Karakterizacija cinkova alumotitanata

Lovrić, Maja

Undergraduate thesis / Završni rad

2015

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:149:017376

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-19**

FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb

zir.nsk.hr

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Maja Lovrić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2015

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ - EKOINŽENJERSTVO

Maja Lovrić

KARAKTERIZACIJA CINKOVA ALUMOTITANATA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: dr. sc. Stanislav Kurajica, red. prof. FKIT

Članovi povjerenstva: dr. sc. Stanislav Kurajica, red. prof FKIT
dr. sc. Gordana Matijašić, izv. prof. FKIT
dr. sc. Vilko Mandić, znan. sur. FKIT

Zagreb, rujan 2015

Zahvaljujem mentoru dr.sc. Stanislavu Kurajici, red. prof. na strpljenju i razumijevanju.

Zahvaljujem dr.sc.Vilku Mandiću na neizmjernoj pomoći i ugodnoj radnoj atmosferi prilikom izrade ovoga rada.

Hvala mojim kolegama i kolegicama na podršci, pomoći i prijateljstvu.

Hvala svim mojim prijateljima i prijateljicama koji su uvijek tu za mene i čine život lakšim i ljepšim.

Posebna i najveća zahvala mojim roditeljima i bratu bez kojih ovaj rad ne bi bio moguć. Hvala na ogromnoj podršci, beskonačnom strpljenju i ljubavi u svakom trenutku.

Sadržaj

Sažetak

Summary

1 UVOD 1

2 TEORIJSKI DIO 2

2.1 Sorbensi i katalizatori 2

2.2 Cinkov oksid 4

2.3 Aluminijev oksid 4

2.4 Titanijev dioksid 5

2.5 Primjena cinkova alumotitanata 6

2.6 Sol - gel sinteza 8

2.7 Rendgenska strukturna analiza (XRD- X-ray diffraction) 10

2.8 Infracrvena spektroskopija 12

2.9 Skenirajući elektronski mikroskop (SEM) 15

2.10 Brunauer-Emmett-Teller (BET) analiza 17

2.11 Diferencijalna termička analiza (DTA) 18

3 EKSPERIMENTALNI DIO 20

4 REZULTATI 22

5 RASPRAVA 33

6 ZAKLJUČCI 38

7 REFERENCE 39

ŽIVOTOPIS

Sažetak

Sumporovodik jedan je od čestih zagađivača iz ispušnih plinova u postrojenjima kojeg je potrebno ukloniti prije ispuštanja u okolinu. Procesi desulfurizacije odnosno uklanjanja sumporovih spojeva iz ispušnih plinova provode se zbog usklađenosti s ekološkim zahtjevima, ali i zbog sprječavanja korozije i abrazije turbina i druge procesne opreme. Ovisno o kemijskom spoju koji je potrebno ukloniti, odabire se odgovarajući sorbens, a najčešće su korišteni metalni oksidi. U ovom su radu karakterizirani uzorci ZnO-Al_2O_3-TiO_2 različitog sastava, sintetizirani sol-gel metodom te je ispitana njihova primjenjivost kao materijala za sorbens tijekom visoko temperaturne plinske desulfurizacije (engl. HTGD).

DTA/TG metodom ispitana je termička evolucija gelova, a uz pomoć prekida termičke analize te XRD i FTIR mjerenjima, asignirani su termički efekti. Kristalni sastav uzoraka obrađenih na potencijalnoj temperaturi primjene utvrđen je XRD analizom, kao i veličina kristalita.

Budući da cinkit i Zn-spinelne faze presudno utječu na učinkovitost sorbensa, za daljnju analizu odabrani su uzorci s najviše spomenutih faza. BET analizom određene su specifične površine, koje se dosegnule vrijednosti preko 100 m^2g^{-1}. Kao optimalna temperatura obrade odabrana je temperatura od 500 °C. Na uzorcima termički obrađenim na toj temperaturi uvid u morfologiju, mikrostrukturu i teksturu dobiven je pomoću SEM-a.

Summary

Hydrogen sulfide as one of the common pollutants present in hot coal gases, needs to be removed before release in the environment. The processes of desulfurization, i.e. removing sulfide from hot coal gases, is carried out in order to comply with ecological requirements, but also to protect and prevent corrosion and excess abrasion of the turbines and related equipment. Depending on the compound specific sorbent are chosen, whereas the most common are metal oxides. In this work ZnO-Al_2O_3-TiO_2 samples in different molar were synthetized by sol-gel method and characterized on their applicability as a material for sorbent during the HTGD process.

The thermic evolution of gels is tested by the DTA/TG method, and with the help of thermic analysis as well as XRD and FTIR measurements, thermic evolution was assigned. The crystal composition of the samples was acquired by XRD analysis and the size of the crystallite was determined thereby.

Since zincite and Zn-spinel phases are responsible for the sorbent efficiency, thus the samples with the most aforementioned phases are chosen for further analysis. By BET analysis specific surface areas have been determined, reaching values over 100 m^2g^{-1}. Temperature of 500 °C is chosen as the optimal temperature of the process. For samples thermally treated at that temperature, morphology, microstructure and texture of the samples are determined using SEM.

1 UVOD

Jedna od nužnih stavki u proizvodnji električne energije kombiniranim procesom s integriranim rasplinjavanjem ugljena (engl. *Integrated gasification combined cycle*, IGCC) svakako je pročišćavanje ispušnih plinova iz onečišćivača. U svrhu zaštite postrojenja, ali i okoliša, jedan od glavnih procesa je uklanjanje vrlo otrovnog plina, mirisa po pokvarenim jajima, sumporovodika (H_2S). Glavni proces za uklanjanje sumporovodika je proces desulfurizacije (engl. *High Temperature Gas Desulfurisation*, HTGD). Procesi desulfurizacije provode se na odgovarajućim sorbensima na koje se veže spoj koji treba ukloniti.

Ključni parametri koji se uzimaju u obzir pri odabiru sorbensa prihvatljive reaktivnosti su poroznost, raspodjela veličina pora, aktivna površina kao i strukturne promjene kojima je sorbens podvrgnut, otpornost trenju i naravno, odabir ovisi o produktu koji je potrebno ukloniti. Pogodni sorbensi za uklanjanje sumporovodika su metalni oksidi poput kalcijevog oksida, kalcijevog karbonata, manganovog oksida, bakrovog oksida, cinkovog oksida, aluminijevog oksida, željezovog (III) oksida i njihovih kombinacija. Razlog njihove upotrebe je fizikalna izdržljivost, kemijska i mehanička otpornost, ali i termička stabilnost te prihvatljiva cijena.

U procesima pri visokim temperaturama najučinkovitijima za uklanjanje sumporovodika pokazali su se sorbensi na bazi cinkova oksida (ZnO). Međutim, zbog pojave redukcije Zn^{2+} u Zn i njegova isparavanja, ispitivani su sorbensi na bazi cinka u koje su dodavani drugi metalni oksidi u različitim molarnim omjerima od kojih su se titanijev oksid i aluminijev oksid pokazali uspješnom kombinacijom.

Cilj je ispitati uzorke $ZnO\text{-}Al_2O_3\text{-}TiO_2$ različitog sastava, sintetizirane sol-gel metodom i njihovu primjenjivost kao materijala za sorbens tijekom HTGD procesa. DTA/TG metodom ispitati termičku evoluciju gelova, a uz pomoć prekida termičke analize te XRD i FTIR mjerenjima, asignirati termičke efekte.

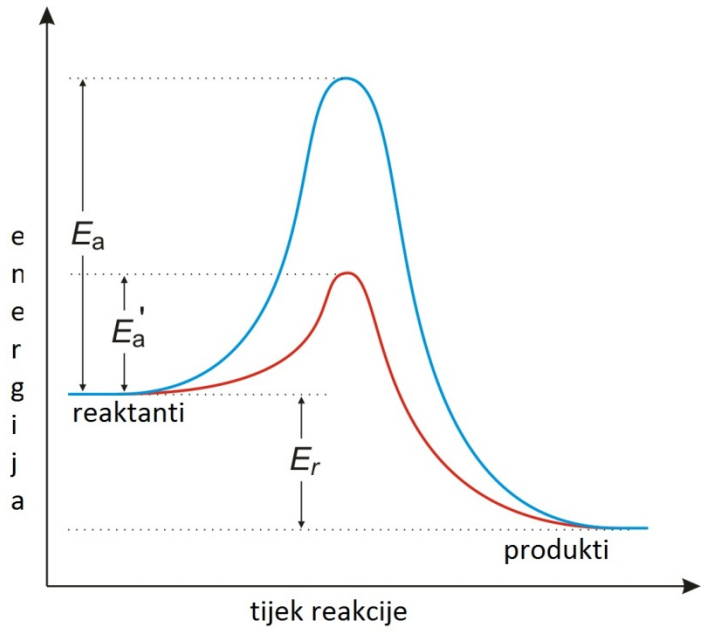
Kristalni sastav uzoraka obrađenih na potencijalnoj temperaturi primjene pokušat će se utvrditi XRD analizom. Na temelju XRD rezultata utvrdit će se veličina kristalita, a BET analizom kinetička analiza sinteriranja, dok se SEM-om može opaziti morfologija, mikrostruktura i tekstura uzoraka.

2 TEORIJSKI DIO

2.1 Sorbensi i katalizatori

Sama činjenica da pojedine tvari u malim količinama mogu znatno doprinijeti ubrzanju određenih reakcija, a da pritom ostanu nepromijenjene, omogućava široku uporabu, što je konačno omogućilo i veći napredak znanosti i tehnologije. Takve tvari odnosno spojevi nazivaju se katalizatorima.

Da bi se ubrzala kemijska reakcija potrebno je povećati broj uspješnih sudara molekula. Budući da je energija aktivacije (E_a) energija koju je potrebno dovesti molekulama da bi došlo do reakcije, jedan od načina povećanja brzine reakcije je njeno snižavanje. Kako bi došlo do reakcije, energija reakcije mora biti veća nego što je potrebna energija aktivacije. Energija aktivacije predstavlja visinu potencijalne energetske barijere koja odvaja transformaciju reaktanata u produkte, a upravo to je vidljivo na slici 1. Veća energija aktivacije ukazuje na to da manje molekula može prijeći energetsku barijeru što ujedno znači i sporiju reakciju. Dodatak katalizatora vodi reakciju putem koji zahtjeva nižu energiju aktivacije čime se analogno u prvom redu omogućava a potom i ubrzava sama kemijska reakcija. Katalitičko djelovanje objašnjava se stvaranjem metastabilnih međuprodukata između katalizatora i reaktanata koji dalje reagiraju stvarajući konačne produkte reakcije dok katalizator ostaje nepromijenjen.



Slika 1 Ovisnost tijeka reakcije o energiji

Katalizatori koji djeluju suprotno, odnosno tvari koje usporavaju ili čak zaustavljaju kemijsku reakciju zovu se inhibitori. Kada se radi o složenim reakcijama u kojima katalizator više ubrzava jednu reakciju nego drugu, takav katalizator je selektivan. U povratnim reakcijama, katalizator ne može mijenjati njihovu ravnotežu, ali može utjecati na brzinu uspostavljanja te ravnoteže te isti katalizator vrijedi za reakcije u oba smjera. Postoje reakcije u kojima ulogu katalizatora ima jedan od reaktanata, takve tvari nazivaju se autokatalizatori. Ovisno o agregatnim stanjima reaktanata, produkata i katalizatora, katalize mogu biti homogene i heterogene. Homogeni katalizatori su u istoj fazi kao i reaktanti, dok se kod heterogenih faza katalizatora razlikuje od faze reaktanata.

Heterogeni katalizatori koji se uglavnom rabe u industriji imaju prednost glede stabilnosti, primjenjivosti u različitim reakcijama te jednostavnosti odvajanja od produkata u odnosu na homogene katalizatore koji pak imaju prednost u tome što često zahtijevaju uvjete niže temperature i tlaka, te su i selektivniji. Homogeni katalizatori sve su privlačniji što se više smanjuju izvori sirovina. Dodatna prednost homogenih katalizatora je u mogućnosti njihova istraživanja pri čemu se reakcijski mehanizmi mogu ispitivati spektroskopskim tehnikama. Za različite vrste reakcija koriste se katalizatori od različitog materijala. Pri heterogenoj katalizi s čvrstim katalizatorom prijenos tvari se odvija međufaznom i unutarfaznom difuzijom, a na površini katalizatora se odvija kemisorpcija reaktanta.[1]

Primjena katalize povezana je sa nekim specifičnostima. Aktivna tvar je uglavnom preskupa za samostalnu upotrebu ili ne zadovoljava zahtjeve oblika, čvrstoće ili veličine aktivne površine. Kako bi se dobila što veća aktivna površina porozne strukture, aktivna tvar se nanosi na nosač. Pri visokim temperaturama može doći do sinteriranja, a kako bi se to spriječilo, uz nosač i aktivnu tvar u katalizator se dodaje i promotor. Na primjer, u Haberovom procesu sinteze amonijaka kao katalizator se koristi željezo, a kao promotor aluminijev oksid.

Uporaba katalizatora u industriji uvelike je ubrzala i poboljšala zahtjevane procese kao i željene produkte. Bolja kontrola procesa, maksimiziranje dobivanja željenog te minimiziranje nastajanja neželjenog produkta, smanjenje troškova pri provođenju procesa svakako su značajne prednosti zbog kojih se katalizatori koriste u gotovo 90 % suvremenih kemijskih reakcija. Značajke koje katalizatori trebaju posjedovati da bi bili pogodni za industrijsku upotrebu su: aktivnost, selektivnost, otpornost na trovanje, mogućnost regeneracije, stabilnost strukture, odgovarajuće mehaničke i toplinske značajke, reproducibilnost ponašanja, mogućnost reaktivacije te svakako prihvatljiva cijena. Procesi

priprave industrijskih katalizatora uobičajeno uključuju precipitaciju, impregnaciju, adsorpciju, ionsku izmjenu, sušenje, legiranje, izluživanje, ispiranje, filtriranje, kalciniranje, oblikovanje i na samom kraju aktiviranje.

Sorbens je tvar koja može adsorbirati ili apsorbirati plin ili kapljevinu prvenstveno kemijskim vezama, a mogu biti prisutne i fizikalne veze. Pri apsorpciji tvar ulazi u sorbens kroz pore, dok se pri adsorpciji tvar zadržava na površini sorbensa. Sorbensi mogu biti prirodni organski ili anorganski, također prirodni ili sintetski.[2]

S obzirom da su metalni oksidi područje velikog interesa zbog mogućnosti primjene kao katalizatora, u ovom radu se detaljnije istražuju i karakteriziraju spojevi sintetizirani iz cinkova, aluminijeva te titanijevog oksida u različitim molarnim omjerima koji svoje područje djelovanja nalaze među katalizatorima i sorbensima.

