Termogravimetrijska analiza uzoraka titanijevog dioksida i cinkovog oksida

Tomljanović, Valerija

Undergraduate thesis / Završni rad

2015

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:182:051580

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Department of Chemistry, Osijek



Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Preddiplomski studij kemije

Termogravimetrijska analiza uzoraka titanijevog dioksida i cinkovog oksida

Završni rad

Mentor

Doc.dr.sc.Berislav Marković

Osijek,2015.

SAŽETAK

Titanijev dioksid pojavljuje se u prirodi u tri polimorfne modifikacije: rutil, anatas i brukit. Cinkov oksid najznačajniji je spoj cinka. Otrovan je za niže organizme (plijesni i gljivice), ima baktericidna svojstva. Oba spoja upotrebljavaju se u proizvodnji pigmenata za boje, krema za sunčanje, pastama za zube, u farmaceutskim i mnogim drugim proizvodima. Nanomaterijali su jednokomponentni ili višekomponentni materijali čija je barem jedna dimenzija komponente između 0,1 i 100 nanometara.

Termogravimetrijska analiza je metoda termalne analize koja se temelji na mjerenju promjene mase uzorka kao funkcije temperature ili kao funkcije vremena (pri konstantnoj temperaturi). Metodom simultane TGA/DSC analize ispitana su četiri uzorka titanijeva dioksida i jedan cinkovog oksida, te su rezultati prokomentirani.

Ključne riječi: anatas, rutil, nanomaterijali, termogravimetrija.

ABSTRACT

Titanium dioxide (titania) is naturally occurring in nature in three polymorphic modifications: rutile, anatase and brookite. Zinc oxide is the most important zinc compound. It is poisonous for lower organisms (fungus and yeast), and it has antibacterial properties. Both compounds are used in production of various paints, sun block creams, toothbrush paste, in pharmaceutical and many other products. Nanomaterials are single or multi component materials in which at least one of the components has dimensions between 0.1 and 100 nanometers.

Thermogravimetry analysis is a method of thermal analysis based on measuring change in mass of sample as a function of temperature or as a function of time (at constant temperature). Using the simultaneous TGA/DSC method, four different titania samples, and one zinc oxide sample were investigated and commented.

Keywords: anatase, rutile, nanomaterials, thermogravimetry

SADRŽAJ

1. UVOD 1
1.1. TITANIJEV DIOKSID 1
1.1.1. ANATAS 2
1.2. FAZNI PRIJELAZ IZ ANATASA U RUTIL 4
1.3 CINKOV OKSID 4
1.4. NANOMATERIJALI 5
1.5. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA (TGA) 6
1.6. DIFERENCIJALNA PRETRAŽNA KALORIMETRIJA (DSC) 7
2. MATERIJALI I METODE 8
3. REZULTATI I OBJAŠNJENJE 9
4. ZAKLJUČAK 15
5. LITERATURA 16

1. UVOD

1.1. TITANIJEV DIOKSID

Titanijev(IV) oksid ili titanijev dioksid u prirodi se pojavljuje u tri polimorfne modifikacije: rutil, anatas i brukit(Slika 1.). Rutil i anatas kristaliziraju u tetragonskom kristalnom sustavu dok brukit kristalizira u rompskom kristalnom sustavu. Najčešći oblik titanijevog dioksida u prirodi je rutil i on je ujedno i termodinamički najstabilniji. Zagrijavanjem ananasa ili brukita na dovoljno visoku temperaturu, oni prelaze u termostabilniju modifikaciju rutil.Koordinacijski broj titanija u sve tri modifikacije je šest. Industrijski se titanijev dioksid najčešće dobiva obradom rutilne sirovine solnom (kloridnom) kiselinom. Nastali titanijevtetra klorid ($TiCl_4$) potom se spaljuje i nastaje oksid. Zbog visokog indeksa loma, titanijev oksid se najčešće koristi kao pigment u bojama za zidove, u kremama, pastama za zube, u prehrambenoj industriji pod oznakom E171. Osim kao pigment, TiO_2 ima široku upotrebu u području fotokatalize,fotonaponskih ćelija,poluvodiča,nanocijevi i drugdje.

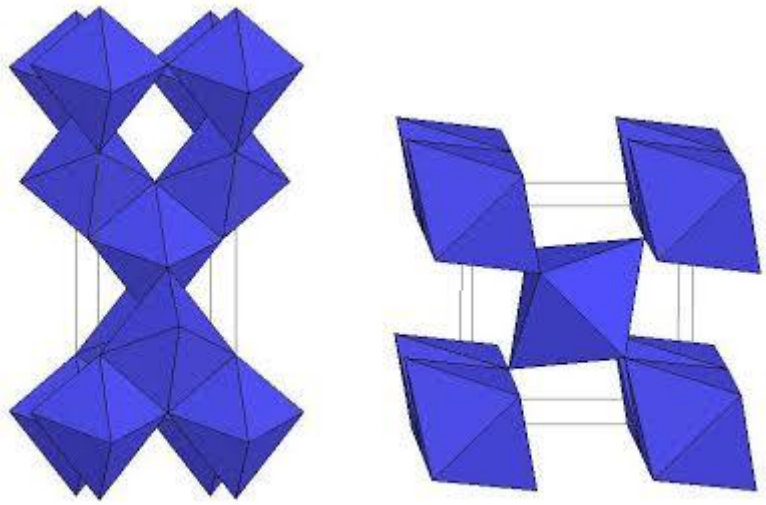


Slika 1. Anatas,rutil i brukit (slijeva na desno)

1.1.1. ANATAS

Svojstva i dobivanje

Anatas ima dužu vertikalnu os u kristalnoj rešetci od rutila,a ta razlika u udaljenosti između vertikalnih osi ima za posljedicu da anatas ima drugačija svojstva od rutila(Slika 2.).



Slika 2. Kristalna rešetka anatasa i rutila

Anatas nije termodinamički stabilan,već kinetički pa kad se zagrije na temperaturu od 550 °C do 1000 °C,ovisno o primjesama,odmah prelazi u ravnotežnu rutilnu fazu.

