Optimiranje uvjeta izvlačenja prozirnih prevlaka iz sola

Kolenić, Mateja

Undergraduate thesis / Završni rad

2016

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:545325

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**



Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb







SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKOG INŽENJERSTVA

Mateja Kolenić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, srpanj 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKOG INŽENJERSTVA

Mateja Kolenić

OPTIMIRANJE UVJETA IZVLAČENJA PROZIRNIH PREVLAKA IZ SOLA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: izv. prof. dr. sc. Jelena Macan

Članovi ispitne komisije: izv.prof. dr. sc. Jelena Macan
izv. prof. dr.sc. Juraj Šipušić
dr. sc. Anamarija Rogina, znan. sur.

Zagreb, srpanj 2016.

Zahvaljujem se mentorici dr.sc. Jeleni Macan na vremenu i strpljenju te nesebičnoj pomoći i savjetima pri izradi ovog rada.

Ovaj rad je izrađen u sklopu projekta Hrvatske zaklade za znanosti IP-2014-09-9419 Nanokompoziti cinkovog oksida i titanijevog dioksida za fotonaponsku primjenu.

SAŽETAK

Cilj ovog rada je ispitati kako pojedini parametri utječu na stvaranje ZnO prevlaka. Pripremljeni su solovi cinkova acetata dihidrata, koristeći dietanolamin ili heksametilentetraamin kao stabilizator te destiliranu vodu, izopropanol ili 1-metoksi-2-propanol kao otapalo. Ispitivan je utjecaj različitih otapala, amina, koncentracija cinkovog acetata te različitih omjera amina i cinkovog acetata. Uzorci pripravljenih solova ostavljeni su da stoje na sobnoj temperaturi do prelaska u čvrsto stanje, a potom su sušeni na 110 °C i kalcinirani na temperaturama od 200 do 500 °C. Iz sola su izvučene prevlake tehnikom uranjanja, sušene te kalcinirane pri prethodno navedenim uvjetima. Dio prevlaka je korišten kao podloga za rast igličastih kristala ZnO iz sola. Uzorci su karakterizirani rendgenskom difrakcijskom analizom, infracrvenom spektroskopijom, diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom te pretražnom elektronskom mikroskopijom.

Ključne riječi: cinkov oksid, kristalizacija, morfologija, nanošenje uranjanjem, prevlake

Optimization of deposition conditions for transparent coatings from sol

SUMMARY

The aim of this study is to investigate effects of some parameters on preparation of ZnO coatings. Sol is prepared from zinc acetate dihydrate dissolved in isopropanol, 1-methoxy-2-propanol or distilled water. Diethanolamine or hexamethylenetetramine were used as a stabilizer. Influence of different solvents, amines, concentrations of zinc acetate and different ratios of amine and zinc acetate was investigated. Samples of sol were left on room temperature until they solidified. Then they were dried at 110 °C and annealed at 200 – 500 °C. Coatings from sol were prepared by dip coating method, dried and annealed as described above.. Some of coatings are used as a substrate for growth of needle-like ZnO crystals from sol. All samples were characterized by X-ray diffraction, infrared spectroscopy, differential scanning calorimetry and scanning electron microscopy.

Keywords: coatings, crystallization, dip coating, morphology, zinc oxide

SADRŽAJ

1. UVOD…….....……1
2. TEORIJSKI DIO
   2.1. Sol-gel postupak……...……...…..2
   2.2. Prevlake……...……..3
      2.2.1. Prednosti sol-gel postupka……...……4
      2.2.2. Priprava prevlaka……...…….…..5
      2.2.3. Primjena prevlaka……...……..7
   2.3. Cinkov oksid
      2.3.1. Svojstva cinkovog oksida……...……..……8
      2.3.2. Prevlake cinkovog oksida……...…….……9
3. EKSPERIMENTALNI DIO
   3.1. Materijali……...……....……..10
   3.2. Priprava sola……...….10
   3.3. Nanošenje prevlaka……..……12
   3.4. Karakterizacija ZnO prevlaka…….…….15
4. REZULTATI I RASPRAVA
   4.1. Karakterizacija čvrstih uzoraka……...…16
   4.2. Karakterizacija prevlaka dobivenih tehnikom uranjanja…….…...….23
   4.3. Karakterizacija prevlaka dobivenih rastom iz otopine……26
5. ZAKLJUČAK……...…….30
6. LITERATURA…….….…….32
7. ŽIVOTOPIS…….…...……34

1. UVOD

Cinkov oksid, ZnO, anorganski je spoj netopljiv u vodi. Ima širok spektar primjene: u raznim materijalima (keramika, guma), u medicini i farmaceutskoj industriji, kao aditiv u prehrambenoj industriji, kao UV absorbens, kao pigment u bojama te još mnogo toga. U ovome radu obrađivat će se primjena cinkovog oksida kao prevlake. Prevlake su pokrov koji se nanosi na površinu nekog objekta s ciljem poboljšanja svojstava, odnosno otpornost objekta prema nekim kemijskim ili fizičkim utjecajima.

Sol-gel metoda jedna je od metoda za pripravu prevlaka. U tom postupku dolazi do prijelaza iz tekuće faze u čvrstu fazu. Metoda je često korištena zbog dobre homogenosti dobivenih prevlaka, zbog niske procesne temperature te zbog malih troškova opreme. Također, ovom metodom mogu se dobiti prevlake koje pokazuju dobra optička svojstva. Sol-gel metoda je posebno uspješan u proizvodnji tankih, prozirnih, višekomponentnih slojeva oksida na raznim podlogama. Ipak, mnogo parametara utječe na svojstva dobivenih prevlaka, a neki su: koncentracija sola, temperatura kalciniranja, broj nanesenih slojeva, brzina izvlačenja prevlaka i drugo.

U ovom radu ispitat će se utjecaj nekih od navedenih parametara na ponašanje sola i morfologiju pripravljenih prevlaka.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Sol-gel postupak[1]

U sol-gel postupku čvrsta faza nastaje iz suspenzije koloidnih čestica koja se naziva sol. Koloidne čestice u suspenziji čine disperznu fazu koja je tako malena da je djelovanje gravitacijske sile na nju zanemarivo, a međudjelovanja koja djeluju između čestica su van der Waalsove sile te površinski naboj. U sol-gel procesu, početna komponenta (prekursor) za pripravu koloida sastoji se od metala ili metalnog elementa okruženog raznim ligandima. Metalni alkoksidi su dobri prekursori jer lako reagiraju s vodom (reakcija hidrolize), prema:

$$M(OR)_4 + H_2O \rightarrow HO\text{-}M(OR)_3 + ROH \qquad (1)$$

Ovisno o količini vode i prisutnosti katalizatora, hidroliza se može odvijati do kraja ili može stati kada je alkoksid samo djelomično hidroliziran.

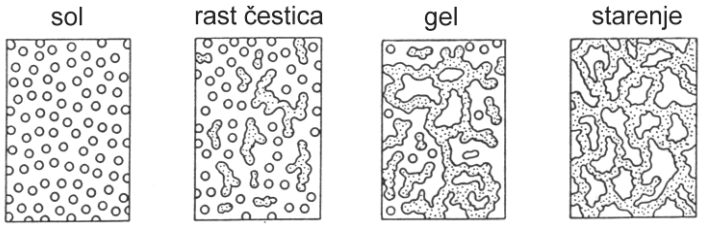
Dvije djelomično hidrolizirane molekule mogu dalje zajedno reagirati u kondenzacijskoj reakciji. Prilikom kondenzacije oslobodi se mala molekula, voda ili alkohol:

$$(OR)_3M\text{-}OH + (OR)_3M\text{-}OH \rightarrow (OR)_3M\text{-}O\text{-}M(OR)_3 + H_2O \qquad (2)$$

$$(OR)_3M\text{-}OR + (OR)_3M\text{-}OH \rightarrow (OR)_3M\text{-}O\text{-}M(OR)_3 + ROH \qquad (3)$$

Kondenzacija se može nastaviti te mogu nastajati sve veće i veće molekule. Tada se naziva reakcijom polimerizacije pri kojoj nastaje polimer, velika molekula koja se sastoji od stotinjak i više jedinica koje se nazivaju monomeri.

Ako monomer može tvoriti više od dvije veze tada nema ograničenja u veličini molekula koje mogu nastati. Kada molekula dosegne makroskopsku dimenziju tako da se proteže kroz cijeli sustav, kaže se da je tvar gel. Stanje gela se postiže kada je formirana zadnja veza koja upotpunjuje tu veliku molekulu. Stvaranje veza ne prestaje u stanju gela već gel nastavlja starenje i grana se daljnjim stvaranjem M-O-M veza. (Slika 1.)



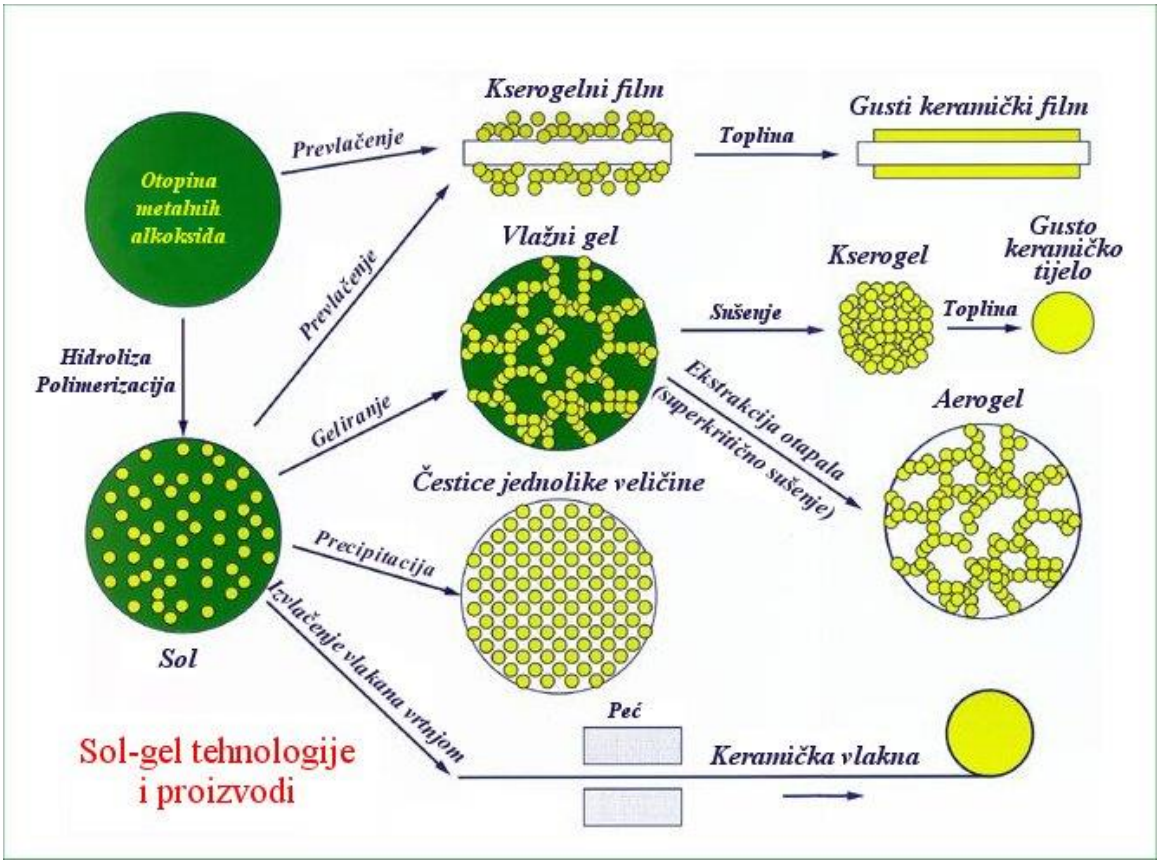
Slika 1. Prikaz nastajanja gela[2]

2.2. Prevlake

Pokrov koji se nanosi na površinu nekog objekta s ciljem poboljšanja njegovih svojstava nazivamo prevlakom. Nanošenjem prevlaka poboljšava se otpornost objekta prema određenim kemijskim ili fizičkim utjecajima, a prevlake mogu, uz funkcionalnu, imati i dekorativnu primjenu. Postoji mnogo tehnika za nanošenje prevlaka[3,4]: epitaksija molekularnim snopom (eng. *molecular beam epitaxy*), kemijsko taloženje iz parne faze, elektrokemijsko taloženje, nanošenje pulsirajućim laserom, sol-gel metoda, reaktivno isparavanje, magnetronsko raspršivanje i piroliza raspršivanjem. Često se primjenjuje sol-gel metoda koja ima veliku industrijsku primjenu za nanošenje prevlaka na raznim materijalima.