2.2 Cinkov oksid

Cinkov oksid, ZnO, jedan je od najznačajnijih cinkovih spojeva. Ima amfoterna svojstva te se u prirodi može naći u mineralnom obliku bijelih kristala cinkita. Na sobnoj temperaturi je bijeli prah. Posjeduje svojstvo apsorpcije ultraljubičastih zraka zbog čega se koristi u kozmetici za zaštitu od Sunčevog zračenja. Direktni način dobivanja cinkova oksida podrazumijeva prvo redukciju mineralnog cinka zatim oksidaciju nastale pare. ZnO dobiven ovim načinom sadržava određene nečistoće iz minerala. Indirektni način priprave cinkova oksida, taljenjem metalnog cinka u peći pri visokoj temperaturi, cink u plinovitom stanju reagira s prisutnim kisikom iz zraka tvoreći ZnO. Tako dobiven ZnO čišći je nego onaj dobiven direktnim načinom.[3, 4, 5]

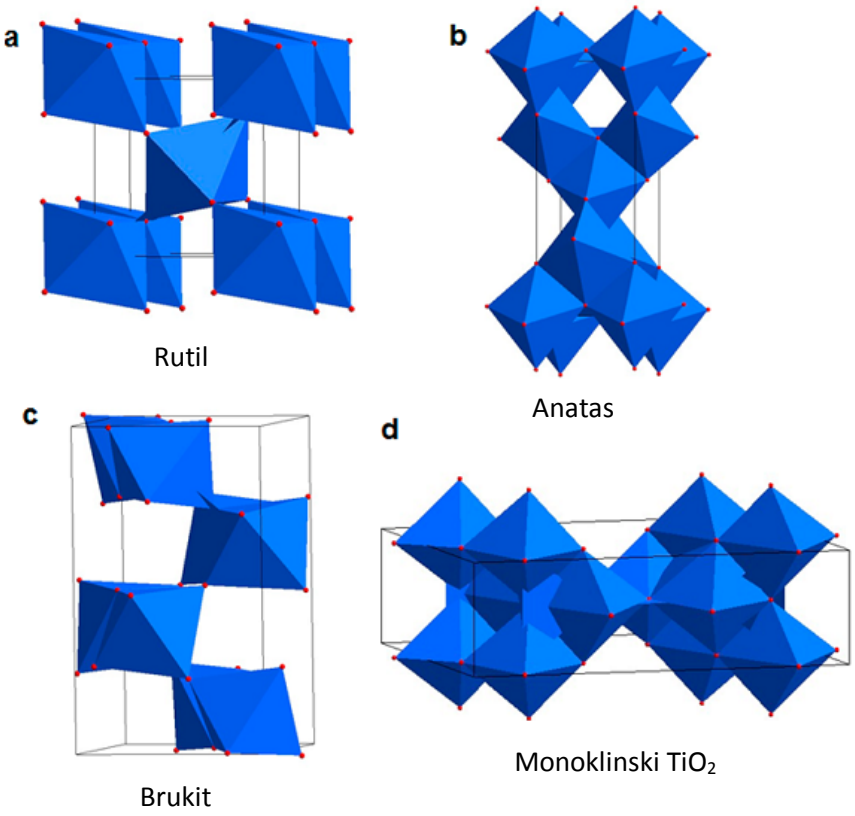
2.3 Aluminijev oksid

Aluminijev oksid, Al_2O_3, karakterizira visoka tvrdoća, otpornost na koroziju, na djelovanje jakih kiselina i lužina, dobra toplinska vodljivost, odlična dielektrična svojstva i prihvatljiva cijena. Široko je primjenjiv, osobito u keramici. Aluminijev oksid dolazi u nekoliko kristalnih oblika, od kojih su zastupljeniji: α, θ i γ. Posljednje navedeni, γ-Al_2O_3 nastaje žarenjem hidroksida na temperaturama iznad 400 °C, ima veliku moć adsorpcije stoga

se koristi kao sorbens i kao katalizator u nizu proizvodnih procesa. α- Al_2O_3 je najstabilniji oblik koji se još naziva i korund. Dobiva se žarenjem aluminijeva hidroksida ili γ-Al_2O_3 pri temperaturama iznad 1100 °C. Korund je kemijski inertan, vrlo tvrd, odmah iza dijamanta na Mohsovoj skali. Ukoliko sadrži manje količine drugih metala tada je obojen te se govori o dragom kamenju npr. rubin (crveni) ili safir (plavi). Primjenjuje se kao visokotemperaturna električna i visoko naponska izolacija, u cijevima koje zahtijevaju otpornost na abraziju i koroziju, u izradi laboratorijskih, vatrostalnih materijala u staklarskoj industriji, izradi visokovrijedne keramike sinteriranjem te kao brusni medij. Keramike imaju široku primjenu, u postrojenjima za dijelove koji su izloženi ekstremnim uvjetima tlaka, temperature, naprezanja i kemijskih utjecaja.[6]

2.4 Titanijev dioksid

Titanijev dioksid ili titanijev (IV) oksid je netoksičan, nebiorazgradiv, bijeli prah koji ima amfoterna svojstva i nisku cijenu. TiO_2 poznat je u nekoliko kristalnih oblika. Najuobičajeniji su rutil, anatas i brukit, a strukture su prikazane na slici 2. Rutil je termodinamički najstabilniji pri svim temperaturama i tlakovima do 60 kbar, ima prostorno centriranu tetragonsku jediničnu ćeliju koja sadrži dvije formulske jedinke TiO_2. Geometrija atoma kisika oko atoma titanija je blago izduženi oktaedar. Anatas ima sličnu strukturu, ali je manje gustoće i jače izdužene oktaedarske geometrije. Brukit ima veću, rompsku jediničnu ćeliju koja sadrži osam formulskih jedinki te su oktaedri TiO_6 jednica povezani preko bridova. Brukit je najneuobičajenija i najteže pripravljiva od te tri forme.[7, 8]



Slika 2 Jedinične ćelije "prirodnih" kristalnih oblika TiO2: rutila, anatasa, brukita i monoklinskog TiO2. Crveni su atomi kisika, a atomi titanija nalaze se u središtima oktaedara[9]

Prema podacima iz 2013. godine TiO_2 se najviše (88 %) primjenjuje kao bijeli pigment: u bojama i premazima, papiru, plastikama, tintama, vlaknima, gumi, kozmetici (osobito kreme za sunčanje) i prehrambenim proizvodima.[9, 10]

Ostatak čini proizvodnja čistog titanija, stakla, staklokeramika, elektrokeramika, električnih vodiča i katalizatora.[11] Nanočestice su osobito pogodne kao katalizatori zbog svoje velike specifične površine. Najproučavanija katalitička aktivnost TiO_2 je fotokatalitička. Na njoj se temelje primjene u superhidrofobnim "samočistećim" premazima, pročišćavanju otpadnih voda od organskih tvari kao što su pesticidi te solarnoj proizvodnji vodika.

2.5 Primjena cinkova alumotitanata

Poznato je kako nakon izgaranja ugljena nastaju štetni ispušni plinovi koje je neophodno pročistiti prije ispuštanja u okoliš. Većina plinova koji nastaju izgaranjem ugljena koji sadrže sumpor su u obliku sumporovodika. Kako bi bili ispunjeni ekološki zahtjevi kao i

sprječavanje korozije i abrazije turbina i druge procesne opreme, nužno je provesti desulfurizaciju nastalih plinova.[11, 12,14]

Procesi desulfurizacije odnosno uklanjanja sumporovih spojeva iz ispušnih plinova radi bolje učinkovitosti i mehaničke stabilnosti provode se na odgovarajućim sorbensima na koje se veže spoj koji treba ukloniti. [15]

Ključni parametri koji se uzimaju u obzir za odabir sorbensa prihvatljive reaktivnosti su poroznost, raspodjela veličina pora, aktivna površina kao i strukturne promjene kojima je sorbens podvrgnut te svakako otpornost trenju. Odabir sorbensa ovisi, naravno i o tome koji produkt je potrebno ukloniti. Zbog svoje fizikalne izdržljivosti, kemijske, mehaničke otpornosti, ali i termičke stabilnosti te prihvatljive cijene, pogodni sorbensi za uklanjanje sumporovodika su metalni oksidi kao što su kalcijev oksid, kalcijev karbonat, manganov oksid, bakrov oksid, cinkov oksid, aluminijev oksid, željezov (III) oksid te njihove kombinacije.[16]

U procesima pri visokim temperaturama (uglavnom iznad 550 °C) najučinkovitijima za uklanjanje sumporovodika su se pokazali sorbensi na bazi cinkova oksida (ZnO).[17] Međutim, uvjeti u kojima se provodi visoko temperaturna plinovita desulfurizacija (engl. HTGD) dovode do redukcije Zn^{2+} u Zn te do njegova isparavanja.[14] Zbog navedenog nedostatka, cinkov oksid koristi se za desulfurizaciju prirodnog plina pri nižim temperaturama (ispod 300 °C). Posebno formulirani sorbensi sa cinkovim oksidom rutinski se upotrebljavaju u industriji za zaštitu katalizatora osjetljivih na sumpor, primjerice kod sinteze amonijaka.[18]

U svrhu preveniranja navedene pojave, ispitivani su sorbensi na bazi cinka u koje su dodavani drugi metalni oksidi u različitim molarnim omjerima od kojih su se titanijev oksid i aluminijev oksid pokazali uspješnom kombinacijom. Titanijev oksid poboljšao je termičku stabilnost sorbensa, odnosno spriječio redukciju i isparavanje cinka, dok je aluminijev oksid pozitivno utjecao na mehanička svojstva i stabilnost sorbensa. Cinkov titanat je vrlo reaktivan te postiže stabilnost pri visokim temperaturama (iznad 700 °C). Također, pri visokim temperaturama dolazi do povećanja aktivne površine čime se povećava i efikasnost uklanjanja sumporovih spojeva. Cinkov titanat ima visoku sposobnost desulfurizacije i jednostavno se regenerira. No, cinkov titanat nije najbolje rješenje pri umjerenim temperaturama jer sniženjem tempereture opada učinkovitost uklanjanja sumpora. Sulfurizacija sorbensa odvija se difuzijom kroz reaktivne slojeve, a regeneracija se provodi kemijskom reakcijom.[19, 20]

Cinkov aluminat ima bolji kapacitet uklanjanja sumpora nego cinkov titanat bez deaktivacije, čak i nakon više uzastopnih ciklusa. Cinkov aluminat se obično koristi kao katalizator jer ima nisku dielektričnu konstantu (ε = 8,5) te može biti odličan supstrat za

mikrovalove. Nedostaci su relativno nizak inicijalni kapacitet i slaba regenerativna svojstva.[21, 22, 23]

2.6 Sol - gel sinteza

Tradicionalne metode za dobivanje prašaka podrazumijevaju usitnjavanje reaktanata, a potom dugotrajnu reakciju pri visokoj temperaturi. Tako sintetizirani materijal često nema zadovoljavajuću homogenost i tim načinom rada može doći do aglomeracije čestica te sinteriranja praška. Da bi se poboljšala kvaliteta dobivenog produkta, razvijene su nove metode sinteze pri niskim temperaturama: homogena precipitacija, hidrotermalna sinteza i sol-gel metoda. Najpogodnijom metodom za sintezu homogenih metalnih oksida te organsko-anorganskih hibridnih materijala pokazala se sol-gel metoda. Ova metoda sve više dobiva na važnosti zbog svojih prednosti: smanjena potreba za višim temperaturama obrade, velika homogenost nastalog produkta, mogućnost stvaranja prevlake na velikim površinama i svakako zbog niske cijene.

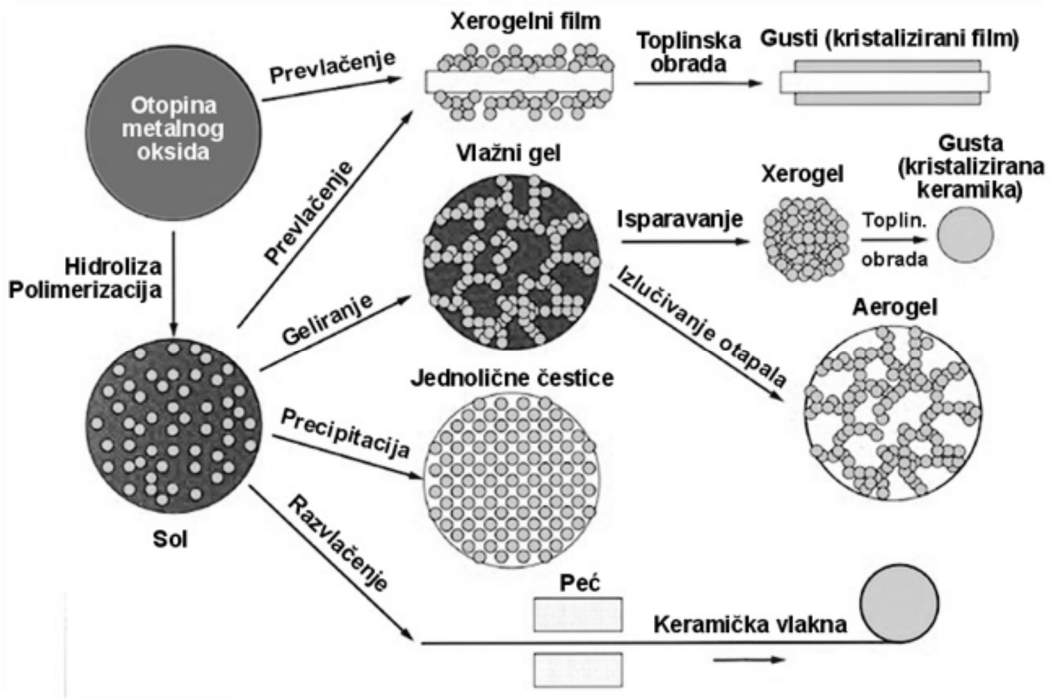
Ovakvom vrstom sinteze dobivaju se homogeni anorganski metalni oksidi željenih svojstava tvrdoće, optičke prozirnosti, kemijske otpornosti, određene poroznosti te toplinske otpornosti. Sol-gel postupak podrazumijeva stvaranje anorganske mreže iz koloidne otopine (sol) zatim geliranje sola pa zatim nastajanje mreže u kontinuiranoj tekućoj fazi (gelu). Sol je koloidna otopina koja sadrži veoma sitne čestice s promjerom od 1 nm do 1 µm, jednoliko raspršene u kapljevini. Gel je koloidna suspenzija tekuće faze u krutini, odnosno želatinozni materijal krući nego sol. Priroda gela ovisi o koegzistenciji tekuće i krute faze. Na slici 3 prikazane su vrste gelova. Hidrogel sadrži samo vodu u kapljevitoj fazi, a ukloni li se voda dobije se kserogel ili aerogel, ovisno o metodi sušenja.

