

Sveučilište u Zagrebu
Fakultet strojarstva i brodogradnje

ZAVRŠNI RAD

Vanja Jug

Zagreb, 2012.

Sveučilište u Zagrebu
Fakultet strojarstva i brodogradnje

ZAVRŠNI RAD

Transmitancija sol-gel TiO₂ filmova

Mentor:

Prof. dr. sc. Krešimir Grilec

Vanja Jug

Zagreb, 2012.

IZJAVA

Izjavljujem da sam ovaj rad izradila samostalno koristeći stečena znanja tijekom studija i navedenu literaturu.

Ovom prilikom se zahvaljujem mentoru prof.dr.sc. Krešimiru Grilecu na savjetima, pomoći te što mi je omogućio izradu ovog završnog rada.

Zahvaljujem se prof.dr.sc. Lidiji Ćurković te doc.dr.sc. Davoru Ljubasu na pomoći prilikom izrade završnog rada.

Vanja Jug

SAŽETAK

U ovom radu opisan je postupak nanošenja TiO₂ filmova pomoću sol-gel tehnike postupkom uranjanja staklenih uzoraka.

Posljednjih godina sve veća pažnja posvećuje se sol-gel prevlakama zbog niske procesne temperature, visoke čistoće i homogenosti dobivenih prevlaka. Prije nanošenja prevlaka pripremljeno je šest stakalaca i solovi. Za pripravu solova korišten je titanov izopropoksid kao prekursor, etanol kao otapalo, uz dodatak nitratne kiseline kao katalizatora, acetilaceton kao kompleksirajući reagens za peptizaciju te voda. Priređene su dvije otopine, dva sola.

Prva otopina je sadržavala 1 mol titanovog izopropoksida, 9 mola etalona te 0,5 mola acetilacetonu, a druga otopina 0,2 mola nitratne kiseline, 9 mola etanola te 3 mola vode. Nakon što su napravljene obje otopine, druga otopina je dodana prvoj uz miješanje na magnetnoj mješalici kako bi se otopina homogenizirala. Nakon priprave sola provedeno je nanošenje TiO₂ filmova na staklene podloge variranjem broja slojeva, postupkom uranjanja u sol, sušenjem te kalciniranjem na temperaturi od 450 °C.

U posljednjem dijelu provedeno je ispitivanje transmitancije sol-gel TiO₂ filmova s obzirom na broj slojeva.

SADRŽAJ**POPIS SLIKA****POPIS TABLICA****POPIS OZNAKA I MJERNIH JEDINICA**

1. UVOD	1
2. Sol-gel postupak.....	2
2.1. Sol i gel.....	5
2.2. Neki od proizvoda dobiveni sol-gel postupkom.....	5
2.3. Prednosti sol-gel postupka.....	6
2.4. Nedostaci sol-gel postupka.....	6
3. Tehnike prevlačenja sol-gel postupkom.....	7
3.1. Prevlačenje sol-gel prevlaka tehnikom uranjanja.....	7
3.2. Primjena postupka uranjanja.....	9
3.3. Novije modifikacije postupka uranjanja.....	10
4. Svojstva i primjena TiO ₂ filmova.....	11
4.1. Modifikacije titanijeva (IV) - oksida (TiO ₂).....	11
5. Eksperimentalni dio.....	14
5.1. Priprema solova i supstrata.....	15

5.1.1. Priprema supstrata.....	16
5.1.2. Reagens za pripremu solova.....	17
5.1.3. Priprema solova za prevlake.....	17
5.1.4. Izračun volumena pojedinih komponenti solova.....	18
5.2. Nanošenje filmova.....	20
6. Postupak mjerenja transmitacije (propustljivosti).....	26
6.1. Ultraljubičasto (UV) zračenje.....	26
6.1.2. Izvori UV zračenja : UV – A i UV – B zračenje.....	27
6.2. Rezultati određivanja transmitacije.....	30
7. Analiza rezultata.....	34
8. Zaključak.....	35
9. Popis literature.....	36

POPIS SLIKA

Slika 1. Sol-gel postupak.....	2
Slika 2. Jednadžbe reakcije hidrolize, kondenzacije alkohola i kondenzacije vode na primjer SiO ₂ praha.....	3
Slika 3. Faze procesa uranjanja.....	8
Slika 4. Postupak geliranja tijekom uranjanja dobiven isparavanjem otapala i kasnije destabilizacije sola.....	9
Slika 5. Shema uranjanja pod kutem.....	10
Slika 6. Shema prevlačenja boce uranjanjem i okretanjem.....	10
Slika 7. Struktura anatasa.....	11
Slika 8. Struktura rutila.....	12
Slika 9. Duljina veza i kutevi oktaedarski koordiniranih titana.....	12
Slika 10. Rutil.....	13
Slika 11. Laboratorij za analizu metala Fakulteta strojarstva i brodogradnje.....	15
Slika 12. Priprema sola miješanjem solova na magnetnoj miješalici.....	18
Slika 13. Priređeni sol za uranjanje.....	20
Slika 14. Moguće brzine uranjanja.....	20
Slika 15. i 16.: Uzorci uronjeni u sol.....	21
Slika 17. i 18. : Sušenje uzorka na sobnoj temperaturi.....	22
Slika 19 : Sušionik.....	22

Slika 20. i 21. : Uzorak pripremljen za sušenje.....	22
Slika 22. : Električna laboratorijska peć.....	23
Slika 23.: Uzorci u peći pripremljeni za kalciniranje.....	24
Slika 24. : Električna laboratorijska peć zagrijana na 450 °C.....	24
Slika 25. : Spektrofotometar.....	26
Slika 26.: Elektromagnetski spektar zračenja.....	27
Slika 27. : Uzorak pripremljen za određivanje transmitancije.....	30
Slika 28. : Dijagramski prikaz transmitancije ispitanih uzoraka na različitim valnim duljinama..	32

POPIS TABLICA

Tablica 1. Reagensi za pripremu sola.....	17
Tablica 2. Tablični prikaz postupka nanošenja filmova.....	25
Tablica 3. Tablični rezultati transmitancije određeni za valne dužine 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 i 1000 nm.....	31

POPIS OZNAKA I MJERNIH JEDINICA

A	absorbancija,
c	brzina svjetlosti ($2,9979 \times 10^8$ m/s),
c	koncentracija pojedine komponente, mol/L ili mol/mL,
E	količina energije kvanta zračenja ili fotona J/foton,
h	Planckova konstanta ($6,62608 \times 10^{-34}$ Js/foton),
I_0	intenzitet ulaznog svjetla,
I	intenzitet izlaznog svjetla nakon prolaska kroz uzorak duljine l ,
$[J]$	molarna koncentracija apsorbirajuće supstance u uzorku,
l	put kojega svjetlost prelazi kroz uzorak,
M_r	relativna molekularna masa,
n	količina pojedinih komponenti, mol ili mmol,
T	transmitancija,
V	volumen pojedinih komponenti, mL ili L,
ε	molarni apsorpcijski koeficijent,
λ	valna duljina zračenja (m),
ν	frekvencija zračenja (s^{-1}),
ρ	gustoća, kg/L,
w	maseni udio, %.

1. UVOD

Sol - gel postupak uključuje razvoj anorganskih mreža kroz formiranje koloidne otopine (sol) i geliranje sola da formira mrežu u kontinuiranoj tekućoj fazi (gel). Tijekom ovog postupka mogu se proizvesti homogeni anorganski metalni oksidi poželjnih svojstava tvrdoće, optičke prozirnosti, kemijske postojanosti, željene poroznosti i toplinske otpornosti. Sol - gel postupak je efikasna metoda za proizvodnju oksidnih stakala, vlakana, praškova i sl. Postupak također osigurava mnoge mogućnosti za industrijsku primjenu kao jedna od metoda za formiranje tankih filmova na različitim materijalima podloge. Postoji nekoliko tehnika prevlačenja sol-gel postupkom, a jedan od njih je postupak uranjanja. Ovaj postupak, prilagođen pripremi tankih oksidnih filmova, koristi se za nanošenje ZrO_2 , SiO_2 , TiO_2 i drugih oksida [1].

