

Raport de activitate 2015

privind implementarea proiectului ”Nanopigmenti inteligenți cu reflexie în infraroșu apropiat, obținuți prin metoda combustiei, destinați acoperirilor termoreflctorizante (reci)” (142/01.10.2015) în perioada octombrie – decembrie 2015, ETAPA I - 2015

Autori: Robert IANOȘ,
 Radu LAZĂU,
 Roxana BĂBUȚĂ,
 Alina MOACĂ,
 Roxana CORNEA,
 Eliza MUNTEAN

Rezultate livrate în etapa 1 (2015)

	Îndeplinit	Neîndeplinit
Studiu de literatură	Da	-
Protocol de sinteză	Da	-
Set de analize	Da	-
Draft abstract	Da	-
Draft articol	Da	-
Dezvoltarea unui site al proiectului	Da	-
Raport de activitate	Da	-

This work was supported by a grant of the Romanian National Authority for Scientific Research and Innovation, CNCS – UEFISCDI, project number PN-II-RU-TE-2014-4-1587.

Director proiect,
 Ș.l. dr. ing. IANOȘ Robert Gabriel

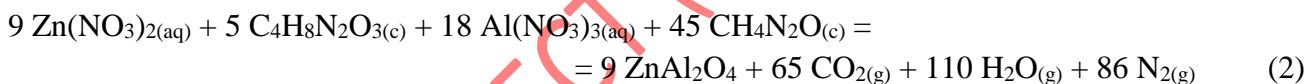
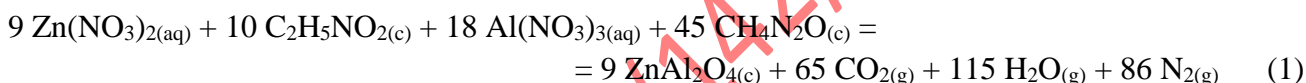
Sinteza prin metoda combustiei și caracterizarea (nano)pigmenților cu reflexie în infraroșu apropiat pe bază de ZnAl₂O₄ (spinel)

A 1.1.1 Elaborarea unui studiu de literatură care să integreze cele mai recente rezultate din domeniul sintezei, proprietăților și aplicațiilor pigmenților cu reflexie în infraroșu apropiat derivați de la ZnAl₂O₄ (spinel).

S-a elaborat un studiu de literatură care sistematizează principalele metode utilizate în sinteza aluminatului de zinc, ZnAl₂O₄. Aceste metode sunt corelate cu structura și proprietățile materialului obținut.

A 1.1.2 Proiectarea rețetelor și stabilirea condițiilor optime pentru sinteza ZnAl₂O₄ prin metoda combustiei: calculul termodinamic al entalpiei standard de reacție și al temperaturii adiabatică, utilizarea azotaților metalici și a diferitelor amestecuri de combustibili, creșterea temperaturii de combustie prin adăugarea de NH₄NO₃.

Pornind de la datele termodinamice disponibile în literatură s-au calculat entalpia standard de reacție și temperatura adiabatică caracteristică reacțiilor (1) și (2).



Valorile puternic negative ale entalpiilor standard (Tabelul 1) caracteristice celor două reacții sugerează faptul că ambele reacții sunt puternic exoterme. Amestecul de uree și asparagină generează o cantitate de căldură ceva mai mare decât amestecul de uree și glicină, însă diferența dintre cele două reacții nu este semnificativă. Temperaturile adiabatică (Tabelul 1) sunt foarte ridicate, reacția (2) fiind caracterizată printr-o temperatură adiabatică puțin mai mare decât cea a reacției (1).

Tabelul 1. Caracteristici ale reacțiilor de combustie (1) și (2).