Slika 3 Vrste gelova

Polazni materijal (prekursor) za sintezu su metalni atomi okruženi reaktivnim ligandima. U te svrhe najviše korišteni su metalni alkoksidi jer brzo reagiraju s vodom, najčešće alkoksidi aluminija, bora i titanija. No, osim metalnih alkoksida mogu se koristiti anorganske soli kao i soli organskih kiselina.[24] Uz prekursor, inicijalna otopina sadrži otapalo i aditive ukoliko je potrebno. Na ovaj način, ovisno o obradi, moguće je dobiti materijal u obliku prašaka, mikroporoznih anorganskih membrana, keramičkih vlakana, tankih filmova te stakla uz isti polazni materijal.[25] Produkt sintetiziran ovim putem primjenjiv je u različitim područjima od medicine preko energetike, kemijskog inženjerstva, optike, zrakoplovstva do građevine i strojarstva.

U sol-gel sintezi najvažnije su reakcije hidrolize, kondenzacije alkohola i kondenzacije vode.[26] Geliranje sustava tj. sol-gel prijelaz, počinje reakcijom hidrolize i kondenzacijom alkoksida prekursora uz kiselinu ili lužinu kao katalizator.[27] Dodatkom vode u hidrolizi, odvija se zamjena alkoksidne skupine s hidroksilnom skupinom.

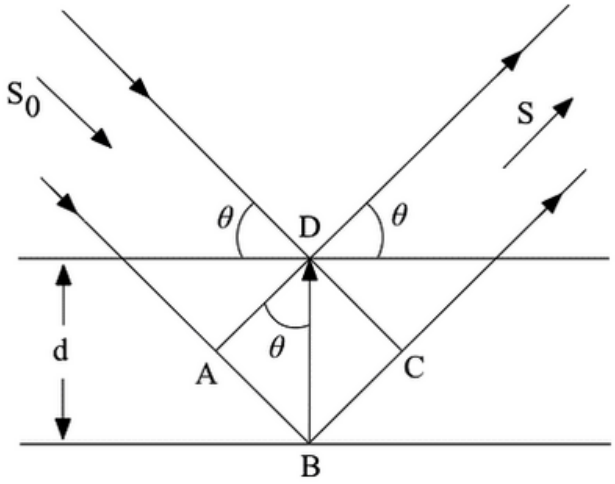
Nadalje, polimerizacijom čestice sol faze međusobno stvaraju mrežu te nastaje gel. Zatim kada je faza geliranja gotova, slijedi sušenje hlapive kapljevine (voda, alkohol), nastaje kserogel pri čemu se mreža skuplja kao što je prikazano na slici 4.[28]



Slika 4 Shema sol-gel sinteze

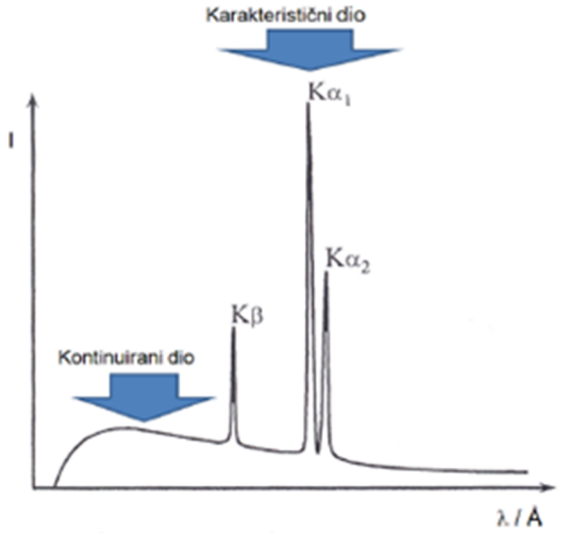
2.7 Rendgenska strukturna analiza (XRD- X-ray diffraction)

Rendgenske zrake su, kao i vidljiva svjetlost, elektromagnetsko zračenje, ali kraćih valnih duljina od 0,1 nm do 1 nm. Difrakcija rendgenskih zraka prikazana je na slici 5. To su nevidljive zrake koje izazivaju fluorescenciju, prolaze kroz materiju, zacrne fotografsku ploču, a magnet ih ne otklanja. Rendgensko zračenje nastaje u rendgenskoj cijevi kada se elektroni ubrzavaju visokim električnim naponom te počnu izlaziti s katode te sudarom s anodom ili antikatodom. [29]



Slika 5 Rendgenska difrakcija

Iz materijala anode ili antikatode izbijaju se elektroni iz unutarnjih ljuski atoma. Dio energije fotona pri sudaru se gubi nastajanjem toplinskom energijom, zato je nužno anodu ili antikatodu konstantno hladiti tekućom vodom. Kada se događa sudar, oslobađaju se dvije vrste spektra rendgenskih zraka tj. kontinuirani i linijski spektar rendgenskih zraka prikazani na slici 6. Naglim kočenjem elektrona u metalu emitira se kontinuirani spektar s različitim valnim duljinama. Intenzitet kontinuiranog spektra ovisi o materijalu anode ili antikatode, a raspodjela valnih duljina ovisi o brzini elektrona. Druga vrsta spektra nastaje kada brzi elektroni sudarom izbiju elektrone iz atoma anode ili antikatode koji zatim vraćanjem u ravnotežno stanje oslobađaju višak energije odnosno rendgenske zrake. Zrake koje se tako emitiraju tvore karakteristično zračenje odnosno linijski spektar, a njihova valna duljina ovisi o materijalu od kojeg je načinjena anoda ili antikatoda.



Slika 6 Prikaz Rendgenskog emisijskog spektra[28]

Max von Laue difrakcijom na kristalnoj rešetci dokazao je valnu prirodu rendgenskih zraka. William Henry Bragg i njegov sin William Lawrence Bragg difrakcijom rendgenskih zraka na kristalima prvi su odredili nekoliko jednostavnih kristalnih struktura i definirali jednadžbu kojom se na jednostavan način korelira valna duljina, kut pri kojem dolazi do difrakcije i strukturna značajka, međuplošni razmak, tzv. Braggovu jednadžbu:

$$n\,\lambda = 2\,d\sin\theta \qquad (1)$$

n - cijeli broj

λ – valna duljina rendgenskih zraka

d – razmak između ekvidistantnih ravnina (ploha na kojima se nalaze atomi)

θ – Braggov kut

Braggov kut je kut između upadnih rendgenskih zraka i ekvidistantnih ravnina. Pomoću Braggove jednadžbe uz poznavanje valne duljine rendgenskih zraka, λ i eksperimentalnim određivanjem Braggova kuta, θ može se odrediti razmak među plohama atoma, d u kristalnoj rešetci. Isto tako uz poznat kut θ i razmak d, moguće je izračunati valnu duljinu upotrijebljenih zraka, λ. U slučaju rendgenske difrakcije praška, rendgensko zračenje se propušta na površinu fino usitnjenog materijala u nosaču uzorka. Uzorak se rotira goniometrom mijenjajući upadni kut, θ. Na detektoru se mjeri intenzitet rendgenskog zračenja, a dobiveni električni signal u obliku difraktograma očitava se na računalu. S

obzirom da je rendgenska difrakcija nedestruktivna, analitička metoda kojom se dobivaju informacije o kristalnoj strukturi, kemijskom sastavu te fizičkim svojstvima ispitivanog materijala, to joj omogućava veliku primjenu. [30]

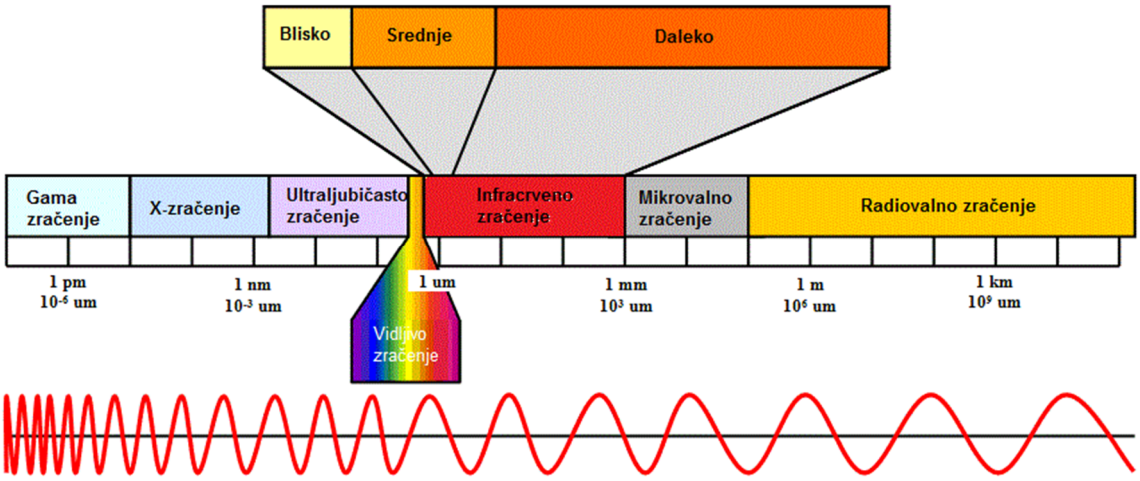
2.8 Infracrvena spektroskopija

Temelj spektroskopskih metoda je interakcija tvari i elektromagnetskog zračenja, a pri interakciji zračenje se može apsorbirati, emitirati ili raspršiti. Infracrvena spektroskopija je apsorpcijska tehnika koja se temelji na mjerenju smanjenja intenziteta upadnog zračenja zbog apsorpcije u uzorku. Do određenog prijelaza u spektru može doći samo ako je energija zračenja jednaka energiji prijelaza ΔE :

$$E_2 - E_1 = \Delta E = hc/\lambda = h\nu \qquad (2)$$

pri čemu je E_2 energija konačnog, a E_1 energija početnog stanja, h je Planckova konstanta 6,626 × 10^{-34} J·s, c je brzina svjetlosti 3 × 10^8 m/s, λ valna duljina zračenja [μm] i ν je frekvencija izražena u [Hz].

Apsorpcijom zračenja potiču se vibracije molekula, ali i rotacije ovisno o agregatnom stanju tvari, no pod uvjetom da se molekula ima dipolni moment. Tako primjerice dvoatomne heteronuklearne molekule imaju IR spektar, dok dvoatomne homonuklearne molekule nemaju. Apsorpcijom zračenja se molekule uzorka pobuđuju iz osnovnog stanja u pobuđena vibracijska stanja, a mjeri se energetska razlika između tih stanja. Konačan rezultat je infracrveni spektar prikazan na slici 7.



Slika 7 Prikaz infracrvenog spektra[31]

Frekvenciju (valni broj) vibracije odnosno položaj vrpce određuje jačina veze i masa atoma sa svake strane veze.

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\,\pi c}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \qquad (3)$$

Navedena relacija poznata kao Hookeov zakon, iz kojeg proizlazi da je valni broj proporcionalan konstanti sile k, a obrnuto proporcionalan reduciranoj masi. To znači da se kod jače, odnosno kraće veze, apsorpcijski maksimum pomiče jer raste konstanta sile što dovodi do smanjenja valnog broja vrpce. Što je veća reducirana masa valni brojevi vibracije se smanjuju.[32] Kako bi se povezala koncentracija analita s apsorbancijom otopine koristi se Beer-Lambertov zakon. Apsorbancija otopine direktno je proporcionalna debljini i koncentraciji uzorka:

$$A = \varepsilon c l \qquad (4)$$

gdje je A apsorbancija otopine, c koncentracija i l duljina puta zračenja kroz uzorak. Konstanta proporcionalnosti ε još se naziva molarna apsorptivnost ili molarni apsorpcijski koeficijent. Apsorbancija je jednaka i razlici logaritama intenziteta upadnog zračenja (I_0) i intenziteta transmitiranog zračenja (I).

$$A = log(I_0) - log(I) = log\left(\frac{I_0}{I}\right) \qquad (5)$$

Apsorbancija se može i povezati s transmitancijom na slijedeći način:

$$A = -log\left(\frac{I}{I_0}\right) = -log(T) \qquad (6)$$

Broj vibracija ovisi o stupnjevima slobode, za linearne molekule vrijedi pravilo 3N-5, dok za nelinearne vrijedi 3N-6, gdje je N broj atoma u molekuli, a broj vibracija se odnosi na stupnjeve slobode kod trodimenzijskog gibanja. Vibracije mogu biti aktivne, dopuštene ili neaktivne, zabranjene u IR spektru ovisno o prirodi vibracija koja se određuje pomoću simetrije molekula.

Disperzni spektrometar bilježi spektar u frekvencijskoj domeni i temelji se na disperziji upadnog zračenja prilikom refleksije na optičkoj rešetki. FT-IR (Fourier Transform Infra Red) spektrometar ne sadrži disperzni element te bilježi spektar u vremenskoj domeni, a zatim ga postupkom Fourierove transformacije pretvara u frekvencijsku domenu. Zbog veće osjetljivosti, točnosti i brzine snimanja češće se primjenjuje FT-IR spektrometar. U disperznom spektrometru uzorak se stavlja između izvora i monokromatora koji ukloni raspršeno zračenje.

Kao izvori IR zračenja koriste se Nerstov štapić, Globarov izvor, užarena nit, živin luk, volframova žarulja, laser CO_2. Koriste se termički detektori od kojih se najčešće koristi termočlanak, a još se koriste i pneumatski, bolometar, termistor te piroelektrični detektor.

