

Sinteza Al₂O₃ sagorijevanjem uz asparagin kao gorivo

Matančević, Ivona

Undergraduate thesis / Završni rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:850710>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-06**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Ivona Matančević

ZAVRŠNI RAD

ZAGREB, rujan 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Ivona Matančević

Sinteza Al_2O_3 sagorijevanjem uz asparagin kao gorivo

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Stanislav Kurajica

Članovi ispitnog povjerenstva: prof. dr. sc. Stanislav Kurajica

doc. dr. sc. Vilko Mandić

prof. dr. sc. Gordana Matijašić

Zagreb, rujan 2019

Zahvaljujem mentoru, prof. dr. sc. Stanislavu Kurajici na predloženoj temi te strpljenju i razumijevanju tijekom izrade ovog rada.

Zahvaljujem mag.ing.cheming. Ivani Katarini Mundi na susretljivosti i pomoći tijekom izrade eksperimentalnog dijela i pisanja rada.

Hvala mojoj obitelji i prijateljima na podršci tijekom cijelog školovanja.

SAŽETAK

U ovom radu proučavani su procesi do kojih dolazi tijekom kristalizacije prašaka pripremljenih sintezom sagorijevanjem gdje su kao prekursori korišteni aluminijev nitrat nonahidrat kao oksidans i asparagin kao gorivo. Pripremljene su tri otopine s različitim omjerom goriva i oksidansa (suvišak goriva, stehiometrijski odnos i manjak goriva). Prašci pripremljeni sintezom sagorijevanjem analizirani su diferencijalnom toplinskom i termogravimetrijskom analizom (DTA/TGA), pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM), rendgenskom difrakcijom (XRD) i infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FTIR). Dobiveni rezultati pokazali su da vrijeme reakcije i temperatura sagorijevanja ovise o udjelu goriva. Uzorak s najvećim udjelom goriva imao je najvišu temperaturu sagorijevanja te je ta reakcija bila najprije gotova. Na kraju sinteze s gorivom u suvišku bilo je najmanje zaostale organske tvari. Kod uzorka s najmanje goriva zabilježeno je najkraće potrebno vrijeme na miješalici da bi došlo do početka sinteze te najveća količina zaostale organske tvari. Toplinskom obradom na 800°C uspješno je dobiven γ -Al₂O₃ kod sva tri uzorka.

Ključne riječi: aluminijev oksid, asparagin, sinteza sagorijevanjem

SUMMARY

In this work, the processes occurring in the course of powder crystallisation by combustion synthesis from precursor solutions containing aluminium nitrate nonahydrate as oxidant and asparagine as fuel were studied. Three solutions with different fuel-to-oxidizer ratio (fuel rich, stoichiometric and fuel lean) were prepared. Powders prepared by combustion synthesis were analysed by differential thermal and thermogravimetric analysis (DTA / TGA), scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Results have shown that reaction time and combustion temperature depend on the fuel content. The sample with the highest content of fuel had the shortest reaction time and highest combustion temperature. Also, it had the least residual organic matter after synthesis. The fuel deficient sample had the shortest mixing time needed for reaction and the most residual organic matter. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ has been successfully obtained in all three samples with heat treatment at 800 °C.

Key words: aluminium oxide, asparagine, combustion synthesis

I. UVOD.....	1
II. TEORIJSKI DIO	2
1. NANOTEHNOLOGIJA.....	2
2. SINTEZA SAGORIJEVANJEM	4
i. Vrsta plamena.....	5
ii. Karakteristične temperature.....	5
iii. Oslobođanje plinova	5
iv. Omjer goriva i oksidansa.....	6
3. ALUMINIJEV OKSID.....	7
4. GORIVA	9
i. Asparagin.....	9
5. TEHNIKE ZA KARAKTERIZACIJU NANOČESTICA	10
III. EKSPERIMENTALNI DIO	13
IV. REZULTATI I RASPRAVA	16
V. ZAKLJUČAK	26
VI. LITERATURA	27

I. UVOD

Aluminijev oksid je amfoteran bijeli kristalni prah, netopljiv u vodi, bez mirisa [1]. Jedan je od najvažnijih keramičkih oksida zbog svoje velike otpornosti na habanje te velike temperaturne i kemijske otpornosti. Primjenjuje se u mikroelektronici [2], kao adsorbens, sredstvo za sušenje, nosač katalizatora i katalizator [1]. Nanoprašci aluminijeva oksida koriste se u elektroničkoj, metalurškoj i keramičkoj industriji. Postoji u nekoliko metastabilnih kristalnih struktura od kojih je termodinamički najstabilnija α faza [2] koja se u prirodi pojavljuje kao mineral korund. Fizička i kemijska svojstva mogu varirati s obzirom na način pripreme npr. korund pripremljen pri vrlo visokoj temperaturi pokazuje nešto veću kemijsku inertnost [1].

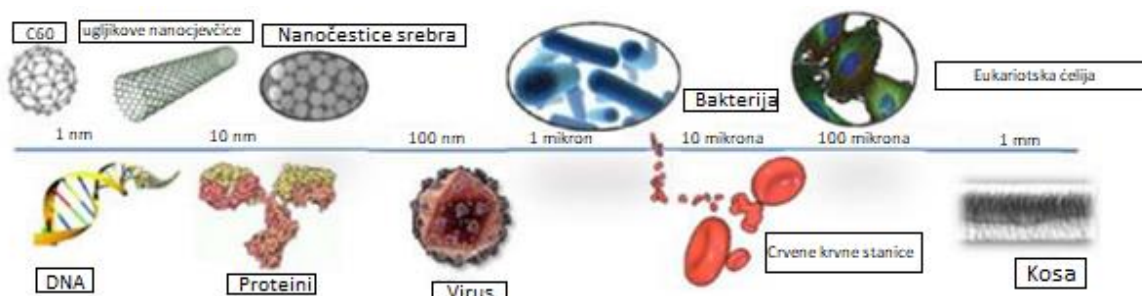
Sinteza sagorijevanjem je tehnika sinteze koja u uvjetima relativno niskih temperatura okružena zbog egzotermnosti same reakcije omogućava proizvodnju raznih oksida [3]. Egzotermni procesi sagorijevanja energetski su učinkovitiji od ostalih tehnika sinteze jer omogućavaju postizanje visoke temperature pri kojoj se reakcija odvija i time čine samoodrživi sustav [4]. Sinteza sagorijevanjem može se izvoditi na dva načina: termičkom eksplozijom (*thermal explosion*) ili samopromičućom visokotemperaturnom sintezom (*self-propagating high-temperature synthesis*) [5].

Sinteza sagorijevanjem otopine kao početnu smjesu koristi otopinu koja sadrži oksidans (npr. metalni nitrati) i gorivo (npr. urea, glicin) [6,7]. To je učinkovita metoda za sintezu nanomaterijala. Koristi se za sintezu raznih oksidnih prašaka koji svoju primjenu pronalaze primjerice u biotehnologiji, katalizi ili energetici [6].

II. TEORIJSKI DIO

1. NANOTEHNOLOGIJA

Nanotehnologija se bavi istraživanjem i razvojem tehnologije na atomskoj, molekularnoj ili makromolekularnoj razini radi proizvodnje i primjene materijala na nanorazini. Materijali vrlo malih dimenzija pokazuju drugačija fizikalna, kemijska i biološka svojstva od onih koja posjeduju isti materijali na makroskali [8]. Svojstva nanomaterijala razlikuju se od makromaterijala zbog dva osnovna razloga. Prvi razlog je manja veličina čestica, odnosno veća površina u usporedbi s istom masom čestica makromaterijala. Veličina čestica utječe na specifičnu površinu nanočestica te može učiniti nanomaterijale kemijski reaktivnijima. Postoje materijali koji su na mikro i makro razini kemijski inertni dok smanjenjem veličine na nanorazinu postižu reaktivna svojstva. Drugi razlog je pojava kvantnih efekata koji mogu utjecati na optička i električna svojstva te na magnetsko ponašanje materijala. Materijali nano veličina mogu se proizvesti u nekoliko oblika, ovisno o tome koliko dimenzija imaju na nanoskali, odnosno u području 1-100 nm. Objekti s jednom dimenzijom na nanorazini su nanožice, nanovlakna i nanocijevi, dok sa dvije dimenzije postoje kvantne jame, nanoslojevi i grafen. Materijali sa sve tri dimenzije na nanoskali su nanočestice i kvantne točke [9]. Zbog razvitka tehnologije te želje za poboljšanjem i unaprjeđenjem različitih područja poput medicine, gospodarstva, elektronike i energetike nanotehnologija se isprepliće s drugim tehnologijama poput informatičke tehnologije i biotehnologije. Na Slici 1. prikazana je usporedba prirodnih objekata i tvari u ovisnosti o veličini čestica.



Slika 1. Usporedba veličina prirodnih objekata [10]

Nanotehnologija je perspektivna i vrlo interesantna znanost iz nekoliko razloga:

- promjena svojstava materijala na nanoskali (talište, struktura, kemijska reaktivnost)
- mogućnost manipulacije svojstvima kontrolom veličine čestica
- povećanje funkcionalnosti lakšim i manjim napravama (npr. mobitel, računalo itd.)
- niži troškovi upotrijebljenih materijala uz uvjet da je ušteda na materijalu veća od troškova izrade [8]

Neka od bitnih svojstava koja razlikuju nanomaterijale od makromaterijala su drugačija elektronska struktura, veći omjer površine i volumena kod nanočestica te drugačija svojstva. Postoje dva pristupa izrade nanostrukture. Jedna je metoda odozgo prema dolje, a druga metoda je odozdo prema gore.

