

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Ines Hlupić

PRIPRAVA MIJEŠANIH OKSIDA  $ZrO_2$  I  $TiO_2$  SOL-GEL POSTUPKOM

ZAVRŠNI RAD

Voditelj završnog rada:                      Izv. prof. dr. sc. Jelena Macan

Članovi ispitnog povjerenstva:            Izv. prof. dr. sc. Jelena Macan

Izv. prof. dr. sc. Juraj Šipušić

Dr. sc. Sebastijan Orlić

Zagreb, rujan 2014.

### *Zahvala*

*Zahvaljujem svojoj mentorici izv. prof. dr.sc. Jeleni Macan na neizmjernoj pomoći,  
savjetima i strpljenju pri izradi ovog rada.*

*Hvala mojoj obitelji, prijateljima i kolegama koji su me hrabрили i bili mi podrška  
tijekom studiranja.*

## Sažetak

Priprava miješanih oksida  $ZrO_2$  i  $TiO_2$  sol-gel postupkom

Istraživan je utjecaj različitih načina pripreme cirkonijevog titanata,  $ZrTiO_4$  i miješanih oksida  $ZrO_2$  i  $TiO_2$  sol-gel postupkom. Korištene polazne tvari su  $TiO_2$  nanočestice i cirkonijev *t*-butoksid,  $Zr(OC_4H_8)_4$ .  $ZrTiO_4$  je pripremljen jednostupanjskim postupkom, iz sola dobivenog miješanjem suspenzije nanočestica u izopropanolu s cirkonijevim alkoksidom stabiliziranim acetalacetonom, te dvostupanjskim postupkom, miješanjem ekvimolarne smjese  $ZrO_2$  kserogela dobivenog sol-gel postupkom i  $TiO_2$  nanočestica. Utjecaj načina pripreme i temperature kalciniranja prašaka na tijek kristalizacije praćen je pomoću rendgenske difrakcije (XRD). Korištenjem jednostupanjskog sol-gel postupka prvenstveno nastaje cirkonijev titanat, dok dvostupanjskim postupcima nastaje smjesa cirkonijevih i titanijevih oksida koji tek kasnije prelaze u cirkonijev titanat. Naime u jednostupanjskom postupku cirkonijev titanat jedina je komponenta nakon kalciniranja pri 1400 °C, dok pri istoj temperaturi u dvostupanjskim postupcima zaostaju rutil ( $TiO_2$ ) i monoklinski  $ZrO_2$ .

Ključne riječi: cirkonijev oksid, cirkonijev titanat, nanočestice, sol-gel postupak, titanijev oksid.

## Summary

### Preparation of ZrO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> mixed oxides by sol-gel process

In this study the preparation of zirconium titanate, ZrTiO<sub>4</sub> and mixed ZrO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> oxides by sol-gel process was reaserched. Precursors used are TiO<sub>2</sub> nano particles and zirconium t-butoxide, Zr(OC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)<sub>4</sub>. ZrTiO<sub>4</sub> was prepared by single-stage method, from sol obtained by mixing a suspension of nanoparticles in isopropanol with zirconium alkoxide stabilized with acetylacetone, and a two-stage procedure, by mixing an equimolar mixture of ZrO<sub>2</sub> xerogels obtained by sol-gel process and the TiO<sub>2</sub> nanoparticles. Effect of the preparation and the calcining temperature of the powders on the course of the crystallization was observed by X-ray diffraction (XRD). Single-stage sol-gel process produces primariliy the zirconium titanate, while two-stage process yields a mixture of zirconia and titania which only subsequently transforms into zirconium titanate. In the single-stage process, zirconium titanate was the only component in the sample calcined at 1400 °C, while the two-stage process at the same temperature shows presence of rutile (TiO<sub>2</sub>) and monoclinic ZrO<sub>2</sub>.

Keywords: nanoparticles, sol-gel process, titania, zirconia, zirconium titanate.

SadržajSažetak.....	iii
Summary.....	iv
1. Uvod.....	1
2. Opći dio.....	2
2.1. Sol-gel postupak .....	2
2.1.1. Faze postupka.....	2
2.1.2. Tijek sol-gel postupka.....	4
2.2. Titanijev i cirkonijev oksid.....	6
2.3. Cirkonijev titanat .....	8
2.4. Rendgenska difrakcijska analiza.....	9
3. Eksperimentalni dio .....	11
3.1. Korišteni materijal .....	11
3.2. Izvođenje eksperimenta .....	11
3.3. Metode karakterizacije.....	12
4. Rezultati i rasprava.....	13
4.1. Rendgenska difrakcijska analiza uzoraka dobivenih miješanjem prašaka .....	13
4.2. Rendgenska difrakcijska analiza uzoraka dobivenih jednostupanjskim postupkom .....	18
5. Zaključak.....	21
6. Literatura.....	22
7. Životopis .....	23

## 1. Uvod

Sol-gel postupak je atraktivna alternativa drugim metodama za sintezu keramike i stakla iz više razloga, kao na primjer: sinteza pri niskoj temperaturi, jednostavna oprema, mogućnost formiranja tankog filma itd. Sol-gel postupak je vrlo koristan za nanošenje tankih prevlaka, zbog sposobnosti da prevlači materijale različitih oblika ili velikih površina, te zbog jednostavnog kontroliranja sastava za dobivanje otopina homogenog sastava i kontroliranih koncentracija, bez skupe opreme.

Metalni alkoksidi koriste se u sol-gel postupku jer lako podliježu kataliziranoj hidrolizi i kondenzaciji stvarajući nanočestice oksida ili hidroksida. No većina alkoksida vrlo je osjetljiva na atmosfersku vlagu, te je hidrolizu i kondenzaciju potrebno kontrolirati. U uobičajenom sol-gel postupku, polazni pripravci kao i reakcijski uvjeti su odabrani tako da održavaju smjesu u homogenom stanju tijekom procesa, uključujući miješanje polaznih spojeva, geliranje, starenje, sušenje i toplinsku obradu. Uz alkoksidi, u sol-gel postupku upotrebljavaju se i soli metala, te nanočestice metalnih oksida.

Kako uvjeti pripreme kod sol-gel postupka mogu utjecati na homogenost gela a time i na njegovu kasniju kristalizaciju, potrebno je ispitati koliki je utjecaj pojedinih koraka u pripravi gela. U prethodnom istraživanju pripreme cirkonijeva titanata sol-gel postupkom<sup>1</sup> ustanovljeno je da korištenje  $\text{TiO}_2$  nanočestica umjesto titanijevog alkoksida vodi prvo do kristalizacije  $\text{ZrO}_2$ , koji zatim reakcijom u čvrstom stanju s  $\text{TiO}_2$  nanočesticama daje  $\text{ZrTiO}_4$ . Stoga je u ovom radu uspoređivana kristalizacija tog predkeramičkog praška s kristalizacijom homogeniziranih smjesa  $\text{ZrO}_2$  predkeramičkog praška i  $\text{TiO}_2$  nanočestica.

## 2. Opći dio

### 2.1. Sol-gel postupak

Sol-gel postupak je kemijski postupak za dobivanje staklastih i keramičkih materijala, najčešće u obliku praha, pri čemu se sol odnosno suspenzija sitnih čestica određenim kemijskim postupcima postepeno pretvara u gel odnosno želatinastu masu koja se grijanjem na višim temperaturama suši i na kraju se dobiva željeni materijal u obliku praha – kserogela. Daljom toplinskom obradom amorfni kserogel kristalizira dajući keramički materijal. Prednost pripravljanja keramičkih prašaka sol-gel postupkom je mogućnost dobivanja materijala homogenog sastava koji zbog vrlo fine veličine čestica kristalizira na nižoj temperaturi nego što je slučaj kod konvencionalnog načina pripreme keramike iz oksidnih prašaka. Nadalje, u sol-gel postupku koriste se reaktanti visoke čistoće, što daje i produkt visoke čistoće.

