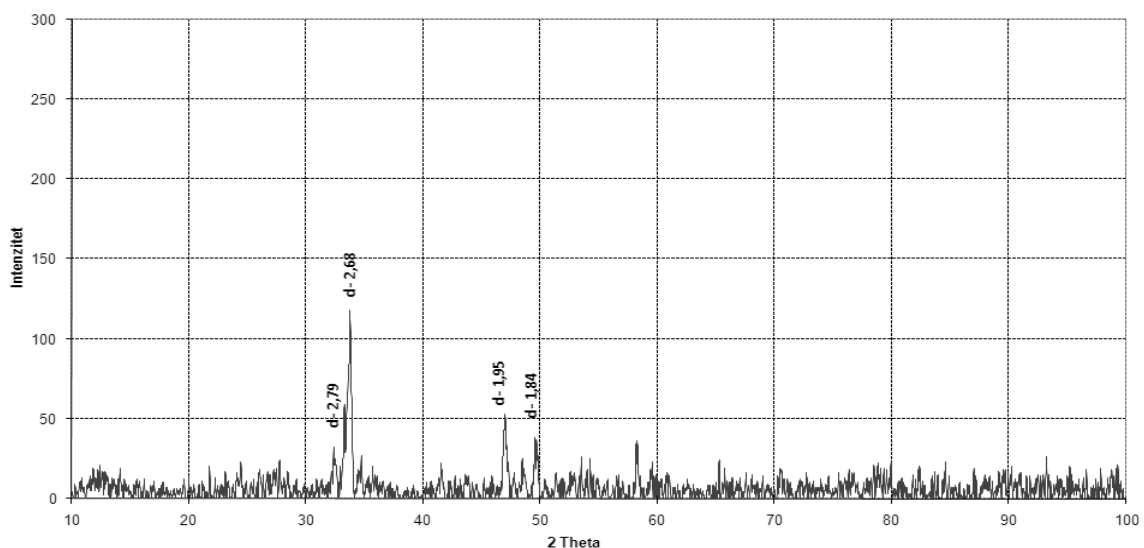
Slika 2. XRD analiza prekursora - kalcijum oksid i magnetit
Figure 2. XRD Analysis of precursors - calcium oxide and magnetite

REZULTATI I DISKUSIJA

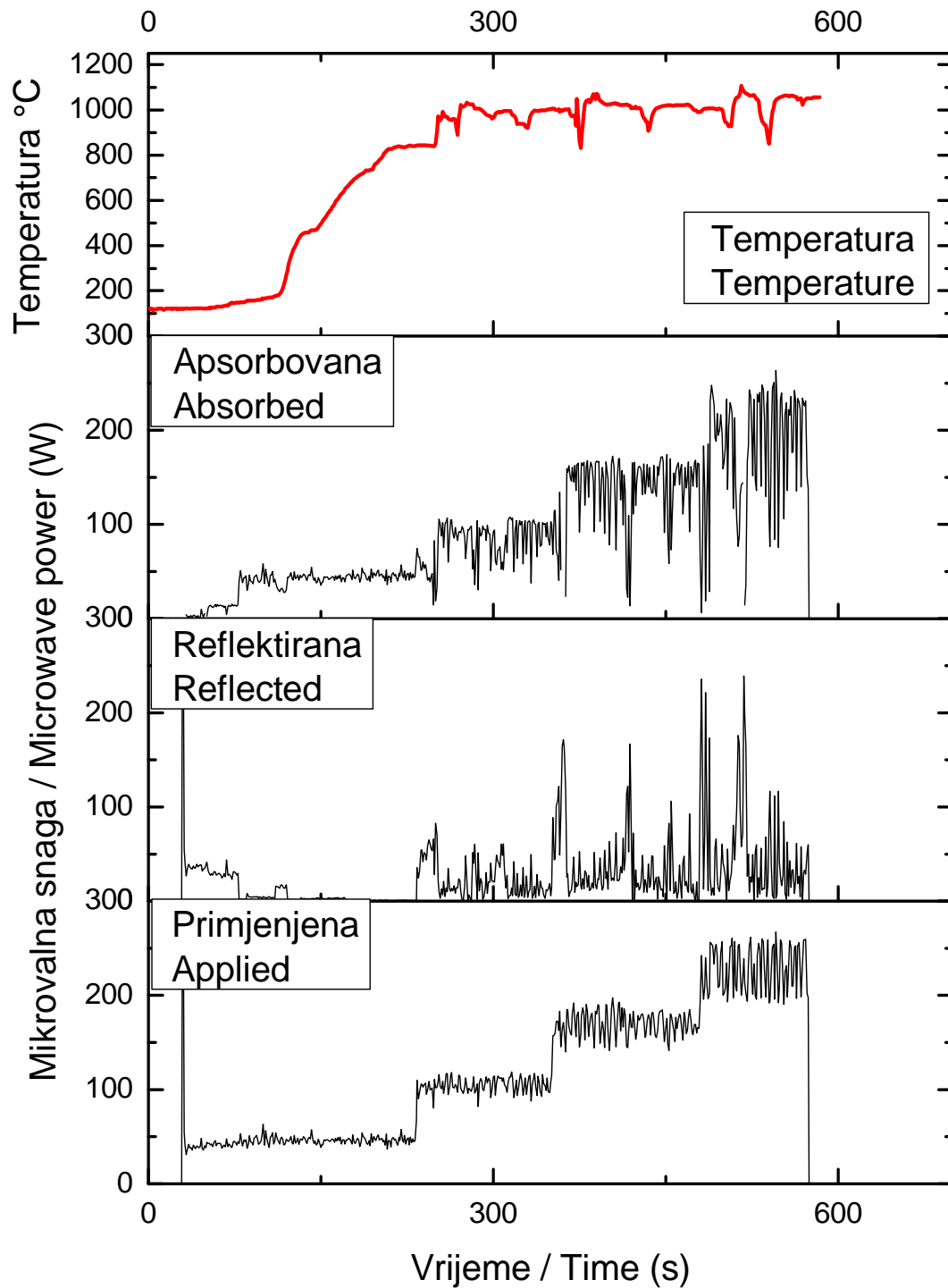
Sinteza kalcijum ferita (kalcijum karbonat i magnetit)