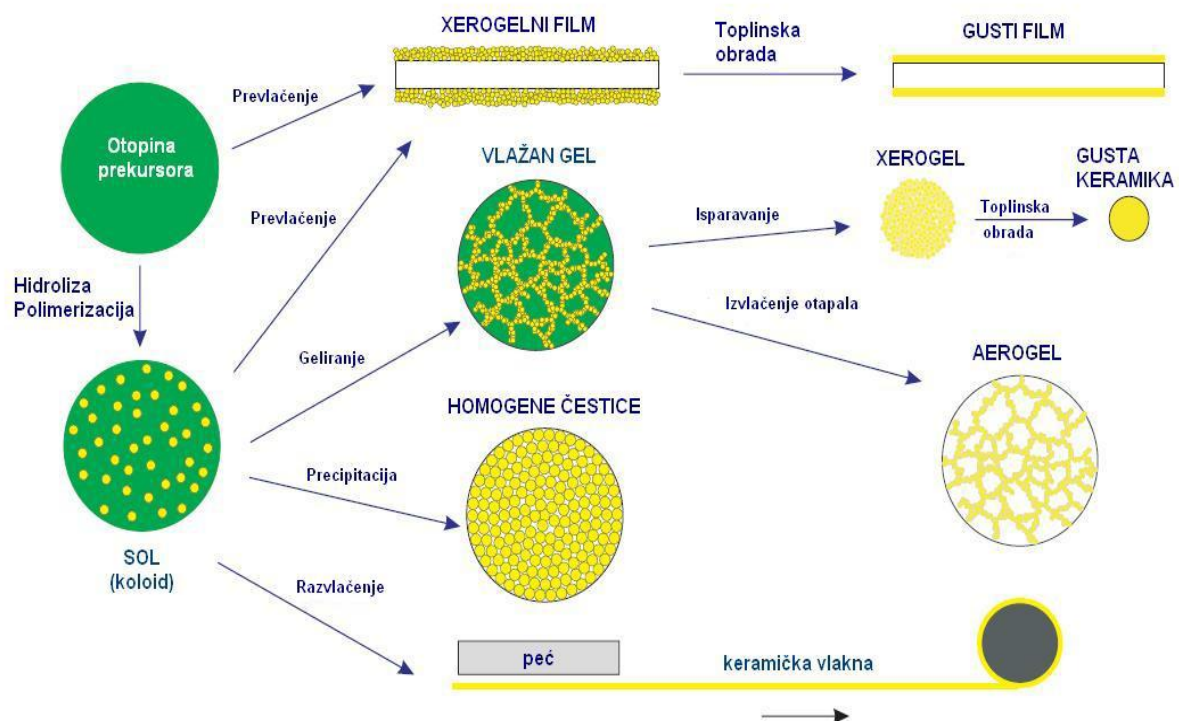
Filmovi titanovog dioksida zanimljivi su zbog dobrih svojstava poput visoke tvrdoće, kemijske postojanosti, otpornosti na oksidaciju i trošenje, visokog indeksa loma, visoke dielektrične konstante, dobrih fotoelektrokemijskih i antibakterijskih svojstva . TiO_2 filmovi nalaze primjenu u izradi solarnih ćelija, kao fotokatalizatori, za zaštitu od korozije i kemijske oksidacije, u optici, elektronicima, senzorima itd. [2]

U ovom radu je opisan i proveden sol-gel postupak i postupak uranjanja šest staklenih pločica kojim se nanose TiO_2 filmovi. Nakon nanosenih filmova određuje se transmitancija TiO_2 filmova s obzirom na broj slojeva, pošto će se za svaki sloj provoditi drugačiji postupak, te će se potom analizirati rezultati i dati zaključak.

2. Sol-gel postupak

Sol-gel postupak otkriven je krajem 19. stoljeća te znatno istraživanih ranih tridesetih godina 20. stoljeća, ali značajniji interes za ovim postupkom počinje sedamdesetih godina 20. stoljeća formiranjem monolitnih anorganskih gelova na niskim temperaturama i njihovom pretvorbom u staklo bez visokotemperaturnih postupaka taljenja. [3]

Kao što i samo ime implicira sol-gel postupak uključuje razvoj anorganskih mreža kroz formiranje koloidne otopine (sol) i geliranje sola u obliku mreže u kontinuiranoj tekućoj fazi (gel).

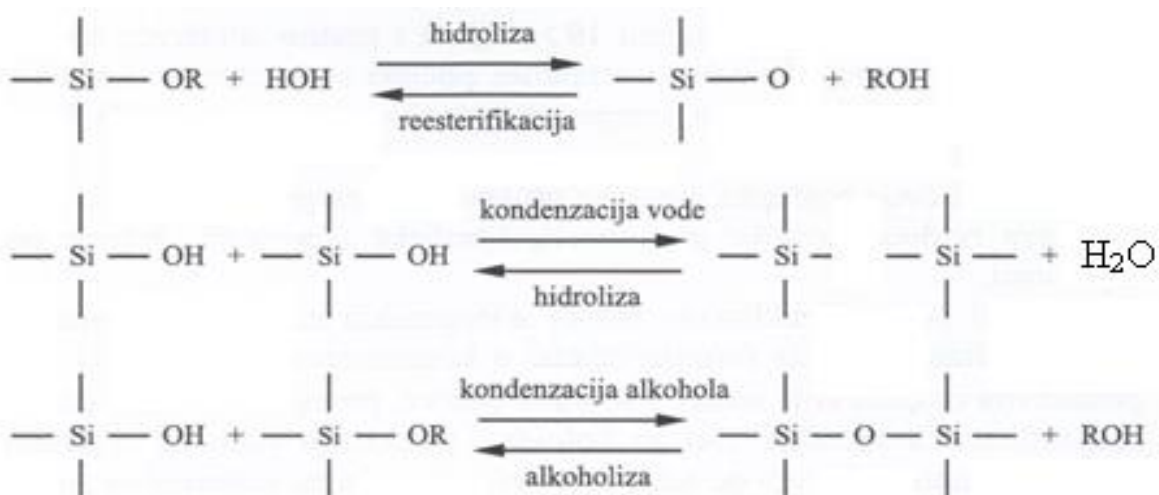


Slika 1. Sol-gel postupak [3]

Za opisivanje sol-gel postupka na funkcionalnoj razini koriste se tri reakcije:

- hidroliza,
- kondenzacija alkohola,
- kondenzacija vode

Do geliranja sustava dolazi reakcijama hidrolize i kondenzacije alkoksida prekursora, uz kiselinu ili bazu kao katalizator.



Slika 2.: Jednadžbe reakcije hidrolize, kondenzacije alkohola i kondenzacije vode na primjeru SiO_2 praha [4]

Hidrolizom prekursora nastaje otopina. Dodatkom vode dolazi do zamjene alkoksidne skupine (OR) sa hidroksilnom (OH) skupinom. Zatim dolazi do odvijanja kondenzacije preko Si-OH skupine gdje nastaje veza Si-O-Si i nusprodukt H_2O . Dolazi do rasta broja veza Si-O-Si, pojedinačne molekule se grupiraju i jednoliko raspoređuju stvarajući tako sol. Polimerizacijom se čestice sola dalje međusobno formiraju u mrežu i formira se gel. Gelna faza u sol-gel postupku se

opisuje kao trodimenzionalni kruti kostur okružen tekućom fazom, gdje su tekuća i kruta faza kontinuirane i koloidnih (nanometarskih) dimenzija. Nakon faze geliranja slijedi sušenje kod kojeg uhvaćena hlapiva (voda, alkohol, itd.), pod utjecajem visoke temperature, izlaze iz gela (nastaje tzv. xerogel) i mreža se skuplja kod idućih kondenzacija. Solo-gel proces je univerzalna i inovativna tehnologija kojom je moguće proizvesti široki spektar novih materijala te već postojeće oplemeniti novim svojstvima. [4]

Neke od prednosti ovog postupka, prilagođenog pripremi tankih oksidnih prevlaka :

- visoka čistoća prekursora,
- visoka homogenost prevlake,
- niska temperatura postupka,
- nije potrebna uporaba vakuuma,
- niska cijena,
- visoka fleksibilnost i izvedivost,
- jednolika debljina prevlake,
- mogućnost prevlačenja velikih površina,
- dobivanje vrlo glatke prevlake [5].

2.1 Sol i gel

Sol predstavlja koloidnu otopinu, tj. otopinu koja sadrži vrlo sitne čestice (1nm do 1 μ m), jednoliko suspendirane u tekućini.

Uklanjanjem tekućine iz sola stvara se želatinasti materijal krući od sola - gel, tj. koloidna suspenzija tekućine u krutini.

Prekursor, tj. polazni materijal za sintezu tog koloida se sastoji uglavnom od metala ili metalnih elementa okruženih različitim reaktivnim atomima vezanim za centralni atom (ligandima).