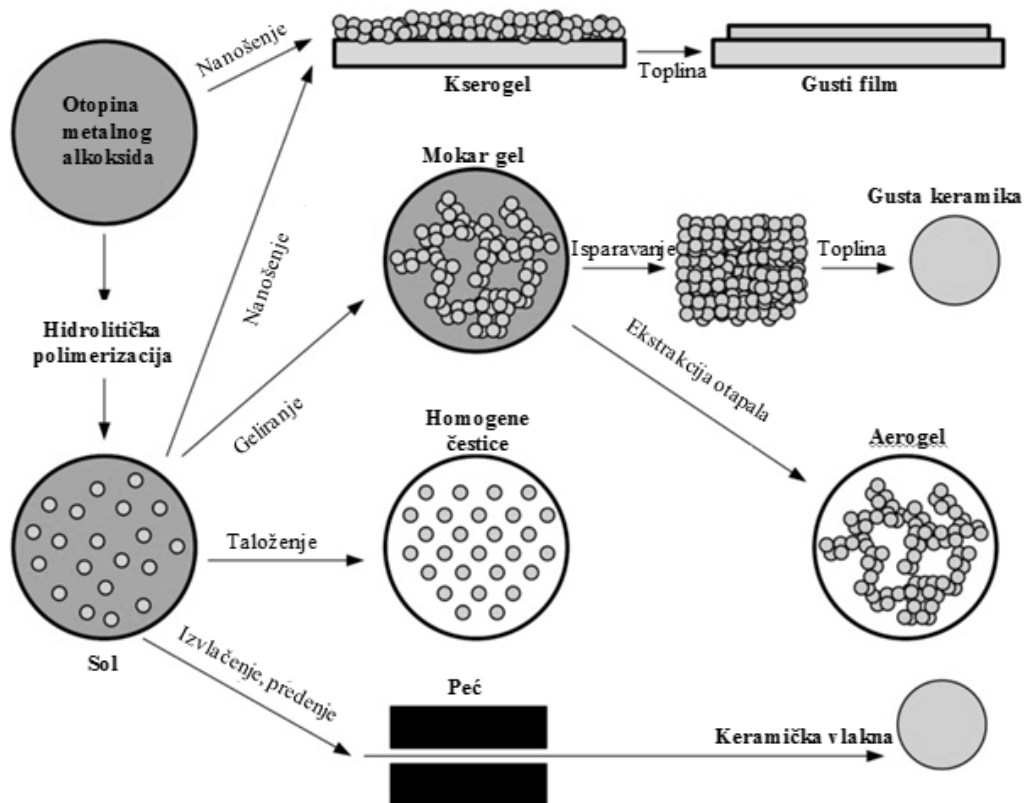
Sol-gel proces otkriven je već krajem 19. stoljeća, no veći interes za ovim postupkom počinje sedamdesetih godina prošlog stoljeća, kada su formirani monolitni anorganski gelovi pri niskim temperaturama i pretvoreni u staklo bez visokotemperaturnih postupaka taljenja. Sol-gel procesom mogu se proizvesti homogeni anorganski metalni oksidi poželjnih svojstava tvrdoće, optičke prozirnosti, kemijske postojanosti te toplinskih i električnih svojstava. Ovaj proces omogućava stvaranje materijala u obliku prahova, vlakana, membrana, slojeva, kompozitnih struktura i drugih oblika materijala uz isti prekursor (polaznu tvar), za razna područja primjene kao što su: energetika, medicina, solarna tehnika, tehnika filtriranja, optika, zrakoplovna i svemirska tehnologija, građevina, strojarstvo, kemijsko inženjerstvo, procesna tehnika i mikrosustavi.<sup>2,3</sup>

#### 2.1.1. Faze postupka

U ovom kemijskom postupku, sol (suspenzija koloidnih čestica) se postupno razvija prema formiranju gela, dvofaznog sustava koji sadrži i tekuću i čvrstu fazu, a koji nastaje spajanjem diskretnih čestica u kontinuiranu polimernu mrežu. Prijelaz sola u gel se odvija hidrolizom i kondenzacijom metalnih alkoksida. Postoji nekoliko razloga zašto se metalni alkoksidi koriste kao prekursori za pripravu predkeramičkih prašaka. Većina alkoksida je komercijalno dostupna i visoke su čistoće. Reakcijom vode s alkoksidom nastaju hidroksidi, hidrati i oksidi. Nastale čestice su veličine od 0.01 do 1  $\mu\text{m}$  ovisno o uvjetima hidrolize, što u konačnici znači da se mogu pripremiti nanočestice.

Preostala tekuća faza (otapalo) uklanja se sušenjem, koje je obično popraćeno znatnim skupljanjem i zgušnjavanjem. Brzina uklanjanja otapala određuje konačnu raspodjelu poroznosti u gelu. Nakon sušenja često se toplinskom obradom (žarenjem) potiče daljnja kondenzacija i poboljšavaju mehanička svojstva i strukturna stabilnost konačnim sinteriranjem, zgušnjavanjem i rastom zrna.

Početni sol može se nanijeti na podlogu u obliku filma (npr. uranjanjem ili na rotirajuću podlogu), lijevati u prikladni kalup (npr. za dobivanje monolitne keramike, stakla, vlakana, membrana, aerogelova), ili se koristiti za sintezu praha (npr. sfere, nanosfere). Sol-gel metoda je jeftina i niskotemperaturna tehnika koja omogućuje finu kontrolu kemijskog sastava proizvoda. U sol se mogu uvesti i male količine sredstva za dopiranje, poput organskih boja ili rijetkih elemenata, koje ostaju jednoliko dispergirane u konačnom proizvodu. Materijali proizvedeni sol-gel postupkom imaju različite upotrebe u optici, elektronici, energetici, zaštiti okoliša, (bio)senzorima, medicini (npr. kontrolirano oslobađanje lijeka), reaktivnim materijalima i tehnikama odjeljivanja (npr. kromatografija).<sup>4,5</sup>



Slika 1: Shematski prikaz različitih proizvoda sol-gel tehnologije<sup>6</sup>

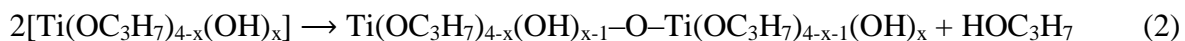


### 2.1.2. Tijek sol-gel postupka

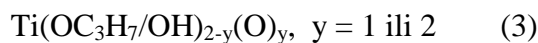
Za opisivanje sol-gel postupka koriste se tri reakcije:

- hidroliza,
- kondenzacija uz izdvajanje alkohola,
- kondenzacija uz izdvajanje vode.

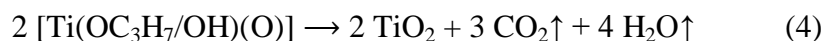
Do geliranja sustava dolazi reakcijama hidrolize i kondenzacije polaznog alkoksida, uz kiselinu ili bazu kao katalizator. Reakcije hidrolize i kondenzacije mogu se prikazati sljedećim reakcijama (za titanov izopropoksid kao prekursor):



Prije kalciniranja materijal ima sljedeći kemijski sastav, pri čemu svaki titanijev atom čini dio mreže:

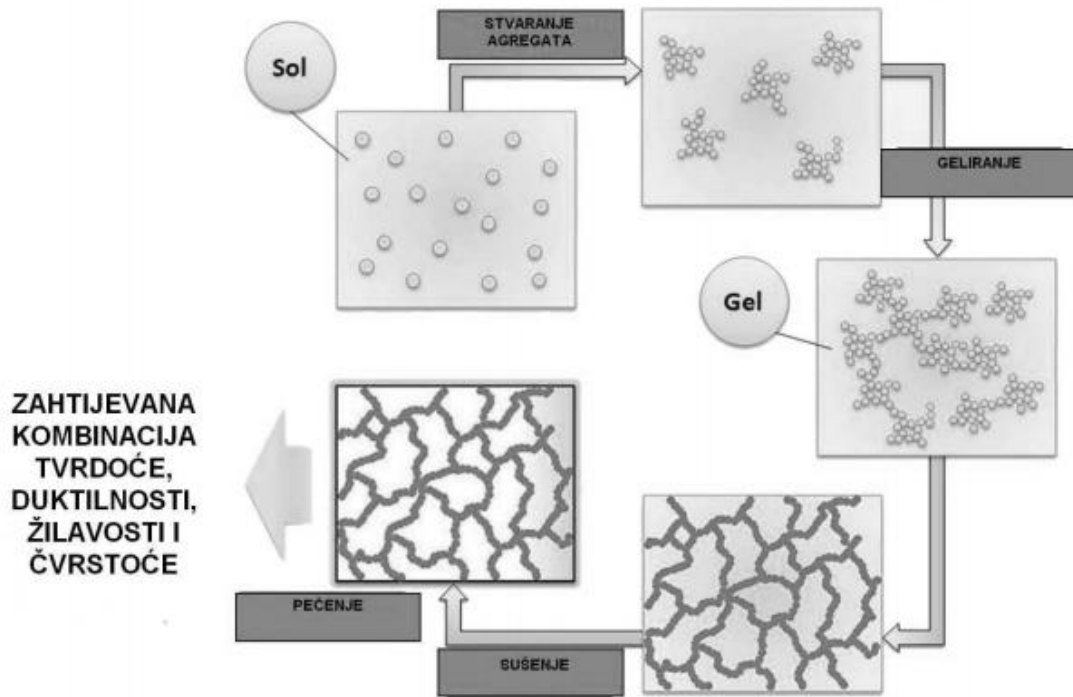


Nakon kalciniranja, svaki atom kisika vezan je na titanijev atom, zbog čega se stvara homogena oksidna mreža ( $\text{TiO}_2$ ). Ovaj korak opisuje sljedeća jednačba, kada je svaki titanijev atom okružen trima atomima kisika i jednom  $-\text{OH}$  ili jednom  $-\text{OC}_3\text{H}_7$  skupinom:



Hidrolizom prekursora nastaje sol. Dodatkom vode dolazi do zamjene alkoksilne skupine ( $\text{OC}_3\text{H}_7$ ) s hidroksilnom ( $\text{OH}$ ) skupinom. Zatim dolazi do odvijanja kondenzacije preko  $\text{Ti}-\text{OH}$  gdje nastaje veza  $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$  i nusprodukt  $\text{H}_2\text{O}$ . Dolazi do rasta broja veza  $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ , pojedinačne molekule se grupiraju i jednoliko raspoređuju stvarajući tako sol. Polimerizacijom se čestice sola dalje međusobno spajaju u mrežu i formira se gel, trodimenzionalni kruti kostur okružen tekućom fazom, gdje su i tekuća i kruta faza kontinuirane i koloidnih (nanometarskih) dimenzija. Nakon geliranja slijedi sušenje pri povišenoj temperaturi, kod kojeg hlapiva tekuća faza (voda, alkohol itd.) izlazi iz gela. Pri tom nastaje tzv. kserogel (suhi gel) i mreža se skuplja daljnjim kondenzacijama. Tijek sol-gel procesa prikazan je na slici 2.

Osim u gel, sol može ići direktno u postupke izrade određenih proizvoda. Za to u sol treba dodati kelatne agense koji bi kočili nastanak gela.



Slika 2: Tijek sol-gel postupka<sup>7</sup>

Čitav sol-gel postupak završava sinteriranjem, prilikom čega konačni proizvod dobiva potrebnu gustoću i očekivana svojstva. Ovaj postupak ima mnoge prednosti:

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

U čitavom postupku treba uzeti u obzir sljedeće:

- jednom osušena forma ne može se naknadno oblikovati,
- dimenzije se osjetno mijenjaju sušenjem.

Postupkom superkritičnog sušenja, pri visokom tlaku i visokoj temperaturi, dobiva se struktura koja se zove aerogel. Nju čini i do 99 % šupljina, što joj daje izrazito veliku unutarnju površinu (npr. 1000 m<sup>2</sup>/g). Karakteristike aerogelova su:

- visokoporozni materijal izrazito male gustoće sa šupljinama koje dosežu veličinu od nekoliko nanometara,
- nizak indeks loma,
- nizak modul elastičnosti,
- niska akustična impedancija,
- niska toplinska vodljivost.

Aerogelovi svoju primjenu nalaze u izradi dijelova detektora, krovnih prozora na zgradama, za pasivno korištenje sunčeve energije na zidovima kuća, koriste se i kao nosioci katalizatora u kemijskim procesima, kao lagani mediji za spremanje goriva te kao izvanredni toplinski izolatori.<sup>7,8</sup>

## 2.2. Titanijev i cirkonijev oksid

Nanostrukture metalnih oksida su u središtu mnogih istraživanja zbog njihove potencijalne primjene kao katalizatora za fotorazgradnju, poluvodiče, materijale za obradu vode itd.

Titanijev oksid (TiO<sub>2</sub>) široko se primjenjuje u raznim industrijama, jeftin je, netoksičan, i ne-biorazgradivi materijal. U obliku tankih filmova je poluvodič, zbog svog zabranjenog pojasa (3,2 eV) apsorbira zračenje u bliskom ultraljubičastom području, iako ne jako učinkovito. Tanki filmovi titanijevog oksida dosta se upotrebljavaju u solarnim ćelijama, fotokatalizi i elektro-kromatskim sustavima, drugim riječima najčešće u optici.

Poznato je da titanijev oksid ima nekoliko prirodnih polimorfa: rutil je termodinamički stabilan, anatas je metastabilan pri niskim temperaturama, a brukit nastaje samo hidrotermalnom sintezom. TiO<sub>2</sub> tanki filmovi su opsežno proučavani zbog svojih zanimljivih kemijskih, električnih i optičkih svojstava. TiO<sub>2</sub> u obliku anatasa može fotokatalitički razgraditi organske spojeve pod UV zračenjem. Dakle, mogao bi imati razne primjene u području zaštite okoliša zbog relativno visoke aktivnosti, kemijske stabilnosti, niske cijene, i netoksičnosti. No, spora brzina reakcija i loša solarna učinkovitost ometaju njegovu daljnju primjenu. TiO<sub>2</sub> u obliku rutila kompatibilan je s krvlju, te se može koristiti za umjetne srčane ventile. Osim toga, TiO<sub>2</sub> filmovi su važni optički filmovi zbog svoje visoke transparentnosti i

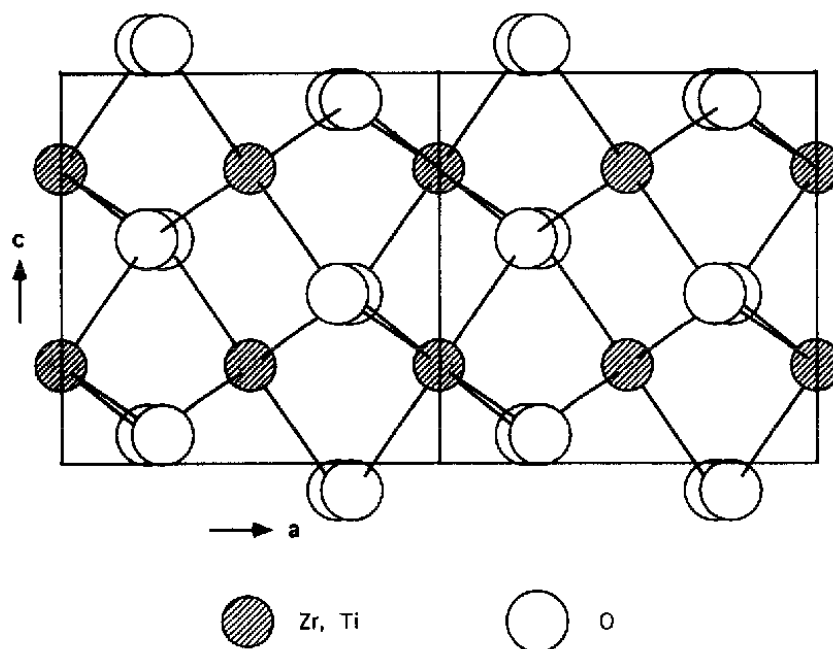
visokog indeksa loma u širokom rasponu elektromagnetskog spektra. Za pripremu  $\text{TiO}_2$  tankih slojeva korišteno je nekoliko metoda, kao što su kemijsko napaćavanje, kemijsko pirolitićko raspršivanje, pulsno lasersko taloženje i sol-gel postupak. U usporedbi s drugim metodama, sol-gel postupak ima nekoliko prednosti, kao što su mogućnost kontrole, pouzdanost, ponovljivost, a može se upotrijebiti za pripremu nano-strukturiranih tankih filmova.

Cirkonijev oksid ( $\text{ZrO}_2$ ) ima dobra izolatorska i optićka svojstava, te visoki indeks loma. Osim toga, ima vrlo dobru transparentnost u širokom području spektra, visoku kemijsku stabilnost i visok prag otpornosti na laserske zrake. Zbog tih svojstava ima razne primjene, poput optićkih filtara, laserskih ogledala ili toplinskih barijera.  $\text{ZrO}_2$  dolazi u tri polimorfna oblika: monoklinski je postojan pri sobnoj temperaturi, tetragonski je metastabilan pri sobnoj temperaturi kod male velićine ćestica, dok je kubićni visokotemperaturni oblik.  $\text{ZrO}_2$  filmovi se koriste kao završni sloj za supravodljive keramike, kao biomaterijal za proteze, kao senzor za plinove ili kao komponente u gorivim baterijama.  $\text{ZrO}_2$  je izolacijski metalni oksid, sa širokom zabranjenom zonom u rasponu 5,0 – 5,85 eV.