Tehnike koje se koriste za snimanje IR spektara su:

1. krutine se mogu pomiješati s KBr i isprešati u pastilu ili se razmuljuje u IR prozirnom ulju između NaCl pločica
2. tekućine se ubrizgavaju u posebno građene kivete
3. dok se kod plinova primjenjuje ekspanzija u evakuiranim kivetama

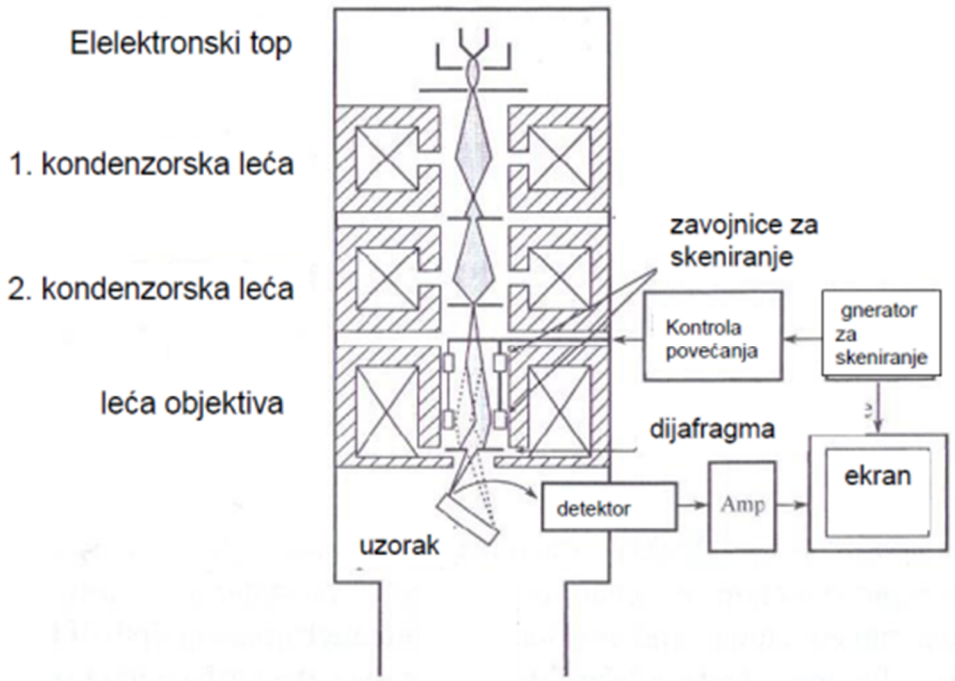
Budući da ne postoje dvije molekule koje imaju isti infracrveni spektar, nedestruktivna metoda infracrvene spektroskopije vrlo je korištena metoda u kvalitativnoj analizi. Ona omogućava identifikaciju kemijskih spojeva, ali najčešće se koristi kao potvrda o strukturi spoja ili o prisutnosti određenih funkcionalnih skupina. U IR spektru s vrlo velikom vjerojatnošću može se lako prepoznati prisutnost hidroksilnih, karbonilnih, nitrilnih skupina, aminoskupina, dvostrukih veza, aromata ili nekih drugih strukturnih elemenata. Također, koristi se i u kvantitativnim mjerenjima, ali rjeđe zbog odstupanja od Beerovog zakona odnosno vrlo malog intenziteta zračenja i osjetljivosti detektora pa se dobiva nelinearan odnos apsorbancije i koncentracije.[33, 34]

2.9 Skenirajući elektronski mikroskop (SEM)

Optička mikroskopija zasniva se na vidljivoj svjetlosti kao izvoru zračenja, a elektronska mikroskopija na činjenici da se ubrzani elektroni u vakuumu ponašaju kao vidljiva svjetlost vrlo kratke valne duljine. Elektronski mikroskopi umjesto vidljive svjetlosti i optičkih leća koriste zraku elektrona koju usmjerava elektromagnetsko polje. Elektroni se kreću pravocrtno, a njihova valna duljina je oko 100 000 puta manja nego valna duljina svjetlosti te im to omogućava postizanje veće moći razlučivanja. Najbolja moguća rezolucija optičkog mikroskopa iznosi otprilike 200 nm, dok skenirajući elektronski mikroskop ima uobičajenu rezoluciju od oko 5 nm. Prednost SEM-a je velika dubina polja, 300x veća od optičkog mikrosopa. Uzorci različite visine mogu biti u fokusu što znači da se mogu razaznati topografski detalji te se slika doima trodimenzionalnom, a to je prednost nad tehnikom transmisijskog elektronskog mikroskopa (TEM). Prednost SEM-a je i mikroanaliza, kemijski sastav te kristalografska, magnetska i električna svojstva. Sve navedeno daje poseban značaj i prednost SEM-u u odnosu na optički mikroskop.

Osnovne vrste elektronske mikroskopije su:

1. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)
2. Transmisijska elektronska mikroskopija (TEM)



Slika 8 Shematski prikaz skenirajućeg elektronskog mikroskopa[35]

Manfred von Ardenne, njemački izumitelj, poznat je po više od 600 patenata među kojima je svakako najistaknutija izrada prvog pretražnog elektronskog mikroskopa 1937.g. No, prvi komercijalni SEM uređaji pojavili su se tek 1960. g. Osnovni princip rada SEM je od tada ostao isti, ali su naravno značajno unaprijeđene karakteristike današnjih pretražnih elektronskih mikroskopa. Njihov rad temelji se na skeniranju površine ispitivanog uzorka. Osnovne komponente pretražnog elektronskog mikroskopa čine izvor elektrona (elektronski top), kolona, elektromagnetske leće, komore za uzorak, upravljačke konzole i razni detektori.

Izvor elektrona može raditi na dva principa: princip termičke emisije i princip emisije poljem. Izvor funkcionira tako da ima katodu (negativni potencijal) i anodu koja je uzemljena. Katoda može biti volframska nit ili kristal LaB_6. Njezinim zagrijavanjem dolazi do emisije elektrona koji se sabiru u koloni i pod utjecajem razlike potencijala usmjeravaju prema anodi. Za razliku od TEM-a, za SEM dovoljna je razlika potencijala između 200 V – 30 kV jer snop ne mora proći kroz uzorak. SEM zahtijeva visoki vakuum budući da čestice zraka mogu usporiti ili zaustaviti gibanje elektrona. Fokusirani elektronski snop se smanjuje i usmjerava elektromagnetskim lećama i aperturama kolone na putu koji prolazi od katode do površine uzorka koja se analizira, a rezultat interakcije elektronskog snopa i površine uzorka su različiti fenomeni koji uključuju emisiju sekundarnih elektrona, pozadinski raspršene elektrone,

Augerove elektrone, karakterističnо rendgensko zračenje te fotone različitih energija. Interakcija s uzorkom se događa na dubini do otprilike nekoliko μm te se tako temeljem spomenutih fenomena generiraju signali iz kojih se dobiva slika.

SEM se uglavnom sastoji od više detektora. Najčešće je opremljen detektorom sekundarnih elektrona, detektorom pozadinsko raspršenih elektrona i energijsko diperzivnim spektrometrom (detektor za elementarnu analizu). Primarni snop elektrona izaziva različite interakcije s materijalom uzorka te se dio elektrona emitira s uzorka. Energije emitiranih elektrona skupljaju se i mjere na specijalnim detektorima te se pomoću mikroprocesora stvara pseudotrodimenzionalna slika. Pretražna elektronska mikroskopija je korisna tehnika zbog dojma dubine koji se stječe promatranjem struktura.

Zbog male prodorne snage elektrona, uzorci koji se pripremaju za elektronsko mikroskopiranje moraju biti iznimno tanki. Praškasti uzorci za SEM analizu se uglavnom suspendiraju u etanolu i nekoliko minuta drže u ultrazvučnoj kupelji, a zatim se deponiraju na bakrenu mrežicu i suše. Drugi je način fiksiranje praška na nosač pomoću električno vodljive grafitne trake. Električna vodljivost uzorka potrebna je da bi se izbjeglo nakupljanje naboja na njegovoj površini, a time i značajna degradacija kvalitete slike. Inače se uzorci koji nisu vodljivi napare slojem zlata, platine, paladija ili ugljika u naparivaču.
SEM daje informacije o morfologiji odnosno obliku i teksturi, kemijskom sastavu, kristalnoj strukturi i orijentaciji materijala.[36, 37, 38]

2.10 Brunauer-Emmett-Teller (BET) analiza

Specifična površina čestica (s) može se odrediti metodom višeslojne adsorpcije plina BET metodom. Količina adsorbiranog plina ovisi o dostupnosti površine na kojoj se plin adsorbira, temperaturi, tlaku plina i o jačini međudjelovanja između molekula plina i površine na koju se adsorbira. Prilikom BET analize površine najčešće se kao adsorbens koristi plinoviti dušik koji je komercijalno dostupan u stupnju velike čistoće, ali i zbog činjenice da se fizikalno adsorbira na veliki broj površina.

Kod određivanja specifične površine određuju su izoterme adsorpcije i desorpcije plinovitog dušika na ispitivani uzorak. Specifična površina uzorka određuje se prema jednadžbi:

$$s = \frac{W_m \cdot N_A \cdot a}{V_m} \qquad (8)$$

pri čemu je N_A Avogadrova konstanta, a je površina koju zauzima jedna adsorbirana molekula plinovitog dušika (16,2 × 10^{-20} m^2), a V_m je molarni volumen plina pri temperaturi od 273 K i tlaku od 1 atm (V_m = 22,4 dm^3 mol^{-1}).[39]

2.11 Diferencijalna termička analiza (DTA)

Termička analiza je skupina metoda koja prati neko svojstvo uzorka ovisno o temperaturi odnosno vremenu kojem je uzorak izložen određenoj temperaturi. Uzorak, koji može biti čista tvar ili smjesa, podvrgava se kontroliranoj promjeni temperature. Tijekom mjerenja provodi se kontrolirano zagrijavanje/hlađenje uzorka ili se izvode mjerenja pri stalnoj temperaturi - izotermni program. Izotermnom programu uobičajeno prethodi snimljena krivulja zagrijavanja/hlađenja te se potom bira temperatura pri kojoj će se odvijati proučavani proces.

Kod stalne promjene temperature mijenja se temperatura analita prikazana kao pravac pod određenim nagibom, uzlazni ako je zagrijavan, silazni ako se radi o hlađenju. Pri stalnoj temperaturi održava se jedna temperatura i promatra proces koji se odvija pri njoj (horizontalno položena krivulja). Kod izotermičkih koraka neko vrijeme održava se temperatura pa se promijeni i održava pa opet se mijenja i održava itd.

Vrste metoda ovisno o mjerenom svojstvu:

- Termogravimetrijska analiza (TGA)- prati promjenu mase uzorka
- Diferencijalna termička analiza (DTA/SDTA)- prati razliku temperatura referentnog materijala i uzorka
- Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC) -prati tok topline prema ili od uzorka
- Termomehanička analiza prati deformaciju uzorka zbog opterećenja pri povišenoj temperaturi
- Dinamička mehanička analiza provodi se opetovanim opterećenjem i rasterećenjem uzorka

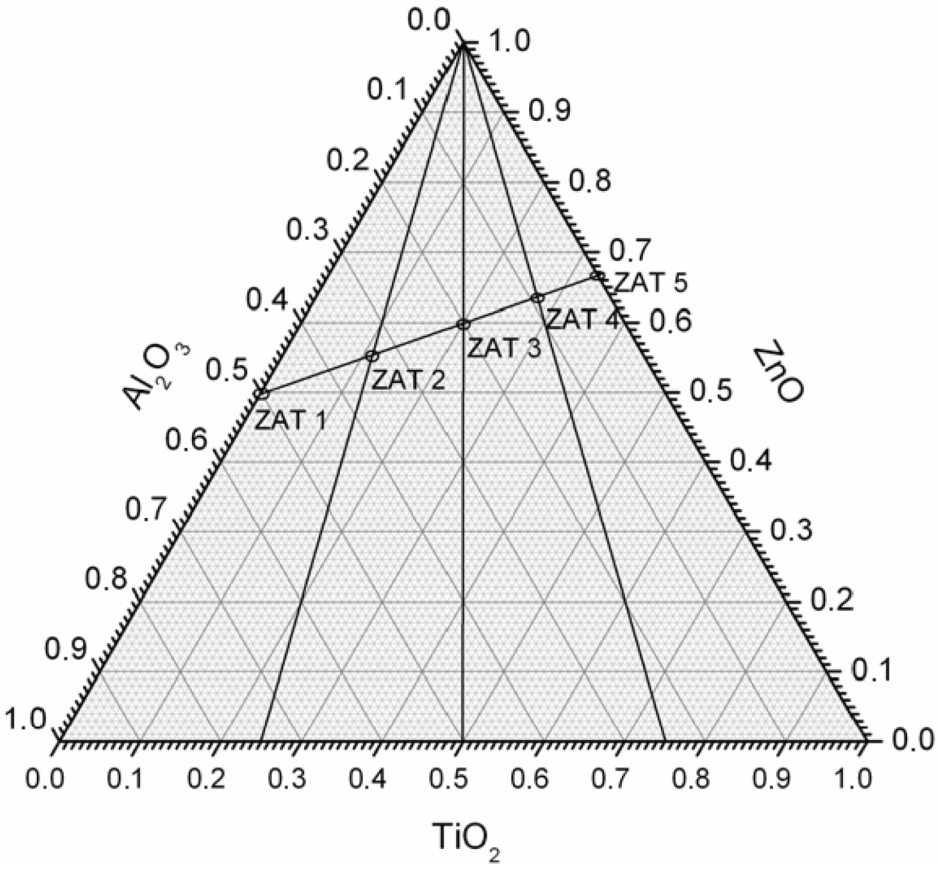
Diferencijalna termička analiza zasniva se na mjerenju toplinskih efekata koji se događaju u uzorku tijekom fizikalne ili kemijske promjene. Procesi mogu biti endotermni ili egzotermni.

Uređaj se sastoji od uzorka, referentnog materijala, grijača i termočlanka. Uzorak i referentni materijal se griju u struji plina te im se jednoliko povećava temperatura (biraju se tako da im je sličan toplinski kapacitet i termička vodljivost). Unutar referentnog materijala ne događa se nikakva fizikalna ili kemijska promjena, dok se u uzorku događa. Referentni materijal će tako biti više ili niže temperature od uzorka ovisno o tome je li se dogodila fizikalna ili kemijska promjena. Mjeri se razlika temperatura uzorka u odnosu na referentni materijal.[40, 41] Diferencijalnom termičkom analizom mogu se uočiti i analizirati:

- Polimorfni prijelazi
- Oksidacija
- Termički raspad
- Talište
- Vrelište

3 EKSPERIMENTALNI DIO

Sol gel metodom pripravljeno je 5 gelova čiji sastav odgovara sastavima iz prikazanog ZnO-TiO_2-Al_2O_3 ternarnog dijagrama na slici 9 te u tablici 1. Uzorci su nazvani ZAT 1 do ZAT 5.



Slika 9 Ternarni dijagram sastava uzoraka

Tabela 1 Sastav uzoraka

Naziv	Udio ZnO	Udio Al_2O_3	Udio TiO_2
ZAT 1	0,500	0,500	0
ZAT 2	0,556	0,333	0,111
ZAT 3	0,600	0,200	0,200
ZAT 4	0,636	0,091	0,273
ZAT 5	0,667	0	0,333

Gelovi su karakterizirani, a potom su kalcinirani na različitim temperaturama kako bi došlo do izlaska ostataka prekursora te do kristalizacije faza. Nakon toga, uzorci su ponovno karakterizirani.

Simultana diferencijalno termalna i termogravimetrijska analiza provedena je na uređaju Netzsch STA 409. Uzorci gelova mase od približno 50 mg u platinskim posudicama, zagrijavani su do temperature od 1300 °C, brzinom zagrijavanja od 10 °C min^{-1} uz protok sintetskog zraka 30 cm^3 min^{-1}.

