

# Tijek kristalizacije aluminijskih oksida iz gelova s različitim udjelom kelata

---

Zlatar, Matej

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

*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:149:092765>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-29**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Matej Zlatar

**ZAVRŠNI RAD**

Zagreb, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Matej Zlatar

TIJEK KRISTALIZACIJE ALUMINIJEVIH OKSIDA IZ GELOVA S RAZLIČITIM  
UDJELOM KELATA  
ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: Prof. dr. sc. Stanislav Kurajica

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof.dr.sc. Stanislav Kurajica

Izv. prof. dr. sc. Nevenka Vrbos

Izv. prof. dr. sc. Danijela Ašperger

Zagreb, rujan 2017.

## Sažetak

Aluminijevi oksidi široko se koriste kako u znanosti, tako i u industriji. Imaju mnogobrojne primjene u katalizi i keramici, te kao membrane i adsorbensi zbog svojih dobrih kemijskih, mehaničkih i fizikalnih svojstva.

Provedbom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FTIR), rendgenske difrakcijske analize (XRD) te diferencijalne toplinske i termogravimetrijske analize (DTA-TGA) istražen je tijek kristalizacije aluminijevih oksida. Aluminijevi oksidi su pripremljeni iz gela koji je dobiven sol-gel metodom iz aluminijevog sec-butoksida keliranog s etil acetoacetatom u različitim omjerima. Uzorci su termički obrađeni u visokotemperaturnoj peći pri temperaturama od 200 do 1200 °C.

Iz podataka dobivenih eksperimentalnom analizom uočljivo je da se temperatura kristalizacije  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pomiče sa 800 na 1000 °C s povećanjem molarnog omjera Eaa/Asb. Također, za uzorke s omjerom etil acetoacetate i aluminijeva sec butoksida od 2.0, 2.5, 3.0 opažen je nastanak kelata tris (etil acetoacetata) aluminijska (III), koji je otporan na hidrolizu.

**Ključne riječi:** Aluminijev oksid, keliranje, kristalizacija, sol-gel

## **Abstract**

Aluminium oxides are used in science and industry with numerous applications such as catalysis, membranes, adsorbents and ceramics, because of their good chemical, mechanical and physical properties.

Using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), Differential thermal and thermogravimetric analysis (DTA-TGA), the crystallization process of aluminium oxide has been investigated. Aluminium oxide was prepared from gels obtained by the sol-gel method using aluminium sec-butoxide chelated with ethyl acetoacetate in various ratios. Gels were dried and then thermally treated in a high temperature furnace within the temperature range from 200 to 1200 °C.

From the data obtained by experimental analyses, it was shown that the crystallization temperature of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> shifts from 800 °C to 1000 °C with increment of the molar ratio of Eaa/Asb. In addition, formation of the chelate tris (ethyl acetoacetate) aluminium (III), which is resistant to hydrolysis, for samples with ethyl acetoacetate to aluminium sec-butoxide ratio of 2.0, 2.5 and 3.0 was observed.

**Keywords:** Aluminium oxide, chelation, crystallization, sol-gel

*Veliku zahvalnost, u prvom redu, dugujem svom mentoru dr. sc. Stanislavu Kurajici koji mi je iskazao povjerenje i omogućio svu potrebnu opremu za izradu ovog završnog rada uz veliko razumijevanje i strpljenje.*

*Zahvaljujem i asistentici Katarini Mužini na izdvojenom vremenu i stručnoj pomoći u laboratoriju i pri izradi rada.*

*Posebno zahvaljujem svojoj djevojci, koja je bila tu uz mene tijekom najtežih i najljepših trenutaka mog studiranja i pružala mi veliku utjehu i podršku, a posebice u izradi završnog rada.*

*Također, zahvaljujem svim kolegama i kolegicama na velikoj kolegijalnosti i pomoći tijekom cijelog studiranja, te prijateljima na ne tako beznačajnim savjetima.*

*Za kraj, veliko hvala cijeloj obitelji na razumijevanju i podršci, a posebice roditeljima bez kojih sve što sam dosad postigao ne bi bilo moguće.*

## SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. TEORIJSKI DIO .....	2
2.1. Aluminijev (III) oksid .....	2
2.2. Prijelazni aluminijevi oksidi .....	3
2.2.1. $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	5
2.2.2. $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	6
2.3. Sol – gel metoda .....	7
2.4. Priprava aluminijevih oksida sol-gel metodom .....	9
2.5. Keliranje .....	10
2.6. Metode toplinske analize .....	13
2.7. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD) .....	17
2.8. FTIR .....	19
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	21
4. REZULTATI .....	23
4.1. Diferencijalna toplinska analiza (DTA) i termogravimetrijska analiza (TGA) .....	23
4.2. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD) .....	25
4.3. Infrarvena spektroskopija sa Fourierovom transformacijom (FTIR) .....	27
5. RASPRAVA .....	28
6. ZAKLJUČAK .....	31
7. LITERATURA .....	32
8. ŽIVOTOPIS .....	38

## 1. UVOD

Aluminijevi oksidi su metalni oksidi koji imaju široku primjenu, a između ostalog koriste se u heterogenoj katalizi, izradi naprednih inženjerskih materijala i elektronici zbog niske cijene, dobrih fizikalnih, kemijskih i mehaničkih svojstava [1-4].

Postoji nekoliko metastabilnih faza ili struktura aluminijevih oksida ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\theta$ ,  $\kappa$ ,  $\eta$ ,  $\gamma$ ), koje se jednim imenom nazivaju prijelazni aluminijevi oksidi [2]. Kemijski najstabilnija faza je korund ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), dok je najvažniji za industriju  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [2,5]. Postoji nekoliko različitih metoda pripreme aluminijevih oksida, a najčešće korištena metoda je termički raspad aluminijevih hidrata, tj. hidroksida ili oksihidroksida [6-8]. Budući da struktura i svojstva aluminijevih oksida izričito ovise o uvjetima i načinu pripreme te svojstvima hidrata korištenog kao prekursora, razvijeno je nekoliko sintetičkih metoda za dobivanje aluminijevih oksida velike specifične površine i poroznosti [4,8]. Radi dobivanja čvrstih čestica velike specifične površine, čistoće i poroznosti, sol-gel metoda je za razliku od ostalih metoda najistraženija i pokazuje najbolje rezultate [9]. Za sintezu aluminijevih oksida sol-gel metodom najčešće se koriste aluminijevi alkoksidi [8-11]. Budući da su aluminijevi alkoksidi izrazito osjetljivi na vlagu i skloni nehomogenoj precipitaciji tijekom hidrolize, potrebno je kontrolirati stupanj hidrolize [11-17]. To se postiže dodatkom kelirajućeg sredstva, obično  $\beta$ -ketoestera zbog niske cijene i dostupnosti, koji smanjuju stupanj hidrolize i time omogućavaju bolju kontrolu hidrolize i kondenzacije te bolju kvalitetu dobivenog aluminijevog oksida [11-18]. Uvođenjem kelirajućeg sredstva stvaraju se steričke smetnje i povećava se koordinacijski broj aluminijskih u aluminijevom alkoksidu, što rezultira boljim fizikalnim svojstvima i boljom stabilnošću dobivenih materijala [11,16-18]. Budući da se boljim razumijevanjem efekta kelirajućeg sredstva i samog procesa keliranja može postići veća kontrola svojstava dobivenih oksida, ta su istraživanja danas od velike važnosti [2,18]. Kako bi se kontrolirala hidroliza aluminij sec-butoksida, on je modificiran s etil-acetoacetatom (Eaa) u različitim omjerima (Eaa: Asb = 0,5 ; 1 ; 1,5 ; 2 ; 2,5 i 3) [19]. U ovom radu istraživali smo utjecaj tog omjera na tijek kristalizacije aluminijevog oksida u temperaturnom području od 200 do 1200 °C pomoću infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FTIR) i rendgenske difrakcijske analize (XRD).



## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Aluminijev (III) oksid

Zbog širokog područja primjene u kemiji, fizici i znanosti o materijalima te tehnološkog značaja, metalni oksidi su važna skupina čvrstih materijala. Općenito, metali mogu tvoriti razne oksidne spojeve, a jedan od značajnijih je aluminijev (III) oksid [8,20].

Mnoga prethodna istraživanja dala su aluminijevom (III) oksidu veliku važnost te je zbog njih postao referentni materijal u kemiji čvrstog stanja, što znači da su sva postignuća na temu aluminijevog (III) oksida iskorištena i primijenjena na istraživanje drugih oksida, što je dovelo do razvijanja novih materijala [8].

Zadnjih godina povećana je proizvodnja aluminijevih oksida zbog niske cijene, dobre toplinske stabilnosti, velike specifične površine, otpornosti površine na kiseline i mezoporoznosti [2,21].

Porast sinteze i dobra svojstva su dovela do sve veće primjene u brojnim područjima, kao na primjer medicini, biomedicini, katalitičkim procesima, adsorpcijskim tehnologijama, elektronici i elektrotehnici, keramici i tehničkoj keramici [3,8,21,22]. Osobito se koriste kao katalizatori, nosači katalizatora, adsorbensi, membrane i početni materijali za izradu naprednih inženjerskih materijala i materijala visoke čvrstoće [1,2,7-9,21].

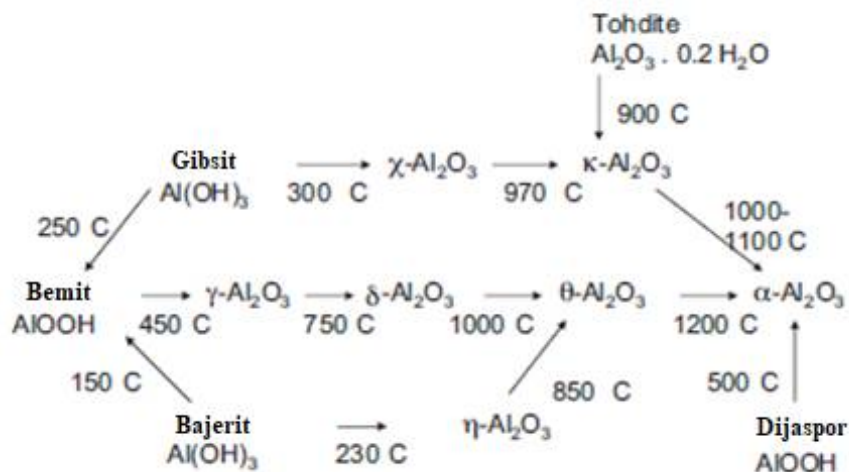
Postoji nekoliko metoda dobivanja aluminijevih oksida. Prvu komercijalnu metodu za sintezu aluminijevih oksida je otkrio H. Le Châtelier, dok je druga zasnovana na Bayerovom postupku [23]. Od ostalih metoda par najvažnijih su: mehanička sinteza, reakcija u plinskoj fazi, precipitacija, sol-gel metoda, hidrotermalna metoda i metode sagorijevanja [1,9,22]. Za dobivanje visokokvalitetnih aluminijevih oksida je najbolja i najistraženija sol – gel metoda jer se njome postiže dobivanje čestica visoke čistoće i velike specifične površine [9].

## 2.2. Prijelazni aluminijevi oksidi

Aluminijevi oksidi postoje u različitim prijelaznim ili metastabilnim strukturama koje se zajedničkim imenom nazivaju i prijelazni aluminijevi oksidi [2,8,24,25]. Neki od prijelaznih aluminijevih oksida su  $\chi$ ,  $\eta$ ,  $\delta$ ,  $\kappa$ ,  $\theta$ ,  $\gamma$ ,  $\rho$  [8,25,26].

Najčešće se pripravljaju termičkim raspadom aluminijevih oksihidroksida ili hidroksida koji se dobivaju precipitacijom iz otopine koja sadrži  $Al^{3+}$  ione [8,21]. Neki od aluminijevih hidroksida i oksihidroksida su: aluminijev oksihidroksid - bemit ( $\gamma-AlO(OH)$ ) i aluminijev oksihidroksid - dijaspor ( $\alpha-AlO(OH)$ ) te aluminijev hidroksid - gipsit ( $\gamma-Al(OH)_3$ ) i aluminijev hidroksid – bajerit ( $\alpha-Al(OH)_3$ ) [7,27,28].

Prijelazni aluminijevi oksidi postoje u širokom temperaturnom području koje završava prijelazom u jedinu stabilnu fazu aluminijevog oksida kalciniranjem pri visokim temperaturama, a to je  $\alpha-Al_2O_3$  [2,7,21,25].



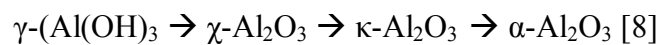
Slika 1. Najvažniji tijekovi faznih transformacija aluminijevih hidroksida i oksida nakon toplinske obrade [8]

Na Slici 1. prikazana je shema najvažnijih tijekova faznih prijelaza za dobivanje raznih prijelaznih aluminijevih oksida.

Različiti aluminijevi hidroksidi kao prekursori daju različite prijelazne aluminijeve okside s različitom toplinskom stabilnosti i strukturnim svojstvima [21]. Budući da se toplinskom obradom bemita može dobiti serija od nekoliko prijelaznih aluminijevih oksida, počevši od  $\gamma-Al_2O_3$  i  $\eta-Al_2O_3$  do  $\delta-Al_2O_3$  i  $\theta-Al_2O_3$  s toplinskom stabilnosti sve do 1000 °C, on je jedan od

najvažnijih prekursora za dobivanje prijelaznih aluminijevih oksida [7,21]. Sušenjem na zraku bajerit gubi vodu i prelazi u bemit, dok veći kristali gibsita termičkom obradom prelaze u bemit, što također potvrđuje veliku važnost bemita [7].