Najčešći načina dobivanja su kloridni i sulfitni procesi. U kloridnom procesu se mineral ilmenit ($FeTiO_3$) prevodi u $TiCl_4$ tako da se reducira s koksom i oksidira u plinovitom kloru pri 1000 °C. $TiCl_4$ se destilira i odmah potom oksidira u struji kisika što konačno daje čisti TiO_2 s većim udjelom anatasa

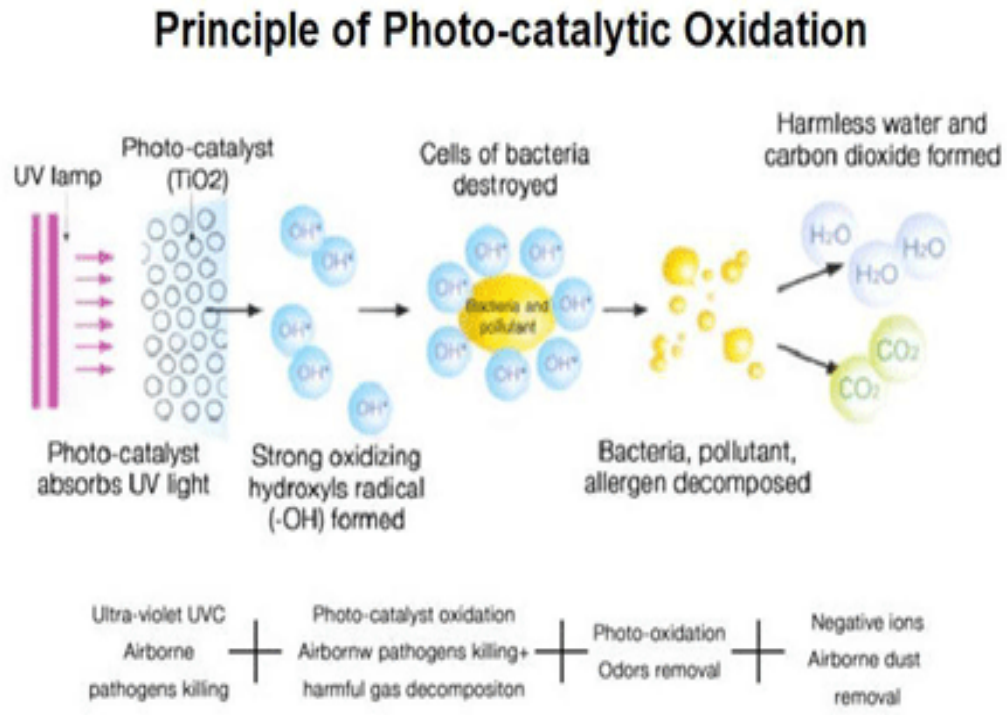
$$2\ FeTiO_3 + 7\ Cl_2 + 6\ C \rightarrow 2\ TiCl_4 + 2\ FeCl_3 + 6\ CO$$

U sulfatnom procesu se ruda ilmenit($FeTiO_3$) otapa u sumpornoj kiselini,a nusprodukt $FeSO_4$se iskristalizira i filtrira te daljnjim procesom dobiva se čisti TiO_2 s većinskom rutilnom fazom. Ukoliko se želi dobiti anatas posebnih svojstava koristi se sol-gel postupak.

Primjena anatasa

Zbog svojih svojstava anatas se primjenjuje u različitim granama industrije. Zbog visoke vrijednosti refrakcijskog indeksa anatas se koristi kao pigment u bojama za zidove,sredstvima za sunčanje,u pastama za zube,perivim bojama, kao punilo za plastične materijale.

Primijećeno je da TiO_2 ima veliku fotokatalitičku aktivnost u UV području te da može razgraditi većinu organskih zagađivača u zraku i vodi.Od tri polimorfne modifikacije anatas je pokazao najveći potencijal u području fotokatalize. TiO_2 adsorbira foton i prelazi u pobuđeno stanje prilikom čega elektron prelazi iz valentne vrpce u vodljivu gdje može djelovati redukcijski,a iz sebe ostavlja prazninu u valentnoj vrpci koja je tada jaki oksidans (Slika 3.)



Slika 3. Prikaz procesa fotokatalize zagađivača

1.2. FAZNI PRIJELAZ IZ ANATASA U RUTIL

Fazni prijelaz anatasa u rutil počinje pri približno 600 °C, ali temperaturni raspon može varirati od 400 °C do 1200 °C što je ovisno o uzorku i metodi. Fazni prijelaz iz anatasa u rutil nije prijelaz koji se odvija naglo i brzo. Kinetika faznog prijelaza ovisi o:

- Veličini čestica
- Obliku čestice
- Površini čestice
- Nečistoćama
- Mjernoj tehnici

I anatas i rutil imaju tetragonsku građu. U tetragonskoj jediničnoj ćeliji rutila ioni Ti^{4+} smješteni su u kutove i u središte dok su kisikovi ioni smješteni naizmjenično u dijagonalama na razmaku *c*/2. Svaki ugao pripada trima oktaedrima pa na svaki ion titana otpada 6“trećina“kisika,tj.dva atoma. Kristalnoj rešetci anatasa pripada četiri atoma kisika.