Kao prekursori se koriste anorganske soli ili soli organskih kiselina te metalni alkoksidi, od kojih su najčešće korišteni alkoksilani poput tetrametoksisilana i tetraetoksisilan s kojim su često pomiješani alkoksidi poput aluminata, titanata i borata.

Metalni alkoksidi se dobivaju vezanjem metala na atom kisika tijekom reakcije metala s alkoholom, a kao prekursor se koriste ponajviše zbog toga što brzo reagiraju s vodom [5].

2.2. Neki od proizvoda dobiveni sol-gel postupkom

Sol-gel postupkom mogu se proizvesti homogeni anorganski metalni oksidi poželjnih svojstava tvrdoće, optičke prozirnosti, kemijske otpornosti, željene poroznosti i toplinske otpornosti te je efikasna metoda za proizvodnju oksidnih stakala, vlakana, prahova i sl. [6].

2.3. Prednosti sol-gel postupka

Ovaj postupak, prilagođen pripremi tankih oksidnih prevlaka, ima mnoge prednosti :

- visoka čistoća prekursora,
- visoka homogenost prevlake,
- niska temperatura postupka,
- nije potrebna uporaba vakuuma,
- niska cijena,
- visoka fleksibilnost i izvedivost,
- jednolika debljina prevlake,
- mogućnost prevlačenja velikih površina,
- dobivanje vrlo glatke prevlake [7].

2.4. Nedostaci sol-gel postupka

- visoka cijena polaznog materijala (prekursora),
- ograničenost procesa na oksidne i polimerne materijale,
- velika reaktivnost pojedinih alkoksida,
- poteškoće pri sintezi višekomponentnih materijala u pogledu idealne homogenosti [7] .

3. Tehnike prevlačenja sol-gel postupkom

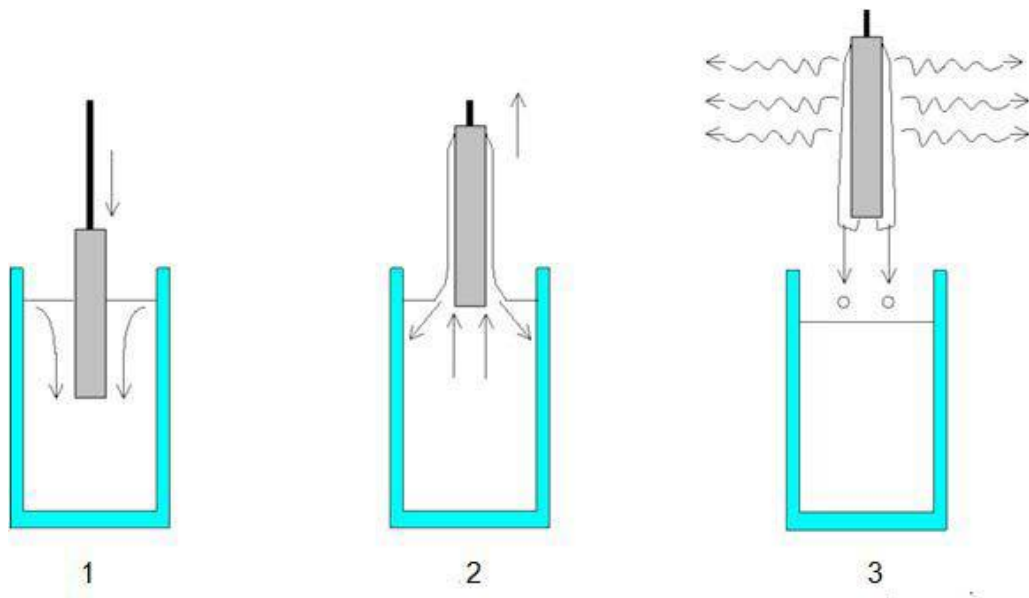
Postoji nekoliko tehnika prevlačenja sol-gel postupkom :

- uranjanje
- naštrcavanje
- izlivanje
- rotiranje
- kapilarno prevlačenje
- valjanje
- tiskanje
- kemijsko prevlačenje

3.1. Prevlačenje sol-gel prevlaka tehnikom uranjanja

Uranjanje predstavlja postupak u kojem se podloga uranja u tekućinu i nakon toga izvlači definiranom brzinom izvlačenja pri kontroliranoj temperaturi i atmosferskim uvjetima. Debljina prevlačenja je određena brzinom izvlačenja, sadržajem krutine i viskoznošću tekućine.

Zanimljiv dio o postupku uranjanja je da izborom odgovarajuće viskoznosti debljina prevlačenja može s visokom točnošću varirati od 20 nm do 50 μm zadržavajući visoku kvalitetu površine. Shema postupka uranjanja prikazana je na slici 3.

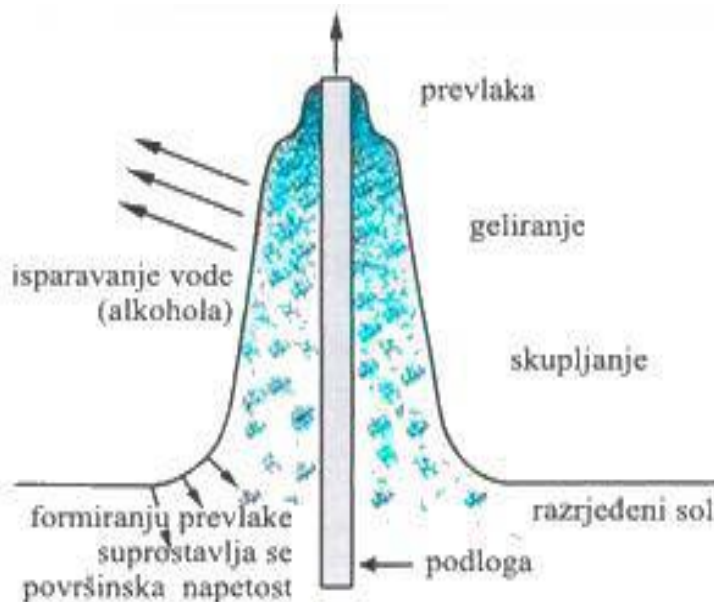


Slika 3. Faze procesa uranjanja [8]

Postupak uranjanja sastoji se od tri faze prikazane na gore navedenoj slici :

1. Uranjanje
2. Formiranje vlažnog sloja izvlačenjem podloge
3. Geliranje prevlake isparavanjem otapala

Ako je reaktivan sustav poput sol-gela koji koristi alkoksidi odabran za prevlačenje, kontrola atmosfere je prijeko potrebna. Atmosfera kontrolira isparavanje otapala i kasniju destabilizaciju sola isparavanjem otapala te dovodi do postupka geliranja i formiranja tanke prevlake. Ovaj postupak je shematski prikazan na slici 4.



Slika 4. Postupak geliranja tijekom uranjanja dobiven isparavanjem otapala i kasnije destabilizacije sola [8]

3.2. Primjena postupka uranjanja

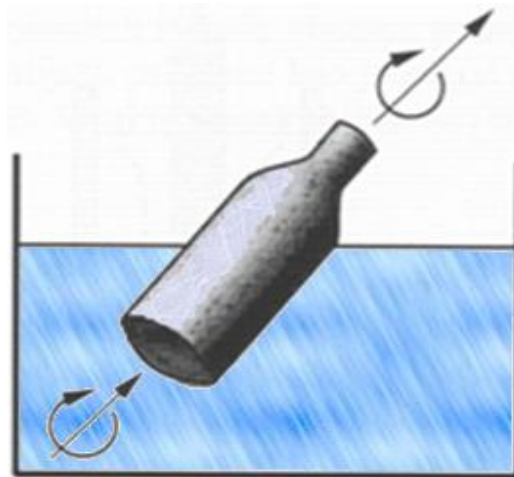
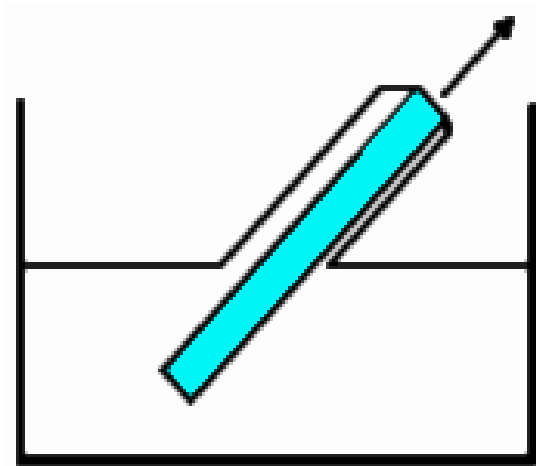
Postupak uranjanja primjenjuje se za stakla za izloge, kontrolne sustave solarne energije, u industriji optičkih vlakana, za optičke filtere, dielektrička ogledala. Kontrola debljine prevlake važna je u industriji optičkih vlakana. Modifikacija uranjanja primjenjuje se za prevlačenje vlakana u industriji optičkih vlakana gdje se vlakna provlače kroz tekućinu prevlake, najčešće polimeri, kako bi se površina zaštitila od mehaničkih utjecaja koji bi doveli do oštećenja. Potrebno je i spomenuti jako „stari“ postupak prevlačenja koji se upotrebljava stoljećima u staklenoj industriji za proizvodnju čaša za vino, zvan „blic postupak“ gdje je vrući komad obojanog stakla uronjen u rastopljeno obojano staklo istog sastava te potom oblikovan u finalni oblik. Nedostatak uranjanja je zbog teškog rukovanja masivnim materijalom koji se upotrebljava u postupku te održavanje stabilnosti pod atmosferskim uvjetima. Razvoj materijala za lakše rukovanje materijalom i lakše tehnike je više nego potreban [9].

