Priprava Al2O3 sintezom sagorijevanjem

Alić, Emina Ema

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:821034

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-19**

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

ZAVRŠNI RAD

Emina Ema Alić

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Kemija i inženjerstvo materijala

ZAVRŠNI RAD

PRIPRAVA Al_2O_3 SINTEZOM SAGORIJEVANJEM

Mentor:
Prof. dr. sc. Stanislav Kurajica

Studentica:
Emina Ema Alić

Zagreb, 2018.

SAŽETAK:

Istraživani su procesi do kojih dolazi tijekom kristalizacije prašaka pripravljenih sintezom sagorijevanjem. Kao prekursori pri sintezi sagorijevanjem korišteni su aluminijev nitrat nonahidrat kao oksidans i alanin kao gorivo. Provedene su sinteze sa različitim omjerima goriva i oksidansa (siromašne gorivom, stehiometrijska i bogate gorivom).

Prašci pripravljeni sintezom sagorijevanjem istraživani su diferencijalnom toplinskom i termogravimetrijskom analizom (DTA/TGA), pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM), rendgenskom difrakcijom (XRD) i infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FTIR).

Opisan je utjecaj omjera goriva i oksidansa na sastav prašaka i promjene uzrokovane toplinskom obradom. Utvrđeno je da vrijeme zapaljenja, brzina gorenja i postignuta temperatura tijekom reakcije sagorijevanja ovise o udjelu nitrata i alanina. Uzorak s najvećim udjelom goriva zapali se u najkraćem vremenu, gori najbrže i postiže najviše temperature. Međutim, reakcija je najpotpunija, odnosno zaostaje najmanje organske faze tijekom sinteze uzorka s više oksidansa.

Amorfni prah kristalizira u γ-Al_2O_3 na temperaturi oko 800 ^{0}C, dok spora transformacija u α-Al_2O_3 započinje na temperaturi oko 1000 ^{0}C. Neovisno o omjeru goriva i oksidansa, toplinskom obradom na 800 ^{0}C tijekom dva sata uspješno je dobiven porozni γ- Al_2O_3. Toplinskom obradom na 1000 ^{0}C u trajanju od dva sata postignuta je potpuna transformacija γ- Al_2O_3 u α- Al_2O_3.

Ključne riječi: aluminijev oksid, kristalizacija, sinteza sagorijevanjem

ABSTRACT:

The processes in the course of crystallization of powders prepared by solution combustion synthesis have been investigated. Solution combustion synthesis has been accomplished using aluminum nitrate nonahydrate as oxidizer and alanine as a fuel. In the course of synthesis samples with various ratios of alanine to nitrate (fuel-lean, stoichiometric, and fuel-rich) have been used.

Differential thermal and thermogravimetric analysis (DTA/TGA), scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) were used for investigation of powders obtained by solution combustion synthesis.

Influence of fuel to oxidizer ratio on composition and thermal evolution of powders prepared by synthesis have been described. It was shown that combustion reaction ignition time, combustion rate and achieved temperature depends upon the nitrate to alanine ratio. The sample with the most fuel ignites first, burns fastest and reaches greatest temperature. However, it was established that combustion reaction was more complete, leaving less organic residue, in sample with the most oxidizer.

It has been shown that amorphous powder crystallizes to γ-alumina around 800 °C, while its slow transformation to α-alumina commences around 1000 °C. Regardless of fuel to oxidizer ratio, thermal treatment at 800 for two hours was sufficient to prepare porous γ-alumina. Thermal treatment at 1000 °C for two hours yields with complete transformation of γ- to α-alumina.

Key words: alumina, crystallization, combustion synthesis

Zahvaljujem svom mentoru prof. dr. sc. Stanislavu Kurajici na pruženoj prilici, iskazanom povjerenju i pomoći prilikom izrade ovog završnog rada.

Također se zahvaljujem asistentici Katarini Mužini na pomoći u laboratoriju i velikoj podršci.

Zahvaljujem svojoj obitelji, prijateljima i kolegama koji su me sa strpljenjem ohrabrivali tijekom cijelog preddiplomskog studija.

SADRŽAJ:

1. Uvod.....1
2. Teorijski dio.....3
    2.1. Aluminijev (III) oksid.....4
    2.2. γ-Al_2O_3.....6
    2.3. α-Al_2O_3.....7
3. Sinteza sagorijevanjem.....8
    3.1. Oslobađanje plinova.....11
    3.2. Utjecaj atmosfere.....11
    3.3. Omjer goriva i oksidansa.....11
    3.4. Kemijski sastav prekursora i produkti sinteze sagorijevanjem.....12
        3.4.1. Goriva.....13
        3.4.2. Oksidansi.....13
4. Eksperimentalni dio.....14
5. Rezultati i rasprava.....16
6. Zaključak.....29
7. Literatura.....31
8. Životopis.....35

1. UVOD

Zbog povoljne kombinacije fizičkih, teksturnih, toplinskih i kemijskih svojstava, γ-Al_2O_3 se koristi kao katalizator, nosač katalizatora, adsorbens i prevlaka.[1,2,3] Sinteza γ-Al_2O_3 nanoprašaka može se provesti na različite načine: reakcijom u čvrstom stanju, mehanokemijskom sintezom, taloženjem, hidrotemalnom sintezom, sol-gel sintezom, sintezom sagorijevanjem itd. [4] Metodom sinteze sagorijevanjem zasićena vodena otopina metalnih nitrata i organskog goriva kao što je urea, limunska kiselina, glicin i sl. dovodi se do zapaljenja. Tijekom te vrlo egzotermne, samoodržive i brze reakcije izgaranja nastaje suhi, obično kristalinični, fini, prašak.[5] Metoda sinteze sagorijevanjem ima mnoge prednosti kao što je jednostavnost, pristupačnost i dobra kontrola sastava, homogenosti, čistoće i veličine čestica.[6] Ne koriste se kompleksni prekursori i nije potrebna nikakva posebna oprema.[7] Ovisno o parametrima procesa, ponekad nije potrebna ni naknadna toplinska obrada.

Sinteza sagorijevanjem može biti kontrolirana različitim procesnim parametrima, a najvažniji je omjer goriva i oksidansa. Stoga je u ovom radu istraživan utjecaj omjera oksidansa i goriva na krajnji produkt sinteze i karakteristike dobivenog poroznog praha, te njegove transformacije u γ- odnosno α-Al_2O_3.

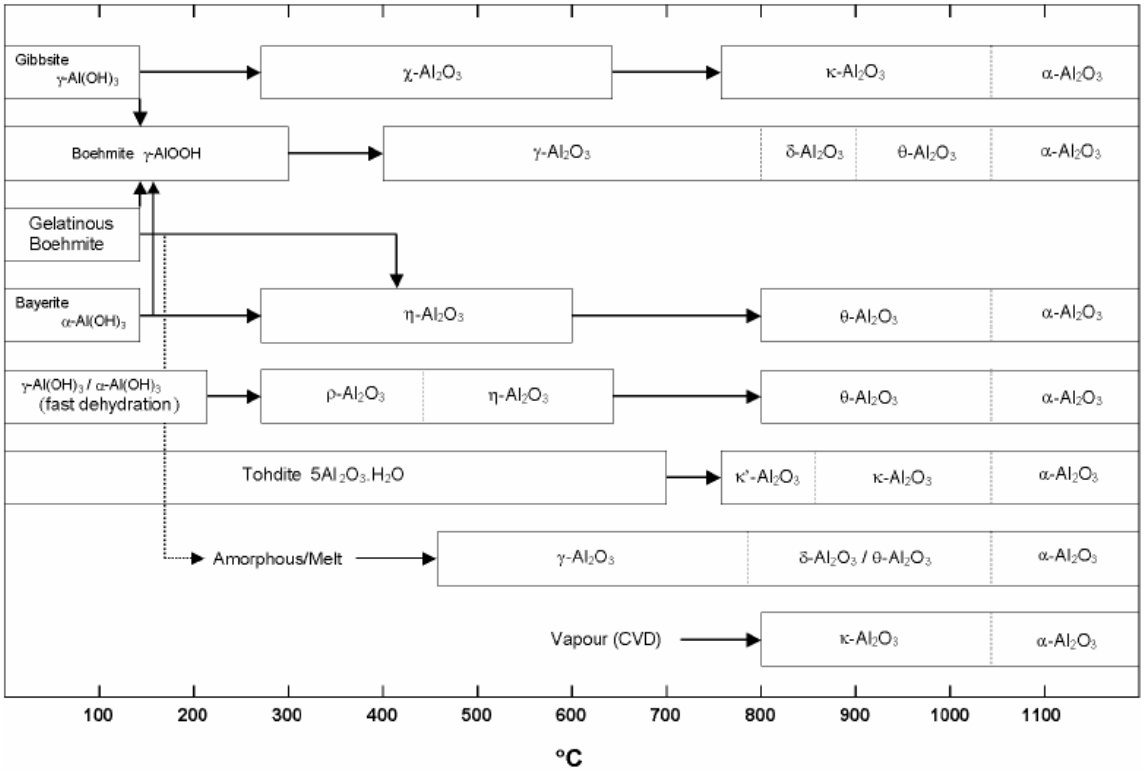
2. TEORIJSKI DIO

2.1. Aluminijev (III) oksid

Alumosilikatne gline prvi su korišteni aluminijski materijali i korištene su u proizvodnji keramike. Poznato je da je prije 5000 g.pr.Kr. u Mezopotamiji u proizvodni keramike korištena aluminosilikatna glina. Nakon 3000 g.pr.Kr. Babilonci i Egipćani počeli su koristiti aluminijeve spojeve za izradu boja, parfema i lijekova, a zatim su ih Rimljani koristili u proizvodnji kozmetike. Safir i rubin, kristalne forme aluminijeva oksida obojenog nečistoćama, koriste se kao nakit počevši od oko 800 g.pr.Kr., te naročito od rimskog doba. [8]

Aluminijevi oksidi postoje u raznim prijelaznim strukturama stabilnim na sobnoj temperaturi. Prijelazni aluminijevi oksidi postoje u širokom rasponu temperatura, ali na visokim temperaturama svaka od njih prelazi u α-Al_2O_3.[9] Pojam prijelazni u odnosu na metastabilni koristi se budući da je fazni prijelaz nepovratan i do njega dolazi samo povećanjem temperature. Prijelazni oblici aluminijevih oksida nastaju različitim putevima dehidratacije aluminijevih hidroksida. [8]