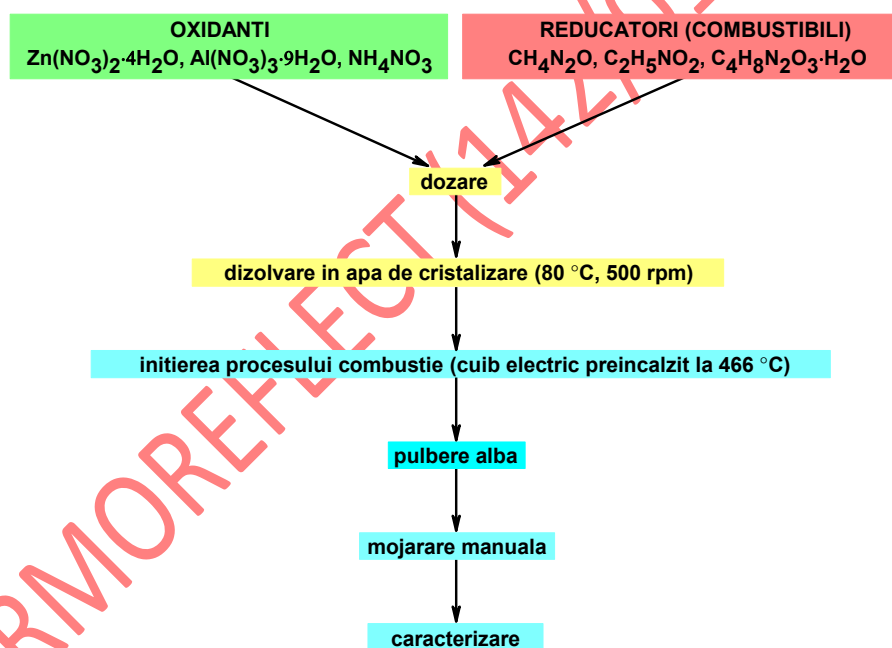
Nr. probă	Entalpia standard de reacție (kJ mol ⁻¹)	Temperatura adiabatică (°C)	Temperatura de combustie (°C)
1 (reacția 1)	- 2872	2648	1580
5 (reacția 2)	- 2886	2706	1575

Pentru obținerea pulberilor de ZnAl₂O₄ prin metoda combustiei (Fig. 1) s-a pornit de la materiile prime prezentate în Tabelul 2. În toate probele raportul molar Al³⁺/Zn²⁺ introduși sub formă de azotați metalici a fost de 2/1. Pentru maximizarea efectului exoterm al reacției de combustie, s-a lucrat cu amestecuri de combustibili formate din uree și glicină (probele 1-4) sau asparagină (probele 5-8). A fost studiat de asemenea rolul adaosului de NH₄NO₃ asupra compoziției fazale.

Tabelul 2. Compoziția molară a rețetelor proiectate pentru obținerea pulberilor de $ZnAl_2O_4$.

Nr. probă	Compoziția molară a amestecurilor de materii prime (fără adaos de apă)					NH_4NO_3 (% masă), Reactivul București
	$Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, Merck	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, Fluka	CH_4N_2O , Merck	$C_2H_5NO_2$, Fluka	$C_4H_8N_2O_3 \cdot H_2O$, Merck	
1	9	18	45	10	-	-
2	9	18	45 x 1.5	10	-	-
3	9	18	45 x 1.5	10 x 1.5	-	-
4	9	18	45 x 1.5	10 x 1.5	-	100 %
5	9	18	45	-	5	-
6	9	18	45 x 1.5	-	5	-
7	9	18	45 x 1.5	-	5 x 1.5	-
8	9	18	45 x 1.5	-	5 x 1.5	100 %

La realizarea acestor amestecuri de combustibili s-a ținut cont de faptul că azotații de aluminiu și respectiv de zinc manifestă o reactivitate diferită față de cei trei combustibili. În acest sens, ureea s-a dozat în raport cu azotatul de aluminiu iar glicina sau asparagina s-au dozat în raport cu azotatul de zinc. În fiecare caz rețetele au fost calculate astfel încât să rezulte 0.05 moli $ZnAl_2O_4$.


 Fig. 1. Schema generală de preparare a pulberilor de $ZnAl_2O_4$ prin metoda combustiei.

Probele 1 și 5 sunt probe în care raportul oxidant/combustibil este riguros stoechiometric, calculat cu ajutorul regulii lui Jain utilizată în chimia propelanților. Probele 2 și 6 sunt probe cu un exces de 50 % uree față de cantitatea stoechiometric necesară. Probele 3 și 7 sunt probe cu un exces de 50 % uree față de cantitatea stoechiometric necesară și un exces de 50 % glicină (proba 3), respectiv asparagină (proba 7) față de cantitatea stoechiometric necesară. Probele 4 și 8 sunt probe cu un exces de 50 % uree față de cantitatea stoechiometric necesară, un exces de 50 % glicină (proba 3), respectiv asparagină (proba 7) față de cantitatea stoechiometric necesară și un adaos de 100 % masă NH_4NO_3 – dozat în raport cu $ZnAl_2O_4$.