Kako bi se poboljšao fotokatalitićki ućinak  $\text{TiO}_2$ , mnogo se pozornosti u posljednjih nekoliko godina pridaje njegovoj modifikaciji razlićitim metodama, kao što su spojevi s ostalim poluvodićima, dopiranje metalima ili ionima, i primjena poroznih materijala.  $\text{ZrO}_2$  je n-tip poluvodića s fizikalno-kemijskim svojstvima slićnim onima  $\text{TiO}_2$ , i široko se koristi u tehnologiji keramike i heterogenoj katalizi. Mnogo je pozornosti usmjereno na istraćivanje sinteze mješovitih  $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$  oksida i na njihova fizikalno-kemijska i katalitićka svojstva. Poznato je da optimalna ućinkovitost mješovitih oksida znatno ovisi o naćinu njihove pripreme. Kontrola morfoloških svojstava materijala tijekom sinteze je od iznimne vaćnosti jer strukturna obiljeća snaćno utjeću na svojstva i korisnost. Dobro je poznato da su katalitićka svojstva  $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$  sustava osjetljiva na sastav i strukturu. Binarne ćvrste otopine obićno se sintetiziraju reakcijom  $\text{ZrO}_2$  i  $\text{TiO}_2$  u ćvrstom stanju pri vrlo visokoj temperaturi (iznad 1400 °C). Međutim, takvi materijali nemaju veliku aktivnu površinu. Binarni ćvrsti oksid može se dobiti pri znatno nićim temperaturama sol-gel postupkom. Pri tom je ključno kontroliranje hidrolize i kondenzacije razlićitih molekularnih prekursora. Razlika u reaktivnosti alkoksida dvaju metala može se smanjiti kontroliranom predhidrolizom manje reaktivnog prekursora ili njihovom kemijskom modifikacijom. Sol-gel postupak ćesto se koristi za pripremu prevlaka od miješanih oksida jer je relativno jeftin i lako se može prilagoditi za industrijske razmjere.<sup>2</sup>

### 2.3. Cirkonijev titanat

Cirkonijev titanat je keramički materijal koji se koristi u električnim i optičkim uređajima kao što su kondenzatori, piezoelektrični senzori, ultrazvučni motori, i mikrovalni dielektrični keramički rezonatori. To je čvrsta otopina  $\text{TiO}_2$  i  $\text{ZrO}_2$  u kojoj je molarni udio titanata  $x_{\text{Ti}} = 0,42 - 0,67$  ovisno o tlaku i temperaturi pripreve. Mineral srilankit  $\text{ZrTi}_2\text{O}_6$  i sintetski spojevi  $\text{ZrTiO}_4$  i  $\text{Zr}_5\text{Ti}_7\text{O}_{24}$  su spojevi unutar čvrste otopine. Mineral srilankit je rijedak te se nalazi u metamorfnim i magmatskim stijenama. Uvjeti formiranja cirkonijevog titanata i fazni dijagram sustava  $\text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2$  još su uvijek tema rasprave.  $\text{ZrTiO}_4$  je stabilan na temperaturama iznad  $1150\text{ }^\circ\text{C}$ , dok prijelazom iz visokotemperaturne u niskotemperaturnu fazu dolazi do distorzije te izlaska  $\text{ZrO}_2$  iz kristalne rešetke. Niskotemperaturna stabilna faza je  $\text{ZrTi}_2\text{O}_6$ . Klasična sinteza cirkonijevog titanata uključuje reakciju ekvimolarne smjese prašaka  $\text{ZrO}_2$  i  $\text{TiO}_2$  na temperaturama iznad  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ . Međutim, temperatura na kojoj se oblikuje materijal može biti znatno smanjena pomoću sol-gel metode ili korištenjem sintetskog prekursora. Sol-gel sintezom može se kontrolirati veličina i oblik mikročestica cirkonijevog titanata.  $\text{ZrTiO}_4$  kristalizira u ortorombskom  $\alpha\text{-PbO}_2$  tipu rešetke (slika 3) sa slučajnom distribucijom Ti i Zr na oktaedarskim mjestima. Stehiometrija cirkonijevog titanata ovisi o uvjetima sinteze i početnom Zr/Ti omjeru.<sup>1</sup>



Slika 3: Projekcija strukture  $\text{ZrTiO}_4$ <sup>1</sup>

## 2.4. Rendgenska difrakcijska analiza

Rendgenska difrakcijska (ili strukturna) analiza (XRD) je nerazorna tehnika koja pruža detaljne informacije o kemijskoj i kristalnoj strukturi prirodnih i sintetskih materijala. To je tehnika za ispitivanje kristalnih tvari, koja koristi difrakcijsku sliku (difraktogram) dobivenu raspršivanjem rendgenskog zračenja na ispitivanom kristalu. Osnovni cilj rendgenske difrakcijske analize je određivanje kristalne i molekulske strukture (dužine veza između atoma, kutovi među vezama, apsolutne konformacije) ispitivanog uzorka.

Osnovni uvjet koji treba ispuniti da bi došlo do difrakcije elektromagnetnog zračenja je da valna duljina zračenja i dimenzije rešetke budu bliske. Valna duljina rendgenskog zračenja je  $10^{-9} - 10^{-11}$  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 međudjelovanja, pri čemu se dio valova pojačava, a dio slabi ili čak poništava. Ova pojava poznata je kao difrakcija.

Postoje dva načina objašnjavanja fenomena difrakcije: Braggov zakon i Laueovi uvjeti za difrakciju, kao i pristup preko recipročne rešetke. Rezultati su ekvivalentni za različite pristupe. Engleski fizičari William Bragg i njegov sin Lawrence Bragg dali su interpretaciju difrakcije rendgenskih zraka na kristalima. Pojačanje intenziteta rendgenskog zračenja nastupa kada je:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (5)$$

gdje je:

$n$  – cijeli broj,

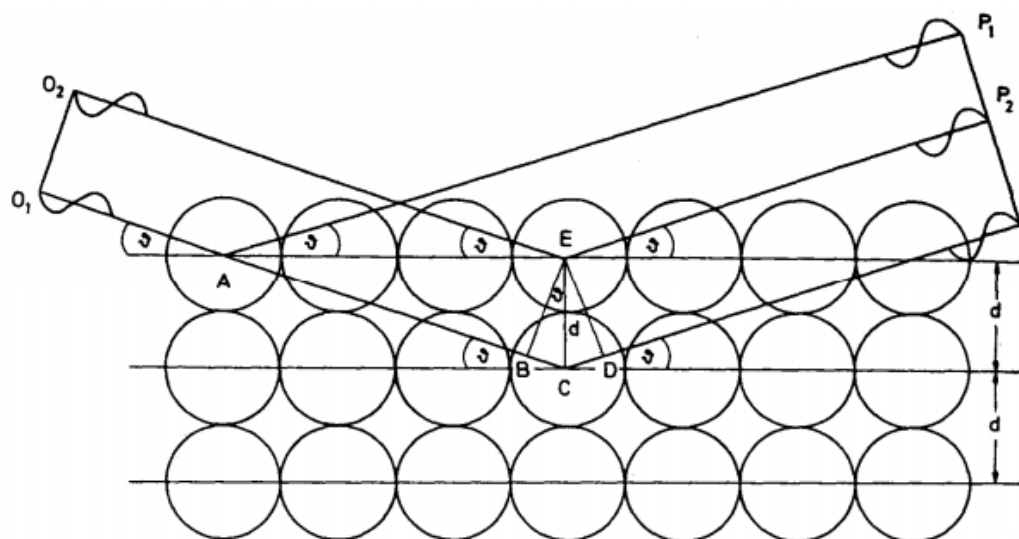
$\lambda$  – valna duljina,

$d$  – razmak između ravnina atoma,

$\theta$  – Braggov kut.