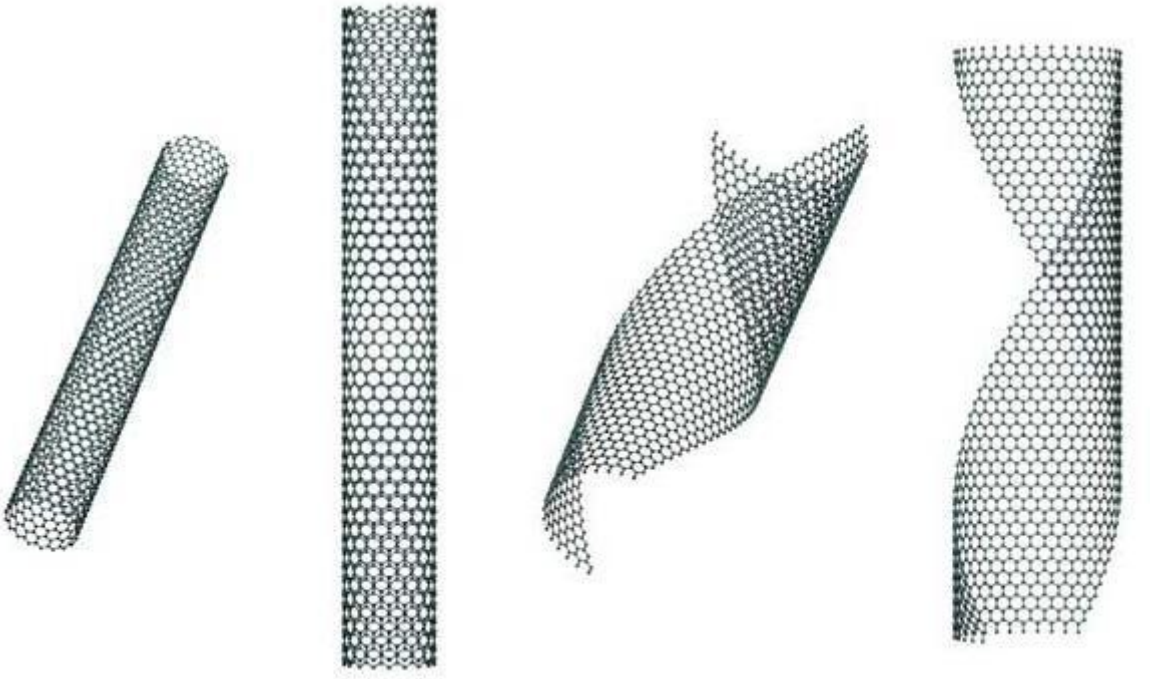
U prijelazu iz strukture anatasa u strukturu rutila mora doći do drugačijeg rasporeda atoma unutar kristalne rešetke.

1.3 CINKOV OKSID

Cinkov oksid (ZnO) najznačajniji je spoj cinka. Amfoteran je. U prirodi se nalazi kao mineral cinkit u obliku bijelih heksagonskih kristala. Pri sobnoj temperaturi je bijel amorfan prah koji zagrijavanjem reverzibilno postaje žut. Otrovan je za niže organizme (plijesni i gljivice) i ima veliku sposobnost apsorpcije ultraljubičastih i rendgenskih zraka. Upotrebljava se kao bijela slikarska boja (cinkovo bijelilo). Koristi se u proizvodnji automobilskih guma, u medicini pri liječenju rana i kožnih bolesti, u kozmetici kao sastojak tvari za zaštitu od rendgenskog i ultraljubičastog zračenja, sapuna, pudera i depilatora, te u farmaciji za masti i paste.

1.4.NANOMATERIJALI

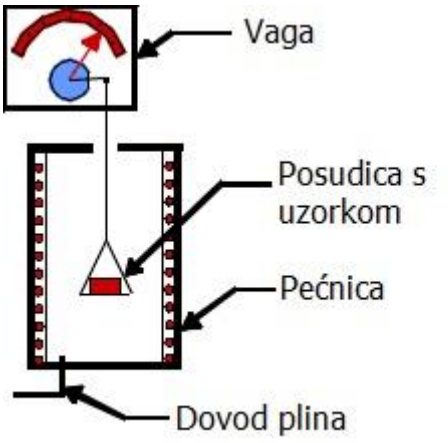
Nanomaterijali su jednokomponentni ili višekomponentni materijali kod kojih je barem jedna dimenzija komponente u rasponu između 0,1 i 100 nm. Toj skupini pripadaju nanočestice,nanovlakna i nanocijevčice. Prema materijalu,nanočestice se mogu podijeliti u dvije skupine: namjerno načinjene nanočestice(tehničke) i slučajno načinjene nanočestice. Tehničke čestice npr.dendrimeri, stvorene su kako bi poboljšali svojstva na nanorazini (vodljivost,spektralna svojstva,bioraspodjela). Nenamjerno načinjene nanočestice mogu poticati iz prirodnih izvora (čestice nastale erupcijom vulkana).Fulereni ili ugljikove nanocijevčicemogu pripadati i jednoj i drugoj skupini (slika 4.).Cinkov oksid i titanijev dioksid pripadaju isto u nanomaterijale.



Slika. 4. Ugljikove nanocijevčice

1.5. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA (TGA)

Termogravimetrijska analiza je metoda termalne analize koja se temelji na mjerenju promjene mase uzorka kao funkcije temperature ili kao funkcije vremena (pri konstantnoj temperaturi). TGA je široko primjenjivana metoda koja se koristi za: karakterizaciju i identifikaciju materijala, sastav uzorka, određivanje udjela organskog otapala u uzorku, određivanje anorganskog udjela u uzorku (pepeo), udio aditiva kao i mehanizam i kinetiku razgradnje. Uređaj za termogravimetrijsku analizu u osnovi se sastoji od precizne vage povezane s posudicom za uzorak koja se nalazi unutar pećnice koja omogućuje precizno zagrijavanje uzorka.

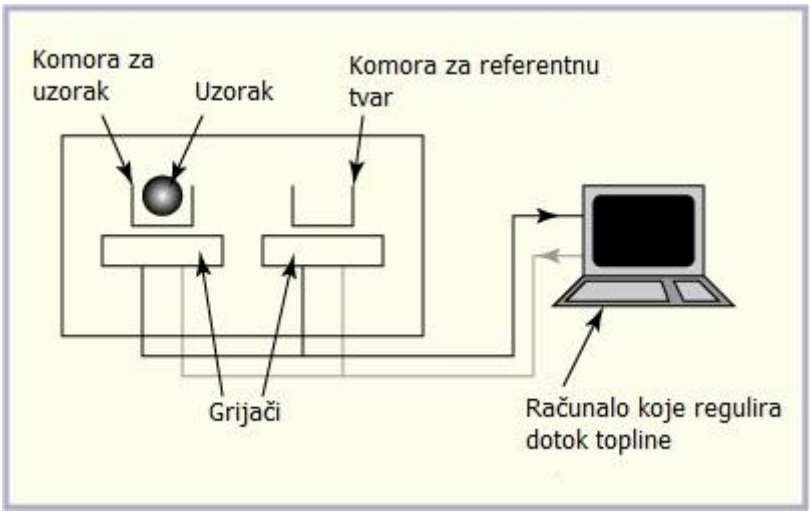


Slika 5. Jednostavni shematski prikaz TGA uređaja

TGA instrument može zagrijati uzorak do temperature od 2000°C (ovisno o vrsti peći koju koristi) i može se kombinirati zajedno s infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FTIR) ili masenom spektrometrijom. Rezultati mjerenja prikazuju se grafom ovisnosti mase o temperaturi u slučaju da se tijekom mjerenja mijenja temperatura ili ovisnost mase o vremenu ukoliko je temperatura prilikom mjerenja konstantna. Za točno određivanje temperature određene promjene može se koristiti i prva derivacija dobivene krivulje.