După dozare, materiile prime au fost omogenizate și dizolvate în propria apă de cristalizare prin încălzire (80 °C) și agitare magnetică (500 rpm) timp de 30 minute (Fig. 1). Capsula conținând soluția rezultată a fost așezată pe cuibul electric (Fig. 2A) încălzit în prealabil la temperatura maximă, care din măsurările de termografie IR este de 466 °C (Fig. 2B).

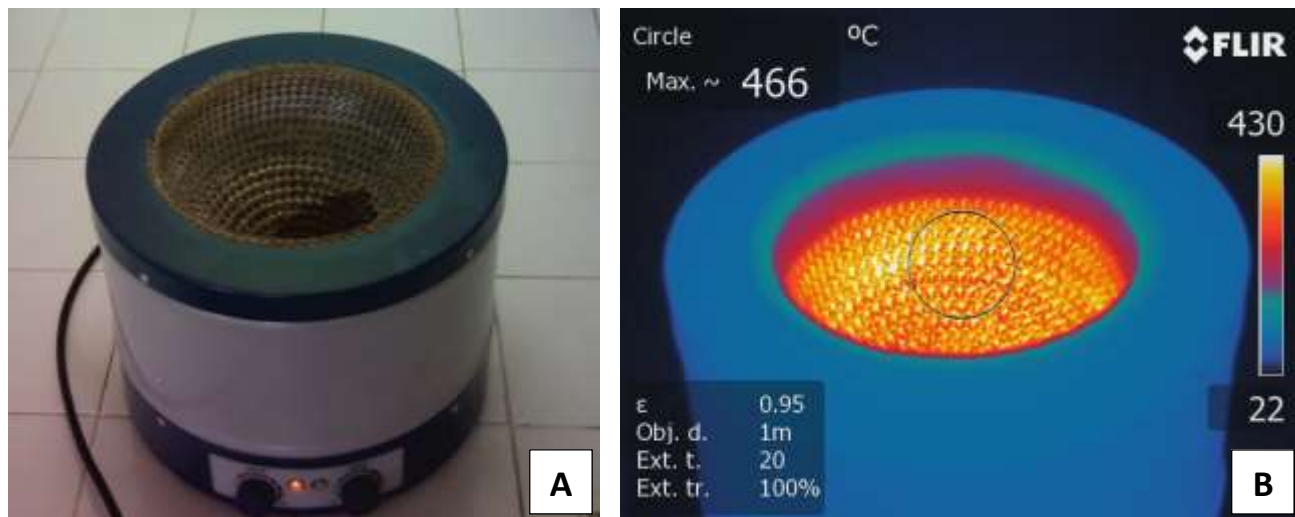


Fig. 2. Cuibul electric utilizat la inițierea reacțiilor de combustie:
A – imagine fotografică (VIS), B – imagine obținută prin termoviziune (IR).

Odată cu creșterea temperaturii o parte din apă se evaporă iar vâscozitatea amestecului crește. La un moment dat se produce inițierea reacției de combustie auto-propagată. În timpul acestui proces, care durează mai puțin de un minut, proba ajunge la incandescență (Fig. 3) și se degajă un volum mare de gaze incolore (CO_2 , H_2O , N_2).



Fig. 3. Imagini în diferite momente (secunde) din timpul desfășurării reacției de combustie (2).

Sub acțiunea frontului de combustie materiile prime sunt transformate într-o pulbere voluminoasă de culoare albă. Probele astfel preparate au fost mojarate manual în capsulă iar ulterior supuse caracterizării.

A 1.1.3 Caracterizarea probelor: TG-DTA, XRD, UV-VIS-NIR, CIEL*a*b*, FT-IR, S_{BET}, SEM-EDX, imagistică în infraroșu. Interpretarea rezultatelor și optimizarea rețetelor.