Grafikoni temperature uzorka, apsorbovane, reflektovane i primjenjene snage mikrovalnog zračenja prilikom sinteze kalcijum ferita iz karbonata i oksida pokazuju da se primjenjena snaga mijenjala od 100 do 250 W uz temperaturu uzorka koja je ostala na stabilnih 1000°C čak i kada je snaga primjenjenog zračenja povećana na više od 100W. (Slika 4)

Na X-ray difraktogramu materijala proizvedenog mikrovalnim zagrijavanjem magnetita i kalcijum karbonata su prisutni pikovi niskog intenziteta karakteristični za kalcijum feritnu kristalnu fazu. Intenzitet najvišeg pika ne prelazi 120 brojanja. (Slika 3)



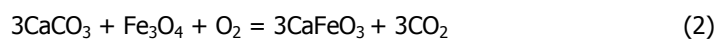
Slika 3. XRD analiza materijala proizvedenog mikrovalnim zagrijavanjem magnetita i kalcijum karbonata sa označenim pikovima kristalne faze kalcijum ferita
Figure 3. XRD Analysis of the material produced by microwave heating of magnetite and calcium carbonate with marked peaks of crystalline phases of calcium ferrites



Slika 4. Temperaturni i energetski dijagram za sintezu kalcijum ferita iz kalcijum karbonata i magnetita
 Figure 4. Temperature and energy diagram for the synthesis of calcium ferrite from calcium carbonate and magnetite

Sinteza kalcijum ferita (kalcijum oksid i magnetit)

Prilikom teoretskog poređenja mogućnosti sinteze po reakcijama (1) i (2)



