

# Sinteza Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sagorijevanjem uz glicin kao gorivo

---

Grbešić, Tea

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:149:744248>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-17**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Tea Grbešić

# ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Tea Grbešić

**SINTEZA  $\text{Al}_2\text{O}_3$  SAGORIJEVANJEM UZ GLICIN KAO GORIVO**

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: Prof. dr. sc. Stanislav Kurajica

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof. dr. sc. Stanislav Kurajica

Prof. dr. sc. Gordana Matijašić

Prof. dr. sc. Vilko Mandić

Zagreb, rujan 2019.

*Zahvaljujem svom mentoru, prof. dr. sc. Stanislavu Kurajici na predloženoj temi, pomoći tijekom pisanja ovog rada i ponajviše na strpljenju.*

*Također, zahvaljujem mag.ing.cheming. Katarini Mužini, na strpljenju i nesebičnoj pomoći, te brojnim uputama i savjetima prilikom pisanja i izrade završnog rada.*

*Na kraju bih se zahvalila obitelji i prijateljima koji su mi podrška tijekom cijelog školovanja.*

## SAŽETAK

U ovom radu proučavao se utjecaj omjera oksidansa i goriva na krajnji produkt sinteze sagorijevanjem te karakteristike dobivenih praškastih uzoraka prije i nakon termičke obrade. Kao oksidans korišten je aluminijev nitrat nonahidrat, dok je glicin korišten kao gorivo te su sinteze provedene s ekvivalentnim omjerima goriva i oksidansa od 0.5:1, 1:1 i 1.5:1.

Pripravljene uzorci istraživani su diferencijalnom toplinskom i termogravimetrijskom analizom (DTA/TGA), rendgenskom difrakcijom praha (XRD) i infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FTIR) te su zatim termički obrađeni na 800 °C u trajanju od 2 sata. Obradeni uzorci podvrgnuti su rendgenskoj difrakcijskoj analizi, pretražnoj elektronskoj mikroskopiji (SEM) te određivanju N<sub>2</sub> adsorpcijsko-desorpcijskih izoterma i specifične površine Brunauer-Emmett-Teller (BET) metodom. Utvrđeno je da za sve omjere goriva i oksidansa dolazi do kristalizacije  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Nisu primijećene značajne razlike u kristalichnosti između uzoraka, dobiveni uzorci imaju šupljikavu i poroznu morfologiju, a najveću specifičnu površinu ima uzorak pripremljen s najmanje goriva.

## **ABSTRACT**

In this study, the effect of the fuel to oxidizer ratio on the final product of combustion synthesis, as well as the characteristics of thermally treated samples were investigated. Aluminum nitrate nonahydrate was used as oxidant, while alanine was used as fuel. The samples were synthesized by using 0.5:1, 1:1 and 1.5:1 fuel to oxidizer equivalent ratios.

As-prepared samples were characterized using differential thermal and thermo-gravimetric analysis (DTA-TGA), powder X-ray diffraction (XRD) and Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR). They were then thermally treated at 800 °C for 2 hours. The thermally treated samples were characterized using powder X-ray diffraction, scanning electron microscopy (SEM) and N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms and specific surface area by applying the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method. It was established that the crystallization of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> occurs in all samples, regardless of the fuel to oxidizer ratio. Thermally treated samples have porous flake-like morphology, no significant differences in crystallinity were observed between the samples and the sample prepared with the smallest amount of fuel has the greatest specific surface area.

# SADRŽAJ:

<b>1. UVOD</b> .....	1
<b>2. TEORIJSKI DIO</b> .....	2
2.1. Aluminijev oksid, $\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	2
2.1.1. $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	3
2.1.2. $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	4
2.2. Metode za sintezu nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	6
2.2.1. Sol-Gel metoda.....	6
2.2.2. Hidrotermalna metoda.....	6
2.2.3. Sinteza sagorijevanjem.....	7
2.2.3.1. Sinteza sagorijevanjem otopine.....	7
2.2.3.1.1. Vrste plamena.....	9
2.2.3.1.2. Karakteristične temperature.....	11
2.2.3.1.3. Generirani plinovi.....	11
2.2.3.1.4. Oksidansi.....	11
2.2.3.1.5. Glicin kao gorivo.....	12
2.2.3.1.6. Omjer goriva i oksidansa.....	13
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	14
<b>4. REZULTATI I RASPRAVA</b> .....	16
<b>5. ZAKLJUČAK</b> .....	27
<b>6. LITERATURA</b> .....	28
<b>7. ŽIVOTOPIS</b> .....	30

## 1. UVOD

Aluminijev oksid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) jedan je od najvažnijih metalnih oksida, a primjena mu se proteže od različitih grana industrije do predmeta opće uporabe. Aluminijev oksid dolazi u više metastabilnih faza poznatih kao prijelazni aluminijevi oksidi. Među njima se ističe  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , koji se naziva i aktivirani aluminijev oksid, te se široko primjenjuje kao adsorbens, a najvažniji je kao katalizator i nosač katalizatora u automobilskoj i naftnoj industriji. Željena svojstva površine, kao što su velika aktivna površina, volumen i raspodjela pora, kao i njegova kiselo-bazna svojstva uglavnom su posljedica kemijskog sastava površine, lokalne mikrostrukture i sastava faze. Mikrostruktura i termička stabilnost materijala u velikoj mjeri ovise o uvjetima i metodama sinteze. [1,2]

Aluminijev oksid može se dobiti različitim metodama pripreme od kojih su neke hidrotermalna metoda, sol-gel metoda, mehanokemijska sinteza, precipitacija i sinteza sagorijevanjem. [2]

Metoda odabrana u ovom radu je sinteza sagorijevanjem zato što je jednostavna, brza i jeftina te se mogu kontrolirati svojstva produkta (kristalna struktura, amorfna struktura, veličina kristala, čistoća, aglomeracija čestica) ovisno o procesnim parametrima kao što su vrsta goriva, topljivost goriva, omjer goriva i oksidansa, prisustvo vode i temperatura zapaljenja. [3]

Cilj ovog rada bio je istražiti utjecaj omjera oksidansa i goriva na krajnji produkt sinteze ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) te ispitati karakteristike dobivenih praškastih uzoraka nakon termičke obrade na odabranoj temperaturi.



## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Aluminijev oksid, $\text{Al}_2\text{O}_3$

Zbog svojih zanimljivih fizikalno-kemijskih i mehaničkih svojstava aluminijev oksid je jedan od najčešće korištenih oksidnih keramičkih materijala. Postoji u mnogim metastabilnim oblicima ( $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$  i  $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) koji termičkom obradom prelaze u termodinamički stabilan  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . [4] Primjena aluminijevog oksida ovisi ne samo o veličini ultrafinih čestica, nego i o obliku čestica. Aluminijev oksid se može pojavljivati u različitim oblicima kao što su npr. štapičasti, vlaknasti, oblik pahuljice i sferični oblik. Različiti oblici  $\text{Al}_2\text{O}_3$  imaju različita fizikalna i kemijska svojstva i primjenu. Na primjer, vlaknasti nano-aluminijev oksid ima veliku otpornost na sinteriranje te se često koristi kao dodatak epoksidnoj smoli za poboljšanje njene vlačne čvrstoće i krutosti. Aluminijev oksid u obliku nalik pahuljici općenito se upotrebljava kao dodatak keramici, te joj značajno povećava žilavost.

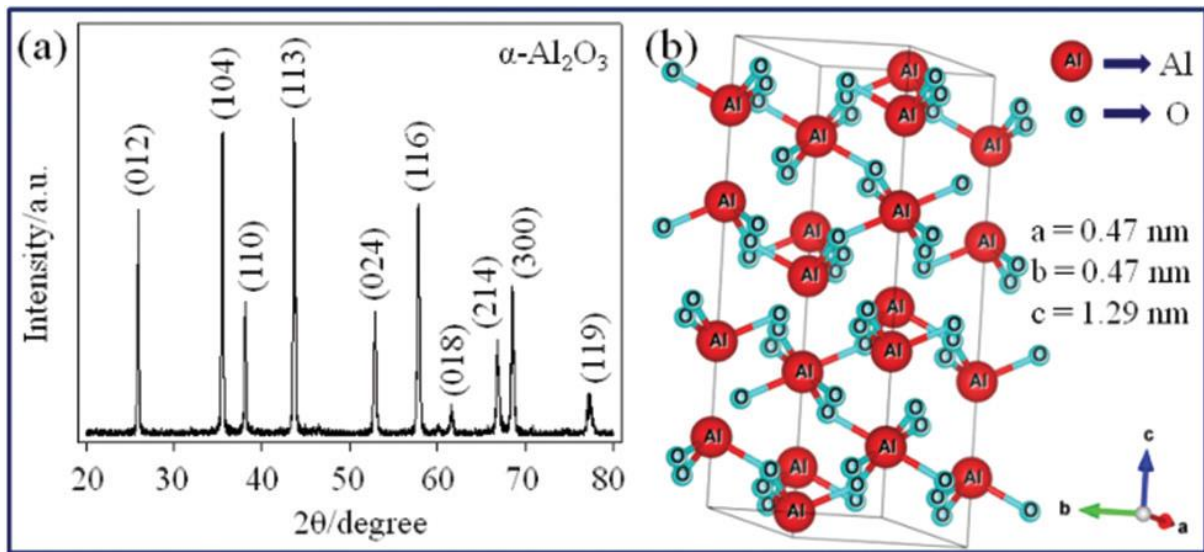
Aluminijev oksid je uobičajeni nosač katalizatora, čija je struktura pora usko povezana s aktivnošću, selektivnošću i vijekom trajanja katalizatora. Aluminijev oksid dijeli se u različite kategorije prema veličini pora kao što su mikroporozni  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , mezoporozni  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i makroporozni  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Na primjer, mezoporozni aluminijev oksid široko se koristi u katalizi, adsorpciji i drugim poljima zbog svoje podesive strukture pora, relativno velike unutarnje i vanjske površine i volumena pora.