Variația temperaturii din timpul procesului de combustie s-a măsurat cu ajutorul unei camere cu termoviziune FLIR T 640, la o viteză de înregistrare de 15 cadre pe secundă. Temperaturile de combustie (măsurate prin termoviziune – Fig. 4) sunt mult mai mici (1580 °C în cazul reacției (1), 1575 în cazul reacției (2)) comparativ cu temperaturile adiabatice (Tabelul 1), ceea ce se poate explica în primul rând prin pierderile de căldură.

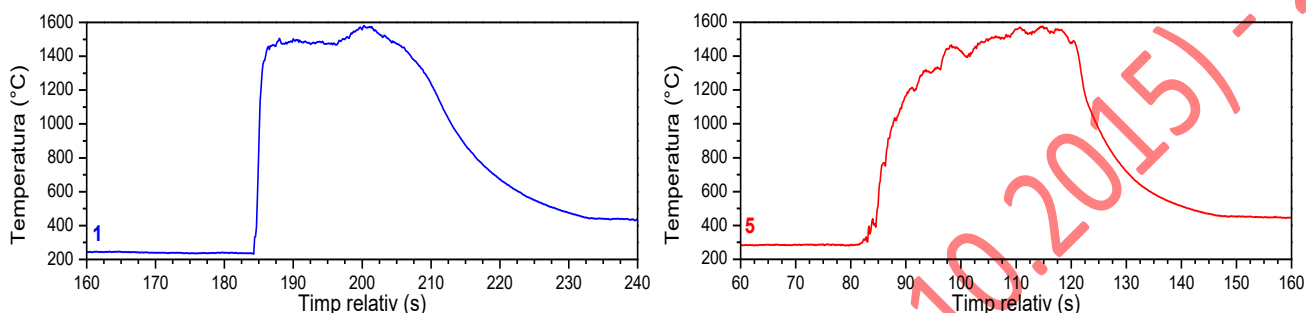


Fig. 5. Evoluția temperaturii din timpul procesului de auto-combustie în cazul probelor 1 și 5.

Aceste pierderi de căldură se datorează în primul rând volumul foarte mare de gaze de combustie care se degajă: 29.6 mol gaz / mol spinel în cazul reacției (1), respectiv 29.0 mol gaz / mol spinel în cazul reacției (2). Durata reacțiilor de combustie – intervalul de timp dintre momentul inițierii reacției de combustie și finalizarea acesteia (800 °C) – este de 32 (reacția 1), respectiv 45 secunde (reacția 2).

Compoziția fazală a pulberilor rezultate s-a determinat pe baza spectrelor de difracție de raze X, înregistrate cu un difractometru Rigaku ULTIMA IV (radiația $\text{CuK}\alpha$). Dimensiunea cristalitelor s-a calculat pe baza spectrelor de difracție utilizând relația lui Scherrer. Spectrele FT-IR au fost înregistrate pe domeniul $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ cu ajutorul unui spectrometru Shimadzu PRESTIGE-21 (metoda pastilării cu KBr). Culoarea – apreciată prin intermediul coordonatelor CIEL*a*b* – și reflectanța solară totală (ASTM E892-87, SPECTRALON standard) a pulberilor s-au măsurat prin spectrofotometrie de reflexie difuză pe intervalul 300-2500 nm, cu ajutorul unui aparat Perkin Elmer 950 UV-VIS echipat cu sferă de integrare. Ca sursă de radiație s-a utilizat iluminantul D₆₅ iar unghiul observatorului a fost setat la 10°. Comportarea la încălzire a pulberilor s-a studiat prin intermediul analizelor termice, utilizând un aparat Netzsch STA 449 C. Curbele TG și DSC au fost înregistrate în atmosferă de aer, folosind creuzete de alumina. Domeniul de temperatură investigat a fost 25 – 1000 °C, la o viteză de încălzire de 10 °C/minut.

Suprafața specifică a probelor s-a determinat prin metoda BET (Brunauer, Emmet, Teller) utilizând un aparat Micromeritics ASAP 2020. Înainte de analiză probele au fost supuse degazării timp de 5 ore la temperatura de 300 °C și un vid de 5 μmHg. Gazul de adsorbție utilizat a fost azotul,

iar determinările s-au realizat la temperatura azotului lichid. Morfologia particulelor s-a observat prin microscopie electronică de baleiaj, utilizând un aparat FEI Quanta FEG 250.

