

Priprema i karakterizacija TiO₂ sol-gel prevlaka

Mak, Nikola

Undergraduate thesis / Završni rad

2010

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:235:153605>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-14**

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb](#)



Sveučilište u Zagrebu

Fakultet strojarstva i brodogradnje

ZAVRŠNI RAD

Nikola Mak

Zagreb, 2010.

Sveučilište u Zagrebu

Fakultet strojarstva i brodogradnje

ZAVRŠNI RAD

Mentor:

Prof.dr.sc. Lidija Ćurković

Nikola Mak

Zagreb, 2010.

IZJAVA

Izjavljujem da sam završni rad radio samostalno koristeći vlastito znanje stečeno tokom studija i navedenu literaturu

Ovom prilikom se zahvaljujem prof.dr.sc. Lidiji Ćurković na savjetima, pomoći, sugestijama i to što mi je omogućila izradu ovog diplomskog rada.

SAŽETAK

U ovom radu je opisan postupak nanošenja TiO_2 prevlaka pomoću sol-gel tehnike postupkom uranjanja. U posljednje vrijeme sve veća pažnja se posvećuje sol-gel prevlakama jer im je niska procesna temperatura, visoka čistoća i homogenost pripremljenih prevlaka. Fotooksidacija sa TiO_2 kao fotokatalizator je sasvim nova tehnika koja se može koristiti za uklanjanje različitih onečišćenja u vodi i zraku.

Sva ispitivanja su podijeljena u tri dijela. Prvi dio uključuje pripremu supstrata i solova za nanošenje prevlaka. Kao supstrat korištene su pločice od borosilikatnog stakla. Priređena su dva sola. Kao prekursor korišten je titanov izopropoksid, kao otapalo etanol, uz dodatak octene kiseline kao katalizatora i acetalcetona za peptizaciju. Oba sola sadrže istu količinu navedenih komponenti, razlika je u dodatku koji samo jedna sol sadrži. Dodatak je polietilenglikol (PEG).

U drugom dijelu slijedi postupak nanošenja sola na supstrate, sušenje gela, te kalciniranje na temperaturi od 500°C .

U trećem dijelu provedena je karakterizacija sol-gel TiO_2 prevlaka pogodnim analitičkim tehnikama. U tu svrhu površine sol-gel TiO_2 keramičkih prevlaka su snimljene i analizirane mikroskopom atomskih sila (AFM). AFM-snimke i analize omogućuju trodimenzionalno promatranje površine navedenih slojeva, te analizu kvalitativnih i kvantitativnih podataka topografije površine sol-gel TiO_2 prevlaka na nano-ljestvici.

Rendgenskom difrakcijskom analizom određen je fazni sastav kalciniranih uzoraka.

SADRŽAJ

POPIS SLIKA.....	I
POPIS TABLICA.....	II
1.UVOD.....	1
2.TEORIJSKI DIO.....	2
2.1. Sol-gel tehnologija.....	2
2.1.1. Sol-gel proces.....	4
2.1.2. Osnovni pojmovi.....	5
2.1.3. Tijek sol-gel postupka.....	6
2.1.4. Općenito o TiO ₂	8
2.2. Prevlačenje uranjanjem.....	9
2.2.1. Uranjanje pod kutom (angle dependt dip coating).....	11
2.2.2. Uranjanje i okretanje (dip coating and revolving).....	11
2.3. Nanotehnologija.....	12
2.3.1. Općenito o nanotehnologiji.....	12
2.3.2. Primjena nanotehnologije.....	15
2.4. Mikroskopija atomskih sila (AFM).....	17
2.4.1. Princip rada AFM-a.....	18
2.4.2. Osnovni dijelovi AFM uređaja.....	20
2.4.3. Prikaz i analiza podataka koji su dobiveni AFM-om.....	21
2.5. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD).....	22
3.EKSPERIMENTALNI DIO.....	23
3.1. Priprava sol-gel TiO ₂ prevlaka.....	25
3.1.1. Priprema supstrata.....	25
3.1.2. Reagensi za pripravu solova.....	26
3.1.3. Priprema solova za prevlake.....	26
3.1.4. Nanošenje prevlake.....	27
3.2. Karakterizacija sol-gel TiO ₂ prevlaka.....	29

4. REZULTATI I RASPRAVE.....	30
4.1. Rez. analize i parametara hrapavosti površine TiO ₂ uz pomoć AFM-a..	30
4.2. Rezultati rendgenske difrakcijske analize.....	38
5. ZAKLJUČCI.....	40
6. LITERATURA.....	41

POPIS SLIKA

<i>Slika 1. Priprema nemetalnih, anorganskih materijala kemijskim prekursorima[4].....</i>	<i>2</i>
<i>Slika2.Priprava niske temperature keramike sol-gel postupkom, dobivanje različitih proizvoda uz isti prekursor[2].....</i>	<i>4</i>
<i>Slika 3. Shema sol-gel postupaka[1].....</i>	<i>6</i>
<i>Slika 4. Najčešći kristalni oblici TiO₂[10].....</i>	<i>8</i>
<i>Slika 5. Faze u formiranju prevlake[4].....</i>	<i>10</i>
<i>Slika 6. Prikaz procesa geliranja koji je proveden isparavanjem otapala i naknadnom destabilizacijom soli[1].....</i>	<i>10</i>
<i>Slika 7. Pojednostavljeni prikaz postupka uranjanja pod kutom[1].....</i>	<i>11</i>
<i>Slika 8. Pojednostavljen prikaz uranjanja i okretanja[1].....</i>	<i>11</i>
<i>Slika 9. Nekoliko primjera struktura nanočestica[12].....</i>	<i>13</i>
<i>Slika 10. Primjer jednog reljefa snimljenog na mikroskopu atomskih sila (AFM)[6].....</i>	<i>17</i>
<i>Slika 11. SEM snimke tri tipična šiljka koji se nalaze na kraju savitljive poluge[9].....</i>	<i>18</i>
<i>Slika 12. Shematski prikaz principa rada AFM-a[7].....</i>	<i>19</i>
<i>Slika 13. Osnovna shema uređaja za mikroskopiju atomskih sila s osnovnim dijelovima[8]..</i>	<i>20</i>
<i>Slika 14. Shematski prikaz tijeka pripreme sol-gel prevlake.....</i>	<i>24</i>
<i>Slika 15. Priprava solova miješanjem reagensa na magnetnoj miješalici.....</i>	<i>27</i>
<i>Slika 16. Uranjanje staklene pločice u sol.....</i>	<i>28</i>
<i>Slika 17. Laboratorijski sušionik.....</i>	<i>28</i>
<i>Slika 18. Laboratorijska električna peć za kalciniranje TiO₂ sol-gel keramičkih prevlaka...</i>	
<i>Slika 19. (A) 3-D AFM snimka (1 · 1 μm) uzorka film 1 s jednim sol- gel TiO₂ slojem (B 2-D analiza iste snimke, (C) analiza presjeka iste snimke pomoću AFM.....</i>	<i>29</i>
<i>Slika 20. (A) 3-D AFM snimka (2 · 2 μm) uzorka film 1 s tri sol- gel TiO₂ sloja, (B) 2-D analiza iste snimke, (C) analiza presjeka iste snimke pomoću AFM.....</i>	<i>31</i>
<i>Slika 21. (A) 3-D AFM snimka (2 · 2 μm) uzorka film 2 s jednim sol- gel TiO₂ slojem, (B) 2-D analiza iste snimke, (C) analiza presjeka iste snimke pomoću AFM</i>	<i>32</i>
<i>Slika 22. (A) 2-D topografski prikaz AFM snimka (2 · 2 μm) uzorka film 2 s tri sol- gel TiO₂sloja, (B) analiza presjeka iste snimke pomoću AFM.....</i>	<i>34</i>
<i>Slika 23. Grafički prikaz vrijednosti parametara hrapavosti površine sol-gel TiO₂ prevlaka za film 1 i film 2 (1x: sloj nanesen uranjanjem u sol 1 jedanput; 3x: sloj nanesen</i>	

<i>uranjanjem u sol 2 tri puta). Usporedna vrijednost parametara hrapavosti analiziranih presjeka skenirane površine $2 \cdot 2 \mu\text{m}$.....</i>	<i>36</i>
<i>Slika 24. Grafički prikaz vrijednosti parametara hrapavosti površine sol-gel TiO_2 prevlaka za film 1 i film 2 (1x: sloj nanesen uranjanjem u sol 1 jedanput; 3x: sloj nanesen uranjanjem u sol 2 tri puta). Usporedna vrijednost parametara hrapavosti analiziranih presjeka skenirane površine $10 \cdot 10 \mu\text{m}$.....</i>	<i>37</i>
<i>Slika 25. Difraktogram TiO_2 – Sol 1.....</i>	<i>38</i>
<i>Slika 26. Difraktogram TiO_2 – Sol 2.....</i>	<i>39</i>

POPIS TABLICA

<i>Tablica 1. Primjeri iz prirode i njihova veličina u nanometrима.....</i>	<i>14</i>
<i>Tablica 2. Reagensi za pripravu solova.....</i>	<i>26</i>
<i>Tablica 3. Vrijednosti parametara hrapavosti analiziranih presjeka skeniranih površina.....</i>	<i>35</i>

1.UVOD

Titan (IV)-oksid (TiO_2) upotrebljava se kao fotokatalizator za razgradnju organskih tvari u vodi i zraku, za zaštitu materijala od korozije i oksidacije te ima antibakterijsko djelovanje. Koristi se kao fotokatalizator zbog stabilnosti tijekom izlaganja UV svjetlu, visokoj kemijskoj postojanosti, netoksičnosti i niskoj cijeni. Titan (IV)-oksid pored kemijske postojanosti ima dobru tvrdoću i optičku transmisiju. Njegova je prednost što omogućava proizvodnju velikih površina tankih filmova. TiO_2 je skupi i visoko pokrivni svijetli pigment koji se koristi kao pokrivni pigment u bojama na bazi latexa i otapala. Upotrebljavaju se i u optoelektričnim uređajima, sensorima te za fotokatalizu. Najčešći postupci kojima se sol prevlači na površinu supstrata su postupci uranjanja (dipping), rotiranja (spinning) ili naštrcavanja (spraying).

Sol-gel proces je prihvatljiv i zahvalan način priprave krutih oksidnih materijala pri niskim temperaturama. Proces je pristupačan, jer ne zahtijeva opremu i uređaje za provedbu procesa. Također je i prihvatljiv jer je moguće postići željena svojstva materijala na ekološki prihvatljiv način, uz uštedu energije. Zbog toga se jednostavan sol-gel proces često koristi. Dobar je za proizvodnju tankih slojeva različitog sastava. Sol-gel prevlake nanose se na sve vrste podloga. Na metalima većinom služe kao zaštita od oksidacije i kemijske korozije. Sol-gel proces je inovativna i univerzalna tehnologija kojom je moguće proizvesti široki spektar novih materijala te već postojeće oplemeniti novim svojstvima.

2. TEORETSKI DIO

2.1. Sol-gel tehnologija

Sol-gel proces je otkriven krajem 19. stoljeća i znatno istraživani ranih tridesetih godina 20. stoljeća. Novi interes za ovim postupkom počinje sedamdesetih godina 20. stoljeća kada su formirani monolitni anorganski gelovi pri niskim temperaturama i pretvoreni u staklo bez visoko temperaturnih postupaka taljenja [1]. Tijekom ovog postupka mogu se proizvesti homogeni anorganski metalni oksidi poželjnih svojstava tvrdoće, optičke prozirnosti, kemijske otpornosti, željene poroznosti i toplinske otpornosti .

Sol-gel proces je inovativna i univerzalna tehnologija kojom je moguće proizvesti široki spektar novih materijala te već postojeće oplemeniti novim svojstvima [2].

Ova tehnologija omogućuje stvaranje organsko-anorganskih hibrida u obliku prahova, vlakana, slojeva, kompozitnih struktura i drugih oblika materijala (slika 1).



Slika 1. Priprema nemetalnih, anorganskih materijala kemijskim prekursorima [4]

Sol-gel tehnologija je ustvari pristupačan i prihvatljiv načinu pripreve krutih oksidnih materijala pri niskim temperaturama. S tom efikasnom metodom se proizvode oksidna stakla, vlakna, prahovi i slično.