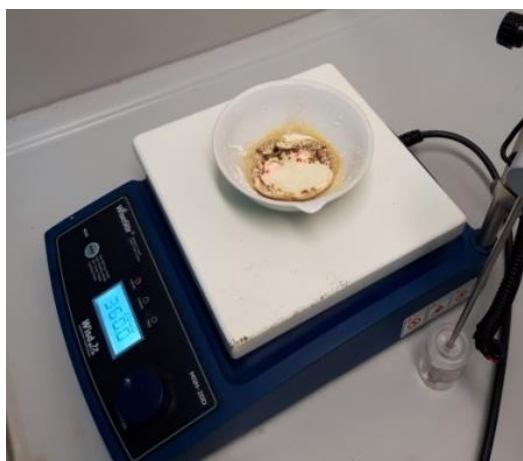
Metode odozgo prema dolje obuhvaćaju različite litografske metode poput fotolitografije, UV litografije, litografije zrakom elektrona, litografije nanoutiskivanjem [8]. Temelje se na umanjivanju komponenti tako da se glavni dio početnog materijala putem mehaničkih, kemijskih ili drugih oblika energije razdvaja na manje dijelove [11].

Metode odozdo prema dolje temelje se na stvaranju kompleksnih struktura pri čemu se djelovanjem fizikalnih i kemijskih interakcija sabiru i raspoređuju atomi ili molekule u nanostrukture. Metode koje spadaju u ovu skupinu su različite metode samoorganizacije, aditivne metode i nanomanipulacija [8].

Također postoje i metode dobivanja nanooblika koje sadrže elemente i jedne i druge metode. U te metode spadaju PVD i CVD procesi koji se sastoje od fizikalnog ili kemijskog taloženja iz plinovite faze, elektronanošenje itd. [8].

2. SINTEZA SAGORIJEVANJEM

Sinteza sagorijevanjem je pogodna metoda za sintezu katalizatora, kompozita, keramike i nanomaterijala. Karakterizira ju vođenje procesa pod visokom temperaturom, velika brzina zagrijavanja i kratko vrijeme reakcije. Osim toga, prednost ove metode je uporaba jednostavne aparature, stvaranje produkata visoke čistoće, mogućnost pripreme metastabilnih faza i mogućnost pripreme produkata raznih veličina i oblika [12]. Proizvodnja nanomaterijala sintezom sagorijevanja klasificira se na temelju fizikalne prirode početne smjese. Nanočestice se mogu proizvesti sintezom pri visokoj temperaturi gdje su početni reaktanti u krutom stanju ili sagorijevanjem otopine koja sadrži početnu smjesu. Moguća je i sinteza sagorijevanjem plina odnosno sinteza nanočestica u plamenu [13].



Slika 2. Prikaz sinteze Al_2O_3 sagorijevanjem otopine

Sinteza sagorijevanjem otopine jednostavna je metoda za sintezu oksidnih praškastih materijala, uključujući perovskite, spinele i ferite. Metoda se pokazala dobrom za dobivanje različitih vrsta oksida na nanometarskoj skali koji imaju različite tehnološke primjene poput katalizatora, abraziva, piezoelektričnih materijala, pigmenata, dielektričnih materijala i otpornika. Metoda se temelji na redoks sustavu kod kojeg dolazi do egzotermne reakcije koja daje energiju za stvaranje metalnog oksida. S obzirom da tijekom same reakcije dolazi do oslobađanja energije koja je potrebna za daljnji tijek procesa, sinteza sagorijevanjem je samoodrživa. Iz početne otopine prekursora stvaraju se oksidi na nižim temperaturama nego što bi to bio slučaj u reakciji u čvrstom stanju. Otopina prekursora sadrži metalne okside i organsko gorivo. Uloga prekursora metalnih oksida (nitrati, sulfati i drugi) je dvojaka, koriste

se kao izvor metala i kao oksidirajuće sredstvo. Goriva koja se najčešće koriste su urea, acetilaceton i glicin. Oni lako formiraju stabilne komplekse s metalnim ionima i na taj način povećavaju topljivost i onemogućavaju selektivno taloženje metalnih iona u otopini [14]. Organski spojevi, goriva, služe i kao izvor ugljika i vodika (C i H atomi) koji formiraju CO₂ i H₂O i oslobađaju toplinu [12]. Zagrijavanjem otopine otapalo polako isparava, a nakon dostizanja temperature paljenja dolazi do egzotermne reakcije. Za vrijeme reakcije, gorivo oksidira uz pomoć prekursora metalnih oksida, te dolazi do stvaranja metalnog oksida. Tijekom reakcije izgaranja nastaju plinoviti produkti, najčešće vodena para, ugljikov dioksid i dušik [14]. Na reakciju utječe nekoliko parametara poput vrste goriva, omjera goriva i oksidansa, suviška oksidansa, temperature zapaljenja i količine vode u početnoj smjesi. Priroda i vrsta goriva utječu na entalpiju i temperaturu plamena koji nastaje tijekom izgaranja, a o njima ovise karakteristike prašaka poput veličine kristala, površina i priroda aglomeracije.

Glavni parametri sinteze sagorijevanja su vrsta plamena, temperatura, oslobođeni plinovi tijekom reakcije, kemijski sastav početnih reagensa i omjer zrak-gorivo-oksidans.

i. Vrsta plamena

Vrsta plamena može utjecati na veličinu čestica sintetiziranih prašaka i povezana je s odabirom goriva [15]. Ako se radi o otopini siromašnoj gorivom plamen koji gori bit će plavkaste boje, dok će otopina bogata gorivom izgarati žutim plamenom [16].

ii. Karakteristične temperature

Temperatura tijekom sinteze može utjecati na sam proces reakcije i svojstva konačnog proizvoda. Postoje četiri važne temperature koje se javljaju tijekom reakcije sinteze: početna temperatura, temperatura paljenja, adijabatska temperatura plamena i maksimalna temperatura plamena. Početna temperatura odnosi se na temperaturu početne otopine ili smjese. Temperatura paljenja je točka u kojoj dolazi do aktivacije reakcije izgaranja bez dodane vanjske topline. Adijabatska temperatura plamena je maksimalna temperatura izgaranja ostvarena u adijabatskim uvjetima. Maksimalna temperatura plamena je najveća temperatura postignuta u neadijabatskim uvjetima [15].

iii. Oslobađanje plinova

Količina plinova koja se oslobodi tijekom izgaranja utječe na morfologiju praha, veličinu čestica i specifičnu površinu zbog limitiranja kontakta između čestica. Plinovi razbijaju velike nakupine čestica i uzrokuju stvaranje pora između čestica. Razlika u veličini čestica

ovisi o količini plinovitih produkata koji se oslobađaju tijekom sinteze sagorijevanjem, a na nju najviše utjecaja ima odabir goriva [15].

iv. Omjer goriva i oksidansa

Odnos goriva i oksidansa najvažniji je parametar u sintezi sagorijevanja te se njegovim prilagođavanjem mogu kontrolirati svojstva konačnog produkta poput veličine kristalita, površine, morfologije te stupnja i prirode aglomeracije [15].

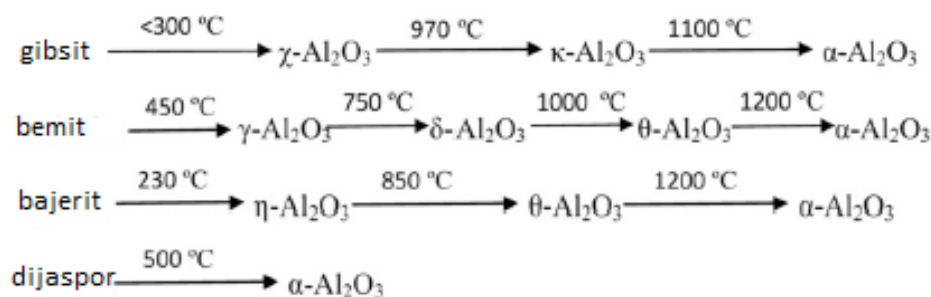
Omjer goriva i oksidansa računa se prema formuli 1:

$$\varphi = \frac{\Sigma(\text{koeficijent oksidansa u odgovarajućoj formuli}) \times \text{valencija}}{(-1) \Sigma(\text{koeficijent reducensa u odgovarajućoj formuli}) \times \text{valencija}} \quad [1]$$

Kada je $\varphi = 1$ tada je smjesa u stehiometrijskom omjeru, $\varphi > 1$ znači da je smjesa bogatija gorivom, a $\varphi < 1$ predstavlja smjesu siromašnu gorivom [15].

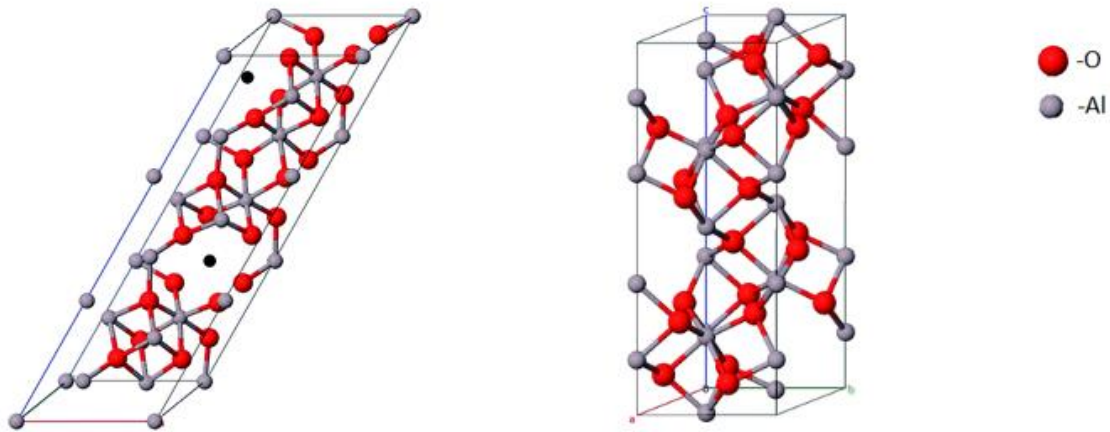
3. ALUMINIJEV OKSID

Aluminijev oksid, formule Al_2O_3 , anorganski je materijal široke primjene. Velika specifična površina, dobra raspodjela te veliki volumen pora uzrok su njegove raznolike primjene. Koristi se u keramičkoj, elektroničkoj i naftnoj industriji. Al_2O_3 ima nekoliko različitih polimorfnih oblika [17]. Stabilna faza je α - Al_2O_3 , a ostale poznate, metastabilne faze su β - Al_2O_3 , γ - Al_2O_3 , δ - Al_2O_3 , θ - Al_2O_3 , η - Al_2O_3 , κ - Al_2O_3 , χ - Al_2O_3 i ρ - Al_2O_3 [18]. Slika 3 prikazuje fazne prijelaze pojedinih oblika aluminijeva oksida pri različitim temperaturama iz koje je vidljivo da je α - Al_2O_3 visokotemperaturna faza. Temperatura na kojoj će doći do faznog prijelaza razlikuje se ovisno o prekursoru [17].