Spectrele de difracție cu raze X ale probelor 1-4 obținute pornind de azotații metalelor dorite și amestecuri de uree-glicină (cu/fără exces de combustibil, cu adaos de azotat de amoniu) prezentate în Fig. 6. sugerează formarea $ZnAl_2O_4$, ca fază cristalină principală. Alături de maximele de difracție caracteristice $ZnAl_2O_4$ pe spectrele de difracție se mai regăsesc maximele unui spinel nestoichiometric (probele 1, 2 și 3) și ale corindonului (proba 4).

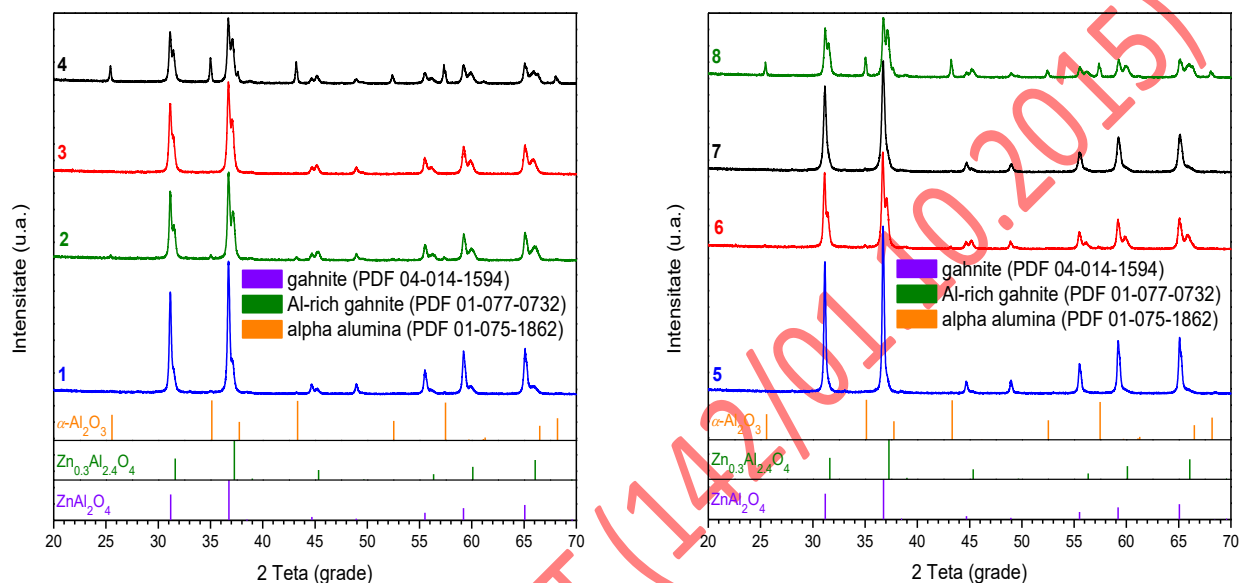


Fig. 6. Spectrele de difracție cu raze X ale probelor obținute prin metoda combustiei.

Aceste rezultate sugerează faptul că atât utilizarea unui exces de combustibil cât și introducerea unui adaos de azotat de amoniu nu asigură obținerea $ZnAl_2O_4$ ca fază cristalină unică. Pe baza spectrelor de difracție RX înregistrate pe pulberilor rezultate în urma reacțiilor de combustie se desprinde concluzia că singura probă în care $ZnAl_2O_4$ este fază cristalină unică, este proba 5 urmată îndeaproape de proba 7, ambele cu obținute cu un amestec de uree și asparagină.

În cazul probei 5 (uree și asparagină în raport stoichiometric) dimensiunea medie a cristalitelor a fost de 50 nm, pe când în cazul probei 7 (uree și asparagină în exces cu 50 % față de raportul stoichiometric) dimensiunea media a cristalitelor a fost de 29 nm.

Utilizarea unui exces de uree de 50 % molare în raport cu cantitatea stoichiometric necesară (proba 6) determină modificarea compoziției fazale a pulberii rezultate din combustie, în sensul că pe lângă peak-urile caracteristice $ZnAl_2O_4$, a căror intensitate este aproximativ de două ori mai mică decât cea a maximelor din proba 5, apar niște umere, niște dublete, care sugerează prezența unei faze spinelice nestoichiometrice, mai bogată în oxid de aluminiu.