α-Al_2O_3 je jedini termodinamički stabilan aluminijev oksid i on je krajnji produkt kalciniranja nakon Bayerovog postupka. Tijek i priroda faznih transformacija proučavaju se godinama. Primjer transformacija tijekom postupka kalciniranja je: gibsit → bemit (γ-AlOOH) → γ-Al_2O_3 → δ-Al_2O_3 → θ-Al_2O_3 → α-Al_2O_3. Svaka od prijelaznih faza daje drugačiji difraktogram. Ove fazne transformacije su od temeljne važnosti u osmišljavanju procesa prerade keramičkih materijala koji koriste djelomično kalcinirane sirovine. Ulrich je prvi koji je klasificirao prijelaznu fazu aluminijevog oksida pomoću oznake γ – neopisana aluminijeva faza.[10] Taj prefiks se zatim koristio za novootkrivene i neopisane aluminijeve okside koji su otkriveni pri niskim temperaturama kalciniranja tijekom termičke obrade aluminijevih hidroksida. Kako su se otkrivale nove forme, dodijeljena su im grčka slova η, θ, κ, β i χ kao prefiksi. Iako je utvrđeno da se radi o oksidima, još uvijek nije sigurno da su bezvodni i neke od struktura pokazuju amorfne karakteristike, stoga ih se često naziva djelomično kalciniranima ili djelomično dehidriranima.[8]



Slika 1. *Sažetak transformacijskih prijelaza aluminijevih oksida i njihova pojava u procesima kalciniranja*[8]

Dijagrami poput onog prikazanog na slici 1 mogu služiti samo kao okviran vodič jer fazne transformacije ovise osim o temperaturi i drugim parametrima poput tlaka, stoga pri određenim temperaturama može doći do preklapanja faza.[8]

Aluminijev oksid javlja se u prirodi kao mineral korund. Korund je najtvrđi mineral poslije dijamanta.[11]

Aluminijev oksid (Al_2O_3) je s obzirom na izrazito široku primjenu izuzetno važan materijal iz skupine oksidne keramike. Najznačajnija svojstva aluminij-oksidne keramike visoka su čvrstoća i tvrdoća, temperaturna stabilnost, velika otpornost na abraziju, otpornost prema djelovanju agresivne okoline (osim ograničene otpornosti prema lužinama) i korozijska postojanost pri povišenim temperaturama. Zbog navedenih svojstava aluminij-oksidna keramika upotrebljava se na sljedećim područjima: u elektrotehnici za izolacijske dijelove, za izradu elektroničkih supstrata, u strojogradnji i graditeljstvu za dijelove otporne na trošenje, u kemijskoj industriji za dijelove otporne na koroziju, za zaštitne cijevi termoelemenata za mjerenja pri visokim temperaturama, u medicini za implantate te za visokotemperaturnu primjenu poput sapnica za plamenike te nosače grijača, vatrostalne opeke i kemijsko posuđe.[11,12]

2.2. γ-Al_2O_3

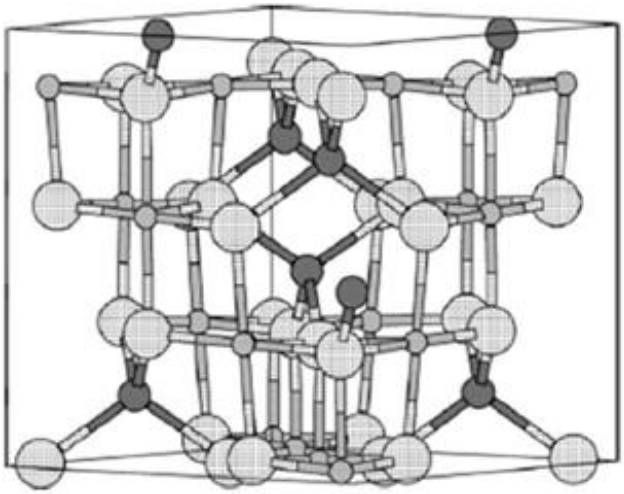
γ-Al_2O_3 je materijal od velikog industrijskog značaja i kao takav često je predmet istraživanja. Koristi se kao nosač katalizatora u automobilskoj industriji i industrijski katalizator prilikom proizvodnje kemikalija. Primjenjuje se kao katalizator pri konverzijama ugljikovodika u procesima prerade nafte. Poroznost ovog materijala čini ga povoljnim za ulogu nosača katalizatora. Poroznost (samim time velika specifična površina) u kombinaciji s uklanjanjem vode i/ili hidroksilnih liganada s površine što dovodi do pristupačnosti Al^{3+} iona, čini ovaj materijal tako pogodnim za direktnu katalitičku primjenu.

Osim kao katalizator, primjenjuje se i kao abrazivno sredstvo (brusni papir) i za poliranje, te u keramičkim prevlakama koje pružaju toplinsku zaštitu, zaštitu od trošenja i korozije.[8]

Higroskopan je, nije tvrd i otapa se u kiselinama. Ima veliku površinu, stoga se može upotrijebiti kao odličan adsorbens.[11] Mikrostruktura i toplinska stabilnost ovog materijala uvelike ovise o metodama i uvjetima sinteze.[1]

Osnovna obilježja mikrostrukture γ-Al_2O_3 uobičajena su za okside dobivene toplinskom dehidratacijom (kalciniranjem) aluminijevih hidroksida i oksihidroksida.

γ-Al_2O_3 nastaje iz amorfnih ili kristaliničnih prekursora na temperaturama između 350 i 1000 ^{0}C i stabilan je najčešće sve do 1200 ^{0}C ukoliko je dobiven iz amorfnog prekursora.[13] Struktura γ-Al_2O_3 je kubična, ova struktura se opisuje kao defektna spinelna struktura. Jedinična ćelija spinela prikazana je na slici 2:



Slika 2. *Jedinična ćelija spinelne strukture. Velike kugle su oksidni ioni, male crne kugle su tetraedarski koordinirani kationi, male svjetle kugle su oktaedarski koordinirani kationi.*[15]

Kristalna rešetka γ-Al_2O_3 građena je od gusto pakirane kubične slagaline kisikovih atoma s aluminijevim atomima koji zauzimaju oktaeadarske i tetraedarske intersticije. Kako bi stehiometrija γ-Al_2O_3 bila zadovoljena, neka mjesta u kristalnoj rešetci ostaju prazna (vakancije).

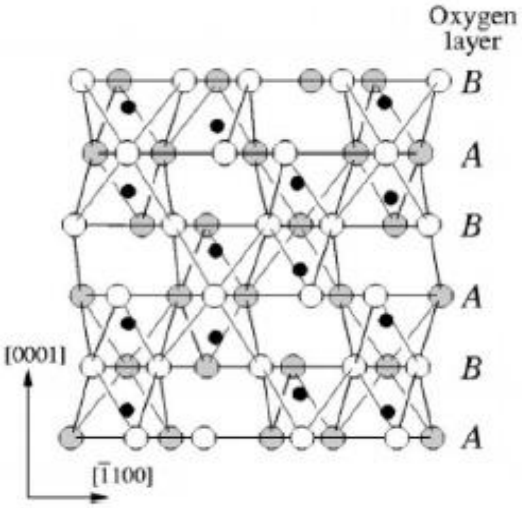
Identificirana je još jedna polimorfna modifikacija različite strukture, γ'-Al_2O_3, na temperaturama iznad 750 ^{0}C koja se javlja prije nastanka strukture δ-Al_2O_3 na temperaturama iznad 900^{0}C. [13]

2.3. α-Al_2O_3

Nastabilniji i najvažniji oblik aluminijevih oksida je heksagonska modifikacija α-Al_2O_3 zvana korund. Čisti korund je vrlo tvrd i bezbojan mineral poznat i pod nazivom leukosafir.[12,14] Gust je, nije higroskopan i ne otapa se u kiselinama.[11]

Toplinska transformacija aluminijevih oksida uvijek vodi do α-Al_2O_3. Može se proizvesti različitim metodama - toplinskim raspadom aluminijeva oksihidroksida dijaspora (α-AlOOH) ili kalciniranjem bilo kojeg drugog aluminijevog hidrosksida ili oksihidroksida na dovoljno visokim temperaturama (višim od 800-1200 ^{o}C). Prašci dobiveni ovim metodama razlikuju se po specifičnoj površini, poroznosti i morfologiji.

Struktura korunda sastoji se od guste heksagonske slagaline kisikovih iona u kojoj su dvije trećine oktaedarskih šupljina zauzete Al^{3+} ionima održavajući neutralnost naboja.[11]



Slika 3. *Kristalna struktura α-Al_2O_3* [15]

Ako sadrži male količine drugih metala, obojen je i poznat kao drago kamenje: rubin (crven), safir (modar), orijentalni topaz (žut), orijentalni ametist (ljubičast) i orijentalni smaragd (zelen). Tali se pri 2045 °C te je kemijski i toplinski izuzetno inertan. Upotrebljava se kao abraziv i vatrostalni materijal u staklarskoj industriji, a posebice za dobivanje visokovrijednih keramika sinteriranjem praha. Preporučuje se za gruba i ostala brušenja niskolegiranih termički obrađivanih čelika osjetljivih na pregrijavanje.[12]

Velika potražnja za ultrafiltracijskim membranama i nosačima katalizatora potakla je razvoj finih prašaka poroznog α- Al_2O_3.[14]

3. Sinteza sagorijevanjem

Sinteza sagorijevanjem otopine je metoda kojom se dobivaju produkti visokog stupnja čistoće i homogenosti. To je posebno korisno za dobivanje nanokristaličnih prašaka keramičkih oksida.[16] Radi se o samoodrživoj redoks rekaciji u homogenoj otopini različitih oksidansa, metalnih oksida (npr. metalni nitrati, sulfati, karbonati), i redukcijskih agensa, goriva (npr. urea, glicin, alanin i drugi reducensi topivi u vodi).[17]

Ovom metodom dolazi do samoodržive egzotermne reakcije u određenom vremenskom intervalu koja je inicirana zagrijavanjem. Reakcija rezultira dobivanjem praška kao konačnog produkta. Egzotermna reakcija počinje na temperaturi zapaljenja i generira određenu količinu topline o kojoj ovisi maksimalna temperatura sagorijevanja.