3.3. Novije modifikacije postupaka uranjanja

Postoje dvije novije modifikacije postupka uranjanja:

1. uranjanje pod kutem (slika 5)
2. uranjanje i okretanje (slika 6)

Debljina prevlačenja ovisi o kutu između podloge i površine tekućine. Debljine prevlaka mogu se izračunati uz pomoć uranjanja pod kutom te se mogu dobiti različite debljine prevlaka na gornjoj i donjoj strani podloge. Postupak uranjanja i okretanja razvijen je za zakrivljene površine poput staklenih leća, a uglavnom za zaštitu plastičnih podloga od mehaničkih oštećenja. Modifikacija postupka dubokog uranjanja i okretanja razvijena je okretanjem boce tijekom postupka izvlačenja.



Slika 5. Shema uranjanja pod kutem Slika 6. Shema prevlačenja boce uranjanjem i okretanje [8]

4. Svojstva i primjena TiO_2 filmova

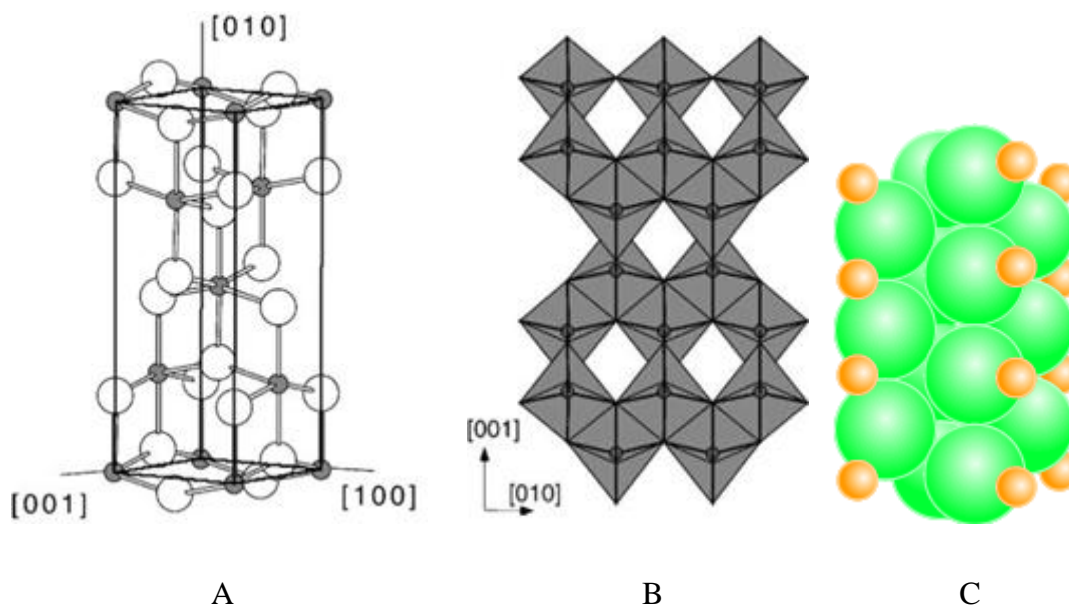
Filmovi titanovog dioksida zanimljivi su zbog dobrih svojstava poput visoke tvrdoće, kemijske postojanosti, otpornosti na oksidaciju i trošenje, visokog indeksa loma, visoke dielektrične konstante, dobrih fotoelektrokemijskih i antibakterijskih svojstva [10].

TiO_2 filmovi nalaze primjenu u izradi solarnih ćelija, kao fotokatalizatori, za zaštitu od korozije i kemijske oksidacije, u optici, elektronici, senzoricima itd.

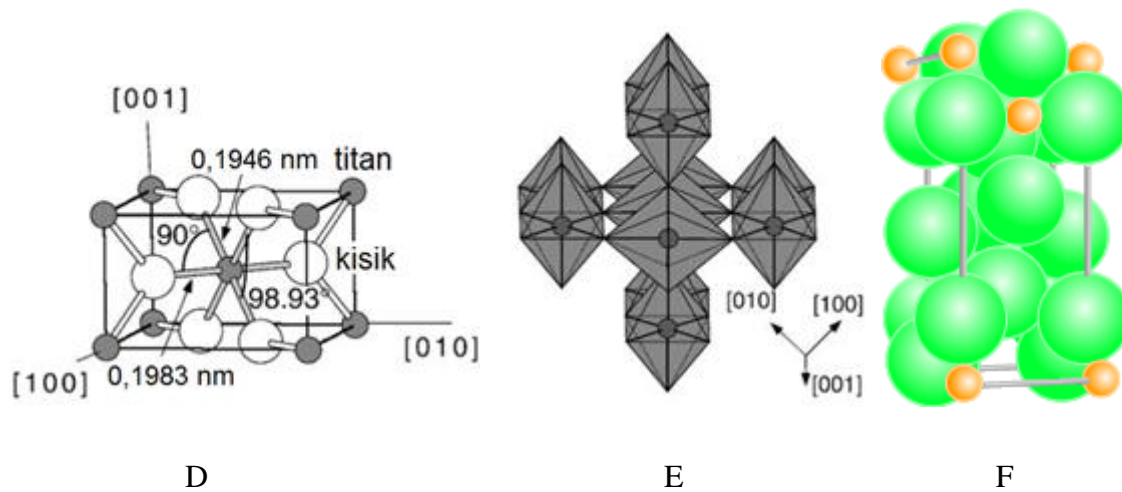
4.1. Modifikacije titanijeva(IV)-oksida (TiO_2)

Titanijev(IV)-oksid (TiO_2) javlja se u tri kristalne modifikacije:

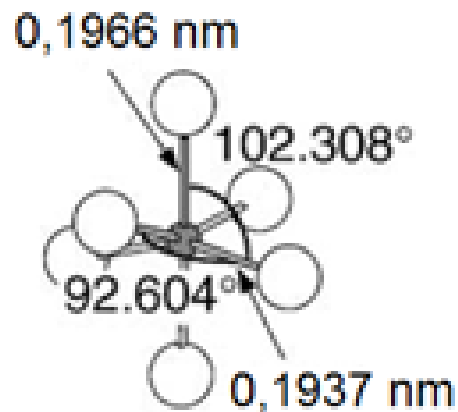
1. tetragonskoj (mineral rutil),
2. romboedarskoj (mineral brukit) i
3. drugoj tetragonskoj (mineral anatas) [11]



Slika 7: Struktura anatasu [11]

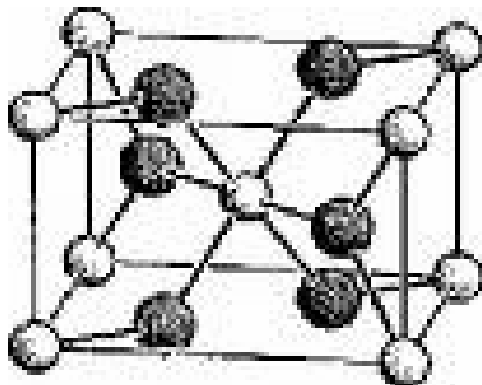


Slika 8 : Struktura rutila [11]



Slika 9 : Duljina veza i kutevi oktaedarski koordiniranih atoma titana [4]

Jedinična ćelija anatasa je tetragonalna s parametrima rešetke $a=b=0,3782$ nm; $c=0,9502$ nm. Jedinična ćelija rutila je tetragonalna s parametrima rešetke $a=b=0,4587$ nm; $c=0,2953$ nm. Za obje strukture osnovna ponavljana jedinica je neznatno deformirani oktaedar te je za obje strukture prikazan raspored oktaedara (B, C) te raspored atoma kisika i titana (C, F) [11].