1.6. DIFERENCIJALNA PRETRAŽNA KALORIMETRIJA (DifferentialScanningCalorimetry - DSC)

Diferencijalna pretražna kalorimetrija je metoda termalne analize uzorka pri koja se temelji na mjerenju razlike topline koju je potrebno dovesti uzorku i referentnoj tvari da bi im se povisila temperatura. Izmjerena toplina prikazuje se kao funkcija temperature. DSC se koristi za promatranje procesa kao što je kristalizacija kao i određivanje temperature staklastog prijelaza i kristalizacije te tališta. Površina ispod pikova grafa može se iskoristiti za određivanje entalpija pojedinih promjena. U suštini uređaj se sastoji od komore za uzorak i komore za poredbenu tvar, preciznog grijača koji ravnomjerno zagrijava obje komore i računala koje detektira razliku u toplini koju je potrebno dovesti pojedinim komorama da bi se održala jednaka temperatura u obje komore.



Slika 6. Jednostavna shema uređaja za DSC.

2. MATERIJALI I METODE

Uzorci:

1) TiO_2 – tetragonska kristalna modifikacija - anatas. Masa uzorka = 47,98 mg

2) TiO_2 nano – tetragonska kristalna modifikacija – rutil. Masa uzorka = 67,32 mg

3) TiO_2 – tetragonska kristalna modifikacija –rutil. Masa uzorka = 94,26 mg. Tvrtka: Chromos d.d., Samobor, Hrvatska.

4) TiO_2 - Masa uzorka = 123,93 mg. Tvrtka: Chromos d.d., Samobor, Hrvatska.

5) ZnOnano – Masa uzorka = 70,88 mg.

Instrument:

Sva mjerenja izvršena su na termalnom analizatoru TGA/DSC 1 STAR System, proizvođača MettlerToledo d.o.o. (Hrvatska).



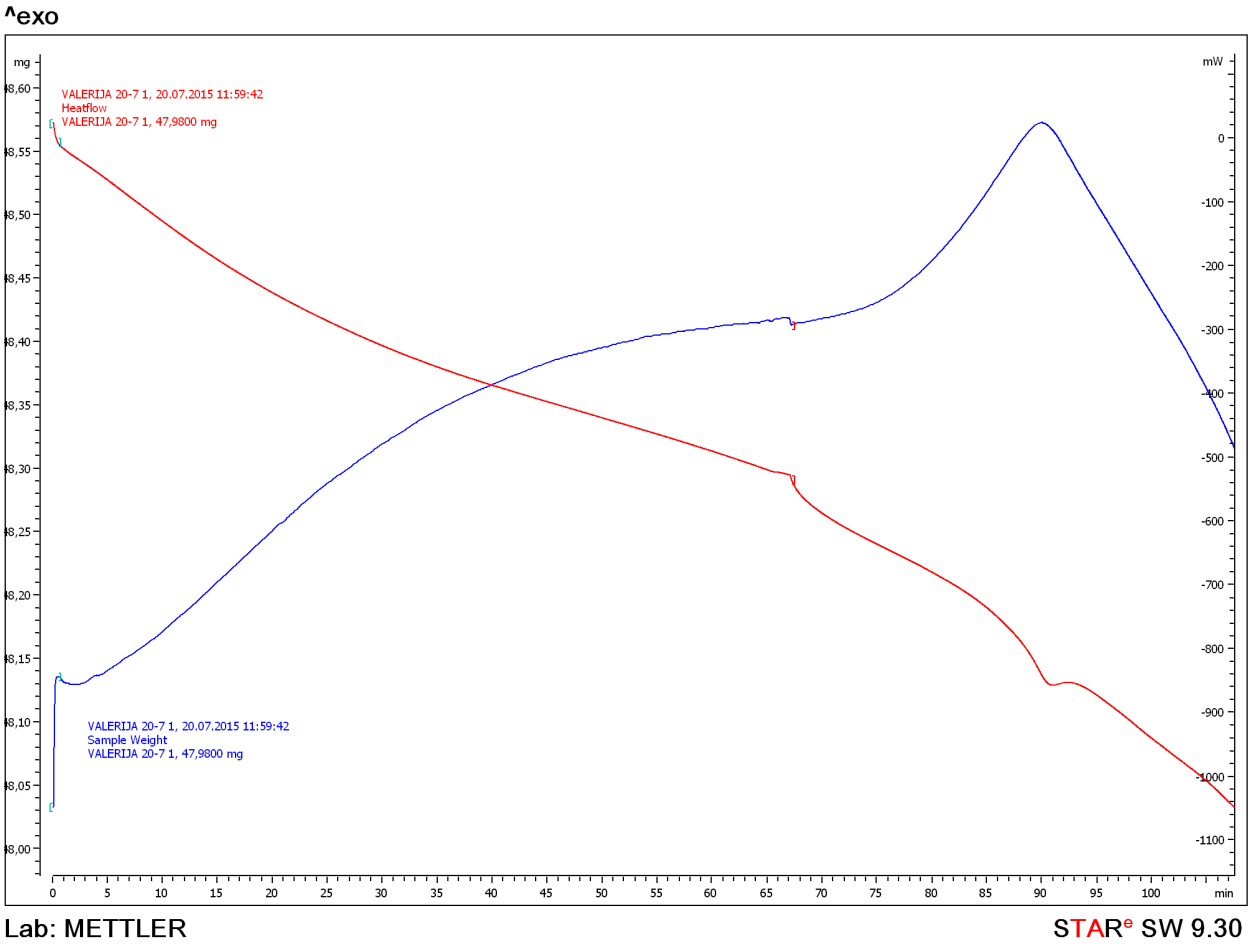
Slika 7. Instrument TGA/DSC 1 STAR System