Prednosti sol-gel procesa:

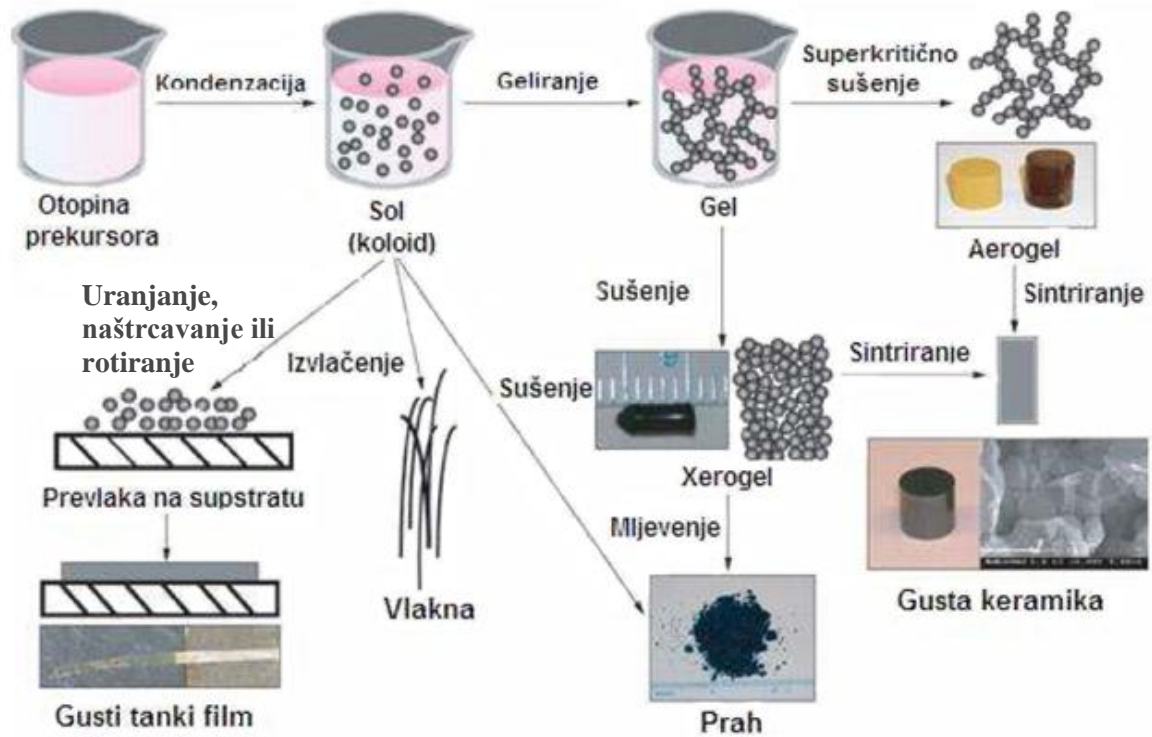
- Jednostavan i jeftin postupak,
- Ne zahtijeva sofisticiranu opremu i uređaje,
- Ekološki prihvatljiv,
- Štedi energiju,
- Poboljšava svojstva konvecionalnih materijala,
- Poboljšava preradljivost konvecionalnih materijala,
- Kreira vrijednost materijala upečatljivih svojstava,
- Omogućava krojenja veličine čestice,
- Omogućava krojenja debljine slojeva,
- Omogućava krojenja promjena vlakana,
- Proizvodi se niz proizvoda:
 1. puna tijela,
 2. vlakna,
 3. tanki filmovi,
 4. ploče,
 5. membrane mikrofiltara,
 6. čestice.

Nedostaci sol-gel procesa [2]:

- 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.

2.1.1. Sol gel proces

Sol-gel postupak se rabi za pripremu niskotemperaturne keramike, uz isti prekursor (polaznu tvar) moguće je dobiti različite proizvode (Slika 2).



Slika 2. Priprava niskotemperaturne keramike sol-gel postupkom, dobivanje različitih proizvoda uz isti prekursor [2].

2.1.2. Osnovni pojmovi

Sol je koloidna suspenzija krutih čestica u tekućoj fazi.

Gel je krutina čije su pore ispunjene tekućom fazom a nastaje kad se koloidne čestice povežu u umreženu strukturu. Definira se i kao dvokomponentni sustav polukrutih svojstava.

Prekursor je polazni materijal za sintezu koloida a sastoji se od metalnih iona okruženi reaktivnim ligandima.

Prekursori su metalni alkoksidi (alkoksidi silicija, aluminijski, cirkonijski, titanski) ili metalni kloridi koji u procesu prolaze kroz *hidrolitičke* ili *polikondenzacijske* reakcije.

Alkoksidi su organski spojevi koji se koriste kao vrlo jake baze. Dobri su nukleofili te brzo reagiraju s vodom. Dobivaju se u reakciji metala s alkoholom ili fenolom pri čemu se na atom kisika veže metal. Upotrebljavaju se kao reagensi za uvođenje RO-skupine u molekulu. Najčešće korišteni metalni alkoksidi su alkoksilani, kao što su tetrametoksisilan i tetraetoksisilan. Osim metalnih alkoksida kao prekursori se koriste i anorganske soli ili soli organskih kiselina.

Ligandi su molekule ili ioni koji se s centralnim metalnim ionom vežu u kompleks dijeleći jedan ili više elektronskih parova. Vežanjem liganda, centralni atom se približava elektronskoj konfiguraciji plemenitog plina.

Disperzni sustav je sustav u kome je jedna tvar (disperzna faza) jednoliko razdijeljena u drugoj tvari (disperzno sredstvo).

Podjela disperznih sustava prema veličini čestice:

1. Molekularna disperzija (veličina čestice <1 nm),
2. Koloidna disperzija (veličina čestice 1-1000 nm),
3. Gruba disperzija (veličina čestice >1000 nm).

2.1.3. Tijek sol-gel postupka

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

- hidroliza,
- kondezacija alkohola,
- kondezacija vode.

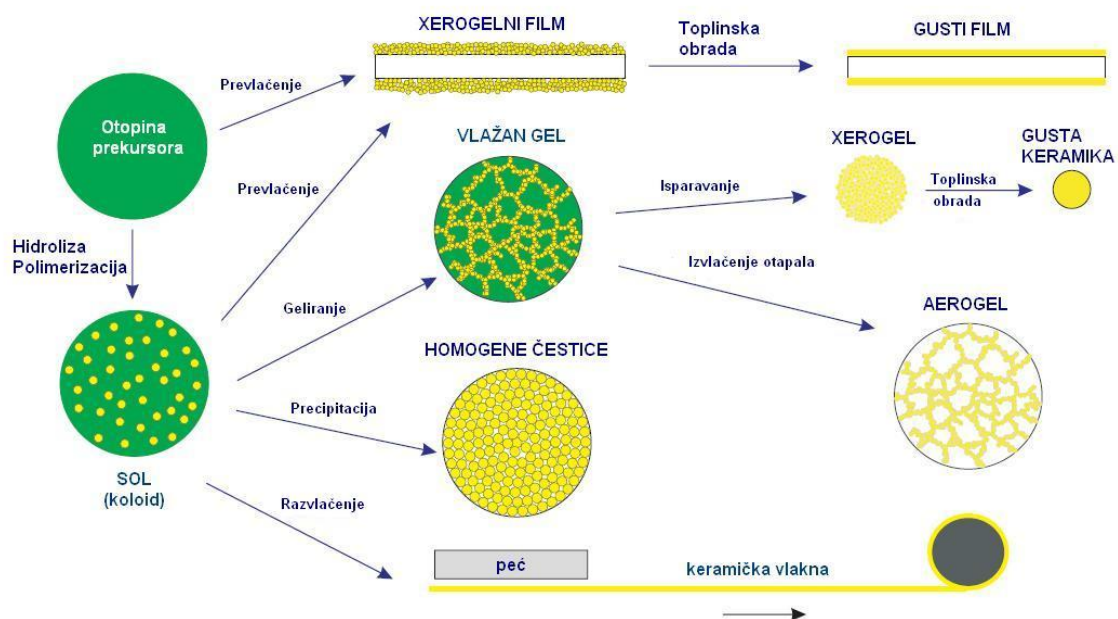
Do geliranja sustava dolazi reakcijama hidrolize i kondezacije alkoksida prekursora, uz kiselinu ili bazu kao katalizator. Reakcija hidrolize i polikondenzacije titanovog alkoksida može se prikazati sljedećim reakcijama [3]:



Reakcija se zaustavlja uključivanjem 2 molekule vode:



Slika 3 shematski prikazuje sol-gel postupak.



Slika 3. Shema sol-gel postupaka [1]

Hidrolizom prekursora nastaje otopina. Dodatkom vode dolazi do zamjene alkoksidne skupine (OR) sa hidroksilnom (OH) skupinom. Zatim dolazi do odvijanja kondenzacije preko M-OH gdje nastaje veza M-O-M i nusprodukt H_2O . Dolazi do rasta broja veza M-O-M, 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 se tekuća i kruta faza kontinuirane i koloidne dimenzije. 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 [1].

Nakon toga sol može ići u dva procesa:

1. geliranje ili
2. direktno u postupke izrade određenih proizvoda.

Ukoliko nisu dodani kelatni agensi koji bi kočili nastanak gel-a, postupkom polimerizacije koloidne disperzije (sol) nastaje **gel**. Daljnji postupak jest uklanjanje tekuće faze iz pora umrežene strukture. Osušena forma koja nastaje postupkom isparivanjem se zove **xerogel**. Čitav postupak završava sinteriranjem, prilikom čega konačni proizvod dobiva potrebnu gustoću i očekivana svojstva.

U čitavom postupku treba uzeti sljedeće stvari u obzir:

- jednom osušena forma ne može se naknadno oblikovati,
- dolazi do osjetnih promjena dimenzija.

Xerogel se može i mljeti gdje se dobiva prah.

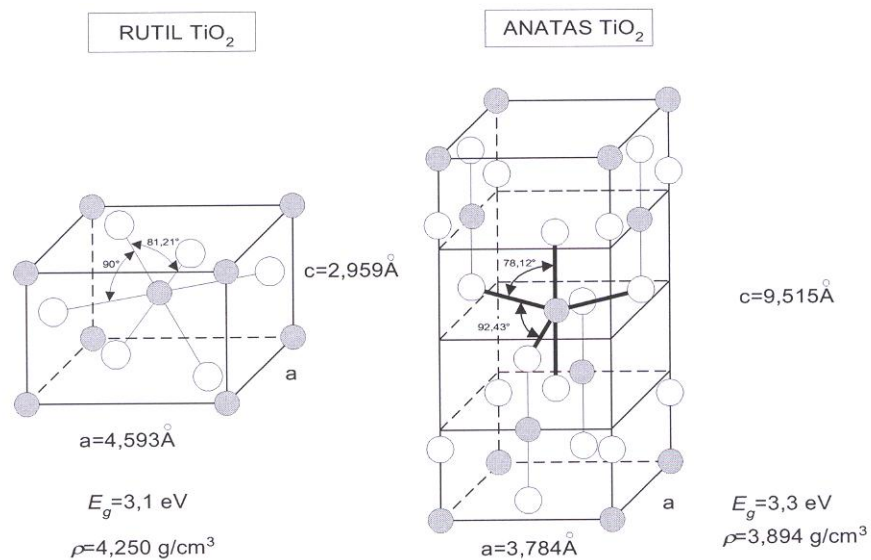
Postupkom **superkrično sušenje** koji je se odvija pri visokom tlaku i visokoj temperaturi, dobiva se struktura koja se zove **aerogel**. Strukturu čine i do 99% šupljina što mu daje izrazito veliku unutarnju površinu (npr. kvadar, mase $m=1\text{ gr}$ ima površinu $A=1000\text{ m}^2$).

2.1.4. Općenito o TiO_2

Postoje tri kristalna oblika TiO_2 [4]:

1. **anatas**,
2. **rutil**,
3. **brukit**.

U pravilu se koriste anatas i rutil. Rutil ima niži energetske procjep E_g od anatas i pri tome je potrebna manja energija za aktivaciju. Anatas je pak učinkovitiji u razgradnji organskih tvari u vodi od rutila.



Slika 4. Najčešći kristalni oblici TiO_2 [10].

Fotokatalizator se može nalaziti [10]:

- u obliku koloidnih čestica suspendiranih u vodi ili
- nanesen na stjenke posude u kojoj se fotokatalitički proces odigrava-manja je učinkovitost proces po volumenu reaktora zbog manjeg površinskog kontakta katalizator/adsorbirana organska tvar.

2.2. Prevlačenje uranjanjem

Nakon pripreve sola slijedi postupak nanošenja na površinu supstrata. Od velikog je značaja priprava tankih filmova iz sola. Nakon nanošenja sola na površinu supstrata slijedi postupak sušenja i kalciniranja nastalog sloja.

Ostali postupci kojima se sol prevlači na površinu supstrata jesu [1]:

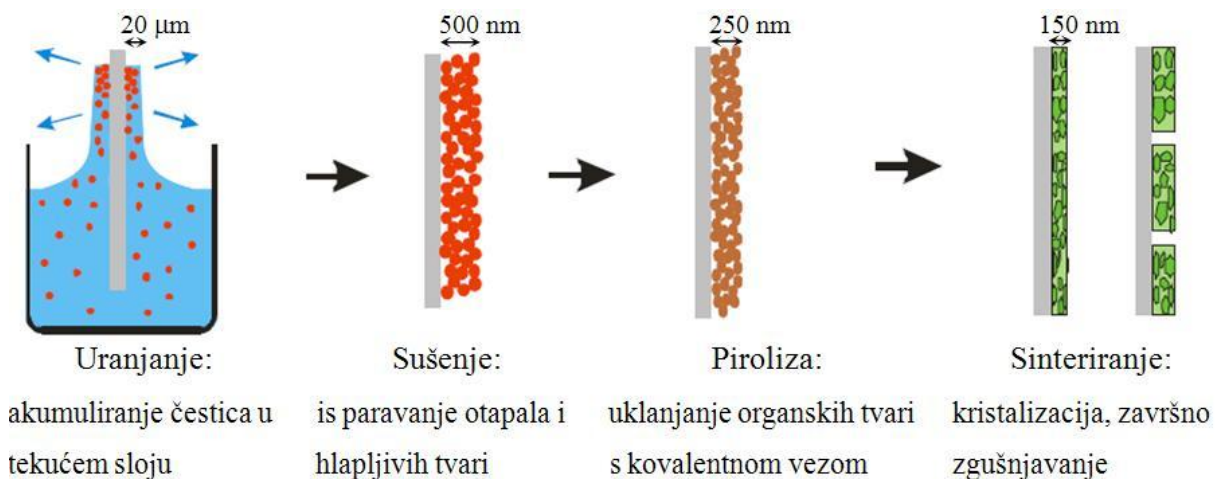
- naštrecavanje (spray coating),
- izlivanje (flow coating),
- rotiranje (spin coating),
- kapilarno prevlačenje (capillary coating),
- valjanje (roll coating),
- tiskanje (printing coating),
- kemijsko prevlačenje (chemical coating).