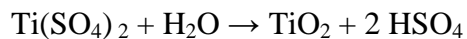
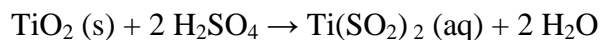
Ti - bijele

O - crne

Slika 10. Rutil [11]

Rutil ima veliki indeks loma, a optičku disperzivnost veću od dijamanta. Ima i veliku moć pokrivanja te se upotrebljava kao bijela boja („titanijevo bjelilo“). U kristaliziranoj formi se koristi kao manje vrijedan umjetni dragulj (nije tvrd kao dijamant).

Titanijev(IV)-oksid (TiO_2) ima amfoterna svojstva :



Taljenjem TiO_2 s metalnim oksidima, hidroksidima i karbonatima nastaju spojevi oksidi kompleksne strukture. Obično se nazivaju titanatima. Pravi titanati (malo ih je): jedan titanijev atom tetraedarski okružen s 4 atoma kisika: BaTiO_2 . TiO_2 ima amfoterna svojstva. Dobiva se zagrijavanjem Ti s kisikom. Taljenjem s metalnim oksidima, hidroksidima i karbonatima daje titanate. Titanati su, najčešće, kompleksni oksidi različitih struktura. Perovskitnu strukturu ima npr. barijev metatitanat (BaTiO_3) koji ima piezoelektrična svojstva, pa se upotrebljava u tehnici za generiranje ultrazvuka te kao kondenzatorski dielektrik. Strukturu korunda imaju npr. FeTiO_3 , CoTiO_3 i NiTiO_3 . Svi titanati, osim alkalijskih, netopljivi su u vodi [11].

5. Eksperimentalni dio

Eksperimentalni dio se sastoji od tri dijela:

Prvi dio:

- priprema staklenih podloga
- priprema solova

Drugi dio :

- nanošenje filmova na staklene podloge variranjem broja slojeva
- sušenje
- kalciniranje filmova

Treći dio :

- određivanje transmitancije TiO_2 filmova s obzirom na broj slojeva
- analiza rezultata

5.1. Priprema solova i supstrata

Priprema solova i supstrata obavljena je u Laboratoriju za analizu metala Fakulteta strojarstva i brodogradnje.



Slika 11. Laboratorij za analizu metala Fakulteta strojarstva i brodogradnje

5.1.1. Priprema supstrata

U ovom radu korišteno je :

- šest staklenih podloga dimenzija : 30 mm x 50 mm x 2 mm

Staklene podloge se prvo čiste u otopini za čišćenje, volumni omjer komponenti otopine za čišćenje supstrata su: V (deterdžent) : V (etanol) : V (H₂O) = 1 : 10 : 100. Supstrati se stave u ultrazvučnu kupelj te preliju navedenom otopinom za čišćenje, prethodno zagrijanom na 50 °C. U priređenoj otopini čiste se 15 minuta. Zatim se isperu destiliranom vodom i ostave još 5 min. u ultrazvučnoj kupelji. Isprani supstrati se osuše u sušioniku pri temperaturi od 100 °C u trajanju od 1 sata, potom se ohlade i stave u ultrazvučnu kupelj s acetonom na 10 min. Nakon toga se isperu destiliranom vodom. Supstrati se ponovno stave u ultrazvučnu kupelj na 10 min u kojoj je etanol, isperu destiliranom vodom i osuše u sušioniku pri 100 °C u trajanju 1 sata. Tako očišćena stakalca čuvaju se do upotrebe u posebnim košuljicama kako ne bi došlo do taloženja nečistoća. Tijekom cijelog ispitivanja mora oprezno rukovati pomoću laboratorijske pincete.

5.1.2. Reagensi za pripremu solova

Pripremljena su dva sola s reagensima prikazanim u tablici 1.

Tablica 1. Reagensi za pripremu solova

Reagens	Kemijska formula	M_r	ρ , kg/L	w, %
Etanol	C_2H_5OH	60,1	0,785	96,0
Acetilaceton	$C_5H_8O_2$	100,12	0,973	98,0
Titanov izopropoksid	$C_{12}H_{28}O_4Ti$	284,25	0,96	98,0
nitratna kiselina	HNO_3	63,01	1,4	65,0

5.1.3. Priprema solova za prevlake

Za ispitivanja su pripremljene dvije otopine, dva sola.

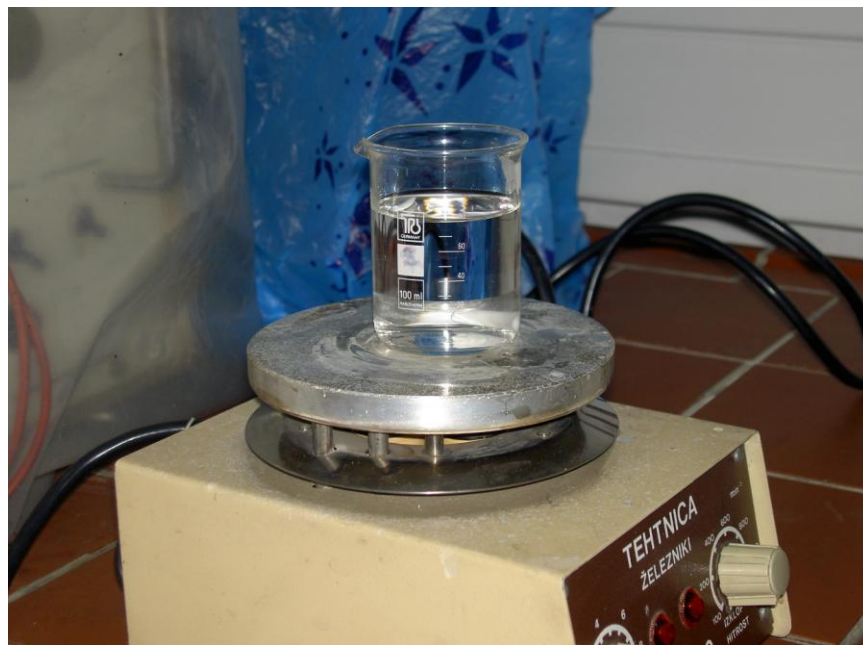
Za pripremu prvog sola korištene su slijedeće komponente :

- 1 mol titanovog izopropoksida (prekursor)
- 9 mola etanola (otapalo)
- 0,5 mola acetilacetona (kompleksirajući reagens) za peptizaciju

Za pripremu drugog sola korištene su slijedeće komponente :

- 0,2 mol nitratne kiseline (katalizator)
- 9 mol etanol (otapalo)
- 2 mol vode

Drugi sol je dodan prvom u staklenoj laboratorijskoj čaši od 100 ml uz miješanje pomoću magneta na magnetnoj miješalici.



Slika 12.: Postupak pripreme sola miješanjem solova na magnetnoj miješalici

5.1.4. Izračun volumena pojedinih komponenti solova :

- Volumen titanova izopropoksida za prvi sol :

$$c(\text{titanov izopropoksid}) = \frac{\rho \cdot w}{M} = 3,31 \text{ mol / L} = 3,31 \text{ mmol / mL}$$

$$c = \frac{n}{V} \quad n = 1 \text{ mol} \quad V(\text{titanov izopropoksid}) = 0,3 \text{ L}$$

- Volumen etanola za prvi i drugi sol :

$$c(\text{etanola}) = \frac{\rho \cdot w}{M} = 16,28 \text{ mol / L} = 16,28 \text{ mmol / L}$$

$$c = \frac{n}{V} \quad n = 9 \text{ mol} \quad V(\text{etanol}) = 0,55 \text{ L}$$