Slika 3. Fazni prijelazi aluminijeva oksida [17]

Najčešće polimorfne modifikacije koje se pojavljuju su α - Al_2O_3 i γ - Al_2O_3 . α - Al_2O_3 ima dobru otpornosti na toplinu, kiseline i lužine, veliku tvrdoću i čvrstoću. Različiti oblici aluminijeva oksida poput štapića, vlaknastih struktura, pahuljica i sfera imaju drugačija kemijska svojstva što dovodi do mogućnosti raznih primjena. Dok se nano-aluminijev oksid u obliku vlakna dodaje epoksidnoj smoli za poboljšanje vlačne čvrstoće i krutosti, pahuljasti aluminijev oksid može značajno povećati žilavost keramike [17].



Slika 4. Strukturna jedinica γ -Al₂O₃ i α -Al₂O₃ [19]

Gama-Al₂O₃, poznat pod nazivom aktivni Al₂O₃, zbog svoje velike površine, dobrog adsorpcijskog kapaciteta, katalitičke aktivnosti i otpornosti na trošenje, svoju primjenu nalazi u mnogim područjima kao što su adsorbensi, katalizatori i nosači katalizatora [17]. Važan je kao nosač katalizatora u automobilskoj i naftnoj industriji [20], te se najviše koristi u katalizi i adsorpciji zbog velike površine i dobre poroznosti [21]. Njegova dobra svojstva poput specifične površine, volumena pora te raspodjele veličine pora i kiselo-bazna svojstva proizlaze iz kemijskog sastava, strukture i mikrostrukture. U strukturi γ -Al₂O₃ atomi aluminijski zauzimaju oktaedarska i tetraedarska mjesta, a atomi kisika raspoređeni su u kubičnom pakiranju. Strukturna svojstva mogu varirati s obzirom na uvjete sinteze pri kojima se proces provodi [20].

4. GORIVA

Proces sinteze sagorijevanjem temelji se na egzoternosti redoks reakcije stoga je izbor goriva ključan. Priroda goriva, kao i omjer goriva i oksidansa, važni su za konačne karakteristike produkta. Jedna od uloga goriva je stvaranje kompleksa s metalnim ionima radi homogeniziranja prekursorske otopine. Kao gorivo najčešće se koriste glicin, urea, acetilaceton, limunska kiselina i oksalna kiselina [6, 22]. Prikladno gorivo treba biti topljivo u vodi, jeftino, lako dostupno te ne stvarati štetne plinove ili izazivati eksplozije u dodiru s metalnim nitratima [6].

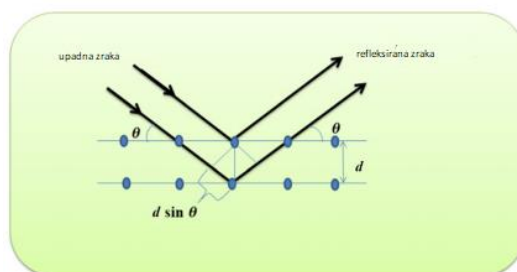
i. Asparagin

Asparagin je aminokiselina koja sadrži karboksilnu grupu na jednom kraju molekule dok se na drugom kraju nalazi amino skupina. Prilikom kompleksiranja metalnih iona mogu sudjelovati obje grupe. Karboksilna skupina učinkovitija je pri kompleksiranju alkalnih i zemnoalkalnih kationa, a amino skupina pri kompleksiranju prijelaznih metala. Aminokiseline u vodenim otopinama postaju polarne odnosno javljaju se i pozitivan i negativan naboj u molekuli. Polarni karakter molekule omogućava aminokiselini da djeluje kao kompleksirajuće sredstvo za metalne ione što onemogućava selektivno taloženje i pomaže održati homogenost [15].

5. TEHNIKE ZA KARAKTERIZACIJU NANOČESTICA

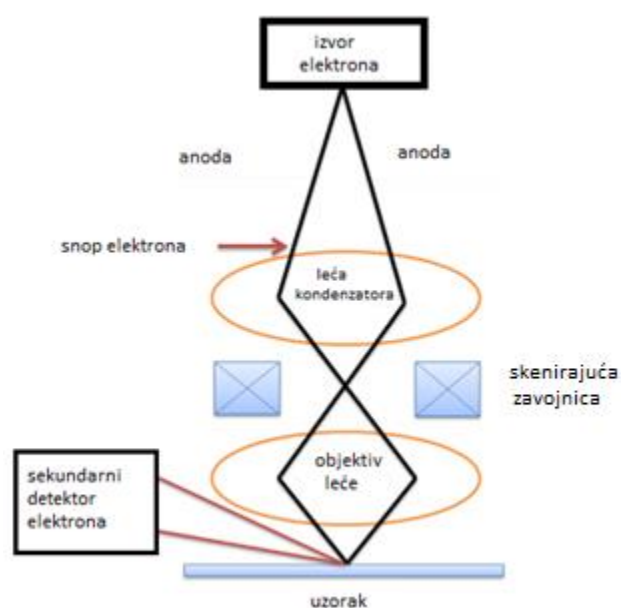
Prilikom karakterizacije nanomaterijala nužan je drugačiji pristup u usporedbi s načinima koji se koriste za karakterizaciju makroskopskih materijala. Kako bi se opisale veličina, kristalna struktura, elementarni sastav i druga fizikalna svojstva nanočestica koriste se brojne tehnike. Za željenu karakterizaciju nanočestica ponekad je potrebno kombinirati više tehnika zbog različitih mogućnosti i ograničenja pojedinih metoda. Različite tehnike karakterizacije mogu se podijeliti s obzirom na informacije koje pružaju ili materijale kojima su namijenjene. Parametri od najvećeg interesa prilikom karakterizacije nanočestica su oblik i veličina čestica, a mogu se mjeriti i površinski naboj, raspodjela veličina, stupanj agregacije te specifična površina.

Rendgenska difrakcija (XRD) je najčešće upotrebljavana metoda za karakterizaciju nanočestica [23]. Temelji se na difrakciji rendgenskih zraka. Za karakterizaciju anorganskih materijala najčešće se koristi cijev s bakrenom antikatodom i $K\alpha$ zračenje [24]. Rendgensko zračenje nastaje u rendgenskoj cijevi kada se elektroni, ubrzani visokim električnim naponom, sudare s anodom tj. antikatodom [25]. Tijekom interakcije snopa rendgenske zrake s materijalom jedan dio snopa djelomično prolazi kroz uzorak, a ostali dio se apsorbira, lomi, rasipa i difraktira na atomima u uzorku. Ovisno o rasporedu i vrsti atoma difraktirane zrake interferiraju drugačije za svaku kristalnu fazu [23]. Metoda daje informaciju o prisutnim fazama, kristalnoj strukturi, parametrima jedinične ćelije i veličini kristalita. Fazni sastav uzorka određuje se usporedbom položaja i intenziteta dobivenih pikova s referentnim uzorcima. Metoda nije pogodna za amorfne materijale i čestice manje od 3 nm, zbog toga što su dobiveni pikovi preširoki, pa se ne može odrediti intenzitet i kut. Metoda je prikladnija za karakterizaciju skupina nanočestica, a ne pojedinačnih čestica.



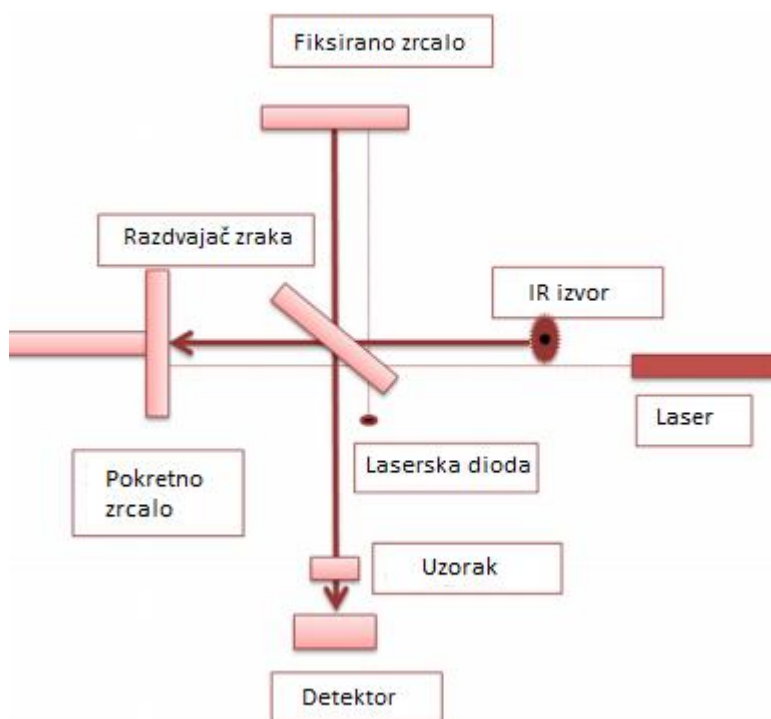
Slika 5. Shematski prikaz interakcije X-zrake s atomskom ravninom [23]

Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) je rasprostranjena metoda karakterizacije površina visoke rezolucije. Koristi se i za promatranje morfologije materijala [26]. Za dobivanje slike koristi se snop elektrona koji se kreće po uzorku osvjetljavajući samo jednu točku uzorka [8]. Prilikom pada elektronske zrake na površinu uzorka dolazi do interakcije zrake s atomima na površini [23]. Kao rezultat snimanja moguće je dobiti trodimenzionalnu sliku uvećana do 300000 puta. Metoda je također prikladna za proučavanje kako makromaterijala tako i nanomaterijala poput nanovlakana i nanopremaza. Metoda se može koristiti i za karakterizaciju disperzije nanočestica u matrici poput ugljikovih nanocijevčica [27] u polimernom kompozitu.