Prednost sinteze sagorijevanjem otopine je brzo dobivanje finih homogenih prašaka. S obzirom na egzotermnu prirodu reakcije i činjenicu da se radi o procesu pri kojem dolazi do otpuštanja velike količine topline, postoji opasnost od eksplozije te sintezi treba pristupiti uz dodatne mjere opreza.[16]

Radi se o brzom i jednostavnom procesu kojem je glavna prednost ušteda vremena i energije. Koristi se u proizvodnji keramičkih oksida visoke čistoće i homogenosti. Moguće je sintetizirati širok spektar veličina čestica uključujući aluminijske praške nanometarskih veličina. Pri dobivanju oksidnih nanomaterijala sagorijevanjem prisutnih oksidansa i reducensa ne dolazi do pojave plamena. Glavna prednost ove metode je ušteda vremena i energije.[16]

Mehanizam reakcije je zapravo vrlo kompleksan. Parametri koji utječu na reakciju su vrsta goriva, omjer goriva i oksidansa, temperatura zapaljenja i količina vode u kojoj su otopljeni reaktanti. Dobra sinteza sagorijevanjem ne zbiva se pretjerano burno, proizvodi neotrovne

plinove. Karakteristike prašaka, kao što su veličina kristalita, površina, priroda aglomeracije (jaka ili slaba), pretežno su određene entalpijom i temperaturom plamena generiranog tijekom sagorijevanja koje pak ovise o prirodi goriva i vrsti oksidansa korištenog u reakciji.[16]

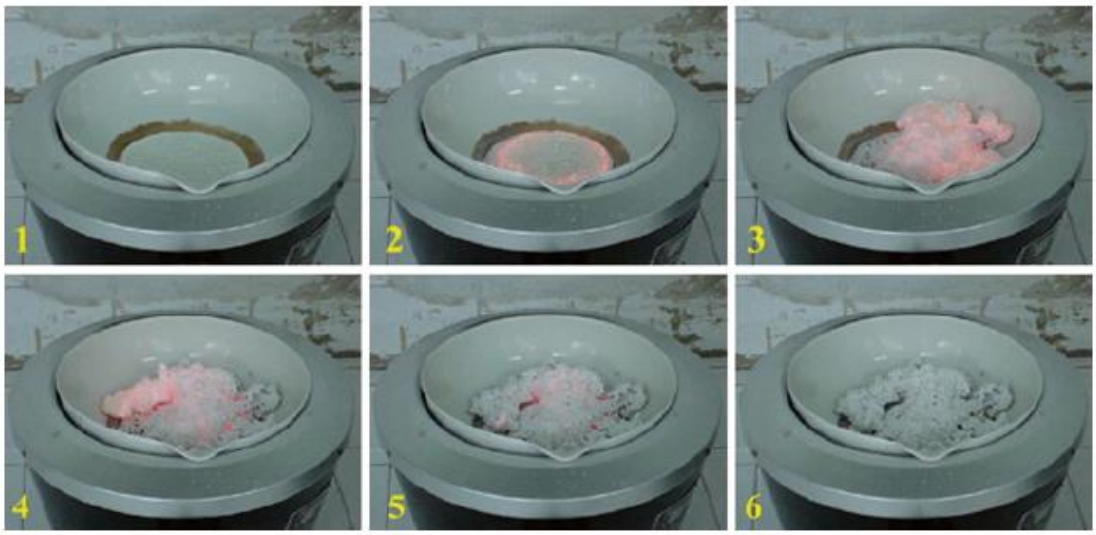
Brzim oslobađanjem velikog volumena plina troši se toplina iz procesa i ograničava porast temperature, smanjujući mogućnost preranog sintetiranja primarnih čestica. Osim toga, oslobađanje plinova limitira kontakt među česticama što rezultira finijim praškastim produktom reakcije. Na tehniku utječe i masa smjese te volumen posude. Istraživanja koja su proveli Kingsley i Patil[18] pokazuju da je omjer mase i volumena ključan za pojavu sinteze sagorjevanjem, stoga se otopine s manje od 5 g u volumenu od 300 mL nisu zapalile. Metoda sinteze sagorijevanjem iz otopine dokazala se kao odlična tehninka za dobivanje različitih vrsta oksida s česticama nanometarskog reda veličine koji se koriste za razne tehnološke primjene.[16]

Glavni istraživani parametri sagorijevanja su: vrsta plamena, temperatura, generirani plinovi, omjer zraka, goriva i oksidansa i kemijski sastav reaktanata.[16]

Plamen se formira oslobađanjem topline kemijskim izgaranjem transformiranih supstanci. Sagorijevanjem se generiraju karakteristični tipovi plamena kako je prikazano u tablici:

Tablica 1. *Vrste plamena*

VRSTA PLAMENA	TEMPERATURA	BRZINA GORENJA
gorući	preko 1000 °C	-
tinjajući	ispod 1000 °C	~cm/s
eksplozivni	visoki tlak i temeperatura	4000-8000 m/s



Slika 4. *Tinjajući plamen; tijek reakcije sagorijevanja koja sadrži $Ca(NO_3)_2$, $Al(NO_3)_3$ i β-alanin.*[16]

Sinteza sagorijevanem iz otopine u kontroliranim uvjetima generira svojstven gorući ili tinjajući plamen ovisno o korištenom gorivu i omjeru goriva i oksidansa. Gorući plamen može potrajati nekoliko sekundi ili čak minuta, dok se tinjajući plamen ne pojačava i gasi se za nekoliko sekundi. Vrsta plamena pri sagorijevanju ima vrlo važnu ulogu pri kontroli veličine čestica ovako sintetiziranih prašaka.

Potrebno je naglasiti da zapaljenje može biti uzrokovano kontaktom čestica goriva i oksidansa ili vanjskim izvorom. Vrsta plamena ovisi o gorivu koje se koristi pri sintezi - npr. ukoliko se koristi urea kao gorivo pojavit će se gorući plamen, a ako se koristi glicin pojavit će se tinjajući plamen. Reaktivnost reakcije sagorijevanjem ovisi o vrsti goriva i omjeru goriva i oksidansa.[16]

Karakteristične temperature koje mogu utjecati na proces reakcije i krajnja svojstva produkta su:

- inicijalna temperatura (T_o) - prosječna temperatura otopine reaktanata prije zapaljenja;
- temperatura zapaljenja (T_{ig}) - predstavlja točku u kojoj je reakcija sagorijevanja dinamički aktivirana bez vanjskog dodatka topline;
- adijabatska temperatura plamena (T_{ad}) - maksimalna temperatura sagorijevanja postignuta u adijabatskim uvjetima;
- maksimalna temperatura plamena (T_m) - maksimalna temperatura postignuta u realnim uvjetima.

Temperatura zapaljenja je kompleksna veličina koja značajno ovisi o mehanizmu reakcije. Sagorijevanje je potaknuto malom, ali značajnom količinom reagensa. Kada se brzim zagrijavanjem otopine postigne dovoljna brzina reakcije, dolazi do bržeg oslobađanja topline u odnosu na rasipanje topline.

Na temperaturu plamena utječu mnogi faktori. Ona može biti povećana dodavanjem viška oksidansa poput amonijevog nitrata ili povećanjem omjera goriva i oksiadansa.

Adijabatska temperatura plamena može se izračunati pomoću toplinskog kapaciteta produkata, temperature zapaljenja i topline sagorijevnja s pretpostavkom da nema gubitaka topline. Izmjerene temperature su gotovo uvijek manje od izračunatih adijabatskih vrijednosti. Gubici zračenjem, nepotpuno sagorijevanje i zagrijavanje zraka doprinose smanjenju stvarne temperature plamena.[16]

3.1. Oslobađanje plinova

Prilikom sinteze sagorijevanjem morfologija prašaka, veličina čestica i površina direktno su povezane s količinom plinova koji se oslobađaju. Plinovi mrve klastere i stvaraju pore između čestica. Točnije, klasteri se raspadaju prilikom nastanka velike količine plinova izgaranja i u tim uvjetima više topline se oslobađa iz sustava ometajući rast čestica. Razlika u veličini čestica, koristeći različita goriva, ovisi o broju molova plinovitih produkata oslobođenih tijekom sagorijevanja. Primjećen je porast u oslobađanju plinova sa povećanjem omjera goriva i oksidansa.[16]

3.2. Utjecaj atmosfere

Utjecaj sastava atmosfere i svojstva produkata sinteze sagorijevanjem iz otopine još nije utvrđen i objašnjen. Utjecaj okoliša (kisika i ugljičnog dioksida) i nedostatne reakcijske temeperature rezultira nepotpunim sagorijevanjem formirajući produkte različitih metastabilnih čvrstih faza umjesto čistih oksida i dušikovih oksida ili ugljičnog monoksida.[16]

3.3. Omjer goriva i oksidansa

Gorivo je tvar koja sagorijeva (akceptor elektrona). Oksidans je tvar koja potpomaže u gorenju pružajući kisik (donor elektrona). Kada su oksidans i gorivo pomiješani u odgovarajućem omjeru, moguća je egzotermna reakcija kojom se oslobađa toplina.

Omjer oksidansa i goriva smatra se jednim od najvažnijih parmetara koji određuju svojstva prašaka sintetiziranih sagorijevanjem. Neka od tih svojstava su kristalnost, površina, morfologija, faza, stupanj i priroda aglomeracije.

Ovaj omjer također određuje utjecaj plinova na morfologiju čestica. Veličina pora ovisi o omjeru oksidansa i goriva na način da što je veći udio goriva veće su i pore.[16]

$$\varphi = \frac{n_F \sum stoichiometric\ coefficient \times valence}{-n_O \sum stoichiometric\ coefficient \times valence} \quad (1)$$

U jednadžbi (1) n_F je stehiometrijski koeficijent goriva, a n_O je stehiometrijski koeficijent oksidansa. Valencije oksidirajućih elemenata smatraju se negativnima, dok se valencije reducirajućih elemenata smatraju pozitivnima. Ugljik, vodik i metalni kationi smatraju se reducirajućim elementima, kisik je oksidirajući element, a dušik neutralan. Prema tome, valencije u formuli su: C: +4, H: +1, M: +1, 2, 3,..., O: -2, N: 0. Smjesa je stehiometrijska kada je $\varphi = 1$, odnosno kada je suma oksidirajućih i reducirajućih valencija u gorivu i oksidansu pomnožena sa odgovarajućim stehiometrijskim koeficijentima jednaka. Ako je $\varphi < 1$, smjesa je siromašna gorivom, a ako je $\varphi > 1$ smjesa je bogata gorivom.[19]

3.4. Kemijski sastav prekursora i produkti sinteze sagorijevanjem

Tip i količina kemikalija korištenih u reakciji utječe na karakteristike produkata. Topivost goriva, prisutnost vode i vrsta goriva su ključni.

Odlična homogenost produkta postiguta je otapanjem prekursora u vodi. Gorivo služi kao kompleksirajući agens ograničavajući taloženje individualnih komponenti reaktanata prije zapaljenja.

Dodavanje inertne soli u redoks otopinu prekursora za sintezu sagorijevanjem rezultiralo bi nastajanjem dispergiranih nanočestica s većom površinom. Dodavanje soli trebalo bi uništiti trodimenzionalnu poroznu strukturu, karakterističnu za nanomaterijale dobivene sagorijevanjem i djelovati inhibirajuće za aglomeraciju. Anorganske soli jeftine su odnosu na organske, dobro topive u vodi, stabilne na visokim temperaturama i lako se uklanjaju iz produkta.[16]

Najstabilniji produkti reakcije sinteze sagorijevanjem su H_2O, N_2 i CO_2, no u stvarnom procesu dolazi i do formiranja dušikovih oksida i ugljičnog monoksida.[20]

3.4.1. Goriva

Glicin je jedna od najjeftiijih aminokiselina. Djeluje kao kompleksirajući agens za brojne metalne ione. Glicin ima karboksilnu skupinu lociranu na jednom kraju lanca, a amino skupinu na drugom kraju lanca. Dobra topivost metalnih iona kao i velika viskoznost otopine prekursora, djeluje inhibirajuće na precipitaciju heterogenih spojeva.