Comparativ cu proba 5, utilizarea unui exces de uree de 50 % molare și respectiv 50 % molare asparagină în raport cu cantitatea stoichiometric necesară (proba 7) nu determină modificarea compoziției fazale a pulberii rezultate din combustie. În acest caz singura fază cristalină prezentă pe spectrul de difracție este gahnitul, $ZnAl_2O_4$.

Comparativ cu proba 5, intensitatea maximelor de difracție este mai mică (aproximativ 2/3). Interesant este că spre deosebire de proba 6 (cu exces de uree) acele dublete nu se regăsesc pe

spectrul de difracție. În cazul probei 8, prezența unui adaos de 100 % masă NH_4NO_3 alături de excesul de uree (50 % molare) și asparagină (50 % molare) are consecințe negative asupra compoziției fazale a pulberii rezultate din combustie. Pe spectrul de difracție al probei 8 se observă prezența maximelor de difracție a nu mai puțin de 3 faze cristaline diferite: ZnAl_2O_4 și $\text{Zn}_{0.3}\text{Al}_{2.4}\text{O}_4$ (care se regăsesc și în cazul probei 6), respectiv corindon, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Curbele TG-DSC (Fig. 7) înregistrate pe proba 5 rezultată în urma procesului de combustie și care, potrivit analizelor RX, conține exclusiv ZnAl_2O_4 , indică o pierdere totală de masă este sub 0.5 %. Variația foarte mică de masă și absența oricăror efecte termice pe curba DSC sugerează faptul că procesul de combustie a fost complet.

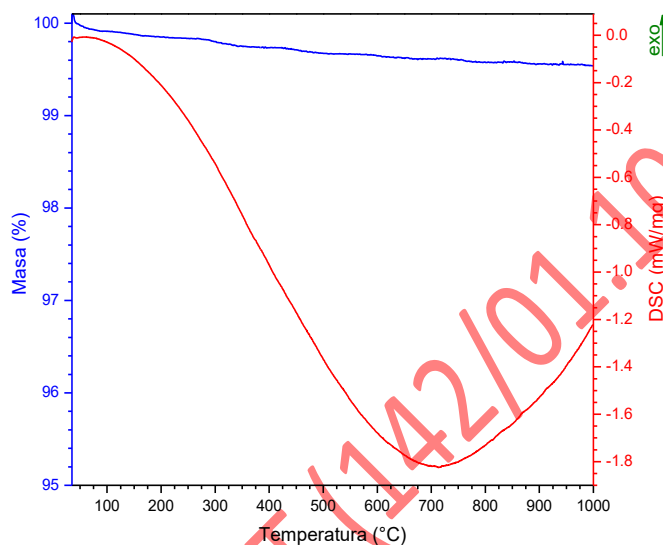


Fig. 7. Curbele TG-DSC ale probei 5.

Spectrele FT-IR ale probelor (Fig. 8) sunt în concordanță cu rezultatele interpretării spectrelor de difracție cu raze X, în sensul că se observă prezența celor trei benzi caracteristice ZnAl_2O_4 , situate la 660, 555 și respectiv 494 cm^{-1} . În probele în care alături de ZnAl_2O_4 se mai regăsesc și alte faze ($\text{Zn}_{0.3}\text{Al}_{2.4}\text{O}_4$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) pe spectrele FT-IR apar și alte benzi, ca de exemplu cea de la 808 cm^{-1} .