Kako se  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  može dobiti kalciniranjem bemita pri 500 – 550 °C, tako se  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  može direktno pripremiti kalciniranjem bajerita pri temperaturi od 200 do 300 °C [3,7,8].  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  i  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  prelaze u  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  pri temperaturama od 650 do 800 °C [8].  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  direktno prelazi u  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  postupno preko  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  i  $\gamma'\text{-Al}_2\text{O}_3$  [7,8,21]. Neki autori govore i o direktnom prelazu  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  u  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  pri temperaturama od oko 650 °C [8].  $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ , koji se transformira u  $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$  pri temperaturi od 650 do 750 °C, dobiva se termičkom obradom malih kristala gibsita pri 350 °C, a potpuna reakcija glasi:



Prijelazom  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  u  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  pri 1050 – 1200 °C završavaju transformacije aluminijevih oksida [3]. Bitno je spomenuti da je prijelaz iz jedne faze u drugu ireverzibilan, odnosno da se niti jedna faza, koja nastane zagrijavanjem na određenu temperaturu iz prethodne faze, ne može snižavanjem temperature transformirati natrag u prijašnju. Isto tako se ne može smatrati da pri određenoj temperaturi nastaje monofazni sustav, već je uvijek prisutan određeni udio prethodne/sljedeće faze [19].

Strukture svih prijelaznih aluminijevih oksida su bazirane na gusto pakiranoj kubičnoj plošno centriranoj rešetki kisikovih aniona (FCC) i razlikuju se samo u položaju aluminijevih kationa u intersticijama te rešetke [21].  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  ima ili tetragonsku ili rompsku spinelnu superstrukturu,  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  i  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  imaju sličnu spinelnu strukturu,  $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$  nema definiranu strukturu, pretpostavlja se da je ili kubična ili heksagonska,  $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$  je uglavnom bez defekata, a  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  ima sličnu defektnu spinelnu strukturu kao  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [8, 21].

Za razliku od strukture prijelaznih aluminijevih oksida,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ima gusto pakiranu heksagonsku rešetku s oktaedarskim rasporedom aluminijevih kationa [21].

Od svih prijelaznih aluminijevih oksida,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  i  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  su jedini koji se komercijalno proizvode, posebice je  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  važan industrijski materijal [2,25]. Zbog navedenog, u daljnjem radu govorit će se samo o ta dva oblika.

### 2.2.1. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  je jedan od jedan od važnijih prijelaznih aluminijevih oksida, koji se najčešće koristi kao katalizator i nosač katalizatora te adsorbens [25,26,29-31]. Koristi se u raznim industrijskim procesima [31]. Velika primjena  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  je moguća zbog dobrih strukturnih svojstva kao na primjer: velike specifične površine, volumena i raspodjele veličine pora, kiselobaznih karakteristika određenih kemijskom strukturom površine, lokalne mikrostrukture i kristalne strukture [29].

Kao katalizator ili nosač katalizatora  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  se koristi u krekiranju, hidrokrekiranju, Clausovom procesu, dehidraciji alkohola, Fischer–Tropsch sintezi i drugim procesima [8,31].

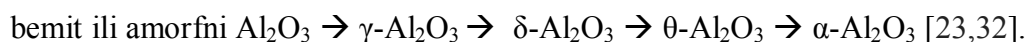
Može nastati iz kristalnih ili amornih početnih materijala pri temperaturama između 350 – 1000 °C te je stabilan sve do 1200 °C ukoliko se koristi amorfni prekursor [32].

Jedan od načina dobivanja je termički raspad bemita, tj. aluminijevog oksihidroksida ( $\gamma\text{-AlO(OH)}$ ) pri temperaturi od oko 500 – 550 °C gubitkom konstitucijske vode [2,3,7,21].

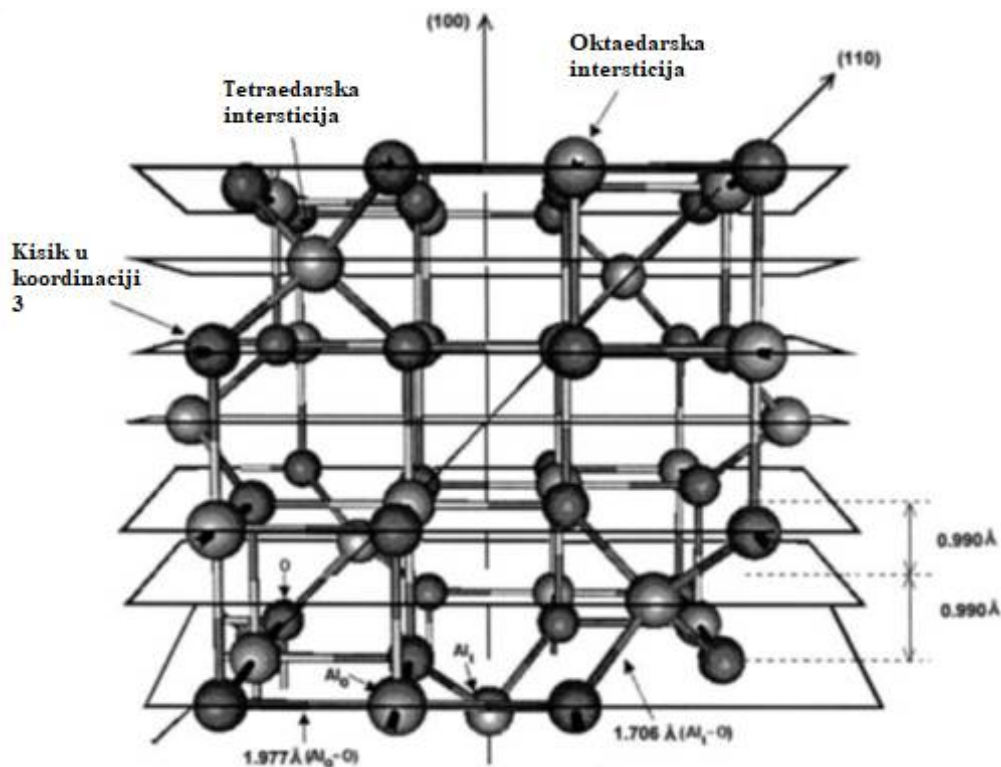
Mikrostruktura, morfološka svojstva, termalna i hidrotermalna stabilnost dobivenog  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ovise o metodi i uvjetima pripreve bemita. Radi toga je sol-gel metoda najbolja metoda, budući da dobro kontrolira svojstva dobivenih produkta [7,29,32].

Može se pripremiti i mikroporozni  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  velike specifične površine kalciniranjem nanokristaličnog pseudobemita pri temperaturi od 450 °C [7].

Postoji niz faznih transformacija  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  koje počinju otprilike na 520 °C, pa preko 620 i 730 °C sve dok na oko 1100 °C ne dođe do prijelaza u  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , a tijekom transformacija izgleda ovako:



Identificirano je i postojanje nove faze transformacije  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma'\text{-Al}_2\text{O}_3$ , koja ima različiti raspored kationa i događa se iznad temperature od 750 °C prije prelaska u  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  pri temperaturi iznad 900 °C [32].



Slika 2. Jedinična ćelija kubičnog spinela  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [32]

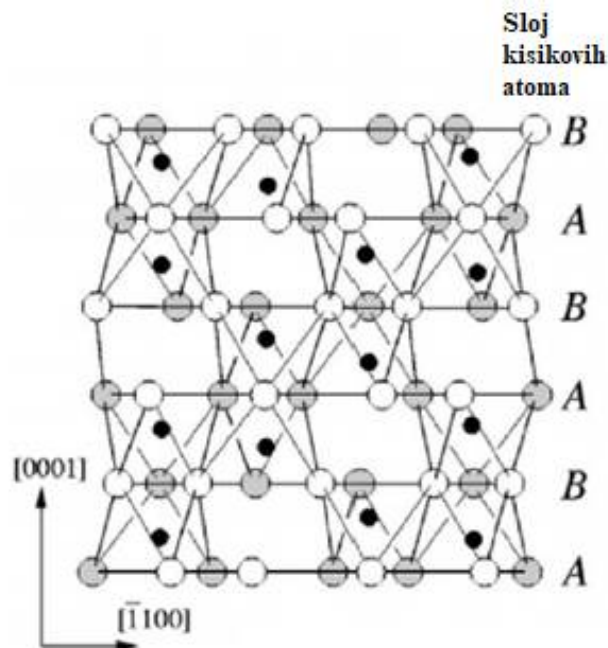
Kao što je prikazano na Slici 2., struktura  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  je defektni kubični spinel s kisikovim atomima, koji zauzimaju položaje gusto pakirane kubične strukture, i aluminijskim atomima, koji zauzimaju oktaedarske i tetraedarske intersticije [29]. Stvarni raspored aluminijskih atoma ovisi o uvjetima pripreme te početnim materijalima [29].

### 2.2.2. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ili korund je najvažniji i jedini termodinamički stabilni aluminijski oksid [23,33]. Svi prijelazni aluminijski oksidi prelaze u  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  kalciniranjem pri temperaturama od 800 do 1200 °C [8].

Najčešće se dobiva termičkim raspadom aluminijskog oksihidroksida dijaspora ( $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$ ) pri temperaturi od 400 do 500 °C, a može se dobiti i direktnim kalciniranjem aluminijskih hidroksida ili amorfni taloga, te kalciniranjem  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ili bilo kojeg drugog aluminijskog oksida pri temperaturi višoj od 1100 °C.

Koristi se kao vatrostalni materijal u staklarskoj industriji, kao abraziv i za dobivanje keramika visoke čvrstoće sinteriranjem praha [8,23]. Dokazano je da se smanjenjem veličine čestica  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  povećava tvrdoća, čvrstoća i otpornost na trošenje sinteriranih produkata [5].  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  je kemijski stabilniji od ostalih prijelaznih aluminijevih oksida, toplinski izuzetno inertan, tali se na temperaturi od oko 2054 °C, ima visoku električnu otpornost od oko  $10^{12}$   $\Omega\text{m}$  pri 20 °C i ima slabu katalitičku aktivnost za kiselo katalizirane reakcije [5,8,23].



Slika 3. Kristalna struktura  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [8].

Na Slici 3. je prikazana kristalna struktura  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  iz koje vidimo da kisikovi ioni imaju gusto pakiranu heksagonsku rešetku (HCP), dok se aluminijevi kationi nalaze u oktaedarskim intersticijama [7].

### 2.3. Sol – gel metoda

Sol – gel metoda je kemijska metoda koja se odvija u kapljevitoj fazi i široko primjenjuje u znanosti o materijalima i keramičkom inženjerstvu za dobivanje anorganskih i organsko – anorganskih hibridnih materijala sa svojstvima koja se inače teško postižu samo anorganskim i organskim sintezama [34-37].

Zanimanje za sol – gel metode je započelo još u 19. stoljeću, a naziv sol – gel prvi put koristi Graham 1864. u svom istraživanju gelova silicijeva dioksida [38,39]. Iako je proučavana i prije, intenzivna istraživanja sol – gel metode su započela tek 1970-ih godina [40].

Sol – gel proces ima dvije različite faze: u prvoj fazi stvara se stabilna koloidna suspenzija čvrstih čestica u tekućem mediju koji se naziva sol, a u drugoj fazi te čestice reagiraju međusobno tvoreći umreženi trodimenzionalni polimerni lanac koji okružuje tekuću fazu i kasnije prelazi u gel procesom geliranja [35,38,39].

Suspenzija u kojoj su gravitacijske sile nevažne a interakcijama dominiraju samo Van der Waalsove sile površinskim nabojima, zato što je disperzna faza veličine samo 1 – 1000 nm, naziva se koloid [41]. U stanju sola, koloidne suspenzije čvrstih čestica u tekućini mogu biti amorfne ili kristalne i imati guste, porozne i polimerske podstrukture [35,41].

Sol-gel proces može se podijeliti u sljedeće stupnjeve [19]:

1. Hidroliza prekursora – stvaranje sola
2. Polikondenzacija hidroliziranih prekursora – stvaranje gela
3. Starenje – jačanje trodimenzionalne mreže gela
4. Sušenje – uklanjanje otapala iz mreže gela i njegovo skupljanje
5. Kalciniranje – zagrijavanje na visokoj temperaturi i prevođenje materijala u željenu kristalnu strukturu

Na reakcije hidrolize i kondenzacije može utjecati nekoliko faktora od kojih su neki: omjer vode i alkoksida, vrsta i količina katalizatora, vrsta organske grupe povezane na metalni atom i efekti otapala [40]. Relativnim omjerom hidrolize, kondenzacije i polikondenzacije se utječe na svojstva dobivenog sol – gela [37].

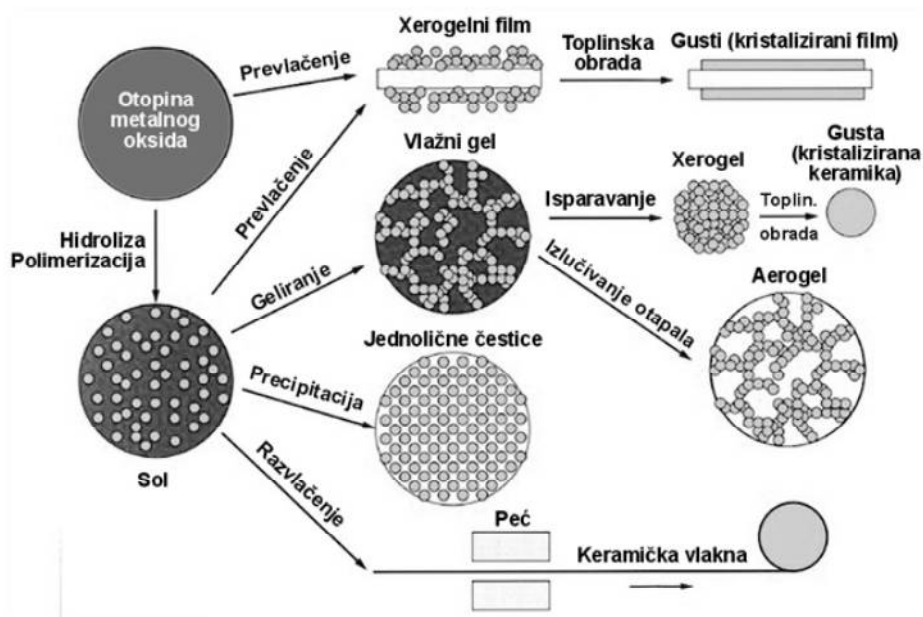
Sol – gel metoda se najčešće koristi za dobivanje metalnih oksida, počevši iz koloidnih otopina (sol) koje se koriste kao prekursori za integrirane umrežene strukture (gel) zasebnih čestica ili umreženih polimera [36]. Ovom metodom je moguće sintetizirati svaki metalni oksid [35].