Morfologija, čistoća, površinska kiselost, hidrotermalna stabilnost, struktura pora i druga svojstva ograničavaju primjenu aluminijevog oksida. Morfologija, kao jedan od važnih parametara karakterizacije čestica, ima značajan utjecaj na svojstva i primjenu proizvoda. [2]

### 2.1.1. $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

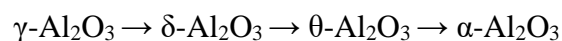
$\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> je dominantna i termodinamički stabilna faza aluminijevog oksida.  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ima neka izvrsna fizikalna i kemijska svojstva kao što su dobra otpornost na kiseline, lužine i toplinu te visoka tvrdoća i čvrstoća. Široko se koristi u različitim područjima kao što su keramika, materijali za površinske zaštitne slojeve, vatrostalni materijali, katalizatori i optički materijali. [2]

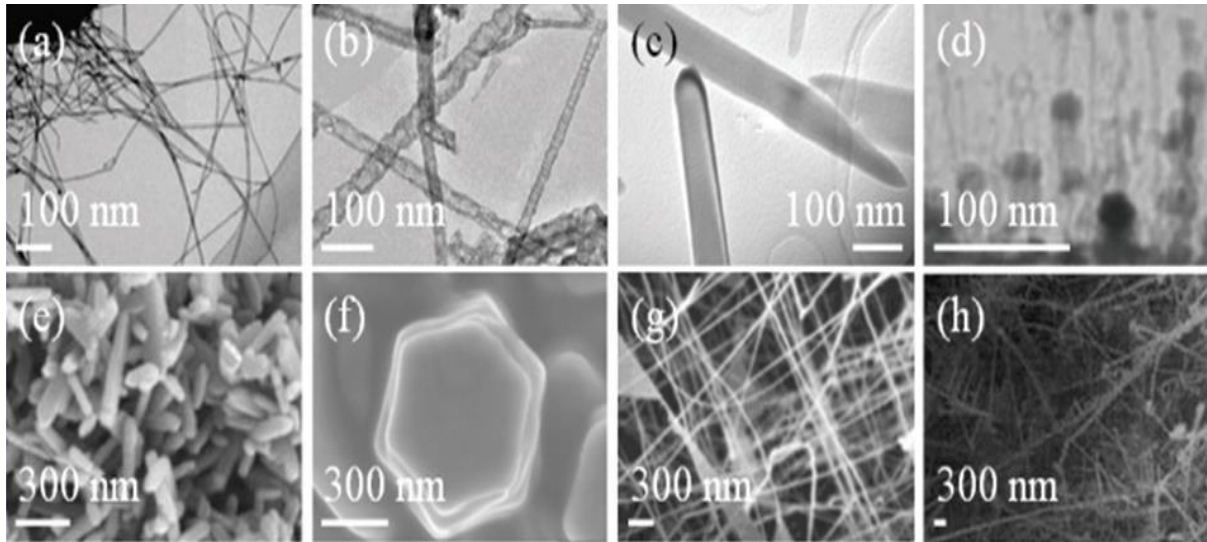
U kristalnoj strukturi  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> atomi kisika oblikuju heksagonsku gusto pakiranu jediničnu ćeliju, dok kationi aluminiija popunjavaju 2/3 oktaedarskih intersticija. [6]



**Slika 1.** (a) XRD  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) Heksagonska struktura  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Crvene kuglice predstavljaju Al atome, a plave kuglice predstavljaju O atome. [6]

Nastanak  $\alpha$ -aluminijevog oksida preko prijelaznih aluminijevih oksida odvija se procesom nukleacije i rasta tijekom zagrijavanja. Brzina nukleacije ovisi o brzini zagrijavanja, odnosno broj nukleacijskih mjesta raste s povećanjem brzine zagrijavanja. Kada se  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zagrijava, on prolazi niz polimorfnih transformacija iz vrlo nesređene kubične gusto pakirane rešetke u bolje uređeni kubično gusto pakirani  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Kad se zagrije na  $\approx 1200^\circ\text{C}$ ,  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prolazi rekonstruktivne transformacije nukleacijom i rastom, pri čemu se atomi kisika preurede u heksagonsku gusto pakiranu strukturu te se formira termodinamički stabilan  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. [7]



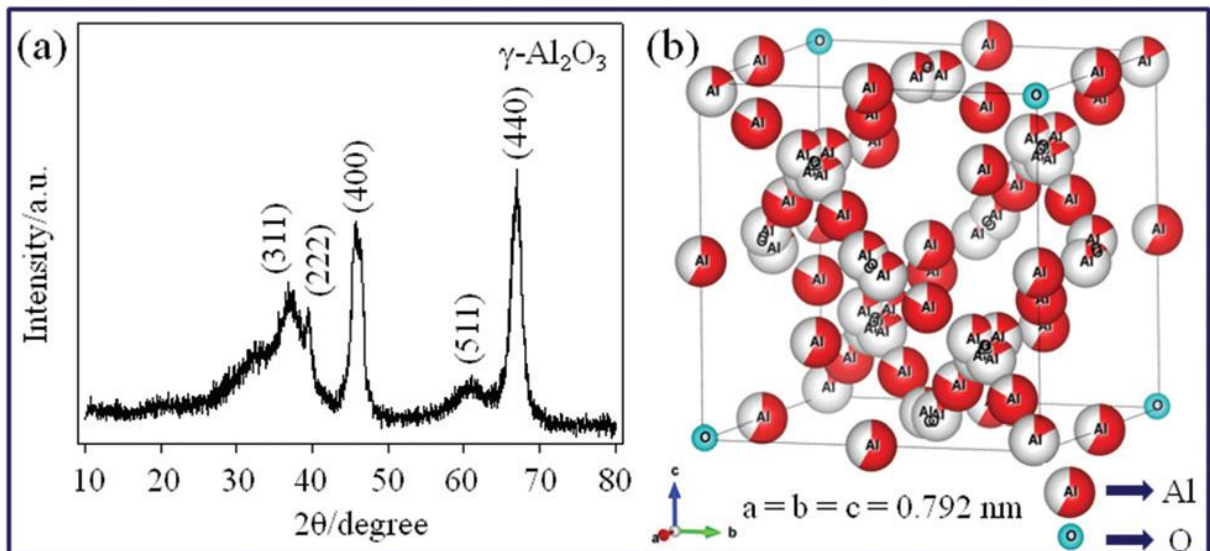


**Slika 2.**  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanostrukture: TEM mikrografije (a) nanožica, (b) nanocijevi, (c) nanoštapića, (d) nanožica, SEM mikrografije (e) nanoigala, (f) nanopločica, (g) nanožica, (h) nanodrveća [6]

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

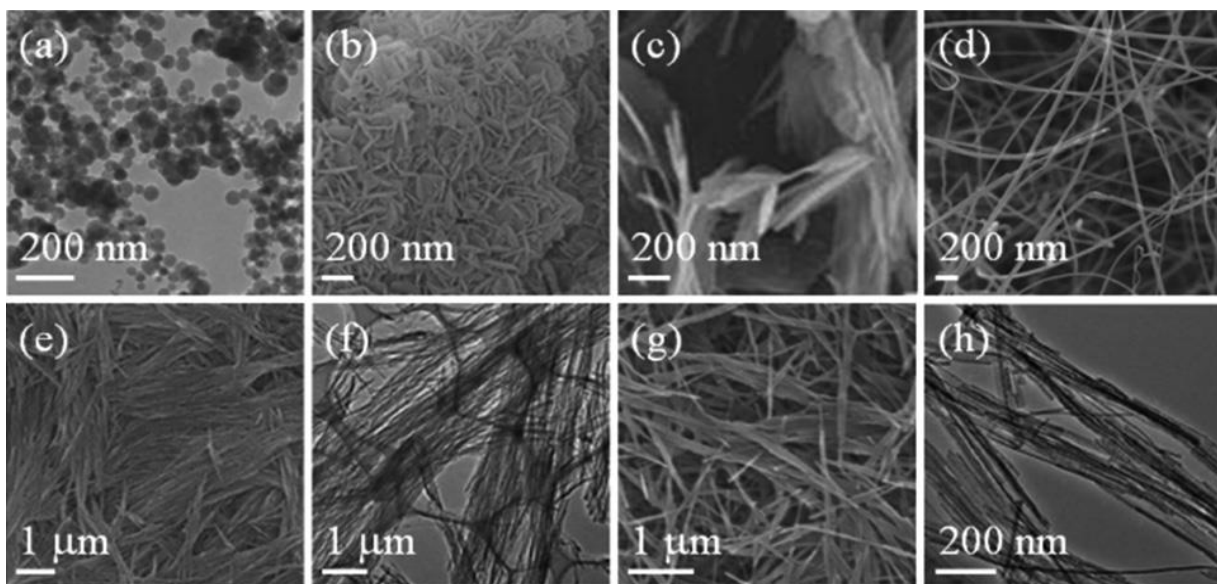
$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  je metastabilna faza aluminijevog oksida. Naziva se i aktivni aluminijev oksid, ima veliku aktivnu površinu, jak kapacitet adsorpcije, dobru katalitičku aktivnost i otpornost na trošenje. Također se široko primjenjuje u različitim područjima kao što su adsorbenti, keramika, katalizatori i nosači katalizatora. [2]

$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  je porozni metalni oksid i struktura mu se opisuje kao nepravilna spinelna s kationskim prazninama. Kisikovi anioni oblikuju plošno centriranu kubičnu rešetku, a aluminijevi kationi popunjavaju oktaedarske i tetraedarske intersticije. [6]



**Slika 3.** a) XRD  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (b) Kubična struktura  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Crveno-sive kuglice predstavljaju Al atome, a plave kuglice predstavljaju O atome. [6]

Među različitim prijelaznim oblicima aluminijevog oksida  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  je najvažniji kao nosač katalizatora u automobilskoj i naftnoj industriji. Željena svojstva površine, kao što su velika aktivna površina, volumen i raspodjela pora, kao i njegoa kiselo-bazna svojstva uglavnom su posljedica kemijskog sastava površine, lokalne mikrostrukture i sastava faze. Mikrostruktura i termička stabilnost materijala u velikoj mjeri ovise o uvjetima i metodama sinteze. [1]



**Slika 4.**  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanostrukture: (a) TEM mikrografija nanočestica, (b) FESEM mikrografija mezoporoznih nanopahuljica, (c) SEM mikrografija vretenastih čestica, (d) SEM slika nanožica, (e) SEM mikrografija nanožica; (f) TEM mikrografija povezanih nanožica, (g) SEM mikrografija ; (h) TEM mikrografija nanožica. [6]

## **2.2. Metode sinteze nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Aluminijev oksid s različitim morfologijama može se dobiti različitim metodama sinteze i optimizacijom reakcijskih uvjeta. Neke od metoda navedene su i ukratko objašnjene u nastavku.

### **2.2.1. Sol-Gel metoda**

Sol-gel postupak je proces nastanka anorganske amorfne trodimenzionalne strukture (mreže). Proces se sastoji od stvaranja koloidne otopine (sola) hidrolizom i kondenzacijom prekursora te transformacije kapljevite koloidne faze u krutu tijekom procesa geliranja sola čime se formira kontinuirana mreža (gel). Sol sadrži vrlo sitne čestice, promjera od 1 nm do 1 μm, koje su jednoliko suspendirane u tekućini, dok je gel koloidna suspenzija tekućine u krutini – kruti želatinasti materijal.

Sušenjem gela dolazi do uklanjanja otapala, a gel se transformira u poroznu čvrstu fazu te obrađuje pri visokim temperaturama pri čemu dolazi do kristalizacije amorfne i nastanka odgovarajuće kristalne faze.

Krajnji rezultat sol-gel procesa su ultra-čisti, homogeni anorganski oksidni materijali sa poželjnim svojstvima poput tvrdoće, optičke transparentnosti, kemijske postojanosti, ciljane poroznosti te otpornosti na visoke temperature.

