

Priprava i karakterizacija vanadijeva oksida dopiranog cirkonijem

Lozančić, Ana

Master's thesis / Diplomski rad

2019

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:149:980253>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-02**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Ana Lozančić

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, lipanj 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Ana Lozančić

PRIPRAVA I KARAKTERIZACIJA VANADIJEVA OKSIDA
DOPIRANOG CIRKONIJEM

DIPLOMSKI RAD

Mentor: prof. dr.sc.Stanislav Kurajica,

Članovi ispitnog povjerenstva:

doc. dr. sc. Vilko Mandić

prof. dr. sc. Jelena Macan

Zagreb, lipanj 2019.

Ovaj rad je izrađen na Zavodu za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale, Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu akademske godine 2018./2019. pod mentorstvom prof. dr. sc. Stanislava Kurajice.

Zahvaljujem Prof. Dr. Sc. Stanislavu Kurajici na ukazanom povjerenju i pruženoj prilici da pod njegovim mentorstvom izradim ovaj rad. Zahvaljujem na ljubaznosti, strpljenju, znanju i savjetima koje je nesebično dijelio prilikom izrade ovoga rada.

Zahvaljujem asistentici Katarini Mužini, mag ing. cheming. na pruženoj pomoći prilikom izrade eksperimentalnog djela ovoga rada.

Zahvaljujem i cijelom Zavodu za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale na ugodnoj radnoj atmosferi i gostoprimstvu.

SAŽETAK:

PRIPRAVA I KARAKTERIZACIJA VANADIJEVA OKSIDA DOPIRANOG CIRKONIJEM

Vanadijev dioksid (VO_2) je termokromni materijal u kojem pri $68\text{ }^\circ\text{C}$ dolazi do reverzibilne fazne transformacije iz niskotemperaturne, monoklinske, poluvodičke faze koja je propusna za infra-crveno (IC) zračenje u visokotemperaturnu, rutilnu, metalnu fazu koja IC zračenje reflektira. Ova transformacija čini VO_2 materijalom prikladnim za izradu pametnih prozora, čija je funkcija pri visokim temperaturama okoliša spriječiti prolaz dijela IC zračenja u objekt, pri čemu nije onemogućen prolaz vidljivog zračenja, odnosno svjetla. Iako VO_2 ima brojne prednosti u odnosu na druge anorganske i organske termokromne materijale, ima i ozbiljne nedostatke. Osnovni nedostaci VO_2 su visoka temperatura fazne transformacije, T_c , mala propusnost za vidljivo svjetlo (mali omjer propušenog i upadnog svjetla), T_{lum} , zbog čega sloj VO_2 na staklu mora biti vrlo tanak, ograničena sposobnost modulacije (mala razlika u propusnosti ukupnog sunčeva zračenja metalne i poluvodičke faze), ΔT_{sol} , te neprivlačna žućkasta boja. Stoga se VO_2 , modificira dopiranjem s Zr kako bi se smanjili navedeni nedostaci. Dopiranje sa Zr smatra se najkorisnijim za unaprjeđenje svih navedenih svojstava budući da razlika u radijusu V^{4+} i Zr^{4+} destabilizira monoklinski VO_2 , što dovodi do sniženja T_c . Dopiranje sa Zr proširuje zabranjenu zonu VO_2 što može dovesti do porasta T_{lum} i ΔT_{sol} , a Zr modificira i boju VO_2 . Dopirani VO_2 priprema se nizom tehnika poput kemijskog nanošenja iz plinovite faze, magnetronskog rasprašivanja ili sol-gel sinteze. Poznata metoda za pripremu VO_2 , sinteza preko vanadil glikolata, $\text{VO}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})$, nije do sada korištena za pripremu Zr dopiranog VO_2 . Stoga je u ovom radu prvo iz amonijeva metavanadata, NH_4VO_3 , etilenglikola, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, i cirkonijeva butoksida, $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, prvo pripremljen prekursor iz kojeg se termičkom obradom može dobiti VO_2 . Pripremljeni su uzorci ciljane stehiometrije $\text{V}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$, gdje je $x=0; 0,02; 0,04$ i $0,06$ te je promatran utjecaj Zr na tijek termičke evolucije vanadijevih oksida. Korištene su metode diferencijalne termičke i termo-gravimetrijske analize (DTA/TGA), rendgenske difrakcije (XRD), infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FTIR) i pretražne elektronske mikroskopije (SEM). Utvrđeno je da udio Zr značajno utječe na fazni sastav i morfologiju prekursora, u kojem s porastom udjela Zr ima sve više amorfne faze. Nadalje, utvrđeno je da zagrijavanjem prekursora dolazi do kristalizacije različitih vanadijevih oksida poput VO_2 , V_3O_7 , V_2O_5 te cirkonijeva vanadata, $\text{Zr}(\text{V}_2\text{O}_7)$. Zapaženo je da udio Zr utječe na tijek kristalizacije i veličinu kristalita VO_2 . Također je utvrđen termički režim pri kojem se u uzorcima bez ili s malim udjelom Zr može u

potpunosti ili gotovo u potpunosti izbjeći kristalizacija svih faza osim VO₂. Međutim, analize ukazuju da opisanom načinom pripreme nije došlo do ugradnje Zr u kristalnu rešetku VO₂.