Metoda:

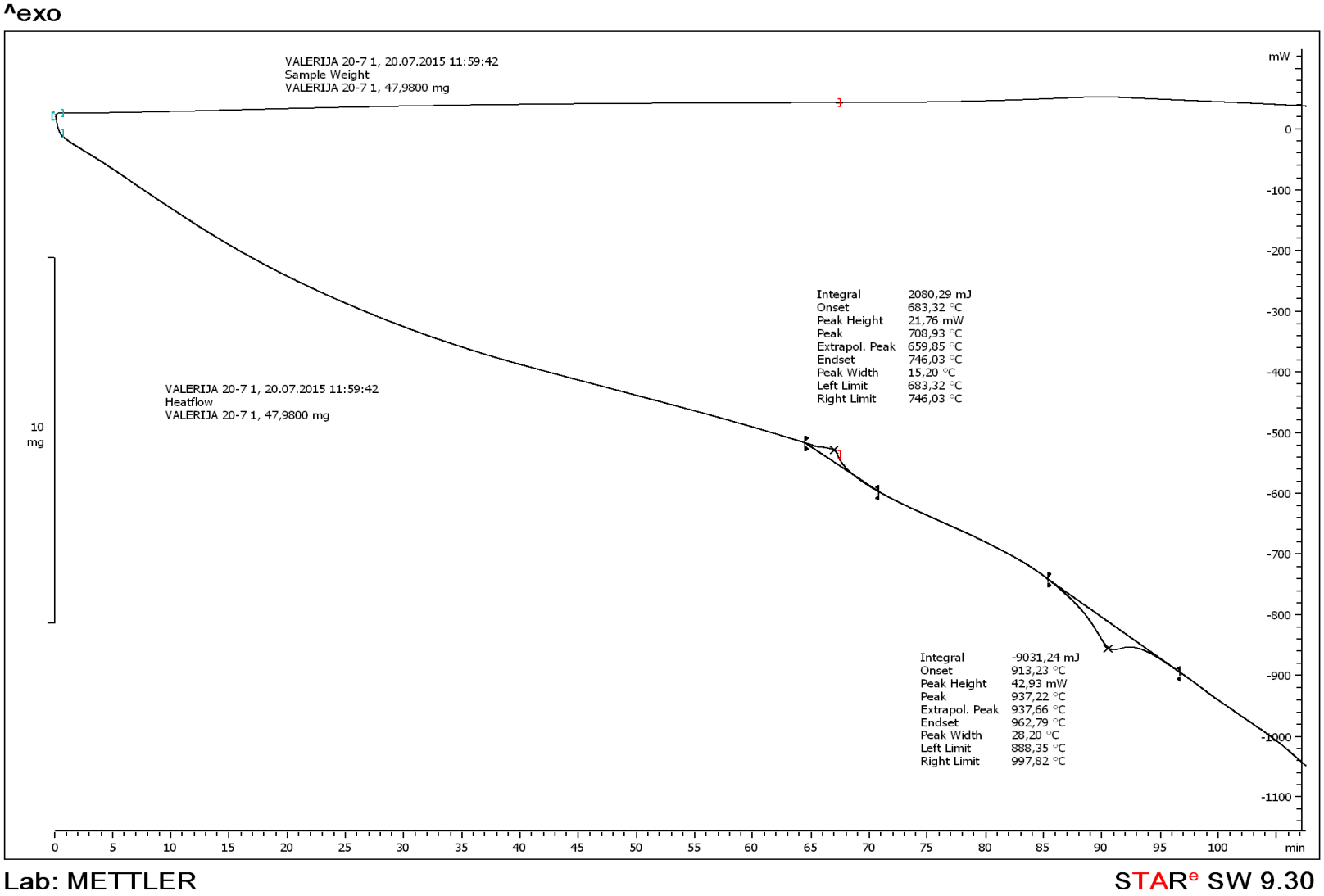
Izvagana je posudica mjernog uređaja od 70 µL i u nju je stavljen uzorak. Masa uzorka izračunala se iz razlike mase posudice s uzorkom i prazne posudice. Posudica s uzorkom stavljena je u uređaj. Uzorak je postepeno zagrijavan u inertnoj atmosferi dušika (N_2) od sobne temperature do 1000°C brzinom zagrijavanja 5°C/min. Nakon što je dosegnuta ciljna temperatura uzorak se počeo hladiti natrag do sobne temperature brzinom 5°C/min.

3. REZULTATI I OBJAŠNJENJE

1) Uzorak broj 1. Anatas – Masa uzorka = 47,98 mg.