Prednosti nanošenja tankih oksidnih prevlaka:

- visoka čistoća prekursora,
- visoka homogenost prevlake,
- niska temperatura postupka,
- nije potrebna upotreba vakuuma,
- niska cijena,
- visoka fleksibilnost i izvedivost,
- dobivanje jednolike debljine prevlaka,
- mogućnost prevlačenja velikih površina,
- dobivanje vrlo glatke prevlake.

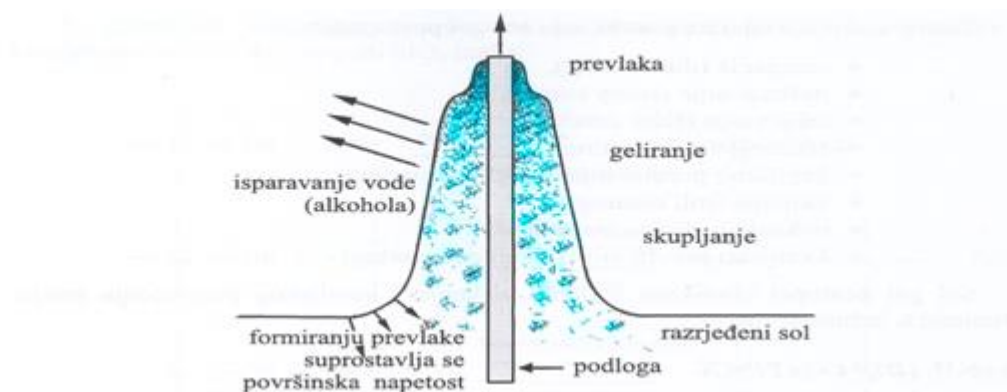
Jedna od primjena sol-gel prevlaka jest zaštita materijala od korozije. Primjeri prevlaka koji se koriste za zaštitu od kemijske korozije i plinske oksidacije su: ZrO_2 , SiO_2 , TiO_2 , CeO_2 - TiO_2 [1].

U postupku uranjanja, podloga (supstrat) se uranja u tekućinu i nakon toga se izvlači iz nje. Čitav postupak se odvija pri kontroliranoj temperaturi i atmosferskim uvjetima. Debljina prevlake koja nastaje na površini podloge ovisi o brzini izvlačenja, sadržajem krutine i viskoznošću krutine. Prevlačenje uranjanjem se odvija u 4 faze, koje su opisane na slici 5.



Slika 5. Faze u formiranju prevlake [4]

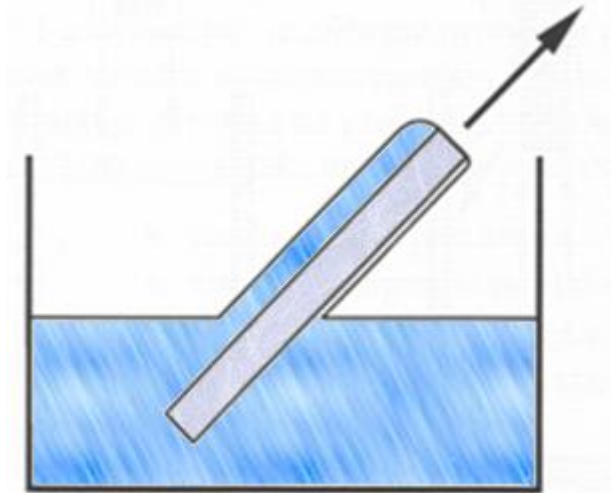
Ako je za prevlačenje izabran reaktivni sustav kao što je slučaj sol-gela koji koristi alkoksidi, važno je kontroliranje atmosfere. Isparavanje otapala i daljnja destabilizacija sola isparavanjem otapala, dovodi do faze geliranja i formiranja tanke prevlake (slika 6)



Slika 6. Prikaz procesa geliranja koji je proveden isparavanjem otapala i naknadnom destabilizacijom soli [1].

2.2.1. Uranjanje pod kutom (angle dependt dip coating)

Debljina prevlake ovisi o kutu između podloge i površine tekućine. Različite debljine prevlake mogu biti dobivene na gornjoj i donjoj strani podloge (slika 7).



Slika 7. Pojednostavljeni prikaz postupka uranjanja pod kutom [1].

2.2.2. Uranjanje i okretanje (dip coating and revolving)

Upotrebljava se za zakrivljene površine. Tako da se koristi za prevlačenje vlakana u industriji optičkih vlakana, gdje se vlakna provlače kroz tekućinu prevlake za zaštitu površine od mehaničkih oštećenja (slika 8).



Slika 8. Pojednostavljen prikaz uranjanja i okretanja [1].

2.3. Nanotehnologija

2.3.1. Općenito o nanotehnologiji

1981. godine izumljen je **pretražni tunelirajući mikroskop (STM) (scanning tunneling microscope)**, koji detektira slabašne struje koje teku između šiljaka mikroskopa i uzorka koji se proučava. Tako se mogu “vidjeti” čestice koje se proučavaju do veličine pojedinačnog atoma.

Slijedilo je otkriće mikroskopa atomskih sila **atomic force microscope (AFM)**. Osim promatranja, skenirajuće naprave mogu se koristiti za izgradnju nanostrukture. Šiljak AFM-a može se upotrijebiti za fizičko pomicanje nanočestica po površini i njihovo slaganje u cjeline. Može se upotrijebiti za pravljenje nanoureza u površini. STM može biti izvor elektronskog mlaza kada se poveća struja šiljka i tada se mogu pisati tragovi nanometarske veličine.

Nanoznanost se bavi proučavanjem pojava i manipulacijom materijala na atomskoj, molekulskoj i makromolekulskoj skali, na kojoj su svojstva materijala bitno različite u odnosu na veću skalu [5].

Nanotehnologija je nova tehnološka grana koja izravno upravlja s nanočesticama, a temelji se na njihovom poznavanju i kontroli. Gospodarski, društveni i etički izazovi koji proizlaze iz te velike nove revolucije (prema nekim ona će poprimiti iste razmjere kao i otkriće električne energije ili plastike, što je vrlo izgledno) su zaista veliki i još uvijek prilično nepoznati [5].

Nanokristali su nanoskopske čestice koje sadrže od nekoliko stotina do nekoliko desetaka tisuća atoma koji su uređeni u kristalnu strukturu.

Oblik im je takav da minimizira slobodnu energiju ili površinsku napetost tj. oni su kompaktne strukture koje sličje kuglama.

Zbog velike izložene površine, mogu biti vrlo kemijski aktivni i nestabilni.

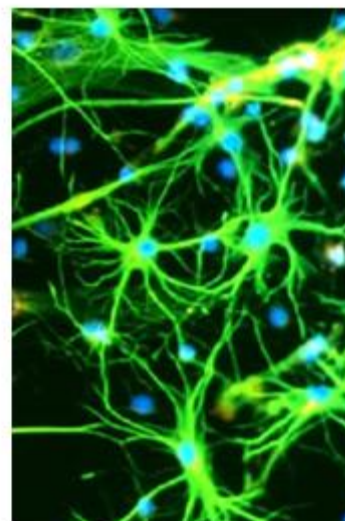
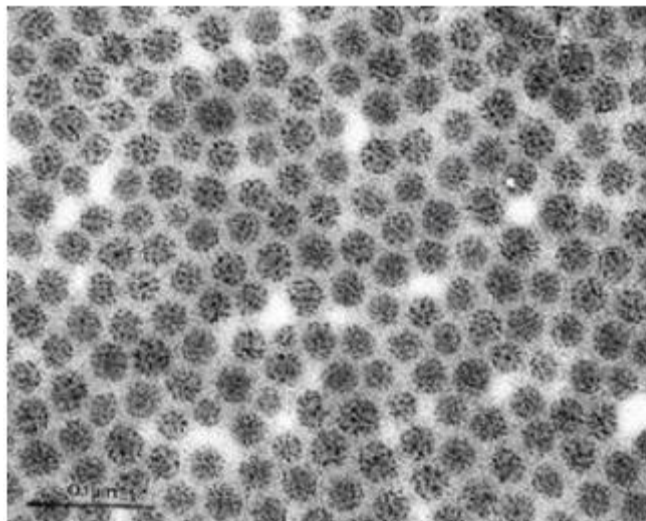
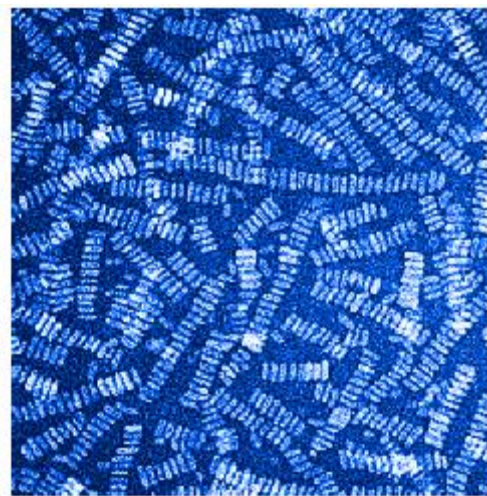
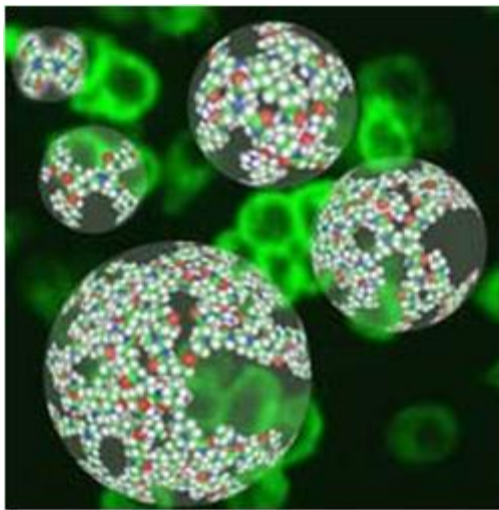
Nanonakupina jest nakupina atoma ili molekula čije su karakteristične dimenzija nekoliko nanometara [5].

Načini proizvodnje nanoobjekata:

- Zidanje, Samoorganizacija (Bottom-up),
- Tesanje, Nanolitografija (Top-down).

Istraživanje nanostrukture:

- Pretražnim tunelirajućim mikroskopom, STM (scanning tunneling microscopy),
- Mikroskopom atomske sile, AFM (atomic force microscopy).



Slika 9. Nekoliko primjera struktura nanočestica [12].

Tablica 1. Primjeri iz prirode i njihova veličina u nanometrima [12].

ELEMENT	Veličina u nm
Crveni mrav	5 mm
Ljudska kosa (širina)	80.000
Promjer tipične bakterije	1.000-10.000
Prosječna valna dužina vidljive svjetlosti	400-700
HIV	90
Valna duljina ultraljubičaste svjetlosti	40
Stanična membrana	10
Promjer DNK	2,5
Deset atoma vodika	1
Molekula vode (širina)	0,3

2.3.2. Primjena nanotehnologije

Elektrotehnika - Najmanja je širina žica u elektronskim uređajima iz masovne proizvodnje otprilike 50 nm, odnosno oko 500 atoma u promjeru. Najtanja moguća žica bila bi široka samo jedan atom. Takve je žice danas moguće proizvesti, iako ne za neki upotrebljivi elektronski uređaj, no spoznaje o njihovim svojstvima korisne su za njihovo planiranje.

Prije samo dvije godine aktualni procesori proizvodili su se 90 nm procesu, a danas počinje proizvodnja 45 nm procesora, što je omogućilo drastično povećanje procesorske snage, ali i smanjenje troškova proizvodnje [12].

Autoindustrija - Nanotehnologija sprječava ogrebotine novom tehnologijom nanoboja, koje sadrže anorganske silikonske čestice povezane organskim polimerom. Znatno se povećava površinska tvrdoća boje i omogućuje veće individualiziranje automobila. Za razliku od obične boje, koja se sastoji od organskih molekula s dugačkim lancima ugljika, nanobojna sadrži anorganske čestice povezane organskim polimerom.

Te je anorganske čestice nanotehnologijom moguće tako gusto povezati da površina laka postaje vrlo tvrda i otporna na ogrebotine. Nanoboje su i višestruko otpornije na koroziju od klasičnih boja. One na površini formiraju mrežu ćelija čija pigmentacija ovisi o naponu koji vlada u sustavu te se lako može mijenjati nijansa boje. Nova će boja biti znatno otpornija na prljanje za što postoji logično objašnjenje – površina klasičnog laka je, kako god izgledala glatko, vrlo hrapava. Na te neravnine hvata se nečistoća, a to je kod nanotehnologije nekoliko puta manje [5].

