

# UTLENIANIE NANOCZĄSTEK W POWIETRZU

Jerzy STRASZKO

Instytut Chemii i Podstaw Ochrony Środowiska, Politechnika Szczecińska  
Al. Piastów 42, 71-065 Szczecin

## STRESZCZENIE

Przedstawiono sposób badania utleniania komponentów mikro- i nanocząstek w powietrzu. Wielkość cząstek określono metodą SEM. Reagenty stałe zidentyfikowano metodą XRD, a produkty gazowe oznaczono metodą spektrometrii masowej. Kinetykę procesu opisano na podstawie badań metodą analizy termicznej w warunkach nieizotermicznych. Wyznaczone etapy procesu potraktowano jako przemiany niezależne. Kinetykę opisano stosując równanie Coatsa-Redferna. Określono dla etapów najlepiej zgodne z danymi doświadczalnymi modele kinetyczne i wyznaczono dla nich parametry Arrheniusa  $A$  i  $E$ . Opracowując wyniki pomiarów zastosowano sztuczne sieci neuronowe.

### 1. Wstęp

W wielu procesach przebiegających z udziałem reagentów stałych powstają mikro- i nanocząstki. Pomimo wysokosprawnych systemów odpylania gazów, część z nich jest emitowana do atmosfery. Są to materiały polidispersyjne, o różnym składzie fazowym i chemicznym, a w wyniku także o różnych właściwościach toksycznych. Komponenty toksyczne (np. węglowodory aromatyczne) zwykle można usunąć przez utlenienie ich w powietrzu. W pracy przedstawiono metody badania struktury takich układów oraz sposób analizy kinetycznej procesów utleniania komponentów mikro- i nanocząstek w powietrzu.

### 2. Materiał i metody

Stosowano nanocząstki TiC-SiC-C. Wielkość cząstek zbadano metodą skaningowej mikroskopii elektronowej SEM. Pomiarów przeprowadzono na aparacie JEM 3010. Skład chemiczny i fazowy reagentów stałych zidentyfikowano metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Badania XRD przeprowadzono na aparacie Philips X'Pert z lampą miedzianą, przy długości fali Cu-K $\alpha$  równej 0,1554187 nm, przy napięciu prądu 35 kV i natężeniu 30 mA. Obróbkę i analizę widm dokonano za pomocą programu X'Pert High Score Software 1.0, z wbudowaną kartoteką widm ICDD. Lotne produkty utleniania były identyfikowane metodą spektrometrii mas. Pomiarów przeprowadzono na aparacie firmy Pfeifer Vacuum, typ Thermostart GSD301. Podstawą analizy procesu utleniania nanocząstek TiC-SiC-C były pomiary termogravimetryczne TG-DSC, w warunkach nieizotermicznych. Przeprowadzono je na aparacie SETARAM 92-15 w suchym powietrzu [1].

Potwierdzono obecność w układzie faz TiC i SiC. Brak linii odpowiadających krystalicznej formie węgla wskazał, że występował on w postaci amorficznej. Na podstawie badań SEM stwierdzono, że stosowany materiał był układem polidispersyjnym, o różnej wielkości i geometrii cząstek. Badania XRD w warunkach utleniania wykazały, że w niższej temperaturze powstawał anataz, który w temperaturze wyższej przechodził w rutyl. Produktem utleniania SiC był amorficzny SiO $_2$ .

Ważne znaczenie dla podziału procesu na etapy miała analiza widm masowych produktów gazowych. Podczas utleniania TiC w niskiej temperaturze powstawały CO i CO $_2$  oraz wydzieliał się węgiel elementarny, co jest zgodne z danymi literaturowymi [2-4].

Natomiast podczas utleniania SiC, przebiegającego w wysokiej temperaturze, powstawał tylko CO<sub>2</sub>. Przeanalizowano widma masowe CO<sub>2</sub>.

Podstawą opisu kinetyki utleniania nanocząstek TiC-SiC-C były pomiary termograwometryczne w warunkach nieizotermicznych, przy szybkościach ogrzewania próbek: 3 K/min (masa próbki 6,932 mg); 5 K/min (masa próbki 6,471 mg); 10 K/min (masa próbki 7,301 mg) i 20 K/min (masa próbki 6,797 mg). Podczas pomiarów zachowano liniową zmianę temperatury próbek w czasie. W serii rejestrowano kilka tysięcy wartości każdej zmiennej. Ilość ta była wystarczająca dla zastosowania sieci neuronowych.

Wyróżniono następujące etapy procesu:

- w etapie I zachodziło utlenianie TiC, wydzielaly się CO i CO<sub>2</sub> oraz węgiel elementarny i powstawał TiO<sub>2</sub> (anataz),
- w etapie II następowało wypalanie węgla elementarnego powstającego podczas utleniania TiC,
- w etapie III zachodziło wypalanie węgla zawartego w próbkach pierwotnych,
- w etapie IV następowało utlenianie SiC; powstawały CO<sub>2</sub> i SiO<sub>2</sub> w postaci amorficznej.