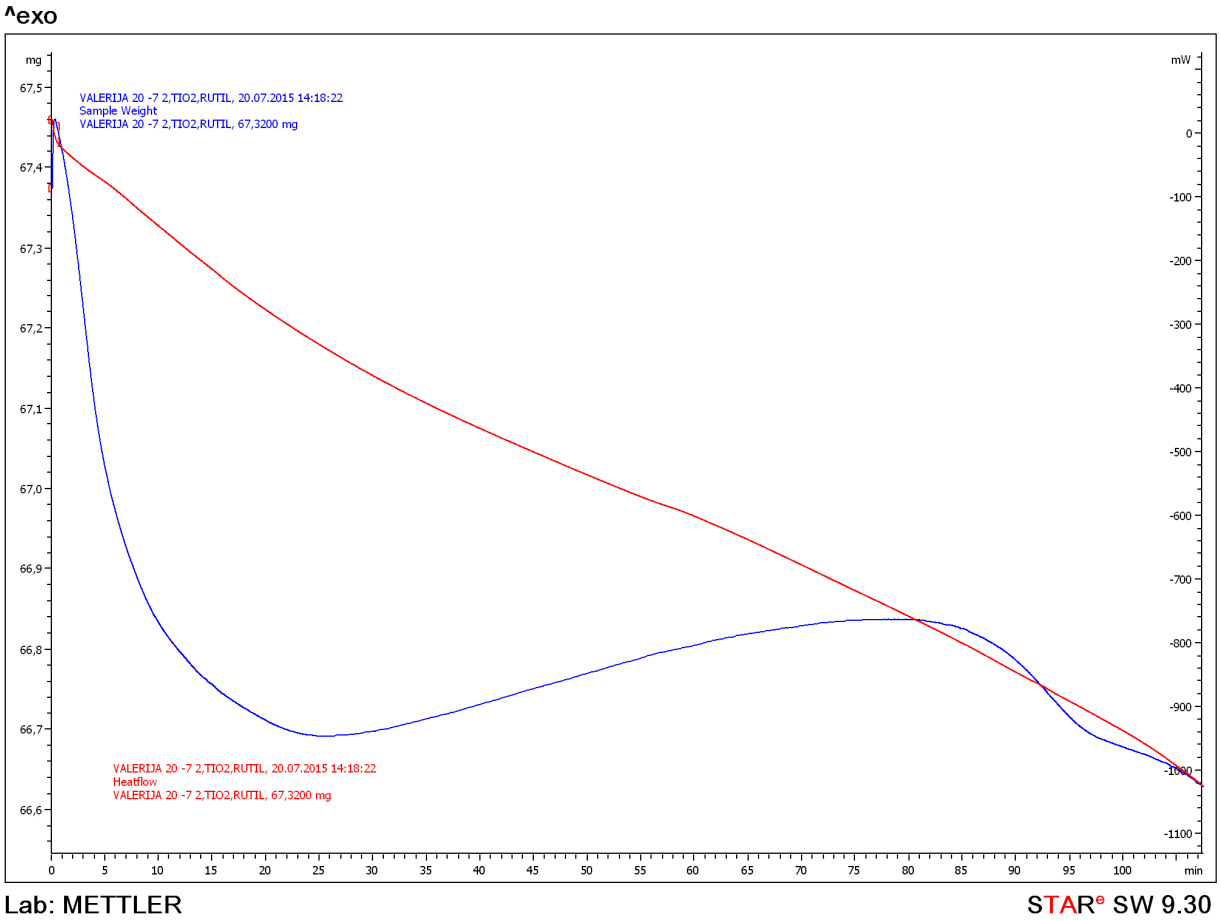
Slika 8. Termogram 1. uzorka



Slika 9. Prva derivacija krivulje termograma 1. uzorka

Termička analiza uzorka broj 1: Iz slike 9. vidljiva su dva pika gdje je došlo do promjene dovođenja topline uzorku. Na prvom piku koji započinje na temperaturi 683,32 °C a završava pri temperaturi 746,03 °C, s vrhom pri temperaturi 708,93°C, dogodila se endotermna promjena u uzorku anatasa pri čemu je uzorak apsorbirao 2080,29 mJ energije. Moguće objašnjenje promjene je prijelaz uzorka iz kristalne modifikacije anatasa u rutil. Drugi pik započinje na temperaturi 913,23°C, završava na temperaturi 962,79°C s vrhom na temperaturi 937,22 °C. Ovdje je došlo do egzotermne reakcije što je vidljivo prema podatku da je uzorak otpustio 9031,24 mJ energije. Trenutno nemam objašnjenje ove navedene pojave.