Najčešći prekursori u sol-gel metodi su anorganski ili organski alkoksidi otopljeni u prikladnom otopalu. [8,2]

### **2.2.2. Hidrotermalna metoda**

Hidrotermalna metoda se općenito definira kao sinteza kristala ili rast kristala u vodenim uvjetima pri visokoj temperaturi i visokom tlaku tvari koje su u vodi netopljive pri normalom tlaku i temperaturi (< 100 °C, < 1 atm). Budući da ionski produkt vode (K<sub>w</sub>) ima maksimalnu vrijednost na 250–300°C, hidrotermalna sinteza se obično provodi na temperaturama manjim od 300 °C. [9]

Pomiješana otopina ulijeva se u reaktor koji se potom čvrsto zatvori, a korištenje relativno visoke temperature u reaktoru potiče otapanje i rekristalizaciju slabo topivog ili netopljivog materijala. Hidrotermalne metode uključuju hidrotermalnu sintezu, hidrotermalnu obradu i hidrotermalne reakcije. [2]

### **2.2.3. Sinteza sagorijevanjem**

Sinteza sagorijevanjem je učinkovita, ekonomski prihvatljiva metoda za proizvodnju raznih industrijski korisnih materijala te je danas postala vrlo popularan pristup za pripremu nanomaterijala. [3]

Sinteza sagorijevanjem jednostavna je i brza metoda za pripremu metalnih oksida, ne zahtijeva posebnu opremu, koristi jednostavne reagense i ograničava aglomeraciju čestica. Ovaj postupak poboljšava stabilizaciju metastabilnih faza i mogu se dobiti proizvodi visoke čistoće. [3]

Sinteza sagorijevanjem iskorištava egzotermne, brze i samoodržive kemijske reakcije između soli metala i odgovarajućeg organskog goriva. [4]

Postoje dva glavna procesa sinteze nanomaterijala ovom tehnikom. Prvi je sagorijevanje u čvrstom stanju koje koristi reagense u obliku komprimiranih peleta. Zapaljenje peleta postiže se pomoću lasera, volframske zavojnice ili mikrovalova. Drugi proces, sinteza sagorijevanjem otopine izravno se koristi u proizvodnji homogenih keramičkih oksidnih prašaka finih čestica i visoke čistoće. [3]

Keramički oksidni prašci se pripremaju kombinacijom metalnih nitrata u vodenim otopinama sa gorivom. [4]

#### **2.2.3.1. Sinteza sagorijevanjem otopine**

Sinteza sagorijevanjem otopine je popularna metoda za pripremu širokog spektra materijala zbog svoje jednostavnosti, brzine i niske cijene. Ova metoda je široko korištena za dobivanje oksidnih praškastih materijala za različite primjene, kao što su kataliza i krute oksidne gorivne ćelije te postaje jedna od najprikladnijih metoda za pripremu jednostavnih i višekomponentnih oksida za primjenu u elektronici.

Sinteza sagorijevanjem otopine je metoda koja se temelji na redoks sustavu koji nakon zagrijavanja do umjerenih temperatura dovodi do razvoja jako egzotermne redoks reakcije, koja daje energiju za stvaranje metalnog oksida. Temperatura paljenja egzotermne reakcije je značajno niža od konačne temperature sagorijevanja koja rezultira stvaranjem materijala, čime je omogućeno pretvaranje prekursora otopine u okside pri nižim temperaturama procesa.

Otopina prekursora za sintezu izgaranjem tipično se sastoji od metalnih nitrata, koji se istovremeno koriste kao izvor metala i oksidirajućih sredstava, i organskog goriva koje djeluje

kao redukcijsko sredstvo. Najčešće korištena goriva su urea, acetilaceton i glicin, budući da mogu formirati stabilne komplekse s metalnim ionima za povećanje topljivosti i sprječavanje selektivnog taloženja metalnih iona u otopini. Tim procesom dobivaju se oksidni materijali dobre homogenosti, što je posebno važno u sintezi višekomponentnih oksida.

Dobivena otopina se zatim zagrijava kako bi isparilo otapalo, a kada se postigne temperatura zapaljenja dolazi do egzotermne reakcije. Tijekom reakcije izgaranja, gorivo se oksidira ionima nitrata. Prekursor materijala prevede se u metalni oksid, a plinoviti  $H_2O$ ,  $CO_2$  i  $N_2$  su preostali produkti formirani u reakciji sagorjevanja. Taj se postupak u teoriji može primijeniti na bilo koji željeni metalni ion. [11]

Svojstva dobivenih prašaka (kristalna struktura, amorfnost, veličina kristala, čistoća, aglomeracija čestica) ovise o procesnim parametrima kao što su vrsta goriva, topljivost goriva, omjer goriva i oksidansa, prisustvo vode i temperatura zapaljenja. [4]

### 2.2.3.1.1. Vrste plamena

Formiranje plamena sagorijevanjem proizlazi iz topline oslobođene kemijskim gorenjem transformiranih tvari. Sagorijevanje generira karakteristične vrste plamena kako je prikazano u Tablici 1.

**Tablica 1.** Vrste plamena

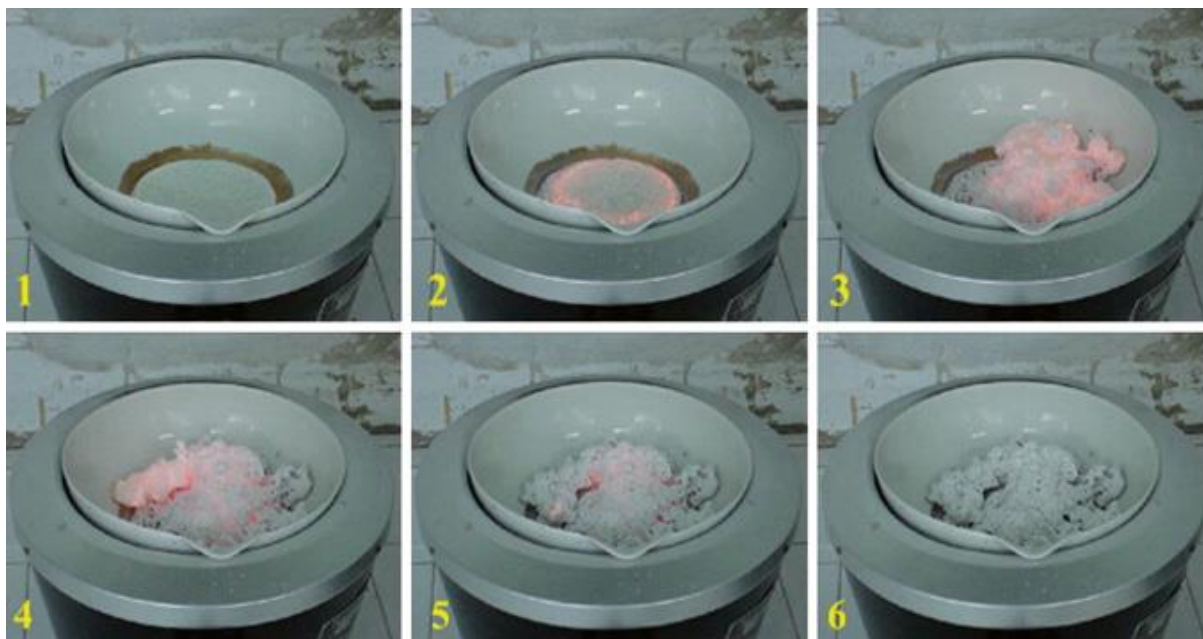
VRSTA PLAMENA	TEMPERATURA	BRZINA GORENJA
<b>Gorući plamen (plinovita faza)</b>	Iznad 1000 °C	–
<b>Tinjajući plamen (faza čvrsto-plinovito)</b>	Ispod 1000 °C	~cm/s
<b>Eksplozivni plamen</b>	Visoka temperatura i tlak	4000–8000 m/s

Gorući plamen može trajati sekundama pa čak i minutama, dok tinjajući plamen ne jača ili se ugasi kroz par sekundi. Vrsta plamena u sintezi sagorijevanjem kontrolira veličinu čestica sintetiziranih prašaka.

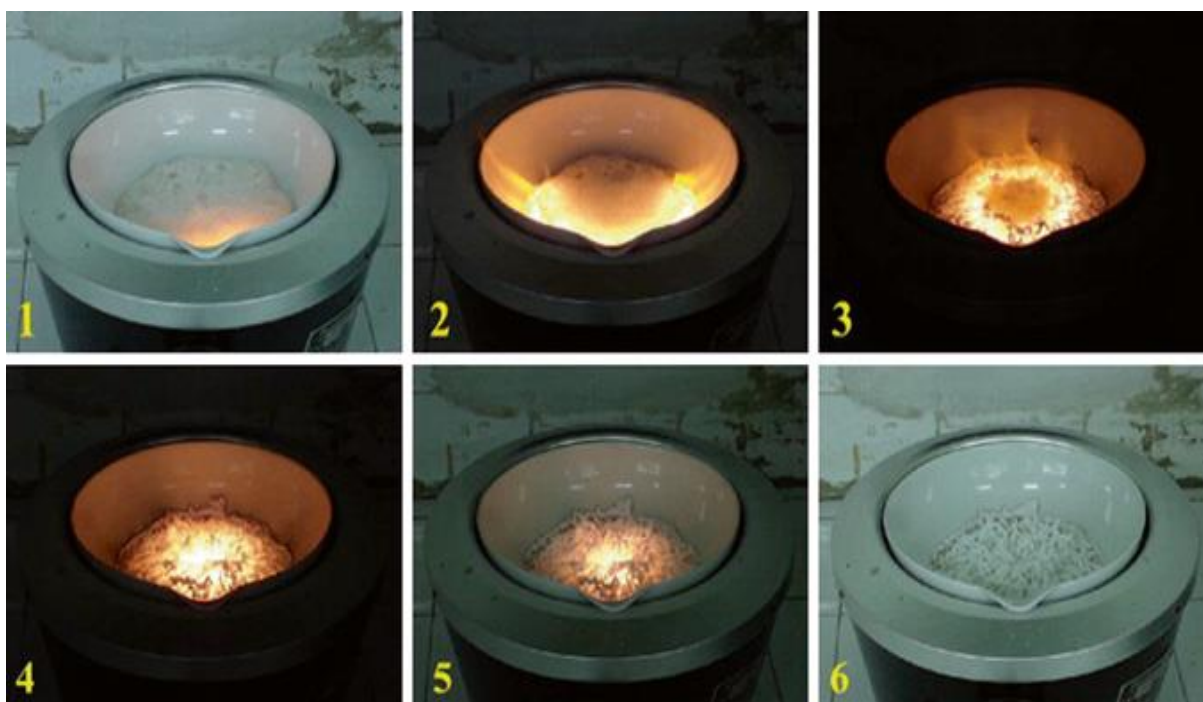
Sinteza sagorijevanjem otopine, u kontroliranim uvjetima, generira jedinstvenu vrstu gorenja ili tinjajuću vrstu plamena, ovisno o vrsti goriva i omjeru goriva i oksidansa.

Na primjer, u sintezi sagorijevanjem otopine u kojoj se koriste  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  i  $\beta$ -alanin opažen je tinjajući tip plamena (Slika 5.). Ako se u sintezi koriste isti ti materijali uz ureu kao dodatno gorivo javlja se gorući tip plamena (Slika 6.). [4]





**Slika 5.** Tinjajući tip reakcije : razvoj reakcije sagorijevanja prekursora  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  i  $\beta$ -alanin.[4]



**Slika 6.** Gorući tip reakcije : razvoj reakcije sagorijevanja prekursora  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\beta$ -alanin i urea. [4]

### **2.2.3.1.2. Karakteristične temperature**

Tijekom sinteze sagorijevanjem postoje četiri važne temperature koje utječu na reakcijski proces i na svojstva konačnog produkta:

*Početna temperatura* ( $T_o$ ) je prosječna temperatura otopine reagensa prije zapaljenja;

*Temperatura zapaljenja* ( $T_{ig}$ ) predstavlja trenutak u kojem se reakcija sagorijevanja dinamički aktivira bez dodatne opskrbe vanjskom toplinom;

*Temperatura adijabatskog plamena* ( $T_{ad}$ ) je maksimalna temperatura sagorijevanja postignuta u adijabatskim uvjetima;

*Maksimalna temperatura plamena* ( $T_m$ ) je maksimalna temperatura postignuta u stvarnoj konfiguraciji, tj. pod uvjetima koji nisu adijabatski. [4]

### **2.2.3.1.3. Generirani plinovi**

U sintezi sagorijevanjem, morfologija praha, veličina čestica i površina izravno su povezani s količinom plinova koji se oslobode tijekom sagorijevanja. Plinovi razbijaju velike klastere i stvaraju pore između čestica. Klasteri se raspadaju u uvjetima visoke proizvodnje plinova sagorijevanjem i u tim se uvjetima oslobađa više topline iz sustava, što otežava rast čestica. Razlika u veličini čestica, korištenjem različitih goriva, ovisi o broju molova plinovitih produkata koji se oslobađaju tijekom sagorijevanja. Termodinamičko modeliranje pokazuje povećano stvaranja plina s povećanjem omjera goriva i oksidansa. [4]