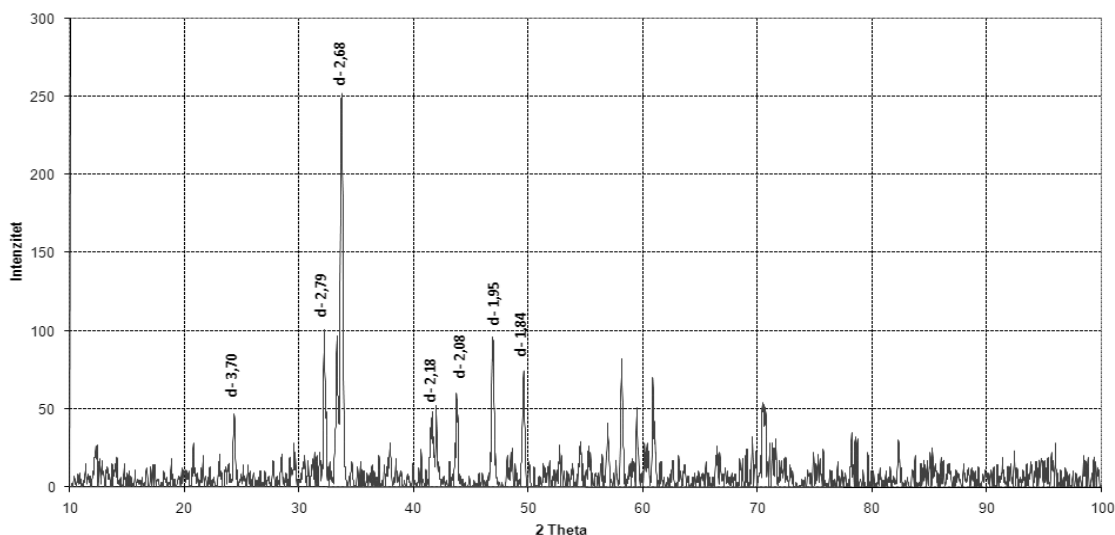
zaključeno je da je sinteza kalcijum feritnih jedinjenja polazeći od kalcijum oksida povoljnija jer se prilikom ove sinteze ne razvija ugljen dioksid. Takođe, ukupna masa prekursora se smanjuje.

U eksperimentu je korišteno mikrovalno zračenje snage do 150W u atmosferi zraka. U toku trajanja eksperimenta u i oko materijala je zabilježeno prisustvo plazme što je takođe vidljivo na dijagramu temperature. U zadnjem dijelu, eksperiment je izveden bez strujanja zraka što je omogućilo stabilan rast temperature (bez zabilježenog prisustva plazme) do 900°C. (Slika 6) Rezultirajući materijal je bio parcijalno sinterovan i veoma porozan.

U narednoj kalcinaciji korišteno je 0,9 g mješavine prekursora koji su zagrijavani u i bez atmosfere zraka uz varijabilnu primjenjenu snagu mikrovalnog zračenja. Kao i u nekim drugim eksperimentima i ovdje je primjećeno da intenzivnije strujanje i prisustvo zraka dovodi do stvaranja plazme. Takođe je značajno primjetiti da povećanje snage primjenjenog zračenja sa 100 W na 350 W nije dalo rezultate u smislu apsorpcije tog zračenja od strane materijala odnosno nije dovelo do povećanja temperature, već je izazvalo nestabilnost polja i smanjenje temperature uzorka. U nastavku eksperimenta je utvrđeno da rad bez strujanja zraka dovodi do stabilizacije temperature i otvara prostor za potpunu apsorpciju primjenjenog zračenja. Ipak, pri kraju eksperimenta je upotrebljen zrak kako bi se pomoglo u oksidaciji prisutnih komponenti, što je opet izazvalo nestabilnost u smislu nastanka plazme. Maksimalna postignuta temperature u toku eksperimenta je bila 1000°C. (Slika 7)

Rezultirajući materijal je vizuelno imao karakteristike parcijalno sinterovanog materijala i bio je veoma porozan.