2.2.1. Prednosti sol-gel postupka

Jedno od tehnološki najvažnijih karakteristika sol-gel postupka je to da je sol idealan za stvaranje tankih prevlaka. Također, to je vrlo dobra metoda za pripravu finih prašaka, oksidnih stakala, vlakana, višefaznih kompozita i slično. (Slika 2.).[1] U usporedbi s ostalim tehnikama za stvaranje tankih filmova, ova metoda zahtjeva znatno manje opreme i samim time je ekonomičnija.



Slika 2. Shema sol-gel procesa[1]

Ostale prednosti sol-gel postupka[3] su:

- niska temperatura procesa
- visoka čistoća prevlake
- dobra homogenost prevlake
- laka izvodljivost
- mogućnost dobivanja jednolike debljine prevlaka
- mogućnost prevlačenja velikih površina
- dobivanja glatke prevlake.

2.2.2. Priprava prevlaka

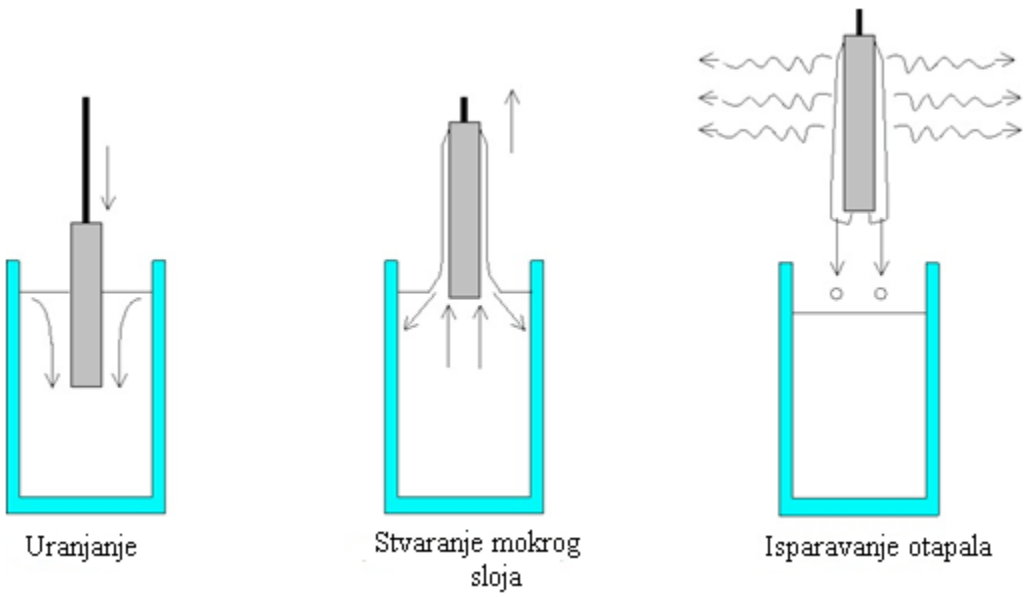
Prevlake se sol-gel postupkom mogu pripraviti pomoću nekoliko tehnika:[5]

- uranjanjem (dip coating)
- rotacijom (spin coating)
- naštrcavanjem (spray coating)
- izlijevanjem (flow coating)
- valjanjem (roll coating)
- kapilarnim prevlačenjem (capillary coating)

U ovom radu prevlake su izrađivane tehnikom uranjanja.

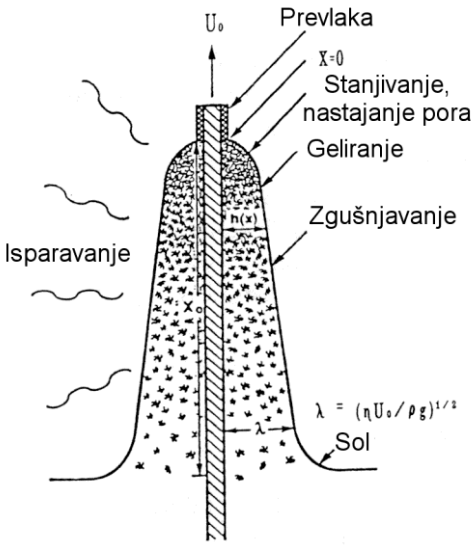
Tehnika uranjanja može se opisati kao proces u kojemu se podloga (supstrat) uranja u tekućinu tj. sol, a potom se izvlači određenom brzinom izvlačenja pri određenoj temperaturi i atmosferskim uvjetima.[5] Cijeli proces odvija se u tri koraka (Slika 3.) :

1. uranjanje podloge u otopinu sola
2. izvlačenje podloge iz otopine pri čemu se stvara mokri sloj na površini
3. isparavanje otapala prilikom čega dolazi do geliranja



Slika 3. Prikaz prevlačenja prevlake tehnikom uranjanja[5]

Atmosferski uvjeti isparavanja otapala i destabilizacija sola prilikom isparavanja otapala dovode do procesa geliranja i stvaranja prozirne prevlake (Slika 4.). Konačna prevlaka mora biti očvrsnuta toplinskom obradom.



Slika 4. Shematski prikaz procesa geliranja isparavanjem otapala i destabilizacijom sola[2]

Debljina prevlaka definirana je brzinom izvlačenja, viskoznošću kapljevine i sadržajem krute tvari u kapljevini. Postoji šest sila koje djeluju na prevlaku tijekom izvlačenja:

1. viskoznost otopine tijekom uranjanja i izranjanja
2. gravitacijska sila
3. rezultantna sila površinske napetosti
4. gradijent površinske napetosti
5. inertna sila na rubnim slojevima kapljevine prilikom izranjanja supstrata
6. tlak spajanja tj. razdvajanja (za prevlake manje od 1μm).[5]

2.2.3. Primjena prevlaka

Najranija komercijalna primjena sol-gel procesa bila je u proizvodnji prevlaka. Prve, optičke, prevlake proizvode se 1969. godine.[1] Od tada, pojavilo se mnogo novih primjena prevlaka u različitim granama tehnologije: u elektrotehnici, u zaštiti materijala, u raznim membranama, u senzorima i sličnom. Ovim procesom mogu se prevlačiti veliki supstrati. Moguće je ravnomjerno prevlačiti obje strane velikih planarnih i aksijalno simetričnih supstrata kao što su na primjer šipke, cijevi ili valjci te sve ostalo čime nije moguće lako rukovati u ostalim procesima.

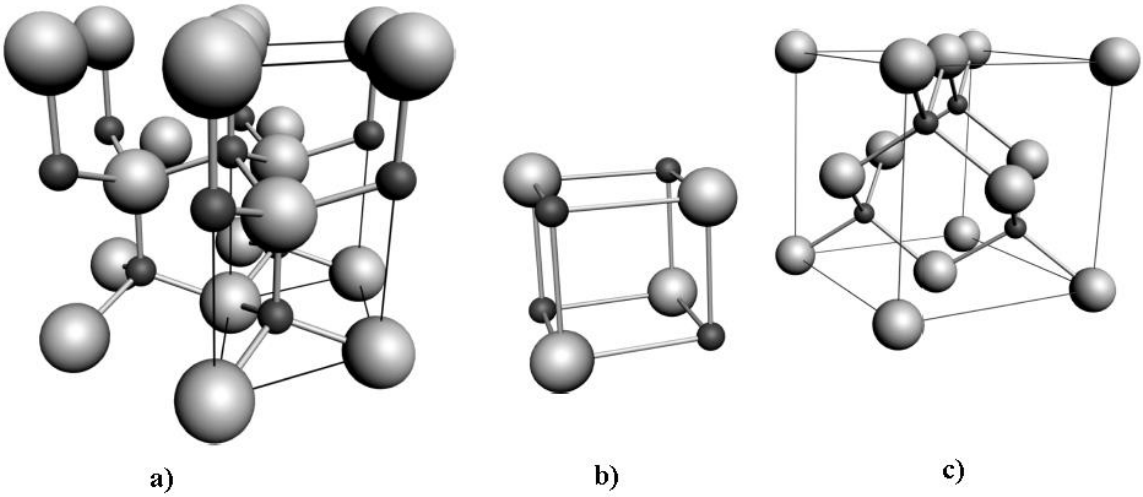
Primjena se može podijeliti na:[6]

- Optičke prevlake: reflektirajuće prevlake za ogledala, prevlake koje apsorbiraju UV zračenje, antireflektirajuće prevlake
- Elektroničke prevlake: vodljive ili izolacijske prevlake
- Zaštitne prevlake: za zaštitu protiv grebanja ili korozije, vodootporne prevlake, antibakterijske prevlake
- Porozne prevlake: svojstva pora mogu se prilagoditi ovisno o namjeni prevlake

2.3. Cinkov oksid

2.3.1. Svojstva cinkovog oksida

Cinkov oksid anorganski je spoj koji se pri sobnoj temperaturi nalazi u obliku bijelog amorfnog praha, netopljivog u vodi. Može kristalizirati u tri oblika (Slika 5.) od kojih je najčešća heksagonska struktura (vurcitna) koja je stabilna pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku. Druga je kubična struktura (sfaleritna, (Fe,Zn)S) koja je jedino stabilna rastom na kubičnim podlogama. Struktura kamene soli (NaCl) metastabilna je faza koja se formira samo pri visokim tlakovima (~10 GPa).[7]



Slika 5. Kristalne strukture ZnO:[7] a) heksagonska vurcitna struktura
b) kubična struktura kamene soli
c) kubična sfaleritna struktura

Pri sobnoj temperaturi ZnO je poluvodič koji ima široku zabranjenu vrpcu (3,37 eV) i veliku slobodnu veznu energiju eksitona (60 meV).[8] Eksiton je neutralna kvazičestica sastavljena od jednoga elektrona i jedne šupljine koji su vezani Coulombovom silom. Zahvaljujući velikoj toplinskoj stabilnosti i mehaničkoj čvrstoći, prikladan je za upotrebu u mnogim područjima industrije.