Prehrambena industrija – Ioni K (kalija) i Na (natrija) su promjera 10 – tak nm, i imaju jednu od uloga u ljudskom organizmu, da generiraju nervne impulse. Veličina molekula šećera, amino-kiselina, hormona i DNA je u nano dimenzijama. Gotovo sve molekule proteina i polisaharida su nano dimenzija.

Većina nano čestica, koje se upotrebljavaju tradicionalno pripadaju koloidima. Sterička stabilizacija koloidnih čestica se postiže adsorpcijom polimera i površinski aktivnih čestica na površini. Nano čestice mogu se dalje stabilizirati njihovim vezanjem na molekule koje tvore kovalentne veze.

Može se reći da svaki živi organizam na Zemlji egzistira zbog prisustva, koncentracije, lociranosti i međudjelovanja ovih nano-struktura.

Nanotehnologija se u prehrambenoj industriji može naći u procesu proizvodnje hrane, konzerviranju, poboljšavanju okusa i pakiranju [11].

Medicina - Nanotehnologija se koristi u medicini za ranu dijagnostiku i liječenje bolesti, kao i u alternativnoj medicini za proizvodnju nano-minerala poput nano-srebra i nano-zlata – prirodnih antibiotika, koji su u mogućnosti svladati bilo koju infekciju (koloidno srebro). Ali ipak, djelovanje nano-čestica na organizam čovjeka još nije posve istraženo. Najnovija istraživanja govore o tome, da su mnoge kreme za njegu kože i sredstva za sunčanje kancerogena zbog prisutnih čestica nano-metala. No, usprkos tome, već su u prodaji nano-flasteri, koji ubrzavaju proces zacjeljivanja [5].

Ostala primjena nanotehnologije [5]:

- Informatička tehnologija,
- Materijali i izrada,
- Energija,
- Okoliš,
- Transport,
- Nacionalna sigurnost,
- Istraživanje svemira.

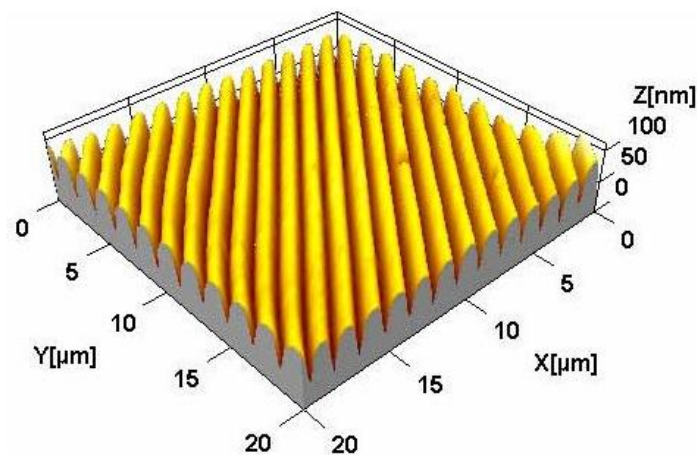
2.4. Mikroskopija atomskih sila (AFM)

Cilj je svake mikroskopije dobiti povećane slike predmeta sa što većom razlučivosti, koja se definira kao razmak između detalja koji se još mogu razlikovati, tj. razlučiti. Povećanje slike tako nije jedini čimbenik u mikroskopiji, jer ako visoko povećanje nije praćeno izrazitom razlučivošću slike će biti bezvrijedne.

Mikroskopija atomskih sila (engl. Atomic Force Microscopy, AFM) ubraja se u nove tehnike mikroskopije s pretražnom probom (engl. Scanning Probe Microscopy, SPM). SPM metode pokazuju raznolikost veću od bilo kojih dosada korištenih mikroskopskih metoda. Privlačne su za fundamentalna istraživanja kao i za rutinska ispitivanja materijala, budući da su lokalne, nerazarajuće i primjenljive kod krajnje različitih uvjeta.

Koncept na kojem se bazira AFM je oslikavanje strukture površine uzorka mjerenjem interakcije atomskih sila između šiljka (pretražne probe) i površine uzorka koje ne ovise o difrakciji pa rezolucija nije ograničena valnom duljinom. AFM omogućuje stvarne topografske prikaze površina u tri dimenzije.

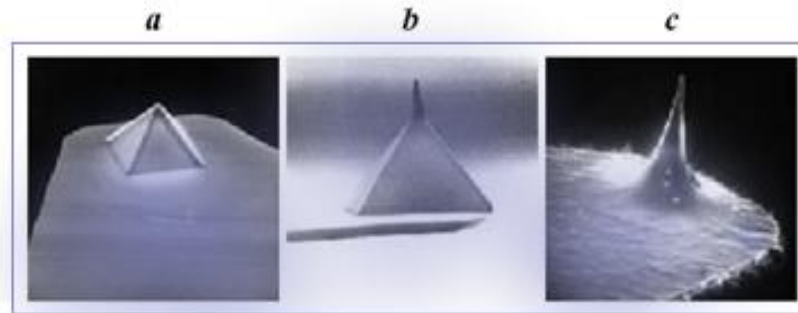
AFM je osobito važan za vizualizaciju bioloških struktura budući da za razliku od elektronskih mikroskopija (pretražne, SEM i transmisijska, TEM) omogućava oslikavanje uzorka u fiziološkim uvjetima [7]. Razlog je i u tome što je priprema uzorka za AFM oslikavanje manje drastična, jer uzorak nije potrebno smrzavati ili prevlačiti filmovima metala ili ugljika.



Slika 10. Primjer jednog reljefa snimljenog na mikroskopu atomskih sila (AFM) [6].

2.4.1. Princip rada AFM-a

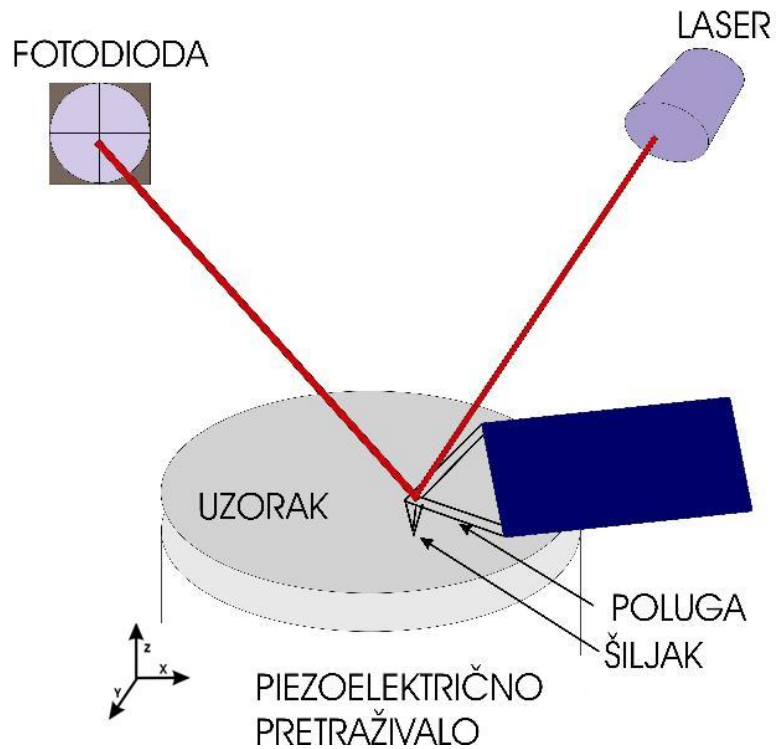
Mikroskop atomskih sila pretražuje površinu uzorka pomoću oštrog šiljka duljine nekoliko mikrometara i promjera koji je često manji od 10 nanometara (slika 11).



Slika 11. SEM snimke tri tipična šiljka koji se nalaze na kraju savitljive poluge [9].

Ovaj šiljak se nalazi na slobodnom kraju savitljive poluge dužine 100 do 200 μm . Sile između atoma šiljka na savitljivoj poluzi i atoma površine uzorka uzrokuju otklon poluge. Pomak poluge proporcionalan je sili koja djeluje između šiljka i uzorka. Optički sistem koji se sastoji od laserske diode i pozicijski osjetljive diode (slika 12) prati otklon poluge i na taj način interakcijske sile koje ovise o udaljenosti šiljka i površine uzorka.

Za vrijeme snimanja uzorak se nalazi na piezoelektričnom pretraživalu s povratnom spregom koja omogućuje precizno pozicioniranje uzorka. Uobičajeno, z-povratni signal se prevodi u trodimenzionalnu topografsku sliku površine pomoću računala. Opisani princip odgovara kontaktnom režimu oslikavanja (contact mode) u kojem je šiljak u stalnom kontaktu s uzorkom.

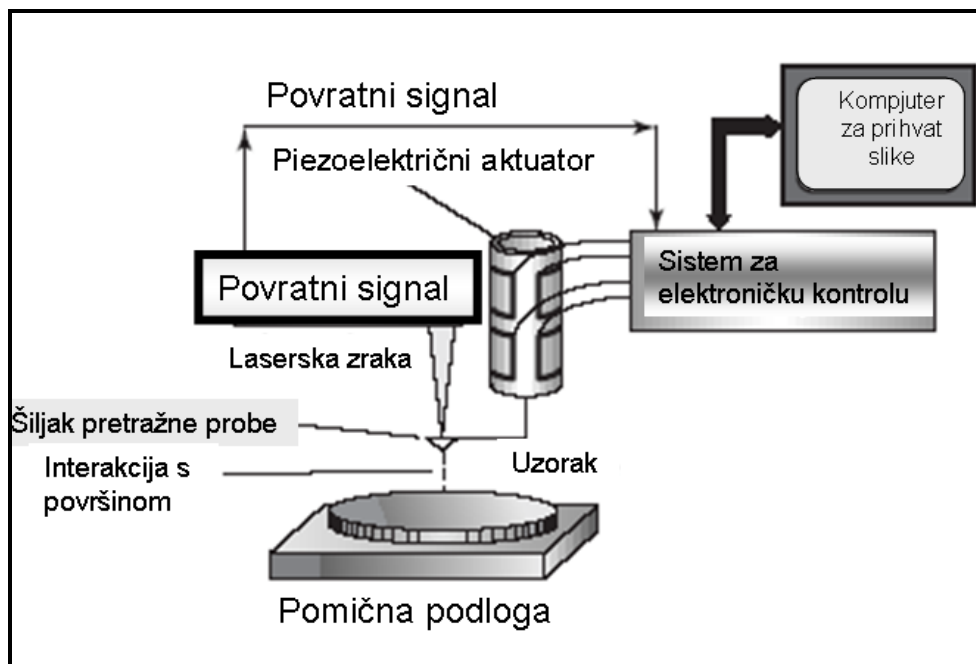


Slika 12. Shematski prikaz principa rada AFM-a [7].

Za delikatne uzorke, kontakti režim rada nije uvijek najpogodniji pa se koristi i tapkajući režim rada (tapping mode) [10]. U tapkajućem režimu šiljak povremeno dolazi u kontakt s površinom uzorka. Poluga se ponaša poput oscilatora na koji je primijenjena vanjska sila za postizanje amplituda do 100 nm, što znači da poluga efektivno oscilira dok putuje preko uzorka i samo ga trenutno dodiruje.

2.4.2. Osnovni dijelovi AFM uređaja

Osnovni dijelovi AFM uređaja prikazani su na slici 13. Pretražna proba na sebi ima oštar šiljak na kraju savitljive poluge. Visina šiljka je 5-10 μm , vrh šiljka promjera je ~ 10 nm, savitljiva poluga duljine 100-200 μm , a materijal od kojeg se šiljak izrađuje može biti Si, SiN_4 , dijamant, nanotubica.



Slika 13. Osnovna shema uređaja za mikroskopiju atomskih sila s osnovnim dijelovima [8].

Mehanizam za detekciju pomaka poluge uključuje lasersku zraku koja je fokusirana na polugu šiljka te se reflektira na pozicijsko osjetljivu diodu. Na taj način se detektira odklon poluge s nevjerojatnom preciznošću.

Piezoelektrično pretraživalo (skener) sačinjeno je od piezoelektrične keramike koja se širi ili skuplja ovisno o primijenjenom potencijalu. Na taj način kontrolira se kretanje skenera u 3 smjera (x, y i z).

2.4.3. Prikaz i analiza podataka koji su dobiveni AFM mikroskopijom

Osnovne mogućnosti vizualizacije i analize podataka dobivenih AFM-om su:

- A) Topografski prikaz površine uzorka (engl. Height image). Slika je generirana iz mape podataka vertikalnog otklona pretražne probe. Raspon visina uzorka prikazuje skala boja naznačena uz sliku i u prikazanom primjeru iznosi od 0 do 800 nm.
- B) Prikaz odstupanja otklona pretražne probe (engl. Error image). Raspon odstupanja prikazuje skala boja naznačena uz sliku i u prikazanom primjeru iznosi maksimalno 5 nm. Ovakav prikaz prikaldan je za vizualizaciju površine uzoraka s velikim rasponom visina.
- C) Analiza vertikalnog presjeka duž naznačene linije omogućuje određivanje profila s preciznošću od 0.1 nm.
- D) Trodimenzionalni (3D) topografski prikaz (engl. Surface plot).