Ovaj izraz naziva se Braggova jednadžba, a kut pri kojem se pojačava rendgenska zraka naziva se Braggovim kutem sjaja. Braggov kut ( $\theta$ ) je kut između upadnih rendgenskih zraka i kristalnih ravnina za koji sekundarna radijacija pokazuje maksimalni intenzitet, kao rezultat konstruktivne interferencije (slika 4). Iz Braggove jednadžbe možemo odrediti razmak između ravnina atoma  $d$  u kristalnoj rešetki eksperimentalnim određivanjem Braggovog kuta i poznavanjem valne duljine upotrijebljenih rendgenskih zraka,  $\lambda$ . Uz pomoć položaja difrakcijskih maksimuma, tj.  $d$  vrijednosti, i njihovog intenziteta moguće je odrediti o kojoj se

kristalnoj tvari radi. Iz Braggove jednadžbe možemo izračunati i valnu duljinu ispitivanih rendgenskih zraka, ako su poznati  $d$  i  $\theta$ .<sup>8</sup>



Slika 4: Shematski prikaz interferencije rendgenskih zraka<sup>7</sup>

### 3. Eksperimentalni dio

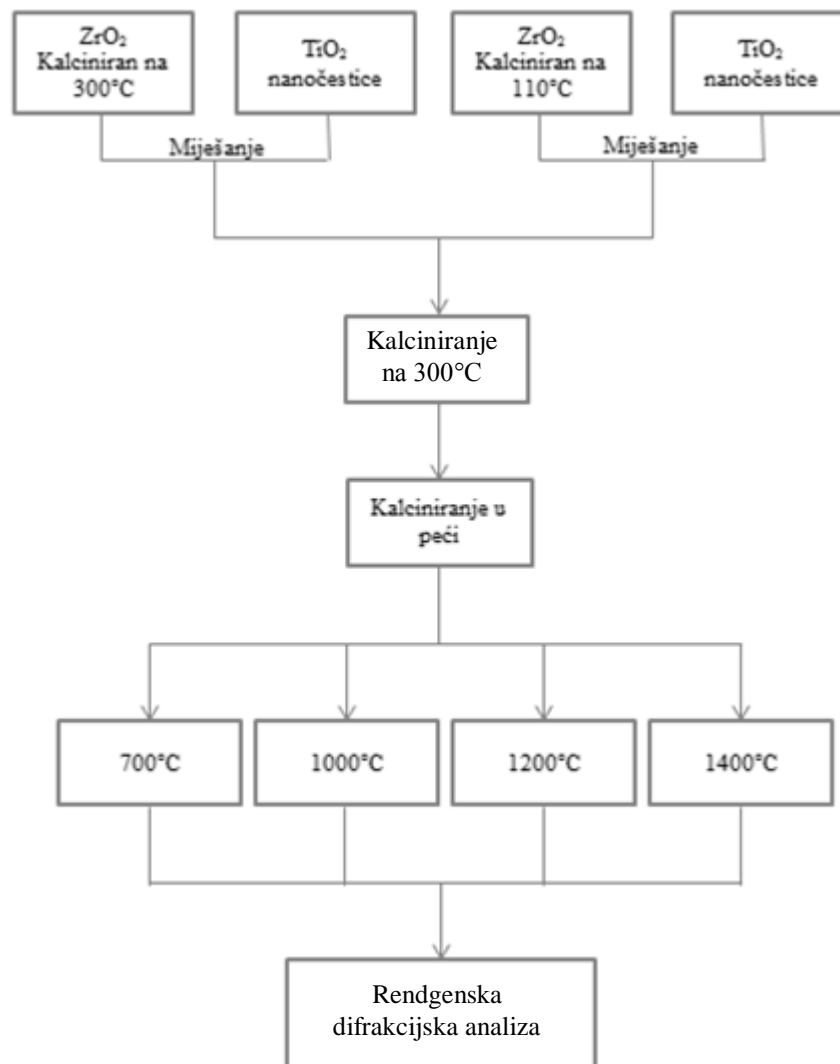
#### 3.1. Korišteni materijal

Za sintezu  $\text{ZrTiO}_4$  i miješanih prašaka korišteni su:

- cirkonijev t-butoksid  $\text{Zr}(\text{O}^t\text{C}_4\text{H}_9)_4$  (80,00 %, Fluka)
- titanijev dioksid,  $\text{TiO}_2$  (AEROXIDE<sup>®</sup>  $\text{TiO}_2$  P25 Degussa), vel. čest. 21 nm, spec. pov.  $50 \pm 12 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$
- 2–propanol  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$  (99,5%, ALKALOID AD- Skopje)

Svi materijali sintetizirani su u prethodnom radu<sup>1</sup>, gdje je dan i detaljan opis priprave.

#### 3.2. Izvođenje eksperimenta



Slika 5: Shema eksperimenta



Sirovine za dobivanje cirkonijevog titanata su  $\text{TiO}_2$  nanočestice i predkeramički  $\text{ZrO}_2$  prah dobiven sol-gel postupkom iz cirkonijevog *t*-butoksida. Pripravljena je mješavina oksida  $\text{ZrO}_2$  i  $\text{TiO}_2$  u molarnom omjeru 1:1. Prašci su miješani u tarioniku uz dodatak 2-propanola, kako bi pospješili miješanje te smjesa bila homogenija. Nakon sušenja u sušioniku kako bi uklonili 2-propanol, dobivena mješavina prašaka dodatno je usitnjena u tarioniku te spremljena za daljnju upotrebu. Napravljene su dvije mješavine: u prvoj je cirkonijev oksid bio prethodno kalciniran na 300 °C (Z3T), a u drugoj je cirkonijev oksid bio prethodno sušen na 110°C, a mješavina je nakon homogeniziranja kalcinirana na 300 °C (ZT3). Da bi se proučio utjecaj prethodnog kalciniranja na kristalizaciju miješanih prašaka, žareni su 2 h u peći redom na 700 °C, 1000 °C, 1200 °C i 1400 °C, te zatim spremljeni za daljnju rendgensku difrakciju analizu. Na isti način obrađen je i analiziran prašak dobiven jednostupanjskim postupkom, iz gela dobivenog miješanjem suspenzije  $\text{TiO}_2$  nanočestica i cirkonijevog alkoksida kako je opisano u prethodnom radu.<sup>1</sup>

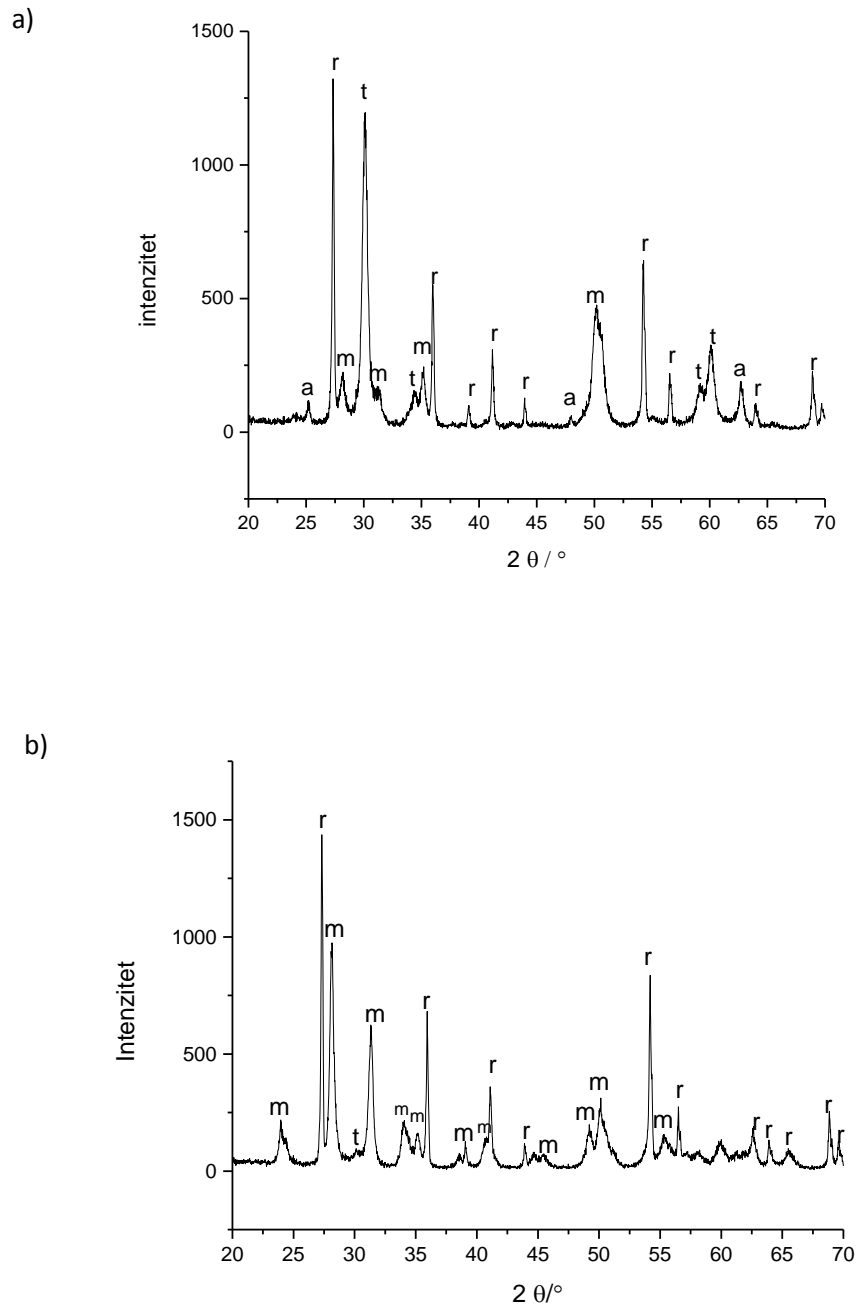
### 3.3. Metode karakterizacije

Dobiveni produkti su analizirani pomoću rendgenske difrakcije (XRD) primjenom Shimadzu LabX XRD-6000 difraktometra s  $\text{CuK}\alpha$  rendgenskim zračenjem.