2.3.2. Prevlake cinkovog oksida

Postoje mnoge metode koje se mogu koristiti za nanošenje prevlaka cinkovog oksida, a neke od njih su:[9] rotirajuća metoda, radiofrekventno raspršivanje, nanošenje pulsirajućim laserom, taloženjem iz organometalne parne faze, nanošenje isparavanjem, piroliza raspršivanjem i dugo. Najčešće se ipak koristi sol-gel metoda zbog brojnih, već nabrojenih, prednosti. Sol-gel metoda je također dobra zbog svoje jednostavnosti, ponovljivosti i pouzdanosti, a omogućuje prevlačenje i malih i velikih površina.[10]

Zbog svojih svojstava, prevlake cinkovog oksida najčešće se koriste prilikom izrade elektroničkih materijala. Koriste se za razvoj elektroničkih i optoelektroničkih uređaja kao što su:[11] bio-molekulski senzori, ultraljubičasti (UV) senzori, LED-diode, kemijski i plinski senzori, solarne ćelije, prozirni vodiči, nanolaseri i brojni drugi.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

Za pripravu sola korištene su sljedeće kemikalije:

- cinkov acetat dihidrat ($C_4H_6O_4Zn \cdot 2\ H_2O$; M_r = 219,51)
- izopropanol (C_3H_8O; M_r = 60,10; $w \geq 99{,}9$ %)
- 1-metoksi-2-propanol ($C_4H_{10}O_2$; M_r = 90,1; $w \geq 99{,}5$ %)
- destilirana voda
- dietanolamin, DEA ($C_4H_{11}NO_2$; M_r = 105,14; $w \geq 98{,}0$ %)
- heksametilentetraamin, HMTA ($C_6H_{12}N_4$; M_r = 140,19; $w \geq 99{,}5$ %)

3.2. Priprava sola

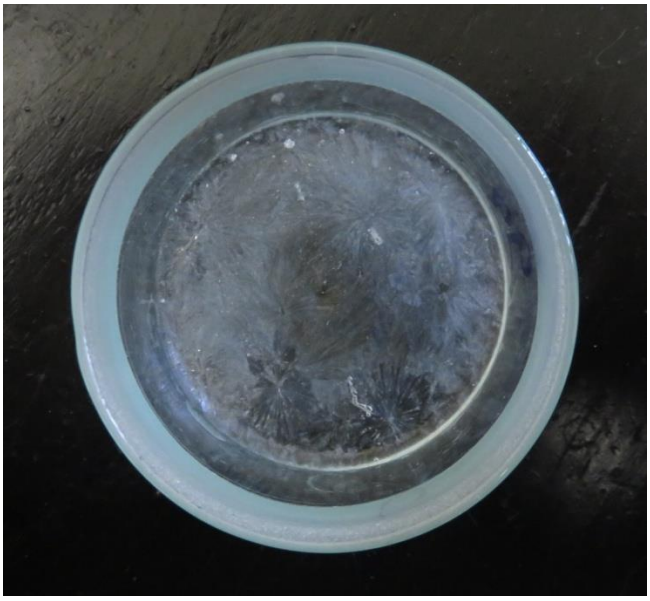
U Erlenmeyerovu tikvicu doda se otapalo i amin te se tikvica stavi miješati nekoliko minuta na magnetsku miješalicu do nastanka homogene otopine. Nakon toga, doda se cinkov acetat dihidrat (ZnAc) te se sve zajedno miješa jedan sat na magnetskoj miješalici, pri sobnim uvjetima.

Pripremljeno je sedam otopina koristeći različita otapala, različite amine, različite koncentracije cinkovog acetata te različite omjere amina i cinkovog acetata. Sve su prikazane u tablici 1.

Tablica 1. Pripremljene otopine i količine reagensa za pripravu 50 mL otopine

Uzorak	Otapalo	Amin	Omjer ZnAc:amin	c(ZnAc)/ moldm^{-3}	m(amin)/ g	m(ZnAc) / g
M1	1-metoksi-2-propanol	DEA	1:1	0,50	2,629	5,488
M2	destilirana voda	HMTA	2:1	0,50	1,753	5,488
M3	1-metoksi-2-propanol	HMTA	2:1	0,50	1,753	5,488
M4	1-metoksi-2-propanol	DEA	1:1	0,75	3,943	8,232
M5	izopropanol	DEA	1:1	0,75	3,943	8,232
M6	izopropanol	DEA	1:1	0,50	2,629	5,488
M7	destilirana voda	HMTA	2:1	0,10	0,350	1,098

Odabrane otopine ostavljene su na sobnoj temperaturi da „geliraju“. Pokazalo se da ne dolazi do geliranja, već kristalizacije, kako se vidi na slici 6. Uzorci nastale kristalne tvari su karakterizirani, te sušeni na 110 °C 24 h u sušioniku i kalcinirani na 200 – 500 °C 2 h u peći radi praćenja nastajanja ZnO.



Slika 6. Čvrsti uzorak dobiven stajanjem otopine M6 na sobnoj temperaturi

3.3. Nanošenje prevlaka

Iz pripremljenih otopina M1, M5 i M6 nanošene su prevlake tehnikom uranjanja na staklene pločice. Pločice su prethodno oprane detergentom i isprane destiliranom vodom. Uz pomoć uređaja za uranjanje (Slika 7.), pločice su uranjane u sol i izranjane iz sola brzinom 10 cm/min. Nakon nanašanja pojedinačnog sloja, pločica je sušena u sušioniku 15 minuta na temperaturi od 110°C. Po završetku nanašanja odabranog broja slojeva, pločica je kalcinirana na 300 – 500 °C.



Slika 7.: Uređaj za nanošenje sola na pločice postupkom uranjanja

Prevlake F,G i H pripravljene su iz 50 mL otopine M5. Za prevlake I korišteno je 50 mL otopine M1, a za prevlake K 50 mL otopine M6. U tablici 2. prikazane su navedene prevlake i njihove temperature kalciniranja te broj slojeva.

Tablica 2. Uzorci ZnO prevlaka dobiveni postupkom uranjanja u otopinu sola

Uzorak	Otopina	Broj slojeva	Temperatura kalciniranja
F3	M5	3	300 °C
F10		10	
G3		3	400 °C
G10		10	
G16		16	
H3		3	500 °C
H10		10	
I3	M1	3	500 °C
I10		10	
K3	M6	3	500 °C
K10		10	

Dio prevlaka je korišten kao podloga za rast igličastih kristala ZnO. Korišteni su prethodno pripravljeni uzorci[12] C, D i E: uzorak C pripravljen je iz otopine M6, a uzorci D i E iz otopine M5; temperatura kalciniranja uzoraka C i D bila je 300 °C, a uzorka E 500 °C. Svaka staklena pločica bila je prerezana na tri dijela u uronjena u otopinu M7. Uzorci su stajali 1, 2 i 5 dana u sušioniku na 37 °C. Uzorci izvađeni iz sušionika vade se iz otopine i ispiru etanolom. Isprani uzorci suše se 30 minuta u sušioniku na 110 °C. Konačno, uzorci se žare u peći na 500 °C.

Za rast igličastih kristala iz otopine M2 prethodno su napravljene prevlake otopine M6 na staklenim pločicama. Izvučen je sloj prevlake koji je potom žaren u peći na 500 °C. Za usporedbu, kristali su uzgajani i na podlozi čistog stakla. Uzorci su stajali u otopini jedan, odnosno dva dana u sušioniku na 50 °C. Uzorci izvađeni

iz sušionika obrađeni su kao što je gore opisano. U tablici 3. prikazane su navedene prevlake i uvjeti njihove priprave.

Tablica 3. Uzorci ZnO prevlaka dobiveni rastom igličastih kristala iz otopina sola

<table>
<tr><th>Uzorak</th><th>Podloga</th><th>Otopina</th><th>Vrijeme stajanja u otopini, u danima</th></tr>
<tr><td>iC1</td><td rowspan="3">C</td><td rowspan="11">M7</td><td>1</td></tr>
<tr><td>iC2</td><td>2</td></tr>
<tr><td>iC3</td><td>5</td></tr>
<tr><td>iD1</td><td rowspan="3">D</td><td>1</td></tr>
<tr><td>iD2</td><td>2</td></tr>
<tr><td>iD3</td><td>5</td></tr>
<tr><td>iE1</td><td rowspan="3">E</td><td>1</td></tr>
<tr><td>iE2</td><td>2</td></tr>
<tr><td>iE3</td><td>5</td></tr>
<tr><td>i0-1</td><td rowspan="2">čisto staklo</td><td rowspan="4">M2</td><td>1</td></tr>
<tr><td>i0-2</td><td>2</td></tr>
<tr><td>i1-1</td><td rowspan="2">K</td><td>1</td></tr>
<tr><td>i1-2</td><td>2</td></tr>
</table>