Strukturna karakterizacija gelova i termički obrađenih uzoraka provedena je rendgenskom difrakcijskom analizom (XRD) na uređaju za analizu prašaka Shimadzu LabX XRD - 6000 primjenom CuKα zračenja.

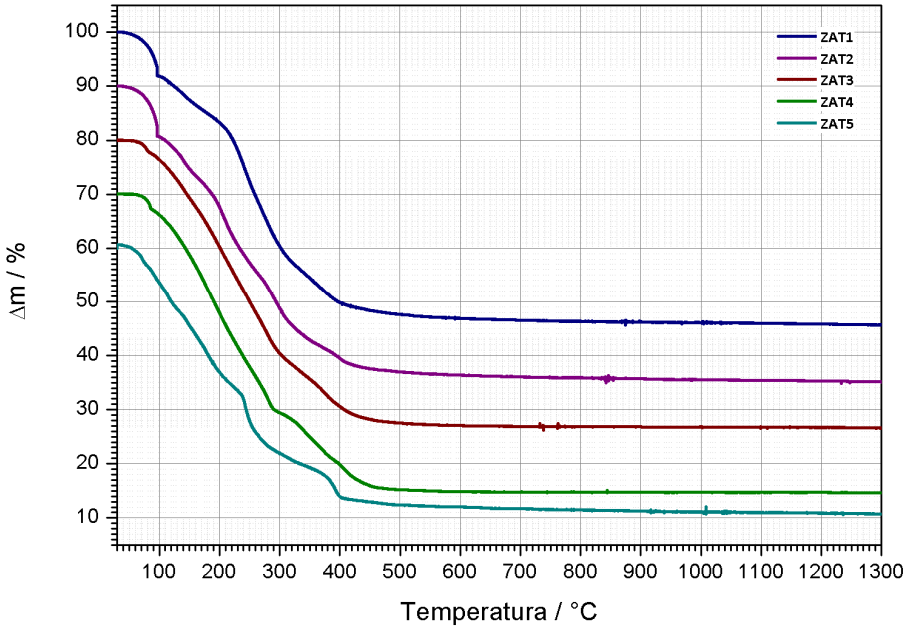
Slika 10 Uređaji LabX XRD - 6000 (lijevo) i Bruker Vertex 70 FT-IR (desno)

Rezultati infracrvene spektroskopije dobiveni su analizom uzoraka na Bruker Vertex 70 FT-IR uređaju. Analizirani prašci pritisnuti su na dijamant te su mjerene apsorbancije u rasponu od 400 do 4000 cm^{-1} sa spektralnom rezolucijom od 1 cm^{-1} .

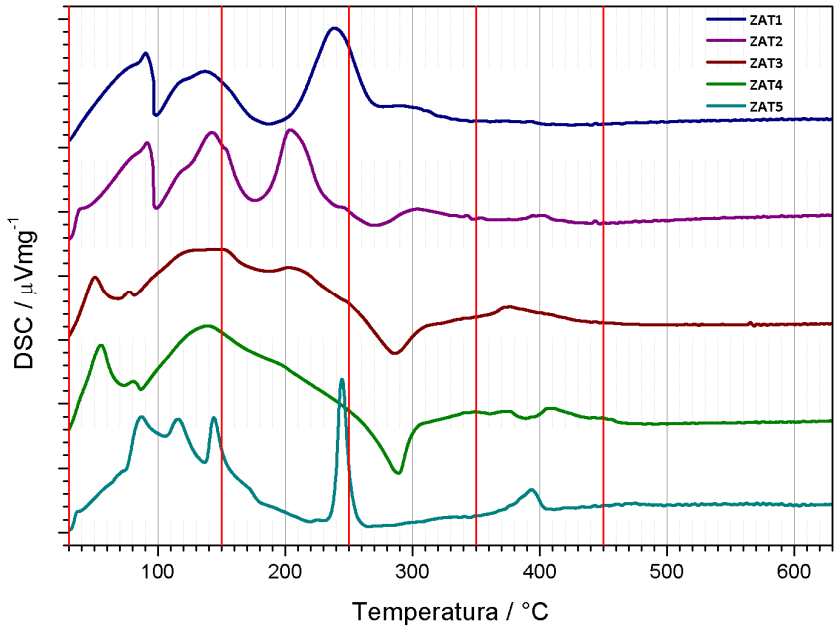
Izoterme adsorpcije i desorpcije dušika dobivene se analizom na temelju Brunauer-Emmett-Teller (BET) modela na uređaju Micrometrics ASAP 2000. Određivana je specifična površina i raspodjela veličine pora prašaka. Prethodno su uzorci otplinjavani na 400 °C u vakuumu pri $1{,}3 \cdot 10^{-2}$ Pa. Podaci su korišteni za provedbu kinetike procesa sinteriranja.

Mikrostruktura uzoraka ispitana je metodom pretražne elektronske mikroskopije na uređaju Tescan Vega 3. Kako bi bili vodljivi prethodno su uzorci napareni zlatom/paladijem u plazmi argona korištenjem naparivača Quorum SC 7620.

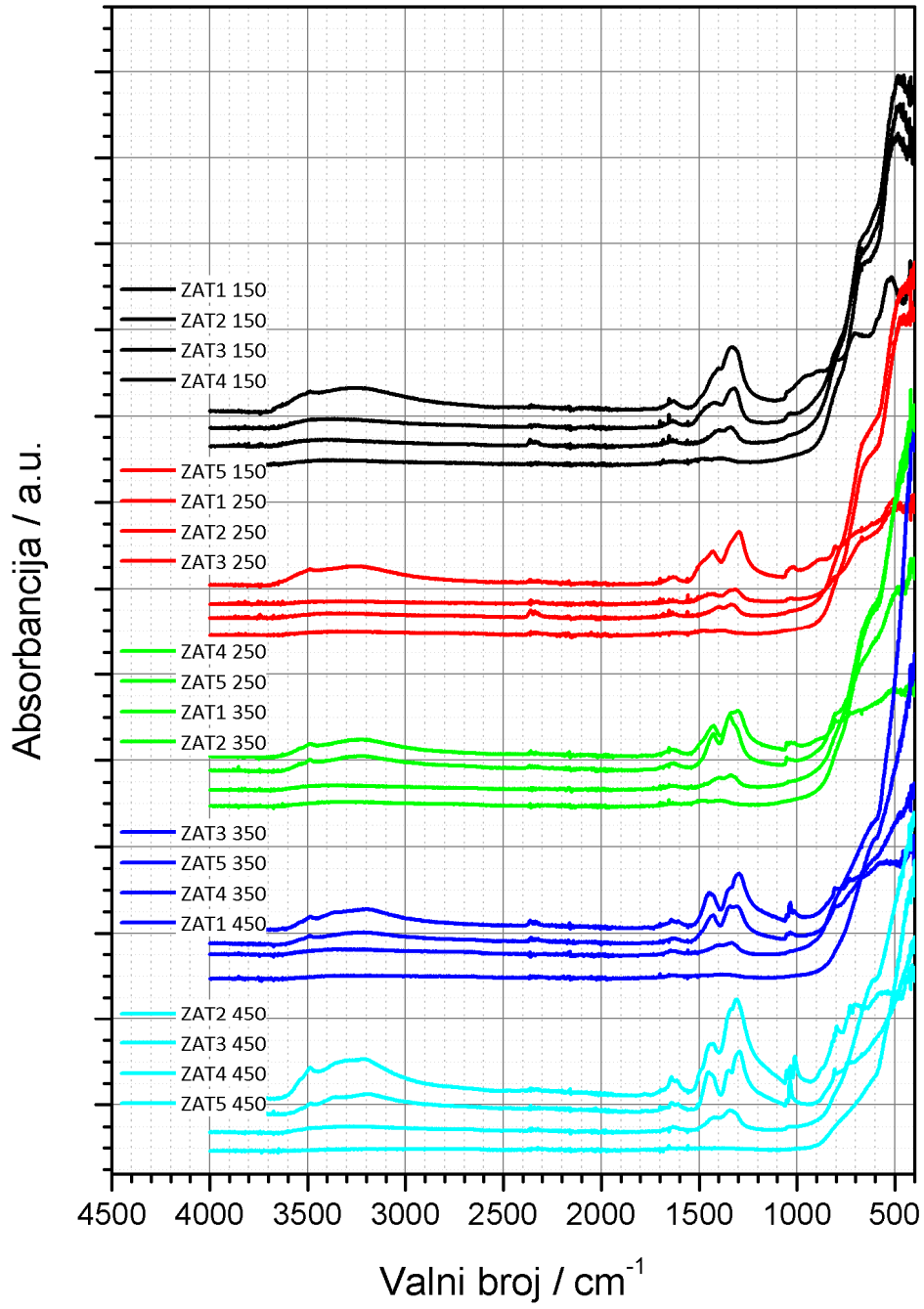
4 REZULTATI



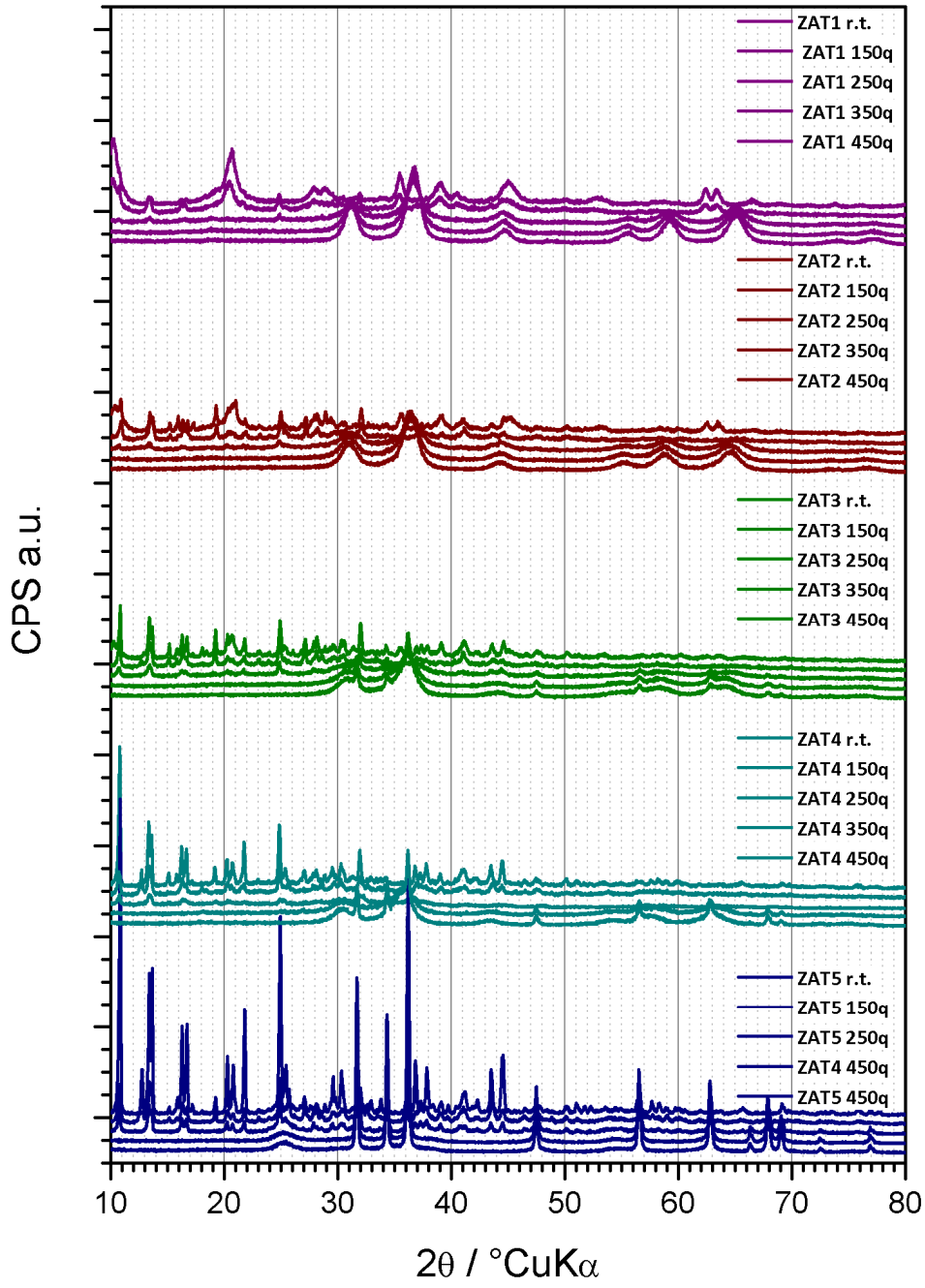
Slika 11 Termogravimetrijska analiza svih ZAT uzoraka gelova.



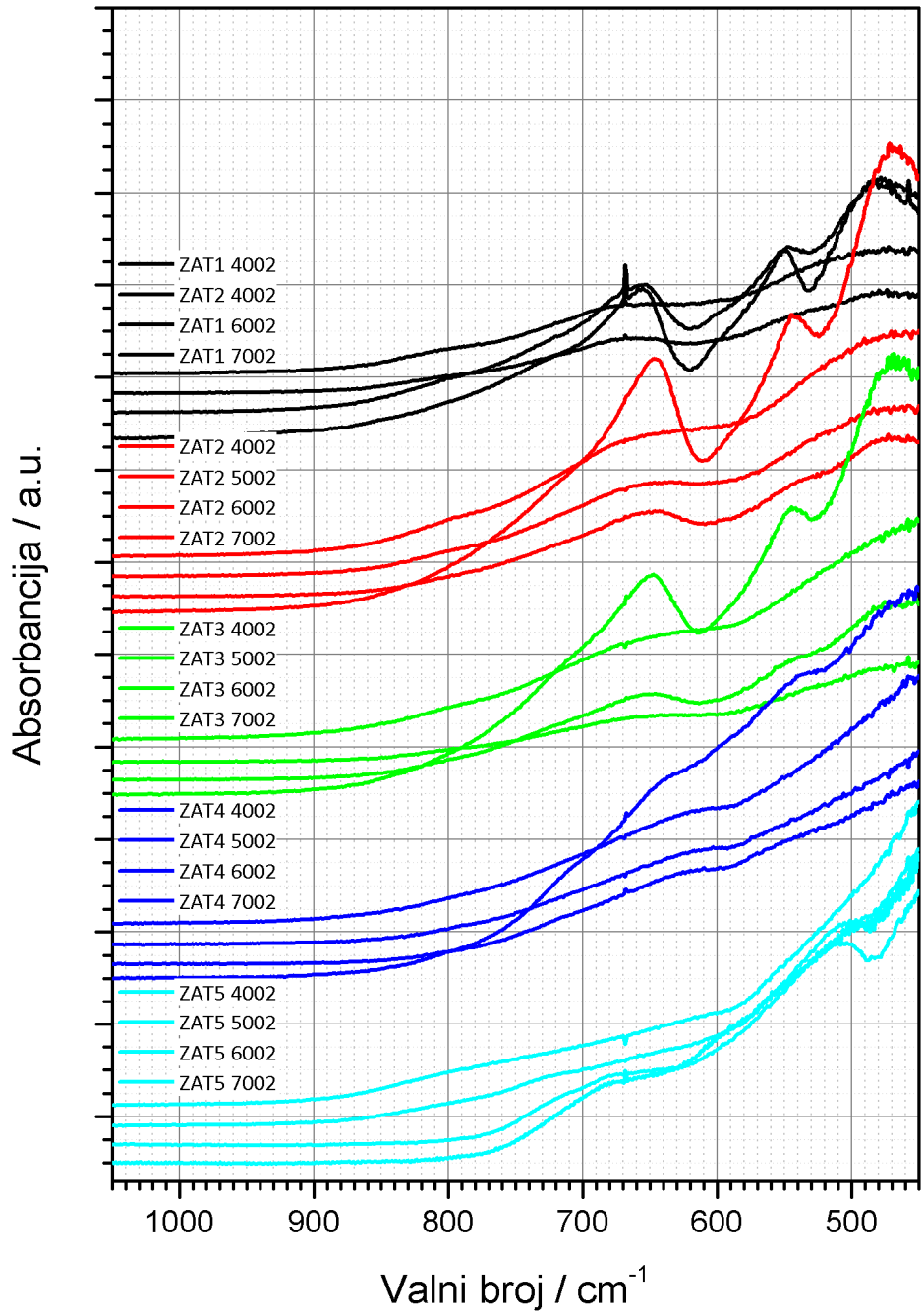
Slika 12 Diferencijalna pretražna kalorimetrijska analiza svih ZAT uzoraka gelova, izbor temperatura termičke analize.