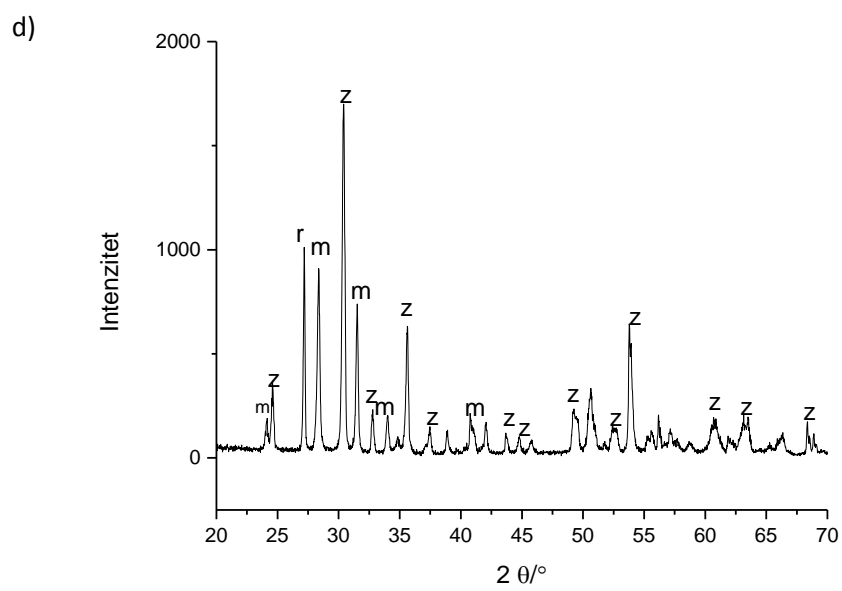
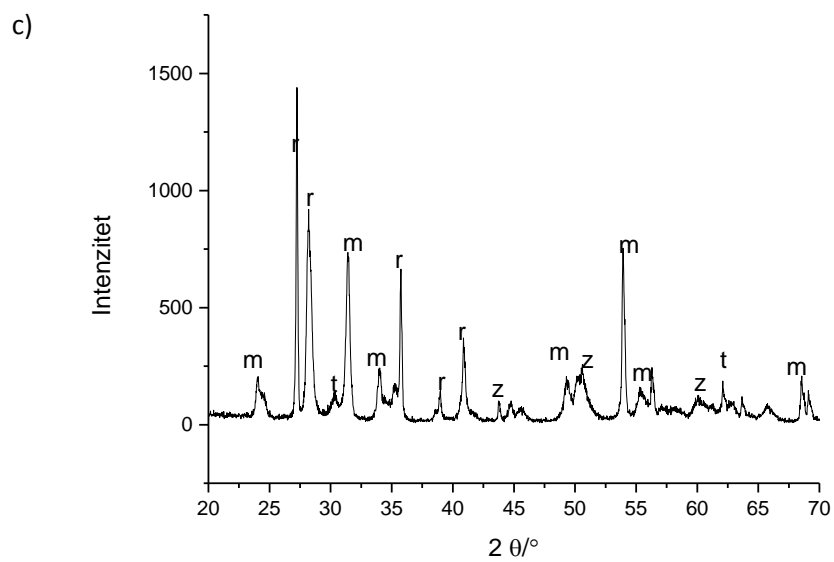
## 4. Rezultati i rasprava

### 4.1. Rendgenska difrakcijska analiza uzoraka dobivenih miješanjem prašaka

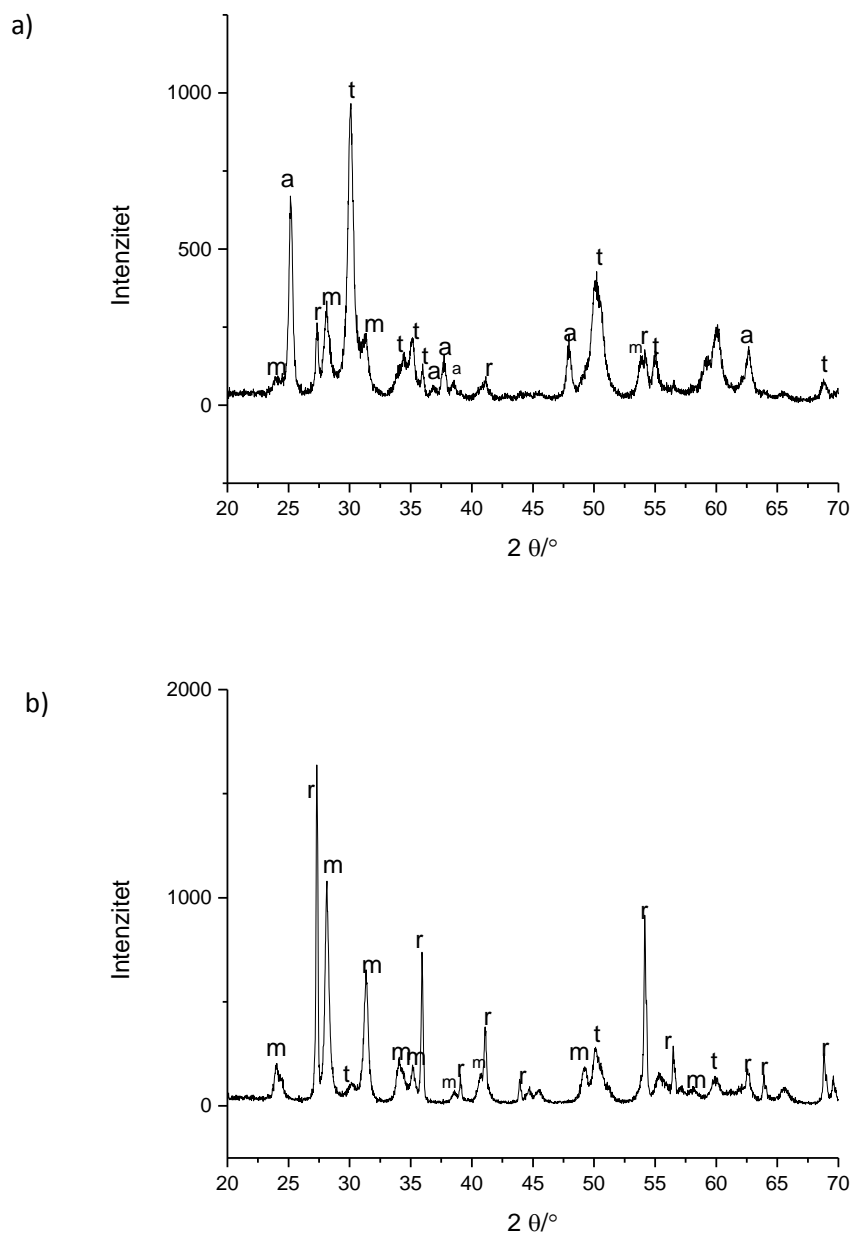
Fazni sustav uzoraka dobivenih miješanjem prašaka kalciniranih na 700, 1000, 1200 i 1400 °C praćen je kvalitativnom rendgenskom difrakcijskom analizom. Rezultati su dani na slikama 6 i 7.