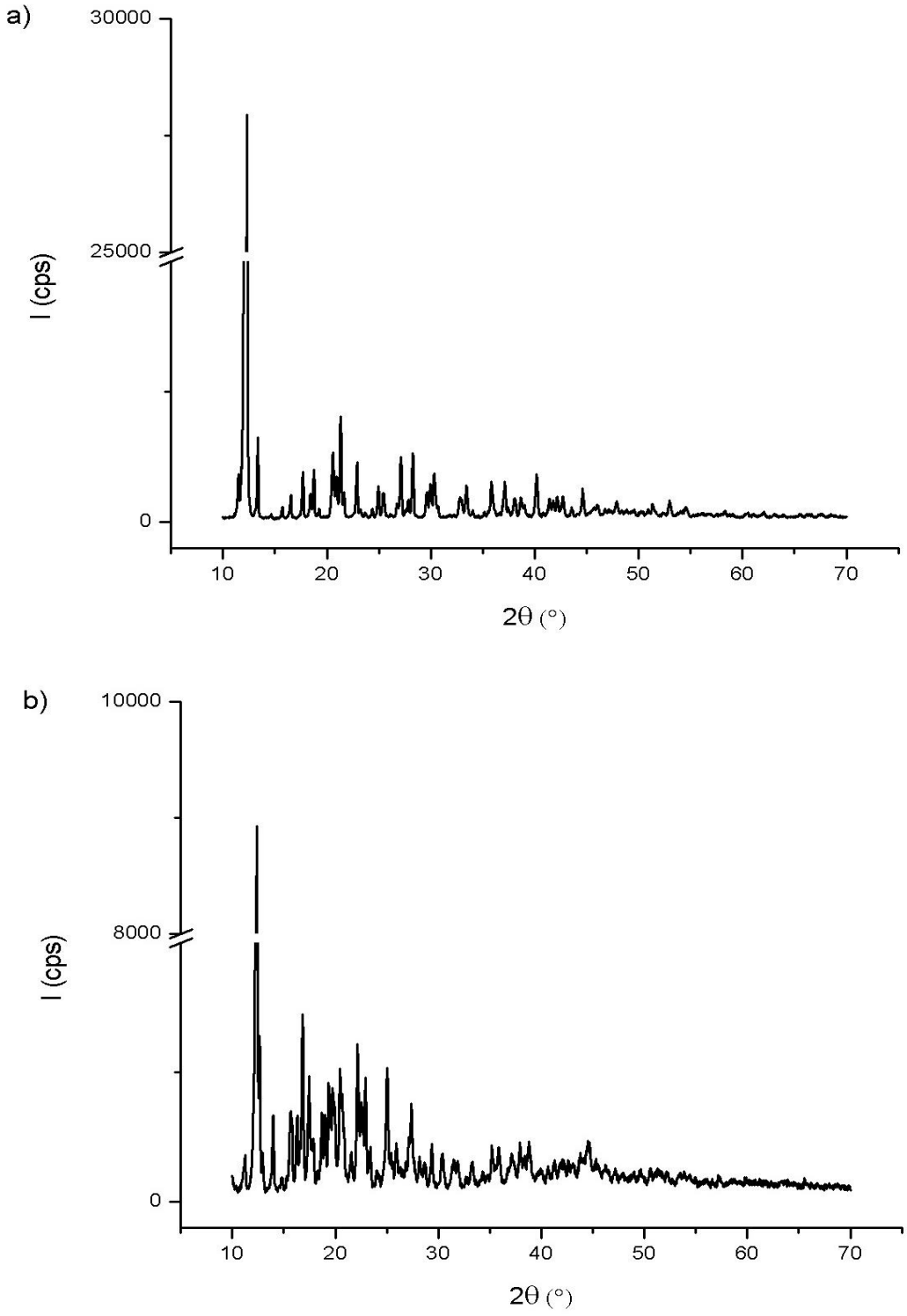
3.4. Karakterizacija prevlaka cinkovog oksida

Karakterizacija prevlaka provodi se ovim tehnikama:

- rendgenska difrakcijska analiza (XRD) – analiza je provedena korištenjem difraktometra Shimadzu XRD 6000 s CuKα zračenjem, uzorci su snimljeni u području 20 do 70 °2θ s korakom od 0,02°te vremenom zadržavanja od 0,6 s
- infracrvena spektroskopijska analiza s Fourierovom transformacijom (FTIR) i ATR detektorom − analiza je provedena korištenjem uređaja BrukerVERTEX 70, raspon snimanja je 4000-400 cm^{-1}, a rezolucija 1 cm^{-1}
- diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) – analiza je provedena na NetzschDSC 200 instrumentu konstantnom brzinom zagrijavanja od 10 °C min^{-1}
- pretražna elektronska mikroskopija i energijski razlučujuća spektroskopija (SEM-EDS) – analiza je provedena korištenjem uređaja TescanVega III Easyprobe s volframovom žarnom niti pri ubrzavajućem naponu 20 kV, uzorci su prethodno napareni vodljivim slojem zlata i paladija

4. REZULTATI I RASPRAVA

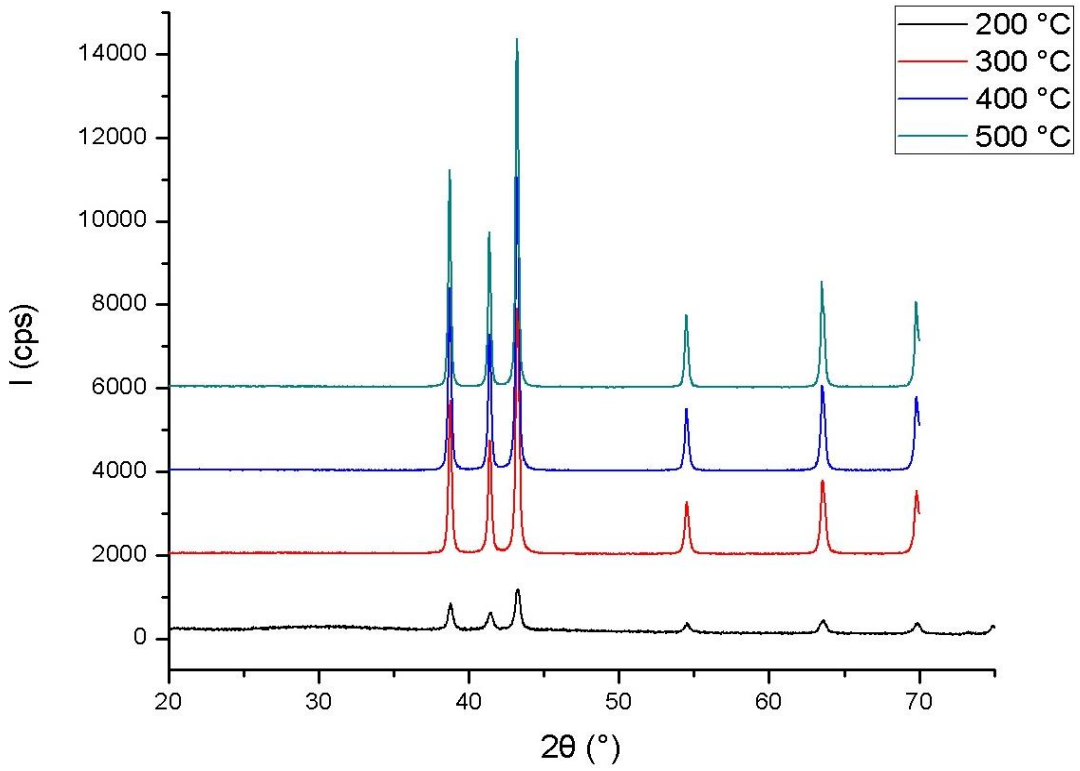
4.1. Karakterizacija čvrstih uzoraka



Slika 8. Rendgenogram uzoraka a) M1 (dietanolamin kao stabilizator) i b) M2 (heksametilentetraamin kao stabilizator)

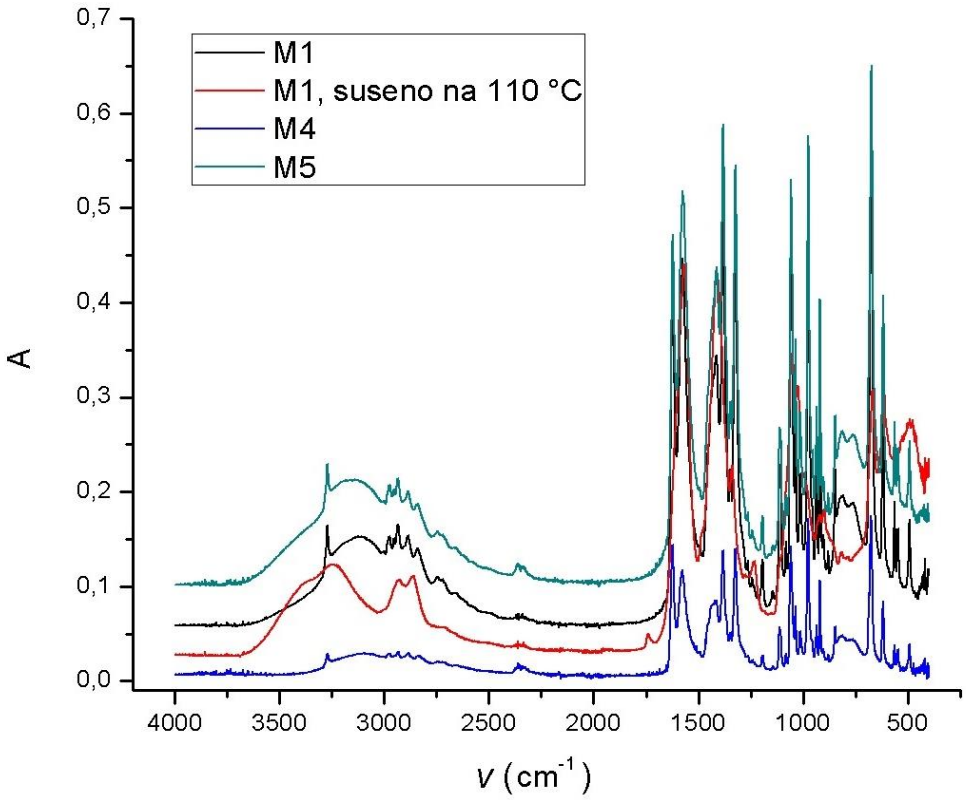
Slika 8. prikazuje rendgenograme uzoraka dobivenih stajanjem otopina M1 i M2 na sobnoj temperaturi. U otopini M1 kao stabilizator korišten je DEA, a u otopini M2 HMTA. Rendgenogrami uzoraka nemaju maksimume karakteristične za kristalni ZnO, ali potvrđuju da je riječ o kristalnoj tvari. Nije bilo moguće identificirati kristalnu strukturu korištenjem dostupne kristalografske baze JCPDS. Pretpostavlja se da je došlo do kristalizacije kompleksnog organskog cinkovog spoja.

Rendgenogrami uzoraka kristaliziranih iz otopine M1 i kalcinirani na temperaturama 200, 300, 400 i 500 °C (Slika 9.) razlikuju se jedino po visinama maksimuma. Maksimumi odgovaraju kristalnom ZnO (JCPDS kartica 36-1451). Intenzitet maksimuma odgovara kristalnosti ZnO. Uzorak kalciniran na 200 °C ima najmanje maksimume i pokazuje amorfni halo na ~30°, što znači da ZnO tu tek počinje kristalizirati. Povišenjem temperature kristalnost ZnO raste, tako da uzorak kalciniran na 500 °C ima najveće maksimume.