Aminokiseline postaju dipolarne u vodenoj otopini (zwitter ion). Takav dipolarni karakter molekule glicina u otopini omogućava njegovo djelovanje u smislu kompleksirajućeg agensa za metalne ione različitih veličina, što prevenira selektivnu precipitaciju i održava homogenost. U sintezi sagorijevanjem glicin se oksidira nitratnim ionima i služi kao gorivo.

Urea je atraktivno gorivo za dobivanje prašaka čiji su kristali nanometarskih veličina i ponaša se kao kompleksirajući agens za metalne ione jer sadži dvije amino skupine na krajevima lanca.[16]

3.4.2. Oksidansi

Metalni nitrati koriste se kao prekursori jer su dobri oksidansi i topivi u vodi što omogćava dobru homogenizaciju. [16,20]

Većina oksida sintetiziranih sagorijevanjem mogu se dobiti kombinacijom metalnog nitrata i goriva. NO_3^- ponaša se kao oksidans.

Amonijev nitrat koristi se u reakcijama sagorijevanja kao dodatni oksidans bez promjene udjela ostalih reaktanata. Popularan je i zbog svoje pristupačnosti.

Suviše dodanog amonijeva nitrata izaziva nastanak povećane količinu plinova sagorijevanja, efekt ekspanzije materijala i eventualno povećanje specifične površine nastalog praha. [16]

4. EKSPERIMENTALNI DIO:

Kao oksidans korišten je aluminijev nitrat nonahidrat, $Al(NO_3)_3 \times 9H_2O$(Kemika, Hrvatska), dok je alanin, $C_3H_7NO_2$ (Kemika, Hrvatska) korišten kao gorivo. Za ove prekursore φ se računa na sljedeći način:

$$\varphi = \frac{n_F(3 \times 4_C + 7 \times 1_H - 2 \times 2_O)}{-n_O(1 \times 3_{Al} - 9 \times 2_O)} = \frac{n_F \times 15}{-n_O \times 15}$$

Stehiometrijska mješavina postignuta je kada je $n_F = n_O$, tj. kada je molarni omjer alanina i aluminijevog nitrata jednak 1. Budući da je cilj je bio odrediti utjecaj omjera goriva i oksidansa na svojstva produkata sinteze, provedene su sinteze sa različitim omjerima goriva i oksidansa.

Tablica 2. *Omjer ekvivalencije i količine oksidansa i goriva u pripremljenim uzorcima*

UZORAK	φ	OKSIDANS (MOL)	GORIVO (MOL)
N2A1	0,5	0,05	0,025
N1A1	1	0,05	0,05
N2A3	1,5	0,05	0,075
N4A3	0,75	0,05	0,0375
N4A5	1,25	0,05	0,0625

Postupak sinteze odvijao se na sljedeći način:

Odvagane su prethodno određene mase aluminijeva nitrata nonahidrata i alanina i stavljene u porculansku zdjelicu, a zatim je dodano 10 ml vode. Otopina je zagrijavana do 60 °C uz miješanje (600 o/min) na magnetnoj miješalici sve dok nije postala toliko viskozna da se magnet prestao okretati. Nakon toga magnet je uklonjen, a temperatura magnetne miješalice podignuta se na 380 °C (ni u jednom slučaju sinteze ta temperatura nije postignuta). Temperatura tijekom reakcije sagorijevanja praćena je pirometrom u koracima od 1s.

Sve sinteze osim CSN2A1 trajale su nešto kraće od 15 min, dok je sinteza CSN2A1 trajala nešto kraće od 20 min. Sinteze su popraćene razvijanjem velike količine plinova i crvenim usijanjem. Nastali lagani, smeđi, voluminozni prašak pohranjen je u zatvorene staklene posude. Kasnije su dijelovi tih prašaka kalcinirani u statičnom zraku pri različitim temperaturama i u različitom vremenu.

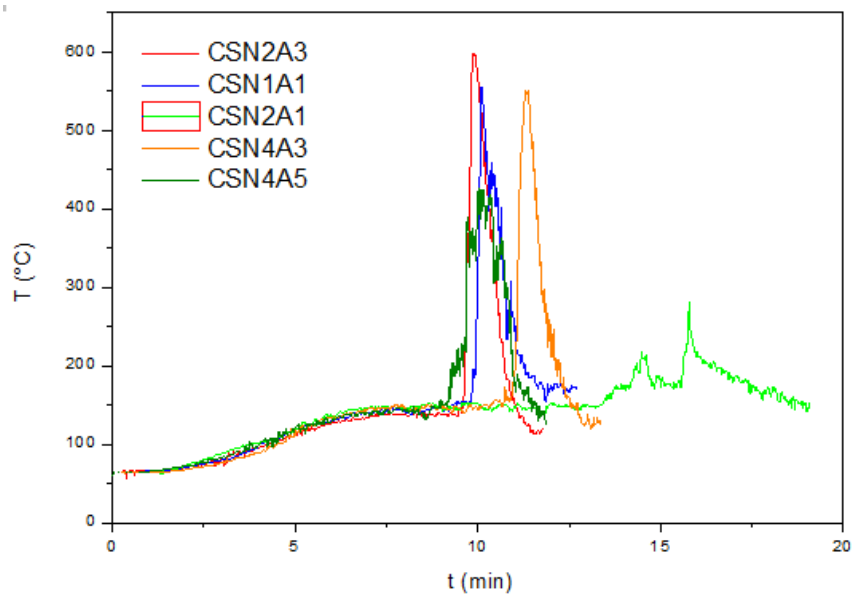
Fazni sastav određen je rendgenskom difrakcijom dobivenih prašaka (XRD). Morfologija prašaka proučavana je pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM). Provedena je

diferencijalna termalna i termogravimetrijska analiza (DTA/TG) dobivenog materijala pri čemu je α-Al_2O_3 korišten je kao referentni uzorak. IR spektroskopijom s Fourierovim transformacijama (FTIR) prikupljeni su podaci o apsorbanciji infracrvenog zračenja praha nakon dodatne toplinske obrade na različitim temperaturama od 600, 700, 800, 900, 1000, 1100 i 1200 ^{o}C.

Temperatura sagorijevanja praćena je pirometrom.
Sastav faza određen je Shimadzu D6000 rendgenskim difraktometrom s CuKα zračenjem.
Podaci su prikupljani u koracima od $0{,}02^{0}$ svakih 0,6s.
Morfologija prašaka ispitana je Tescan Vega 3 SEM mikroskopom na 10kV.
DTA/TG analiza odrađena je na NETZSCH toplinskom analizatoru STA 409. ~50 mg uzorka stavljeno je u platinsku posudicu i zagrijavano brzinom od 10 ^{0}Cmin^{-1} u sintetičkom protoku zraka od 30 cm^{3}min^{-1}.
FTIR spektar dobiven je pomoću ATR Bruker Vertex 70 IR spektrometrom s Fourierovim transformacijama. Uzorci su pritisnuti na dijamant i podaci o apsorbanciji prikupljani su u rasponu od 400 do 4000 cm^{-1} sa spektralnom rezolucijom od 1 cm^{-1}.

5. REZULTAT I RASPRAVA:

U smjesi prekursora nakon toplinske dehidratacije, raspadom nitrata oslobađaju se plinoviti dušikovi oksidi.[21] Dušikovi oksidi reagiraju s gorivom stvarajući dodatne plinovite faze i toplinu. Nije došlo do pojave plamena, no primjećeno je tinjanje sa crvenim usijanjem.

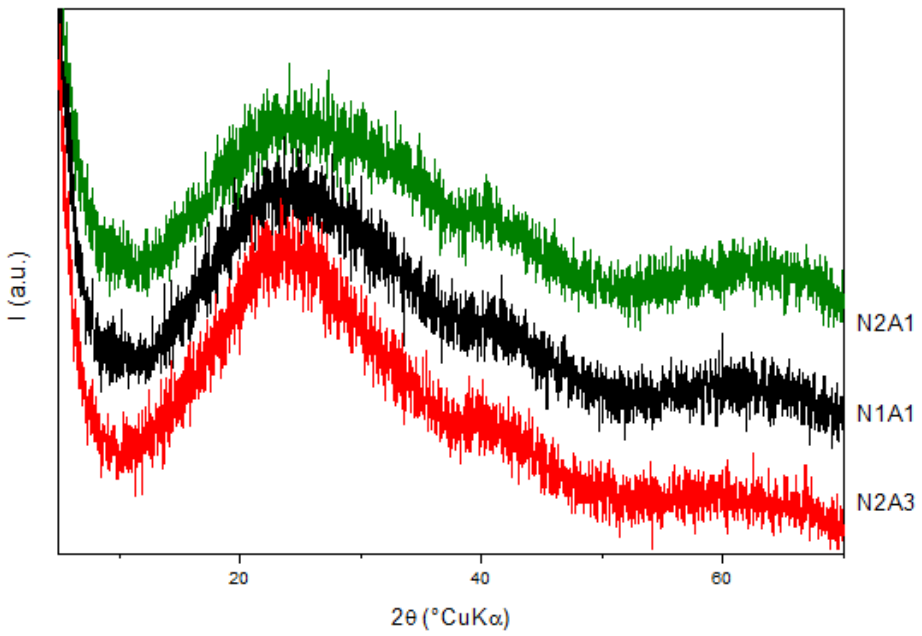


Slika 5. *Grafički prikaz ovisnosti temperature o vremenu tijekom sinteze sagorijevanjem otopine istraživanih uzoraka*

Temperatura plamena je parametar koji određuje fazne transformacije tijekom sinteze sagorijevanjem.[22]