- Volumen acetilacetona za prvi sol :

$$c(\text{acetilaceton}) = \frac{\rho \cdot w}{M} = 9,53 \text{ mol / L} = 9,53 \text{ mmol / L}$$

$$c = \frac{n}{V} \quad n = 0,5 \text{ mol} \quad V = 0,05 \text{ L}$$

$$V(\text{acetilaceton}) = 0,05 \text{ L}$$

- Volumen nitratne kiseline za drugi sol :

$$c(\text{nitratna kiselina}) = \frac{\rho \cdot w}{M} = 14,4 \text{ mol / L} = 14,4 \text{ mmol / L}$$

$$c = \frac{n}{V} \quad n = 0,2 \text{ mol} \quad V = 0,01 \text{ L}$$

$$V(\text{nitratna kiselina}) = 0,01 \text{ L}$$

- **Omjer količine (n , mol) titanova izopropoksida, etanola i acetilacetona**

$$n(\text{titanov izopropoksid}) : n(\text{etanol}) : n(\text{acetilaceton}) = 1 \text{ mol} : 9 \text{ mol} : 10,45 \text{ mmol} : 0,5 \text{ mol}$$

- **Omjer količine (n , mol) nitratne kiseline, etanola i vode**

$$0,2 \text{ mol}(\text{nitratna kiselina}) : 9 \text{ mol}(\text{etanol}) : 2 \text{ mol}(\text{voda})$$

5.2. Nanošenje filmova

Postupak nanošenja filmova proveden je u Laboratoriju za analizu metala Fakulteta strojarstva i brodogradnje. Uranjanjem šest staklenih uzoraka u priređeni sol (slika 13.) nanosili su se TiO_2 filmovi variranjem broja slojeva. Postupak nanošenja filmova uranjanjem, sušenjem i kalciniranjem nije proveden jednako na svakom uzorku.



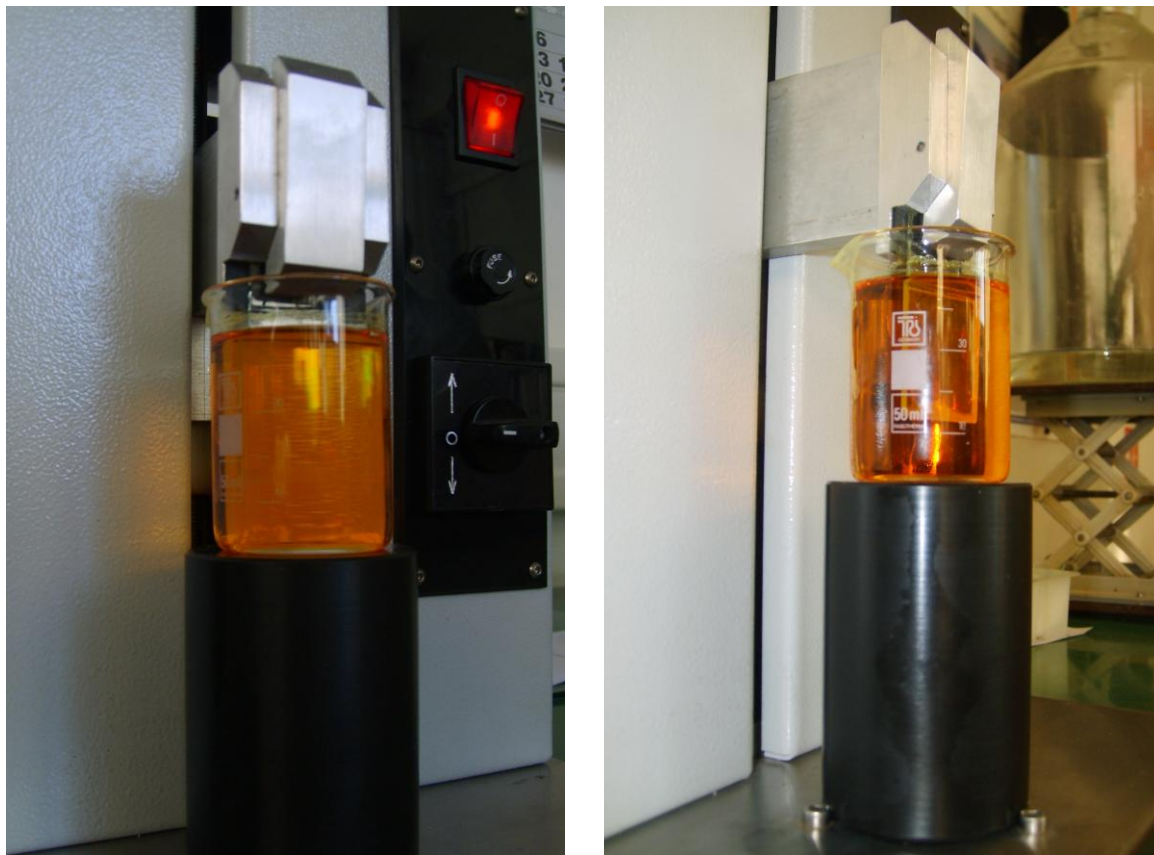
Slika 13. Priređeni sol za uranjanje

Za prevlačenje je korišteno šest staklenih i očišćenih pločica. Za uranjane pločica, od ponuđenih brzina, odabrana je 10 cm / min (slika 14.).



Slika 14. Moguće brzine uranjanja

Pločice su držane 5 minuta uronjene u sol kako bi se postiglo kvašenje supstrata (slika 15. i 16.), te su potom izvučene iz sola također brzinom od 10 cm / min.



Slika 15. i 16.: Uzorci uronjeni u sol

Nakon izvlačenja pločice se suše prvo 10 minuta na sobnoj temperaturi (slika 17. i 18.) potom 30 minuta u sušioniku (slika 19., 20., 21.) na 100 °C.



Slika 17. i 18. : Sušenje uzorka na sobnoj temperaturi



Slika 19 : Sušionik



Slika 20. i 21. : Uzorak pripremljen za sušenje

Potom slijedi kalciniranje u električnoj laboratorijskoj peći (slika 22, 23) na temperaturi od 450°C (slika 24.) u trajanju od 4 sata, uz postepeno grijanje i hlađenje.



Slika 22. : Električna laboratorijska peć



Slika 23.: Uzorci u peći pripremljeni za kalciniranje



Slika 24. : Električna laboratorijska peć zagrijana na 450 °C

Razlika između uzoraka je u tome što su prva tri uzorka kalcinirana samo nakon zadnjeg sušenja, a preostala tri na kraju svakog ciklusa.

Tablica 2. Tablični prikaz postupka nanošenja filmova

Broj uzorka	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Broj uranjanja	1	3	5	1	3	5
Broj sušenja	1	3	5	1	3	5
Broj kalciniranja	1	1	1	1	3	5
Broj slojeva	1	3	5	1	3	5

Na temelju tablice može se zaključiti da prvi i četvrti uzorak imaju po jedan sloj i ne razlikuju se pošto su oba jednom uranjana, sušena i kalcinirana. Drugi i peti uzorak imaju po tri sloja, znači tri su puta uranjana i sušena samo što je kalciniranje na drugom uzorku uslijedilo jedanput i to nakon zadnjeg sušenja, a na petom tri puta, tj. poslije svakog ciklusa. Treći i šesti uzorak imaju po pet slojeva, dakle pet su puta uranjani i sušeni s time što se, kao i kod prethodna dva uzorka, treći uzorak kalcinirao nakon zadnjeg sušenja, jedanput, a šesti nakon svakog sušenja, sveukupno pet puta.

6. Postupak ispitivanja transmitancije (propustljivosti) TiO_2 filmova s obzirom na broj slojeva

Ispitivanje transmitancije TiO_2 filmova provedeno je u Laboratoriju za vodu, gorivo i mazivo Fakulteta strojarstva i brodogradnje.

Transmitancija se određuje uređajem spektrofotometrom (slika 25.) koji pokriva ultraljubičasto (UV) i vidljivo područje. Spektrofotometar se sastoji od dvije lampe, UV i visible, koje puštaju svjetlost kroz , u ovom slučaju, stakleni uzorak te diode koja bilježi signal.