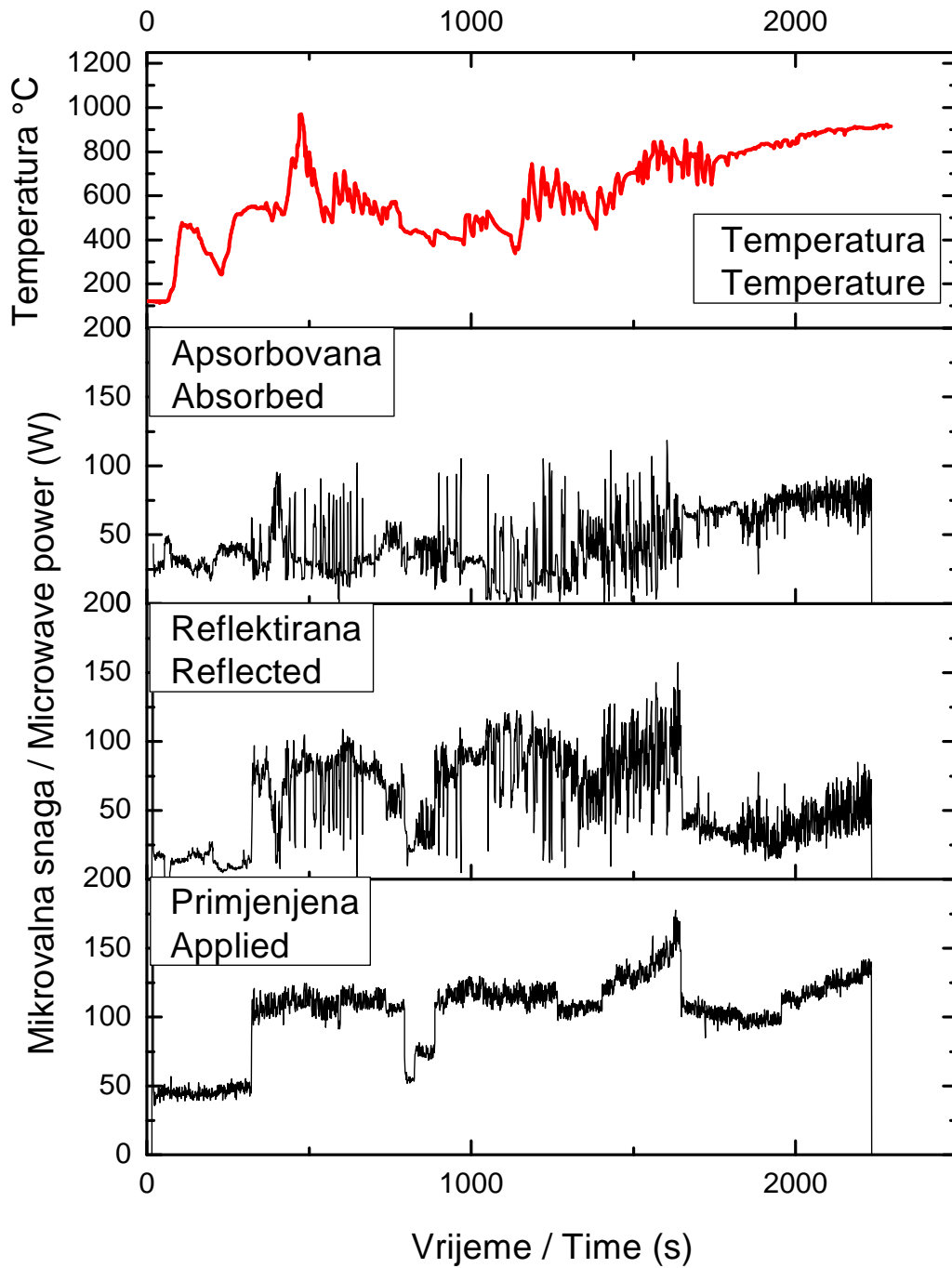
XRD mjerenje je ukazalo na postojanje izdiferencirane kristalne strukture, a prisutni pikovi potvrđuju prisustvo nekoliko različitih formulacija kalcijum ferita. (Slika 5)