### **2.2.3.1.4. Oksidansi**

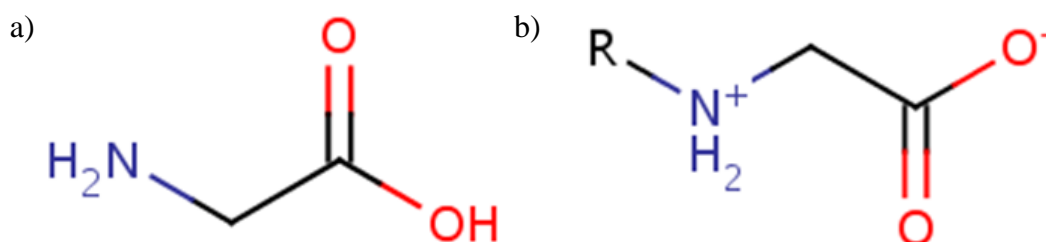
Metalni nitrati se koriste kao metalni prekursori. Neophodni su za sintezu sagorijevanjem budući da su izvor metalnih iona te su izuzetno dobro topljivi u vodi, što omogućava homogenizaciju. Većina oksida dobivenih sintezom sagorijevanjem mogu se dobiti reakcijom metalnih nitrata i goriva, pri čemu  $\text{NO}_3^-$  skupina djeluje kao oksidans. [4]

### 2.2.3.1.5. Glicin kao gorivo

Glicin je organski spoj s formulom  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ . Budući da nema bočni lanac, glicin je najmanja od 20 aminokiselina koje se obično nalaze u proteinima.

Glicin je jedna od najjeftinijih aminokiselina i poznato je da se ponaša kao kompleksator za velik broj metalnih iona. Molekula glicina ima karboksilnu skupinu smještenu na jednom kraju lanca i amino-skupinu na drugom kraju. Obje skupine mogu sudjelovati u kompleksiranju metalnih iona. Kationi alkalijskih i zemnoalkalijskih metala su učinkovito kompleksirani karboksilnom kiselinskom skupinom, dok su mnogi prijelazni metali učinkovitije kompleksirani pomoću amino-skupine. Velika topljivost tih metalnih kompleksa, kao i velika relativna viskoznost prekursorske otopine, obično inhibira precipitaciju heterogenih sastojaka.

U vodenoj otopini aminokiseline postaju dipolarne. Karboksilna skupina gubitkom protona prelazi u karboksilatni ion, a amino-skupina protonira se uz tvorbu amonijeva iona te se proizašla struktura naziva dipolarnim ionom ili zwitterionom.



**Slika 5.** (a) nenabijena struktura ; (b) dipolarni ion ili zwitterion [12]

Dipolarna karakteristika glicina u otopini omogućava mu da djeluje kao kompleksator za metalne ione različitih veličina, što pomaže spriječiti selektivnu precipitaciju i održava homogenost između konstituenata. U sintezi sagorijevanjem glicin se koristi kao gorivo koje se oksidira pomoću nitratnih iona. [4]

### 2.2.3.1.6. Omjer goriva i oksidansa

Omjer goriva i oksidansa smatra se jednim od najvažnijih parametara, koji određuje svojstva prašaka dobivenih sintezom sagorijevanjem. Svojstva produkta kao što su veličina kristalita, površina, morfologija, stupanj i priroda aglomeracije su uglavnom kontrolirani promjenom omjera goriva i oksidansa. Taj omjer određuje i utjecaj plinova na morfologiju čestica, a o njemu ovise i veličine pora. Što je veći udio goriva, veće su i veličine pora čestica. [4]

Ekvivalentni omjer goriva i oksidansa definiran je formulom:

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

Gdje je  $n_F$  molarni udio goriva, a  $n_O$  molarni udio oksidansa. Kada je  $\varphi=1$  smjesa je stehiometrijska, kada je  $\varphi<1$  smjesa je siromašna na gorivu, a kada je  $\varphi>1$  tada je smjesa bogata na gorivu. Teorijski, maksimalna energija oslobodit će se kada je  $\varphi=1$ .

U izračunu ekvivalentnih omjera za sintezu sagorijevanjem, valencija oksidirajućeg elementa je modificirana i smatrana negativnom, dok su redukcijски elementi pozitivni. U ovoj vrsti proračuna, kisik je jedini oksidirajući element, a ugljik, vodik i metalni kationi su redukcijски elementi. Dušik se uvijek smatra neutralnim. Za stehiometrijsku mješavinu može se izračunati molarni omjer oksidansa prema gorivu (O/F) zbrajanjem ukupnih oksidirajućih i reducirajućih valencija u prekursorima. [13]

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

Kao oksidans korišten je aluminijev nitrat nonahidrat, (Keramika, Hrvatska), dok je glicin, (Keramika, Hrvatska) korišten kao gorivo. Za ove prekursore  $\varphi$  se računa prema jednadžbi (1) uz korištenje valencija kako slijedi: C: +4, H: +1, O: -2, N: 0, M: +1, 2, 3...:

$$\varphi = \frac{n_F(2 \times 4_C + 5 \times 1_H - 2 \times 2_O)}{-n_O(1 \times 3_{Al} - 9 \times 2_O)} = \frac{n_F \times 9}{-n_O \times 15} \quad (1)$$

Stehiometrijska mješavina postignuta je kada je  $n_F = n_O$ , odnosno kada je molarni omjer goriva i oksidansa jednak 1. Cilj ovog rada je odrediti utjecaj omjera goriva i oksidansa na svojstva produkata sinteze, pa su provedene sinteze s različitim omjerima goriva i oksidansa.

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

UZORAK	$\varphi$	nF/nO	OKSIDANS (mol)	OKSIDANS (g)	GORIVO (mol)	GORIVO (g)
G0.5	0,5	0,83	0,05	18,76	0,042	3,15
G1	1	1,66	0,05	18,76	0,083	6,23
G1.5	1,5	2,5	0,05	18,76	0,125	9,38

Postupak sinteze se odvijao na sljedeći način:

Odvagane su prethodno određene mase aluminijeva nitrata nonahidrata i glicina te stavljene u porculansku zdjelicu uz dodatak 10 ml vode. Otopina se miješala na magnetnoj miješalici (600 o/min) na 60 °C. Kad smjesa postane toliko viskozna da se magnet više ne može okretati, može se smatrati da je nastao viskozni gel. Nakon toga magnet je uklonjen, a temperatura magnetne mješalice postavljena na 360 °C. Temperatura je počela rasti što se pratilo pirometrom u koracima od 1 s. Sinteze su popraćene razvijanjem velike količine plinova te u jednom momentu dolazi do zapaljenja smjese. Nakon završetka procesa nastali prašak smrvljen je u tarioniku i pohranjen u zatvorene posude.

a)



b)

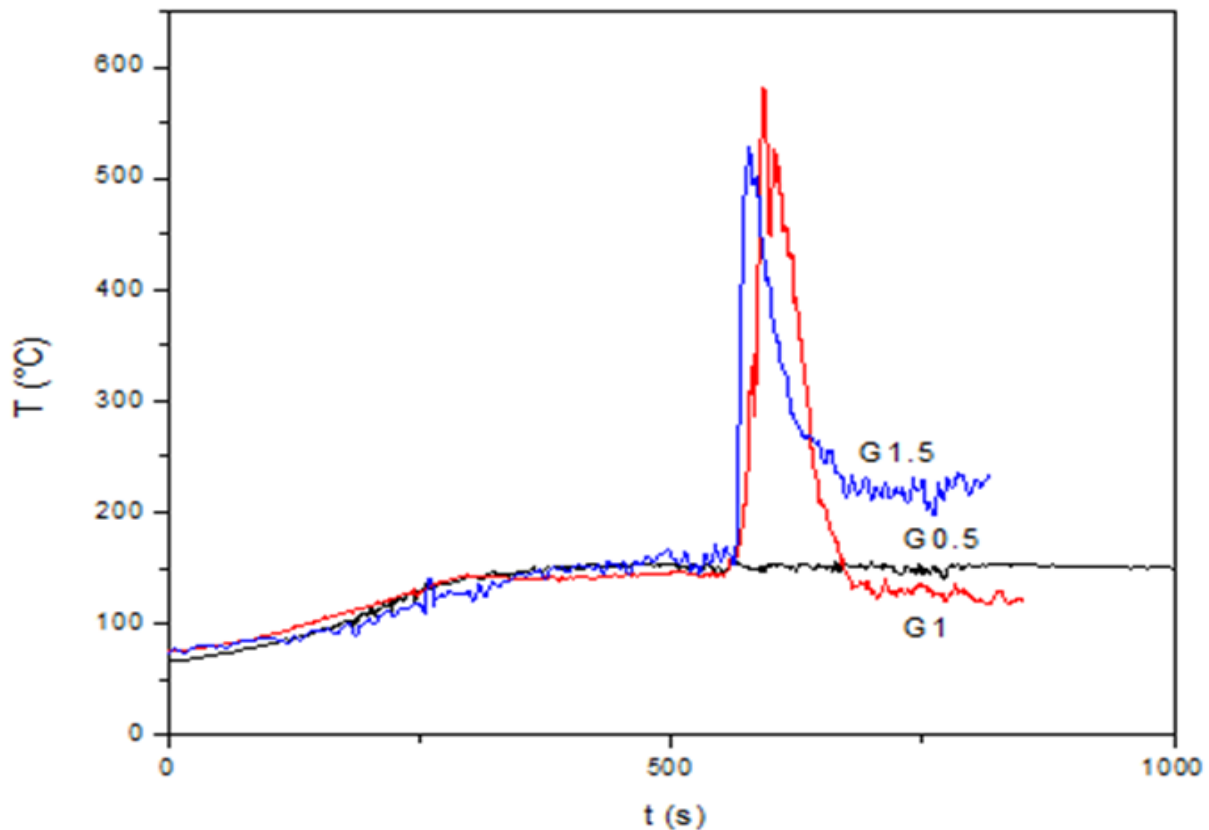


**Slika 6.** *Uzorci dobiveni sintezom sagorjevanja (a)G0.5 , (b) G1.5*

Fazni sastav prije i nakon toplinske obrade određen je rendgenskom difrakcijskom analizom dobivenih prašaka (XRD) na uređaju Shimadzu D6000 s  $\text{CuK}\alpha$  zračenjem. Podaci su prikupljeni u koracima od  $0,02^\circ$  svakih 0,6s.

Provedena je diferencijalna termalna i termogravimetrijska analiza (DTA/TG) dobivenog materijala na uređaju NETZSCH STA 409, pri čemu je  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  korišten kao referentni uzorak. Oko 50 mg uzorka stavljeno je u platinsku posudicu i zagrijavano brzinom od  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  u protoku sintetičkog zraka od  $30\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ . Brunauer-Emmett-Teller (BET) metodom određena je specifična površina praškastih uzoraka a Barrett-Joyner-Halenda (BJH) metodom ukupni volumen pora čestica. Infracrvenom spektrofotometrijom s Fourierovim transformacijama (FTIR) na uređaju ATR Bruker Vertex 70 određen je kemijski sastav uzorka. Uzorci su pritisnuti na dijamant, a podaci o apsorbanciji prikupljeni su u rasponu od  $400$  do  $4000\text{ cm}^{-1}$  sa spektralnom rezolucijom od  $1\text{ cm}^{-1}$ . Morfologija prašaka proučavana je pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM) Tescan Vega 3 na radnom naponu od 10 kV.