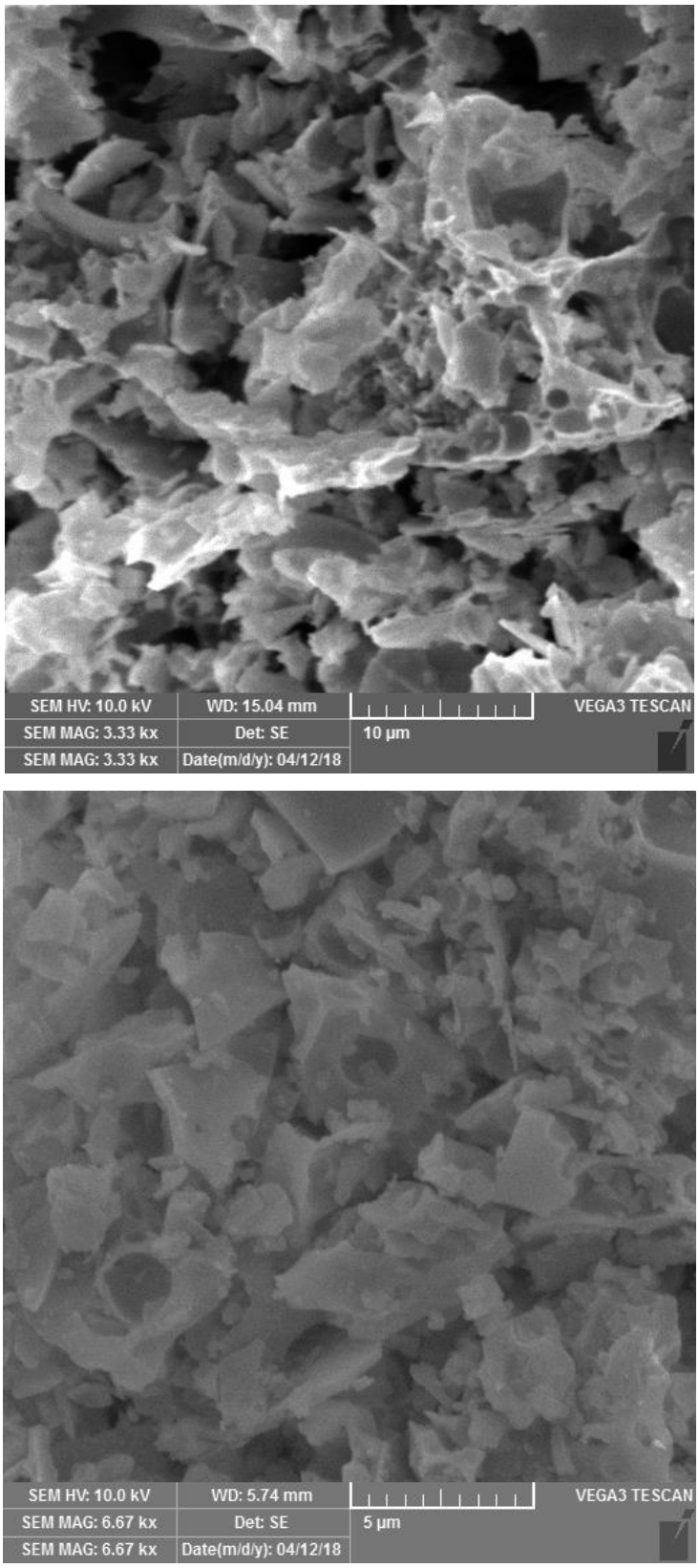
Na slici 5. prikazana je ovisnost temperature o vremenu tijekom procesa sagorijevanja za uzorke različitih omjera goriva i oksidansa. Kao što je bilo i očekivano, proces sagorijevanja ovisi o njihovom omjeru. Iz grafičkog prikaza (Slika 5.) vidljivo je da se uzorak s najviše goriva zapali prvi, a uzorku s najmanje goriva je potrebo najviše vremena do zapaljenja. Vrijeme zapaljenja ne razlikuje se mnogo za uzorke bogate gorivom i stehiometrijski uzorak, ali značajno se razlikuje za uzorke siromašne gorivom. Prema dobivenim mjerenjima, može se primjetiti da do zapaljenja svih uzoraka dolazi na sličnim temperaturama – na približno 150 °C. Uzorak CSN2A3 postiže najvišu temperaturu od skoro 600 °C. Iza njega slijede CSN1A1 i CSN4A3 koji postižu temperaturu nešto višu od 550 °C, a zatim CSN4A5 s maksimalnom temperaturom nešto iznad 400 °C. Za uzorak CSN2A1 280 °C je najviša temperatura koju postiže tijekom sagorijevanja i proces sinteze je zamjetno sporiji što se može vidjeti po maksimumu pomaknutom po vremenskoj osi u odnosu na maksimume ostalih uzoraka na slici 5. Prema Coneceiçãou takvo ponašanje pogoduje potpunom izgaranju tijekom procesa sinteze.[23] Prašci dobiveni sintezom sagorijevanja otopine različite su boje – što je uzorak

bogatiji gorivom, dobiveni prašak je tamniji, tj. sadrži više ugljičnog ostatka. Manjak oksidansa uzrokuje nepotpuno sagorijevanje.



Slika 6. *Difraktogrami prašaka dobivenih sintezom sagorijevanjem bez dodatne toplinske obrade*

Difraktogrami prašaka dobivenih sintezom sagorijevanjem u različitim omjerima goriva i oksidansa prikazan je na slici 6. Proširenje vrpce na ~23° 2θ ukazuje na prisutnost značajne količine amorfne faze. Toplina generirana tijekom sinteze očigledno nije bila dovoljna za kristalizaciju niti jednog uzorka neovisno o omjerima goriva i oksidansa u njima.

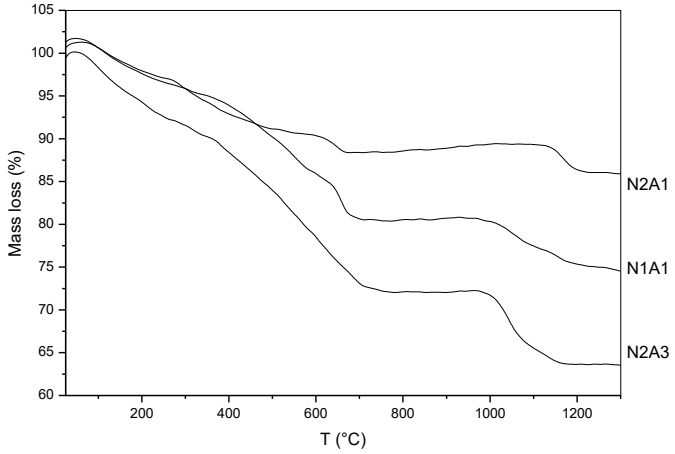


Slika 7. *SEM mikrogafije uzorka N1A1 dobivenog sintezom sagorijevanjem*

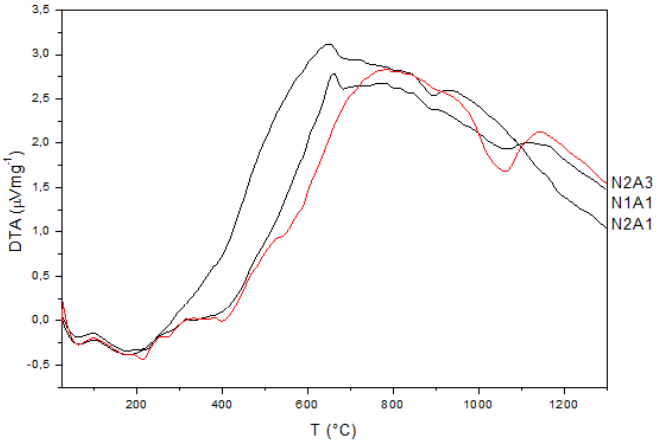
Na slici 7. prikazane su mikrografije uzorka N1A1. Iz prikazanih mikrografija može se primjetiti da su dobivene čestice nejednakog, većinom pahuljastog oblika. Interval veličina

čestica je od ispod 1 mikrometra do nekoliko mikrometara. EDS analizom utvrđena je prisutnost aluminija, kisika i ugljika.

a)



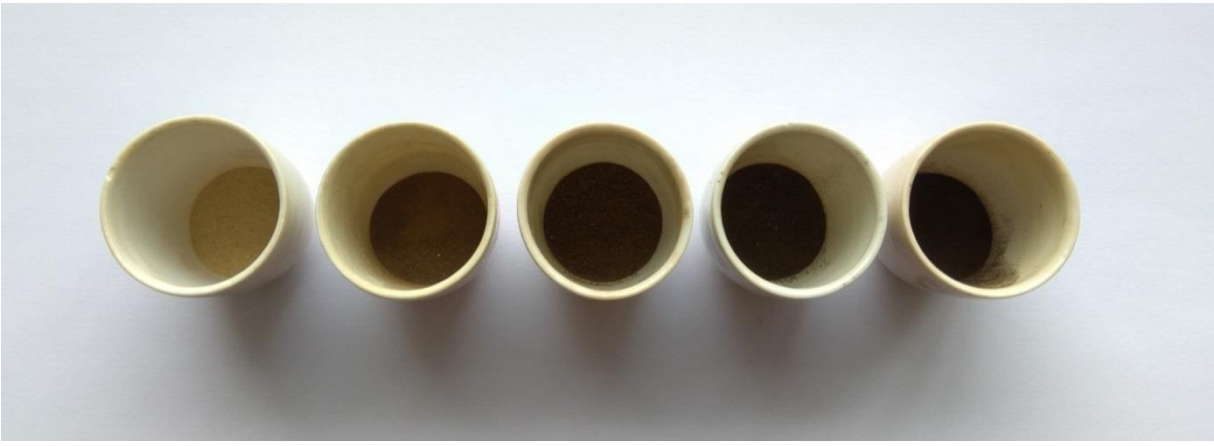
b)



Slika 8. *a) TG i b) DTA krivulje prašaka dobivenih sintezom sagorijevanjem*

TG i DTA krivulje uzoraka prašaka dobivenih sintezom sagorijevanjem prikazane su na slici 8. Uzorci su izgubili 14,1 (N2A1), 25,3 (N1A1) i 36,4 (N2A3) postotaka početne mase. Prema TG krivuljama, gubitak mase mogao bi se ugrubo podijeliti u tri intervala: sobna temperatura do 300 °C, 300 do 700 °C i 1000 do 1200 °C. U prva dva intervala na DTA krivulji vidljivi su slabo definirani maksimumi, no u trećem intervalu vidljiva su dva egzotermna maksimuma na temperaturi od 900 i 1050 °C. Gubitak mase u prvom intervalu mogao bi se pripisati eliminaciji adsorbiranih vrsta kao što su voda i ugljikov dioksid.

U istraživanju aluminij oksidnog gela dobivenog iz alkoksida Alipour gubitak mase u drugom temperaturnom intervalu pripisuje sagorijevanju ugljičnih materijala.[24] Coneceicao pripisuje gubitak mase raspadu goriva koje nije izgorijelo u procesu sagorijevanja, kao i izlasku zaostalih ostataka izgaranja.[25] Hipoteza o neizgorenom gorivu poklapa se sa činjenicom da uzorak N2A3 koji je imao najveću količinu goriva, pokazuje najveći gubitak ukoliko se u obzir uzima samo drugi interval cijeloga procesa. Maksimumi na temperaturama od 900 °C i 1050 °C vjerojatno su povezani s nastankom γ-Al_2O_3 odnosno njenom transformacijom u α-Al_2O_3.[26] Gubitak mase u ovom intervalu vjerojatno je povezan sa izgaranjem ostataka zaostalih unutar čestica koji su oslobođeni tijekom strukturnih promjena. Najmanji gubitak mase u ovom intervalu imao je uzorak siromašan gorivom, a najveći uzorak bogat gorivom. Gubitak mase javlja se na najvišoj temperaturi za uzorak siromašan gorivom. Na temelju ovih opažanja moglo bi se pretpostaviti da je u tom uzorku stabilnost γ-Al_2O_3 najveća. Termogravimetrijska analiza je u skladu s primjećenim različitim bojama uzoraka (slika 9.), tj. količinom zaostalih čestica organske faze u uzorcima. Prema podacima o gubitku mase vidljivo je da je reakcija izgaranja bila potpunija i manje organske tvari je zaostalo u uzorcima s većom količinom oksidansa.