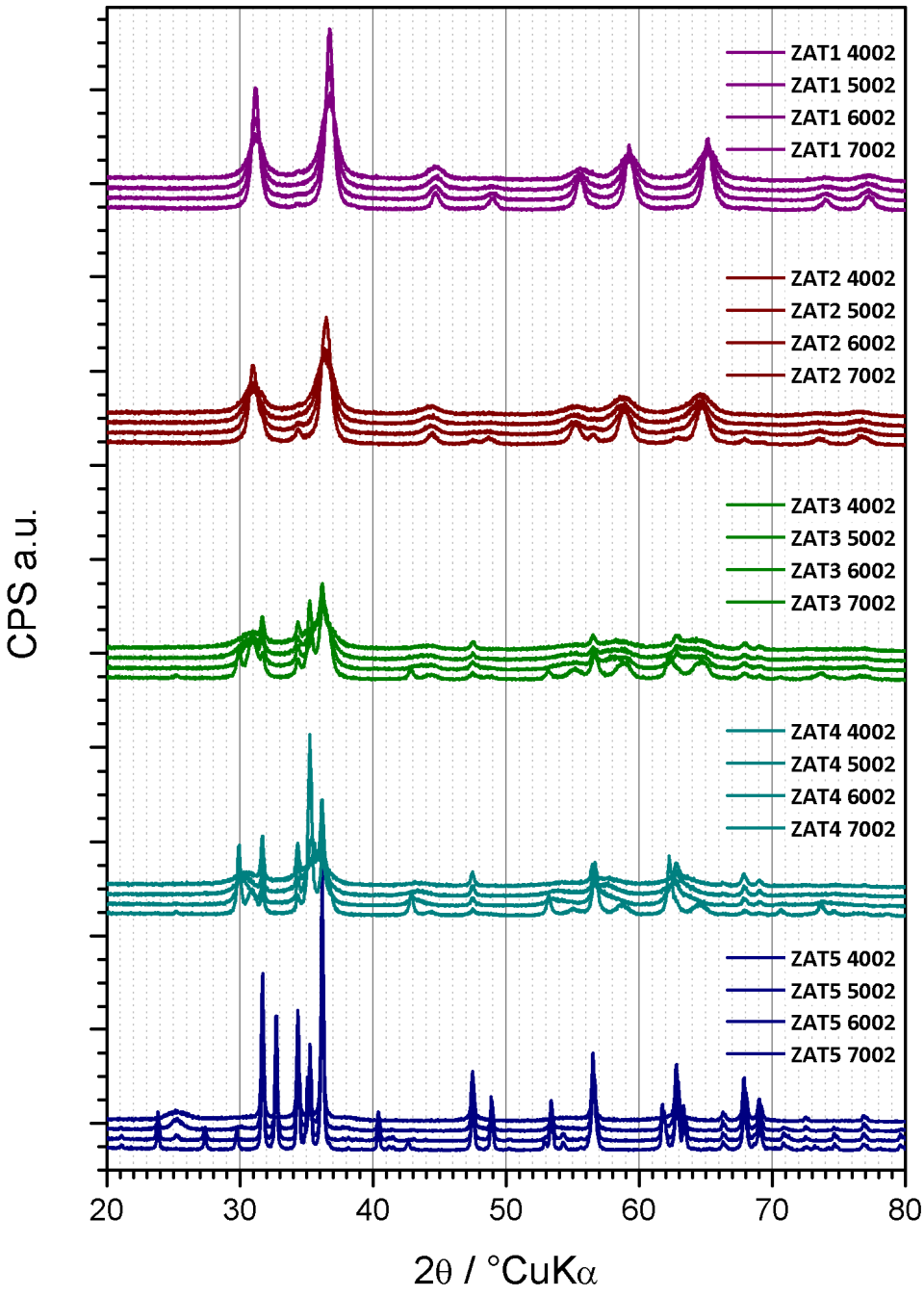
Slika 13 Infracrveni spektri uzoraka ZAT 1- ZAT 5 zagrijavanih do 150, 250, 350 i 450 °C bez zadržavanja na postignutoj temperaturi



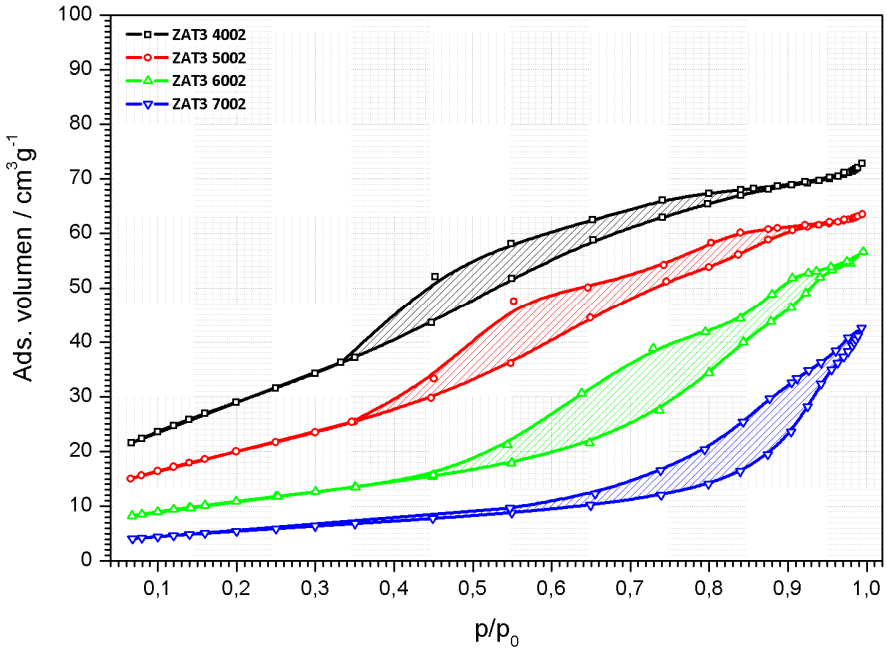
Slika 14 Rendgenski difraktogram uzoraka ZAT 1- ZAT 5 zagrijavani do 150, 250, 350 i 450 °C bez zadržavanja na postignutoj temperaturi



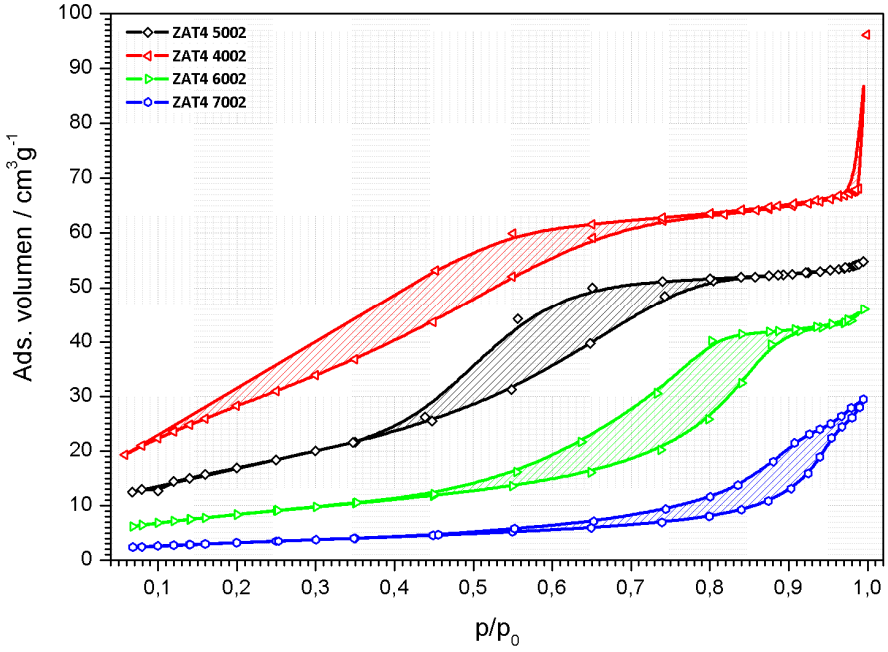
Slika 15 Infracrveni spektri uzoraka ZAT 1- ZAT 5 termički obrađenih pri temperaturi od 400, 500, 600 i 700 °C u trajanju od 2h



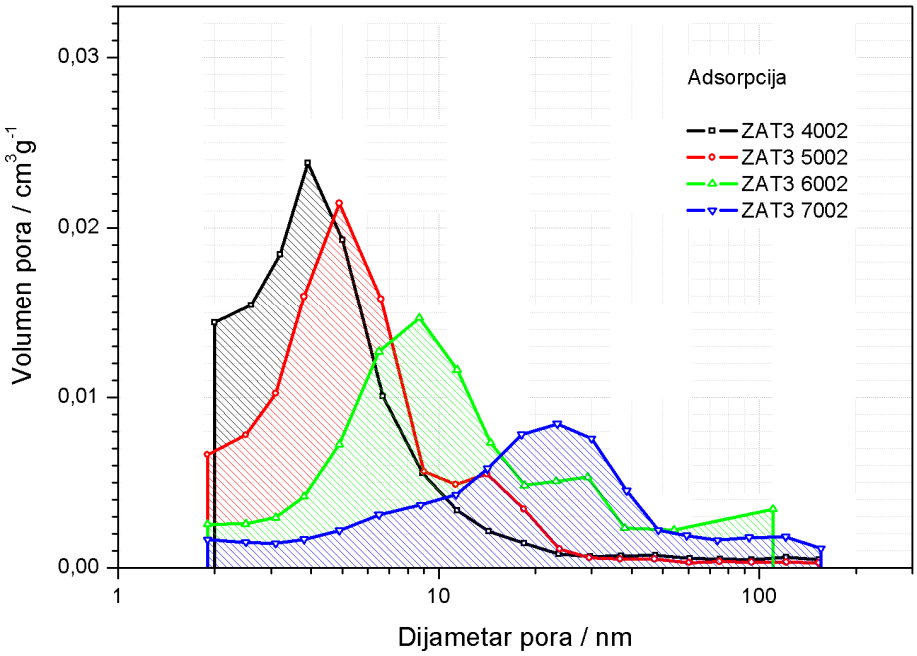
Slika 16 Rendgenski difraktogram uzoraka ZAT 1 - ZAT 5 termički obrađenih pri temperaturi od 400, 500, 600 i 700 °C u trajanju od 2h



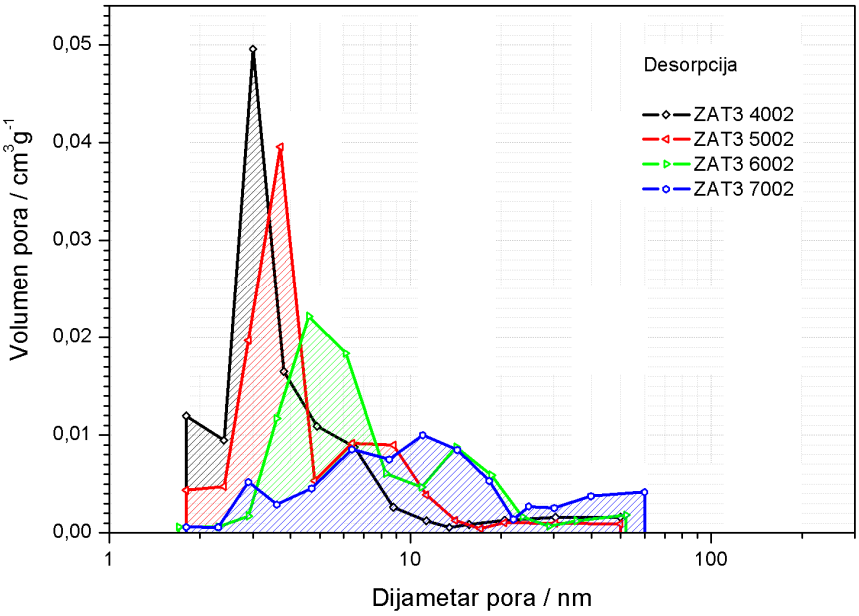
Slika 17 BET izoterme uzorka ZAT 3 termički obrađenih pri temperaturi od 400, 500, 600 i 700 °C u trajanju od 2h