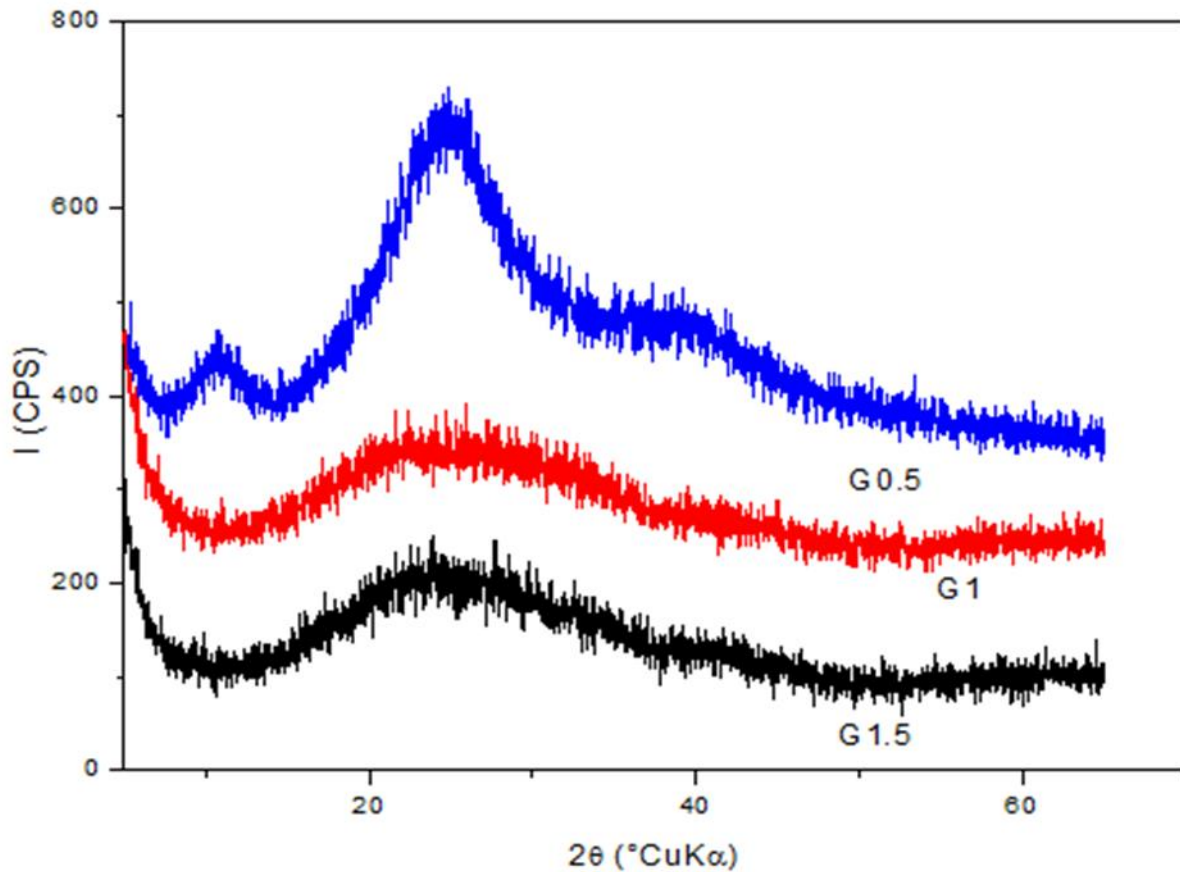
#### 4. REZULTATI I RASPRAVA



*Slika 7. Grafički prikaz ovisnosti temperature o vremenu tijekom sinteze sagorijevanjem otopine istraživanih uzoraka*

Na slici 7. prikazana je ovisnost temperature o vremenu za uzorke različitih omjera goriva i oksidansa tijekom procesa sagorijevanja. Iz grafičkog prikaza vidljivo je da se uzorak s najviše goriva (G1.5) zapali prvi, a kod uzorka s najmanje goriva (G0.5) ne dolazi do zapaljenja. Vrijeme zapaljenja se ne razlikuje mnogo za uzorak bogat gorivom i stehiometrijski uzorak (G1). Prema dobivenim mjerenjima, može se primjetiti da su temperature zapaljenja za ta dva uzorka slične, tj. na  $\sim 150^{\circ}\text{C}$ . Stehiometrijski uzorak postiže najvišu temperaturu od oko  $575^{\circ}\text{C}$ . Iza njega slijedi uzorak G1.5 s maksimalnom temperaturom od oko  $525^{\circ}\text{C}$ . U oba slučaja pikovi su relativno uski, što znači da je proces izgaranja brz. Uzorak siromašan gorivom postiže maksimalnu temperaturu od oko  $150^{\circ}\text{C}$  budući da kod njega ne dolazi do zapaljenja.

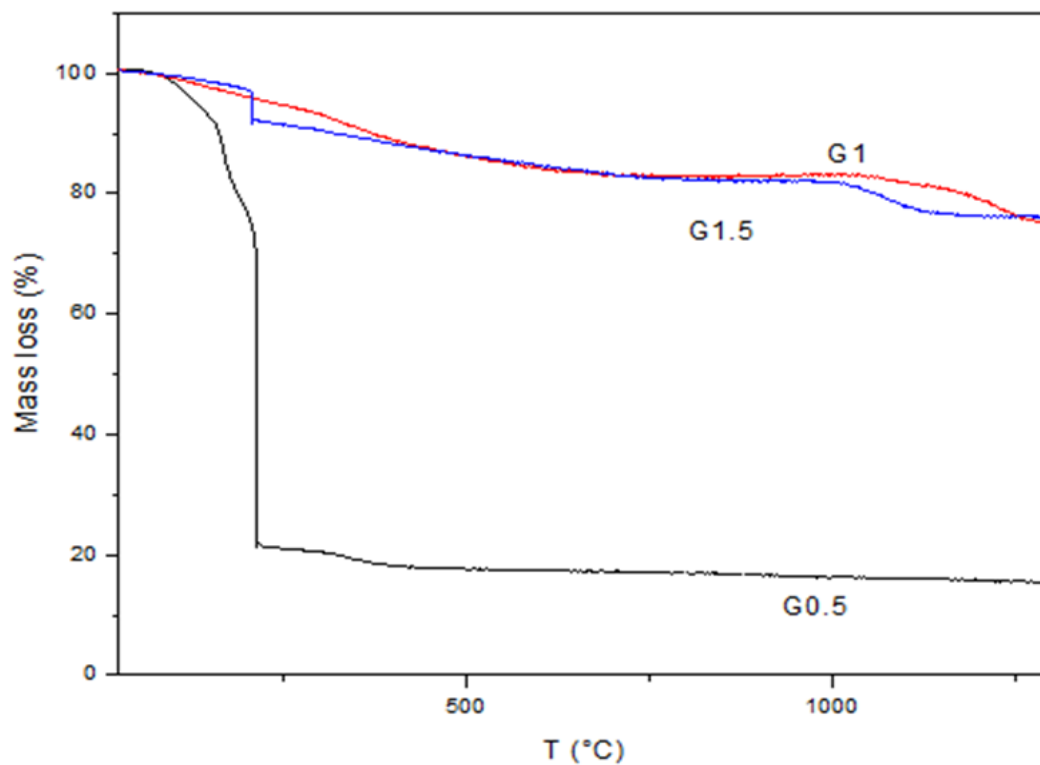




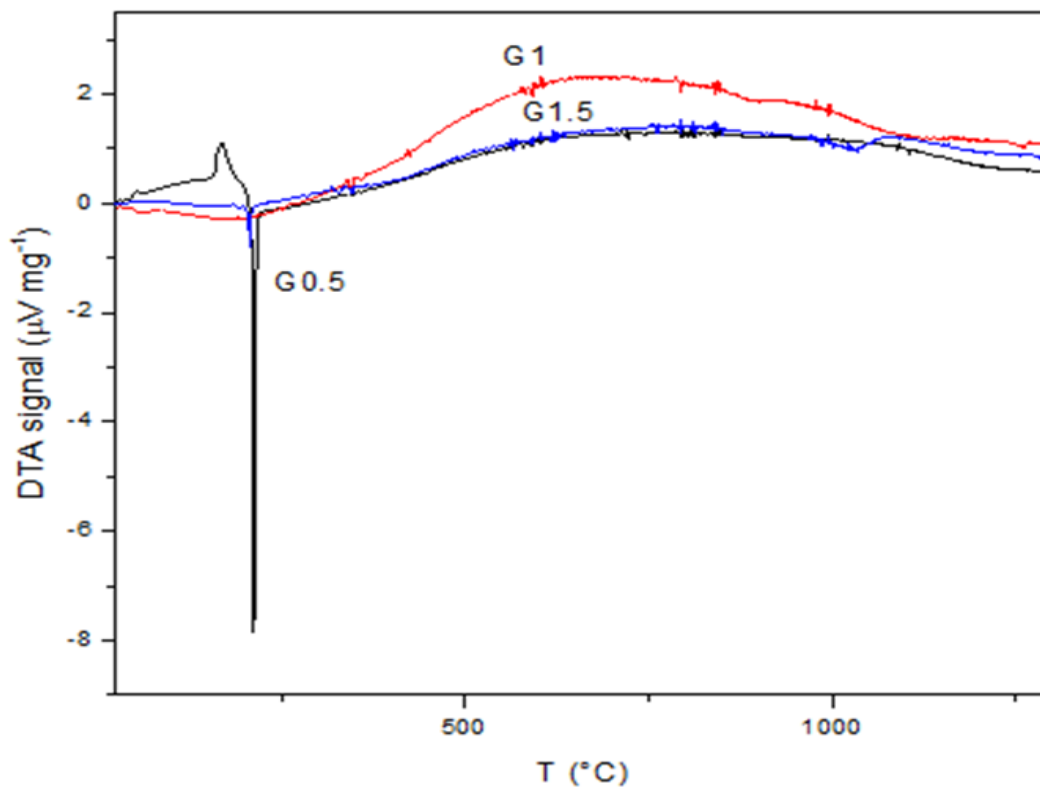
**Slika 8.** Difraktogrami prašaka dobivenih sintezom sagorijevanjem bez dodatne toplinske obrade

Difraktogrami prašaka dobivenih sintezom sagorijevanjem s različitim omjerima goriva i oksidansa prikazani su na slici 8. Proširena vrpce na  $\sim 23^\circ 2\theta$  kod svih uzoraka ukazuje na amorfnu prirodu uzoraka. Može se zaključiti da toplina generirana tijekom sinteze nije bila dovoljna za kristalizaciju niti jednog uzorka neovisno o omjeru goriva i oksidansa.