Za dobivanje koloida u sol – gel metodama se koriste razni metali ili metaloidi okruženi raznim ligandima [41]. To su najčešće metalni alkoksidi i metalne soli (kloridi, nitrati i acetati), budući da dobro reagiraju s vodom, tj. hidroliziraju [36,39-41]. Velika reaktivnost metalnih alkoksida se smanjuje kemijskim modifikacijama, kao na primjer zamjenom liganda alkoksi skupine s onima koji teže hidroliziraju i blokiraju koordinacijska mjesta u metalu, od kojih se najčešće koriste karboksilati ili  $\beta$ -diketoni, a mogu se još koristiti i  $\beta$ -ketoestri, aminoalkoholi, sulfonati i drugi [35].

Sol – gel metoda je jeftina, jednostavna, ne zahtijeva nikakve posebne uvjete i ne zahtijeva velike temperature, a omogućava dobru kontrolu kemijske strukture produkta [36,37,40,42].

Konkretna primjena sol – gel metode je za dobivanje tankih filmova metalnih oksida, kserogelova, vlakna, zaštitnih prevlaka i nano prašaka, dok su znanstvenici materijale

dobivene sol – gel metodom koristili za izradu i najlakših materijala i najtvrdje keramike [36, 40]. Na Slici 4. je prikazana općenita primjena sol –gel metode i koraci za dobivanje konkretnih produkata.



Slika 4. Različiti koraci u sol – gel procesu za dobivanje željene morfologije produkta

Ostale primjene materijala dobivenih sol – gel metodom su u optici, elektronici, biosenzorima, medicini, kromatografiji te čak i u istraživanjima svemira [36].

#### 2.4. Priprava aluminijevih oksida sol-gel metodom

Aluminijevi oksidi se mogu pripremiti putem dvije različite sol – gel metode, jedna koristi alkoxid kao početni reagens, dok druga koristi aluminijeve anorganske soli [42]. Sol – gel postupak u vodenoj otopini nije tako dobro istražen kao onaj iz alkoksida a materijali dobiveni iz te metode nemaju veliku čistoću kao materijali dobiveni iz alkoksida [42,43].

Najčešće se aluminijev oksid dobiva sol – gel metodom iz aluminijevog alkoksida kao prekursora [42]. Prednosti te metode su dobivanje materijala visoke specifične površine i čistoće s uskom raspodjelom veličine čestica i pora [16].

Dobivanje aluminijevih oksida sol – gel metodom iz aluminijevog alkoksida započinje hidrolizom aluminijevog alkoksida, dalje slijedi peptizacija hidroksida, stvaranje gela i završava pirolizom gela. Hidrolizom aluminijevog alkoksida prethodno je dobivena koloidna otopina s česticama aluminijevog hidroksida veličine 20 – 40 nm [43]. Aluminijev alkoxid



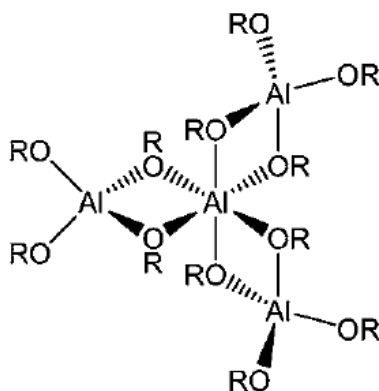
$\text{Al(OR)}_3$  hidrolizira s vodom i dobivaju se aluminijevi mono i trihidroksidi, dok se samo monohidroksidi mogu peptizirati u čisti sol [44].

Neki od načina i prekursori za dobivanje aluminijevih oksida sol – gel metodom su navedeni u nastavku. Sol koji dalje prelazi u gel se može pripremiti hidrolizom aluminijevog izopropoksida s vodom [42], reakcijom aluminijevog (III) sec-butoksida s etanolom [45], peptizacijom aluminijevog hidroksida sa octenom kiselinom, dobivenog reakcijom vodene otopine  $\text{AlCl}_3$  s vodenom otopinom  $\text{NH}_3$  [43], dodatkom aluminijevog sec-butoksida u otopinu etil acetoacetata [46] te otapanjem aluminijevog sec-butoksida u sec butil alkoholu s dodatkom etil acetoacetata [14].

## 2.5. Keliranje

Keliranje je ravnotežna reakcija između metalnog iona i kompleksirajućeg agensa kojom dolazi do formiranja veza između metala i molekule kompleksirajućeg agensa te stvaranja prstenaste strukture [47].

Kako je već navedeno, većina metalnih oksida se dobivaju sol – gel metodom iz metalnih alkoksida. Nedostatak metalnih oksida je velika reaktivnost prema hidrolizi i nukleofilnim napadima općenito zbog njihove elektronegativnosti i koordinacijskog broja metala koji je u većini slučajeva veći od njihove valencije. Posljedica navedenih nedostataka je stvaranje taloga umjesto gela u kontaktu s vodom. Također, zbog razlike u koordinacijskom broju i valenciji, metalni alkoksidi zasićuju svoj koordinacijski broj preuzimanjem molekula otapala ili stvaranjem alkoksi “mostova“ koji rezultiraju oligomerizacijom, prikazano na Slici 5.



Slika 5. Primjer povećavanja koordinacijskog broja metalnih alkoksida - oligomerizacija ( $[\text{Al(OR)}_3]_4$ ,  $\text{OR} = \text{O}^i\text{Pr}$ ) [48].

Oligomerizacija je u direktnom odnosu s veličinom metalnog atoma i u inverznom sa steričkim smetnjama alkoksi grupa, dok se općenito smanjuje koordinacijom donorskih molekula, što ima za posljedicu veću reaktivnost prema nukleofilnom napadu. Velika reaktivnost metalnih alkoksida prema hidrolizi se uklanja zamjenom alkoksi liganda s hidrolitički stabilnijima. Za tu svrhu su pogodni bidentatni i polidentatni ligandi, zato što blokiraju slobodna koordinacijska mjesta na metalnom atomu i pojačavaju njegovu koordinaciju. Također je poželjno da su ligandi anioni, tako da se ukupni naboj kompleksa ne promjeni zamjenom alkoksi grupe.

Općeniti primjer reakcije keliranja metalnih alkoksida :



Prilikom modificiranja metalnih alkoksida treba uzeti u obzir sljedeća svojstva:

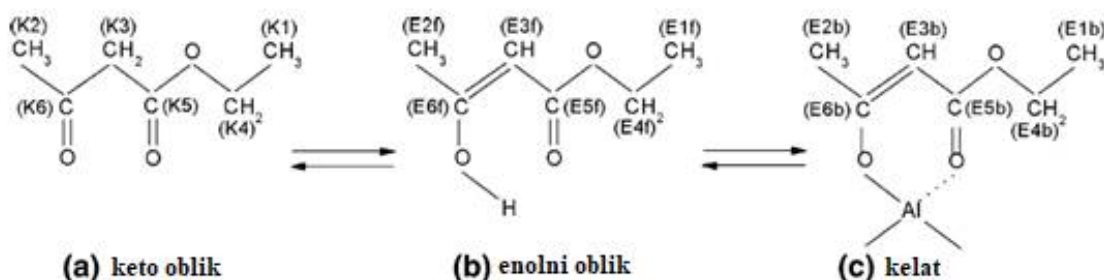
- Smanjenjem broja alkoksi grupa koje hidroliziraju favorizira se stvaranje gela umjesto kristalnog taloga.
- Blokiranje reaktivnih mjesta smanjuje stupanj umreženja i također rezultira stvaranjem gela umjesto kristalnog taloga.
- Elektronskim efektima uvedenih liganda se može utjecati na reaktivnost preostalih alkoksi grupa.
- Bidentatni ligandi mogu elektronskim efektima i steričkim smetnjama utjecati na stereokemiju nukleofilnog napada.

Također, modificiranjem metalnih alkoksida s organskim ligandima mogu se dobiti anorgansko – organski hibridni polimeri s kovalentnim vezama između anorganske i organske faze [48].

Specifično za aluminijev alkoxid je već dokazano da dobro reagira s kelirajućim sredstvima, kao na primjer acetil acetonom i etil acetoacetatom.

Kelirajuća sredstva, kako je već rečeno, modificiraju alkoxid zauzimanjem mjesta za kondenzaciju i djeluju kao sterička smetnja, čime sprječavaju aglomeraciju [49]. Nedostatak aluminijevih alkoksida, a posebice aluminij sec-butoksida je veliki afinitet prema vodi i nekontrolirana hidroliza prekursora, koja rezultira talogom aluminijevog hidroksida radi elektronegativnosti alkoksilne grupe koja metalni atom čini sklonim nukleofilnom napadu.

Kelirajućim sredstvima poput  $\beta$  – diketona se postiže bolja kontrola sol – gel procesa te hidrolize i kondenzacije alkoksida.  $\beta$  – ketoesteri poput etil acetoacetata pokazuju keto – enolnu tautomeriju, kao što je prikazano na slici 6.

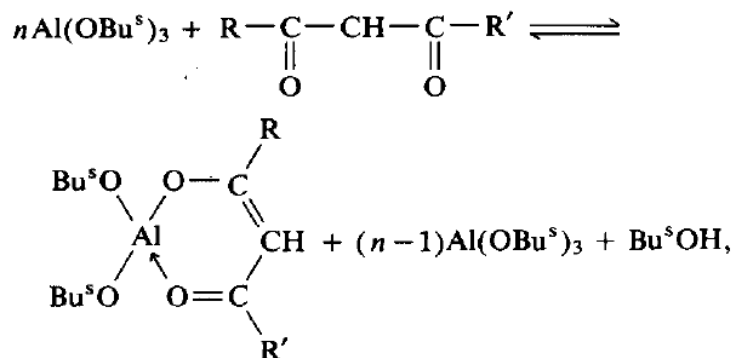


Slika 6. Keto – enolna tautometrija i stvaranje kelata [17]

Kod etil acetoacetata dominira keto forma, dok enolna forma postoji samo u količini od 8 %.

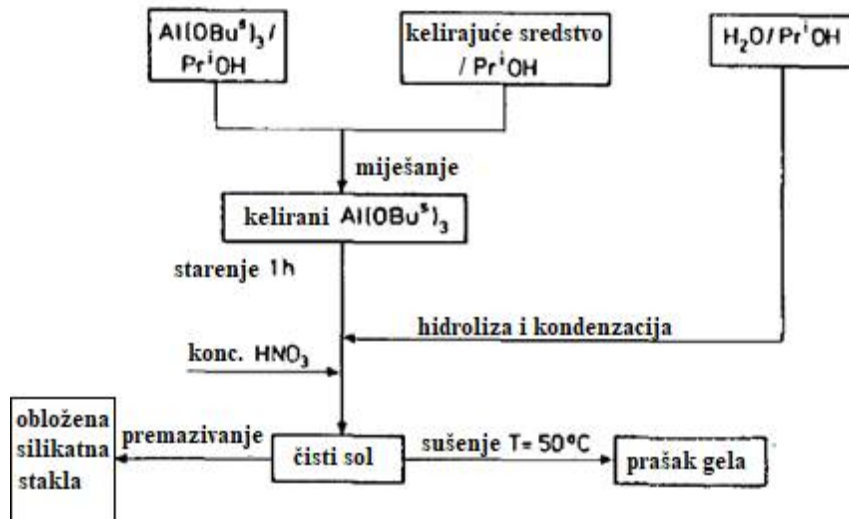
Kod stvaranja kelata s aluminij sec-butoksidom, etil acetoacetat zamjenjuje reaktivne alkoksidne grupe i ravnoteža keto – enolne tautometrije se pomiče prema enolnoj formi [16-18].

Primjer reakcije keliranja aluminijevog sec-butoksida s etil acetoacetatom se može prikazati ovako:



gdje R označava  $\text{CH}_3$ , a R' oznčava  $\text{OC}_2\text{H}_5$ .

Keliranjem aluminijevog alkoksida s kelirajućim sredstvima može se postići kontrola kondenzacije i aglomeracije, izostanak taloženja tijekom hidrolize i dobivanje aluminijevog hidroksida s novim svojstvima. Na Slici 7. je prikazana eksperimentalni postupak i reakcijski uvjeti za sol – gel metodu iz aluminijevog alkoksida modificiranog s kelirajućim sredstvom [49].



Slika 7. Dijagram toka za dobivanje keliranih aluminij hidroksid solova [49]

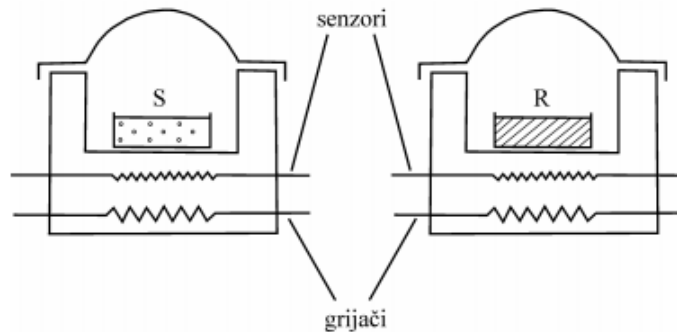
## 2.6. Metode toplinske analize

Toplinska analiza se sastoji od grupe raznih metoda kojima se fizička svojstva uzorka ili materijala mjere u funkciji temperature i vremena pri čemu je uzorak izložen kontroliranom temperaturnom programu i različitim atmosferama [50,51]. Omogućuju istraživanje različitih kemijskih procesa povezanih sa zagrijavanjem i hlađenjem, kao na primjer razgradnje, pirolize, fazne promjene i kalorimetrije [50].

Različitim metodama se mjere različite fizičke značajke poput: temperature, energije, mase i mehaničkih karakteristika. Moguće je određivati dva različita parametra: apsolutnu i diferencijalnu vrijednost mjernog svojstva. Postoji veliki broj metoda toplinskih analiza, dok su glavne ili temeljne: DSC (diferencijalna pretražna kalorimetrija), TGA (termogravimetrijska analiza), DMA (dinamičko mehanička analiza) i TMA (termomehanička analiza) [51,52].