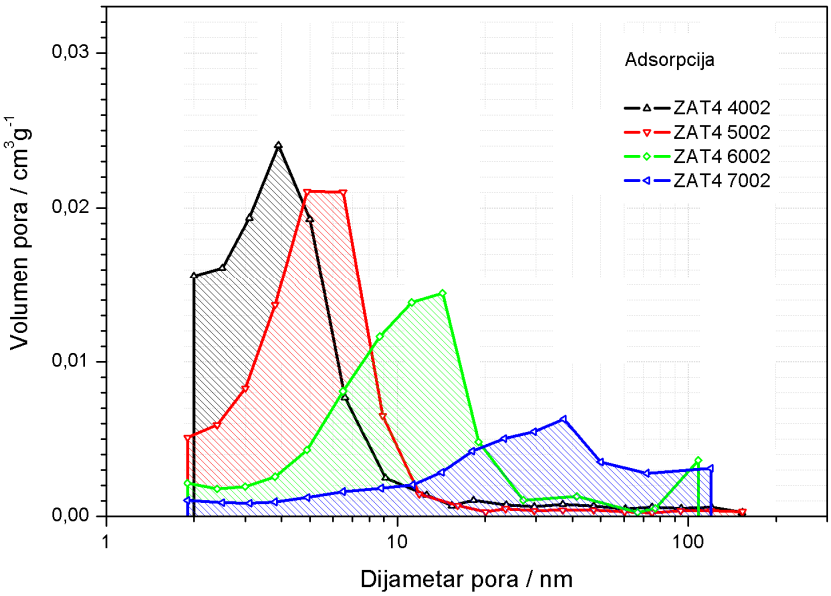
Slika 18 BET izoterme uzorka ZAT 4 termički obrađenih pri temperaturi od 400, 500, 600 i 700 °C u trajanju od 2h



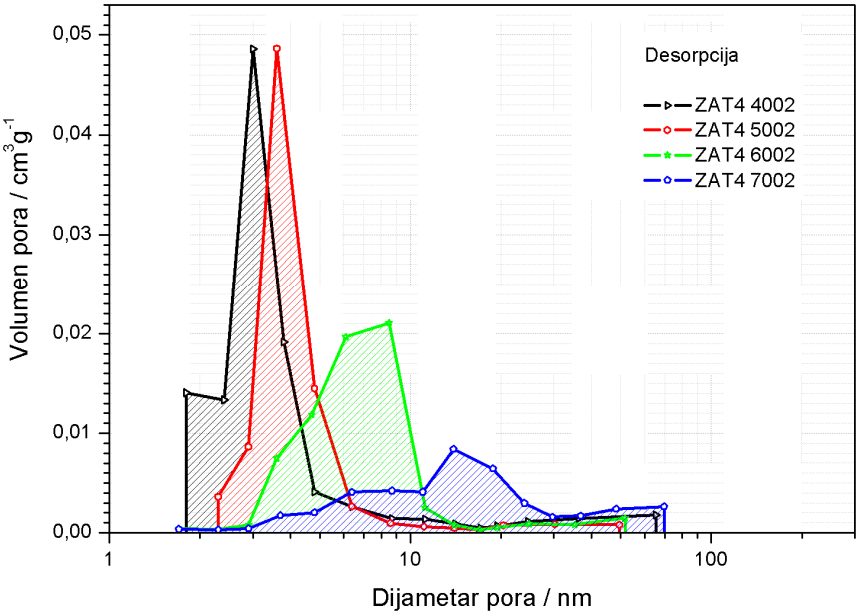
Slika 19 Raspodjela veličine pora tijekom adsorpcije uzorka ZAT 3 termički obrađenih pri temperaturi od 400, 500, 600 i 700 °C u trajanju od 2h



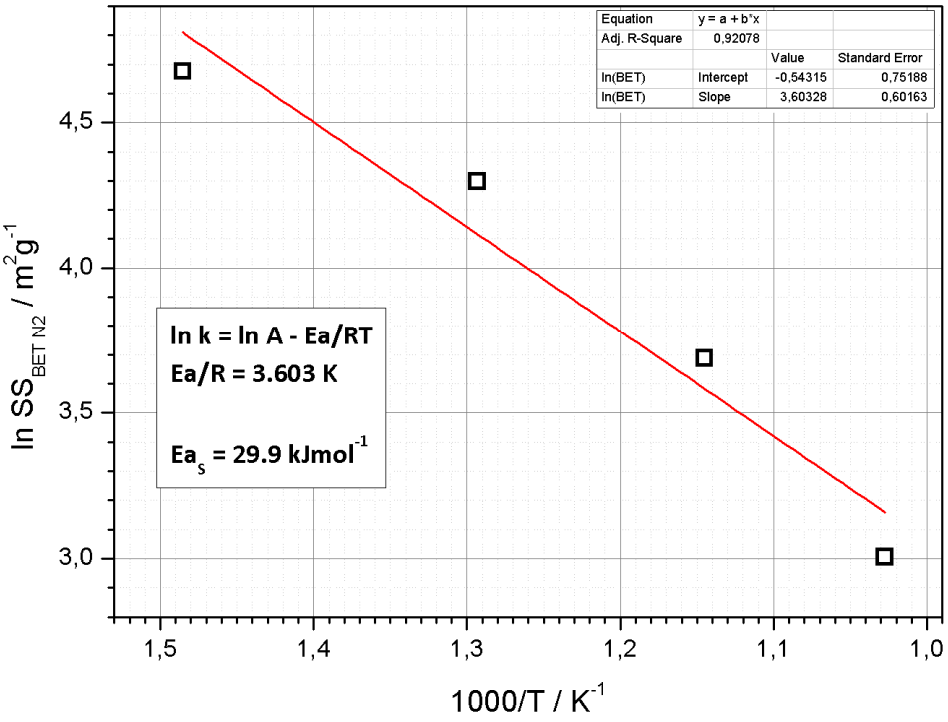
Slika 20 Raspodjela veličine pora tijekom desorpcije uzorka ZAT 3 termički obrađenih pri temperaturi od 400, 500, 600 i 700 °C u trajanju od 2h



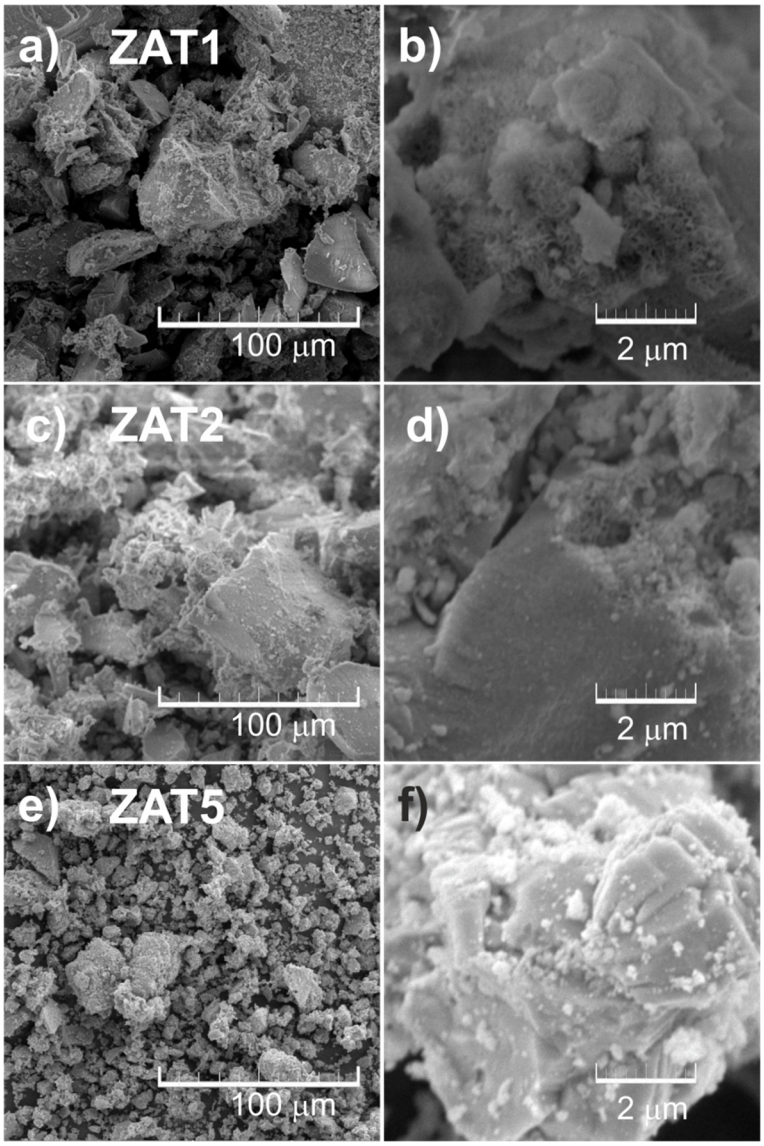
Slika 21 Raspodjela veličine pora tijekom adsorpcije uzorka ZAT 4 termički obrađenih pri temperaturi od 400, 500, 600 i 700 °C u trajanju od 2h



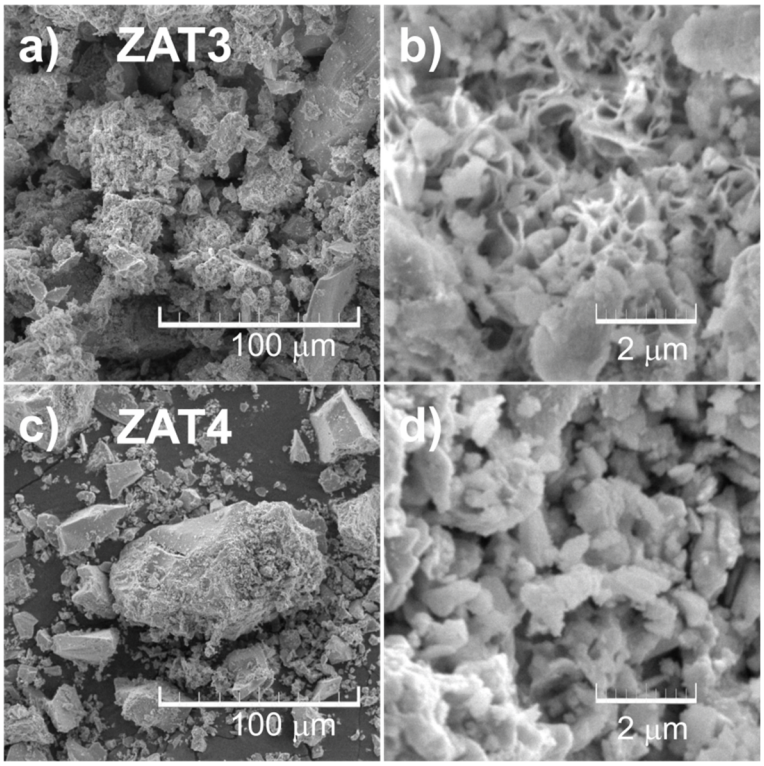
Slika 22 Raspodjela veličine pora tijekom desorpcije uzorka ZAT 4 termički obrađenih pri temperaturi od 400, 500, 600 i 700 °C u trajanju od 2h



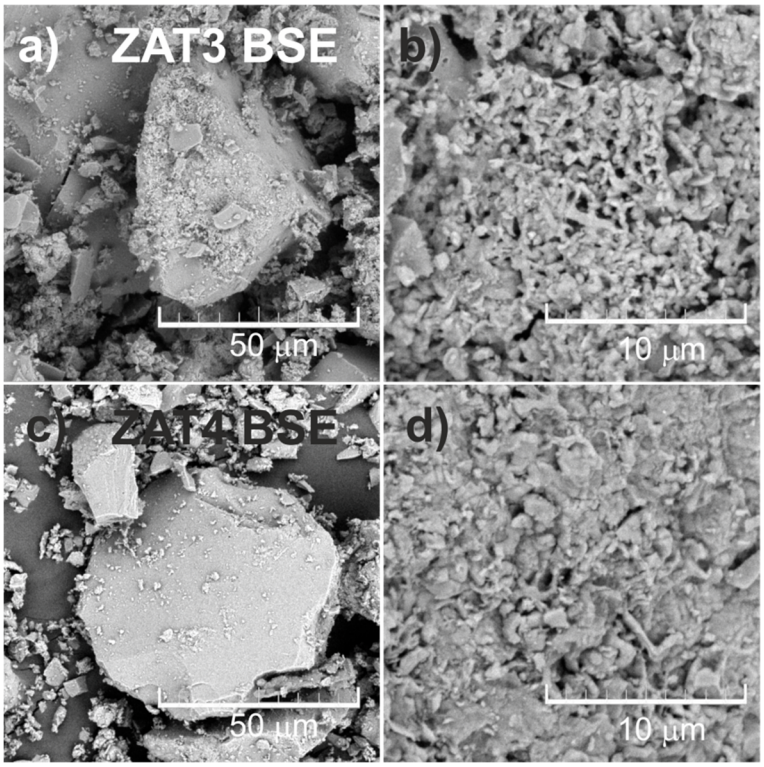
Slika 23 Kinetika sinteriranja uzorka ZAT3



Slika 24 SEM uzoraka ZAT 1, ZAT 2 i ZAT 5 pri dva povećanja



Slika 25 SEM uzorka ZAT 3 pri dva povećanja



Slika 26 SEM BSE eletronima uzorka ZAT 4 pri dva povećanja

5 RASPRAVA

Uzorci su uspješno sintetizirani pomoću sol-gel sinteze. Osušeni gelovi ispitani su metodom diferencijalne termičke analize. Ponašanje svih gelova različitog kemijskog sastava tijekom procesa termičke obrade može se u grubo generalizirati. Pri tome prvo dolazi do otpuštanja adsorbirane i kemisorbirane vode i ostataka otapala pri temperaturama do 200 °C, što se uglavnom očituje kroz mali gubitak mase i endotermnim maksimumima. Pri nešto višim temperaturama u području 200 – 400 °C dolazi do raspada prekursora korištenih za sintezu, dolazi do otpuštanja organskih ostataka kao i do gorenja nitrata. Ovo područje karakterizirano je nizom preklopljenih endotermnih i posebice egzotermnih maksimuma te značajnim gubitkom mase. Iako do kristalizacije u nekim uzorcima dolazi i pri temperaturama nižim od 400 °C, većina kristalizacijskih procesa odvija se pri temperaturama višim od 400 °C pa do 1000 °C. Pri visokim temperaturama nema više značajnijeg gubitka mase osim postupnog izgaranja organskih ostataka, dok su kristalizacije slabo vidljive kao egzotermni maksimumi što se vidi na slici 11 i 12.

Kako bi se točnije mogao utvrditi redoslijed nastanka i nestanka određenih spojeva, svi gelovi zagrijavani su u peći do temperature od 150, 250, 350 i 450 °C te potom odmah ohlađeni i podvrgnuti XRD i FTIR analizama. Te temperature odabrane su kao karakteristične na temelju DTA/TG analize. Tim postupkom omogućen je bolji uvid u procese koji se odvijaju do danih temperatura, što će u konačnici omogućiti točniju asignaciju rezultata termičke analize.

FTIR analiza potvrđuje da se voda nalazi samo u uzorcima obrađenim pri nižim temperaturama što je vidljivo na slici 13. Također, na višim temperaturama primjetno je slabljenje maksimuma koje se mogu povezati s organskim skupinama karakterističnim za korištene prekursore, a isto se može primijetiti i za nitrate u uzorcima gdje su korišteni nitratni prekursori.