Slika 6. Shematski prikaz SEM-a [23]

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR) koristi se za karakterizaciju organskih, anorganskih i polimernih materijala. Koristi se i za identifikaciju nepoznatih materijala te proučavanje mehanizama razgradnje i oksidacije [23]. Metoda se temelji na mjerenju apsorpcije elektromagnetskog zračenja s valnim duljinam koje se nalaze unutar srednjeg infracrvenog područja tj. između 4000 i 400 cm^{-1} . Dobiveni spektar sadrži vrpce koje daju informaciju o kemijskoj vezi, te o funkcionalnim skupina preko kojih se može doći do informacija o molekularnim strukturama i interakcijama [26]. Dobiveni signal predstavlja molekularni otisak prsta koji je karakterističan za svaku molekulu što ovu metodu čini upotrebljivom za kemijsku identifikaciju [23].



Slika 7. Shematski prikaz FTIR-a [23]

Diferencijalna toplinska analiza /termogravimetrijska analiza (DTA/TGA) je metoda termičke analize koja omogućava snimanje različitih toplinskih svojstava tijekom jednog mjerenja [28]. Mjeri se promjena mase uzorka i razlika temperatura uzorka (T_S) i temperature referentnog materijala (T_R) u ovisnosti o temperaturi ili vremenu pri čemu je potrebno osigurati uvjete kontrolirane atmosfere [29]. Komponenta TGA mjeri promjenu mase uzorka zbog razgradnje ili nekih drugih fizičkih i kemijskih promjena koje uzrokuju gubitak ili prirast mase kao što je gubitak vode. Komponenta DTA pokazuje jesu li procesi do kojih dolazi tijekom termičke obrade endotermni ili egzotermni. U oba slučaja mjerenjem se određuje i temperatura pri kojoj je do određenog procesa došlo [28].

III. EKSPERIMENTALNI DIO

Metodom sagorijevanja pripremljene su tri otopine različitih omjera oksidansa i goriva. Kao gorivo korišten je asparagin ($\text{NH}_2\text{COCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$), a kao oksidans aluminijev nitrat nonahidrat, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$. Kao otapalo korištena je voda. Omjer oksidansa i goriva računa se prema formuli broj 1 prethodno prikazanoj u poglavlju 2:

$$\Phi = \frac{n_g(4 \times 4_C + 8 \times 1_H + 3 \times (-2_O))}{-n_o(1 \times 3_{Al} + 3 \times (1 \times 0_N + 3 \times (-2_O)))} = \frac{n_g \times 18}{-n_o \times (-15)} \quad [2]$$

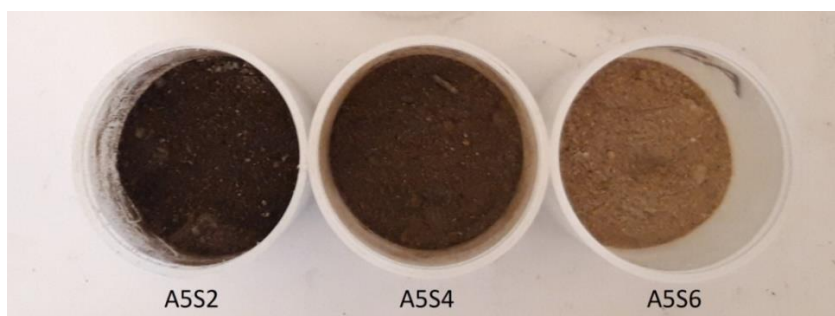
Dobiveni podaci prikazani su u Tablici 1.

Tablica 1. Izračunate količine goriva i oksidansa za određene omjere

Uzorak	Φ	n_g/n_o	$n(\text{asparagin})/\text{mol}$	$m(\text{asparagin})/\text{g}$	$m(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O})/\text{g}$	voda/ml
A5S2	0,5	0,42	0,021	2,77	18,76	10
A5S4	1,0	0,83	0,042	5,55	18,76	10
A5S6	1,5	1,25	0,063	8,32	18,76	10

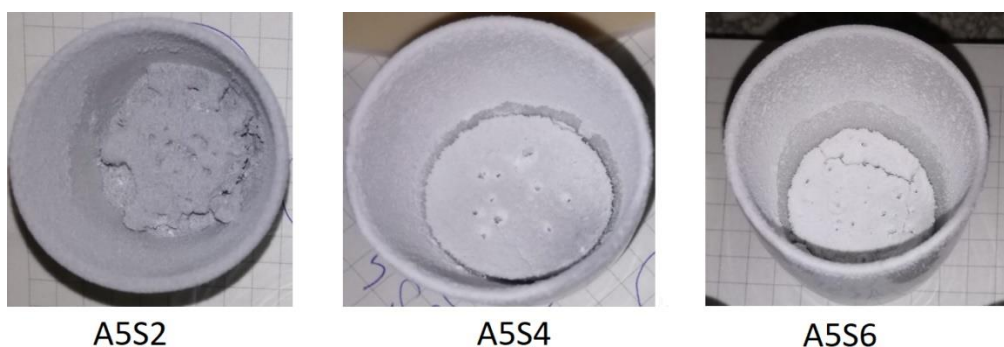
Sinteza:

U porculansku posudu dodaju se reaktanti prema prethodno izračunatim količinama prikazanim u Tablici 1. Dobivena otopina miješa se na miješalici na temperaturi od 60 °C i 600 okretaja u minuti. Nakon što smjesa postane dovoljno gusta da zaustavi magnet on se vadi, a temperatura grijače ploče poveća se na maksimalnu moguću, u ovom slučaju na 360 °C. Pirometrom se mjeri temperatura sagorijevanja.



Slika 8. Nežareni prašci dobiveni sintezom sagorijevanja

Na slici 9 prikazani su prašci dobiveni sintezom sagorijevanjem. Crni ostaci u prahu su organski ostaci goriva koji se uklanjaju sagorijevanjem pri visokim temperaturama. Prašci su žareni na 800 °C u vremenu od 80 minuta (10 °Cmin^{-1}) i ostavljeni da stoje na postignutoj temperaturi 2 sata. Nežareni uzorci analizirani su diferencijalnom toplinskom i termogravimetrijskom analizom (DTA/TGA) i infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FTIR). Žareni uzorci analizirani su pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM) te su za ove uzorke određene adsorpcijsko-desorpcijske izoterme dušika. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD) provedena je za nežarene i žarene uzorke.



Slika 9. Prašci dobiveni sintezom sagorijevanjem žareni pri 800°C 2 sata

Rendgenska difrakcijska analiza provedena je Shimadzu D6000 rendgenskim difraktometrom s $\text{CuK}\alpha$ zračenjem. Podaci su bilježeni svakih 0,6 s u koracima od $0,02^\circ$.

Morfologija prašaka istražena je Tescan Vega 3 SEM mikroskopom pri 10kV.

DTA/TG analiza provedena je na NETZSCH toplinskom analizatoru STA 409. Uzorak od otprilike 50 mg stavljen je u platinsku posudicu te zagrijavan brzinom od 10 °Cmin^{-1} u

sintetičkom protoku zraka od $30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

Za dobivanje FTIR spektra korišten je ATR Bruker Vertex 70 IR spektrometar s Fourierovim transformacijama. Uzorci su pritisnuti uz dijamant te su analizirani u rasponu od 400 do 4000 cm^{-1} sa spektralnom rezolucijom od 1 cm^{-1} .

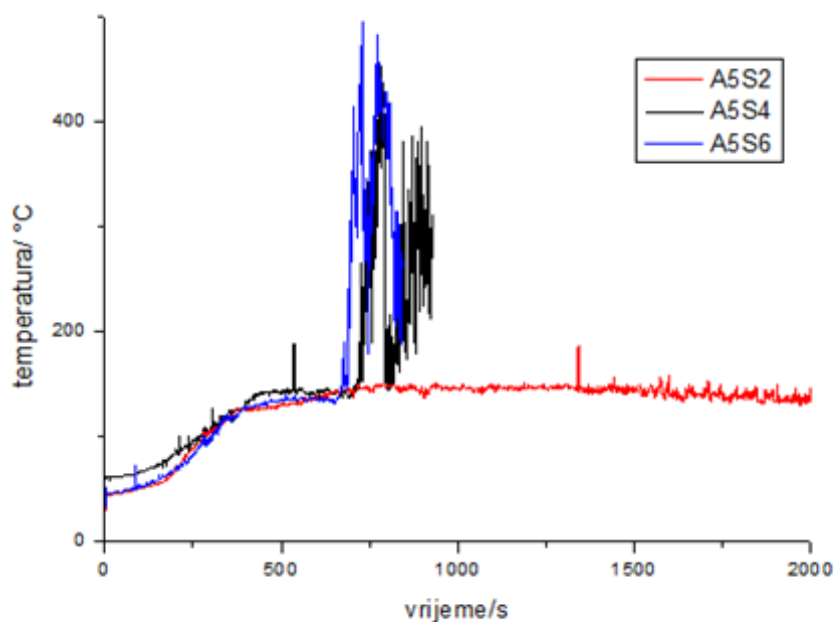
Adsorpcijsko-desorpcijske izoterme dušika dobivene su na 77K na uređaju Micrometrics ASAP 2000. Prethodno su uzorci otplinjavani na $100 \text{ }^\circ\text{C}$ u vakuumu pri $1,3 \times 10^{-2} \text{ Pa}$.

Specifična površina određena je modelom Brunauer, Emmett i Teller (BET), a raspodjela veličina pora izračunata je preko desorpcijskih izotermi pomoću Barret, Joyner, Halenda (BJH) modela.