Każdy etap potraktowano jako przemianę niezależną. Dla etapów wyznaczono zależności  $\alpha(T)$ . Wyniki oceniono metodą sieci neuronowych [5, 6]. Stosowano program komputerowy Statistica Neural Networks [7-9]. Dla wszystkich etapów otrzymano wysoką dokładność, co oznacza, że zgodnie z teorią do opisu stopni przemian wyróżnionych etapów wystarczają dwa parametry: szybkość ogrzewania próbek i temperatura. Wyznaczone zależności  $\alpha(T)$  dla poszczególnych etapów mogły być zatem zastosowane w dalszych obliczeniach, tzn. podczas identyfikacji modeli kinetycznych i wyznaczania parametrów Arrheniusa A i E.

### 3. Identyfikacja modeli kinetycznych i wyznaczanie parametrów Arrheniusa

Kinetykę przemian niezależnych, przebiegających podczas utleniania nanocząstek TiC-SiC-C w suchym powietrzu, opisano stosując równanie Coatsa-Redferna [10]

$$\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right) = \ln\left[\frac{AR}{\beta E}\left(1 - \frac{2RT_m}{E}\right)\right] - \frac{E}{RT} \quad (1)$$

gdzie: A – współczynnik przedwykładniczy, 1/min

E – energia aktywacji, kJ/mol

R – stała gazowa, kJ/(mol K)

T – temperatura, K

T<sub>m</sub> – temperatura odpowiadająca maksymalnej szybkości procesu, K

$\alpha$  – stopień przemiany

$\beta$  – szybkość ogrzewania próbki, K/min.

Jest to przybliżone, teoretyczne równanie liniowe. W przypadku procesów rzeczywistych może nie być dostatecznie dokładnie spełniane. Podczas przebiegu procesu zmienia się wielkość i geometria cząstek. Powstają też produkty stałe. Czynniki te mogły wpływać na przebieg proces. Odchylenia od liniowości powodują znaczne trudności podczas identyfikacji modeli kinetycznych i wyznaczania parametrów A i E [1].

Modele strukturalne zwykle ocenia się metodami statystycznymi. Proste testy statystyczne często nie wystarczają. Istotna jest analiza reszt, reszty zależą bowiem zarówno

od jakości danych doświadczalnych jak i jakości modelu. Podczas obliczeń testowano znane modele kinetyczne: D1, D2, D3, D4, F1, F2, F3, A2, A3, oraz R1,R2, i R3. Najpierw na monitorze komputera przeglądano wykresy  $\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right) - \frac{1000}{T}$ . W dalszych obliczeniach stosowano modele kinetyczne (postacie funkcji  $g(\alpha)$ ) dobrze spełniające warunek liniowości.

Wybrane modele oceniano metodą sieci neuronowych. Zmienną opisywaną była w tym wypadku funkcja  $\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right)$ , a zmiennymi opisującymi szybkość ogrzewania próbek i

$\Theta = \frac{1000}{T}$ . Zgodność z równaniem Coatsa-Redferna określano stosując sieci liniowe, a odchylenia od liniowości badano przy pomocy sieci MLP. W przypadku niewielkich odchyżeń od liniowości (miernik SD.Ratio mniejszy od 0,1, a Correlation większy od 0,95 dla sieci liniowej) opisując proces stosowano równanie Coatsa-Redferna.

Współczynniki A i E najpierw szacowano metodą regresji liniowej. Rozpatrywano każdą serię danego etapu oddzielnie. W wyniku odchyżeń od liniowości, proste  $\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right) - \frac{1000}{T}$  podczas obliczeń były prowadzone pod różnymi, przypadkowymi kątami.

W rezultacie otrzymywano różne wartości A i E dla serii pomiarów danego etapu. Należy też dodać, że reszty nie spełniały rozkładu normalnego i występowały korelacje pomiędzy  $\ln A$  i E. To spowodowało, że metodą regresji liniowej nie uzyskiwano dokładnych wartości A i E. Wystąpiły też trudności podczas identyfikacji modeli kinetycznych.

Opracowując wyniki należało zastosować dodatkowe kryteria. Wymagano, aby dla danego etapu był spełniany ten sam model kinetyczny (ta sama postać funkcji  $g(\alpha)$ ) i żądano, aby przebiegi wykresów  $k(T)$  dla serii pomiarów danego etapu były podobne, nawet pomimo różnych wartości A i E. Otrzymane rezultaty zestawiono w tabeli 1. W ostatnich kolumnach podano zakresy temperatury przebiegu etapów oraz zakresy stopni przemiany zastosowane podczas obliczeń.