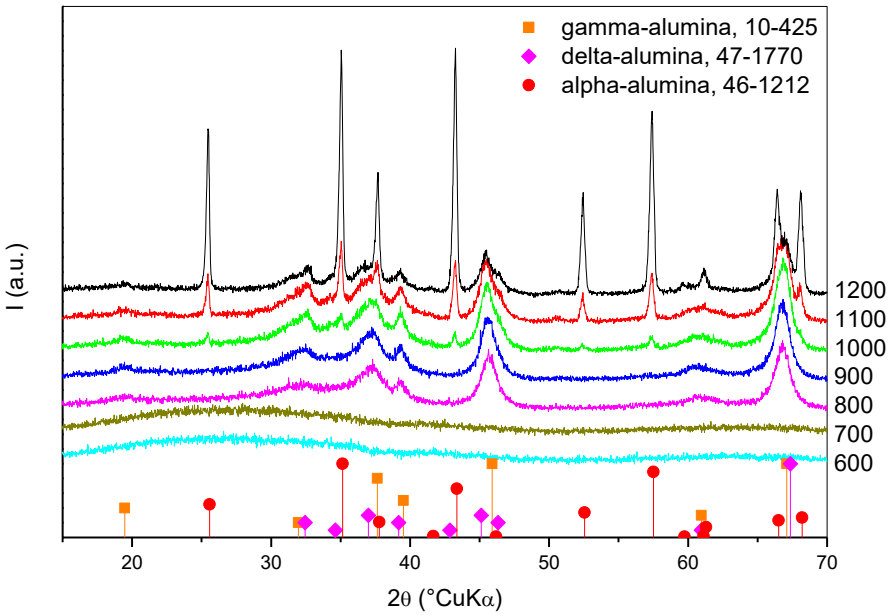


Slika 9. *Prašci dobiveni izravno sintezom sagorijevanjem otopine bez naknadne toplinske obrade u različitim omjerima oksidansa i goriva (uzorci redom s lijeva na desno: CSN2A1, CSN4A3, CSN1A1, CSN4A5, CSN2A3)*

Kako bi se dobio bolji uvid u toplinsku evoluciju, zagrijavanje uzorka N1A1 zaustavljeno je na različitim temperaturama u rasponu od 600 do 1200 ^{0}C. Uzorci zagrijavani do 600, 700 i 800 ^{0}C su i dalje smeđe do svjetlo smeđe boje poput izvornih uzoraka dobivenih sintezom

sagorijevanjem bez dodatne toplinske obrade. Uzorci zagrijavani do 900 i 1000 ^{0}C su svjetlo sivi, a uzorci zagrijavani do 1100 i 1200 ^{0}C su bijeli kao što se može vidjeti na slici 10.:

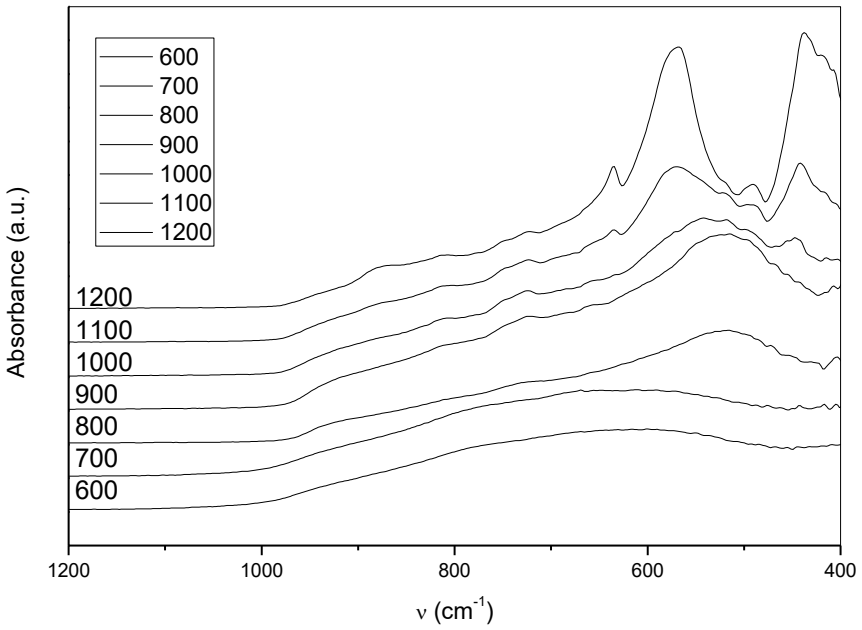
Slika 10. *Uzorak CSN1A1 zagrijavan do različitih temperatura (s lijeva na desno uzorci zagrijavani do: 600 ºC, 700 ºC, 800 ºC, 900 ºC, 1000 ºC, 1100 ºC, 1200 ºC)*



Slika 11. *Difraktogrami uzorka CSN1A1 zagrijavanog do različitih temperatura*

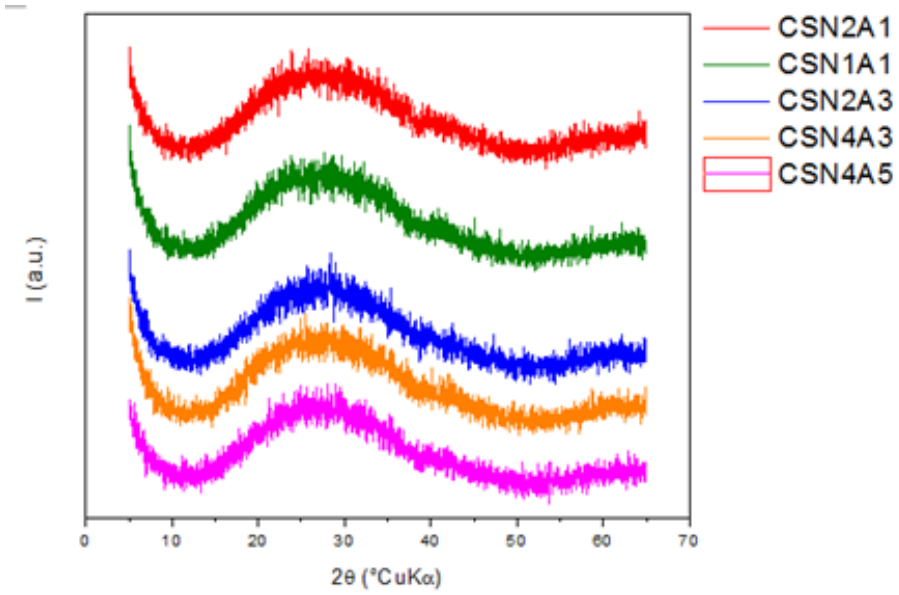
Uzorci čije je zagrijavanje zaustavljeno na različitim temperaturama podvrgnuti su rendgenskoj analizi. Kao što se može vidjeti na slici 11., uzorci zagrijavani do 600 i 700 ºC su amorfni (samo amorfno proširenje bez difrakcijskih maksimuma). Difraktogrami uzoraka zagrijavanih do 800 i 900 ºC odgovaraju γ-Al_2O_3.[27] Na difraktogramu uzorka zagrijanog do 1000 ºC osim difrakcijskih maksimuma γ-Al_2O_3 pojavljuju se i difrakcijski malsimumi α-Al_2O_3.[29] Poznata je činjenica da toplinskom obradom γ-Al_2O_3 dolazi do polimorfne transformacije iz neuređene gusto pakirane kubične slagaline u heksagonski α-Al_2O_3. θ-Al_2O_3

se također javlja kao faza prilikom prijelaza γ-Al_2O_3 u α-Al_2O_3 [30], ali njena prisutnost u ovom istraživanju nije primjećena.



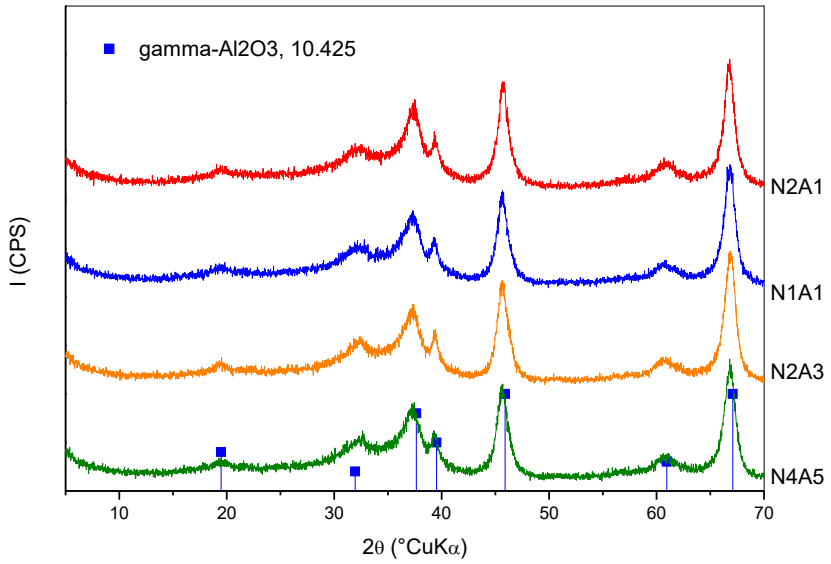
Slika 12. *FTIR spektar uzorka CSN1A1 zagrijavanog do različitih temperatura*

Na slici 12. prikazan je FTIR spektar uzorka CSN1A1 zagrijavanog do različitih temperatura. Spektri uzoraka zagrijavanih do 600 i 700 °C karakterizirani su širokim vrpcama između 1000 i 500 cm^{-1}. Uzorci zagrijavani do 800 i 900 °C pokazuju vrpcu na ~520 cm^{-1}. Taj maksimum pomiče se prema većim valnim brojevima sve do 570 cm^{-1} za uzorak zagrijavan do 1200 °C. Za uzorak zagrijavan do 1000 °C vidljiva je vrpca na valnom broju 440 cm^{-1}, dok se za uzorke zagrijavane do 1100 i 1200 °C javljaju dvije vrpce na 630 i 490 cm^{-1}. Temeljem rezultata dobivenih rengdenskom difrakcijom, vrpca u području od 520 do 570 cm^{-1} mogla bi biti povezana s prijelaznim aluminijevim oksidima, dok je vrpca na 440 cm^{-1} uzrokovana prisustvom α-Al_2O_3. Hoebbel[31] i Shirodker[31] vrpcu na ~440 cm^{-1} pripisuju vibracijama odnosno savijanju Al-O veze. Roque-Ruiz i Reyes-Lopez[7] smatraju vrpce na 650 i 495 cm^{-1} karakterističnima za fazu α-Al_2O_3. Prema Paridi[33] vrpce karakteristične za istezanje i savijanje u AlO_6 javljaju se na 480 i 617 cm^{-1}.