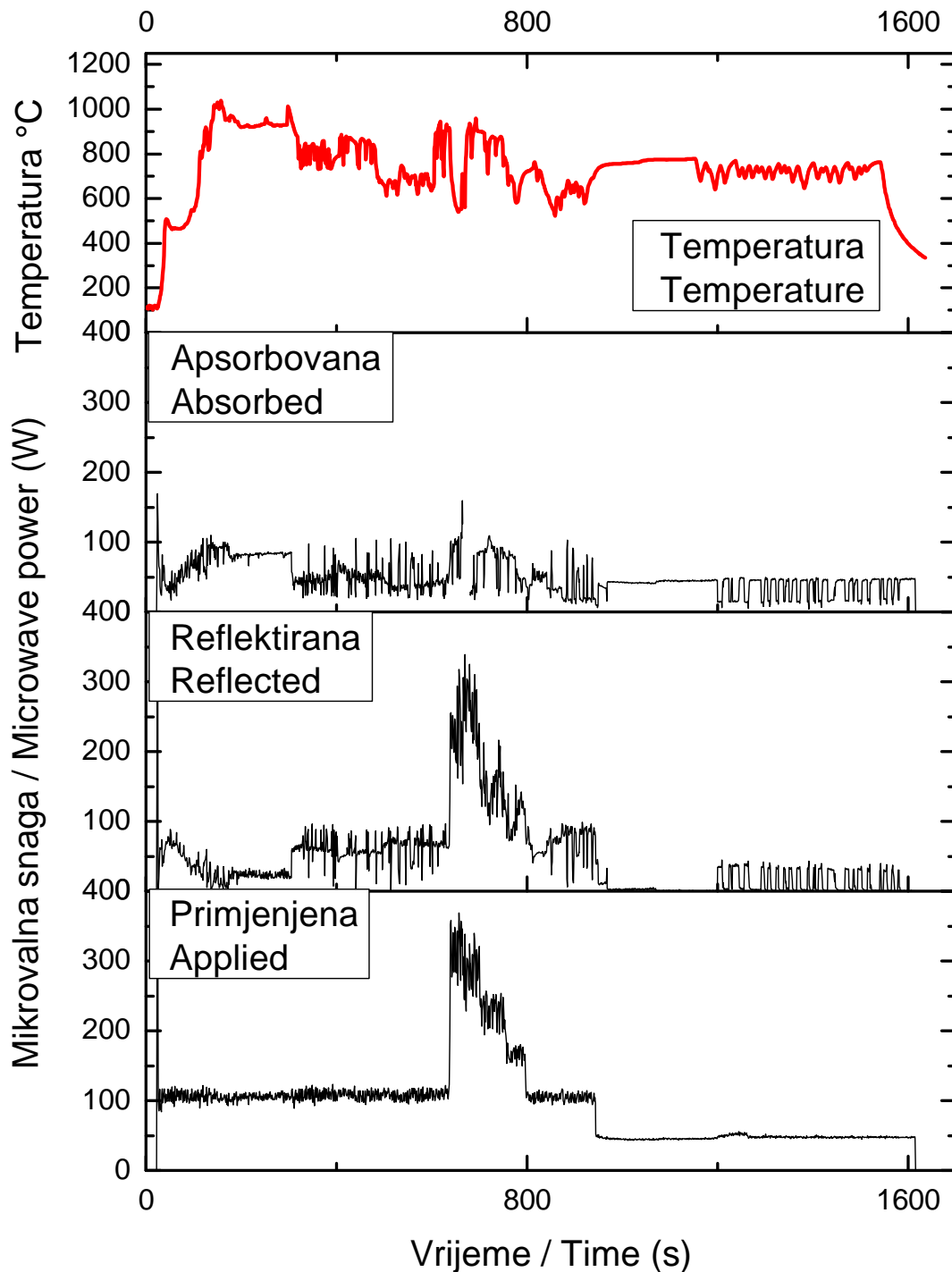
Slika 5. XRD analiza materijala proizvedenog mikrovalnim zagrijavanjem magnetita i kalcijum oksidasa označenim pikovima kristalne faze kalcijum ferita

Figure 5. XRD analysis of the material produced by microwave heating of magnetite and calcium oxides with marked peaks of crystalline phases of calcium ferrites.

Na difraktogramima se jasno vidi da su dominantne faze različiti oblici kalcijum feritnih perovskita, različitih hemijskih formula ali vrlo bliskih pozicija pikova odnosno karakterističnih d-vrijednosti. To su prije svega mineralne forme: CaFeO_4 (d - 2.70; 1.95; 2.81), CaFe_3O_5 (d - 2.67; 2.11; 2.20), $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ (d - 2.69; 2.80), CaFe_2O_4 (d - 2.67; 2.68). Ostali minerali koji mogu biti prisutni na osnovu pozicija d-vrijednosti su: CaFe_4O_7 , $\text{Ca}_3\text{Fe}_{15}\text{O}_{25}$, $\text{Ca}_4\text{Fe}_{14}\text{O}_{25}$, CaFe_2O_5 , $\text{Ca}_2\text{FeO}_{3,5}$ te $\text{Ca}_4\text{Fe}_9\text{O}_{17}$.