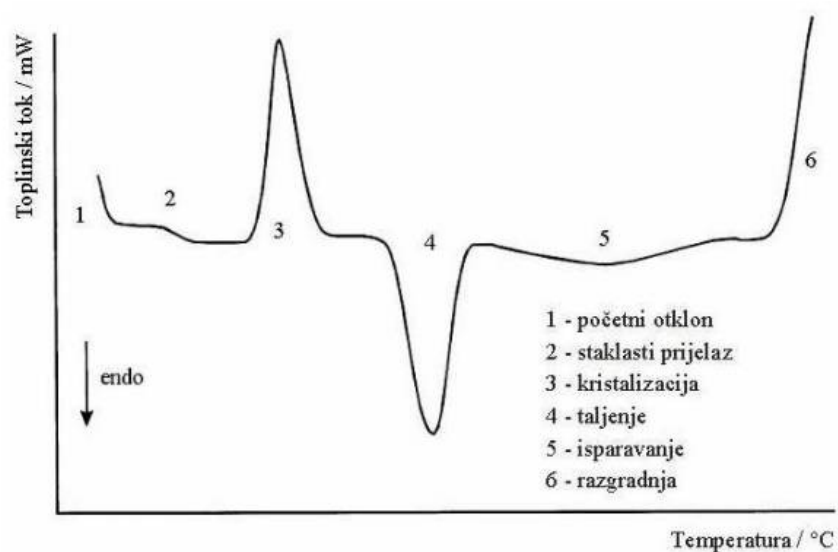
**Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)** je metoda kojom se u ovisnosti o temperaturi ili vremenu pri programiranom temperaturnom režimu u određenoj atmosferi može izmjeriti promjena toplinskog toka uzorka u odnosu na referentni materijal, do koje dolazi zbog toplinskih efekata povezanih s transformacijama u uzorku [51,53]. Slična metoda je **diferencijalna toplinska analiza (DTA)**, kod koje se termoparom mjeri razlika temperatura između ispitivanog i referencijskog uzorka. Pri tom u ispitivanom uzorku uslijed reakcije

dolazi do odstupanja temperature od zadanog temperaturnog programa, što se bilježi kao DTA signal:  $dT/dt$  [54].



Slika 8. Shema DSC uređaja s kompenzacijom snage [51]

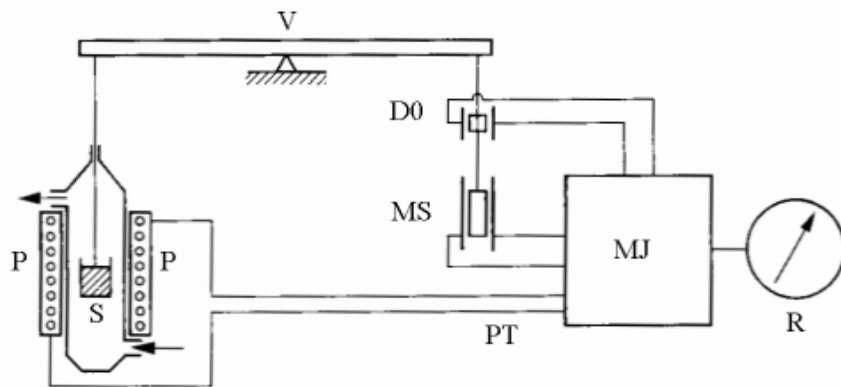
Na slici 8. Prikazane su dvije mjerne ćelije DSC uređaja, u jednoj se nalazi uzorak S, a druga služi kao referentna ćelija. Te dvije ćelije se odvojeno i istovremeno zagrijavaju prema prethodno namještenom temperaturnom programu, a temperature se mjere odvojenim sensorima. DSC uređaj radi na principu da temperature referentne tvari i uzorka moraju uvijek biti jednake, te kada instrument registrira razliku u temperaturi, nastalu zbog egzotermnog ili endotermnog procesa u uzorku, mijenja ulazni signal snage i tako kontinuirano registrira njezinu promjenu u funkciji trenutne vrijednosti temperature uzorka.



Slika 9. Općeniti prikaz DSC termograma [51]

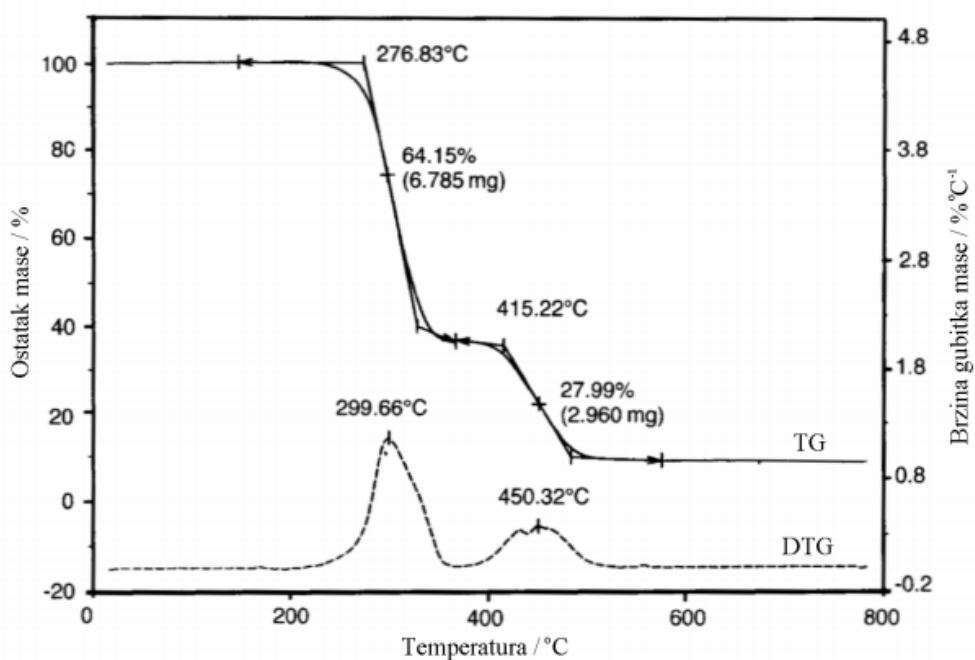
Na slici 9. Prikazan je općeniti prikaz DSC termograma dobivenog analizom. Iz dobivenog termograma možemo očitati: temperaturu uzorka, toplinski tok ( $dH/dT$ ) te djelomičnu ili ukupnu entalpiju ( $\Delta H$ ). Površina ispod pika je proporcionalna količini oslobođene toplinske energije i definira entalpiju reakcije. Pomoću entalpijske promjene kod taljenja ili kristalizacije moguće je odrediti talište ili kristalište uzorka kao temperaturu u maksimumu krivulje na početku te promjene. DSC i DTA metodom se mogu dobiti podaci vezani uz fizikalne promjene (toplinski kapacitet, specifični toplinski kapacitet, temperature faznih prijelaza i toplina reakcije), podaci o kemijskom procesu (polimerizaciji, umreženju, vulkanizaciji, oksidaciji, razgradnji) i kinetički podaci (red reakcije, doseg reakcije, konstanta brzine reakcije i aktivacijska energija) [50-53,55].

Promjena mase uzorka tijekom programiranog zagrijavanja definiranom brzinom mjeri se **termogravimetrijskom analizom TGA**. Iz shematskog prikaza TG uređaja koji je prikazan na slici 10. vidimo da je osnovni dio uređaja termovaga kod koje se krak na kojemu je ispitivani uzorak nalazi u peći. Zbog promjene mase u ispitivanom uzorku dolazi do otklona vage iz ravnoteže, koji se kompenzira automatski pomoću električnog modulatora. Promjena jakosti struje do koje dolazi radi kompenzacije je proporcionalna promjeni mase uzorka.



Slika 10. Shema termogravimetrijskog uređaja (V – vaga, S – uzorak, P – peć, PT – programiranje temperature, D0 – detektor nulte točke, MS – magnetski svitak za kompenzaciju mase, MJ – modularna jedinica, R – registracijski uređaj) [51]

Termogravimetrijske krivulje prikazuju gubitke mase, koji su međusobno odvojeni platoima konstantne mase što vidimo na slici 11. Na oblik krivulje mogu utjecati: brzina grijanja, oblik i masa uzorka te vrsta atmosfere u kojoj se uzorak nalazi. Krivulja nam omogućava određivanje sadržaja pojedine komponente u ispitivanom uzorku ili udio tih komponenta pomoću gubitaka mase koji su nastali toplinskom obradom.



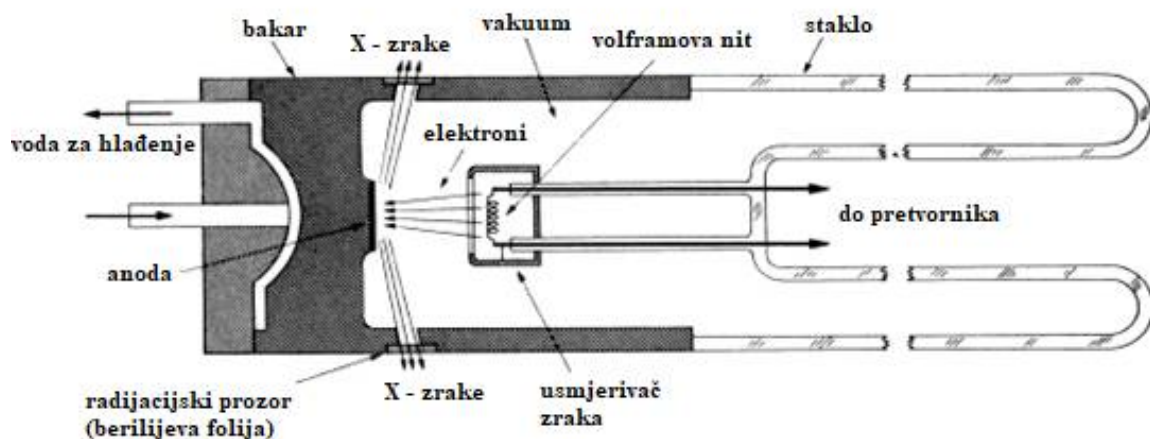
Slika 11. Tipične TG i DTG krivulje u temperaturnom području od 0 do 800 °C, pri zagrijavanju od 10 °C/min

Termogravimetrijska metoda omogućava i praćenje fizikalnih i kemijskih pojava i reakcija koje se događaju uz gubitak mase tvari, a koristi se za karakterizaciju i identifikaciju materijala, određivanje organskog i anorganskog udjela u uzorku, sastava uzorka, određivanje udjela aditiva i mehanizma razgradnje [51-53].

## 2.7. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD)

Rendgenska difrakcijska analiza (XRD) je nedestruktivna analitička metoda koja se općenito koristi za karakterizaciju kristalnih materijala koji su homogenizirani i usitnjeni. Također, daje nam informacije o dimenzijama jedinične ćelije, kristalnoj strukturi i njezinoj preferiranoj orijentaciji, veličini zrna, fazi, udjelu kristalnosti te defektima u kristalu [56,57].

Rendgenske zrake je otkrio 1895. godine Wilhelm Conrad Roentgen, dok je za otkriće difrakcije rendgenskih zraka pomoću kristala i njihove valne prirode zaslužan Max von Laue 1912. godine [58]. Difrakcija rendgenskih zraka se zasniva na konstruktivnim interferencijama monokromatskih rendgenskih zraka, koje su difraktirane pod specifičnim kutovima s različitih kristalnih ravnina u uzorku [56,57]. Općenito se rendgenske zrake dobivaju naglim usporavanjem bilo koje električki nabijene čestice dovoljne kinetičke energije, najčešće elektrona. Dobivaju se u rendgenskoj cijevi koja se sastoji od dviju metalnih elektroda i izvora elektrona. Između elektroda se održava visok napon, veličine i do nekoliko desetaka tisuća volta, koji privlači elektrone prema anodi u koju elektroni udaraju velikom silom i time proizvode rendgenske zrake koje se šire u svim smjerovima. Budući da se prilikom udara elektrona u anodu, većina kinetičke energije elektrona pretvara u toplinu, potrebno je uvesti vodeno hlađenje anode da bi se spriječilo njezino taljenje. Da bi difrakcija rendgenskih zraka bila uspješna, jedna od dviju elektroda rendgenske cijevi, katoda, mora imati potencijal od 30 000 do 50 000 volta, dok se anoda drži na nultom potencijalu. Postoje dvije osnovne vrste rendgenskih cijevi: Crookesova i Coolidgeova cijev koja je prikazana na slici 12. i široko korištena [59].