XRD analiza potvrđuje rezultate FTIR analize, a to je prikazano na slici 14. Na sobnoj kao i pri nižim temperaturama prisutne su faze koje su korištene kao prekursori u sintezi. Njihovom razgradnjom uzorci postaju skoro amorfni na temperaturama oko 250°C da bi pri višim temperaturama, a posebice na temperaturi od 450 °C kod svih uzoraka bile prisutne bar neke faze produkta. U Tablici 2 prikazan je fazni sastav uzoraka obrađenih na nekoliko temperatura na temelju DTA/TG, FTIR i XRD analiza.

Tabela 2 Faze u uzorcima kao funkcija termičke obrade

Temperatura term. obrade - prekid / °C	Faze u uzorcima
Sobna temp.	cink nitrat hidroksid hidrat, cink hidroksid nitrat hidrat
150	<cink nitrat hidroksid hidrat,<cink hidroksid nitrat hidrat
250	ganit, cinkit
350	>ganit, >cinkit
450	>>ganit, >>cinkit

Potom su svi gelovi obrađivani na temperaturama 400, 500, 600 i 700 °C. Te temperature bi trebale biti bliske temperaturi primjene finalnog sorbensa/katalizatora za HTGD proces. Uzorci su potom analizirani FT-IR i XRD metodama kako bi se utvrdio fazni sastav na pojedinim temperaturama za pojedine uzorke, to je prikazano na slikama 15 i 16 . Na višim temperaturama FT-IR metodom bilo je moguće pratiti samo karakteristične vrpce vibracija Al-O, Ti-O, i Zn-O. XRD analiza pak daje nedvojbeni kristalni sastav na svakoj temperaturi za pojedine uzorke. Na temelju tih rezultata trebalo bi biti moguće selektirati najpovoljniji uzorak, tj. najpovoljniji inicijalni kemijski sastav te također najpovoljniju temperaturu obrade, tj. uporabe uzorka. U Tablici 3 dan je kristalni sastav uzoraka s različitim kemijskim sastavom.

Tabela 3 Kristalni sastav uzoraka s različitim kemijskim sastavom

Uzorak	Faze u uzorcima
ZAT1	ganit (400-700°C)
ZAT2	ganit (400-700°C), cinkit (700 °C)
ZAT3	ganit (400-700°C), cinkit (400-700°C), cink titanat (700°C)
ZAT4	ganit (400-700°C), cinkit (400-700°C), cink titanat (600-700°C)
ZAT5	cinkit (400-700°C), cink titanat (700°C) ekandrevizit (ecandrewsite, ZnTiO3) (500-700°C), rutil (600-700°C)

Na temelju XRD analize utvrđeno je da se svi uzorci (osim graničnih ZAT1 i ZAT5) sastoje od više kristalnih faza ili čvrstih otopina. Najinteresantnija faza, koja omogućava

najveće iskorištenje uzorka u smislu HTGD procesa (sulfurizacije – desulfurizacije) je ZnO. Također ostale faze Zn-spinela mogu biti od interesa. Stoga su na temelju faznog sastava kao najinteresantniji uzorci izdvojeni ZAT 3 i ZAT 4. Kristalni sastav je samo jedna od stavki koje omogućuje izbor najzanimljivijeg uzorka. Jedan od čimbenika pri izboru su i morfološke karakteristike uzoraka. Veličina čestica također značajno utječe na samu funkcionalnost finalnog sorbensa za HTGD proces. Na temelju rezultata XRD analize provedena je analiza veličine kristalita korištenjem Scherrerove metode. Rezultati su dani u Tablici 4.

Tabela 4 Veličina kristalita spinela u svim uzorcima pri različitim temperaturama termičke obrade

Uzorak	Veličina kristalita / nm			
	400	**500**	**600**	**700**
ZAT 1	13	15	21	30
ZAT 2	12	13	16	22
ZAT 3	12	13	14	20
ZAT 4	27	33	34	44
ZAT 5	87	98	99	105

Primjetne su male dimenzije kristalita za sve uzorke, posebice pri nižim temperaturama termičke obrade. Povišenjem temperature obrade, kristaliti rastu.

Dobar uvid u primjenska svojstva uzoraka omogućena su BET metodom adsorpcijskih i desorpcijskih izotermi dušika. Mjerenja su provedena za selektirane uzorke ZAT 3 i ZAT 4 pri temperaturama 400, 500, 600 i 700 °C i prikazana na slikama 17 i 18. Svi uzorci pri nižim temperaturama imaju asdsorpijsko-desorpcijskihe izoterme koje se može opisati tipom II prema IUPAC preporukama. Takav tip ponašanja ukazuje na odvijanje adsorpcije u monosloju te početak formiranja više slojeva. Povišenjem temperatura obrade tip izotermi prelazi u tip IV. Histereza pretežno tipa H4 svih adsorpcijsko desorpcijskih izotermi uopćuje da se radi o otvorenim porama koje posjeduju određena suženja na krajevima. Raspodjela veličina pora je pretežno monomodalna kao što se može vidjeti na slikama 19 – 22. Parametri BET analize dani su u Tablici 5.

Tabela 5 Rezultati dobiveni BET analizom

Uzorak	Temperatura žarenja 2h	BET površina	Površina mikropora	Volumen mikropora	Prosječni promjer pora (4V/A prema BETu)
	°C	sq, m/g	sq, m/g	cc/g	nm
ZAT 3 400/2	400	107,52	-12,155	-0,007	4,12
ZAT 3 500/2	500	73,57	-5,284	-0,003	5,28
ZAT 3 600/2	600	39,98	-2,279	-0,001	8,76
ZAT 3 700/2	700	20,19	-2,021	-0,001	12,20
ZAT 4 400/2	400	106,77	-24,634	-0,012	3,92
ZAT 4 500/2	500	62,92	-0,004	-0,004	5,3
ZAT 4 600/2	600	31,16	-0,002	-0,002	9,14
ZAT 4 700/2	700	11,99	-1,508	-0,001	14,43

Na temelju rezultata BET analize specifične površine provedena je kinetička analiza sinteriranja. Naime, povišenjem temperature obrade dolazi do srastanja čestica. Veće čestice utječu na smanjenje specifične površine materijala. Promjena specifične površine s temperaturom obrade opisana je funkcijom te su na temelju modela dobiveni kinetički parametri za proces sinteriranja. Rezultati kinetičke analize sinteriranja dani su u tablici 6.

Tabela 6 Rezultati kinetičke analize sinteriranja

Uzorak	Parametri kinetičke analize sinteriranja	
	k	Ea
ZAT3	0.126	29.9
ZAT4	0.581	38.6

Na temelju kinetičke analize sinteriranja utvrđena je energija aktivacije sinteriranja od 30 kJ mol^{-1} i (slika 23).

Tijekom većine prethodnih analiza u manjoj ili većoj mjeri komentirana su neka morfološka svojstva. S obzirom na važnost poznavanja teksture, morfologije i mikrostrukture uzoraka koji se namjeravaju primijeniti kao sorbensi tijekom HTGD procesa bilo je potrebno uzorke ispitati na elektronskom mikroskopu. Rezultati pokazuju da se radi o polidisperznim uzorcima sa širokim rasponom veličine čestica. Same čestice su nepravilnog oblika. Čestice iskazuju velik broj pora, opet sa širokim rasponom veličina što je vidljivo na slikama 24 do 26.

6 ZAKLJUČCI

Sol-gel metodom uspješno su pripravljeni uzorci ZnO-Al_2O_3-TiO_2 različitog sastava. Ispitana je primjenjivost uzoraka za primjenu kao materijala za sorbens tijekom HTGD procesa.

DTA/TG metodom ispitana je termička evolucija gelova, uz pomoć prekida termičke analize te XRD i FT-IR mjerenjima, bilo je moguće asignirati termičke efekte.

Kristalni sastav uzoraka obrađenih na potencijalnoj temperaturi primjene utvrđen je XRD analizom. Među ostalim fazama cinkit i Zn-spinelne faze odgovorne su za isplativost sorbensa, samim time za daljnju analizu odabrani su uzorci sa najviše spomenutih faza.

Na temelju XRD rezultata utvrđena je veličina kristalita od 13-80 nm, te njen porast s temperaturom do 30-105 nm.

Na temelju BET adsorpcijsko desorpcijskih izotermi potvrđeno je ponašanje pretežno sukladno tipu IV te histereze istih pretežno tipa H4. Specifične površine dostizale su vrijednosti preko 100 $m^2\ g^{-1}$.

Rezultati BET-a omogućili su provedbu kinetičke analize procesa sinteriranja. Energije aktivacije procesa sinteriranja kretale su se oko 30-40 $kJmol^{-1}$.

Kao optimalna temperatura obrade odabrana je temperatura od 500 °C. Na toj temperaturi potvrđena su morfologija, mikrostruktura i tekstura uzoraka rezultatima SEM-a.

7 REFERENCE

1. P. Atkins, J. de Paula, Atkins' Physical Chemistry, 8th Ed., Oxford, 2006
2. B. C. Gates, Catalytic Chemistry, Wiley, 1992
3. R.B. Slimane, J. Abbasian, Advances in Environmental Research 4 (2000) 147–162
4. Kołodziejczak-Radzimska, T. Jesionowski:, Materials, **7** (2014) 2833–2881
5. S. S. Kumar, P. Venkateswarlu, V. R. Rao, G. N. Rao, International Nano Letters (2013) 3–30
6. http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=1389 (Preuzeto: 20.08.2015)
7. D. A. H. Hanaor, M. H. N. Assadi, S. Li, A. Yu, C. C. Sorrell, Computational Mechanics, **50** (2012) 185–194.
8. S. M. Gupta, T. Manoj, Chinese Sci. Bull., **56** (2011) 1639–1657.
9. X. Wang, Z. Li, J. Shi, Y. Yu, Chemical Reviews, **48** (2014)
10. S.C. Souza, M.A.F. Souza, S.J.G. Lima, M.R. Cassia-Santos, V.J. Fernandes Jr., L.E.B. Soledade, E. Longo, A. G. Souza, I.M.G. Santos, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 79 (2005) 455–459
11. http://www.ceresana.com/en/market-studies/chemicals/titanium-dioxide/ (Preuzeto 21.08.2015)
12. J. Huang, J. Zhao, X. Wei, Y. Wang, X. Bu, Powder Technology, **180** (2008) 196–202
13. K. Ishikawa, C. Krueger, M. Flytzani-Stephanopoulos, Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects, **157** (1999) 157–166
14. V. Mandić, T. Očko, G. Matijašić, S. Kurajica, Chem. Biochem. Eng. Q. **27** (2013) 43–49
15. J. Zhao, J. Huang, X. Wei, Y. Fang, Y. Wang, Journal of Fuel Chemistry and Technology, **35** (2007) 66−71
16. W. J. W. Bakker, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, Chemical Engineering Journal, **96** (2003) 223–235
17. X. Bu , Y. Ying, C. Zhang, W. Peng, Powder Technology, **180** (2008) 253–258
18. K. Ishikawa, Kinetics study of reduction/ sulfidation of ZnO and zinc titanate powders in drop-tube furnace, Master Degree at Massachusetts Institute of Technology, 1995
19. J. B. Chung, J. S. Chung, Chemical Engineering Science, **60** (2005) 1515–1523
20. M.R. Mohammadi, D.J. Fray, Journal of the European Ceramic Society 30 (2010) 947–961

21. S. Y. Jung, S. J. Lee, T. J. Lee, C. K. Ryu, J. C. Kim, Catalysis Today **111** (2006) 217–222
22. W. Lei, W. Z. Lu, J. H. Zhu, X. H. Wang, Materials Letters **61** (2007) 4066–4069
23. M. Vrankić, B. Gržeta, V. Mandić, E. Tkalčec, S. Milošević, M. Čeh, B. Rakvin, Journal of Alloys and Compounds **543** (2012) 213–220
24. D. Petkoviček: Priprava kordijeritne keramike sol-gel postupkom, Diplomski rad, FKIT, Zagreb, (2006)
25. I. Pelegrin, Priprava anatasa sol-gel postupkom, Završni rad, FKIT, Zagreb (2011)
26. I. Hlupić, Priprava miješanih oksida ZrO2 i TiO2 sol-gel postupkom , Završni rad, FKIT, Zagreb (2014)
27. T. Filetin, Primjena nanomaterijala u tehnici, Bilten Razreda za tehničke znanosti. God. 6 (2003), br. 1, 29-52
28. J. Macan, Kemija u industriji, 57 (7-8) 355–361 (2008)
29. B. Prugovečki, E. Meštrović, Difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku,skripta za internu upotrebu, Zagreb 2011.
30. B. Kaitner, Difrakcija rendgenskih zraka na monokristalu, interna skripta, Zagreb 1983.
31. http://www.pro-therm.com/images/infrared_basics_figure2_large.gif (Preuzeto: 02.09.2015)
32. P. Novak, T. Jednačak, Strukturna analiza spojeva spektroskopskim metodama, I. izdanje, Varaždin, 2013, 71.
33. B. Stuart, Infrared Spectroscopy Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons, Canada, 2004
34. D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, Osnove Analitičke kemije, Školska knjiga, Zagreb, 1999
35. J. I. Goldstein et al, Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis, 2nd ed., Plenum Press, New York. © 1992 Springer Science
36. Y. Leng, Materials Characterization, Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods, JohnWiley & Sons (Asia) Pte Ltd, Singapore 2008
37. A. Peter J. Goodhew, John Humphreys, Richard Beanland, Electron Microscopy and Analysis, Taylor& Francis Group 2001
38. G. Mršić, S. Žugaj, Analiza GSR čestica upotrebom elektronskog mikroskopa (SEM/EDX), Policija i sigurnost, (Zagreb), godina 16. (2007), broj 3-4, 179-200
39. S. Brunauer, P. H. Emmett i E. Teller, J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309–319
40. http://www.britannica.com/science/differential-thermal-analysis (Preuzeto: 03.09.2015)

41. P. J. Haines, Principles of Thermal Analysis and Calorimetry, The Royal Society of Chemistry, 2002.

ŽIVOTOPIS

Maja Lovrić rođena je 22. siječnja 1993. godine u Slavonskom Brodu. Osnovnu školu „*Julija Klovića*“ završila je u Zagrebu 2007. godine. Gornjogradsku gimnaziju u Zagrebu završila je 2011. godine te potom upisala Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, smjer *Ekoinženjerstvo*. Stručnu praksu odradila je u Klinici za tumore Kliničkog bolničkog centra „*Sestre milosrdnice*“ u Zagrebu. Završni rad naziva *Karakterizacija cinkova alumotitanata* izradila je na Zavodu za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale pod vodstvom prof. dr. sc. Stanislava Kurajice.