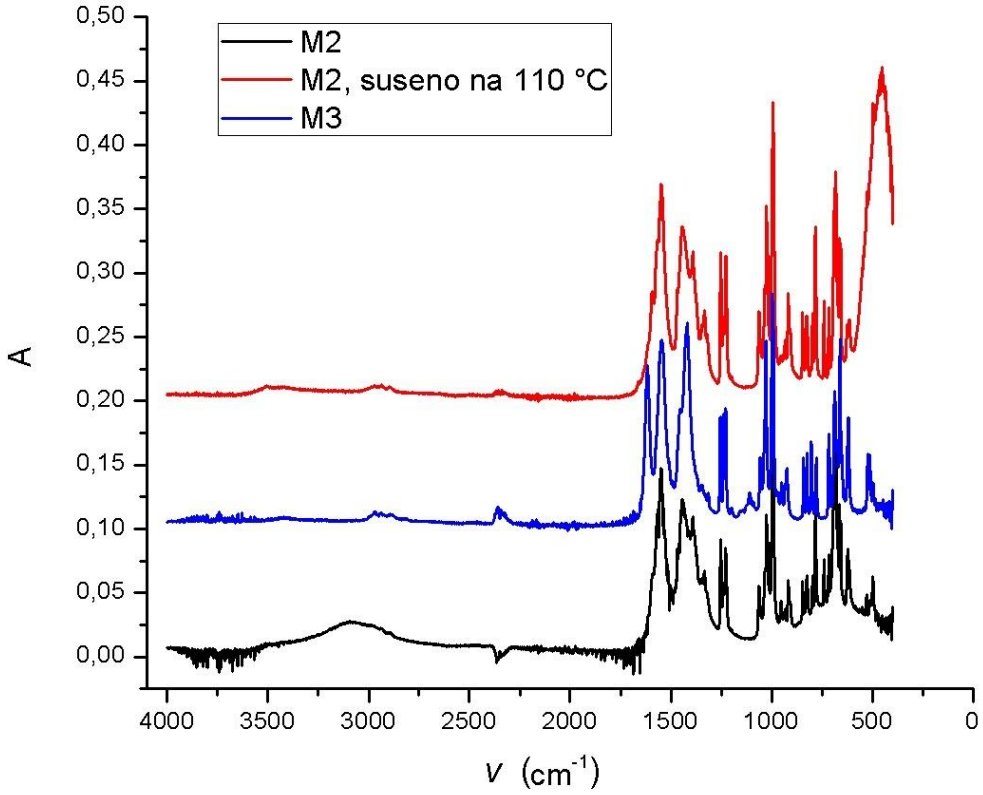
Slika 9. Rendgenogram uzoraka M1 kalciniranih na 200, 300, 400 i 500 °C, krivulje su pomaknute radi preglednosti

Infracrveni spektar na slici 10. prikazuje uzorke M1, M4 i M5 kod kojih je kao stabilizator korišten dietanolamin. Vrpce svih uzoraka javljaju se pri istim valnim brojevima što pokazuje da je riječ o istom sastavu i da vrsta otapala ne utječe na nastali organometalni kompleks. Spektar uzorka M1 sušenog na 110 °C razlikuje se od uzorka M1 sušenog na sobnoj temperaturi. Može se uočiti razlika u području od 2750 do 3750 cm^{-1}, karakterističnom za C-H, O-H i N-H veze, te u području oko 500 cm^{-1} gdje se povećala apsorbancija. To je područje karakteristično za Zn-O veze, te ukazuje na mogući početak pregradnje organskog kompleksa prema ZnO. Nestanak vrpce na 3272 cm^{-1} koja se povezuje sa slobodnom NH_2 skupinom također pokazuje da dolazi do promjene strukture. Sušenjem na 110 °C uzorak je također izgubio kristalnu strukturu što je potvrđeno XRD-om (nije prikazano).



Slika 10. Infracrveni spektar uzoraka M1, M1 koji je sušen na 110 °C, M4 i M5; krivulje su pomaknute radi preglednosti

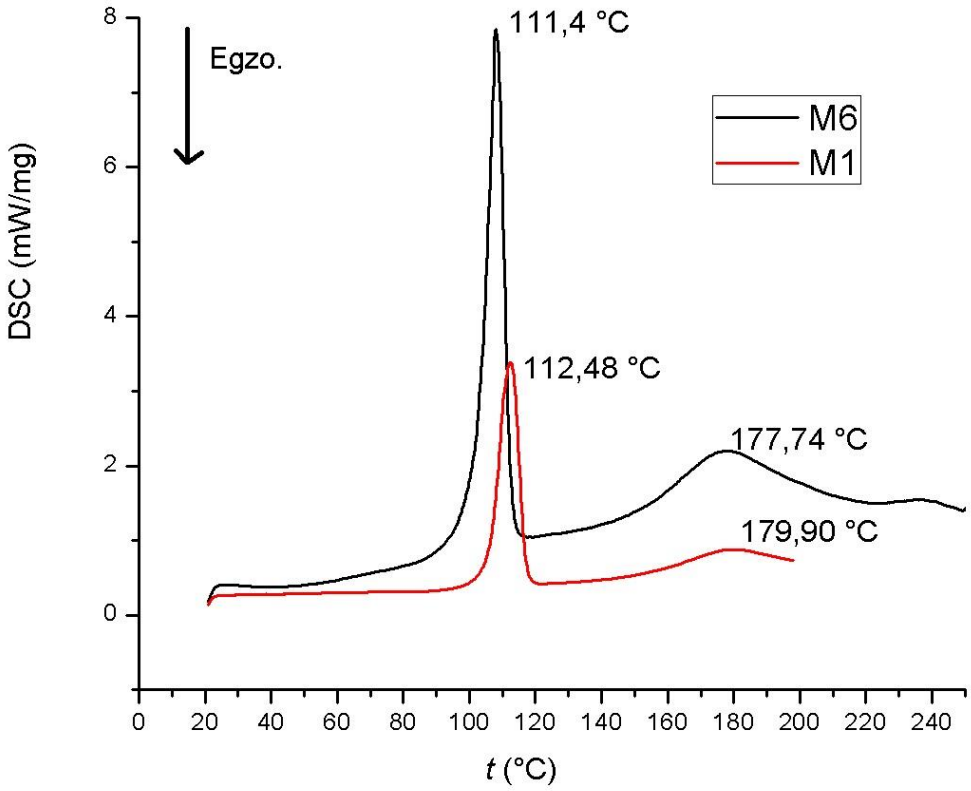
Infracrveni spektar na slici 11. prikazuje uzorke M2 i M3 kod kojih je kao stabilizator korišten heksametilentetraamin. Vrpce uzoraka M2 i M3 pojavljuju se pri istim valnim brojevima, dok uzorak M2 sušen na 110 °C ima povećanu apsorpciju na području oko 500 cm^{-1} koje odgovara Zn-O vezi a nema široku vrpcu na 3200 – 2900 cm^{-1} koja je karakteristična za OH skupinu. Te vrpce nema kod M3, s obzirom da je kod M2 otapalo bila voda. Vide se još neke razlike između M2 i M3 koje se mogu pripisati zaostalom otapalu. Tako vrpca na 1616 cm^{-1} kod M3 odgovara CH_3O- skupini otapala.



Slika 11. Infracrveni spektar uzoraka M2, M2 koji je sušen na 110 °C i M3; krivulje su pomaknute radi preglednosti

Taljenje uzoraka kristaliziranih na sobnoj temperaturi ispitano je DSC-om. Slika 12. prikazuje ponašanje uzoraka kristaliziranih iz M6 i M1, koje su se razlikovale po otapalu. Kao i rezultati FTIR-a, vidi se da otapalo nema znatan

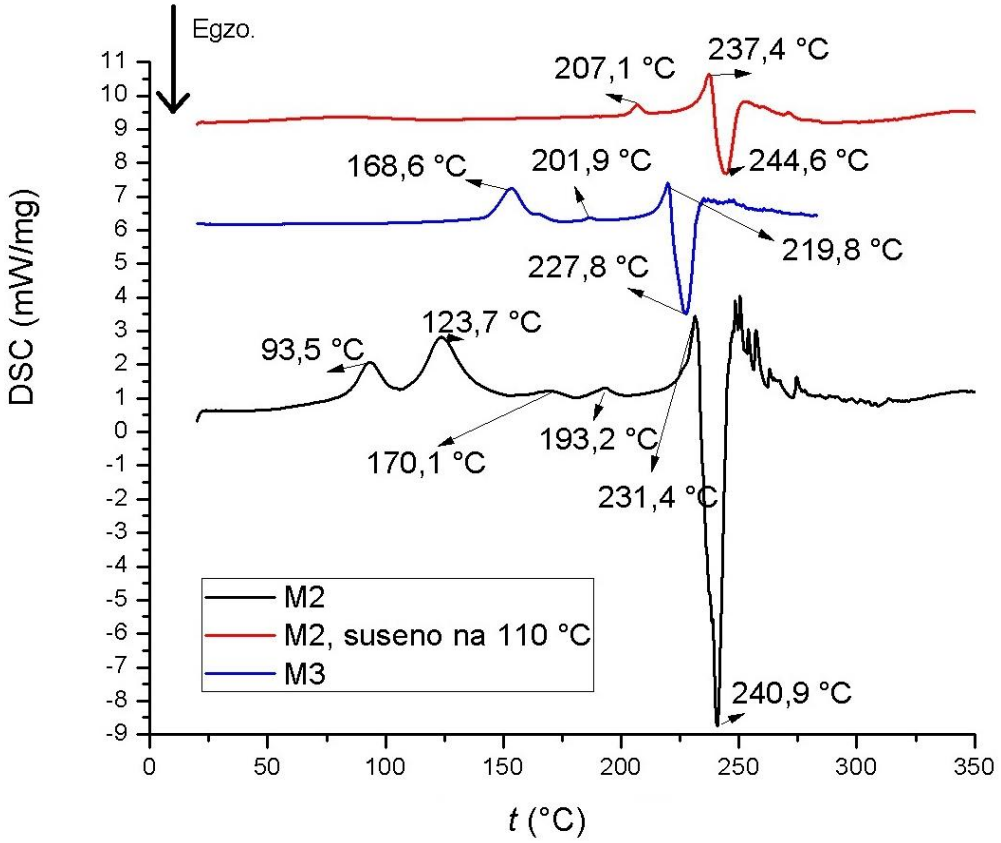
utjecaj na strukturu nastalog spoja, s obzirom da su tališta vrlo bliska. Drugi endotermni maksimum na ~180 °C vjerojatno je daljnja reakcija preuređenja kompleksa, koji već počinje degradirati pri tim temperaturama (početak gubitka mase ~200 °C)[12]. S obzirom da uzorak kalciniran na 200 °C pokazuje početak kristalizacije ZnO, očito se ta dva procesa odvijaju paralelno.