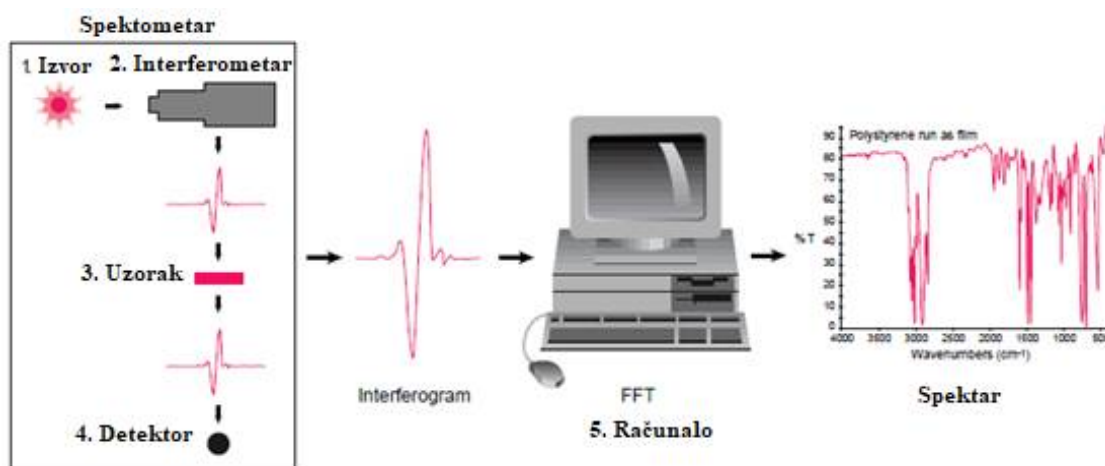
Slika 12. Shema Coolidgeove rendgenske cijevi [59]



Nakon što su rendgenske zrake dobivene u cijevi, dalje se filtriraju da bi se dobilo monokromatsko zračenje, koncentriraju pomoću kolimatora te usmjeravaju prema uzorku. Kada uvjeti zadovolje Braggovu jednadžbu ( $n\lambda=2d \sin \theta$ ), dolazi do konstruktivne interferencije difraktiranih rendgenskih zraka te nastanka pika, odnosno difrakcijskog maksimuma. Braggova jednadžba govori da je valna duljina elektromagnetskog zračenja jednaka difrakcijskom kutu i razmaku između ravnina kristalne rešetke ispitivanog uzorka. Difraktirane rendgenske zrake se dalje detektiraju, obrađuju i broje. Budući da svaki uzorak ima svojstveni difraktogram radi različite kristalne geometrije i dva uzorka ne mogu dati isti, moguće je identificirati nepoznate uzorake. Rendgenski difraktometar se sastoji od: rendgenske cijevi u kojoj nastaju rendgenske zrake na prethodno opisani način, nosača uzoraka i detektora rendgenskih zraka. Nosač uzorka se rotira na putu usmjerene rendgenske zrake kutom  $\theta$ , dok je detektor montiran na drugi nosač koji sakuplja difraktirane rendgenske zrake i rotira se kutem  $2\theta$ . Da bi se održavali kutovi i rotirao uzorak, koristi se goniometar. Prednosti rendgenske difrakcijske analize su: dobra je i brza tehnika za identifikaciju nepoznatih materijala koja je u većini slučajeva nedvosmislena, nije potrebna zahtjevna priprava uzorka, interpretacija podataka je relativno direktna i metoda je nedestruktivna. Neki od nedostataka te metode su: za identifikaciju su najbolji homogeni i jednofazni materijali, pri refleksijama s različitih faza može doći do preklapanja pikova, za miješane materijale limit detekcije je približno 2 % uzorka [56].

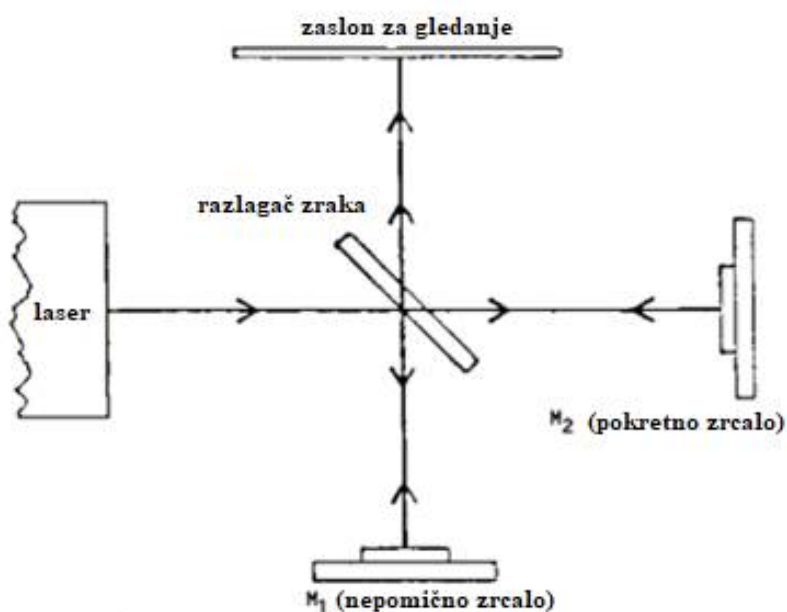
## 2.8. FTIR

FTIR je kratica za metodu infracrvene spektroskopije – infracrvena spektroskopija sa Fourierovom transformacijom [60]. Spektroskopija je skup različitih metoda kojima se pomoću elektromagnetskog zračenja mogu dobiti podaci o strukturi i svojstvima tvari korištenjem spektrometra i spektrofotometra. Područje interesa spektroskopije su apsorpcija, emisija i raspršivanje elektromagnetskog zračenja na atomima i molekulama te mjerenje i interpretiranje spektra dobivenog interakcijom elektromagnetskog zračenja s tvarima [61]. Elektromagnetski spektar obuhvaća cijelo područje elektromagnetskog zračenja, uključujući radio valove, infracrvene zrake, vidljivu svjetlost, rendgenske i gama zrake [62]. Infracrveno zračenje je dio elektromagnetskog spektra s valnim duljinama od 700 nm do 1 mm [63]. Može se podijeliti na: blisko infracrveno područje (750 – 1400 nm), kratkovalno infracrveno područje (1400 – 3000 nm), srednjevalno infracrveno područje (3000 – 8000 nm), dugovalno infracrveno područje (8000 – 15000 nm) i daleko infracrveno područje (15000 nm – 1000  $\mu\text{m}$ ) [62]. Infracrvena spektroskopija je jedna od najvažnijih analitičkih metoda i bavi se analizom interakcija infracrvenog svjetla i molekula. Primarna primjena je u organskoj i anorganskoj kemiji za određivanje funkcionalnih skupina u molekulama pomoću vibracija atoma. Općenito, pri visokim frekvencijama vibriraju jače veze i lakši atomi [64]. Infracrvenom spektroskopijom je moguće identificirati materijale na temelju toga da svaki materijal ima jedinstvenu kombinaciju atoma i nemoguće je dobiti dva ista infracrvena spektra. Infracrveni spektar dobiven infracrvenom spektroskopijom se sastoji od „otiska prsta“ uzorka i apsorpcijskih pikova koji odgovaraju frekvencijama od vibracija između veza u atomu [60].



Slika 13. Pojednostavljeni shematski prikaz FTIR spektrometra [60]

Na slici 13. Prikazane su osnovne komponente FTIR spektrometra. Infracrveno zračenje nastaje iz izvora, tj. crnog tijela zagrijanog na visoku temperaturu, te prolazi kroz interferometar i dolazi do uzorka. Kroz uzorak zraka prolazi ili se odbija (ovisno o tipu analize koja se provodi), a frekvencije specifične za taj uzorak se apsorbiraju. Na kraju, zraka dolazi do detektora koji su napravljeni tako da mjere specifični signal interferograma. Visoke frekvencije se uklanjaju pomoću filtra nakon što se signal pojača, a dalje se podaci pretvaraju iz analognih u digitalne pomoću pretvornika i šalju do računala radi Fourierovih transformacija [60,65]. Dio FTIR spektrometra koji je od posebne važnosti je modificirani Michelsonov interferometar prikazan na slici 14 [66].



Slika 14. Shema Michelsonovog interferometra [67]

Interferometar je jednostavna optička naprava koja ima mogućnost mjerenja svih frekvencija infracrvenog zračenja istovremeno, a ne zasebno. Sastoji se od razlagača zraka koji razdvaja infracrvenu zraku u dvije optičke zrake. Jedna zraka se reflektira od razlagača zraka prema nepomičnom zrcalu i natrag kroz razlagač u detektor. Druga zraka prolazi kroz razlagač zraka prema pokretnom zrcalu i reflektira se od razlagača u detektor. Budući da se put zrake koja se reflektira od nepomičnog zrcala ne mijenja, a druge zrake mijenja pomicanjem zrcala, signal koji izlazi iz interferometra, tj. interferogram, rezultat je interferiranja tih dviju zraka i sadrži svaku frekvenciju infracrvenog zračenja koje dolazi iz izvora [60].

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

Gelovi su pripremljeni iz aluminij sec-butoksida, Asb ( $\text{Al}(\text{O}^{\text{S}}\text{Bu})_3$  , 97%, Aldrich, Great Britain) i etil acetoacetata, Eaa ( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$ , 99%, Fluka, Germany). Obje kemikalije su korištene kako su dobivene, bez dodatnog pročišćavanja. Pripremljeno je šest gelova s molarnim omjerima Eaa/Asb: 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3 koji su označeni kao: EA0.5, EA1, EA1.5, EA2, EA2.5, EA3. Sinteza je ostvarena dodatkom 0.1 mol Asb u odgovarajuću količinu Eaa (0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3) pomoću šprice da bi se minimizirala izloženost vlazi iz zraka. Smjesa je miješana u reaktoru 24 sata na sobnoj temperaturi bez pojave taloženja. Bistri sol je izliven u veliku Petrijevu zdjelicu da bi se maksimalno povećala izloženost vlazi iz zraka i tako održavan na sobnoj temperaturi sve do geliranja. Sušenje uzoraka pet dana na sobnoj temperaturi dovelo je do isparavanja otapala i oslobađanja alkoksi grupa te rezultiralo suhim produktom. Dobiveni uzorci su zatim smrvljeni u sitan prašak i termički obrađeni u visoko temperaturnoj peći Nabertherm LHT 04/17 prema sljedećem temperaturnom programu:

**Tablica 1.** Temperaturni program zagrijavanja za svaki uzorak

(svaki uzorak je podijeljen na 6 jednakih dijelova)

Segment	Ta / °C	Tb / °C	Brzina zagrijavanja/ zadržavanje
01	000	200	10 °C / min (600 °C /h)
02*	200	200	1 min
03	200	400	600 °C /h
04*	400	400	1 min
05	400	600	600 °C /h
06*	600	600	1 min
07	600	800	600 °C /h
08*	800	800	1 min
09	800	1000	600 °C /h
10*	1000	1000	1 min
11	1000	1200	600 °C /h
12*	1200	1200	1 min
13	1200	000	999 °C /h

\*trenutak izuzimanja jednog od 6 dijelova uzoraka s ciljem analize

Temperature termičke obrade uzoraka određene su pomoću rezultata analize toplinskih svojstava dobivenih uzoraka DTA-TGA analizom pomoću uređaja Netsch STA 409C. Za toplinsku analizu korišteno je otprilike 50 mg uzorka koji su stavljeni u Pt posudice i zagrijavani do 1300 °C brzinom zagrijavanja od 10 °Cmin<sup>-1</sup> u sintetičkoj struji zraka od 30 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>. Kao referentni uzorak korišten je  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Spektri infracrvenog zračenja za termički obrađene uzorke su dobiveni korištenjem spektrometra infracrvenog zračenja s Fourierovim transformacijama Bruker Vertex 70.

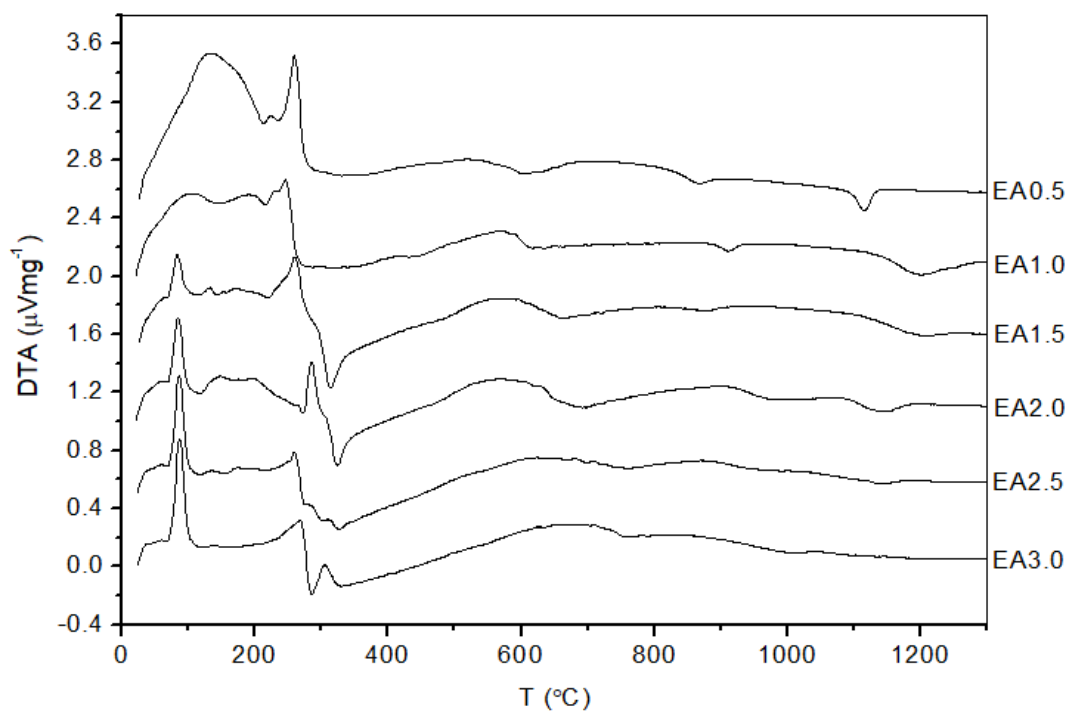
Uzorci su prislonjeni na dijamant i sakupljani su podaci apsorbancije između 400 i 4000 cm<sup>-1</sup> sa spektralnom rezolucijom od 1 cm<sup>-1</sup> i 16 skenova.

Nadalje, rendgenska difrakcijska analiza termički obrađenih uzoraka provedena je korištenjem Shimadzu X-ray Diffractometer XRD-6000 s CuK $\alpha$  radijacijom. Podaci su sakupljani između 5 – 70° 2 $\theta$  s koracima od 0.02° i vremenom od 0.6 sekunde.