IV. REZULTATI I RASPRAVA

1. Vrijeme sinteze

Nakon vađenja magneta iz otopine i započinjanja daljnjeg zagrijavanja, provedeno je mjerenje temperature reakcijske smjese u ovisnosti o vremenu. Na Slici 1. prikazan je graf dostignutih temperatura u određenom vremenskom razdoblju za pojedini uzorak tijekom sinteze sagorijevanjem.



Slika 10. Temperaturna ovisnost o vremenu za pojedini uzorak

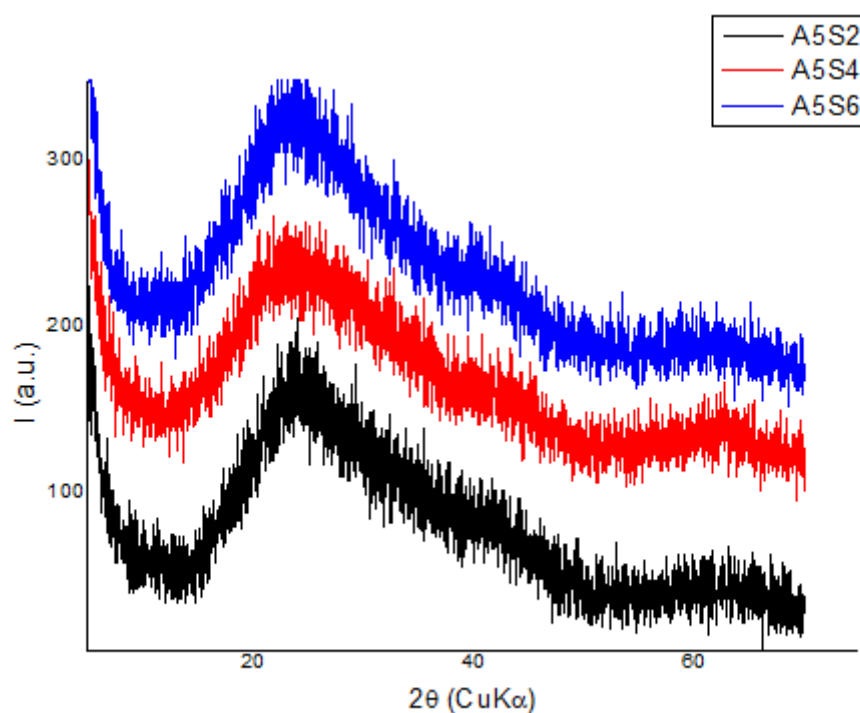
Iz Slike 10 vidljivo je da je za spoj s najviše goriva, A5S6, postignuta najveća temperatura sinteze. Osim postignute najviše temperature u odnosu na ostale uzorke, reakcija se odvijala najbrže tj. za završetak reakcije trebalo je najmanje vremena. Za spoj s najmanje goriva, A5S2, reakcija je bila najsporija i postignuta je najmanja maksimalna temperatura. Međusobni odnos maksimalne temperature, vremena sinteze i ukupnog vremena miješanja do početka reakcije sagorijevanja prikazan je u Tablici 2.

Tablica 2. Eksperimentalni podaci vremena miješanja, sinteze i maksimalne temperature za pojedini uzorak

Uzorak	vrijeme miješanja/min	trajanje sinteze/min	$t_{\max}/^{\circ}\text{C}$
A5S2	90	11:00	203,2
A5S4	115	3:30	452,6
A5S6	190	2:30	494,1

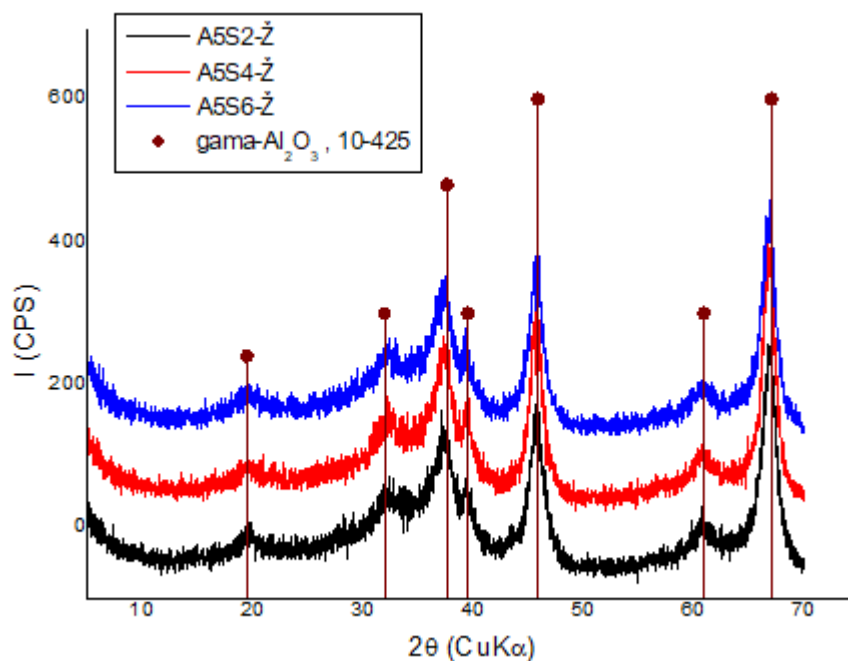
2. XRD

Rendgenska difrakcijska analiza provedena je na nežarenim i žarenim uzorcima. Analiza se provodi kako bi se odredila kristalna faza te odredilo radi li se o amorfnom ili kristalnom uzorku.



Slika 11. Difraktogram nežarenih uzoraka

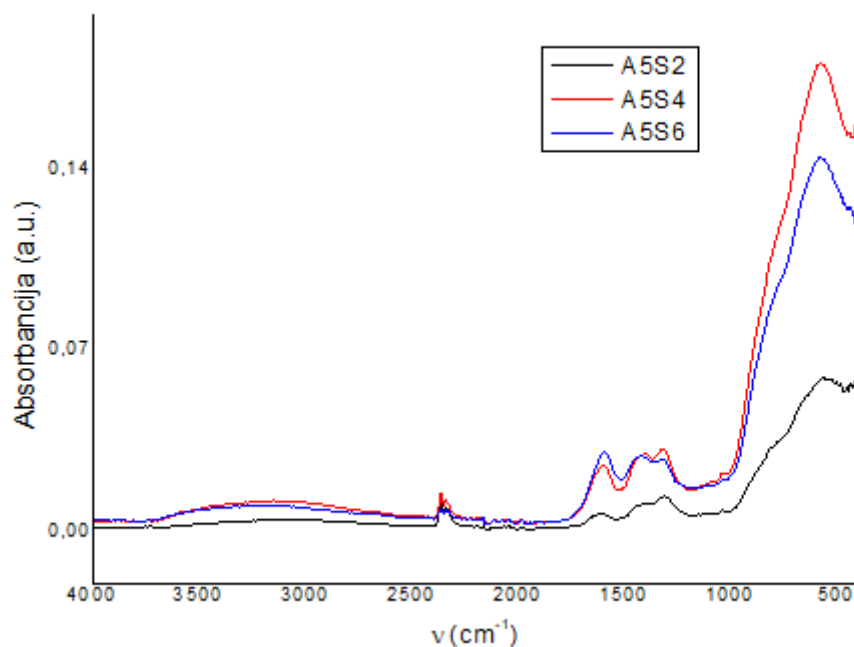
Slika 11 pokazuje difraktogramе nežarenih uzoraka dobivenih sintezom sagorijevanjem. Kod nežarenih uzoraka nisu prisutni difrakcijski maksimumi koji se pojavljuju kod $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Uzorci imaju amorfnu strukturu i zbog toga je odsutna pojava karakterističnih pikova u sintetiziranim nežarenim uzorcima. Uzorci osim $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sadrže i ostatke organske tvari dobivene iz goriva.



Slika 12. Difraktogram žarenih uzoraka

Na Slici 12 prikazani su difraktogrami žarenih prašaka dobivenih sintezom sagorijevanjem iz otopine. Dobiveni uzorci pokazuju difrakcijske maksimume što ukazuje na kristaličnost uzorka. Karakteristični pikovi na difraktogramu slažu se s karticom $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ICDD PDF #10-425). To znači da je kod svih dobivenih uzoraka kristalna faza upravo $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Široki pikovi pokazuju da su kristaliti relativno mali [30] iako širini pikova u ovom slučaju doprinosi defektna struktura, a preko intenziteta moguće je zaključiti kako se radi o relativno slaboj kristaličnosti uzorka [31]. Formiranje jednofaznog, kristaličnog $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pokazuje da je temperatura žarenja bila dovoljno visoka da se postigne potpuna kristalizacija. Iz Slike 9 vidljivo je da su žareni uzorci bijele boje što znači da su uzorci čisti, bez zaostale organske tvari.

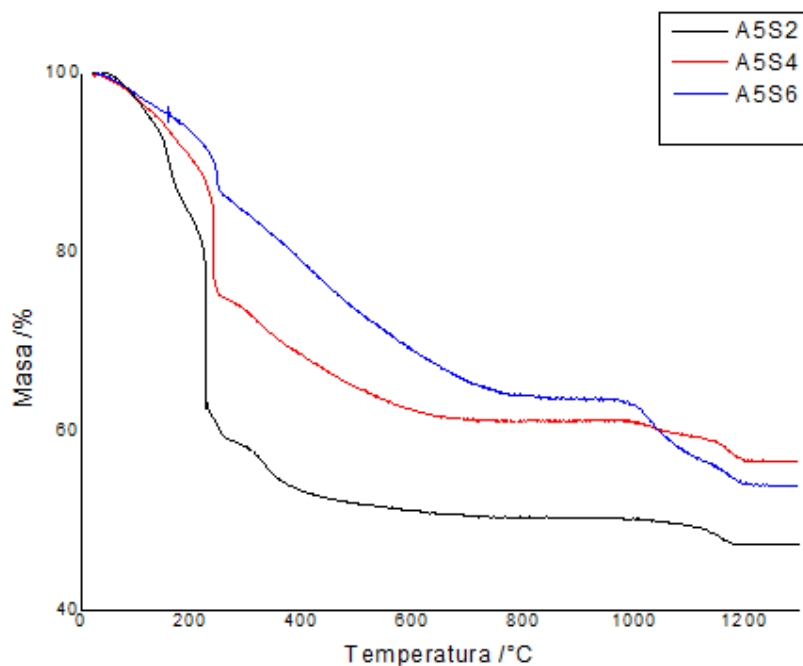
3. FTIR



Slika 13. FTIR spektri nežarenih uzoraka

FTIR spektar sniman je za nežarene uzorke u rasponu od 400 do 4000 cm⁻¹. Dio spektra između 400 i 1000 cm⁻¹ predstavlja slabo kristaliziranu strukturu za koji je karakteristična široka vrpca bez uskog vrha. Vrpca na valnoj duljini oko 1600 cm⁻¹ može ukazivati na adsorbirane molekule vode [32]. Vrpca prisutna na oko 1380 cm⁻¹ ukazuje na prisutnost NO₂ [33]. Između 2400 i 2250 cm⁻¹ postoje male vrpce koje su povezane s vibracijom O-C-O rastezanja [34] što može ukazivati na asparagin.