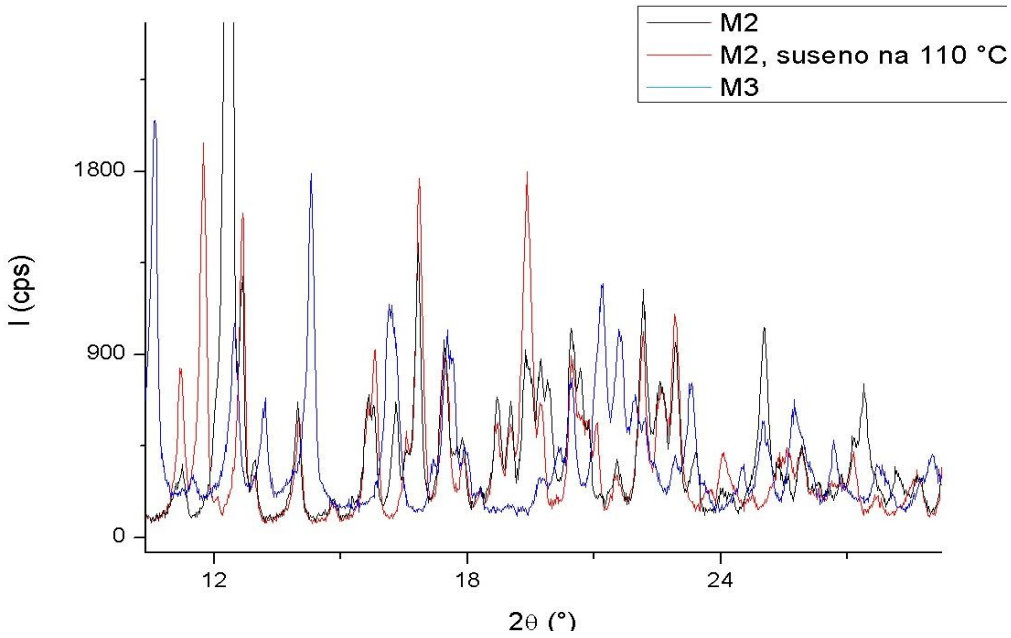
Slika 12. DSC krivulja uzoraka M1 i M6 (stabilizator dietanolamin)

Slika 13. prikazuje taljenje uzoraka kristaliziranih iz otopina M2 i M3. Za razliku od prethodnih, nemaju jedno lijepo izraženo talište nego pokazuju više endotermnih efekata u području 90 – 220 °C. Rendgenogram uzorka kristaliziranog iz M2 sušenog na 110 °C (Slika 14.) pokazuje da je zadržana kristalna struktura uz određene promjene (nestanak maksimuma na 12,36, 25,02 i 27,38°, pojavljivanje maksimuma na 11,74 te porast intenziteta maksimuma na 11,22 i 19,42°). S obzirom da kristalne faze nisu identificirane, teško je reći o kojim je promjenama

riječ, a iz DSC krivulje vidimo da nakon sušenja nestaju maksimumi na 93,5 °C i 123,7 °C, tako da je riječ o ne jednoj već dvije endotermne promjene. Maksimum na 207,1 °C onda je talište konačnog kristalnog oblika, a zatim slijedi egzotermna degradacija iznad 230 °C. Uzorak kristaliziran iz M3 ima sasvim drugačiju kristalnu strukturu (Slika 14.) pa time i talište, ali počinje degradirati ~220 °C, slično kao M2.



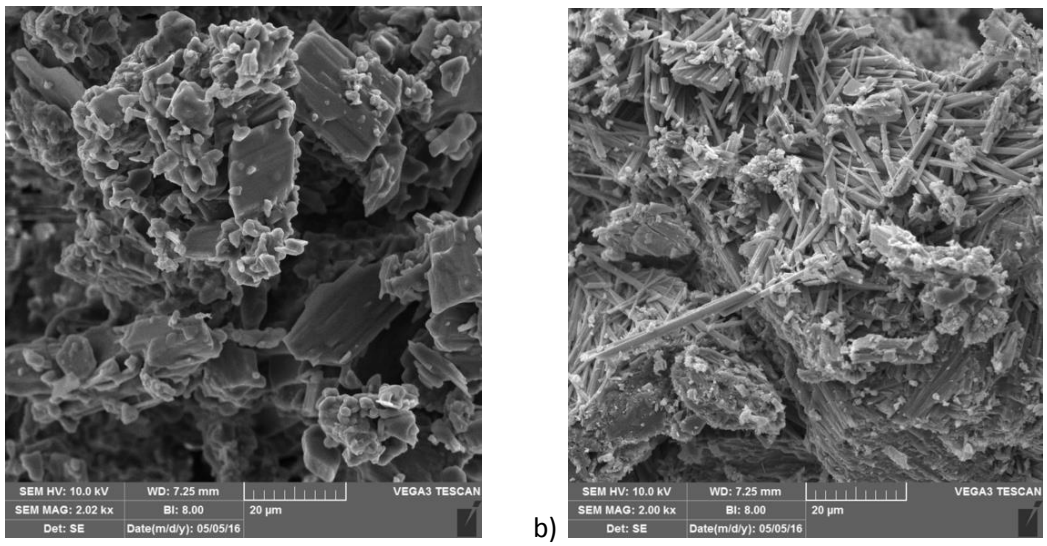
Slika 13. DSC krivulja uzoraka M2, M2 sušenog u peći na 110 °C i M3 (stabilizator heksametilentetraamin); krivulje su pomaknute radi preglednosti



Slika 14. Rendgenogram uzoraka M2, M2 sušenog na 110 °C i M3

Kristalna struktura uzoraka M2 i M6 karakterizirana je i SEM-om (Slika 15). Vidi se da M6 ima homogeniju kristalnu strukturu, dok je M2 mješavina dugačkih igličastih kristala i manje urednih čestica, što su vjerojatno faze koje se pregrađuju pri 93,5 i 123,7 °C.

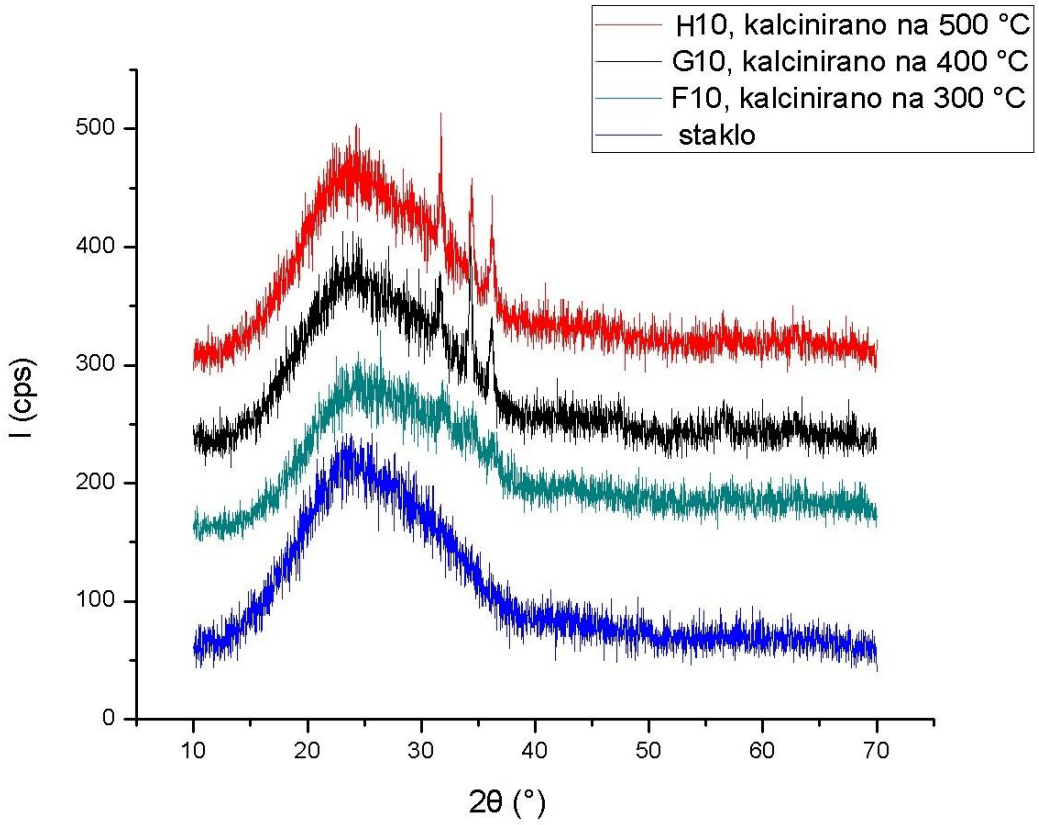
a) b)



Slika 15. SEM snimke uzoraka a) M6 i b) M2

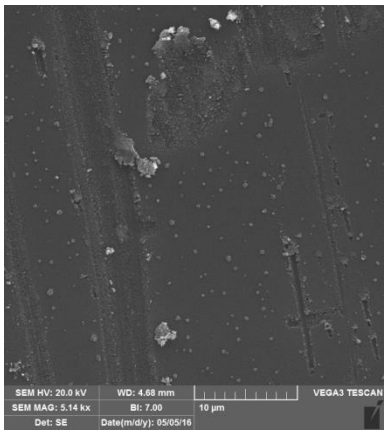
4.2. Karakterizacija prevlaka dobivenih tehnikom uranjanja

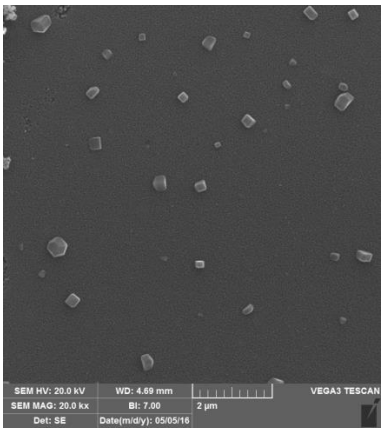
Na slici 16. prikazani su rezultati rendgenske difrakcijske analize prevlaka na staklenim pločicama. Svaka pločica ima 10 slojeva prevlaka no budući da su prevlake vrlo tanke kao rezultat se većinom vidi amorfna struktura stakla. Izuzev stakla, na grafičkom prikazu možemo vidjeti maksimume koji su karakteristični za kristalni ZnO. Oni su najizraženiji kod uzorka kalciniranog na 500 °C.

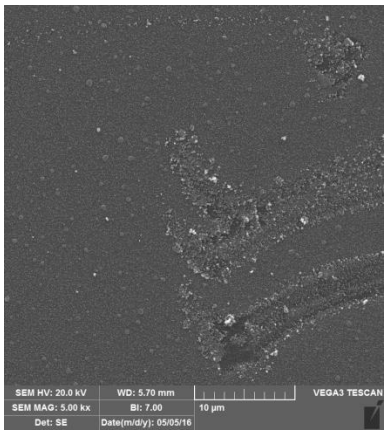


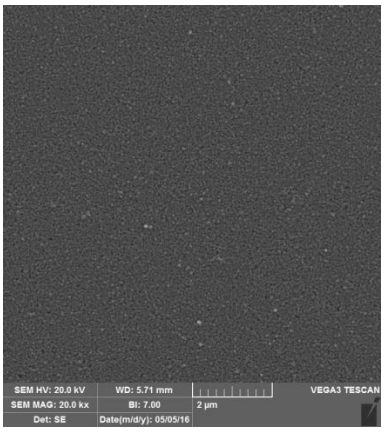
Slika 16. Rendgenogram prevlaka na staklenim pločicama F10, G10 i H10 te stakla; krivulje su pomaknute radi preglednosti

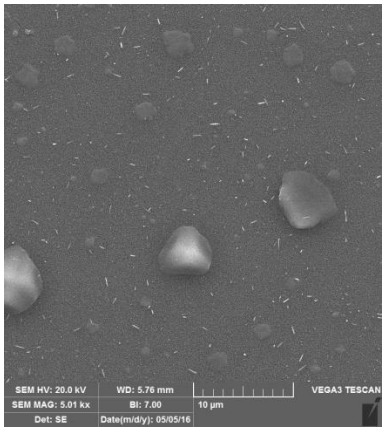
Morfologija prevlaka karakterizirana je SEM-om, i rezultati su prikazani na slici 17. Pri manjem povećanju (Slika 17. a, c, e) vide se ogrebotine do kojih je došlo prilikom priprema uzoraka za SEM, te kubični kristali (vrlo krupni kod H3) za koje je EDS analiza pokazala da je riječ o NaCl. Ispitani su razni uvjeti priprave da se utvrdi porijeklo NaCl, i najizglednije je da je došlo do kontaminacije DEA vodovodnom vodom iz vodene kupelji prilikom taljenja (t_m(DEA) = 28 °C).