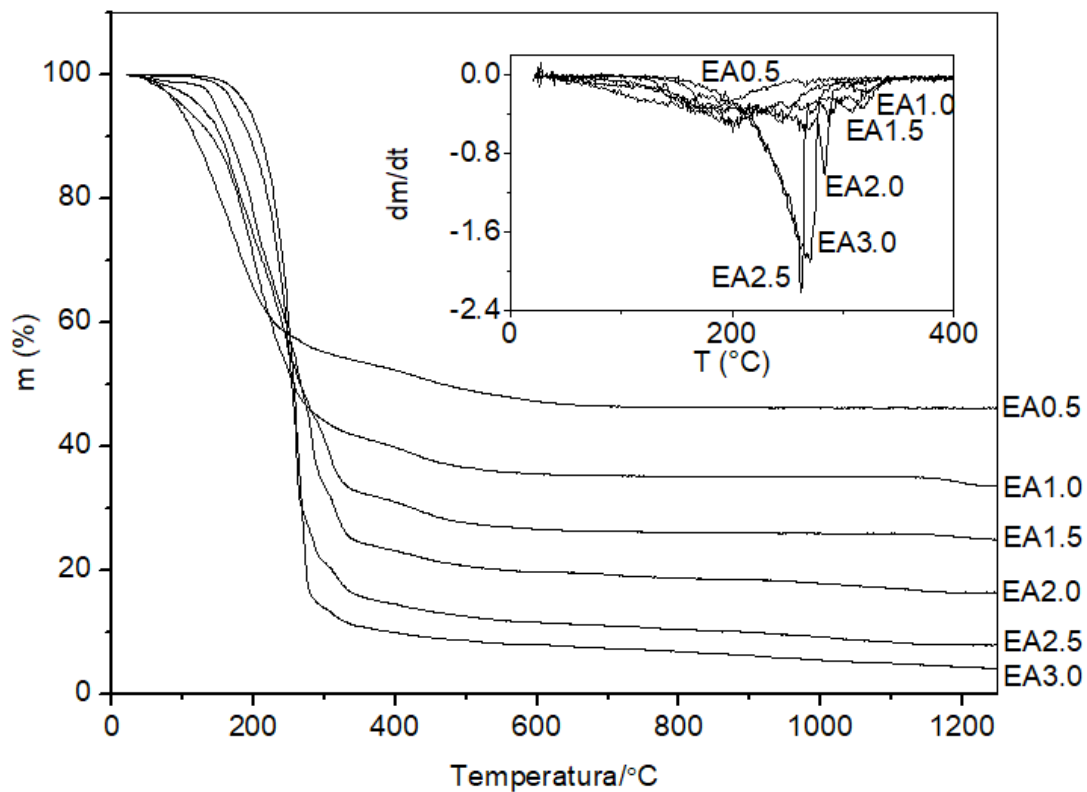
## 4. REZULTATI

### 4.1. Diferencijalna toplinska analiza (DTA) i termogravimetrijska analiza (TGA)

Pomoću diferencijalne toplinske analize (DTA) i termogravimetrijske analize (TGA) određivana su toplinska svojstva pripremljenih uzoraka. Dobiveni rezultati prikazani su na slikama 15. i 16.



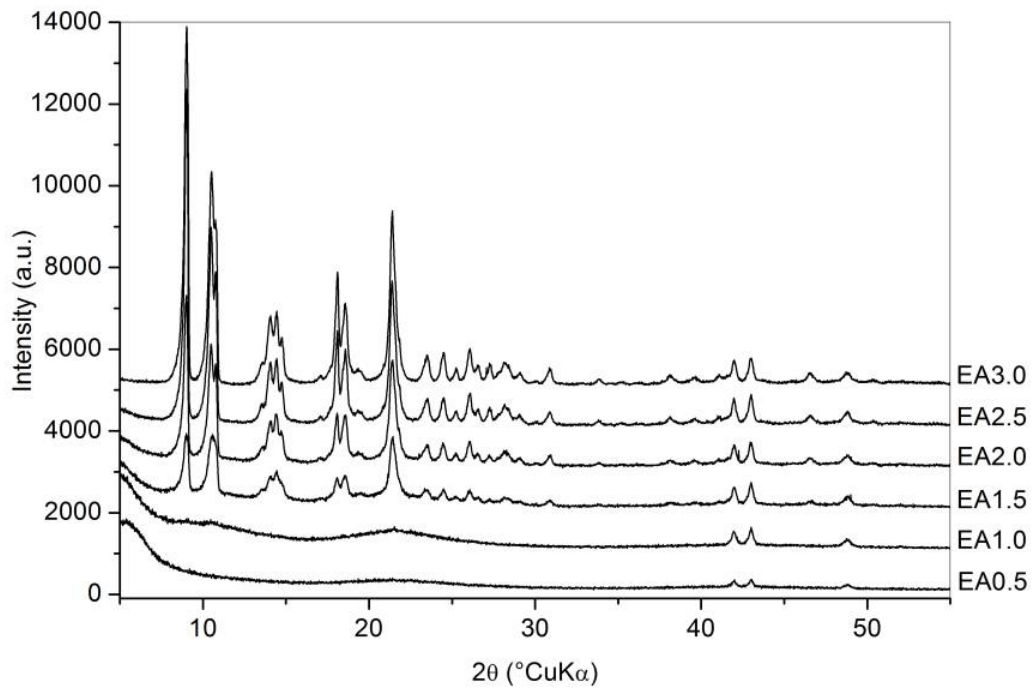
Slika 15. DTA krivulje uzoraka EA0.5 – EA3.0 dobivene zagrijavanjem  $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$  u struji zraka



Slika 16. TGA krivulje uzoraka EA0.5 – EA3.0 dobivene zagrijavanjem uzoraka pri 10 °C min<sup>-1</sup> u struji zraka. Prilog: DTG krivulje uzoraka EA0.5 – EA3.0

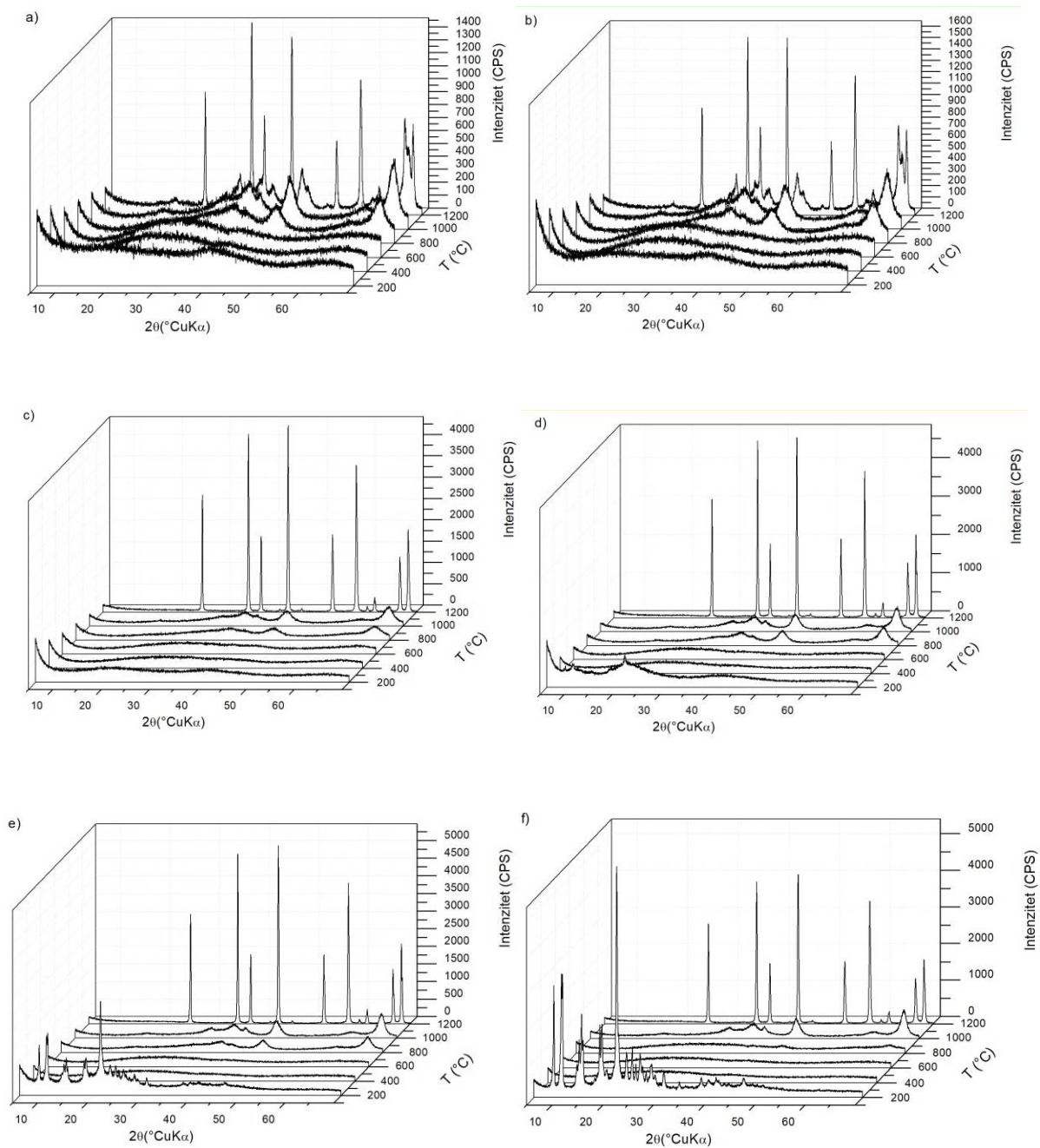
Da bi se podaci dobiveni DTA i TGA krivuljam detaljnije pojasnili i povezali sa specifičnim procesima, uzorci su se zagrijavali od sobne temperature do 1200 °C s prekidom zagrijavanja pri temperaturama od 200 °C, 400 °C, 600 °C, 800 °C, 1000 °C i 1200 °C. Nakon zagrijavanja slijedile su XRD analiza i FTIR spektroskopija.

## 4.2. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD)



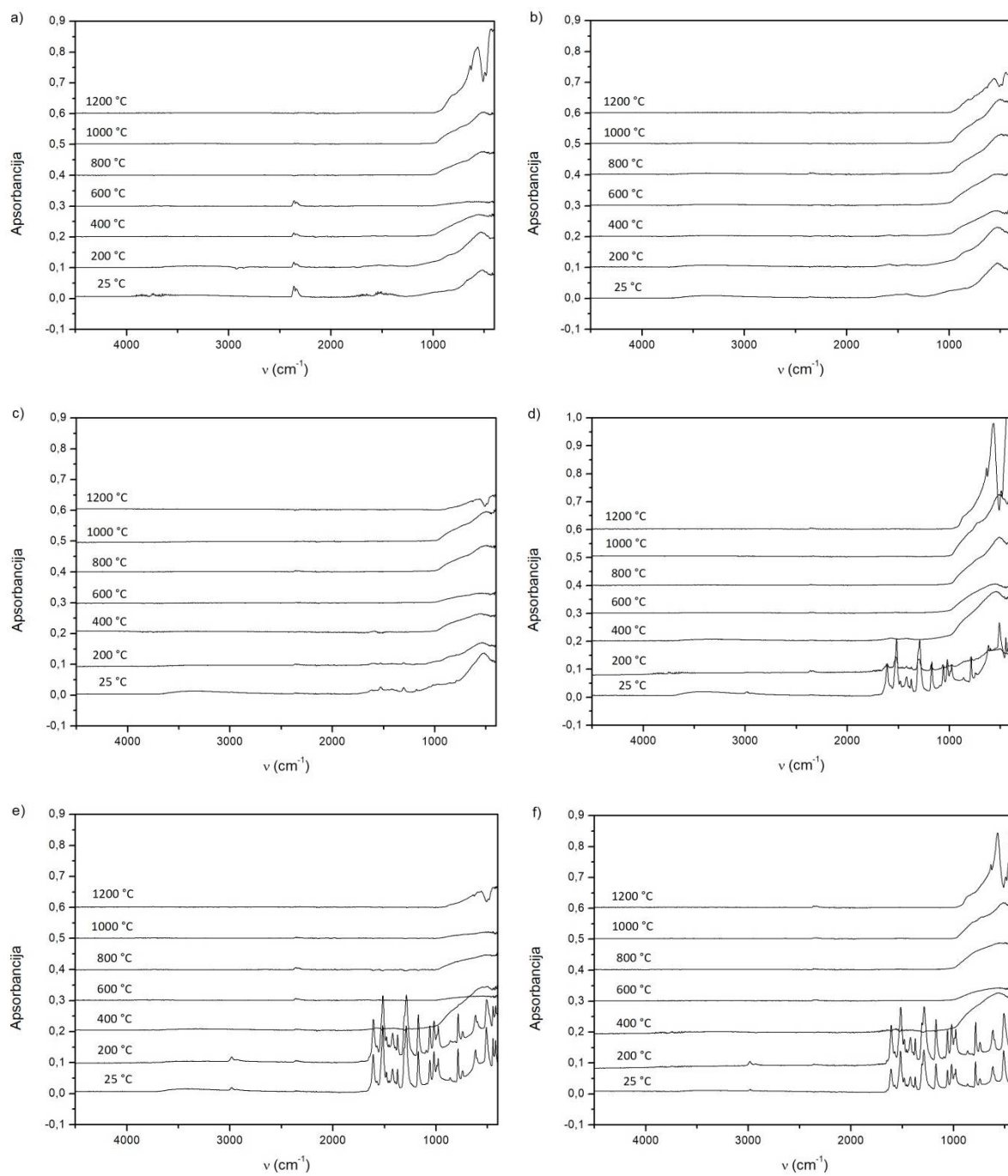
Slika 17. Difraktogrami dobiveni XRD analizom uzoraka EA0.5, EA1.0, EA1.5, EA2.0, EA2.5, EA3.0 pri sobnoj temperaturi





Slika 18. Difraktogrami dobiveni XRD analizom termički obrađenih uzoraka: a) EA0.5, b) EA1.0, c) EA1.5, d) EA2.0, e) EA2.5, f) EA3.0

### 4.3. Infrarvena spektroskopija sa Fourierovom transformacijom (FTIR)



Slika 19. FTIR spektri termički obrađeni uzoraka i uzoraka pri sobnoj temperaturi:

a) EA0.5, b) EA1.0, c) EA1.5, d) EA2.0, e) EA2.5, f) EA3.0.

## 5. RASPRAVA

Analizom DTA krivulje na Slici 15. vidi se jasno izražen endotermni pik superponiran na jednom širem endotermnom pikom u temperaturnom području od sobne temperature do 200 °C; jedan pri ~88 °C. Još jedan endotermni pik može se primijetiti između 200 i 300 °C, dok se egzotermni pikovi pojavljuju između 300 – 350 °C (osim za uzorke EA0.5 i EA1.0), 600 – 750 °C, 850 – 1000 °C i 1100 – 1200 °C (osim uzorka EA3.0).