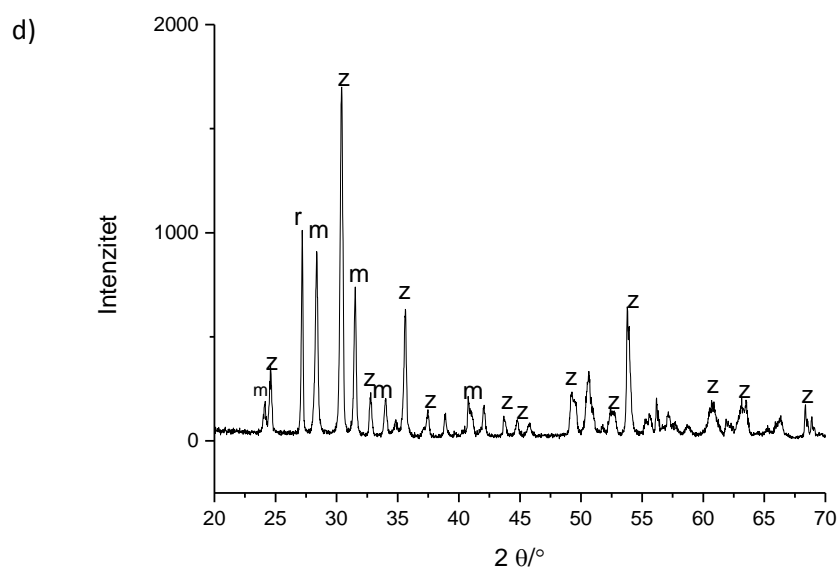
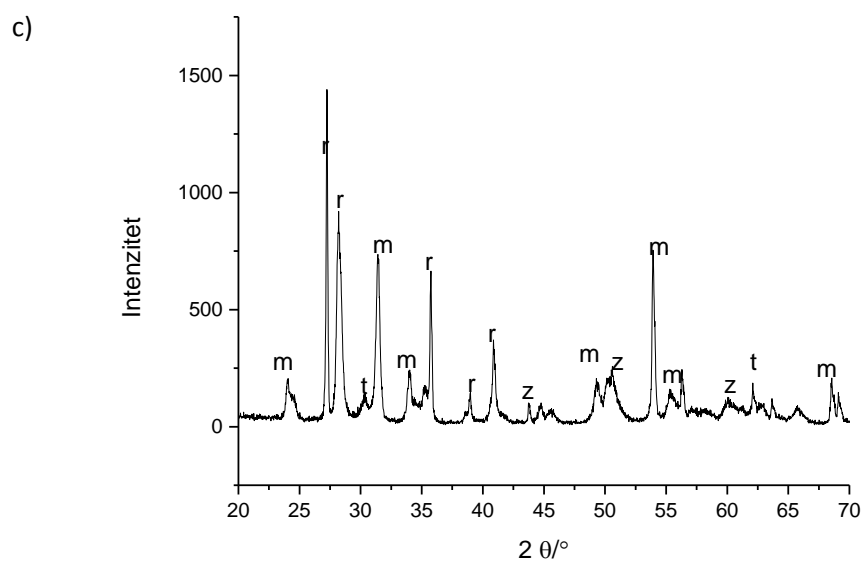
Slika 6: Difraktogrami uzorka mješavine Z3T koji su kalcinirani na a) 700 °C, b) 1000 °C, c) 1200 °C i d) 1400 °C, z -  $\text{ZrTiO}_4$ , m -  $\text{m-ZrO}_2$ , t -  $\text{t-ZrO}_2$ , a - anatas ( $\text{TiO}_2$ ), r - rutil ( $\text{TiO}_2$ )



Slika 6: nastavak



Slika 7: Difraktogrami uzoraka mješavine ZT3 koji su kalcinirani na a) 700 °C, b) 1000 °C, c) 1200 °C i d) 1400 °C, z -  $\text{ZrTiO}_4$ , m -  $\text{m-ZrO}_2$ , t -  $\text{t-ZrO}_2$ , a - anatas ( $\text{TiO}_2$ ), r - rutil ( $\text{TiO}_2$ )