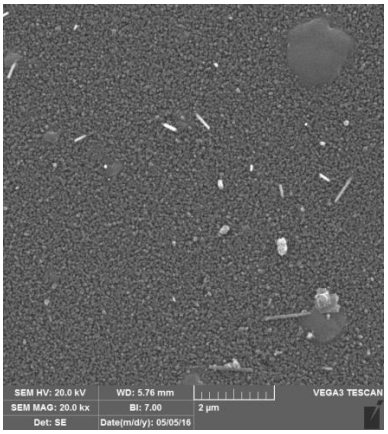
a) 

b) 

c) 

d) 

e) 

f) 

Slika 17. SEM snimke uzoraka F3 (a, b), G3 (c), G10 (d) i H3 (e, f)

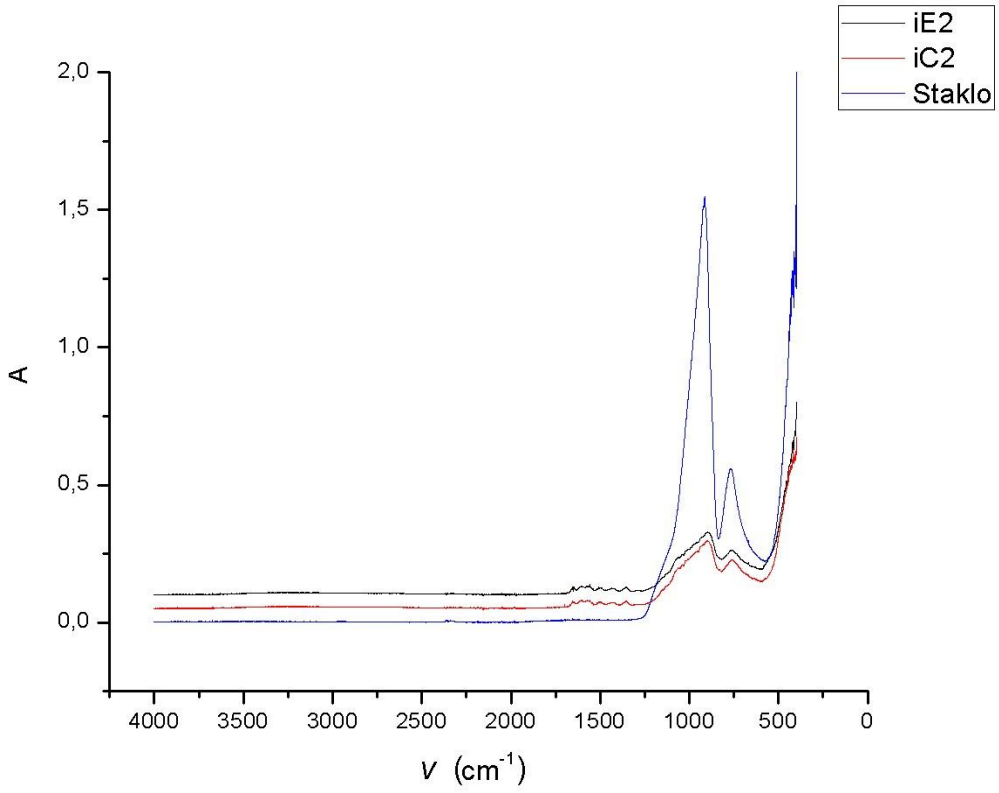
Nije bilo vremena za pripravu nekontaminiranih prevlaka. Broj izvučenih prevlaka nije pokazao primjetni utjecaj, te ako nije drugačije napomenuto prikazane su prevlake dobivene u tri nanošenja. Pri većem povećanju (Slika 17. (b, d, f)) vide se zrna ZnO koja postaju krupnija i izraženija s povišenjem temperature. Da je riječ

o ZnO, potvrđeno je EDS analizom, koja uz taj sloj zahvaća i sastav stakla pa može služiti samo za kvalitativnu procjenu uspješnosti nanošenja prevlake.

Promjena koncentracije cinkovog acetata dihidrata (uzorci K3 i K10) i vrste otapala (uzorci I3 i I10) nije pokazala nikakav utjecaj na morfologiju prevlaka te SEM snimke nisu prikazane.

4.3. Karakterizacija prevlaka dobivenih rastom iz otopine

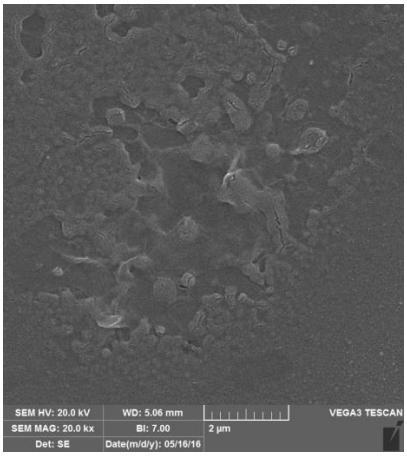
Na slici 18. prikazani su infracrveni spektri uzoraka koji su dobiveni rastom kristala ZnO iz otopine M7. Oba uzorka pokazuju vrpcu na području oko 500 cm^{-1} koja je karakteristična za cink - kisik veze, ali ona se preklapa s vrpcom Si-O veze stakla. Ostale široke vrpce odgovaraju Si-O vezama u staklu, a mogu se vidjeti i vrlo sitne vrpce organskih skupina u području 1800 – 1200 cm^{-1}.

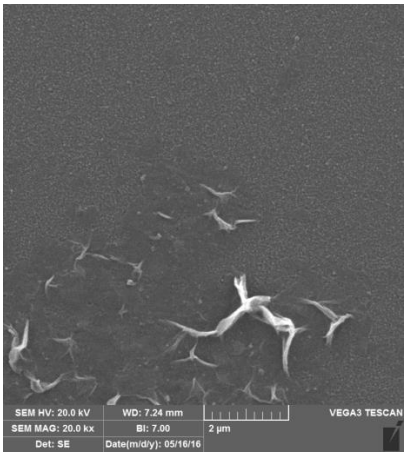


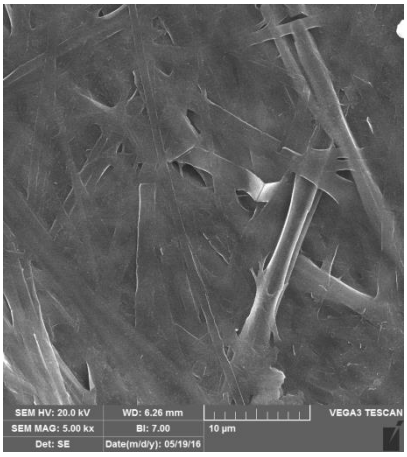
Slika 18. Infracrveni spektar uzoraka prevlaka na staklenim pločicama iC2 i iE2; krivulje su pomaknute radi preglednosti

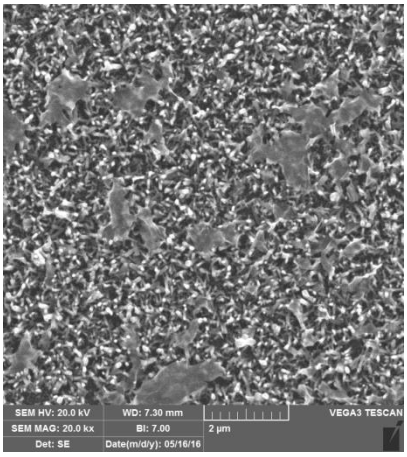
Morfologija prevlaka karakterizirana je SEM-om, i rezultati su prikazani na slici 19. Već prilikom provođenja eksperimenta vidjelo da se da u otopini nastaju veće nakupine čvrste faze, koja se mjestimice uhvatila na podlogu. Snimka takve velike nakupine je na slici 19. c), a EDS analiza pokazala je da se radi o gotovo čistom ZnO. Očito je da pri uvjetima priprave igličasti ZnO kristali, umjesto na podlozi, rastu u otopini. Stoga se ovaj način priprave pokazao nepogodnim za dobivanje kontrolirane ZnO morflogije na staklenoj podlozi. Slika 19. (d-f)

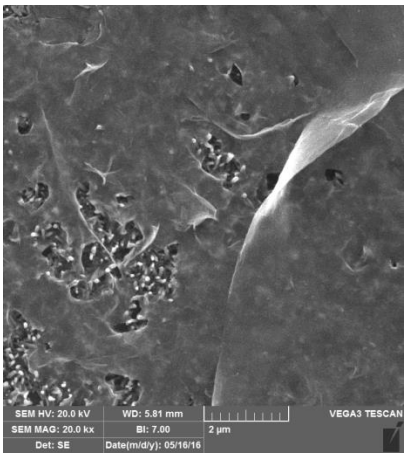
prikazuje rast sličnih struktura na igličastoj površini podloge, i vidi se da podloga ne igra nikakav utjecaj, nego samo dolazi do njezinog prevlačenja sve debljim slojem kroz dulje vrijeme reakcije.

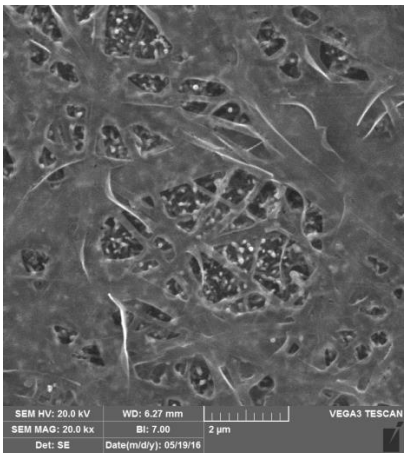
a) 

b) 

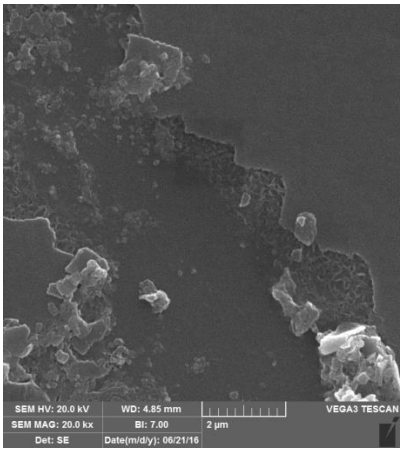
c) 

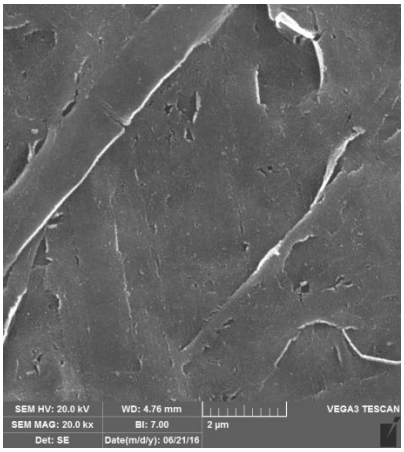
d) 