2.5. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD)

Rendgenska difrakcija (XRD) je nedestruktivna tehnika koja pruža detaljne informacije o kemijskoj i kristalnoj strukturi prirodnih i sintetskih materijala tj. u ovom slučaju kristalnu strukturu praha i tankih filmova. **Rendgenska strukturalna analiza** je tehnika za ispitivanje kristalnih tvari, koja koristi difrakcijsku sliku (difraktogram) dobivenu raspršivanjem rendgenskog zračenja na ispitivanom kristalu. Osnovni cilj XRD je određivanje kristalne i molekulske strukture (dužine veza između atoma, kutovi među vezama, apsolutne konformacije...) ispitivanog uzorka.

Kada rendgenske zrake padnu na kristal atomi ili ioni počinju djelovati kao novi, sekundarni izvori zračenja, tj. dolazi do rasipanja rendgenskih zraka na elektronskim oblacima atoma. Između rasutih zraka dolazi do interakcije pri čemu se dio valova pojačava, a dio slabi ili čak poništava i ta pojava poznata je kao difrakcija.

Osnovni uvijet koji treba ispuniti da bi došlo do difrakcije elektromagnetnog zračenja je da valna duljina zračenja i dimenzije rešetke budu bliske. To je zadovoljeno jer je valna duljina X-zračenja 10^{-9} - 10^{-11} m, što je istog reda veličine kao i razmak susjednih ravnina u kristalu (1-10 Å).

Kada rendgenske zrake padnu na kristal atomi ili ioni počinju djelovati kao novi, sekundarni izvori zračenja, tj. dolazi do rasipanja rendgenskih zraka na elektronskim oblacima atoma. Između rasutih zraka dolazi do interakcije pri čemu se dio valova pojačava, a dio slabi ili čak poništava i ta pojava poznata je kao difrakcija.

Postoje dva načina objašnjavanja fenomena difrakcije, Braggov zakon i Laueovi uvijeti za difrakciju, kao i pristup preko recipročne rešetke. Rezultati su ekvivalentni za različite pristupe.

Braggov kut (θ) jest kut između upadnih rendgenskih zraka i kristalnih ravnina za koji sekundarna radijacija pokazuje maksimalni intenzitet kao rezultat konstruktivne interferencije. Engleski fizičari William Bragg i njegov sin Lawrence Bragg dali su interpretaciju teorije difrakcije rendgenskih zraka na kristalima.

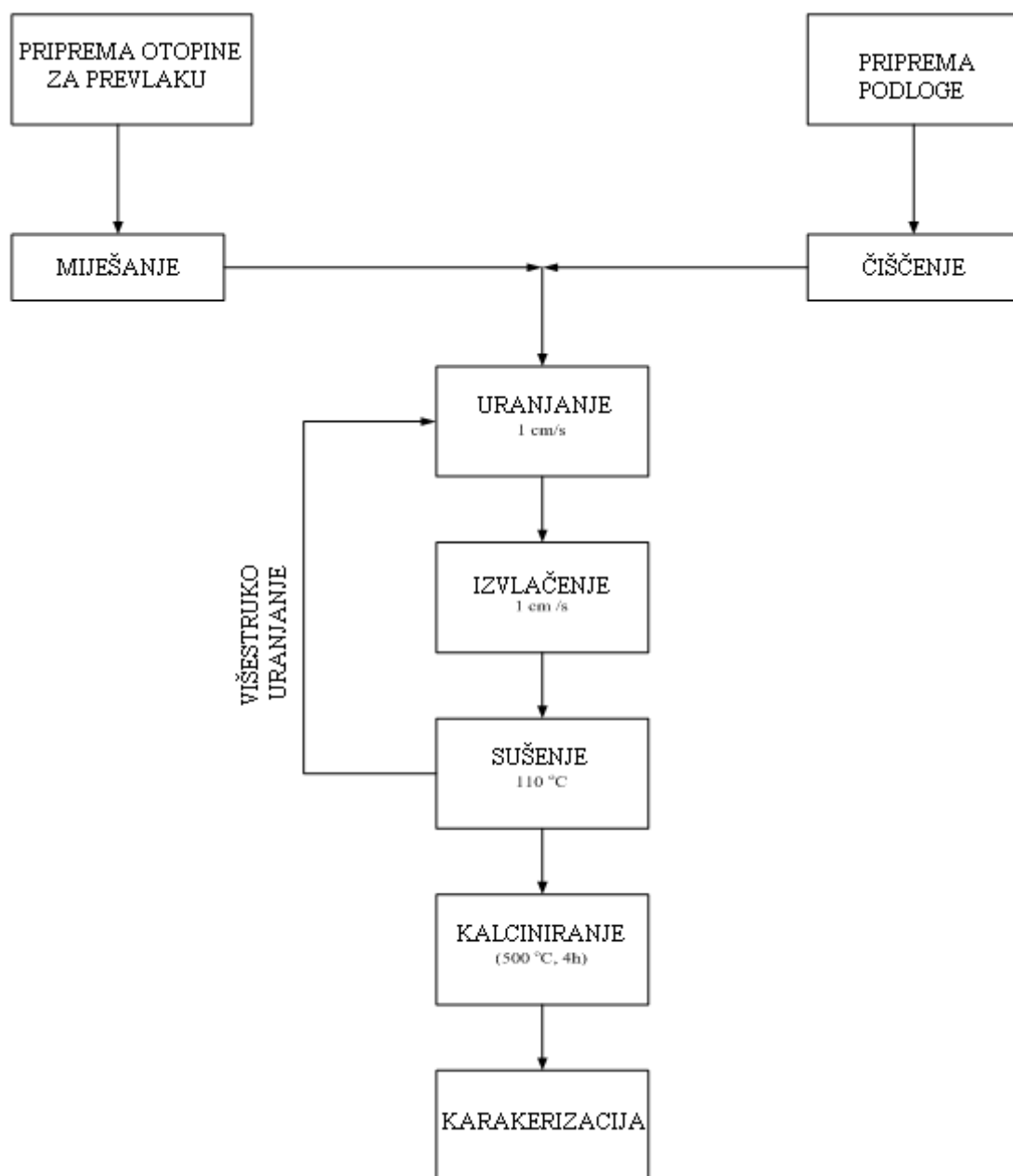
3. EKSPERIMENTALNI DIO

Eksperimentalni rad sastoji se od tri dijela:

- Prvi dio eksperimentalnog rada odnosi se na:
 - pripremu solova za prevlačenje,
 - pripremu supstrata: pločica od borosilikatnog, Pyrex, stakla.

- Drugi dio eksperimenata sastoji se od nekoliko stupnjeva:
 - nanošenje prevlaka,
 - sušenje gelova,
 - kalciniranje prevlaka.

- U trećoj grupi eksperimenata provedena je karakterizacija sol-gel TiO₂ tankih keramičkih prevlaka. U tu svrhu određena je:
 - morfologija i topografija površine TiO₂ prevlaka,
 - hrapavost površine TiO₂ prevlaka,
 - fazni sastava kalciniranog TiO₂ praha,



Slika 14. Shematski prikaz tijeka priprave sol-gel prevlake

3.1. Priprava sol-gel TiO₂ prevlaka

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

3.1.1. Priprema supstrata

U ovom radu korišteni su sljedeći supstrati (podloge):

- četiri pločice borosilikatnog stakla dimenzija: 30 mm · 50mm · 2 mm.

Supstrati se najprije 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, preliju se priređenom otopinom za čišćenje koja je prethodno zagrijana na 50 °C. Supstrati se čiste u ultrazvučnoj kupelji u priređenoj otopini za čišćenje tijekom 15 minuta. Zatim se supstrati isperu destiliranom vodom i ostave još 5 min da se isperu destiliranom vodom u ultrazvučnoj kupelji. Ispravni supstrati se osuše u sušioniku pri temperaturi od 100 °C u trajanju 1 sata. Potom se supstrati ohlade i stave u ultrazvučnu kupelj s acetonom na 10 min. Nakon toga se supstrati isperu destiliranom vodom. Supstrati se ponovno stave u ultrazvučnu kupelj na 10 min u kojoj je etanol. Supstrati se isperu destiliranom vodom i osuše u sušioniku pri 100 °C u trajanju 1 sata. Očišćeni supstrati se čuvaju do uporabe u staklenoj posudi koja je na isti način očišćena kao i supstrati.

3.1.2. Reagensi za pripravu solova

Za pripravu sol-ova korišteni su reagensi koji su navedeni u tablici 2.

Tablica 2. Reagensi za pripravu solova

Reagens	Kemijska formula	M_r	ρ , kg/L	w, %
Etanol	C_2H_5OH	46,07	0,79	99,8
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
Octena kiselina	CH_3COOH	60,05	1,05	99,5
Polietilenglikol (PEG)	$HO(C_2H_4O)_nH$	5000-7000		

3.1.3. Priprema solova za prevlake

Za ispitivanja su priređene dva sola oznaka Sol 1 i Sol 2.

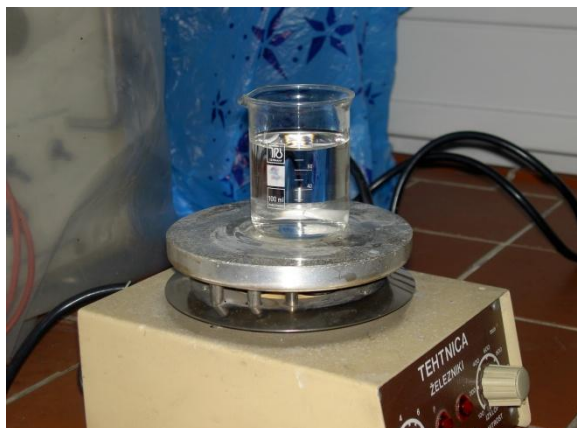
Za pripravu prvog sola oznake Sol 1 korištene su sljedeće komponente:

- Prekursor: 10,2 ml titanovog izopropoksida,
- Otapalo: 80 ml etanola,
- Katalizator: 2,57 ml octene kiseline,
- Sredstvo za geliranje: 7,6 ml destilirane vode,
- Za peptizaciju: 3,1 ml acetilacetona,

Za pripravu drugog sola oznake Sol 2 korištene su sljedeće komponente:

- Prekursor: 10,2 ml titanovog izopropoksida,
- Otapalo: 80 ml etanola,
- Katalizator: 2,57 ml octene kiseline,
- Sredstvo za geliranje: 7,6 ml destilirane,
- Za peptizaciju: 3,1 ml acetilacetona,
- Dodatak: 2 g polietilenglikol (PEG).

Razlika u sastavu Sola 1 i Sola 2 je samo u dodatak. Sol 2 ima dodatak od 2 g polietilenglikola (PEG), a Sol 1 je bez polietilenglikola (PEG). Navedene komponente su dodane u staklenu laboratorijsku čašu od 100 mL redoslijedom kako su gore navedene uz miješanje magnetom na magnetnoj miješalici (slika 15).



Slika 15. Priprava solova miješanjem reagensa na magnetnoj miješalici.

3.1.4. Nanošenje prevlake

Iz priređenih solova (Sol 1 i Sol 2) na staklene susprate uranjanjem su nanošene prevlake. Za prevlačenje su korištene prethodno očišćene četiri staklene pločice. Postupak nanošenja prevlaka, sušenja i kalciniranja proveden je u Laboratoriju za analizu metala Fakulteta strojarstva i brodogradnje

Postupak nanošenja sol-gel TiO₂ tankih keramičkih prevlaka na borosilikatne staklene pločice-supstrate:

Nakon homogenizacije solova uz miješanje na magnetnoj miješalici tijekom 4 sata, prevlake su nanošene uporabom uređaja za nanošenje prevlaka postupkom uranjanja (slika 16) na staklene pločice. Priređeni solovi su bistre otopine (slika 16).



Slika 16. Uranjanje staklene pločice u sol

Za prevlačenje su korištene četiri staklene očišćene pločice. Prva staklena pločica je uranjana u Sol 1 jedanput, druga u Sol 1 triput, treća u Sol 2 jedanput i četvrta u Sol 2 triput. Brzina uranjanja staklenih pločica u Sol 1 i Sol 2 je 10 mm/min, kada se urone drže u solu 5 min tako da se omogući kvašenje supstrata, potom se izvlače van iz sola brzinom od 10 mm/min. Nakon izvlačenja slijedi sušenje na sobnoj temperaturi tijekom 10 min, te sušenje gela u laboratorijskom sušioniku (slika 17) na 100 °C u trajanju od 30 min. Potom slijedi kalciniranje u električnoj laboratorijskoj peći (slika 18) na temperaturi pri 500 °C u trajanju od 4h, uz postepeno grijanje i hlađenje.



Slika 17. Laboratorijski sušionik



Slika 18. Laboratorijska električna peć za kalciniranje TiO_2 sol-gel keramičkih prevlaka

Nakon hlađenja izdvojene su druga i četvrta staklena pločica. Za te dvije pločice postupak uranjanja, sušenja i kalciniranja ponovljen je još dvaput tako da te pločice imaju triput nanošen sol-gel TiO_2 keramički sloj.

Na prvu staklenu pločicu je triput nanošena Sol 1, a na treću staklenu pločicu je triput nanošena Sol 2.