Slika 6. Temperaturni i energetski dijagram za sintezu kalcijum ferita iz kalcijum oksida i magnetita
 Figure 6. Temperature and energy diagram for the synthesis of calcium ferrite from calcium oxide and magnetite



Slika 7. Temperaturni i energetska dijagram za sintezu kalcijum ferita iz kalcijum oksida i magnetita (ponovljeno zagrijavanje)

Figure 7. Temperature and energy diagram for the synthesis of calcium ferrite from the calcium oxide and magnetite (re-heating)

ZAKLJUČAK

Sinteza kalcijum ferita je obavljena korištenjem različitih prekursora – kalcijum karbonata i magnetita te kalcijum oksida i magnetita. Magnetit je izabran kao komponenta veoma osjetljiva na mikrovalnu iradijaciju. Korištenje nitrata, osjetljivih na mikrovalnu iradijaciju, je izbjegnuto iz razloga što se prilikom intenzivnog zagrijavanja istih razvijaju velike količine oksida azota kao i voda. Toksičnost i eksplozivnost koja nastaje usljed naglog oslobađanja gasova je ključni nepovoljni momenat zbog kojeg rad sa prekursorima na bazi nitrata nije preporučljiv. U tom

smislu se i kalcijum oksid pokazao interesantniji nego kalcijum karbonat. Prilikom zagrijavanja kalcijum oksida nije došlo do nagle degasifikacije kao u slučaju kalcijum karbonata (ugljen dioksid).

Kroz eksperimente se potvrdilo da zahvaljujući svojevrsnom kapacitetu apsorpcije mikrovalnog zračenja postoji optimalna, masi uzorka odgovarajuća, količina energije, neophodna za zagrijavanje i transformaciju uzorka. Prilikom zagrijavanja mješavine karbonata i magnetita je vidljivo da već sa 50 W primjenjene snage temperatura raste na 800°C, bez mjerljive refleksije zračenja. Povećanjem primjenjene snage na 100W i više dolazi do primjetno veće refleksije uz evidentnu pojavu plazme, posebno prilikom primjene 150 i 200W. Značajno je reći da je maksimalna temperatura (1000°C) postignuta sa 100W ali uz značajnu refleksiju i utrošak energije na zagrijavanje kućišta uređaja. U slučaju zagrijavanja mješavine kalcijum oksida i magnetita zabilježen je sličan obrazac uz napomenu da je povećanje primjenjene snage zračenja iznad 50W prouzrokovalo pojavu plazme i refleksiju zračenja pri čemu maksimalna temperaturau praćeno tokom cijelog eksperimenta nije prešla 1000°C (600°C prilikom rada sa 50W).

XRD analizom uzoraka nakon mikrovalne iradijacije je utvrđeno da je došlo do hemijske transformacije i kristalizacije uzoraka u različite oblike kalcijum feritnih perovskita, pri čemu treba istaći da je gledano po intenzitetu i broju prisutnih pikova sinteza iz kalcijum oksida i magnetita (vjerovatno zahvaljujući produženom zagrijavanju) bila efikasnija.

Sinteza kalcijum ferita korištenjem mikrovalne iradijacije, iz odabranih prekursora, se pokazala energetski efikasnom i relativno brzom te se može preporučiti, uz napomenu potrebe dodatnih, sveobuhvatnijih istraživanja.