Na DTG krivulji sa slike 16. se vidi da se gubitak mase uzoraka odvija na cijelom temperaturnom području, od sobne temperature pa sve do 1300 °C. Gubitak mase se može podijeliti u četiri različita intervala: između sobne temperature i 300 °C je prvi interval u kojem je relativno spori gubitak mase, drugi interval s brzim gubitkom mase uočljiv je između 200 i 300 °C, samo kod uzoraka EA2.0 i EA2.5 pojavljuje se treći interval oko 285 °C s manjim i brzim gubitkom mase, a zadnji interval oko 315 °C s malim i sporim gubitkom mase uočljiv je kod uzoraka EA1.5, EA2.0 i EA2.5.

Na slici 17. su prikazani difraktogrami gelova pri sobnoj temperaturi, koji su dobiveni keliranjem aluminij sec-butoksida sa etil acetoacetatom u različitim omjerima. Za uzorak EA0.5 je vidljiv široki pik sa središtem u  $5.4^{\circ} 2\theta$  i široko povišenje sa središtem oko  $22^{\circ} 2\theta$ . Nadalje, kod uzorka EA1.0 se također vide široka povišenja kod približno  $11^{\circ} 2\theta$  i  $22^{\circ} 2\theta$ , dok su kod ostalih uzoraka vjerojatno preklapljeni sa pikovima kristalne faze. Široki pikovi pri niskim kutovima se mogu povezati sa slojevitim aluminijevim hidroksidima [4]. Za uzorke EA1.5, EA2.0, EA2.5 i EA3.0 su vidljivi pikovi tris (etil acetoacetata) aluminija (III) kojima intenzitet raste povećanjem molarnog udjela Asb/Eaa.

Na slici 18. su prikazani difraktogrami termički obrađenih uzoraka pri različitim temperaturama. Iz priloženih difraktograma za uzorke EA0.5, EA1.0, EA1.5 pri temperaturama od 200 °C do 600 °C nema vidljivih pikova, što upućuje na to da je cijela faza amorfno-karakterna. Nadalje, za sve uzorke se pri temperaturi od 800 °C pojavljuju slabi pikovi, a povećanjem temperature na 1000 °C dolazi do povećavanja njihovog intenziteta. Pikovi se nalaze na vrijednostima od približno  $37^{\circ} 2\theta$ ,  $39^{\circ} 2\theta$ ,  $45^{\circ} 2\theta$  i  $66^{\circ} 2\theta$  i odgovaraju karakterističnim kutevima za  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [6]. Također, u svim uzorcima su prisutni oštri pikovi na 1200 °C, sa vrijednostima od  $25^{\circ} 2\theta$ ,  $34^{\circ} 2\theta$ ,  $37^{\circ} 2\theta$ ,  $43^{\circ} 2\theta$ ,  $52^{\circ} 2\theta$ ,  $57^{\circ} 2\theta$ ,  $66^{\circ} 2\theta$  i  $67^{\circ} 2\theta$ . Te su vrijednosti karakteristične za  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [6]. Za uzorke EA0.5 i EA1.0 pri temperaturi

od 1200 °C primjećuju se tri zaostala pika koji poprimaju vrijednosti karakteristične za  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , iz čega možemo zaključiti da nije cijela  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  faza prešla u  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Pri 200 °C je uočena pojava nove faze širokih pikova malog intenziteta za uzorak EA2.0 koji povećanjem molarnog udjela Asb/Eaa kod uzoraka EA2.5 i EA3.0 povećavaju svoj intenzitet i broj. Prijašnjim istraživanjima je ustanovljeno da pikovi nepoznate faze odgovaraju kelatu tris (etil acetoacetat) aluminij (III) [18]. Pomoću napravljene XRD analize može se zaključiti da se endotermni pik između sobne temperature i 200 °C na DTA krivulji, popraćen gubitkom mase na TGA krivulji, može pripisati isparavanju vode i vjerojatno slobodnog Eaa [68]. Oštar endotermni pik na DTA krivulji, sa središtem oko 88 °C, bez gubitka mase je vjerojatno posljedica fazne transformacije tris(etil acetoacetat) aluminija (III) [69]. Sljedeći endotermni i egzotermni pikovi koje prate gubici mase se mogu povezati s dekompozicijom kelata i izgaranjem organskih skupina [68, 70], te s gubitkom strukturne vode [71,72]. Spomenuti egzotermni pikovi su posljedica kristalizacije  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Budući da nisu detektirani ostali prijelazni aluminijevi oksidi s XRD analizom, a uočena su tri egzotermna pika, možemo zaključiti da se odvijaju odvojene transformacije gela i tris(etil acetoacetata) aluminija (III) u  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Zadnji pik se odnosi na transformaciju  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Na difraktogramima XRD analize svih uzoraka, primijećeno je da se pikovima koji ukazuju na prisutnost kristalnih faza, smanjuje intenzitet s povećanjem molarnog omjera Eaa/Asb, radi velikog gubitka mase koji ima za posljedicu manju količinu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Sličan trend kristalizacije gela se spominje u literaturi pri 900 i 1100 °C [73].

Na spektru uzorka EA3.0 prikazanog na slici 19.f) pri temperaturi od 200 °C vidljive su karakteristične apsorpcijske vrpce na  $1611\text{ cm}^{-1}$  kao posljedice vibracije istezanja C=O veze enolne forme etil acetoacetata povezanog s aluminijem [17,68,74], i na  $1518\text{ cm}^{-1}$ , kao posljedica vibracija C-C veza u šesteročlanom prstenu kelata, što je dokaz da je Eaa keliran [17]. Iste vrpce, samo slabijeg intenziteta, su vidljive i kod uzoraka EA2.0 i EA2.5 pri temperaturi od 200 °C, i povećanjem molarnog udjela Eaa/Asb kroz uzorke dolazi do povećanja njihovog inteziteta. Suprotno, tome jedino kod uzorka EA0.5 postoje karakteristične vrpce za keto oblik Eaa na  $1743\text{ cm}^{-1}$  i  $1719\text{ cm}^{-1}$  pri 200 °C, koje su posljedica C=O vibracija istezanja dviju karbonilnih skupina. Nadalje, kod uzoraka EA2.0, EA2.5 i EA3.0 pri 200 °C su vidljive i druge vrpce karakteristične za Eaa u obliku kelata na frekvencijama:  $1289\text{ cm}^{-1}$  kao posljedica istezanja C-C veza,  $1170\text{ cm}^{-1}$  radi C-C-O veza i  $1059\text{ cm}^{-1}$  kao posljedica O-C-C veza [17,68,74]. Vrpce na  $1309\text{ cm}^{-1}$  i  $1019\text{ cm}^{-1}$  pri 200 °C, koje su posljedica vibracija izvijanja i njihanja metilenske grupe kod uzoraka EA2.0, EA2.5 i

EA3.0 su karakteristične za estere [17]. Vidljive su i vrpce na 616 i 511  $\text{cm}^{-1}$  koje su posljedica deformacije prstena kod uzoraka EA2.0, EA2.5 i EA3.0 pri 200 °C [75]. Vrpce vidljive na području od 2980 do 2850  $\text{cm}^{-1}$  odgovaraju keto obliku Eaa i posljedica su vibracija istezanja C-H veza [17]. Vrpce na 2980  $\text{cm}^{-1}$  vidljive su kod uzoraka EA2.0, EA2.5 i EA3.0 pri 200 °C i posljedica su asimetričnih istezanja, dok je vrpca na 2870  $\text{cm}^{-1}$  vidljiva kod uzorka EA0.5 pri 200 °C i posljedica je simetričnih istezanja metilnih grupa. Na 2930  $\text{cm}^{-1}$  pri 200 °C kod uzoraka EA0.5, EA2.0, EA2.5 i EA3.0 i na 2840  $\text{cm}^{-1}$  pri 200 °C kod uzorka EA0.5 se javljaju vrpce koje su posljedica asimetričnih, odnosno simetričnih istezanja metilenskih grupa [17]. Pri 200 °C kod uzoraka EA2.5 i EA3.0 su jačeg, a kod uzorka EA2.0 slabijeg inteziteta, vidljive vrpce na 1479  $\text{cm}^{-1}$  radi asimetričnih i na 1373  $\text{cm}^{-1}$  kao posljedica simetričnih vibracija savijanja metilnih skupina i na 1421  $\text{cm}^{-1}$  još jedna vrpca koja je posljedica vibracija ljučenja C-H veza [17,68]. Jedino kod uzoraka EA2.5 i EA3.0 su pri 200 °C jasno vidljive vrpce na 991 i 738  $\text{cm}^{-1}$  koje su rezultat vibracija istezanja Al-O veza [76] i vrpce na 446 i 421  $\text{cm}^{-1}$  koje su posljedica vibracija savijanja Al-O veza [76]. Primjetne su i široke vrpce koje se nalaze otprilike između 2800 i 3800  $\text{cm}^{-1}$  za uzorke EA0.5, EA1.0, EA1.5 pri 200 °C i kod uzoraka EA2.0, EA2.5 i EA3.0 pri 400 °C koje su posljedica vibracija istezanja O-H veza [77] iz hidroksilnih grupa vezanih za aluminij [49]. Postojanje hidroksilnih grupa je posljedica hidrolize u procesu geliranja. Nastajanje veza Al-O-Al kondenzacijom u procesu geliranja rezultira formiranjem širokih vrpca vidljivih kod uzoraka EA0.5, EA1.0, EA1.5 i EA2.0 pri temperaturi od 200 °C na 800 do 400  $\text{cm}^{-1}$  [13]. Kod uzorka EA0.5 je ta široka vrpca jačeg inteziteta nego kod uzorka EA2.0, zato što proces hidrolize ovisi o molarnom omjeru Eaa/Asb (što je više Eaa u uzorku slabiji je proces hidrolize). Za uzorke EA2.5 i EA3.0 se te vrpce ne primjećuju, te bi se moglo zaključiti da kod tih uzoraka ne dolazi do hidrolize i kondenzacije. Budući da skoro pa nema butoksidnih grupa i da su detektirane jedino molekule kelata tris(etil acetoacetata) aluminija (III), možemo zaključiti da se uzorci sastoje od djelomično kondenzirane mreže aluminija i tris(etil acetoacetate) aluminija (III) [4]. Omjer gela i kelata je također ovisan o molarnom omjeru Eaa i Asb. Kod FTIR spektra za uzorke EA2.0, EA2.5 i EA3.0 vidljivo je da veze kelata zagrijavanjem uzorka pri 400 °C u potpunosti nestaju. Kod svih uzoraka, zagrijavanjem od 400 – 1000 °C vidljive su jedino široke vrpce između 800 i 400  $\text{cm}^{-1}$ , koje su posljedica Al-O-Al veza i zagrijavanjem na 1200 °C samo vrpce koje su posljedica vibracija istezanja i savijanja Al-O veza [76].

## 6. ZAKLJUČAK

Na temelju eksperimentalnih podataka može se zaključiti da u svim slučajevima s različitim molarnim omjerima Eaa/Asb nastaje  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ali u dva različita tijeka kristalizacije. Dio  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kristalizira iz gela, dok dio nastaje iz formiranog kelata. Također, iz XRD difraktograma se vidi da se povećanjem molarnog omjera Eaa/Asb povećava temperatura kristalizacije  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sa 800 °C na 1000 °C i pri 1200 °C se odvija potpuni prijelaz  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dok je pri manjim omjerima djelomičan. Nadalje, iz svih provedenih analiza se može zaključiti da keliranje Asb s Eaa u većim omjerima potpuno sprječava hidrolizu i kondenzaciju aluminijeva sec-butoksida. Tijek kristalizacije pod utjecajem je početnog omjera etil acetoacetata i aluminij sec-butoksida budući da se kristalni kompleks nakon hidrolize javlja samo u uzorcima s omjerima 2.0, 2.5 i 3.0.

## 7. LITERATURA

1. Chandradass J., Bae D.-S. (2008) Synthesis and Characterization of Alumina Nanoparticles by Igepal CO-520 Stabilized Reverse Micelle and Sol-Gel Processing. *Materials and Manufacturing Processes* **23**: 494-498.
2. Jafar Tafreshi M., Masoomi Khanghah Z. (2015) Infrared Spectroscopy Studies on Sol-gel Prepared Alumina Powders. *Materials Science (Medžiagotyra)* **21**: 28-31.
3. Lamouri S., Hamidouche M., Bouaouadja N., Belhouchet H., Garnier V., Fantozzi G., Trellat J. F. (2016) Control of the  $\gamma$ -alumina to  $\alpha$ -alumina phase transformation for an optimized alumina densification. *BSECV* **56**: 47-54.
4. Kurajica S., Mali G., Simčić I., Mandić V., Matijašić G., Minga I. The effect of aluminum sec-butoxide modification with ethyl acetoacetate on microstructure, textural properties and thermal stability of sol-gel derived transitional alumina, To be published 2017.
5. Krell A., Ma H. (1999) Nanocorundum—Advanced synthesis and processing. *NanoStructured Materials* **11**: 1141–1153.
6. Du X., Wang Y., Su X., Li J. (2009) Influences of pH value on the microstructure and phase transformation of aluminum hydroxide. *Powder Technology* **192**: 40–46.
7. Busca G. (2013) The surface of transitional aluminas: A critical review. *Catalysis Today* **226**: 1-12.
8. 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.
9. Shojaie-Bahaabad M., Thaeri-Nassaj E. (2008) Economical synthesis of nano alumina powder using an aqueous sol-gel method. *Materials Letters* **62**: 3364-3366.
10. Yamaguchi S., Terabe K., Iguchi Y. (1987) Formation and crystallization of beta-alumina from precursor prepared by sol-gel method using metal alkoxides. *Solid State Ionics* **25**: 171-176.
11. Amini M. M., Mirzaee M. (2005) Effect of Solution Chemistry on Preparation of Boehmite by Hydrothermal Assisted Sol-Gel Processing of Aluminum Alkoxides. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **36**: 19-23.
12. Babonneau F., Coury L., Livage J. (1990) Aluminum sec-butoxide modified with ethylacetoacetate: An attractive precursor for the sol-gel synthesis of ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids* **121**: 153-157.
13. Bonhomme-Coury L., Babonneau F., Livage J. (1994) Investigation of the Sol-Gel Chemistry of Ethylacetoacetate Modified Aluminum Sec-Butoxide. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **3**: 157-168.
14. Tadanaga K., Iwami T., Tohge N., Minami T. (1994) Precursor Structure and Hydrolysis-Gelation Process of  $\text{Al}(\text{O-sec-Bu})_3$  Modified with Ethylacetoacetate. *Journal*

*of Sol-Gel Science and Technology* **3**: 5-10.