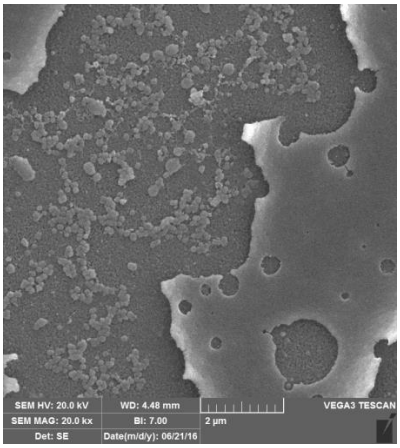
e) 

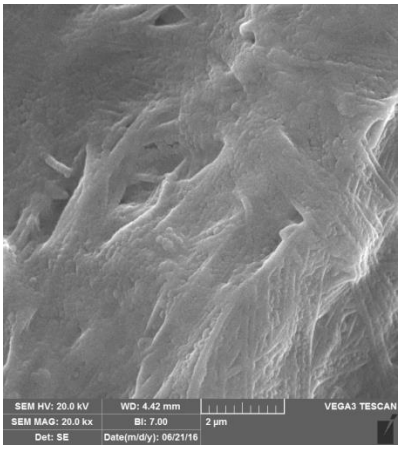
f) 

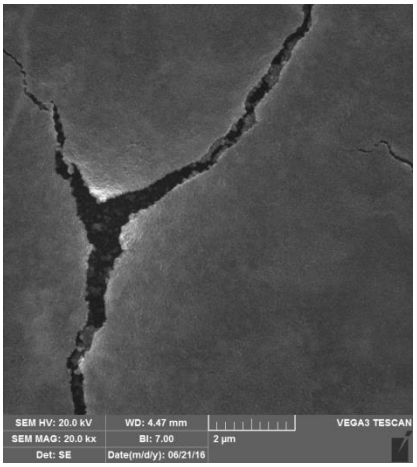
Slika 19. SEM snimke uzoraka dobivenih rastom igličastih kristala iz otopine M7: iC1 (a), iC2 (b), iC3 (c), iE1 (d), iE2 (e) i iE3 (f)

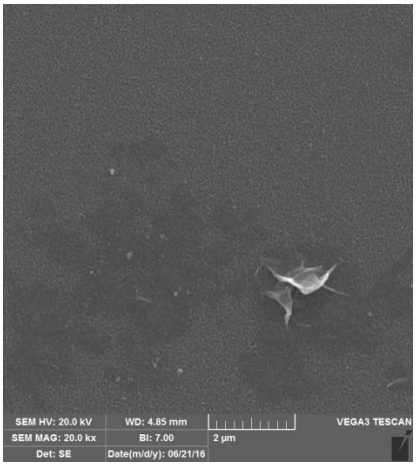
a) 

b) 

c) 

d) 

e) 

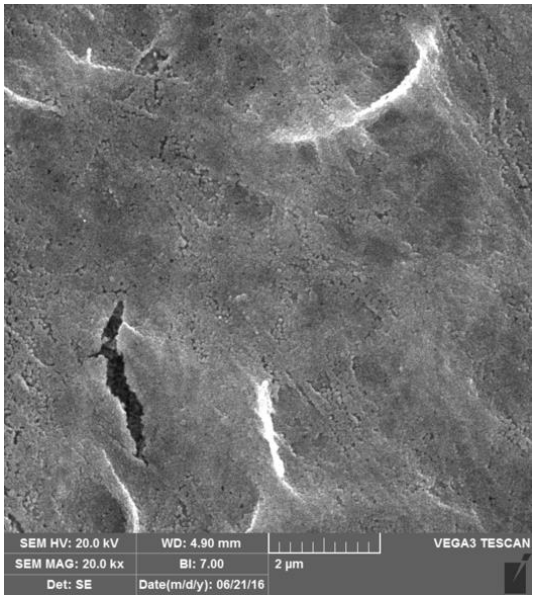
f) 

Slika 20. SEM snimke uzoraka dobivenih rastom igličastih kristala iz otopine M2: i0-1 (a, b), i1-1 (c, d), i0-2 (e) i i1-2 (f)

Slika 20 pokazuje utjecaj promjene koncentracije i temperature na nastale slojeve. Očekivano, veća koncentracija i temperatura dovode do bržeg nastajanja slojeva, ali nema promjene u njihovoj morfologiji. Utjecaj podloge (i0 čisto staklo,

i1 prethodno uranjanjem naneseni sloj ZnO) nije primjetan. I ovdje se javlja hvatanje nakupina iz otopine (Slika 20, b i d), ali tamo gdje nema hvatanja dobiva se homogena prevlaka koja lako puca i odvaja se od podloge.

Kalciniranje prevlaka na 500 °C (Slika 21.) ne mijenja njihovu morfologiju, ali dolazi do rasta kristala ZnO pa struktura postaje zrnatija.



Slika 21. SEM snimka uzorka i0-2 dobivenog rastom igličastih kristala iz otopine M2 nakon kalciniranja na 500 °C

5. ZAKLJUČAK

Prevlake su nanošene iz otopina cinkova acetata dihidrata koje su stabilizirane pomoću amina, dietanolamina ili heksametilentetraamina. Kao otapalo korišten je izopropanol, 1-metoksi-2-propanol ili destilirana voda. Ispitan je utjecaj različitih otapala, različitih amina, različitih koncentracija cinkovog acetata te različitih omjera amina i cinkovog acetata na nastalu čvrstu tvar i prevlake pripravljene tehnikom uranjanja. Također je ispitivan rast igličastih kristala iz otopine. Iz rezultata se mogu izvesti sljedeći zaključci:

- Stajanjem otopina na sobnoj temperaturi ne dolazi do geliranja već do kristalizacije, a rendgenogrami uzoraka ne prikazuju maksimume karakteristične za kristalni ZnO. Iz dostupne kristalografske baze nije moguće identificirati kristalnu strukturu pa se pretpostavlja da je došlo do kristalizacije kompleksnog organskog cinkovog spoja.
- Kalciniranjem uzorka otopine M1 dolazi do porasta kristalnosti ZnO. Povećanjem temperature raste i kristalnost pa su i maksimumi najveći kod uzorka kalciniranog na 500 °C, dok uzorak kalciniran na 200 °C pokazuje amorfni halo što znači da tu ZnO tek počinje kristalizirati.
- Kod otopina koje koriste dietanolamin kao stabilizator vrpce svih uzoraka se na infracrvenom spektru nalaze pri istim valnim brojevima što znači da svi uzorci imaju isti sastav bez obzira koje je otapalo korišteno. Sušenjem uzorka na 110 °C povećava se apsorbancija u području oko 500 cm^{-1} koje je karakteristično za Zn-O veze, te ukazuje na mogući početak pregradnje organskog kompleksa prema ZnO. DSC analizom potvrđeno je odabir otapala ne utječe na strukturu nastalog spoja s obzirom da su tališta uzoraka vrlo bliska. Na temperaturi ~180 °C dolazi do preuređenja kompleksa, koji pri tim temperaturama započinje degradaciju: Pošto pri 200 °C počinje kristalizirati ZnO očito se ta dva procesa odvijaju paralelno.
- Kod otopina koje koriste heksametilentetraamin kao stabilizator vrpce uzoraka se na infracrvenom spektru nalaze pri istim valnim brojevima, no

uzorak kod kojeg je kao otapalo korištena voda posjeduje široku vrpcu karakterističnu za OH skupinu. Uzorak sušen na 110 °C ima povećanu apsorpciju na području oko 500 cm^{-1} koje odgovara Zn-O vezi. DSC analizom nije nađeno jedno lijepo izraženo talište nego uzorci pokazuju više endotermnih efekata, koji ovise o korištenom otapalu.

- Nanošenjem prevlaka tehnikom uranjanja moguće je nanijeti prevlake ZnO no dobivene prevlake su vrlo tanke. Povišenjem temperature kalciniranja prevlaka rastu i maksimumi rendgenograma karakteristični za kristalni ZnO. SEM analizom pokazano je da broj nanesenih slojeva te promjena koncentracije cinkovog acetata dihidrata i otapala znatno ne utječe na morfologiju prevlaka. Uočena su zrna ZnO koja postaju krupnija povišenjem temperature kalciniranja.
- SEM analizom uzoraka dobivenih rastom igličastih kristala iz otopine utvrđeno je da je ova metoda nepogodna za dobivanje kontrolirane ZnO morflogije na staklenoj podlozi. Vrsta podloge nema utjecaj na morfologiju prevlaka dok povećanje koncentracije i temperature jedino dovode do bržeg nastajanja slojeva.

6. LITERATURA

1. C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic Press, Inc., San Diego, SAD, 1990
2. R. K. Iler: *The chemistry of silica*, Wiley, New York, 1979
3. S. Benramache, B. Benhaoua, N. Khechai, F. Chabane, *Elaboration and characterisation of ZnO thin films*, Matériaux & Techniques, 100 (2012) 573–580
4. S. A. Kamaruddin, K.-Y. Chan, H.-K. Yow, M. Z. Sahdan, H. Saim, D. Knipp, *Zinc oxide films prepared by sol–gel spin coating technique*, Applied Physics A, 104 (2011) 263–268
5. S. M. Attia, J. Wang, G. Wu, J. Shen, J. Ma, *Review on sol-gel derived coatings: process, techniques and optical applications*, Journalof Materials Science & Technology, 18 (3) (2002) 211-218
6. Coating, Wikipedia, https://en.wikipedia.org/wiki/Coating [26.5.2016.]
7. V. A. Coleman, C. Jagadish, *Basic properties and applications of ZnO*, ZincOxideBulk, Thin Films and Nanostructures (ur.: C. Jagadish, S. Pearton), Elsevier, Oxford – Amsterdam – Hong Kong, 2006
8. M. Dutta, S. Mridha, D. Basak, *Effect of sol concentration on the properties of ZnO thin films prepared by sol–gel technique*, Applied Surface Science, 254 (2008) 2743–2747
9. K. L. Foo, M. Kashif, U. Hashim,W.-W. Liu, *Effect of different solvents on the structural and optical properties of zinc oxide thin films for optoelectronic applications*, Ceramics International, 40 (2014) 753–761
10. M. Saleem, L. Fang, Q. L. Huang, D. C. Li, F. Wu, H. B. Ruan, C. Y. Kong, *Annealing treatment of ZnO thin films deposited by sol-gel method*, Surface Review and Letters, 19, (5) (2012) 1250055 (9 pages)
11. Y. Natsume, H. Sakata, *Zinc oxide films prepared by sol-gel spin-coating*, Thin Solid Films, 372 (2000) 30-36

12. V. Babić, Ž. Nevjestić, *Priprava prozirnih nanostrukturiranih ZnO prevlaka za solarne ćelije*, Kemijsko-inženjerske vježbe, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2016

7. ŽIVOTOPIS

Mateja Kolenić rođena je 3. listopada 1993. u Zagrebu. 2008. upisala je Srednju školu Vrbovec, smjer Opća gimnazija. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, smjer Kemijsko inženjerstvo, upisuje 2012.