2) Uzorak broj 2. TiO_2 nano – rutil - Masa uzorka = 67,32 mg

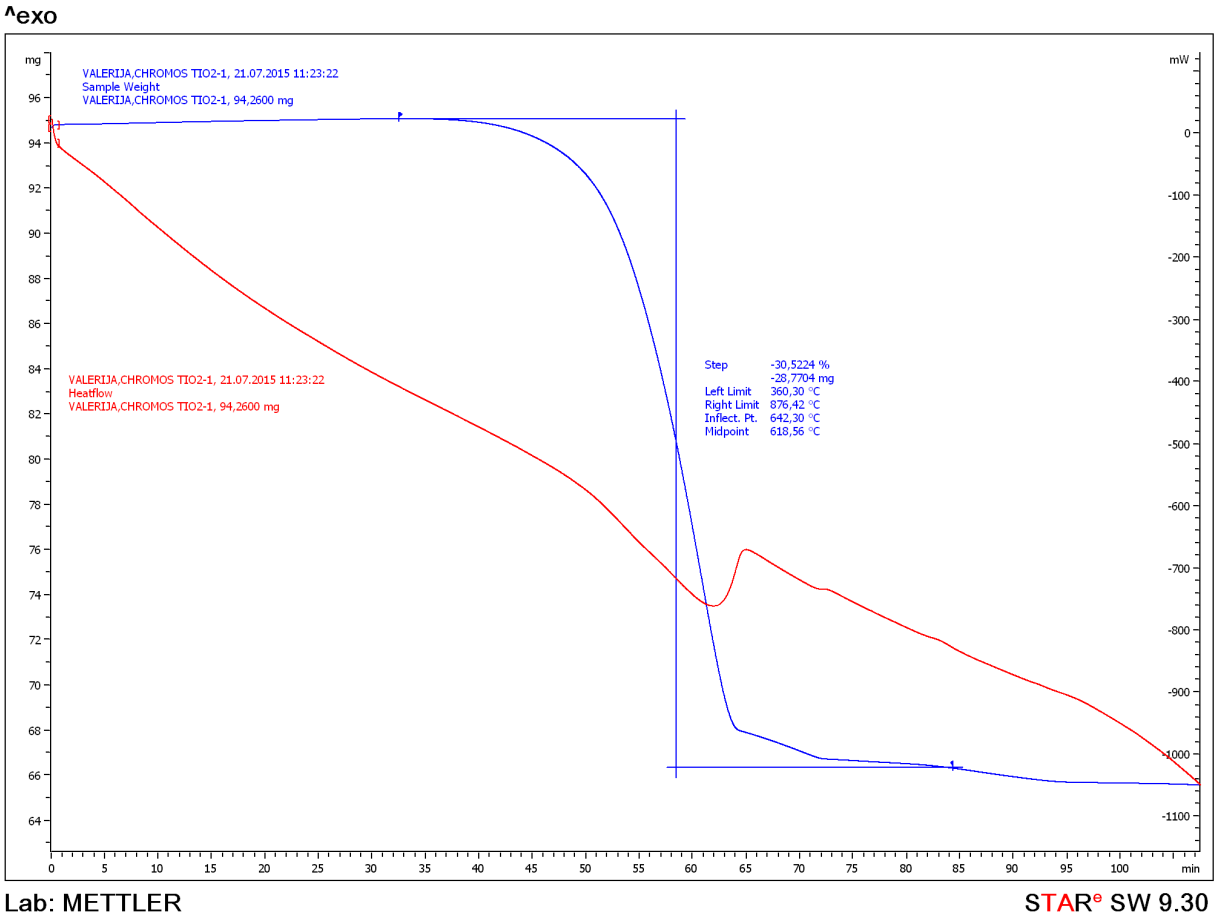


Slika 10. Termogram 2. uzorka

Termička analiza uzorka broj 2: Iz slike 10. vidljivo je smanjenje mase uzorka od 0,63 mg, što se može pripisati gubitku vode u uzorku ili pogrešci mjernog instrumenta. Iz krivulje

toplinskog toka vidljivo je da u uzorku ne dolazi do značajne apsorpcije ili emisije topline. To upućuje da je uzorak nanorutila homogenog sastava, bez značajnih razina primjesa.

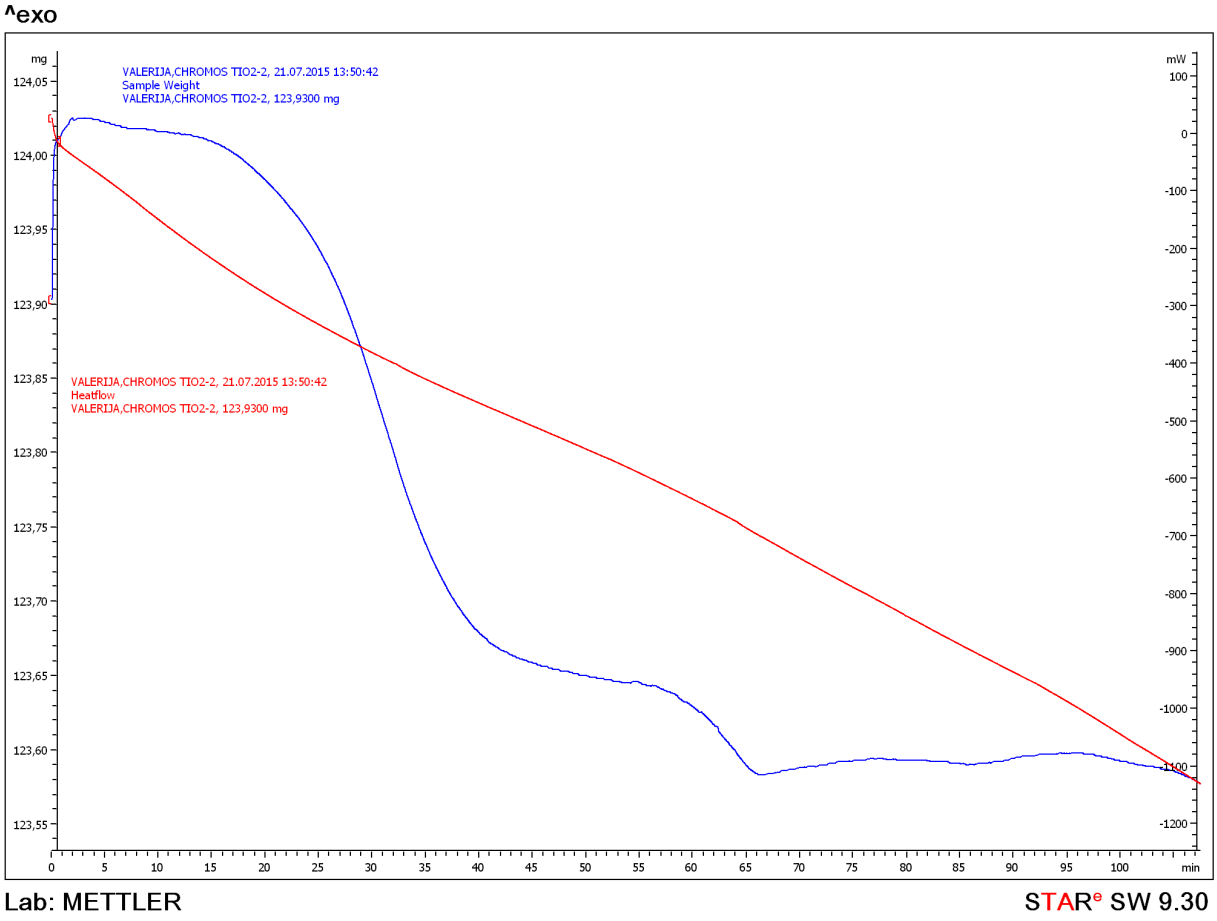
3) Uzorak broj 3. TiO_2 – rutil. Tvrtka Chromos d.d. , Samobor, Hrvatska. Masa uzorka = 94,26 mg



Slika 11. Termogram 3. uzorka

Termička analiza uzorka broj 3: iz slike 11. vidljiv je značajan gubitak mase od 28,7704 mg (30,5224% mase uzorka) koji započinje pri temperaturi 360,30°C, završava pri temperaturi 876,42°C točka infleksije krivulje je pri 642,30°C. Navedena promjena može se pripisati razgradnji različitih primjesa u uzorku. Dok se iz krivulje toplinskog toka vidi egzotermna promjena koja se potencijalno može pripisati promjenama različitih primjesa u uzorku.