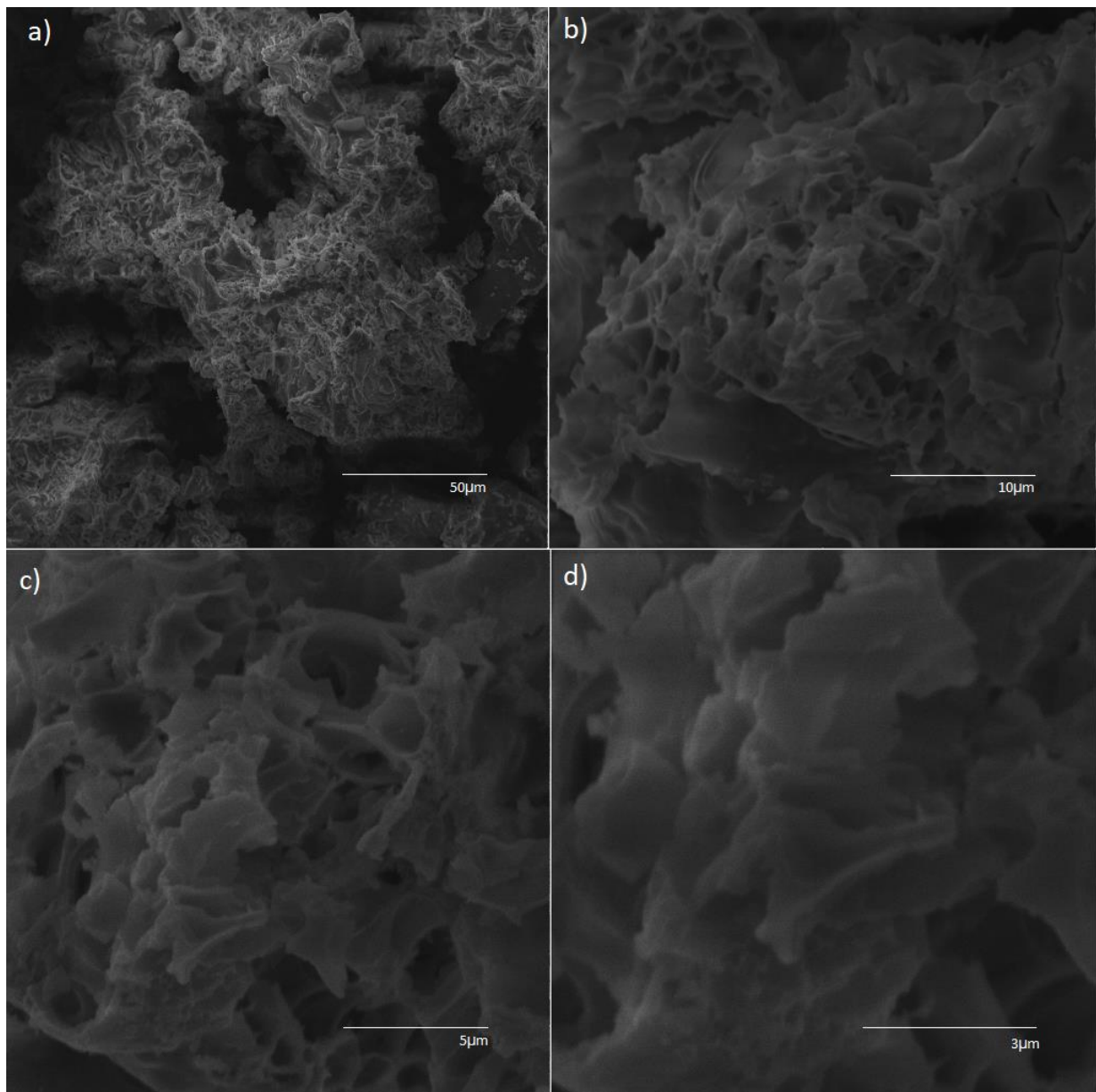
4. TGA



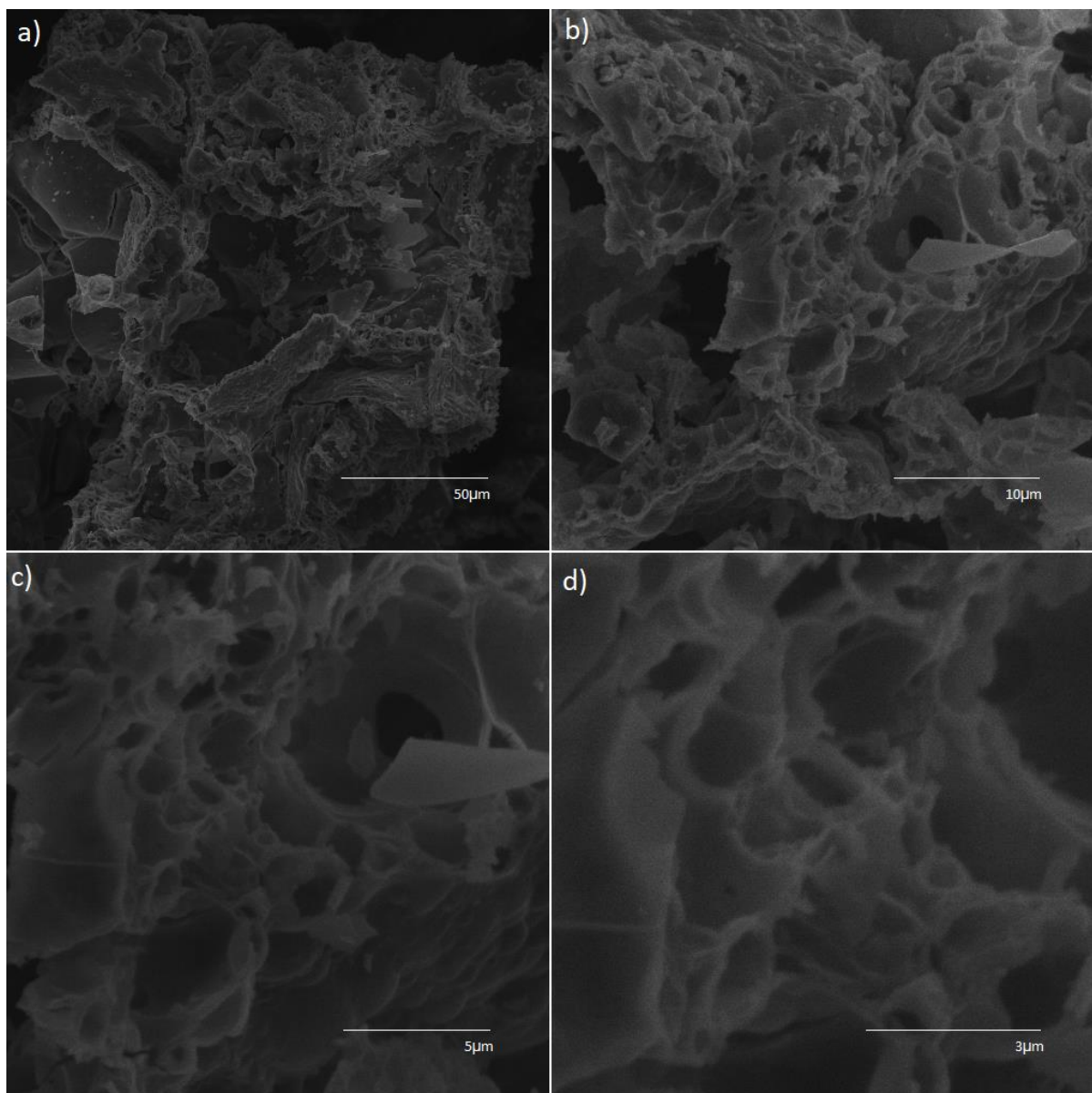
Slika 14. TGA krivulje za pojedini uzorak sinteze sagorijevanja

Prvi gubitak mase zabilježen je između sobne temperature i 200 °C te iznosi 15, 10 te 6% ukupne mase A5S2, A5S4, A5A6 uzoraka. Taj gubitak povezan je s isparavanjem apsorbirane vode i ugljikovog dioksida. Drugi gubitak mase u temperaturnom rasponu od 200 do 1000 °C za uzorke A5S2 i A5S4 odnosno od 200 do 800 °C za uzorak A5S6, odnosi se na reakciju samozapaljenja i potvrđuje da se radi o sintezi sagorijevanjem koja se temelji na redoks reakciji te uklanjanju preostale organske faze [30]. Uzorak s najviše goriva, A5S6, izgubio je najmanje mase jer je imao najveću temperaturu reakcije pri čemu je većina organske tvari uklonjena tijekom same reakcije sinteze. Ukupna izgubljena masa uzorka iznosi oko 35%. Uzorak sa stehiometrijskom količinom goriva, A5S4, postigao je gubitak mase nešto manji od 37%. Uzorak s najmanje goriva čija se sinteza odvijala pri najnižoj temperaturi (Tablica 2) ima najveću količinu izgubljene mase jer je u pripravljenom uzorku bilo prisutno najviše neizgorenog ostatka. Izgubljena masa tog uzorka iznosi oko 48% ukupne mase uzorka. Gubitak mase zabilježen između 1100 i 1200 °C za A5S2 i A5S4 iznosi 2% za oba uzorka. Između 900 i 1200 °C dolazi do gubitka mase za uzorak A5S6 te on iznosi 10%. Procesi na ovim temperaturama pripisuju se kristalizaciji amornog γ - Al_2O_3 te faznom prijelazu γ/α - Al_2O_3 [30].