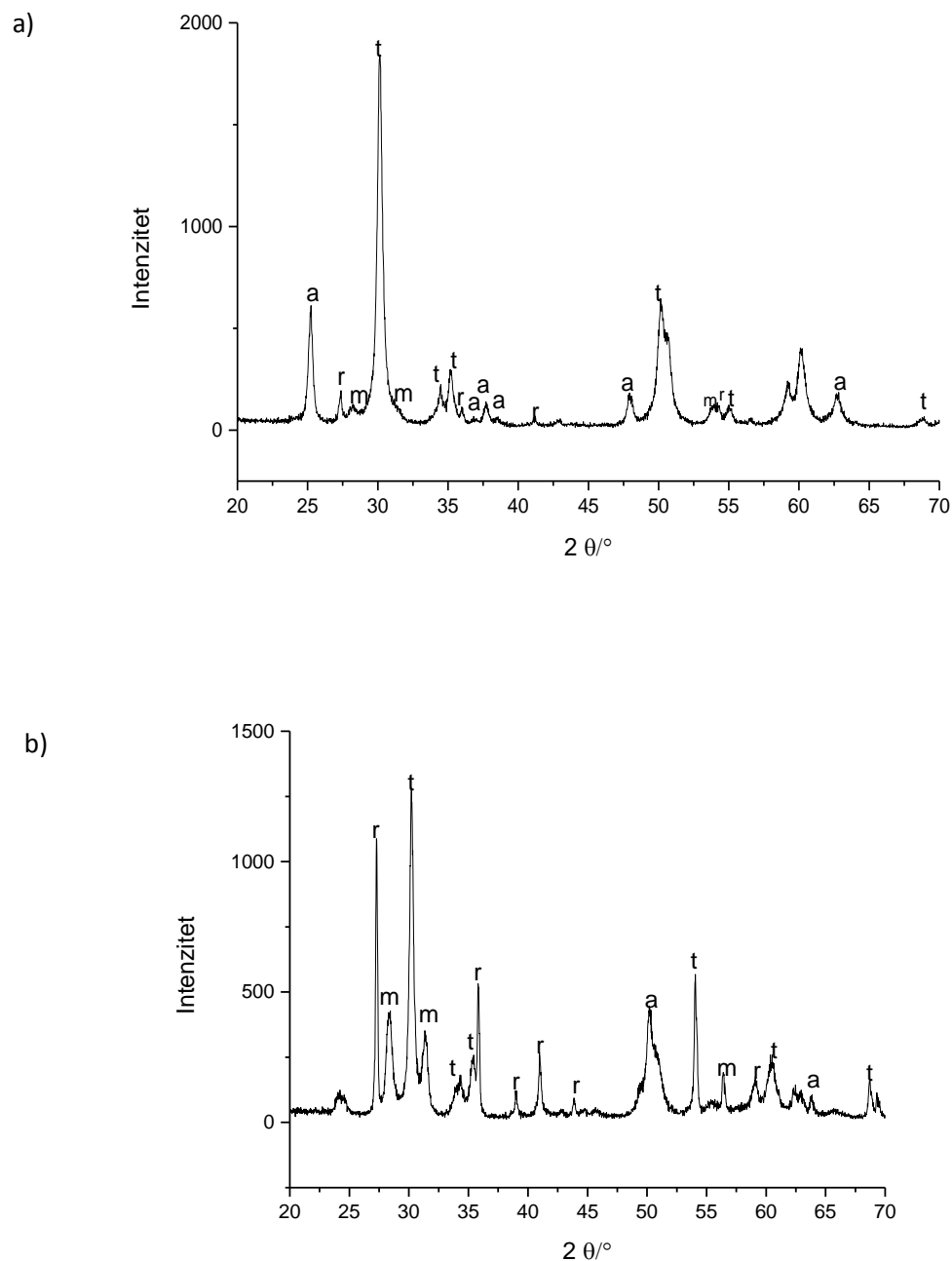


Slika 7: nastavak

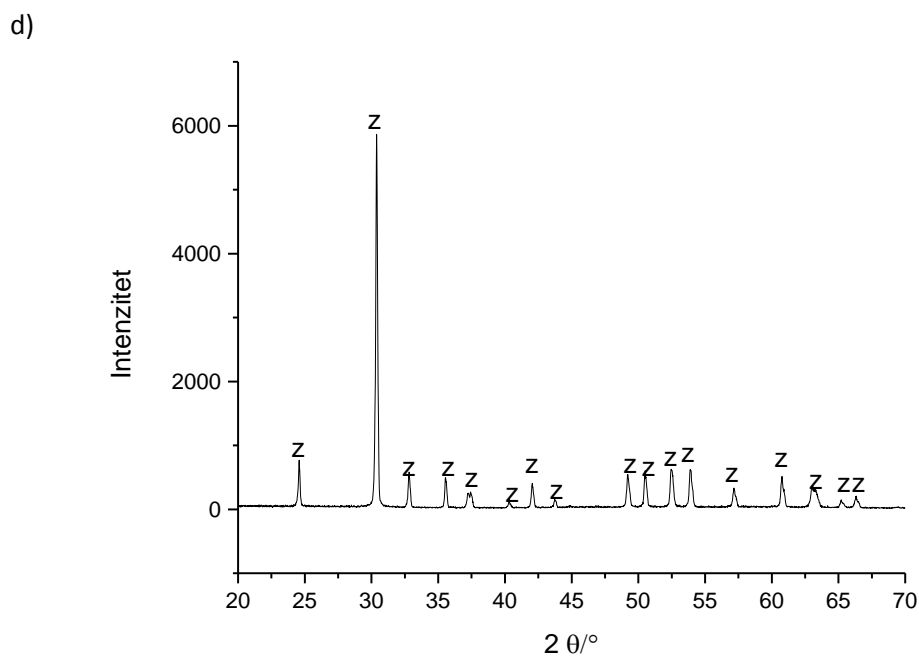
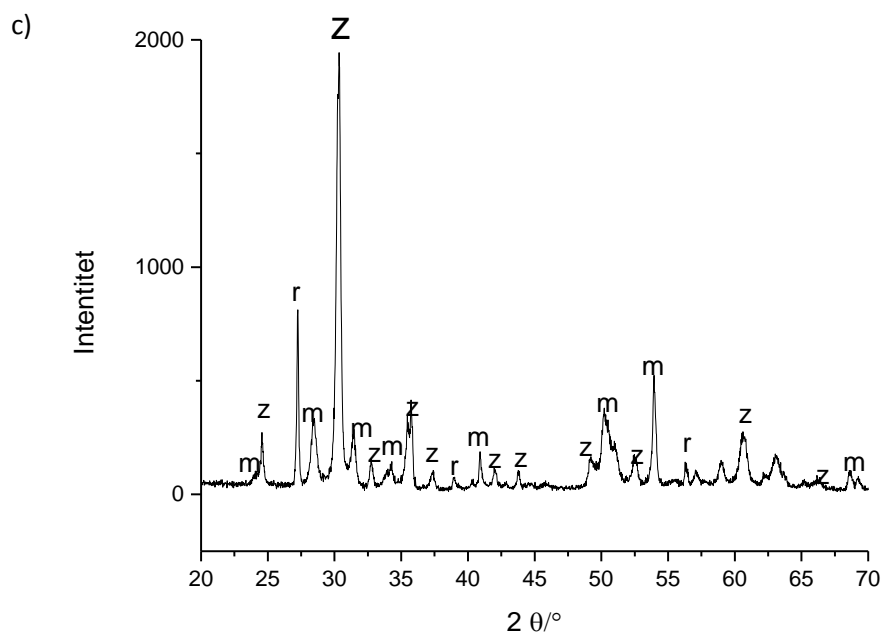
Na temelju dobivenih rezultata rendgenskom difrakcijskom analizom, sastavi prašaka dobivenih miješanjem su vrlo slični bez obzira je li  $\text{ZrO}_2$  predkeramički prašak prvo kalciniran na  $300\text{ }^\circ\text{C}$  ili je smjesa kalcinirana nakon miješanja. Nešto razlike vidljivo je jedino u prašcima kalciniranim na  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , gdje ZT3 ima više anatasa i m- $\text{ZrO}_2$  u usporedbi s Z3T. Kod oba praška pri  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  dolazi do transformacije metastabilnih anatasa i t- $\text{ZrO}_2$  u rutil i m- $\text{ZrO}_2$ . Kod  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  kod oba praška počinje kristalizacija  $\text{ZrTiO}_4$ , a kod  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  udio  $\text{ZrTiO}_4$  je znatno veći ali još zaostaje primjetno mnogo rutila i m- $\text{ZrO}_2$ . Prema tome dvostupanjski postupak nije baš prikladan za sintezu  $\text{ZrTiO}_4$ , ali se njime može dobiti gotovo čista smjesa oksida  $\text{TiO}_2$  u obliku rutila i monoklinskog  $\text{ZrO}_2$  pri  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . Utjecaj prethodnog kalciniranja prašaka izražen je pri nižim temperaturama kalciniranja, ali se gubi povišenjem temperature konačne obrade.

#### 4.2. Rendgenska difrakcijska analiza uzoraka dobivenih jednostupanjskim postupkom

Fazni sustav uzoraka dobivenih jednostupanjskim sol-gel postupkom i kalciniranih na 700, 1000, 1200 i 1400 °C prikazan je na slici 8.



Slika 8 : Difraktogram uzoraka dobivenog jednostupanjskim postupkom kalciniran na a) 700 °C, b) 1000 °C. c) 1200 °C, d) 1400 °C, z -  $ZrTiO_4$ , m -  $m-ZrO_2$ , t -  $t-ZrO_2$ , a – anatas ( $TiO_2$ ), r – rutil ( $TiO_2$ )



Slika 8 : nastavak

Iz rezultata rendgenske difrakcijske analize vidljivo je da se cirkonijev titanat pojavljuje pri nižim temperaturama kalciniranja. Izrazito je kristaliziran već na 1200°C, a jedina je modifikacija pri 1400 °C. To je posljedica veće homogenosti početnog praška, pošto su TiO<sub>2</sub> nanočestice suspendirane i raspršene u solu prije njegovog geliranja. Pri nižim temperaturama (700 °C) jednostupanjski kserogel pokazuje kristalizacijsko ponašanje slično dvostupanjskim gelovima, tj. prvo kristaliziraju t-ZrO<sub>2</sub> i m-ZrO<sub>2</sub> koji tek zatim reakcijom s TiO<sub>2</sub>



nanočesticama daju  $\text{ZrTiO}_4$ . Do te reakcije dolazi veći pri  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  – iako se tu ne javljaju maksimumi karakteristični za  $\text{ZrTiO}_4$ , dolazi do znatnog smanjenja maksimuma rutila i  $m\text{-ZrO}_2$  uz naizgled porast glavnog maksimuma  $t\text{-ZrO}_2$ . Kako položaj tog maksimuma blizu glavnog maksimuma  $\text{ZrTiO}_4$ , možemo pretpostaviti da dolazi do ugradnje titanija u rešetku  $t\text{-ZrO}_2$ , koja je tako stabilizirana pri višoj temperaturi. Nastala čvrsta otopina zatim pri  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  počinje prelaziti u  $\text{ZrTiO}_4$ .

## 5. Zaključak

Na temelju provedenog istraživanja kristalizacije cirkonijevog titanata i miješanih oksida  $ZrO_2$  i  $TiO_2$  pripremljenih različitim postupcima, jednostupanjski sol-gel postupak pokazao se najprikladnijim za pripremu čistog cirkonijevog titanata, kalciniranjem na  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ . Dvostupanjski postupak pak omogućuju dobivanje smjese skoro čistih oksida rutila ( $TiO_2$ ) i monoklinskog  $ZrO_2$  pri  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . Ta smjesa pri višim temperaturama kalciniranja također prelazi u cirkonijev titanat.

## 6. Literatura

- [1] J. Zlopaša: Utjecaj polaznih materijala na kristalizaciju cirkonijskog titanata pripremljenog sol-gel postupkom, diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2010.
- [2] H. Zou, Y.S. Lin: Structural and surface chemical properties of sol-gel derived  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  oxides, *Applied Catalysis A: General* 265 (2004) 35–42
- [3] C.-H. Hsu, C.-F. Tseng, C.-H. Lai, H.-H. Tung, S.-Y. Lin: Structural and electrical characteristics of  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  thin films by sol-gel method, *Materials Science and Engineering: B* 175(2) (2010) 181–184
- [4] A. Naumenko, Iu. Gnatiuk, N. Smirnova, A. Eremenko: Characterization of sol-gel derived  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  films and powders by Raman spectroscopy, *Thin Solid Films* 520 (2012) 4541–4546
- [5] L. Liang, Y. Sheng, Y. Xu, D. Wu, Y. Sun: Optical properties of sol-gel derived  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  composite films, *Thin Solid Films* 515 (2007) 7765–7771
- [6] [www.solgel.com](http://www.solgel.com), preuzeto s interneta dana: 13.04.2014.
- [7] S. Salopek: Priprava i karakterizacija nanostrukturiranih sol.-gel  $\text{TiO}_2$  prevlaka na nehrđajućem čeliku, Rad za Rektorovu nagradu, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2011.
- [8] P. Dabić, Sol-gel procesi – novi materijali, predavanje, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2008.
- [9] J. Macan: Struktura i svojstva anorganskih nemetalnih materijala, Interna skripta, Sveučilište u Zagrebu; Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2008

## 7. Životopis

Ines Hlupić rođena je 13. kolovoza 1991. u Zagrebu. XVI. gimnaziju u Zagrebu završila je 2010. godine, te iste upisala Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, studij Kemijsko inženjerstvo. Tijekom pohađanja studija također je kao student radila u grupi IPZ Uniprojekt MCF (d.o.o. za inženjering) i IPZ Uniprojekt TERRA (d.o.o. za projektiranje) koja je jedna od vodećih konzultantskih i projektnih firmi u Republici Hrvatskoj koja ima ključnu ulogu u postavljanju sustava i izradi tehničke dokumentacije na području zbrinjavanja otpada.