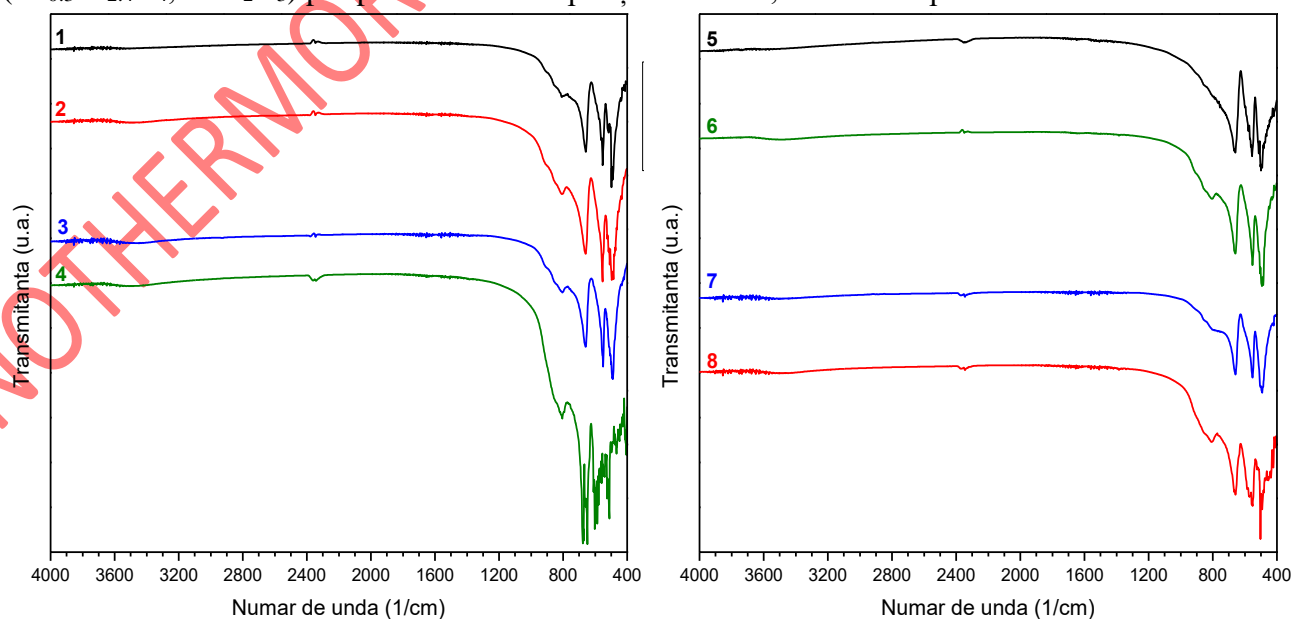


Fig. 8. Spectrele FT-IR ale probelor obținute prin metoda combustiei.

Proba 5 are o suprafață specifică BET de $2.9 \text{ m}^2/\text{g}$ și un volum al porilor de $0.016 \text{ cm}^3/\text{g}$. Suprafața specifică relativ mică și volumul redus al porilor se explică prin temperatura ridicată de combustie care a fost generată in-situu în timpul procesului exoterm de auto-combustie ($1575 \text{ }^\circ\text{C}$), ținând cont de densitatea teoretică a gahnitului ($4.62 \text{ g}/\text{cm}^3$) dimensiunea echivalentă a particulelor calculată din suprafața specifică BET este de 448 nm .

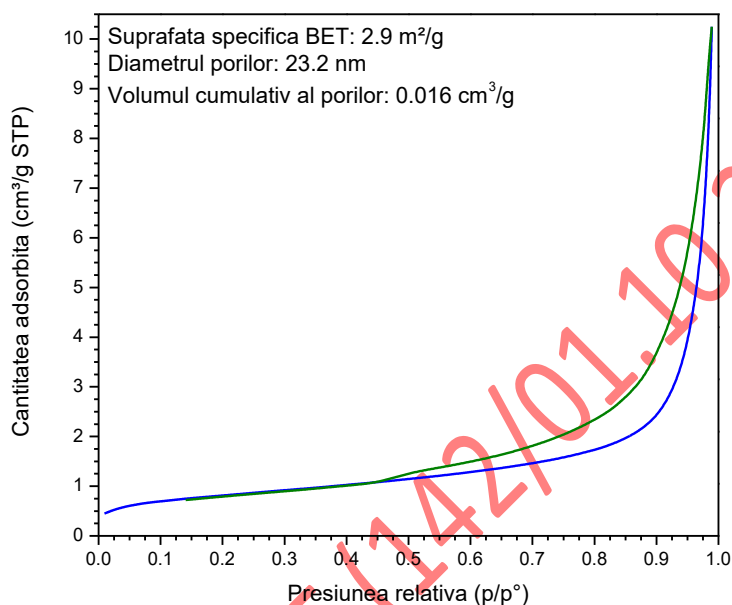


Fig. 9. Izoterma de adsorbție-desorbție a probei 5.