Slika 13. *Difraktogrami različitih uzoraka nakon toplinske obrade na 600 °C u trajanju od 2h*

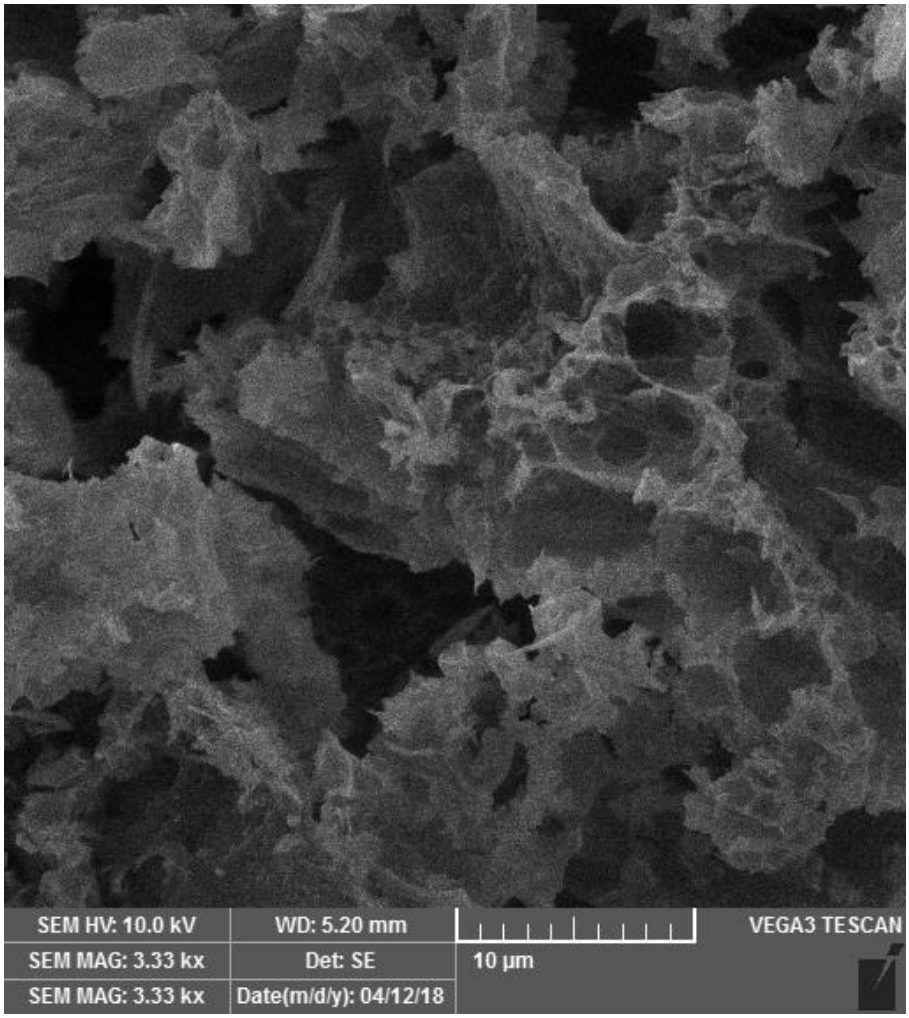
Toplinskom obradom na 600 °C u trajanju od dva sata dobiveni su uzorci čiji su difraktogrami prikazani na slici 13. Vidljivo je da su uzorci amorfni kao što su bili i prije toplinske obrade (Slika 6.), no amorfno proširenje je sada pomaknuto na ~28° 2θ.

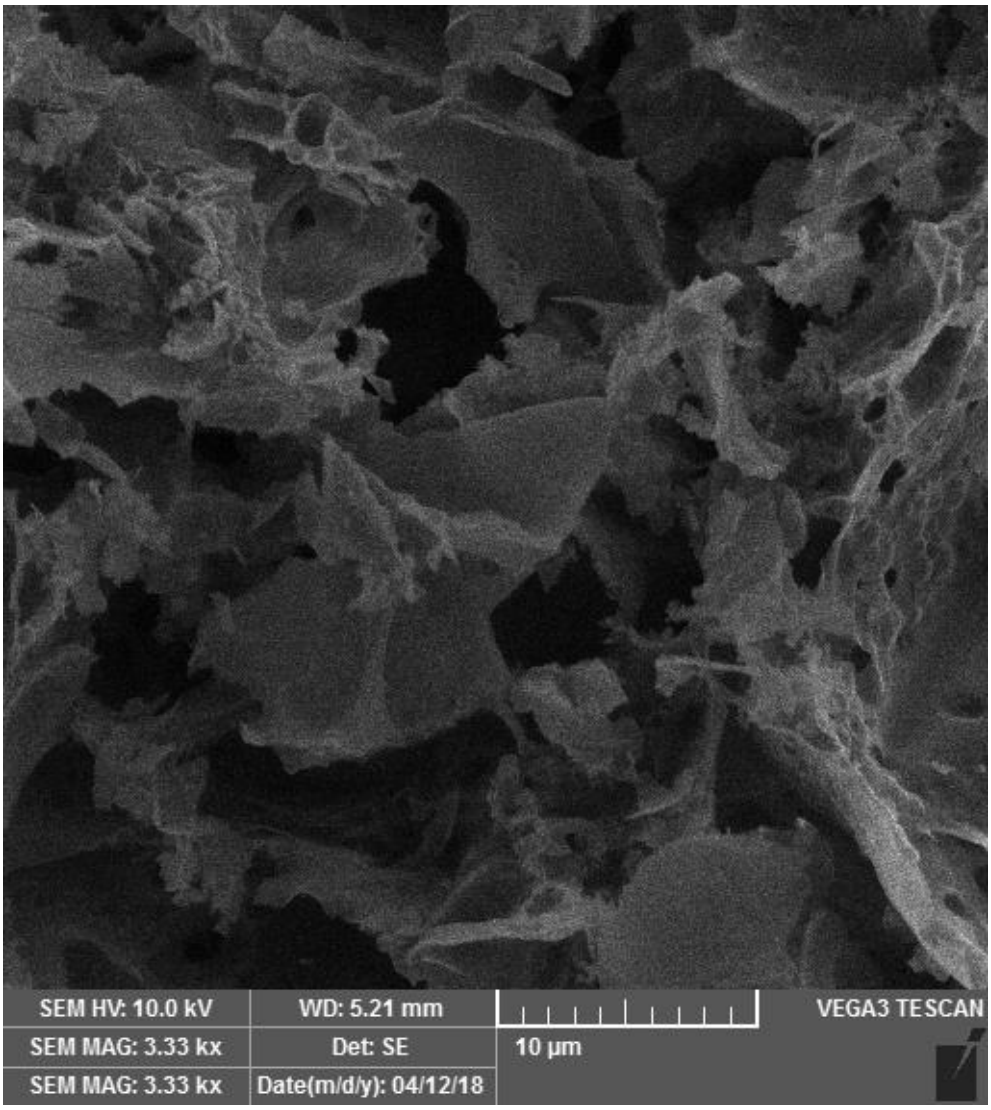


Slika 14. *Difraktogram uzoraka nakon toplinske obrade na 800 °C u trajanju od 2h*

Nakon toplinske obrade na 800 °C u trajanju od dva sata na difraktogramima je uočeno da u svim uzorcima, bez obzira na omjera goriva i oksidansa kristalizira γ-Al_2O_3.[27] Nisu primjećene značajne razlike u kristaličnosti između uzoraka. Difrakcijski maksimumi γ-Al_2O_3

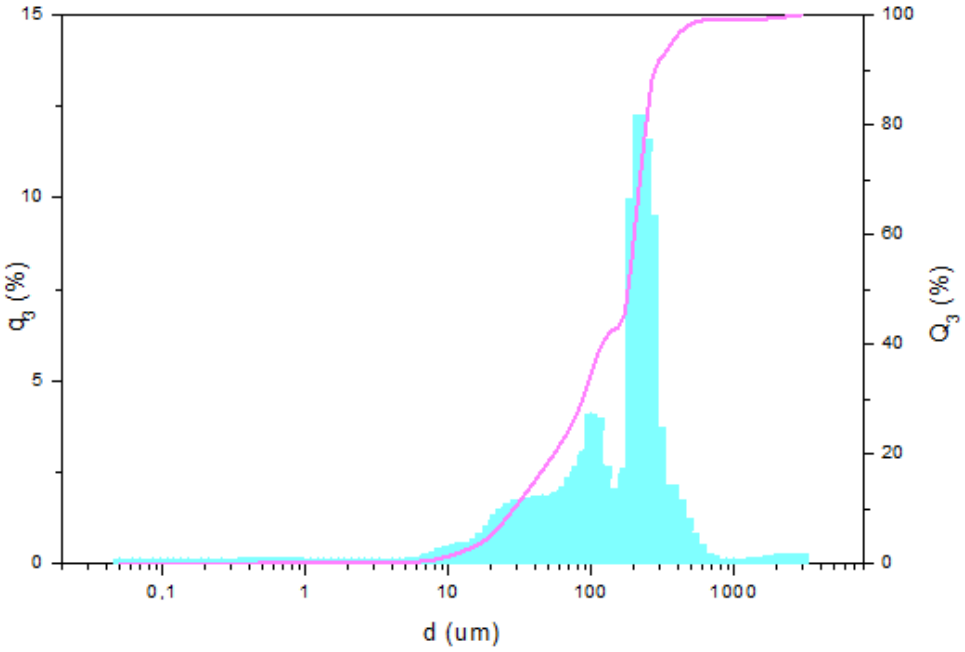
vrlo su široki. Proširenje difrakcijskih maksimuma obično je povezano s veličinom kristalita i/ili mikronaprezanjima i koristi se za izračunavanje prosječne veličine kristala Scherrerovom jednadžbom ili veličine kristalita i mikronaprezanja Williamson-Hall analizom. Mogući uzork proširenja difrakcijskih maksimuma može biti i neuređena struktura.[34] Struktura γ-Al_2O_3 smatra se defektnom strukturom spinela. Defekti proizlaze iz različitih stehiometrija γ-Al_2O_3 i spinela što rezultira vakancijama raspodijeljenim po tetraedarskim i oktaedarskim mjestima.[1] Stoga, iako nekolicina autora zanemaruje ovu činjenicu, u ovom slučaju Scherrerova jednadžba ili Williamson-Hallova analiza nemaju smisla.