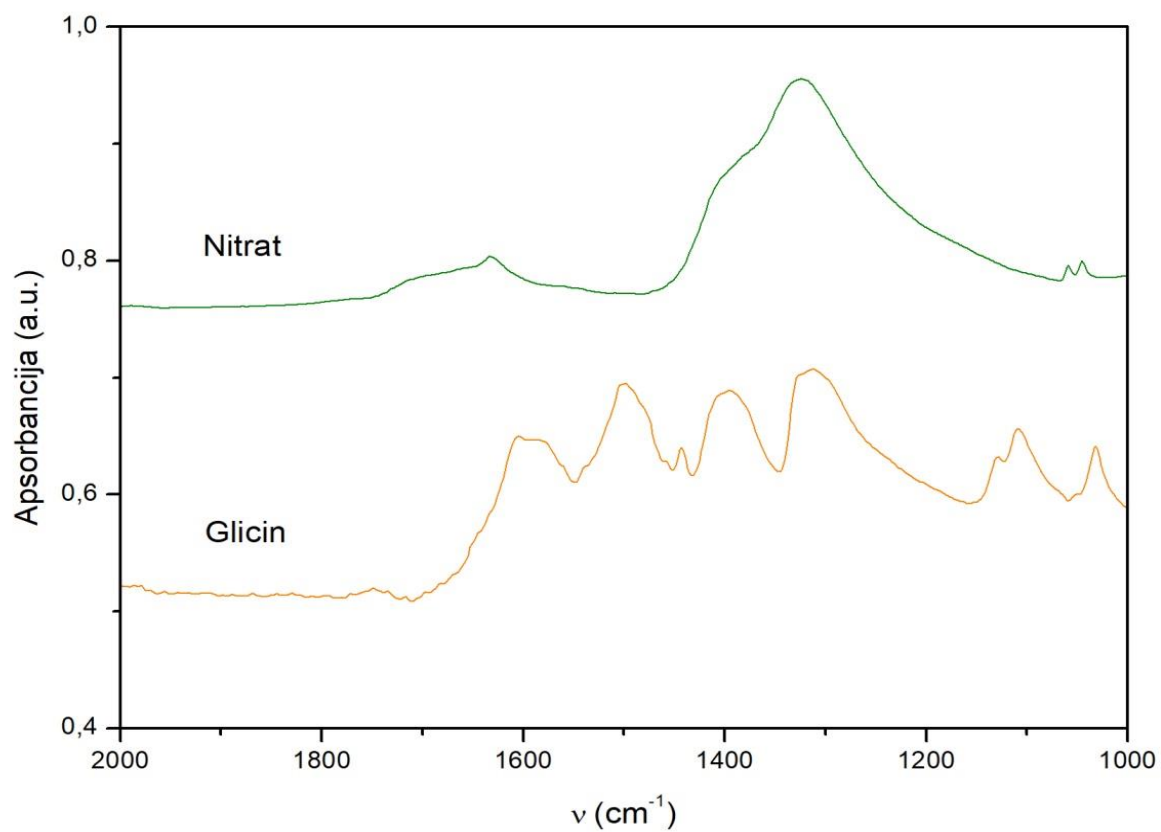


**Slika 9.** TG krivulje prašaka dobivenih sintezom sagorijevanjem

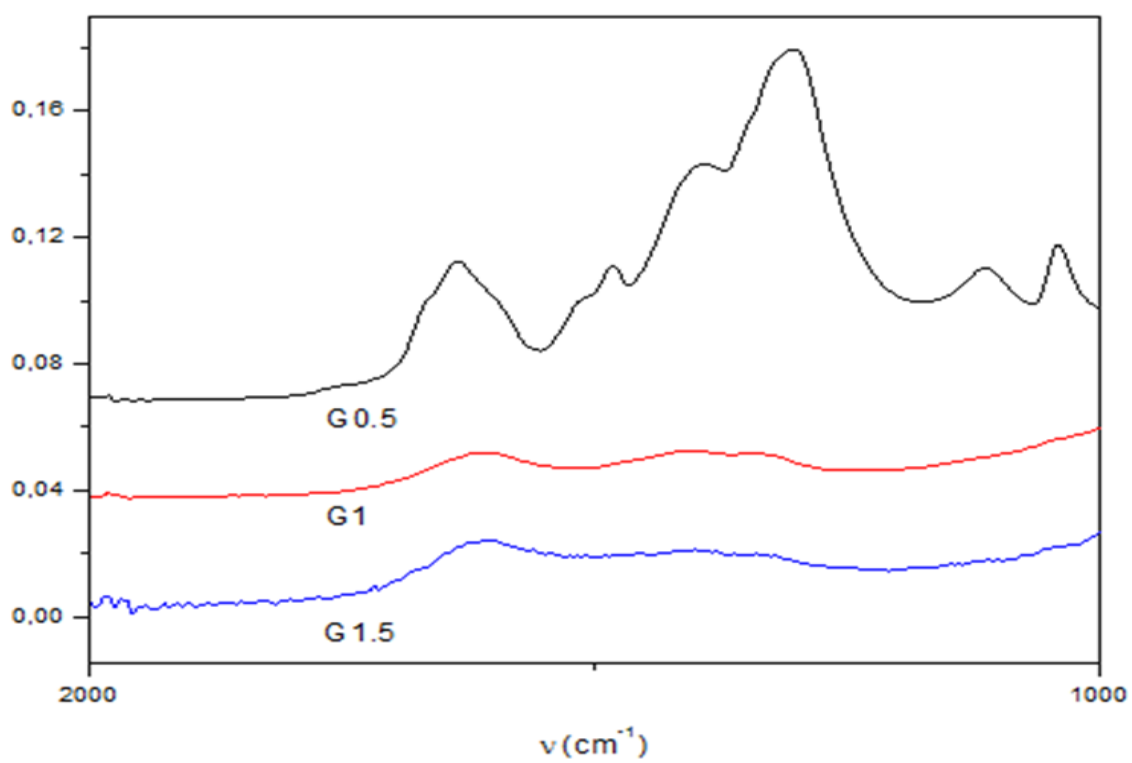


**Slika 10.** DTA krivulje prašaka dobivenih sintezom sagorijevanjem

TG krivulje prašaka dobivenih sintezom sagorijevanjem prikazane su na slici 9. Uzorci su izgubili 85 ( G0.5 ) i 25 ( G1, G1.5) postotaka početne mase. Prema TG krivuljama, gubitak mase mogao bi se grubo podijeliti u četiri intervala: od sobne temperature do oko 200 °C, 210 do 230 °C, ~230 do ~700 °C i ~800 do 1200 °C. Uzorak G0.5 ima najizraženiji gubitak mase s najznačajnijim gubitkom u području do ~ 300°C. Gubitak mase u prvom intervalu mogao bi se pripisati eliminaciji adsorbiranih vrsta kao što su voda i ugljikov dioksid. Drugi gubitak mase između 210 do 230 °C praćen je oštrim egzotermnim pikom na DTA krivulji, što se može pripisati procesu raspada, odnosno redoks procesu između zaostalih nitrata i organskih tvari. Postepeni gubitak mase u području između ~230 i ~700 °C najvjerojatnije je posljedica oksidacije zaostalih organskih spojeva, što dodatno potvrđuje činjenica da uzorak s viškom goriva G1.5 pokazuje najveći gubitak mase u tom intervalu. Četvrti interval gubitka mase vjerojatno je posljedica izgaranja ostataka zaostalih unutar čestica koji su oslobođeni zbog strukturnih promjena, budući da je taj interval popraćen blagim egzotermnim pikom na DTA krivulji, što može ukazivati na nastanak  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i njegovu transformaciju u  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Iz gubitaka mase na TG krivuljama može se zaključiti kako je reakcija potpunija, tj. ima manje organskih ostataka za uzorke s većom količinom goriva, što potvrđuje i grafički prikaz na slici 7, budući da kod tih uzoraka dolazi do zapaljenja i postizanja visoke temperature, dok kod uzorka s manjkom goriva nema zapaljenja i postignuta maksimalna temperatura je značajno niža te je izgaranje goriva nepotpuno unatoč manjoj količini goriva u odnosu na ostala dva uzorka.