LITERATURA

- [1] Orewczyk, J.: Application of thermal analysis for the investigation of calcium ferrites. *Journal of Thermal Analysis*, **36** (6) (1990), 2153 - 2156.
- [2] Sladojević S., J. Penavin-Škundrić, D. Lazić, B. Škundrić, D. Bodroža, S. Zeljković: Ispitivanje adsorpcionih mogućnosti CaFeO_3 perovskita, VIII naučno – stručni simpozijum sa međunarodnim učešćem „Metalni i nemetalni materijali“, zbornik radova, Zenica, 2010., str. 255-260.
- [3] Nishida, T., Y. Takashima: Crystallization and "optical memory" effect of oxide glasses. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B.*, **76**(1-4) (1993), 397-402.
- [4] Khanna, L., N.K. Verma: Synthesis, characterization and in vitro cytotoxicity study of calcium ferrite nanoparticles. *Materials Science in Semiconductor Processing*, **16** (6) (2013), 1842-1848.
- [5] Khanna, L., N.K. Verma: Size-dependent magnetic properties of calcium ferrite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **336** (2013), 1-7.
- [6] Berbenni, V., A. Marini, G. Bruni, C. Milanese: Solid state formation of calcium ferrites from thermal decomposition of mixtures $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - \text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: The role of mechanical activation on the mechanism of the thermal decomposition and the temperature of the ferrites formation. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **82** (2) (2008) 255-259.
- [7] Farhadi, S., S. Sepahvand: Microwave-assisted solid-state decomposition of $\text{La}[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ precursor: A simple and fast route for the synthesis of single-phase perovskite-type LaCoO_3 nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, **489** (2) (2010), 586-591.
- [8] Farhadi, S., Z. Momeni, M. Taherimehr: Rapid synthesis of perovskite-type LaFeO_3 nanoparticles by microwave-assisted decomposition of bimetallic $\text{La}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ compound. *Journal of Alloys and Compounds*, **471** (1-2) (2009), L5-L8.
- [9] Ding, J., X. Lü, H. Shu, J. Xie, H. Zhang: Microwave-assisted synthesis of perovskite ReFeO_3 (Re: La, Sm, Eu, Gd) photocatalyst. *Materials Science and Engineering: B*, **171** (1-3) (2010), 31-34.
- [10] Prado-Gonjal, J., R. Schmidt, D. Ávila, U. Amador, E. Morán: Structural and physical properties of microwave synthesized orthorhombic perovskite erbium chromite ErCrO_3 . *Journal of the European Ceramic Society*, **32** (3) (2012), 611-618.
- [11] Vaidhyanathan, B., D.K. Agrawal, T. R. ShROUT, Y. Fang: Microwave synthesis and sintering of $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$. *Materials Letters*, **42** (3) (2000), 207-211.
- [12] Moreira, M. L., E. C. Paris, G. S. do Nascimento, V. M. Longo, J. R. Sambrano, V. R. Mastelaro, M. I.B. Bernardi, J. Andrés, J. A. Varela, E. Longo: Structural and optical properties of CaTiO_3 perovskite-based materials obtained by microwave-assisted hydrothermal synthesis: An experimental and theoretical insight. *Acta Materialia*, **57** (17) (2009), 5174-5185.

- [13] Zeljković, S.: Sinteza, namjensko modeliranje i karakterizacija odabranih mješovitih oksida tipa perovskita kao materijala u gorivim ćelijama sa čvrstim oksidom. Doktorska disertacija, Univerzitet u Banjaluci, Prirodno-matematički fakultet, Banja Luka, 2010.

THE SYNTHESIS OF CALCIUM FERRITE PEROVSKITE BY MICROWAVE–ASSISTED DECOMPOSITION OF VARIOUS PRECURSOR COMPOUNDS

Saša Zeljković¹, Toni Ivas², Jelena Penavin-Škundrić³, Slavica Sladojević³, Ljubica Vasiljević⁴

¹University of Banja Luka, Faculty of Natural Sciences and Mathematics, Banja Luka, B&H

²ETH Zürich, Department of Materials, Zürich, Switzerland

³University of Banja Luka, Faculty of Technology, Banja Luka, B&H

⁴University of East Sarajevo, Faculty of Technology, Zvornik, B&H

Calcium ferrites are complex oxides, which are suitable for use in the steel industry, as adsorbents and in optical memories. Application of microwave irradiation in the synthesis of a perovskite-type oxide is described in several papers and is designated as a very successful synthetic method with respect to the consumption of the energy and time. The synthesis of perovskite-type calcium ferrite powders was performed within a very short reaction time via the decomposition of carbonate and oxide precursor compounds using microwave irradiation (2.45 GHz, power up to 250 W). The synthesis of calcium ferrite was performed by using calcium carbonate, calcium oxide and magnetite. Magnetite has been selected as a component very sensitive to microwave irradiation. The calcium oxide proved to be more interesting as the precursor component than calcium carbonate. Heating calcium oxide did not lead to sudden degasification as in the case of calcium carbonate (carbon dioxide). Absorbed, reflected and applied power and temperature of the sample were continuously recorded at the temperature and energy diagrams. Carbonate and oxide precursors were successfully changed into calcium ferrite. Experiments confirmed that due to a certain microwave irradiation sorption capacity there is an optimal amount of energy required for heating and transformation of the specific sample mass. Starting materials and products were characterized by X-ray diffraction (XRD). The synthesis from the calcium oxide and magnetite proved to be most successful, evaluated by the crystallinity of the final product. In comparison with the well-known traditional synthesis routes, the presented microwave-assisted decomposition method is rapid, clean and energy efficient. With the use of the microwave irradiation sensitive precursors, here described microwave irradiation heating synthesis route can be recommended for the production of calcium ferrite and other perovskite type materials.

Key words: Calcium ferrite powders, Microwave-assisted synthesis, Perovskite

Rad primljen: 04. 04. 2014.

Rad prihvaćen: 22. 09. 2014.