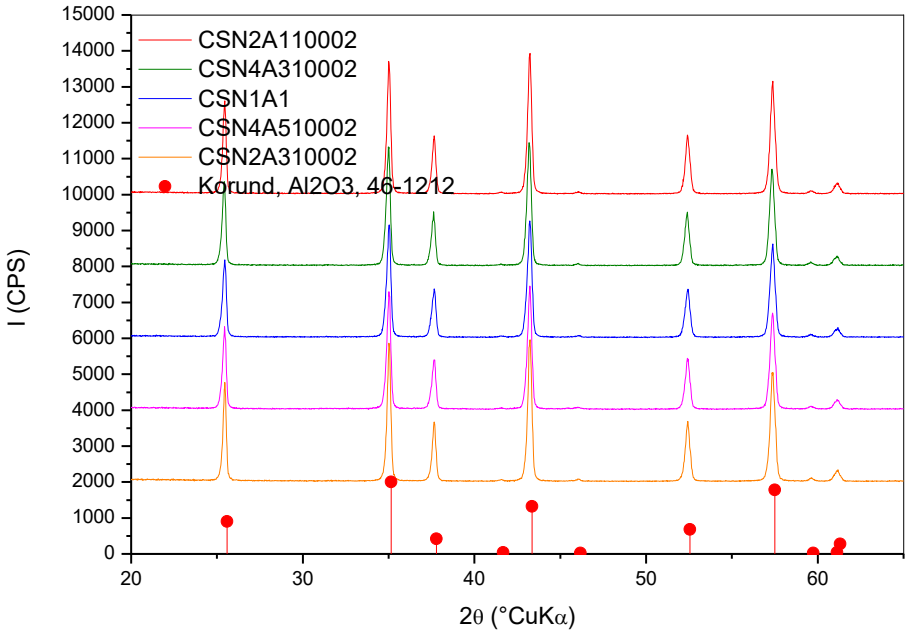
Slika 15. *SEM mikrografije uzorka N1A1 nakon toplinske obrade na 800 °C u trajanju od 2h*

SEM mikrografije toplinski obrađenih uzoraka na 800 °C u trajanju od dva sata uvelike se razlikuju od mikrografija uzoraka dobivenih sintezom sagorijevanjem prije dodatne toplinske obrade. Šupljikava i porozna morfologija vjerojatno je posljedica pucanja čestica zbog oslobađanja plinova. EDS mikroanaliza pokazala je da se uzorak sastoji samo od aluminija i kisika.



Slika 16. *Raspodjela veličina čestica za uzorak CSN1A1*

Na slici 16. prikazana je kumulativna funkcija raspodjele veličine čestica Q_3 i funkcija gustoće raspodjele q_3 za uzorak CSN1A1. Prema provedenoj analizi najveći broj čestica (12,1%) je veličine 213,97 µm, a medijan iznosi 191 µm.



Slika 17. *Difraktogram uzoraka nakon toplinske obrade na 1000 °C u trajanju od 2h*

Toplinskom obradom uzoraka na 1000 °C u trajanju od dva sata dobiven je čisti α-Al_2O_3.[29] Na difraktogramu nema nikakvih difrakcijskih maksimuma koji bi ukazivali na prisutnost prijelaznih aluminijevih oksida.

6. ZAKLJUČAK

Vrijeme zapaljenja, brzina procesa sagorijevanja i postignuta temperatura ovise o omjeru nitrata i alanina. Uzorak s najviše goriva zapalio se prvi, gorio je najbrže i postigao najvišu temperaturu u procesu sagorijevanja. Reakcija sagorijevanja potpunija je za uzorak s više oksidansa i nakon nje ostaje manje organskog ostatka. Neovisno o omjeru goriva i oksidansa, toplinskom obradom na 800 °C u trajanju od dva sata uspješno je dobiven γ-Al_2O_3. Nastali γ-Al_2O_3 aglomerati imaju spužvastu, poroznu morfologiju. Toplinskom obradom na 1000 °C u trajanju od dva sata postignuta je potpuna transformacija γ-Al_2O_3 u α-Al_2O_3. Sintezom sagorijevanjem otopine alanina i nitrata jednostavan je proces kojim je moguće je proizvesti fine, porozne praške γ-Al_2O_3.

7. LITERATURA

1. L. Samain, A. Jaworski, M. Edén, D. M. Ladd, D.-K. Seo, F. J. Garcia-Garcia, U. Häussermann, *Structural analysis of highly porous γ-Al_2O_3,* Journal of Solid State Chemistry 217 (2014) 1–8

2. S. D. Siddh, N. U. Yogesh, C. Sharma, *Optimization of removal of Cr by γ-alumina nano-adsorbent using response surface methodology*, Ecological Engineering, 97 (2016) 272-283

3. A. Khanna, D. G. Bhat, *Nanocrystalline gamma alumina coatings by inverted cylindrical magnetron sputtering*, Surface and Coatings Technology, 201 (2006), str. 168-173

4. C. Márquez-Alvarez, N. Žilková, J. Pérez-Pariente, J Čejka, *Synthesis, Characterization and Catalytic Applications of Organized Mesoporous Aluminas*,Catalysis Reviews, 50 (2008) 222-286

5. L. da Conceicao, A. M. Silva, N. F. P. Ribeiro, M. M. V. M. Souza, *Combustion synthesis of $La_{0.7}Sr_{0.3}Co_{0.5}Fe_{0.5}O_3$ (LSCF) porous materials for application as cathode in IT-SOFC*, Materials Research Bulletin 46 (2011) 308–314

6. A. B. Salunkhe, *Studies on synthesis of $Co_{1-X}Mn_XFe_2O_4$ nanoparticles for hyperthermia therapy applications*, Ph. D. Thesis, D. Y. Patyl University, Kolhapur, India, 2012.

7. J. H. Roque-Ruiz, S. Y. Reyes-López, S*ynthesis of α-Al2O3 Nanopowders at Low Temperature from Aluminum Formate by Combustion Process*, J Material Sci Eng 6 (2016) 1000305, 8p

8. Gianluca Paglia, *Determination of the Structure of γ-Alumina using Empirical and First Principles Calculations combined with Supporting Experiments*, Ph. D. Thesis, Curtin University of Technology 2004. 3-7

9. Alphonse P., Courty M. (2005) Structure and thermal behavior of nanocrystalline boehmite. *Thermochimica acta* **425**: 75-89.

10. Ulrich, F. 1925, *Notice regarding the crystal structure of the corundum-hematite group*, Norsk Geologrisk Tidsskrift, 8, pp. 115-122.

11. I.Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija II.dio,* Školska knjiga *(1988.)*, str. 875.-882.

12. Kelmendi M., Hoda A. (2014) *Priprava aluminij-oksidne (α-Al_2O_3) keramike visoke čistoće za oblikovanje ekstrudiranjem*. Kem. Ind. **63:** 397−404.

13. Trueba M., Trasatti S. P. (2005) *γ-Alumina as a Support for Catalysts: A Review of Fundamental Aspects.* Eur. J. Inorg. Chem.: 3393-3403

14. Krell A., Ma H. (1999) Nanocorundum—Advanced synthesis and processing. *NanoStructured Materials* **11**: 1141–1153.

15. Busca G. (2014) *Structural, Surface, and Catalytic Properties of Aluminas*. U: Advances in Catalysis, Vol. 57, Jentoft F. C., ur., Academic Press, Burlington str. 319-404

16. Kopp Alves A., Bergmann C.P., Berutti F.A. (2013) *Combustion Synthesis*. In: Novel Synthesis and Characterization of Nanostructured Materials. Engineering Materials. Springer, Berlin, Heidelberg

17. Ch. Naga Siva Krishna, Mangam Venu, S*ynthesis of alumina nanopowder using mixed fuel by Solution combustion approach*, IJRET: International Journal of Research in Engineering and Technology, Septemeber 2016

18. Kingsley, J.J., Patil, K.C.: *A novel combustion process for the synthesis of fine particle α-alumina and related oxide materials*. Mater. Lett. 6, 427–432 (1988)

19. Patil K.C., Hegde M.S., Tanu Rattan, Aruna S.T.: *Chemistry of nanocrystalline oxide materials: Combustion Synthesis,Properties and Applications*, p. 42-45, World Scientific, Singapore 2008

20. Andrea Civera, Matteo Pavese, Guido Saracco, Vito Specchia, *Combustion synthesis of perovskite-type catalysts fornatural gas combustion*, Catalysis Today, Torino, Italy, 2003.

21. J. C. Toniolo, M. D. Lima, A. S. Takimi, C. P. Bergmann, *Synthesis of alumina powders by the glycine–nitrate combustion process*, Materials Research Bulletin 40 (2005) 561–571

22. Y. Zhang; Y. G. C Stangle. *Preparation of fine multicomponent oxide ceramic powder by a combustion synthesis process*, Journal of Material Research; 9 (1994) 1997-2004.

23. L.Conceição; N. F. P. Ribeiro; J. G. M. Furtado; M. M. V. M. Souza. *Ceramics International*; 35 (2009); p.1683.

24. A. Alipour, H. Jazayeri, A. Nemati, M. Mohammadpour Amini, *Preparation of submicron alumina from aluminum 2-methoxyethoxide*, Materials Letters 48 Ž2001. 15–20

25. L. da Conceição, A. M. Silva, N. F. P. Ribeiro, M. M. V. M. Souza, *Combustion synthesis of $La_{0.7}Sr_{0.3}Co_{0.5}Fe_{0.5}O_3$ (LSCF) porous materials for application as cathode in IT-SOFC*, Materials Research Bulletin 46 (2011) 308–314

26. L. Ji, J. Lin, K.L. Tan, H.C. Zeng, *Synthesis of High-Surface-Area Alumina Using Aluminum Tri-sec-butoxide−2,4-Pentanedione− 2-Propanol−Nitric Acid Precursors, Chemistry of Materials* 2000 *12* (4), 931-939

27. ICDD PDF No.10-425 (1.7.2018.)

28. ICDD PDF No. 47-1770 (1.7.2018.)

29. IDDD PDF No. 46-1212 (1.7.2018.)

30. E. Yalamaç, A. Trapani, S. Akkurt, *Sintering and microstructural investigation of gamma and alpha alumina powders*, Engineering Science and Technology, 17 (2014) 2-7.

31. Hoebbel, I. N. Bhattacharya, S. C. Das, P. S. Mukherjee, S. Paul, P. K. Mitra, *Thermal decomposition of precipitated fine aluminium trihydroxide*, Scand. J. Metall., 33 (2004) 211-219

32. M. Shirodker, V. Borker, C. Nather, W. Bensch, K. S. Rane, *Synthesis and structure of tris(acetylacetonato) aluminium(III)*, Indian Journal of Chemistry, 49 (2010) 1607-1611.

33. K. M. Parida, A. C. Pradhan, J. Das, N. Sahu, *Synthesis and characterization of nano-sized porous gamma-alumina by control precipitation method*, Materials Chemistry and Physics 113 (2009) 244–248

34. S. Britto, S. Joseph. P. V. Kamath, *Distinguishing crystallite size effects from those of structural disorder on the powder X-ray diffraction patterns of layered materials*, J. Chem. Sci., Vol. 122, No. 5, September 2010, 751–756

8. ŽIVOTOPIS

[redacted] Pohađala sam *OŠ grofa Janka Draškovića* u Zagrebu, a zatim sam 2010. godine upisala *Gimnaziju Lucijana Vranjanina,* jezični smjer. Nakon mature 2014. godine upisala sam *Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije.* Trenutno sam studentica treće godine preddiplomskog studija kemija i inženjerstvo materijala. Stručnu praksu odradila sam 2017.godine u *Centru za forenzična ispitivanja, istraživanja i vještačenja Ivan Vučetić* na zavodu za toksikologiju.