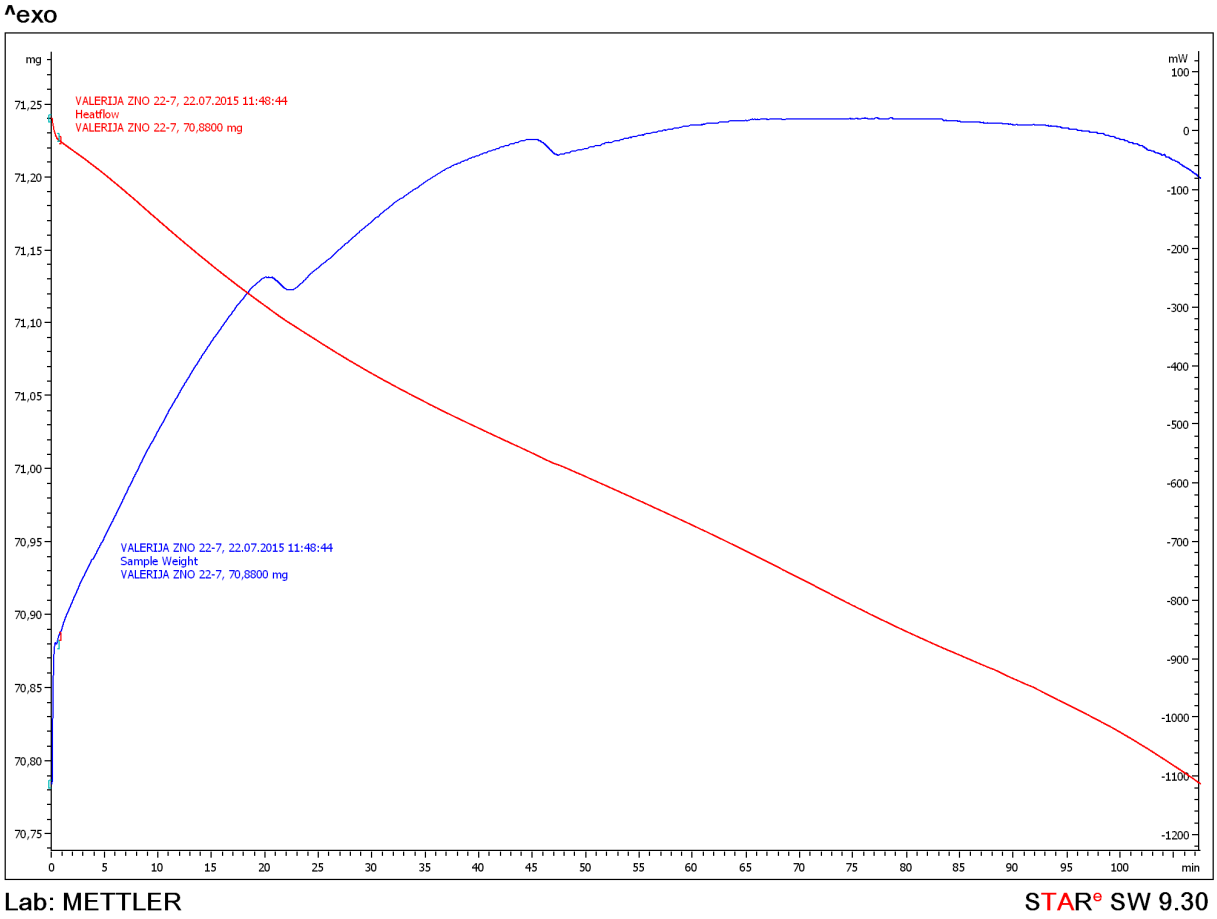
4) Uzorak broj 4. TiO_2 - Tvrtka Chromos, Samobor, Hrvatska. Masa uzorka = 123,93 mg



Slika 12. Termogram 4. uzorka.

Termička analiza uzorka broj 4: Iz slike 12. vidljiv je gubitak mase od 0,28 mg koji se može pripisati isparavanju vode iz uzorka, budući da se radi o vrlo maloj promjeni mase. Iz krivulje toplinskog toka vidljivo je da u uzorku ne dolazi do značajne apsorpcije ili emisije topline.

5) Uzorak broj 5. ZnOnano – Masa uzorka = 70,88 mg.



Slika 13. Termogram 5. uzorka.

Termička analiza uzorka broj 5: Iz slike 13. vidljiv je porast mase od 0,32 mg. Navedeni porast mase može se protumačiti jedino kao pogreška instrumenta. Iz krivulje toplinskog toka ne vidi se nikakva značajna apsorpcija ili emisija topline, što navodi na zaključak da je uzorak ZnO čist, tj. bez primjesa.

4. ZAKLJUČAK

Na temelju uvoda, rezultata i rasprave mogu se donijeti sljedeći zaključci:

- Titanijev dioksid i cinkov oksid često se koriste za izradu različitih nanomaterijala
- Titanijev dioksid dolazi u 3 polimorfne modifikacije: rutil, anatas i brukit. Rutil i anatas kristaliziraju u tetragonskom kristalnom sustavu dok brukit kristalizira u rompskom kristalnom sustavu.Najčešći oblik titanijevog dioksida u prirodi je rutil,on je ujedno i termodinamički najstabilniji.
- U ovom radu analizirani su uzorci titanijevog dioksida (četiri) i jedan uzorak cinkovog oksida u svrhu proučavanja promjena navedenih spojeva prilikom povišenja temperature, pri čemu je korištena termogravimetrijska analiza.
- Analiza TiO_2 pokazala je da se fazni prijelaz iz anatasa u rutil događa u temperaturnom rasponu od 683-746°C
- Analiza je pokazala da je rutil najstabilnija modifikacija, budući da nisu utvrđeni fazni prijelazi rutila
- U uzorku rutila gdje je došlo do značajnog gubitka mase taj gubitak može se pripisati prisustvu različitih primjesa koje se raspadaju pri povišenoj temperaturi.

5. LITERATURA

DAH Hanaor, CC Sorrell. Reviewoftheanatase to rutilephasetransformation. *J Mater Sci,* 2011, 46, 855-874.

N Wetchakun, B Incessungvorn, K Wetchakun, S Phanichphant. Influence ofcalcination temperature on anatase to rutilephasetransformationin TiO_2nanoparticlessynthesizedbymodified sol-gel method. *Mater Lett,* 2012, 82, 195-198.

PJ Haines. PrinciplesofThermalAnalysisandCalorimetry. Royal societyofchemistry, Cambridge, 2002.

D Grdenić. Molekule i kristali. Školska knjiga, Zagreb, 2005.