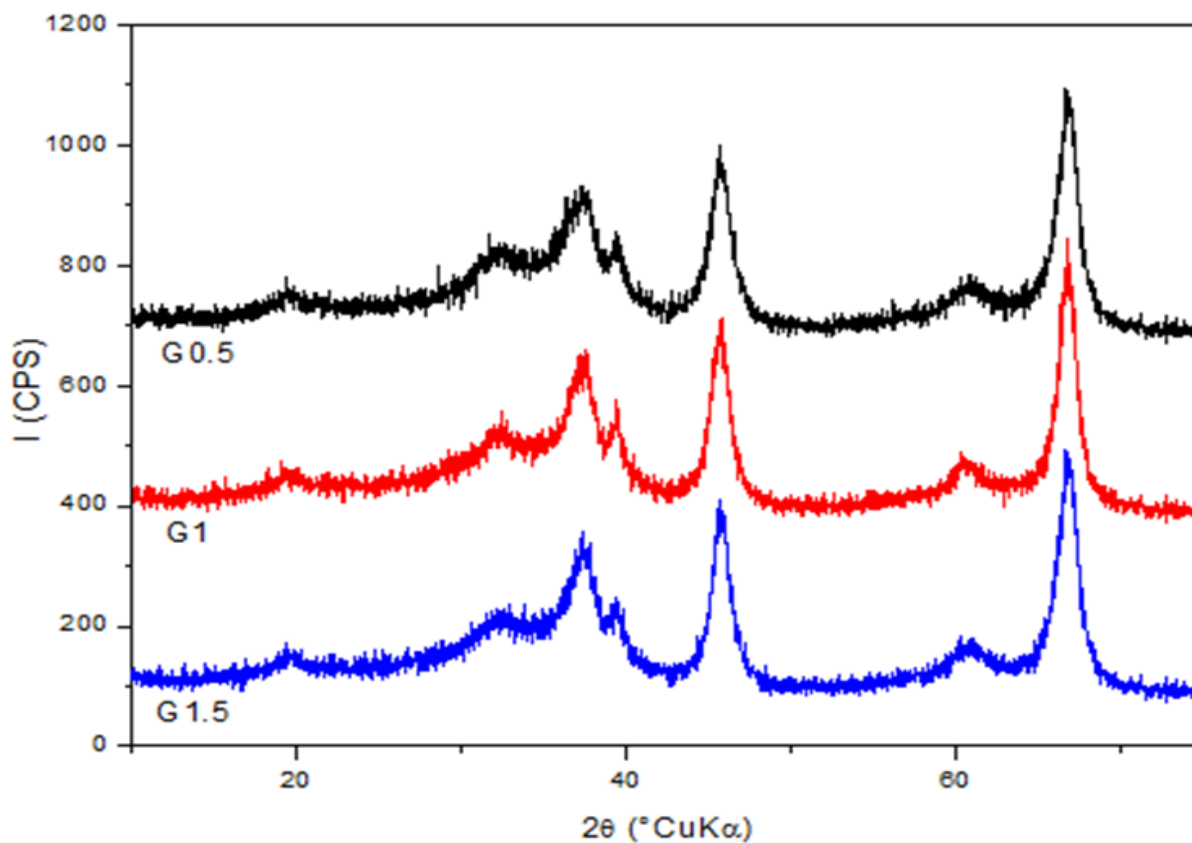


**Slika 10.** FTIR spektri nitrata i glicina



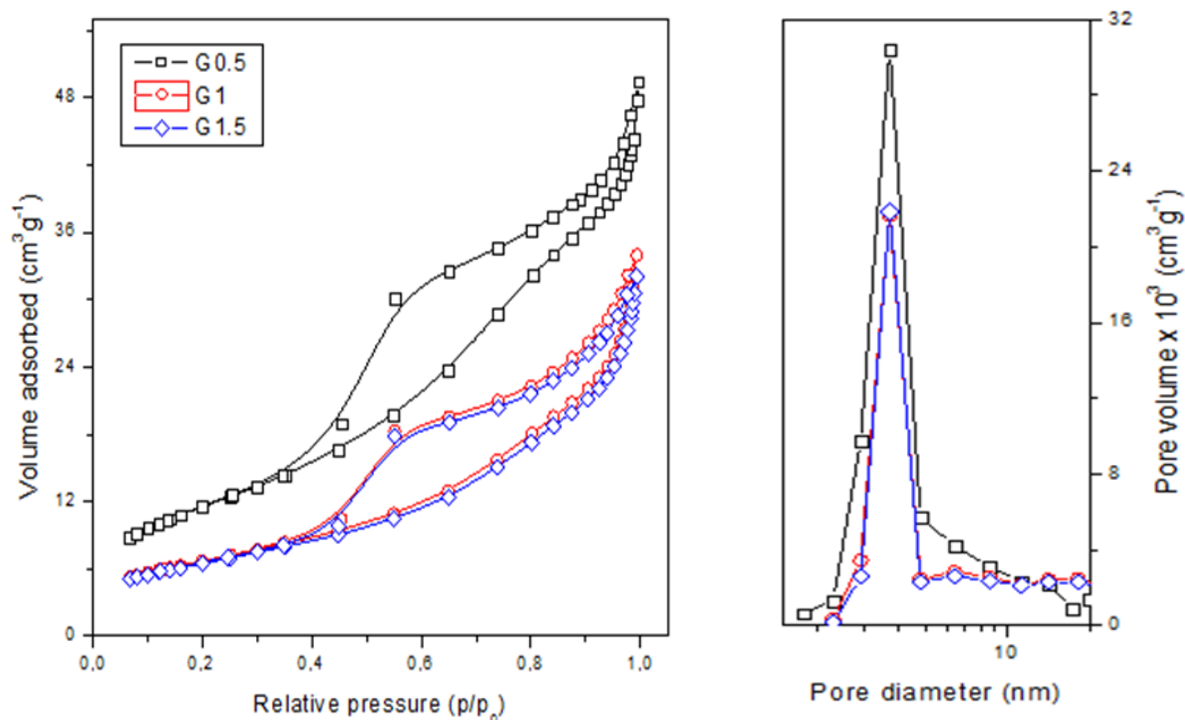
**Slika 11.** FTIR spektri prašaka dobivenih sintezom sagorijevanjem

FTIR spektri prekursora i dobivenih prašaka u rasponu od 2000 do 1000  $\text{cm}^{-1}$  prikazani na slikama 9 i 10 daju najviše informacija o ostacima nitrata i glicina u produktima sinteze. Kao što se može vidjeti u spektru prekursora, glicin ima jake vrpce između 1700 i 1300  $\text{cm}^{-1}$ , dok za je nitrat vidljiva vrpca na 1320  $\text{cm}^{-1}$ . Prisutstvo nitrata očigledno je za uzorak G0.5. Prisutnost glicina je vjerojatna za uzorke gdje su temperature sinteze bile niže od temperature termičke razgradnje aminokiselina, tj. uzorak sa  $\phi = 0,5$ . Prisutnost glicina je manje vjerojatna za uzorke G1 i G1.5, budući da su temperature sinteze visoke, dok su vrpce promatrane u spektrima tih uzoraka uglavnom zbog organskih ostataka.



**Slika 12.** Difraktogrami različitih uzoraka nakon toplinske obrade na 800 °C u trajanju od 2 h

Uzorci toplinski obrađeni na 800 °C u trajanju od 2 sata podvrgnuti su rendgenskoj difrakcijskoj analizi (slika 12). Uočeno je da u svim uzorcima, bez obzira na omjer goriva i oksidansa, kristalizira  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Nisu primjećene značajne razlike u kristaličnosti između uzoraka. Vidljivo je da su difrakcijski maksimumi  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dosta široki, što može ukazivati na malu veličinu kristalita. S druge strane, struktura  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se općenito smatra defektnom strukturom spinela. Defekti nastaju zbog vakancija raspoređenih na tetraedarskim i oktaedarskim mjestima u strukturi  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> te čak i smještanjem atoma aluminija u „ne-spinel“ položaje. [14] Upravo je ta neuređena struktura razlog zbog kojeg nije proveden proračun veličine čestica, budući da u ovom slučaju ne bi dao vjerodostojne podatke.



**Slika 13.** *N<sub>2</sub> adsorpcijsko-desorpcijske izoterme i raspodjela veličina pora termički obrađenih uzoraka*

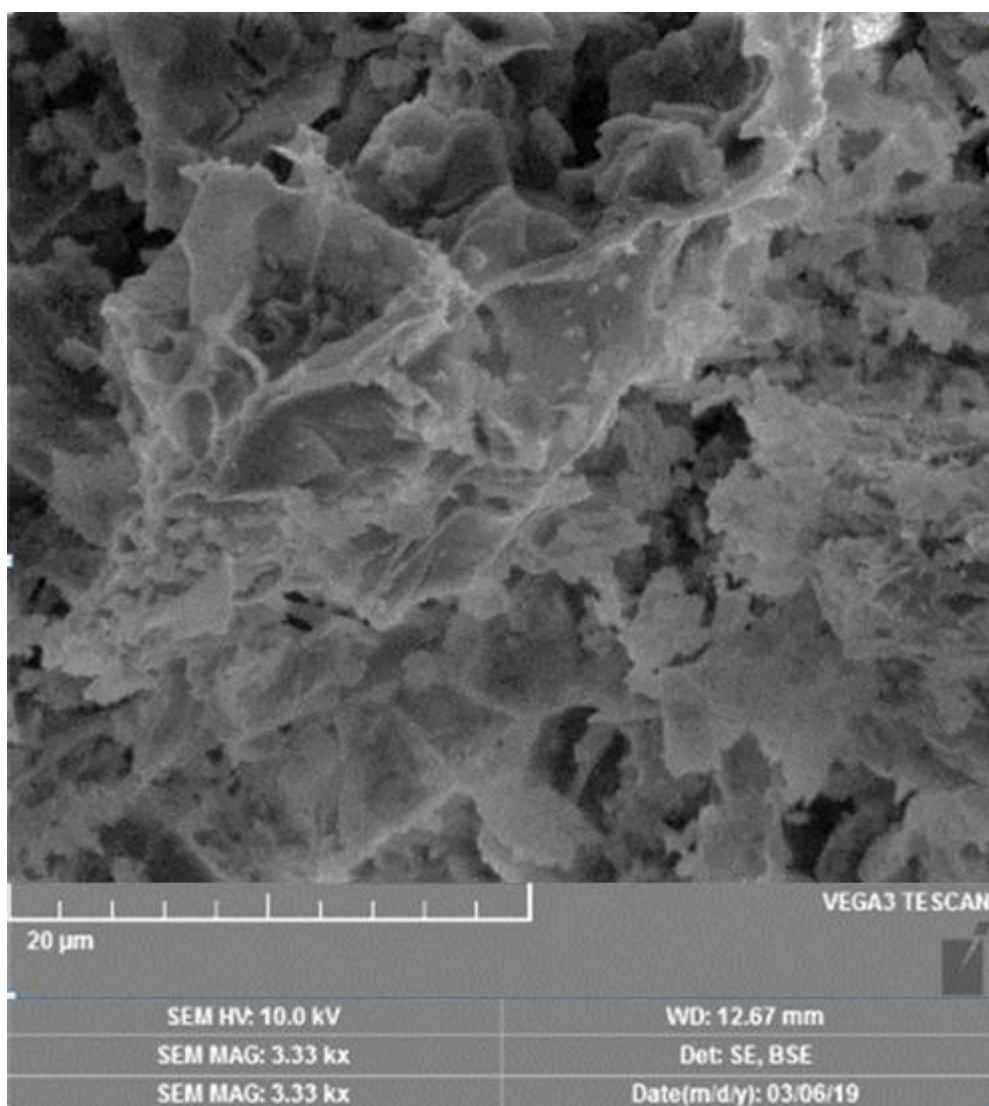
Adsorpcijsko-desorpcijske izoterme dušika te raspodjela veličina pora termički obrađenih prašaka različitih omjera ekvivalencije prikazani su na slici 13. Termički obrađeni prašci pokazuju izoterme tipa IV s H3 histerezom prema klasifikaciji Međunarodne unije za čistu i primijenjenu kemiju (IUPAC). Može se uočiti da raspodjela veličina pora nije funkcija upotrijebljene količine goriva jer je koncentrirana u uskom rasponu od 3,6 do 3,8 nm.

Vrijednosti specifične površine za sva tri obrađena uzorka nalaze se u tablici 3.

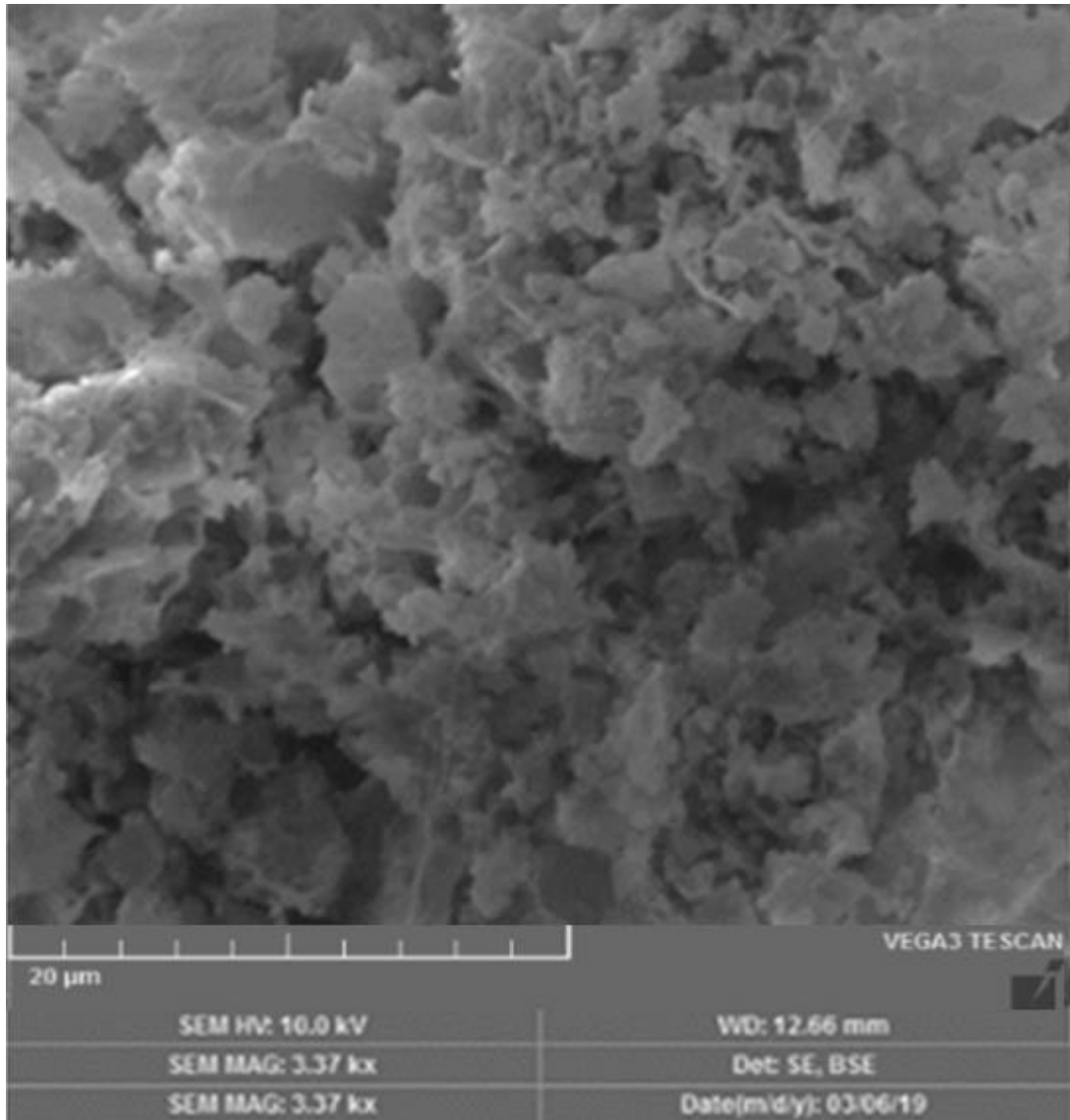
**Tablica 3.** *Omjer ekvivalencije i specifična površina*

$\phi$	Specifična površina
<b>0,5</b>	42,0
<b>1</b>	24,2
<b>1,5</b>	23,6

Iz dobivenih vrijednosti specifične površine može se uočiti kako trend opadanja vrijednosti površine s povećanjem udjela goriva. Dok stehiometrijski uzorak i uzorak s viškom goriva imaju bliske vrijednosti specifične površine, uzorak s manjkom goriva značajno odstupa. Uzrok veće specifične površine vjerojatno leži u tome što u tom uzorku postoji višak nitrata do čijeg raspada i oslobađanja plinovitih produkata dolazi tek u fazi naknadne termičke obrade, čime se povećava specifična površina. Ostala dva uzorka nemaju višak nitrata te općenito do raspada nitrata dolazi u toku sinteze, stoga specifična površina ovisi o količini goriva i količini plinova razvijenih tijekom reakcije sagorijevanja.