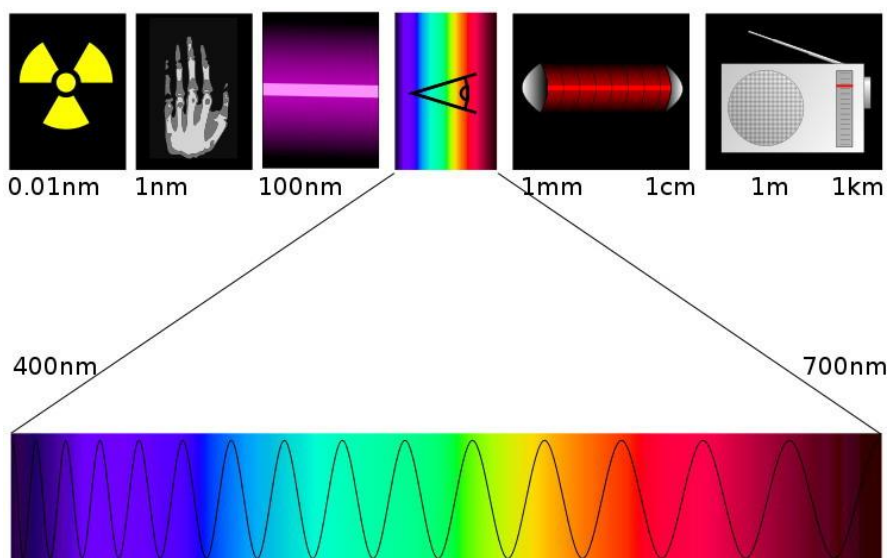


Slika 25. Spektrofotometar

Ultraljubičasto (UV) zračenje pokriva područje valne dužine od 200 - 400 nm, a vidljivo područje od 400 - 700 nm.

6.1. Ultraljubičasto (UV) zračenje

Interakcija fotona i molekule neke tvari može rezultirati apsorpcijom fotona producirajući elektronski pobuđeno stanje molekule. Kvant energije UV zračenja sadrži dovoljnu energiju da u kontaktu s molekulom (općenito – neželjenom tvari u vodi) izazove pobudu te eventualno cijepanje kemijskih veza (fotodegradacija). Što je zračenje niže valne dužine, sadrži veću energiju, te se uspješnije odvija proces fotodegradacije. Ujedno, za izvor zračenja nižih valnih duljina potreban je i veći potrošak energije. UV zračenje se odnosi na dio elektromagnetskog spektra u području valnih dužina od 1 do 400 nm (slika 26.) [12].



Slika 26. Elektromagnetski spektar zračenja [9]

6.1.2. Izvori UV zračenja : UV – A i UV – B zračenje

Za emitiranje UV-A i UV-B zračenja, odnosno u području valnih dužina od 320-400 nm i 280-320 nm koriste se uglavnom živine svjetiljke srednjeg i visokog tlaka. Zračenja ovih valnih dužina imaju skroman učinak u izravnoj fotolizi različitih organskih polutanata. UV-A i UV-B područje zračenja su posebno zanimljiva zbog činjenice da je na površini Zemlje dostupan i prirodni izvor zračenja ovog valnog područja – Sunce. Osim štetnog djelovanja, posebno UV-B

zračenja, na organizme na Zemlji, postoje i slučajevi gdje je takvo zračenje korisno i poželjno [12].

Ultraljubičasto zračenje se može koristiti na više načina:

- izravna fotoliza organske tvari;
- fotoliza uz prisutnost ozona ili vodikova peroksida;
- fotoliza uz prisutnost heterogenih fotokatalizatora [12].

Nužan uvjet za primjenu UV zračenja izravnom fotolizom je da kontaminant mora apsorbirati UV zračenje jer se tek tada odvija proces degradacije polazeći od fotokemijski pobuđenog stanja.

Uz prisutnost vodikova peroksida ili ozona, apsorpcija UV zračenja ima drukčiju važnost budući da se oksidacijski učinak ostvaruje putem generiranja izrazito reaktivnih hidroksilnih radikala. Ovi hidroksilni radikali vrlo brzo stupaju u reakciju s organskim molekulama u vodi, inicirajući proces degradacije organske tvari [12].

Količina energije kvanta zračenja ili fotona dana je Planckovom jednačinom [12]:

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \text{ (J/foton)}$$

Oznake:

h = Planckova konstanta ($6,62608 \times 10^{-34}$ Js/foton),

ν = frekvencija zračenja (s^{-1}),

c = brzina svjetlosti ($2,9979 \times 10^8$ m/s),

λ = valna duljina zračenja (m).

Razgradnja neke tvari otopljene u vodi, u ovom primjeru boje Kongo crvenilo, može se pratiti na uređaju spektrofotometru, odnosno na uzorku kroz kojega propuštamo svjetlo određene valne

duljine i pratimo njegov izlazni intenzitet i uspoređujemo ga s ulaznim intenzitetom. Intenzitet apsorpcije elektromagnetskog zračenja nekog uzorka na nekoj valnoj duljini zračenja ovisi o više parametara, prema pretpostavkama Beer-Lambertova zakona [12]:

$$\log \frac{I}{I_0} = -\varepsilon \cdot [J] \cdot l$$

Oznake:

I_0 = intenzitet ulaznog svjetla,

I = intenzitet izlaznog svjetla nakon prolaska kroz uzorak duljine l ,

ε = molarni apsorpcijski koeficijent,

$[J]$ = molarna koncentracija apsorbirajuće supstance u uzorku,

l = put kojega svjetlost prelazi kroz uzorak.

Transmitancija T predstavlja negativan logaritam od absorbancije A [12]:

$$\log A = -T$$

6.2. Rezultati određivanja transmitancije

Transmitancija se određivala na šest staklenih uzoraka, postavljenom u spektrofotometar, između lampi i diode koja prima signal (slika 27.), kroz dva ispitivanja na svakom uzorku.



Slika 27. : Uzorak pripremljen za određivanje transmitancije

Blank (nuliranje) je napravljeno na uzorku čistog stakla te se iz dobivenog rezultata vidi 100 % - tna transmitancija.

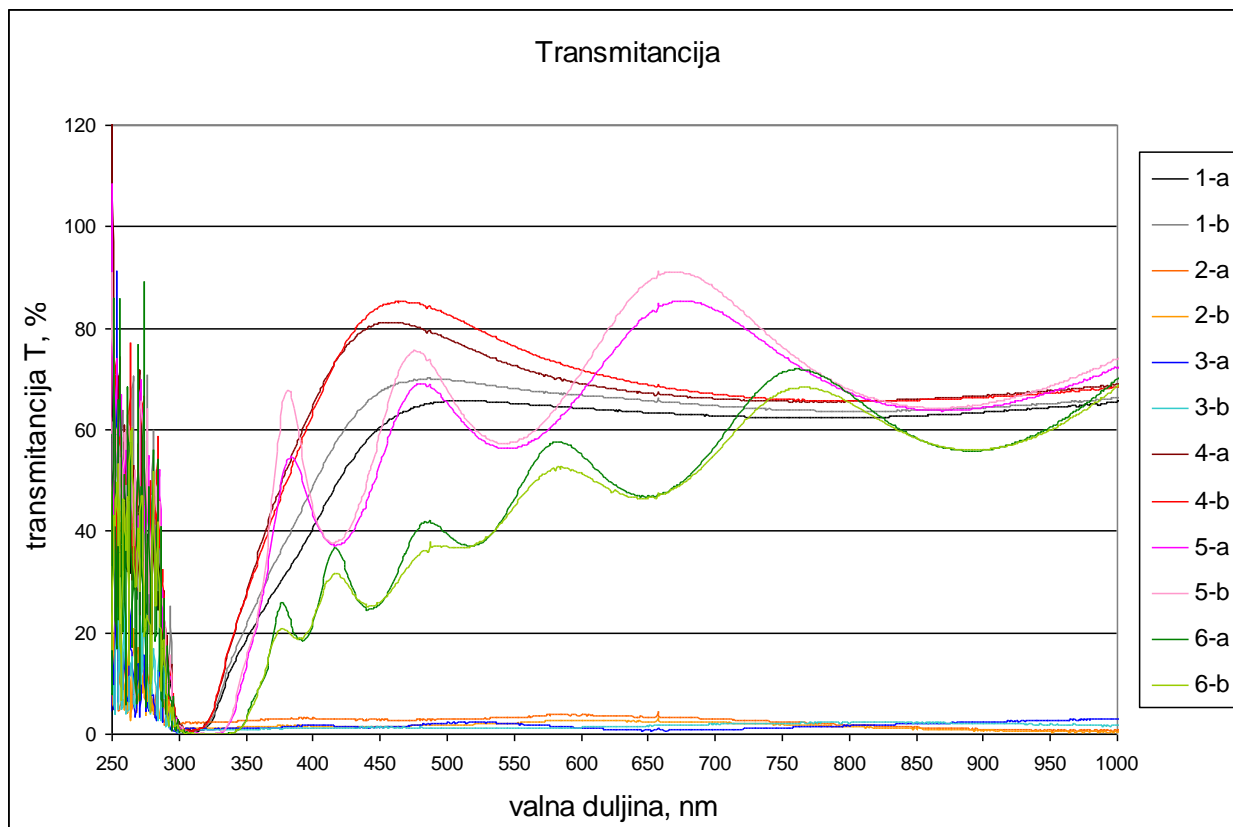
Na svakom uzorku su provedena dva ispitivanja. Transmitancija se mjerila u području valne duljine od 300-1000 nm te se zaključuje da su svi uzorci, osim drugog i trećeg, propustljivi.