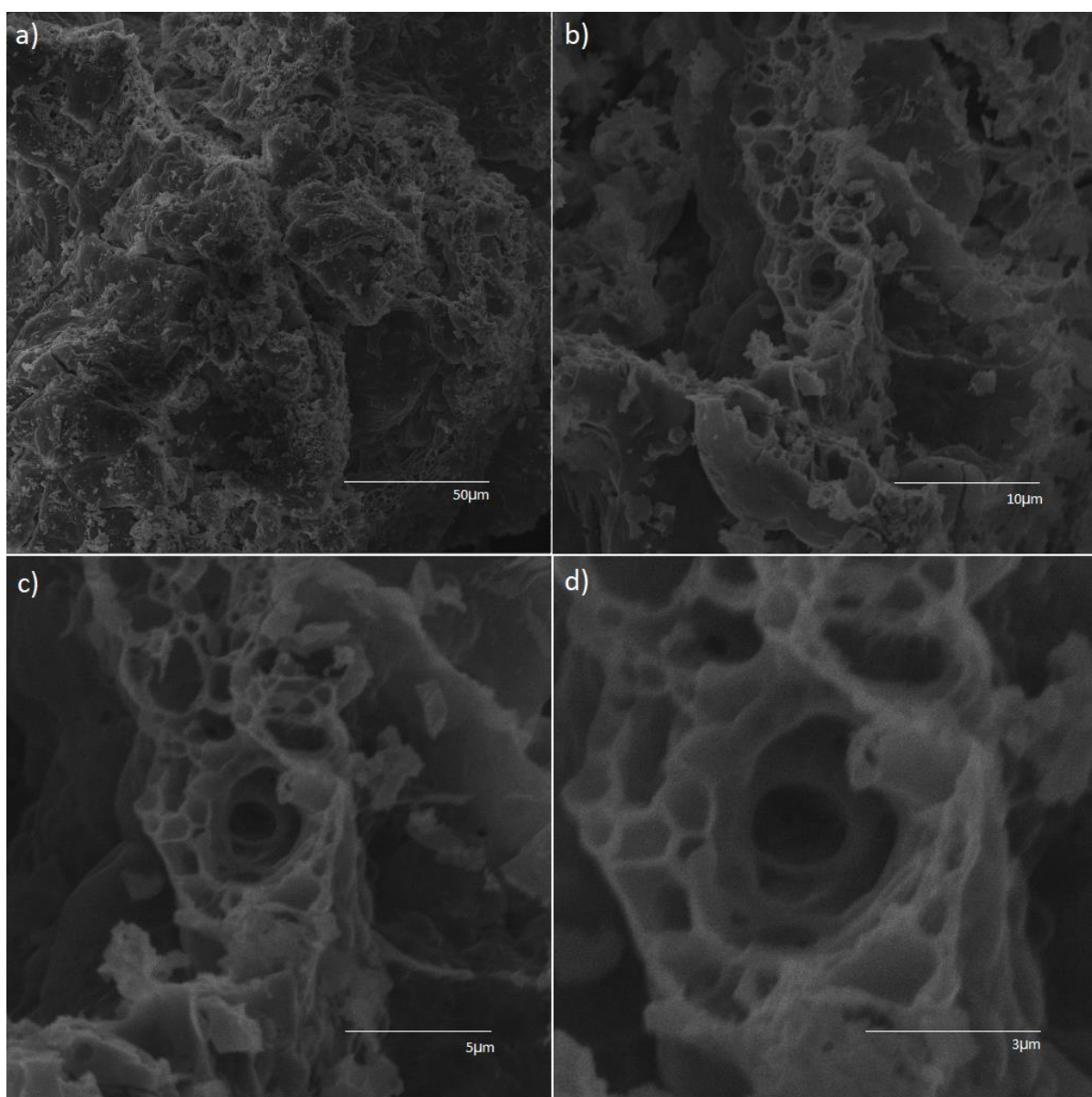
5. SEM



Slika 15. Mikrografije uzorka A5S2 pod različitim povećanjem: a) 1000 x, b) 5000 x, c) 10000, d) 20000x



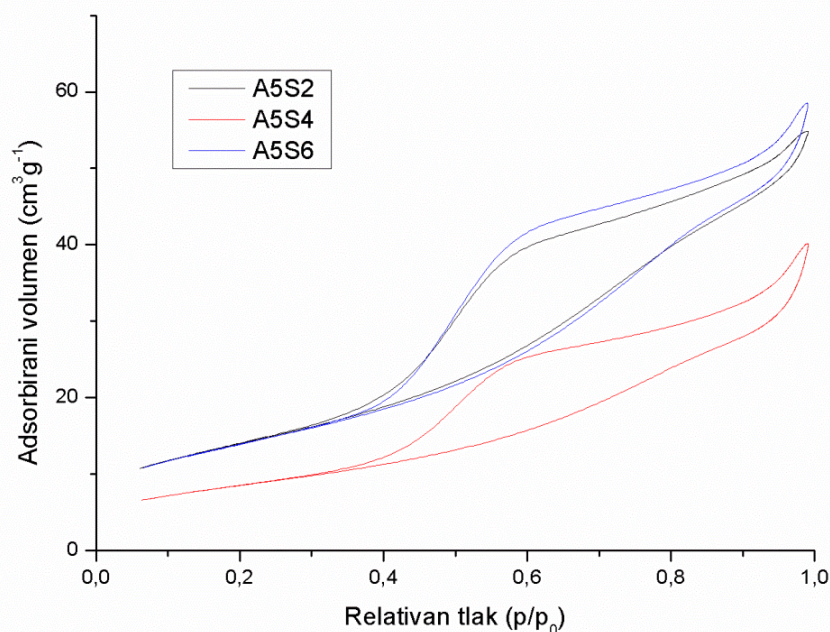
Slika 16. Mikrografije uzorka A5S4 pod različitim povećanjem: a) 1000 x, b) 5000 x, c) 10000 x, d) 20000 x



Slika 17. Mikrografije uzorka A5S6 pod različitim povećanjem: a) 1000 x, b) 5000 x, c) 10000 x, d) 20000 x

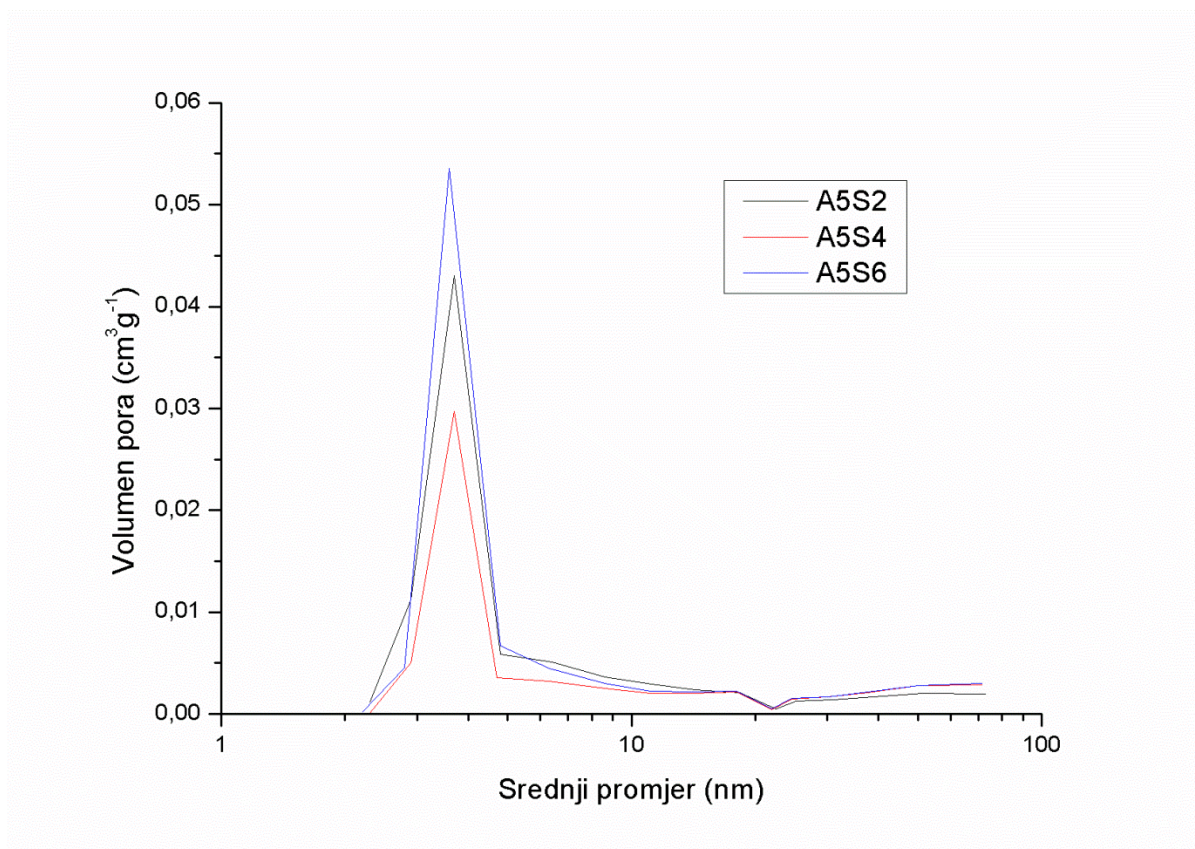
Na Slikama od 15-17 prikazani su rezultati SEM snimanja žarenih uzoraka. Vidljiva je trodimenzionalna mreža i morfologija ugrađenih pora. Uzorci pokazuju poroznu mrežnu strukturu. Iako su prisutne velike pore i šupljine, kruti dio je gust i kontinuiran. Uzorak s najviše goriva ima najveću površinu pora (Slika 17 pod d)).