Nakon nanošenja gore navedenih prevlaka provedena je karakterizacija istih.

3.2. Karakterizacija sol-gel TiO_2 prevlaka

U svrhu karakterizacije sol-gel TiO_2 prevlaka provedena su sljedeća ispitivanja:

- Površine sol-gel TiO_2 keramičkih prevlaka su snimljene i analizirane mikroskopom atomskih sila (AFM) na Institutu Ruđer Bošković, Zagreb. AFM-snimke i analize omogućuju trodimenzionalno promatranje površine navedenih slojeva. Analiza površine sol-gel TiO_2 keramičkih prevlaka provedena je pomoću AFM-uređaja s Nanoscopom III, uz kontrolni program (Veeco Instruments, Santa Barbara, SAD) u sobnim uvjetima. Optička kamera (mikroskop) (Sony high-resolution CCD camera, Japan) omogućila je preciznu lokaciju područja interesa, a i snimanje površina kod manjih povećanja.
- Fazni sastav kalciniranog uzorka TiO_2 određen je rendgenskom difrakcijskom analizom (XRD) u Mineraloško-petrografskom zavodu Prirodoslovno- matematičkog fakulteta.

4. REZULTATI I RASPRAVE

4.1. Rezultati analize topografije i parametara hrapavosti površine sol-gel TiO₂ uz pomoć AFM-a

Prije mikroskopiranja uzorci su pripremljeni. Rezanjem dijamantnim nožem su izdvojeni ispitni uzorci promjera cca 10 mm za analizu mikroskopom atomskih sila (AFM). Potom su ispitni uzorci pažljivo očišćeni u ultrazvučnoj kupelji u alkoholu u trajanju od 10 min, zatim su isprani destiliranom vodom, osušeni i spremljeni u sterilne plastične epruvete.

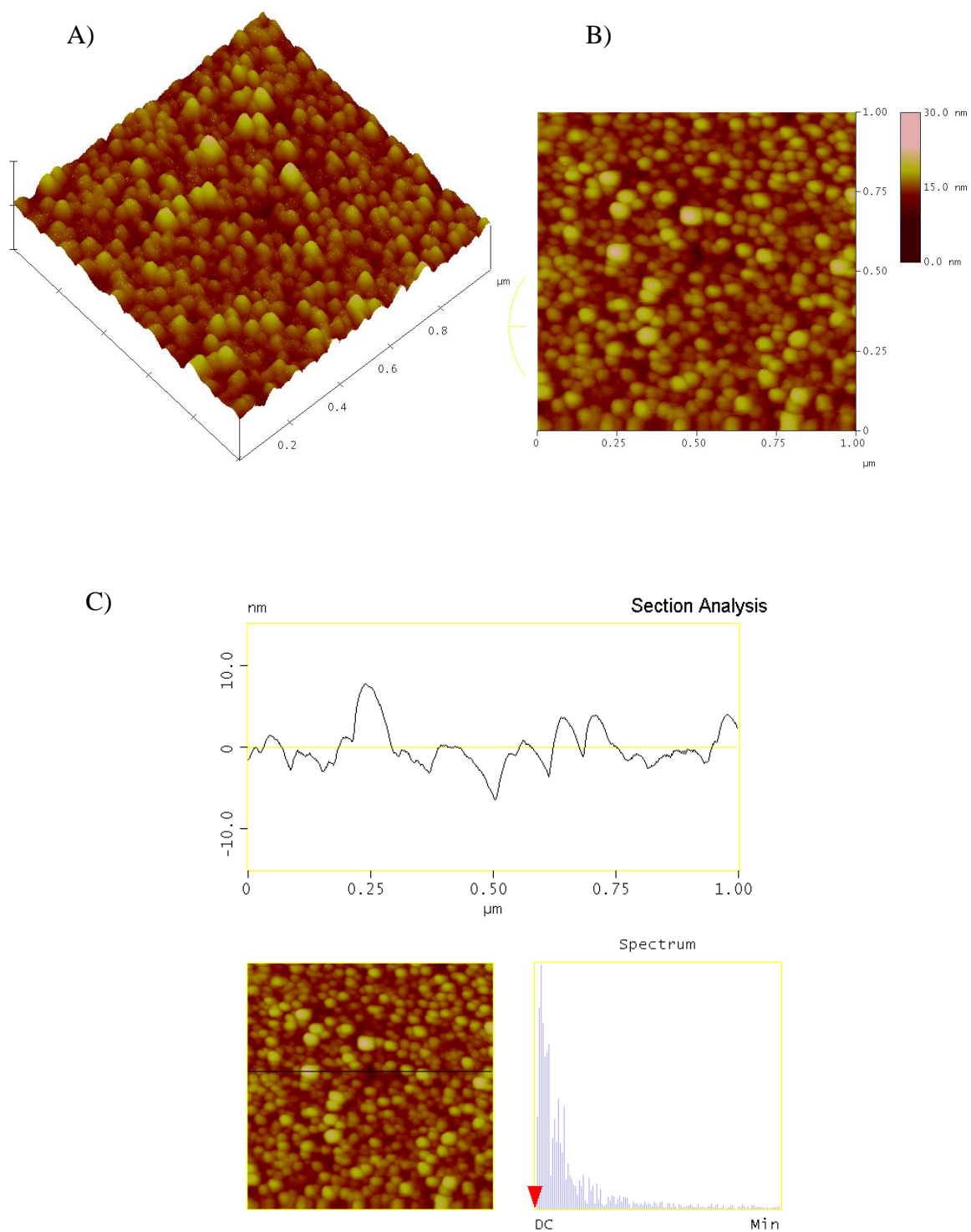
Osnovne mogućnosti prikaza i analize dobivenih podataka AFM analizom:

- topografski prikaz veličine 100×100 μm sa vertikalnom skalom od 800 nm;
- analiza vertikalnog presjeka duž naznačene linije;
- trodimenzionalni topografski prikaz.

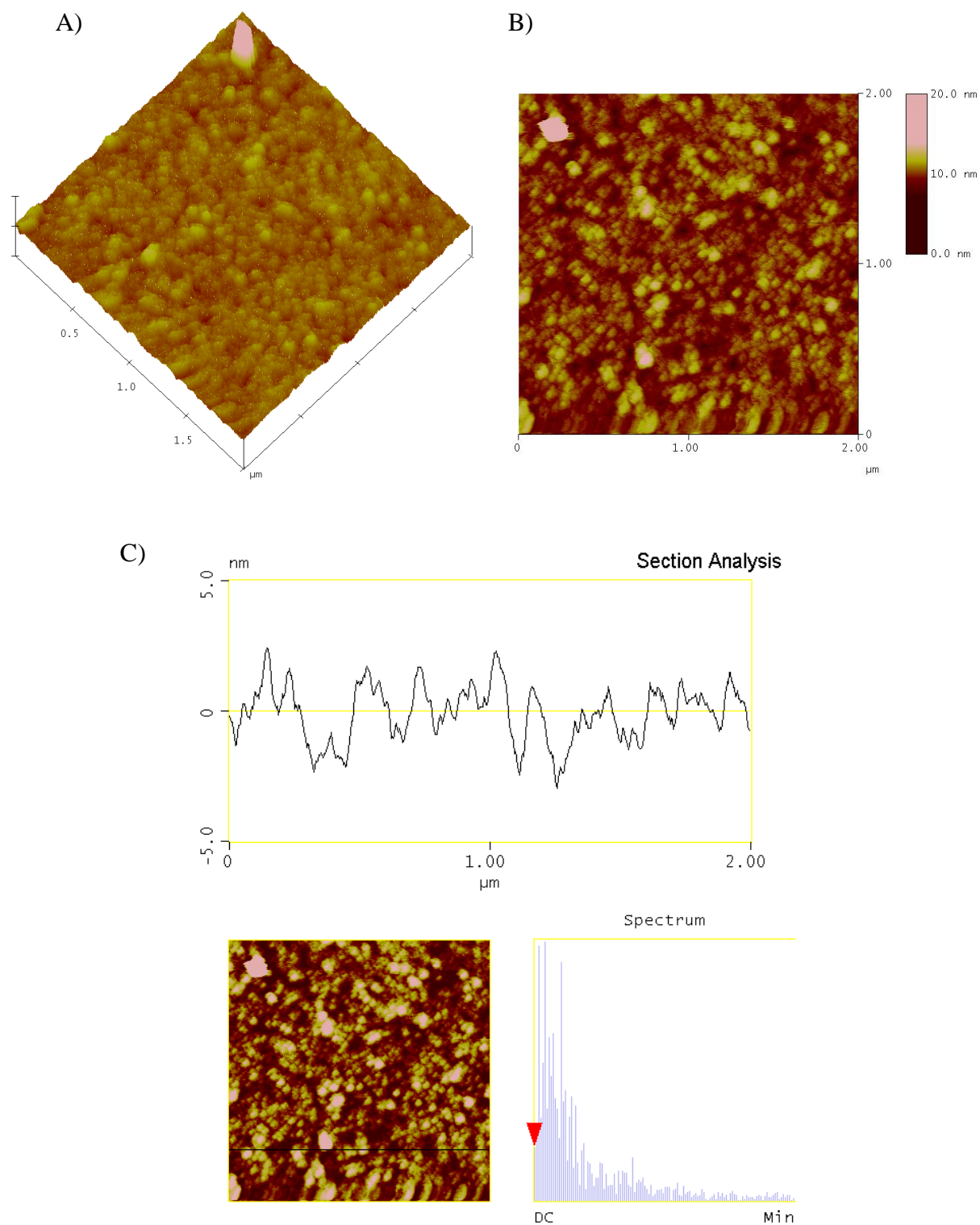
Slike uzoraka površine sol-gel TiO₂ prevlake snimljene su kontaktnim načinom rada multimodalnog AFM uređaja s Nanoscopom III-a kontrolnim programom (Veeco Instruments, Santa Barbara, SAD) u sobnim uvjetima. Optička kamera (mikroskop) (Sony highresolution CCD camera, Japan) omogućila je preciznu lokaciju područja interesa, a i snimanje površina kod manjih povećanja.

Dimenzije skeniranih površina sol-gel TiO₂ prevlaka iznosile su: 10 · 10 μm i 2 · 2 μm.

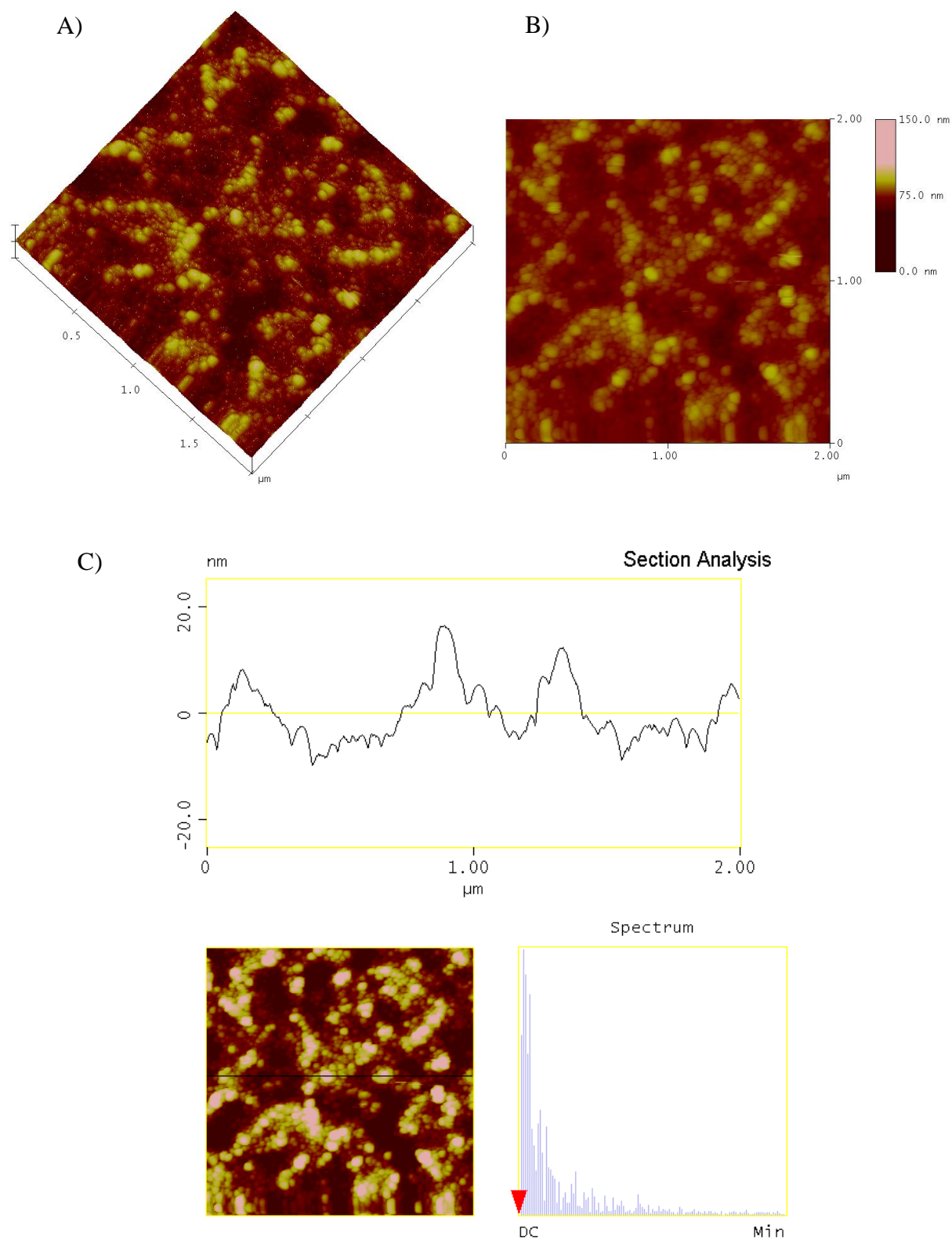
Na slikama 19, 20, 21 i 22 prikazane su 3-D i 2-D AFM snimka (2 · 2 μm, osim za uzorak Sol 1 s jednim slojem 1 · 1 μm) i analiza presjeka pomoću AFM.