Tablica 3. Tablični rezultati transmitancije određeni za valne dužine 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 i 1000 nm

Uzorak	Transmitancija (%)							
	300	400	500	600	700	800	900	1000
1-a	2,3646	40,698	64,122	63,361	62,72	62,36	52,897	31,5654
1-b	1,3259	48,916	69,902	66,825	64,71	63,66	64,365	66,2159
2-a	1,7795	3,13	2,96	3,79	0,301	1,833	0,976	0,46640
2-b	0,7052	1,5854	1,8341	2,6801	2,322	1,443	0,7388	0,37830
3-a	1,2750	1,7742	2,1999	1,2391	0,942	1,642	2,3874	2,9923
3-b	0,2601	1,1075	1,2267	1,3347	1,982	2,259	2,1648	1,66776
4-a	2,0507	64,924	77,966	69,124	66,14	65,60	66,747	68,9119
4-b	1,4846	63,443	82,728	71,781	67,01	65,70	66,418	68,2917
5-a	1,5129	43,294	65,296	67,220	83,64	67,31	64,387	72,1607
5-b	1,7148	44,399	67,928	71,362	87,83	67,89	65,051	73,9255
6-a	0,3655	21,997	3,94	55,101	56,88	67,1	56,176	70,070
6-b	0,9938	22,756	3,70	51,401	55,34	65,4	55,977	68,372
Mjerna dužina, [nm]	300	400	500	600	700	800	900	1000

Prema tabličnim rezultatima zaključuje se :

- najveću transmitanciju imaju četvrti i peti uzorak
- drugi i treći uzorak su gotovo nepropusni.



Slika 28. : Dijagramski prikaz transmitancije ispitanih uzoraka na različitim valnim duljinama

Prema rezultatima iz dijagrama zaključuje se kako je u prvom uzorku najveća transmitancija dobivena u drugom ispitivanju, na valnoj duljini 500 nm i iznosi oko 70 %.

Prema dobivenim rezultatima zaključuje se da su drugi i treći uzorak gotovo nepropusni.

Četvrti uzorak ima najveću transmitanciju u drugom ispitivanju, na valnoj duljini 500 nm i iznosi oko 83 % .

Prema rezultatima, za peti i šesti uzorak primjećuje se, uz valovite oscilacije, najveća transmitancija, na petom uzorku, u drugom ispitivanju, oko 88 %, na valnoj dužini 700 nm, dok na šestom uzorku iznosi oko 70 %, u prvom ispitivanju, na valnoj dužini od 1000 nm.

S obzirom na broj slojeva zaključujemo da su četvrti uzorak s jednim slojem TiO_2 te peti s tri sloja TiO_2 najpropustljiviji, a drugi i treći uzorak s tri, odnosno pet slojeva TiO_2 , gotovo

nepropusni. Sukladno s time primjećuje se da drugi i peti uzorak, unatoč jednakom broju TiO₂ filmova nemaju sličnu transmitanciju.

Prema rezultatima uzorci četiri, pet i šest koji su se kalcinirali nakon svakog ciklusa, odnosno nakon svakog uranjanja i sušenja, imaju veću transmitanciju, tj. propustljivi su u odnosu na drugi i treći uzorak koji su kalcinirani nakon zadnjeg sušenja.

7. ANALIZA REZULTATA

Na temelju dobivenih rezultata za transmitanciju može se zaključiti sljedeće:

1. prema tabličnim rezultatima:

- najveću transmitanciju imaju četvrti uzorak sa jednim slojem TiO_2 , jedanput kalciniran i peti uzorak s tri sloja TiO_2 , tri puta kalciniran
- drugi uzorak s jednim slojem TiO_2 te treći uzorak s pet slojeva, oba jedanput kalcinirana su gotovo nepropusni.

2. prema rezultatima iz dijagrama:

- u prvom uzorku s jednim slojem TiO_2 i najveća transmitancija dobivena je u drugom ispitivanju, na valnoj dužini 300 nm i iznosi oko 70 %,
- drugi i treći uzorak, sa tri, tj. pet slojeva TiO_2 su gotovo nepropusni,
- četvrti uzorak s jednim slojem TiO_2 i tri puta kalciniran ima najveću transmitanciju u drugom ispitivanju, na valnoj dužini 500 nm i iznosi oko 83 %,
- uz valovite oscilacije, najveća transmitancija na petom uzorku s pet slojeva TiO_2 iznosi oko 88 %, na valnoj dužini 700 nm, dok na šestom uzorku s pet slojeva TiO_2 iznosi oko 70 % na valnoj dužini od 1000 nm.
- s obzirom na broj slojeva, četvrti uzorak s jednim slojem i jedanput kalciniran te peti uzorak s tri sloja i tri puta kalciniran su najpropustljiviji
- primijeti se razlika između drugog i petog uzorka s jednakim brojem slojeva, tj. tri te trećeg i šestog s istim brojem slojeva, tj. pet
- uzorci pet i šest koji su se kalcinirali nakon svakog ciklusa, odnosno nakon svakog uranjanja i sušenja, imaju veću transmitanciju, tj. propustljiviji su u odnosu na drugi i treći uzorak, unatoč jednakom broju slojeva.

8. ZAKLJUČAK

Za nanošenje sol-gel TiO₂ prevlaka na staklene pločice priređena su dva sola koja su potom izmiješana te je dobiven konačni sol u koji smo uranjali uzorke. Za prvi sol kao prekursor korišten je titanov izopropoksid, kao otapalo etanol, uz dodatak acetilacetona za peptizaciju. Za drugi sol korištena je nitratna kiselina kao katalizator, etanol kao otapalo i voda.

Nakon nanošenja prevlaka, sušenja gela i kalciniranja pri temperaturi od 450 °C provedena je transmitacija sol-gel TiO₂ prevlaka s obzirom na broj slojeva pošto uzorci nisu jednako prevlačeni, odnosno uranjani, sušeni i kalcinirani. Prvi i četvrti uzorak imaju jedan sloj, drugi i peti tri te treći i šesti pet slojeva te su prva tri uzorka kalcinirana nakon zadnjeg sušenja, a preostala tri nakon svakog ciklusa.

Prema rezultatima uzorci četiri, pet i šest koji su se kalcinirali nakon svakog ciklusa, odnosno nakon svakog uranjanja i sušenja, imaju veću transmitanciju, tj. propustljivi su u odnosu na drugi i treći uzorak koji su kalcinirani nakon zadnjeg sušenja.

9. POPIS LITERATURE

- [1] Brinker, C. Jeffrey, Scherer, George W. : Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing, [Gulf Professional Publishing](#), New York, 1990.
- [2] Wright, John, Dalton, Sommerdijk, Nico A. J. M. : Sol-gel materials : chemistry and applications, Gordon and Breach Science Publishers, 2001.
- [3] Filetin, T., Grilec, K. : Postupci modificiranja i prevlačenja površina - priručnik za primjenu, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, 2004.
- [4] Križan, I., Karakterizacija sol - gel TiO₂ filmova na staklenom supstratu - Diplomski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2010.
- [5] Salopek, S, Priprava i karakterizacija nanostrukturiranih sol - gel TiO₂ prevlaka na nehrđajućem čeliku, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2011.
- [6] Sakka, S., Handbook of Sol-gel Science and Technology: Characterization and properties of sol-gel materials and products, [Springer](#), 2005.
- [7] P. Dabić: Primjena sol-gel procesa za pripremu anorganskih materijala posebnih svojstava; Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, (preuzeto s interneta dana 10.12.2011.)
- [8] Schmidt, H., Menning, M., Wet technologies for glass, INM, Saarbrücken, Germany
- [9] Pierre, Alain C., Introduction to sol-gel processing, Springer, 1998.
- [10] Klein, L. : Sol-Gel Technology for thin films, Fibers, Preforms, Electronics, and Specialty Shapes, Noyes, Park Ridge, N.J., 1988.
- [11] <http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/ti/spojevi.html#SPOJEVI>
- [12] D. Ljubas: Tehnološka primjena sunčeva zračenja za razgradnju organskih tvari površinskih voda; magistarski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2000.