Din imaginea de microscopie electronică de baleiaj a probei 5 (Fig. 10) se observă că dimensiunea individuală a particulelor de aluminat de zinc, ZnAl_2O_4 este sub 100 nm , însă acestea sunt puternic sinterizate – cel mai probabil datorită temperaturii extrem de ridicate dezvoltată în timpul reacției de combustie.

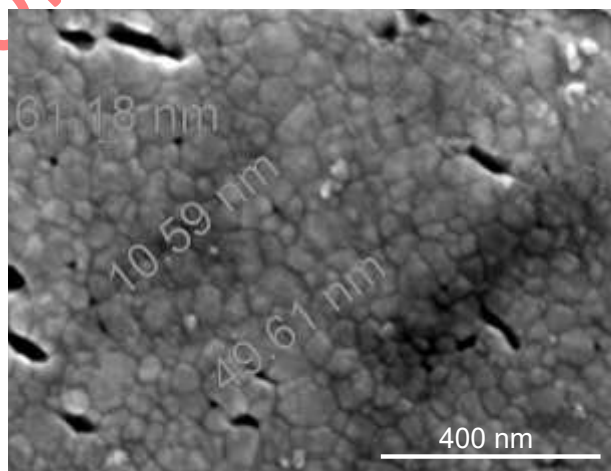


Fig. 10. Imaginea de microscopie electronică de baleiaj a probei 5.

Spectrul de reflexie difuză al probei 5 (Fig. 11) indică valori ridicate ale reflectanței pe întreg domeniul vizibil. Absența benzilor de absorbție, luminozitatea ridicată (95.1 %) și valorile foarte apropiate de 0 ale lui a^* și b^* sunt în concordanță cu culoare albă a probei. Reflectanța solară totală (TSR) este de 87 %, ceea ce sugerează o comportare excelentă ca pigment alb termo-reflectorizant.

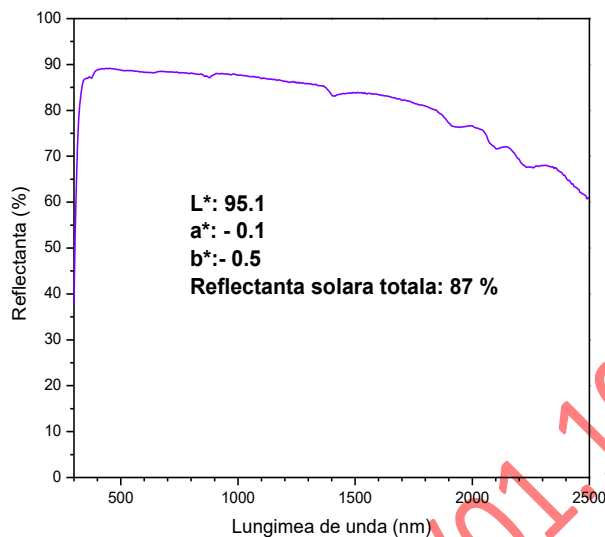


Fig. 11. Spectrul electronic de reflexie difuză al probei 5.

4. CONCLUZII

- exotermicitatea ridicată a reacțiilor de combustie (Ex. – 2886 kJ/mol) permite obținerea pulberilor de $ZnAl_2O_4$ direct din reacția de combustie, fără calcinare suplimentară,
- amestecul de uree și asparagină asigură formarea $ZnAl_2O_4$ ca fază unică,
- temperatura de combustie măsurată în acest caz a fost de 1575 °C,
- dimensiunea medie a cristalitelor de $ZnAl_2O_4$ este de 50 nm,
- suprafața specifică a $ZnAl_2O_4$ obținut este de 2.9 m²/g iar reflectanța solară totală este de 87 %,
- utilizarea excesului de combustibil defavorizează formarea $ZnAl_2O_4$,
- introducerea unui adaos de NH_4NO_3 are consecințe negative asupra formării $ZnAl_2O_4$.
- au fost stabilite condițiile optime de lucru etapa următoare, cea de dopare a $ZnAl_2O_4$.