15. Birnie D. P., Bendzko N. J. (1999)  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR observation of the reaction of acetic acid with titanium isopropoxide. *Materials Chemistry and Physics* **59**: 26-35.
16. Amini M. M., Sabounchei S. J. S., Mirnajafi F., Mirzaee M., Sharbatdaran M. (2005) Preparation of  $\gamma$ -alumina from aluminum aminoalkoxides. *Ceramics – Silikáty* **49**: 138-141.
17. Kurajica S., Mali G., Gazivoda T., Sipusic J., Mandic V. (2009) A spectroscopic study of calcium aluminate gels obtained from aluminium sec-butoxide chelated with ethyl acetoacetate in various ratios. *Sol-Gel Sci. Technol.* **50**: 58–68.
18. Kurajica S., Škorić I., Lozić I., Mandić V. (2014) Ethyl acetoacetate ligand distribution in the course of titanium n-butoxide chelation. *Materials Chemistry and Physics* **147**: 1058-1067.
19. Simčić I., Priprava  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  iz aluminijeva sec-butoksida modificiranog etil-acetoacetatom u različitim omjerima, doktorski rad, Zagreb, listopad 2016., str. 15, 24-25.
20. Fernández-García M., Rodríguez J. A. (2007) Metal Oxide Nanoparticles. *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*: 1-15.
21. Alphonse P., Courty M. (2005) Structure and thermal behavior of nanocrystalline boehmite. *Thermochimica acta* **425**: 75-89.
22. Khalil T., Bossert J., Ashor A. H., Abou El-Nour F. (2000) Preparation, Characterization and application of Alumina powder Produced by advanced Preparation Techniques. U: Seventh Conference of Nuclear Sciences & Applications, Cairo (Egypt), 6-10 February
23. Kelmendi M., Hoda A. (2014) Priprava aluminij-oksidge ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) keramike visoke čistoće za oblikovanje ekstrudiranjem. *Kem. Ind.* **63**: 397–404.
24. Pakrashi S., Kumar D., Iswarya V., Bhuvaneshwari M., Chandrasekaran N., Mukherjee A. (2014) A comparative ecotoxicity analysis of  $\alpha$ - and  $\gamma$ -phase aluminium oxide nanoparticles towards a freshwater bacterial isolate *Bacillus licheniformis*. *Bioprocess Biosyst Eng* **37**: 2415-2423.
25. Farahmandjou M. (2015) New pore structure of nano-alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) prepared by sol gel method. *Journal of Ceramic Processing Research* **16**: 1-4.
26. Bousquet C., Cansell F., Elissalde C., Maglione M., Aymonier C. (2008) Controlled synthesis of alumina nanopowders using supercritical fluids for ceramics applications. U: Mater. of 11th European Meeting on Supercritical Fluids: Reactions, Materials and Natural Products Processing, Barcelona (Spain), 8–11 May
27. Klopogge J. T., Ruan H. D., Frost R. L. (2002) Thermal decomposition of bauxite minerals: infrared emission spectroscopy of gibbsite, boehmite and diaspor. *Journal of Materials Science* **37**: 1121-1129.



28. Hudson L. K. , Misra C., Perrotta A. J., Wefers K., Williams F. S. (2012) Aluminum Oxide. U: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. 2, Wiley-VCH str. 608-644.
29. Samain L., Jaworski A., Edén M., Ladd D. M., Seo D.-K., Garcia-Garcia F. J., Häussermann U. (2014) Structural analysis of highly porous  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Solid State Chemistry* **217**: 1-8.
30. Wan C., Hu M. Y., Jaegers N. R., Shi D., Wang H., Gao F., Qin Z.-h., Wang Y., Hu J. (2016) Investigating the Surface Structure of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Supported WO<sub>x</sub> Catalysts by High-Field <sup>27</sup>Al MAS NMR and Electronic Structure Calculations. *The Journal of Physical Chemistry C* **120**: 23093–23103.
31. Zahir M. H., Nagano T., Rahman M. M., Alhooshani K., Chowdhury S., Aziz M. A. (2017) Microstructural investigations of tubular  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> membranes and their hydrothermal improvement. *Journal of the European Ceramic Society* **37**: 2637-2647.
32. Trueba M., Trasatti S. P. (2005)  $\gamma$ -Alumina as a Support for Catalysts: A Review of Fundamental Aspects. *Eur. J. Inorg. Chem.*: 3393-3403.
33. Walters C. F., McCarty K. F., Soares E. A., Van Hove M. A. (2000) The surface structure of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> determined by low-energy electron diffraction: aluminum termination and evidence for anomalously large thermal vibrations. *Surface Science* **464**: L732–L738.
34. Macan J. (2008) Sol-gel postupak za pripremu organsko-anorganskih hibridnih materijala. *Kem. Ind.* **57**: 355-361.
35. Schubert U. (2015) Chemistry and Fundamentals of the Sol-Gel Process. U: The Sol-Gel Handbook: Synthesis, Characterization, and Applications, Levy D., Zayat M., ur., Wiley-VCH str. 3-27.
36. Uche D. O. V. (2013) Sol-gel technique: A veritable tool for crystal growth. *Adv. Appl. Sci. Res.* **4**: 506-510.
37. Peterson D. S. (2014) Sol-Gel Technique. U: Encyclopedia of Microfluidics and Nanofluidics, Vol. 2, Springer Science & Business Media, New York str.1-7.
38. Hench L. L., West J. K. (1990) The Sol-Gel Process. *Chemical Reviews* **90**: 33-72.
39. Singh L. P., Bhattacharyya S. K., Ahalawat S., Kumar R., Mishra G., Sharma U., Singh G. (2014) Sol-Gel processing of silica nanoparticles and their applications. *Advances in Colloid and Interface Science* **214**: 17-37.
40. Young S. K. (2002) Overview of Sol-Gel Science and Technology. Army Research Laboratory 1-8.
41. Brinker C. J., Scherer G. W. (1990) Sol-gel science : the physics and chemistry of sol-gel processing, Academic Press, Inc.


42. Kobayashi Y., T. Ishizaka T., Kurokawa Y. (2005) Preparation of alumina films by the sol-gel method. *Journal of Materials Science* **40**: 263– 283.
43. Kurokawa Y., Shirakawa T., Saito S., Yui N. (1986) Transparent alumina film from ultrafine alumina sol. *Journal of materials science letters* **5**: 1070 – 1072.
44. Yoldas B. (1975) Alumina gels that form porous transparent Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Materials Science* **10**: 1856-1860.
45. Poco J. F., Satcher, Jr. J. H., Hrubesh L. W. (2001) Synthesis of High Porosity, Monolithic Alumina Aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids* **285**: 57-63.
46. Kurajica S., Popović J., Gazivoda Kraljević T., Tkalčec E., Simčić I., Mandić V., Altomare A., Moliterni A., Rocquefelte X. (2014) A structural investigation of tris (ethyl acetoacetate) aluminium (III). *Sol-Gel Sci. Technol.* **71**: 217-223.
47. Lehman D. S. (1963) Chelates in soils – a symposium; Some Principles of Chelation Chemistry. *Soil Science Society Proceedings* **27**: 167-170.
48. Lichtenberger R. i Schubert U. (2010) Chemical modification of aluminium alkoxides for sol–gel processing. *Journal of Materials Chemistry* **20**: 9287–9296.
49. Nass R., Schmidt H. (1990) Synthesis of an alumina coating from chelated aluminium alkoxides. *Journal of Non-Crystalline Solids* **121**: 329-333.
50. Galbács G. (2010) Thermal analysis [PowerPoint prezentacija], <http://www2.sci.u-szeged.hu/inorg/Physical%20analysis%202010%20%20Thermoanalytical%20methods.pdf>. Pristupljeno 14. kolovoza 2017.
51. Kovačić T. (2010) Struktura i svojstva polimera, Udžbenici sveučilišta u Splitu.
52. Mettler-Toledo (2013) Thermal Analysis of Polymers, [https://www.mt.com/dam/LabDiv/Campaigns/gp/gtap/thermal\\_analysis\\_of\\_polymers\\_en.pdf](https://www.mt.com/dam/LabDiv/Campaigns/gp/gtap/thermal_analysis_of_polymers_en.pdf). Pristupljeno 17. kolovoza 2017.
53. Govorčin Bajsić E. Toplinska analiza [PowerPoint prezentacija], [https://www.fkit.unizg.hr/\\_download/repository/Predavanje\\_1%5B7%5D.pdf](https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/Predavanje_1%5B7%5D.pdf). Pristupljeno 18.kolovoza 2017.
54. Macan J. (2006) Struktura i svojstva anorganskih nemetalnih materijala, Interna skripta za vježbe za studente Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, str. 22-26.
55. Lukas K. i LeMaire P.K. (2009) Differential Scanning Calorimetry: Fundamental Overview. *Reson* **14**: 807-808.
56. Dutrow B. L., Clark C. M. (2017) X-ray Powder Diffraction (XRD), [https://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/XRD.html](https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html).

Pristupljeno 17. kolovoza 2017.

57. EAG laboratories (2017) X-ray powder diffraction (XRD), <http://www.eag.com/x-ray-diffraction-xrd/>. Pristupljeno 17. kolovoza 2017.
58. Eckert M. (2012) Max von Laue and the discovery of X-ray diffraction in 1912. *Annalen der Physik* **524**: A83-A85.
59. Cullity B. D. (1956) Elements of X-ray diffraction, Addison-Wesley Publishing Company Inc.
60. Thermo Nicolet (2001) Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry, [http://www.niu.edu/analyticallab/\\_pdf/ftir/FTIRintro.pdf](http://www.niu.edu/analyticallab/_pdf/ftir/FTIRintro.pdf). Pristupljeno 17. kolovoza 2017.
61. News Medical Life Sciences (2016) What is Spectroscopy?, <https://www.news-medical.net/health/What-is-Spectroscopy.aspx>. Pristupljeno 17. kolovoza 2017.
62. SCRIBD (2013) Infracrveno zračenje, <https://www.scribd.com/doc/220123502/Infracrveno-zra%C4%8Denje>. Pristupljeno 17. kolovoza 2017.
63. TechTarget (2017) Infrared radiation (IR), <http://searchnetworking.techtarget.com/definition/infrared-radiation>. Pristupljeno 17. kolovoza 2017.
64. Chemistry LibreTexts (2017) Infrared Spectroscopy, [https://chem.libretexts.org/Core/Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry/Spectroscopy/Vibrational\\_Spectroscopy/Infrared\\_Spectroscopy](https://chem.libretexts.org/Core/Physical_and_Theoretical_Chemistry/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Infrared_Spectroscopy). Pristupljeno 17. kolovoza 2017.
65. Stuart B. (2004) Infrared Spectroscopy: Fundamentals and applications, John Wiley & Sons, Ltd.
66. Naseska M. (2016) Fourier transform infrared spectroscopy, University of Ljubljana.
67. [http://felix.physics.sunysb.edu/~allen/252/PHY251\\_Michelson.html](http://felix.physics.sunysb.edu/~allen/252/PHY251_Michelson.html)
68. Jing C., Zhao X., Zhang Y. (2007) Sol-gel fabrication of compact, crack-free alumina film. *Materials Research Bulletin* **42**: 600–608.
69. Charles G. R., Paterson N. C., Franke G. H. (1967) Aluminium derivative of ethyl acetoacetate in Inorganic synthesis. U: S. Y. Tyree, ur., Vol. IX, McGraw-Hill Inc., New York, str. 25-27.
70. González-Peña V., Márquez-Alvarez C., Díaz I., Grande M., Blasco T., Pérez-Pariente J. (2005) Sol-gel synthesis of mesostructured aluminas from chemically modified aluminum sec-butoxide using non-ionic surfactant templating. *Microporous and Mesoporous Materials* **80**: 173–182.

71. Chandradass J., Balasubramanian M. (2006) Sol-gel processing of alumina fibres. *Journal of Materials Processing Technology* **173**: 275–280.
72. Kim S.-M., Lee Y.-J., Jun K.-W., Park J.-Y., Potdar H. S. (2007) Synthesis of thermo-stable high surface area alumina powder from sol-gel derived boehmite. *Materials Chemistry and Physics* **104**: 56–61.
73. Alipour A., Jazayeri H., Nemati A., Mohammadpour Amini M. (2001) Preparation of submicron alumina from aluminum 2-methoxyethoxide. *Materials Letters* **48**: 15-20.
74. Khelifi L., Ghorbel A. (2003) New Gelation Process for Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts Preparation. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **26**: 847–852.
75. Tayyari S. F., Milani-Nejad F. (2000) *Spectrochim. Acta, Part A*, 56 str. 2679-2691.
76. Shirodker M., Borker V., Nather C., Bensch W., Rane K. S. (2010) Synthesis and structure of tris (acetylacetonato) aluminum (III). *Indian Journal of Chemistry* **49**: 1607-1611.
77. Velasco M. J., Rubio F., Rubio J., Oteo J. L. (1999) DSC and FT-IR analysis of the drying process of titanium alkoxide derived precipitates. *Thermochimica Acta* **326**: 91-97.

## 8. ŽIVOTOPIS

 Završio sam Osnovnu školu „Davorina Trstenjaka“ u Zagrebu, te sam dalje nastavio školovanje u prirodoslovno – matematičkoj X.gimnaziji „Ivan Supek“. Srednju školu sam završio 2011. godine i iste godine upisao sveučilišni preddiplomski studij Primijenjena kemija na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije. Student sam III. Godine preddiplomskog studija Kemija i inženjerstvo materijala, te sam 2017. godine odradio stručnu praksu u tvrtki „Pliva d.o.o“ na odjelu za Istraživanje i razvoj „TAPI, R&D Analitika“.