Tabela 1. Zestawienie parametrów kinetycznych .Utlenianie nanocząstek TiC-SiC-C w powietrzu

Etap	Model	$\beta$ [K/min]	A [1/min]	E [kJ/mol]	T <sub>m</sub> [K]	$\Delta T$ [K]	$\Delta\alpha$
I TiC	F1	3	2,24E+11	164,81	719,6	639-764	0,01-0,99
		5	2,31E+10	151,68	731,2	661-773	0,04-0,99
		10	1,65E+11	162,99	750,4	654-792	0,01-0,99
		20	1,47E+13	190,82	772,2	686-810	0,01-0,99
II C <sub>el</sub>	F1	3	2,85E+22	345,75	795,7	775-820	0,07-0,99
		5	3,35E+20	319,96	811,4	785-837	0,05-0,99
		10	3,67E+21	338,20	829,8	801-853	0,05-0,99
		20	9,39E+18	306,07	864,7	826-887	0,07-0,98
III C <sub>matr</sub>	F2	3	9,81E+20	357,51	887,3	831-985	0,03-0,99
		5	1,12E+20	346,16	906,0	848-1001	0,03-0,99
		10	5,80E+18	329,85	935,0	867-1054	0,03-0,99
		20	1,09E+19	342,68	966,3	927-1104	0,06-0,99
IV SiC	D3	3	6,08E+06	239,24	1375,2	1045-1558	0,01-0,99
		5	5,07E+06	238,74	1407,5	1073-1590	0,01-0,99
		10	3,70E+07	259,28	1445,8	1111-1640	0,01-0,99
		20	2,70E+09	310,30	1498,8	1187-1677	0,01-0,99

Wyznaczone zależności kinetyczne powinny odpowiadać ich znaczeniu fizycznemu. Zastosowane postacie funkcji  $g(\alpha)$  (modele kinetyczne) mają uzasadnienie teoretyczne, a wartości energii aktywacji  $E$  są podobne do występujących w innych przemianach chemicznych. Podane w tabeli 1 parametry kinetyczne zawierają pełną informację o przebiegu utleniania nanocząstek TiC-SiC-C w suchym powietrzu. Są dobrą podstawą do analizy przebiegu procesu. Sposób analizy podano w pracach [1, 10-12]

#### 4. Posumowanie i wnioski

Mikro- i nanocząstki o różnym składzie fazowym i chemicznym w tradycyjnych procesach technologicznych rozpatruje się głównie w kontekście emisji pyłów. Obecnie w coraz większym stopniu nanomateriały wykorzystuje się jako komponenty ważnych procesów technicznych. Ich właściwości toksyczne nie są dobrze poznane.

W tej pracy, na przykładzie układu TiC-SiC-C przedstawiono metody badania struktury takich materiałów oraz sposób analizy kinetycznej utleniania komponentów mikro- i nanocząstek w powietrzu. Wielkość cząstek określono metodą SEM, strukturę krystalograficzną zbadano metodą XRD, a produkty gazowe analizowano metodą MS. Podstawą opisu kinetyki były pomiary termogravimetryczne w warunkach nieizotermicznych.

Procesy utleniania mikro- i nanocząstek są przemianami wieloetapowymi. Każdy etap traktowano jako proces niezależny. Stosowano równanie Coatsa-Redferna. Określono modele kinetyczne dla etapów i wyznaczono dla nich parametry Arrheniusa  $A$  i  $E$ . Wykazano dużą przydatność sztucznych sieci neuronowych i metod statystycznych podczas analizy kinetycznej takich procesów.

#### Literatura

1. Strzelczak A.: Analiza procesów utleniania wybranych nanokompozytów w suchym powietrzu, praca doktorska, Politechnika Szczecińska, Szczecin, 2007.
2. Shimada S., Kozeki M.: Oxidation of TiC low temperatures. J. Mat. Sci., 1992, 27,1869.
3. Shimada S.: A thermoanalytical study of oxidation of TiC by simultaneous TGA-DTA-MS analysis. J. Mat. Sci., 1996, 31, 673.
4. Shimada S.: Interfacial reaction on oxidation of carbides with formation of carbon. Sol. St. Ion., 2001, 141-142, 99.
5. Osowski S.: Sieci neuronowe w ujęciu algorytmicznym, WNT, Warszawa, 1996.
6. Tadasiewicz R.: Sieci neuronowe, Akadem. Oficyna Wyd., Warszawa, 1993.
7. STATISTICA- opis systemu Statsoft, <http://www.statsoft.pl>, maj 2007.
8. STATISTICA NEURAL NETWORKS™ PL, Wprowadzenie do sieci neuronowych, StatSoft, <http://www..statsoft.pl>, maj 2007.
9. STATISTICA NEURAL NETWORKS™ PL., Przewodnik problemowy, StatSoft, <http://www.statsoft.pl>, maj , 2007.
10. Coats A.W., Redfern J.P.: Kinetic parameters from thermogravimetric data. Nature, 1964, 201, 68.
11. Straszko J., Chrościechowska J., Stankiewicz D.: Analiza termicznego rozkładu  $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ . Inż. Chem. Proc., 2006, 27, 217.
12. Biedrunkiewicz A., Strzelczak A., Chrościechowska J.: Non-isothermal oxidation of  $TiC_x$  powder in air. Pol. J. Chem, Techn., 2005, 7(2) , 1.