6. BET



Slika 18. BET izoterme uzoraka dobivenih sintezom sagorijevanjem

Uzorci imaju adsorpcijsko-desorpcijske izoterme koje se mogu opisati tipom IV prema IUPAC-u. Takav oblik izoterme karakterističan je za porozne adsorbense koji imaju pore u rasponu od 1,5 do 100 nm. U uvjetima višeg tlaka nagib upućuje na povećan unos adsorbata kako se pore popunjavaju. Adsorbent-adsorbat interakcije i interakcije molekula u kondenziranom stanju određuje adsorpcijsko ponašanje u mezoporama [35]. Kapilarna kondenzacija praćena je histerezom. To se događa kada je širina pora veća od kritične širine koja ovisi o adsorpcijskom sustavu i temperaturi. Histereza tipa H2 kod svih izotermi ukazuje na složene strukture pora u kojima su važni mrežni učinci. S takvom vrstom histereze povezuje se blokiranje pora [35].



Slika 19. Raspodjela veličine pora dobivena tijekom desorpcije dušika u uzorku

Uzorak sa stehiometrijskom količinom goriva ima najmanji volumen pora dok uzorak s najviše goriva ima najveći volumen pora.

V. ZAKLJUČAK

Sintezom sagorijevanjem otopine uspješno je pripremljen aluminijski oksid koristeći asparagin kao gorivo. Najviše temperature postignute su tijekom sinteze sa suviškom goriva te je ta sinteza bila najkraća, nakon čega je slijedi reakcija otopina u stehiometrijskom odnosu goriva i oksidansa te konačno sinteza sa suviškom oksidansa.

Kristalni sastav uzorka određen je XRD analizom te je potvrđeno da su uzorci amorfni. TGA analizom uočena su po tri područja gubitka mase u ukupnom iznosu za A5S2 48%, A5S4 37% te A5S6 35%. Također su vidljivi procesi pri temperaturama od oko 1000°C koji se pripisuju kristalizaciji γ -Al₂O₃ te faznim prijelazima γ/α - Al₂O₃. Nakon žarenja uzoraka pri 800°C tijekom 2 sata, XRD analizom uočeno je postojanje jedne kristalne faze, γ -Al₂O₃. Adsorpcijsko-desorpcijske izoterme su tipa IV što je karakteristično za porozne strukture. Poroznost uzoraka vidljiva je i iz mikrografija pretražne elektronske mikroskopije za sve uzorke. Najveći udio pora u uzorku ima uzorak s suviškom goriva što je logično obzirom da suviškom goriva tijekom sinteze nastaje najviše plinova koji utječu na nastajanje pora. FTIR analiza pokazala je ostatke organske faze u nežarenim uzorcima.

VI. LITERATURA

1. WEB: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/aluminum_oxide
(pristupljeno 17.7. 2019)
2. K. A. Matori, L. C. Wah, M. Hashim, I. Ismail, M. H. Mohd Zaid; Phase Transformations of α -Alumina Made from Waste Aluminum via a Precipitation Technique, *International Journal of Molecular Sciences* 13 (2012) 16812-16821.
3. A. S. Mukasyan, P. Epstein, P. Dinka; Solution Combustion Synthesis of Nanomaterials, *Proceedings of the Combustion Institute*, 31(2) (2007) 1789-1795.
4. F. Bensebaa; Nanoparticle Technologies: From Lab to Market, Academic Press, 19 (2013) 147-184.
5. A. Mukasyan, I. Borovinskaya, A. Gromov, E. Levashov, Y. Maksimov, A. Rogachev; Concise Encyclopedia of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, History, Theory, Technology, and Products, Elsevier, Amsterdam, 2017, str 379-381.
6. A. B. Salunkhe; Studies on synthesis of $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles for hyperthermia therapy applications, *DY Patil University*, 4 (2012) 81-101.
7. A. Mukasyan, I. Borovinskaya, A. Gromov, E. Levashov, Y. Maksimov, A. Rogachev; Concise Encyclopedia of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, History, Theory, Technology, and Products, Elsevier, Amsterdam, 2017, str 163-165.
8. S. Kurajica, S. Lučić Blagojević; Uvod u nanotehnologiju, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 2017, str. 1-10.,141., 161-165.
9. WEB:
https://www.nanowerk.com/nanotechnology/introduction/introduction_to_nanotechnology_1.php (pristupljeno 17.6. 2019)
10. WEB:
http://www.ox.ac.uk/sites/files/oxford/field/field_document/Materials%20Science%20Workshop%20presentation.pdf (pristupljeno 13.7.2019)
11. M. Nasrollahzadeh, S. M. Sajadi, M. Sajjadi, Z. Issaabadi; An Introduction to Green Nanotechnology, *Interface Science and Technology*, 28 (2019) 1-27.
12. K. C. Patila, S. T. Aruna, T. Mimani; Combustion synthesis: an update, *Current opinion in solid state and materials science*, 6 (2002) 507-512.
13. S. T. Aruna, A. S. Mukasyan; Combustion synthesis and nanomaterials, *Current opinion in solid state and materials science*, 12 (2008) 44-50.

14. R. Branquinho, A. Santa, E. Carlos, D. Salgueiro, P. Barquinha, R. Martins, E. Fortunato; Solution combustion synthesis: applications in oxide electronics, *Developments in Combustion Technology*, 15 (2016) 397-418.
15. A. K. Alves, C. P. Bergmann, F. A. Berutti; Novel synthesis and characterization of nanostructured materials, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, 2013., str. 11-22.
16. WEB: <http://www.thermopedia.com/content/766/> (pristupljeno 19.7.2019)
17. Y. Xie, D. Kocaefe, Y. Kocaefe, J. Cheng, W. Liu; The effect of novel synthetic methods and parameters control on morphology of nano-alumina particles, *Nanoscale Research Letters*, 11 (2016) 1-11.
18. A. Khazaei, S. Nazari, G. Karimi, E. Ghaderi, K. Mansouri Moradian, Z. Bagherpor, S. Nazari; Synthesis and characterization of γ -alumina porous nanoparticles from sodium aluminate liquor with two different surfactants, *International Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 12 (2016) 207-214.
19. M. F. Peintinger, M. J. Kratz, T. Bredow; Quantum-chemical study of stable, meta-stable and high-pressure alumina polymorphs and aluminium hydroxides, *Journal of Materials Chemistry A*, 2 (2014) 13143-13158.
20. L. Samain, A. Jaworski, M. Edén, D. M. Ladd, D-K. Seo, F. J. Garcia-Garcia, U. Häussermann; Structural analysis of highly porous γ -Al₂O₃, *Journal of Solid State Chemistry*, 217 (2014) 1-8.
21. S. G. Bawa¹, A. S. Ahmed, P. C. Okonkwo; The study thermal effect on the surface properties of gamma-alumina synthesied from Kankara kaolin, *Nigerian Journal of Technology (NIJOTECH)*, 35 (2016) 66-70.
22. K. C. Patil, M. S. Hedge, T. Rattan, S. T. Aruna; *Chemistry Of Nanocrystalline Oxide Materials: Combustion Synthesis, Properties and Applications*, World Scientific, Singapur, 2008, str 52.
23. D. Titus, E. J. Jebaseelan Samuel, S. M. Roopan; Green synthesis characterization and applications of nanoparticles, *Micro and Nano Technologies*, 12 (2019) 303-319..
24. R. Sharma, D.P. Bisen, U. Shukla B.G. Sharma; X-ray diffraction: a powerful method of characterizing nanomaterials, *Recent Research in Science and Technology*, 4 (2012) 77-79.
25. D Prugovečki, E. Meštrović; *Difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku*, skripta za internu upotrebu, Zagreb, 2011.

26. S. Mourdikoudis, R. M. Pallares, N. T. K. Thanh; Characterization techniques for nanoparticles: comparison and complementarity upon studying nanoparticle properties, *Nanoscale*, 10 (2018) 12871-12934.
27. M. Joshi, A. Bhattacharyya, S. W. Ali; Characterization techniques for nanotechnology application in textiles, *Indian Journal of fibre & textile research*, 33 (2008) 304-317.
28. WEB: <https://www.eag.com/techniques/phys-chem/thermogravimetry-differential-thermal-analysis-tg-dta/> (pristupljeno 17.6.2019)
29. D. Ašperger; Termičke metode analize, *Instrumentalna analitička kemija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb*, 2018.
30. R. Norouzebeigi, M. Edrissi; Preparation of nano alumina powder via combustion synthesis: Porous Structure Optimization via Taguchi L16 Design, *Journal of the American Ceramic Society*, 94 (2011) 4052-4058.
31. N. S. B. Saharin , N. E. Ahmad, A. R. Tamuri; Thermoluminescence study of aluminium oxide doped germanium prepared by combustion synthesis method, *The European Physical Journal Conferences*, 156, 00011 (2017).
32. L. M. F. C. Torres, I. P. Gomes, N. A. Braga, M. T. Almeida; Nanobiostructure of Fibrous-Like Alumina Functionalized with an Analog of the BP100 Peptide: Synthesis, Characterization and Biological Applications, *Colloids and surfaces B: Biointerfaces*, 163 (2018) 275-283.
33. F. Bustan Afruz, M. J. Tafreshi; Synthesis of γ - Al_2O_3 nano particles by different combustion modes using ammonium carbonate, *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, 52 (2014) 378-385.
34. N. L. Freitas, E. Fagury-Neto, H. L. Lira, L. Gama, R. H. G. A. Kiminami, C. F. M. Costa; Combustion Synthesis of α - Al_2O_3 Powders, *Materials Science Forum*, 530-531 (2006) 631-636 .
35. WEB: <https://www.iitk.ac.in/che/pdf/resources/BET-TPX-Chemi-reading-material.pdf> (pristupljeno 18.7.2019)