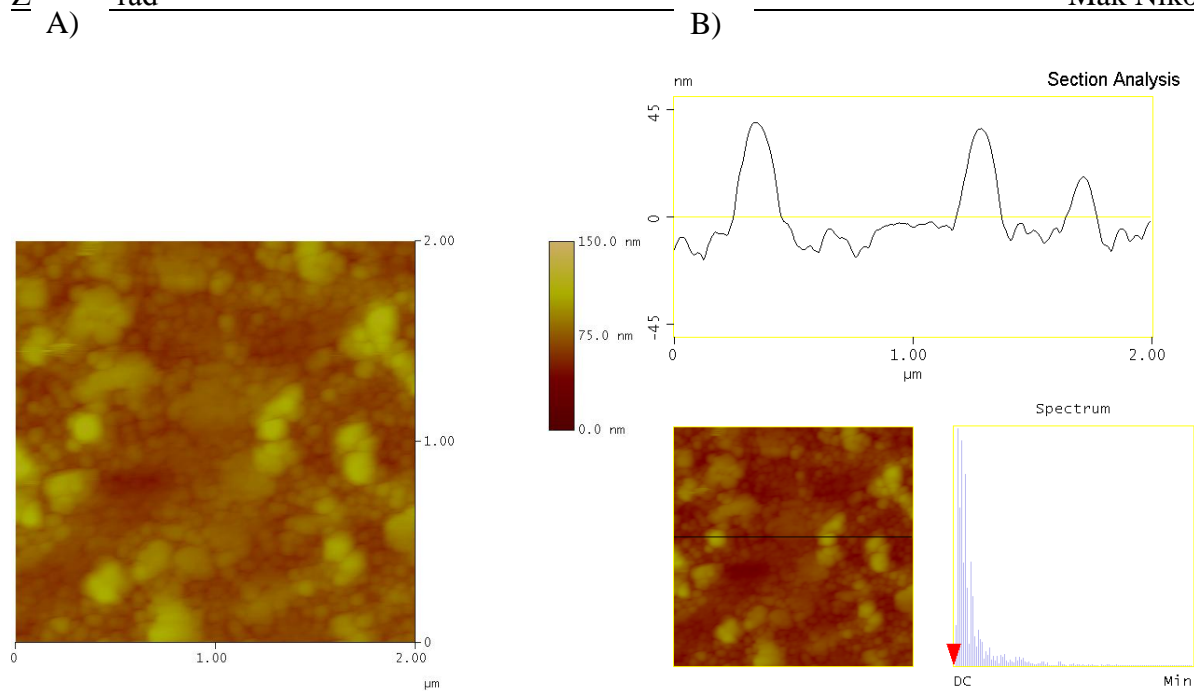
Slika 19. (A) 3-D AFM snimka ($1 \cdot 1 \mu\text{m}$) uzorka film 1 s jednim sol- gel TiO_2 slojem, (B) 2-D analiza iste snimke, (C) analiza presjeka iste snimke pomoću AFM.



Slika 20. (A) 3-D AFM snimka ($2 \cdot 2 \mu\text{m}$) uzorka film 1 s tri sol- gel TiO_2 sloja, (B) 2-D analiza iste snimke, (C) analiza presjeka iste snimke pomoću AFM.



Slika 21. (A) 3-D AFM snimka ($2 \cdot 2 \mu\text{m}$) uzorka film 2 s jednim sol- gel TiO_2 slojem, (B) 2-D analiza iste snimke, (C) analiza presjeka iste snimke pomoću AFM.



Slika 22. (A) 2-D topografski prikaz AFM snimka ($2 \cdot 2 \mu\text{m}$) uzorka film 2 s tri sol- gel TiO_2 sloja, (B) analiza presjeka iste snimke pomoću AFM.

Rezultati izmjerenih parametara hrapavosti analizom presjeka snimki na područjima interesa prikazanih na slikama 19, 20, 21 i 22 prikazani su u Tablici 3.

Izmjereni su sljedeći parametri hrapavosti:

R_a (nm): srednje aritmetičko odstupanje profila,

R_q (nm): srednje kvadratno odstupanje profila,

R_z (nm): visina neravnina u 10 točaka,

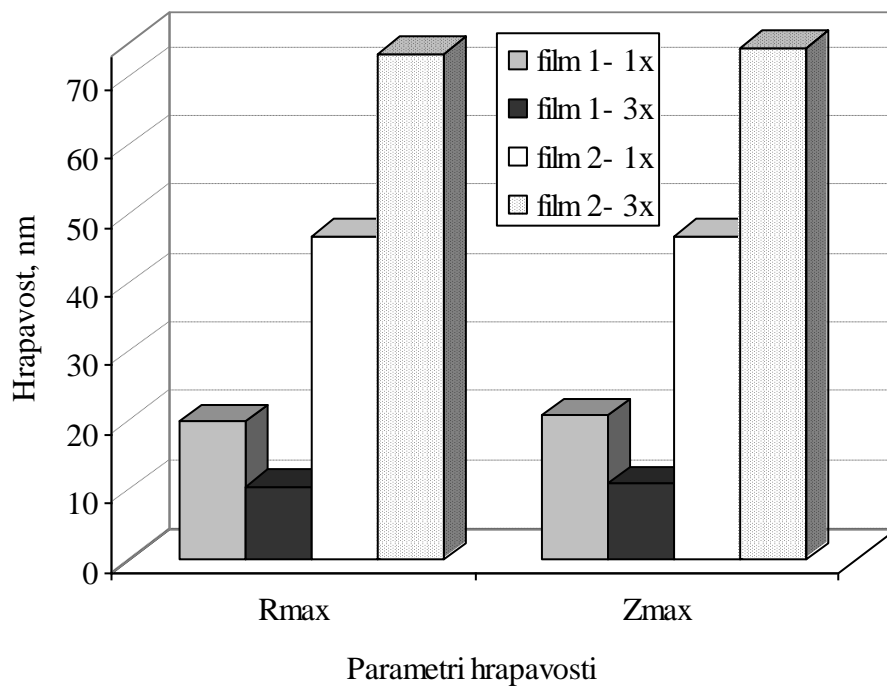
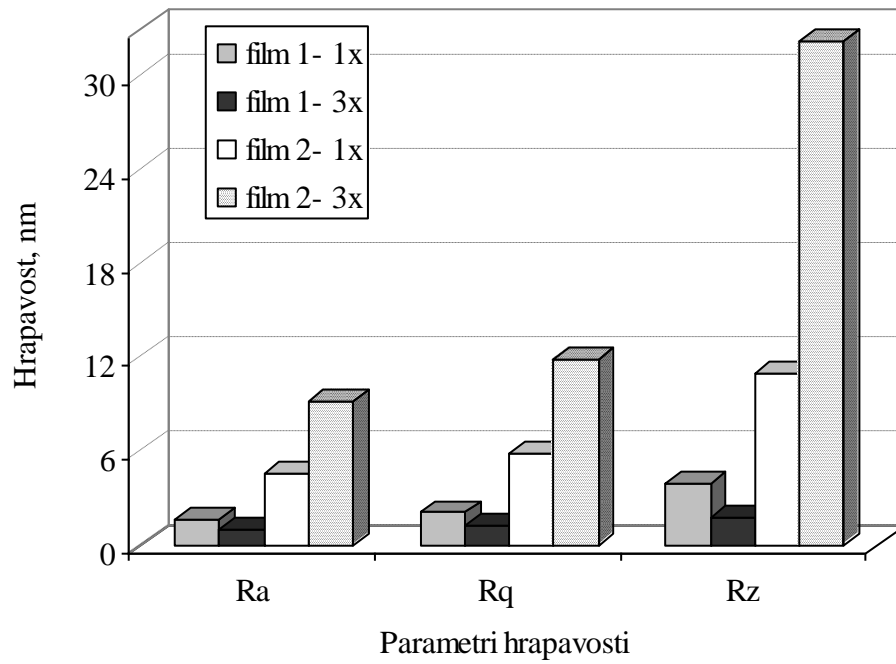
R_{max} (nm): najveća visina profila unutar referentne dužine,

Z_{max} (nm): maksimalna visina elementa profila.

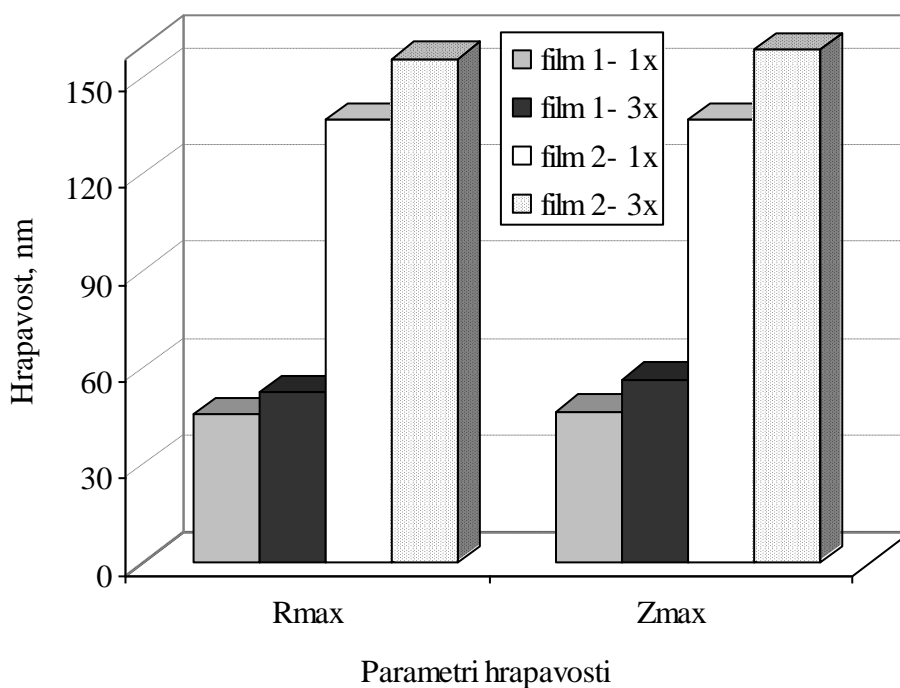
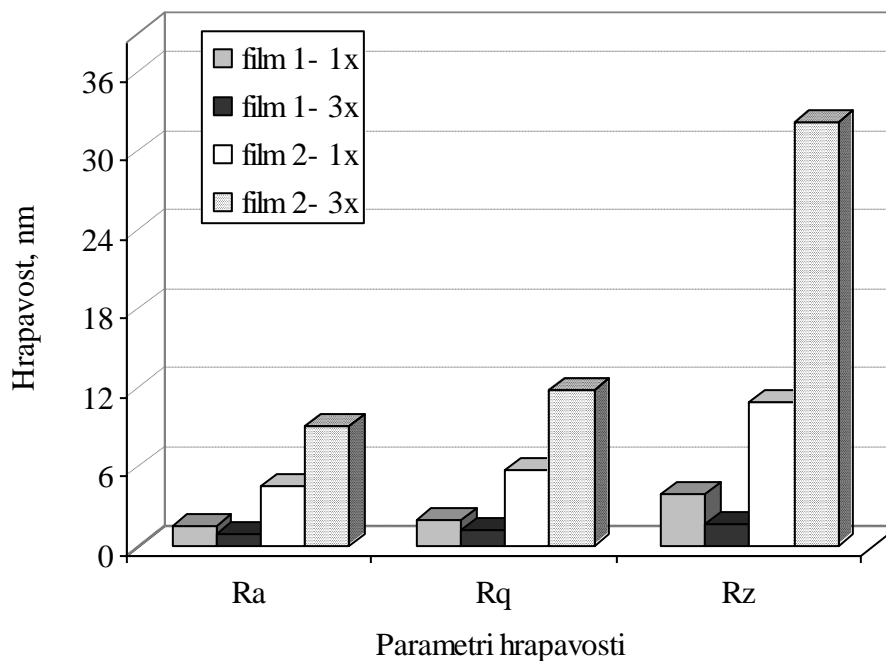
Tablica 3. Vrijednosti parametara hrapavosti analiziranih presjeka skeniranih površina.

uzorak	Broj slojeva	Skenirana površina/ $\mu\text{m}\times\mu\text{m}$	Analizirana površina/ $\mu\text{m}\times\mu\text{m}$	R_a, nm	R_q, nm	R_z, nm	$R_{\text{max}}, \text{nm}$	$Z_{\text{max}}, \text{nm}$
Film 1	1	10×10	6,3×3,8	2,1	3,19	4,88	45,9	46,7
		2×2	1,8×1,2	1,61	2,08	3,98	20,1	20,9
	3	10×10	10×6,5	2,69	4,47	3,98	52,6	56,8
		2×2	2×1,7	1	1,25	1,73	10,5	11
Film 2	1	10×10	10×10	5,11	7,90	12,6	137	137
		2×2	2×2	4,60	5,82	11	46,9	46,9
	3	10×10	6,3×10	10,2	12,9	38,6	156	159
		2×2	2×1,5	9,19	11,9	32,3	73,4	74,3

Analizom kvalitativnih i kvantitativnih podataka topografije površine sol-gel TiO_2 filmova na nano – ljestvici može se uočiti da je površina svih slojeva bez pukotina, kompaktna, da su kristalna zrna nano veličine. S porastom broja slojeva, za polaznu otopinu Sol 1 i Sol 2, rastu i parametri hrapavosti njihovih filmova. Usporedbom istih parametara hrapavosti i istih uvjeta analize površine kao za isti broj slojeva može se zaključiti da u svim navedenim slučajevima film 2 ima veće vrijednosti parametara hrapavost od film 1 (tablica 3).