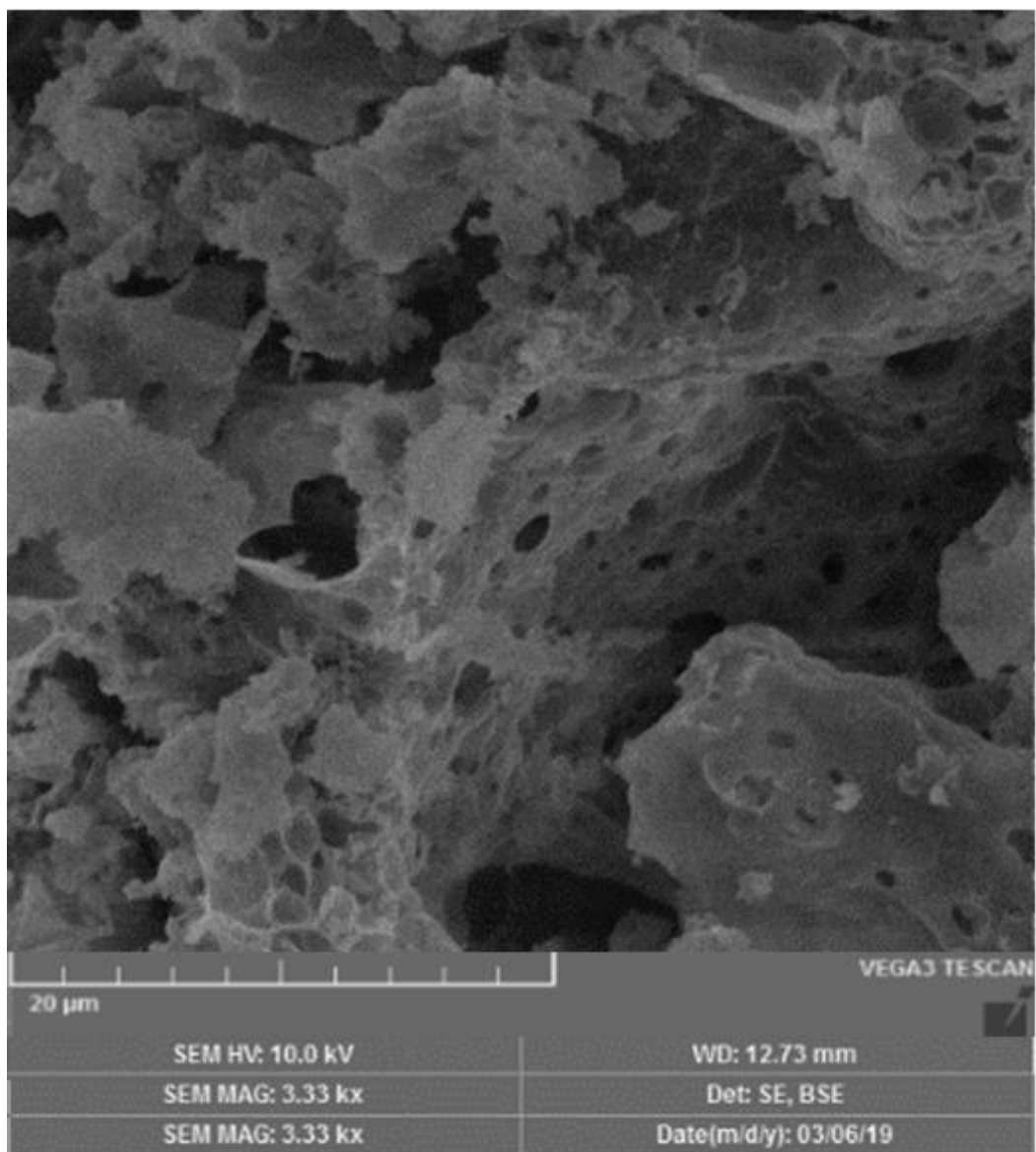


**Slika 14.** SEM mikrografija uzorka G0.5 nakon termičke obrade na 800 °C u trajanju od 2 h



**Slika 15.** SEM mikrografija uzorka G1 nakon termičke obrade na 800 °C u trajanju od 2 h





**Slika 16.** SEM mikrografija uzorka G1.5 nakon termičke obrade na 800 °C u trajanju od 2 h

Na slikama 14, 15 i 16 prikazane su morfologije termički obrađenih uzoraka nakon termičke obrade na 800 °C u trajanju od 2 h. Kao što se može vidjeti, dobiveni uzorci imaju šupljikavu i poroznu morfologiju. Uzorak s manjkom goriva ima morfologiju nalik naboranim listovima, dok ostala dva uzorka imaju spužvastu morfologiju, koja je vjerojatno posljedica pucanja čestice zbog oslobađanja velike količine plinova tijekom procesa sagorijevanja. Čestice su u rasponu veličina od ispod 1 mikrometra do nekoliko mikrometara.

## 5. ZAKLJUČAK

Svojstva uzoraka dobivenih sintezom sagorijevanjem značajno ovise o omjeru goriva i oksidansa. Sintezom sagorijevanjem aluminijevog nitrata i glicina različitih omjera dobiveni su praškasti uzorci amorfne strukture. Može se zaključiti da toplina generirana tijekom sinteze nije bila dovoljna za kristalizaciju ni jednog uzorka neovisno o omjeru goriva i oksidansa. Uočava se manji gubitak mase tijekom termičke analize u slučaju kada je sinteza provedena s više goriva te se može zaključiti kako je reakcija potpunija, tj. ima manje organskih ostataka što je veća količina goriva jer se razvija veća toplina u toku sinteze. Čini se da raspodjela veličine pora nije funkcija upotrijebljene količine goriva jer se za sve uzorke kreće u uskom rasponu od 3,6 do 3,8 nm, dok specifična površina ovisi o količini goriva i najveća je pri najmanjoj količini goriva.

Termičkom obradom dobivenih uzoraka na 800 °C u trajanju od 2 sata, bez obzira na omjer goriva i oksidansa kristalizira  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Nisu primjećene značajne razlike u kristaličnosti između uzoraka, a dobiveni uzorci imaju šupljikavu i poroznu morfologiju, koja je posljedica oslobađanja plinova tijekom procesa sagorijevanja.

Sinteza sagorijevanjem aluminijevog nitrata i glicina jednostavna je i brza metoda za pripremu aluminijevog oksida, ne zahtijeva posebnu opremu, koristi jednostavne reagense i ograničava aglomeraciju čestica. Ovaj postupak poboljšava stabilizaciju metastabilnih faza i mogu se dobiti proizvodi visoke čistoće.

## 6. LITERATURA

- [1] L. Samain, F. J. Garcia-Garcia, A. Jaworski, M. Edén, D. M. Ladd, Dong-Kyun Seo, U. Häussermann, Structural analysis of highly porous  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Journal of Solid State Chemistry*, 217 (2014) 1–8.
- [2] Y. Xie ,D. Kocafe ,Y. Kocafe , J. Cheng , W. Liu , The Effect of Novel Synthetic Methods and Parameters Control on Morphology of Nano-alumina Particles, *Nanoscale Research Letters*, 11:259 (2016) 1-11.
- [3] J. H. Roque-Ruiz, S. Y. Reyes-López, Synthesis of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanopowders at Low Temperature from Aluminum Formate by Combustion Process, *Journal of Material Sciences & Engineering*, 6 (2016) 1-8.
- [4] A. Kopp Alves, C. P. Bergmann, F. Amorim Berutti, Novel Synthesis and Characterization of Nanostructured Materials, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2013, str. 11-22.
- [5] C. Bousquet, F. Cansell, C. Elissalde, M. Maglione, C. Aymonier, Controlled synthesis of alumina nanopowders using supercritical fluids for ceramics applications: <https://pdfs.semanticscholar.org/efeb/a2291b2bd20c2cda932b2328dd82380611be.pdf> (pristup: 15.7.2019.)
- [6] J. Gangwar, B. Kumar Gupta, S. Kant Tripathi, A. Kumar Srivastava, Phase dependent thermal and spectroscopic responses of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanostructures with different morphogenesis, *Nanoscale*, 7 (2015) 13313-13344.
- [7] E. Yalamaç, A. Trapani, S. Akkurt , Sintering and microstructural investigation of gamma and alpha alumina powders, *Engineering Science and Technology*, 17 (2014) 2-7.
- [8] Interna skripta iz izbornog kolegija Uvod u nanotehnologiju, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2017., str. 47-54.
- [9] H. Hayashi, Y. Hakuta, Hydrothermal Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles in Supercritical Water, *Materials*, 3 (2010) 3794-3817.
- [10] S. T. Aruna, A. S. Mukasyan, Combustion synthesis and nanomaterials, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 12 (2008) 44-50.

- [11] R. Branquinho, A. Santa, E. Carlos, D. Salgueiro, P. Barquinha, R. Martins, E. Fortunato, Solution Combustion Synthesis: Applications in Oxide Electronics: <https://cdn.intechopen.com/pdfs/52001.pdf> (pristup: 15.7.2019.)
- [12] <https://www.ebi.ac.uk/chebi/chebiOntology.do?chebiId=CHEBI:57305&treeView=true> (pristup: 15.7.2019.)
- [13] A. B. Salunkhe, V. M. Khot, M. R. Phadatare, Combustion synthesis of cobalt ferrite nanoparticles — Influence of fuel to oxidizer ratio, *Jornal of Alloys and Compounds*, 514 (2012) 91-96.
- [14] L. Samain, A. Jaworski, M. Edén, D. M. Ladd, D.-K. Seo, F. J. Garcia-Garcia, U. Häussermann, Structural analysis of highly porous  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Journal of Solid State Chemistry*, 217 (2014) 1–8.

## 7. ŽIVOTOPIS

████████████████████

██

Obrazovanje:

- 2003.–2011.: Osnovna škola Malešnica, Zagreb
- 2011.-2015.: Opća gimnazija Lucijana Vranjanina, Zagreb
- 2015.: upisan Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb (smjer Kemija i inženjerstvo materijala).

Ostalo: odrađena stručna praksa u Pliva Hrvatska d.o.o., Kontrola kvalitete – analitika

(trajanje: mjesec dana).