Slika 23. Grafički prikaz vrijednosti parametara hrapavosti površine sol-gel TiO_2 prevlaka za film 1 i film 2 (1x: sloj nanesen uranjanjem u sol 1 jedanput; 3x: sloj nanesen uranjanjem u sol 2 tri puta). Usporedna vrijednost parametara hrapavosti analiziranih presjeka skenirane površine $2 \cdot 2 \mu\text{m}$.



Slika 24. Grafički prikaz vrijednosti parametara hrapavosti površine sol-gel TiO_2 prevlaka za film 1 i film 2 (1x: sloj nanesen uranjanjem u sol 1 jedanput; 3x: sloj nanesen uranjanjem u sol 2 tri puta). Usporedna vrijednost parametara hrapavosti analiziranih presjeka skenirane površine $10 \cdot 10 \mu\text{m}$.

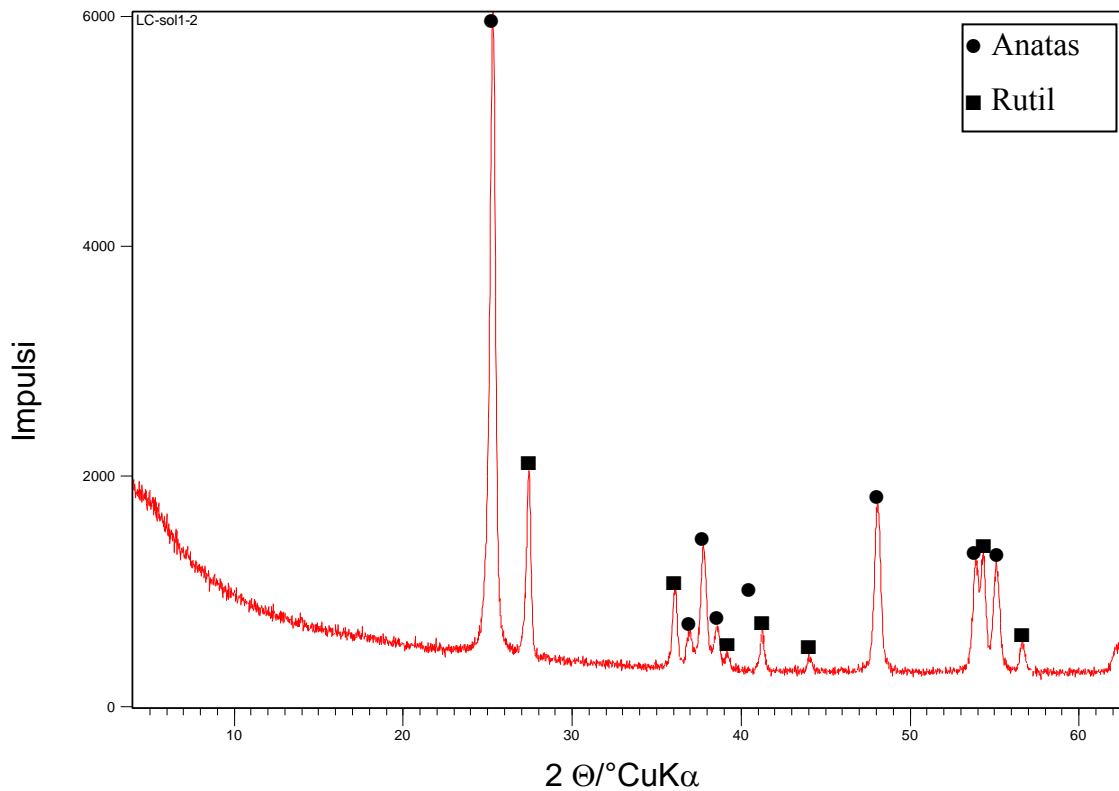
4.2. Rezultati rendgenske difrakcijske analize

Titan (IV)-oksid (TiO_2) ima tri alotropske modifikacije, tj. pojavljuje se u tri kristalna oblika: anatas (engl. anatase), rutil (engl. rutile) i brukit (engl. brookite). Ove tri strukture imaju isti kemijski sastav, ali različitu strukturu.

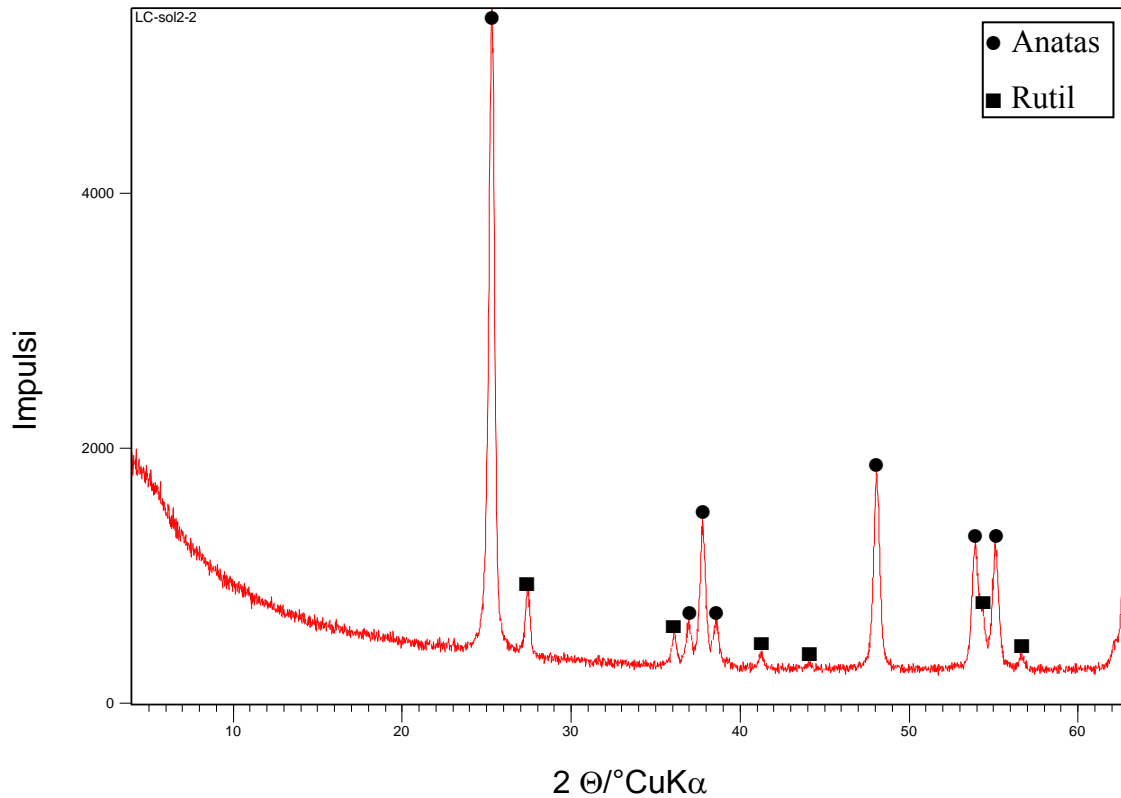
Priprema uzoraka Sol 1 i Sol 2 za ispitivanje faznog sastava:

Nakon što je završeno prevlačenje staklenih pločica i epruveta s otopinom Sol 1 i Sol 2, Sol 1 i Sol 2 su ostavljeni 24 sata u širokim otvorenim posudama da ispari otapalo i voda. Dobiveni ostatak nakon ispravanja je gel od Soli 1 i gel od Soli 2 koji se kalcinira na temperaturi od $500\text{ }^\circ\text{C}$ tijekom 6 sati uz postepeno grijanje i hlađenje. Kalcinirani praškasti uzorci su bijele boje. Dobiveni bijeli praškasti uzorci su označeni Soli 1 i Soli 2 te analizirani rendgenskom difrakcijskom analizom u svrhu određivanja faznog sastava.

Rezultati određivanja faznog sastava kalciniranih prahova TiO_2 za uzorke Sol 1 i Soli 2 prikazani su na slikama 25 i 26.



Slika 25. Difraktogram TiO_2 – Sol 1.



Slika 26. Difraktogram TiO_2 – Sol 2.

Iz kvalitativne difrakcijske analize može se uočiti da oba uzorka sadrže u većoj količini fazu anatas i u manjoj količini rutil. Usporedbom difraktograma za Sol 1 i Sol 2 može se uočiti da Sol 1 sadrži veću količinu rutila od Soli 2. Za pripravu Soli 2 korišten je dodatak polietilenglikol (PEG). Tijekom kalciniranja PEG se razgrađuje i usporava prijelaz anatasu u rutil što je potvrđeno rendgenskom difrakcijskom analizom.

5. ZAKLJUČCI

Za nanošenje sol-gel TiO₂ fimova na borosilikatne stakle pločice i priređena su dva sola (Sol 1 i Sol 2). Za oba sola kao prekursor korišten je titanov izopropoksid, kao otapalo etanol, uz dodatak octene kiseline kao katalizatora i acetilacetona za peptizaciju. Oba sola sadrže istu količinu navedenih komponenti, razlika je u dodatku koji samo jedna sol sadrži. Dodatak je polietilenglikol (PEG).

Nakon nanošenja prevlaka, sušenja gela i kalciniranja pri temperaturi od 500 °C provedena je karakterizacija sol-gel TiO₂ prevlaka. Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti sljedeće:

- Analizom kvalitativnih i kvantitativnih podataka topografije površine sol-gel TiO₂ fimova na nano – ljestvici može se zaključiti da je površina svih slojeva bez pukotina, kompaktna, da su kristalna zrna nano veličine. S porastom broja slojeva, za polaznu otopinu Sol 1 i Sol 2, rastu i parametri hrapavosti. Usporedbom istih parametara hrapavosti i istih uvjeta analize površine kao za isti broj slojeva može se zaključiti da u svim navedenim slučajevima Sol 2 ima veću hrapavost od Soli 1.
- Rendgenskom difrakcijskom analizom nađeno je da se struktura Soli 1 i Soli 2 sastoji od dvije alotropske modifikacije: kao glavnu fazu sadrže anatas i sporednu rutil. Sol 2 ima manji udio rutila od Soli 1.

6. LITERATURA

- [1] T. Filetin, K. Grilec: Postupci modificiranja i prevlačenja-priručnik za primjenu; Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb; 2004
- [2] Pero Dabić, Dr.sc.; Predavanje: Sol-gel procesi-novi materijali; Kemijsko-tehnološki fakultet, Split
- [3] O. Harizanova, A. Harizanova, Development and investigation of sol-gel solutions for the formation of TiO₂ coatings, *Solar Energy Materils& Solar Cells*, 63, 2000, 185-195.
- [4] C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, New York, Academic Press, 1990
- [5] Pero Dabić, Doc.dr.sc.; Predavanje: Nanotehnologija-razvoj i primjena suvremenih materijala; Kemijsko-tehnološki fakultet, Split; Hvar, 2008
- [6] Wiesendanger R. *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy. Methods and Application*. Cambridge: Cambridge University Press; 1994.
- [7] Svetličić V, Žutić V, Mišić T. Mikroskopija atomskih sila. Metode u molekularnoj biologiji, A. Ambriović Ristov (gl. ur.), Institut Ruđer Bošković, 2007, pp. 764-770.
- [8] Schulte P, Geraci C, Zumwalde R, Hoover M, Castranova V, Kuempel E, Murashov V, Vainio H, Savolainen K. Sharpening the focus on occupational safety and health in nanotechnology. *Scand J Work Environ Health* 2008;34:471.
- [9] Magonov SN. Atomic Force Microscopy in Analysis of Polymers. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. Meyers RA (Ed.). Chichester: John Wiley & Sons Ltd; 2000, p. 7
- [10] Davor Ljubas: Mogućnosti primjene magnetičnih fotokatalizatora u tehnologiji pripreme pitke vode; Doktorska disertacija; Zagreb; 2004
- [11] Vlasta Piližot, *Nanotehnologija u prehrambenoj industriji*; Osijek; 2009.
- [12] Vilim Novinc, *Seminar iz elektrotehnike*, Zagreb; 2009.