Ključne riječi: vanadil glikolat, vanadijev dioksid, cirkonij, dopiranje, termokromni materijali

SUMMARY:

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF ZIRCONIUM-DOPED VANADIUM DIOXIDE

Vanadium dioxide (VO_2) is a thermochromic material in which at 68°C a reversible phase transformation occurs from a low temperature, monoclinic, semiconductor phase permeable to infrared (IC) radiation to a high-temperature, rutile, metal phase that reflects IC radiation. This transformation makes VO_2 a suitable material for making smart windows, whose function is to prevent the passage of a part of IC radiation to an object at high ambient temperatures, without preventing the passage of visible light. Although VO_2 has many advantages over other inorganic and organic thermochromic materials, there are serious drawbacks. The basic flaws of VO_2 are high phase transformation temperature, T_c , low bandwidth for visible light (low ratio of transmitted and incident light), T_{lum} , which is why the layer of VO_2 on the glass has to be very thin, the limited modulation ability (small difference in permeability of total solar radiation of metal and semiconductor phases), ΔT_{sol} , and unattractive yellowish color. Therefore, VO_2 is modified by doping with Zr to reduce these defects. Doping with Zr is considered to be most useful for improving all of the above mentioned properties since the difference in the radius of V^{4+} and Zr^{4+} destabilizes the monoclinic VO_2 , leading to a decrease in T_c . Doping with Zr widens the VO_2 band-gap, which can lead to a rise in T_{lum} and ΔT_{sol} , and Zr also modifies the VO_2 color. The doped VO_2 could be prepared by a series of techniques such as chemical deposition from a gas phase, magnetron sputtering or sol-gel synthesis. Although it is a known method for the preparation of VO_2 , the synthesis through vanadyl glycolate, $\text{VO}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})$, has not been used up to date for the preparation of Zr doped VO_2 . Therefore, in this work, first from the ammonia metavanadate, NH_4VO_3 , ethylene glycol $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, and zirconium butoxide, $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, a precursor was prepared from which VO_2 can be obtained by thermal treatment. Samples of targeted stoichiometry $\text{V}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ were prepared, where $x = 0; 0.02; 0.04$ and 0.06 and the influence of Zr on the course of thermal evolution of vanadium oxide was observed. The methods of differential thermal and thermogravimetric analysis (DTA / TGA), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform (FTIR) infrared spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM) were used. It was found that Zr significantly influences the phase composition and morphology of the precursor, and that with the increase of the Zr share the quantity of the amorphous phase increases. Furthermore, it has been found that by thermal treatment of the precursor, crystallization of various vanadium phases such as VO_2 , V_3O_7 ,

V_2O_5 and zirconium vanadate, $Zr(V_2O_7)$ occurs. It has been noted that the Zr share influences the course of crystallization and the size of the crystalline VO_2 . A thermal regime was also established by which in the samples without or with a small Zr content, the crystallization of all phases except VO_2 can completely or almost completely be avoided. However, the analyzes indicate that the described method of preparation did not result in the incorporation of Zr into the crystal lattice of VO_2 .

Keywords: vanadyl glycolate, vanadium dioxide, zirconium, doping, thermochromous materials

Sadržaj:

1. Uvod.....	1
2. Opći dio.....	3
2.1. Pametni materijali	3
2.1.1. Prevlake	3
2.1.2. Pametne boje i premazi.....	3
2.1.3. Pametni prozori	3
2.2. Termokromni materijali i termokromnost	4
2.3. Cirkonij (Zr)	4
2.5. Vanadijev (IV) oksid	5
2.6. Sinteza dopiranog vanadijeva (IV) oksida.....	6
2.6.1. Sinteza vanadijeva (IV) oksida kemijskim nanošenjem iz plinovite faze (CVD).....	6
2.6.2. Magnetronsko rasprašenje.....	7
2.6.3. Sol-gel sinteza VO ₂ dopiranog sa Zr	7
3. Eksperimentalni dio	8
3.1. Korištene kemikalije	8
3.2. Opis postupka pripreme prekursora	8
3.4. Instrumenti i metode za karakterizaciju dobivenih uzoraka	8
3.4.1. Rendgenska difrakcija (XRD).....	8
3.4.2. Infra-crvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR)	10
3.4.3. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)	10
3.4.4. Simultana termogravimetrijska (TGA) i diferencijalna toplinska analiza (DTA)	11
3.4.5. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)	12
4. Rezultati i rasprava.....	14
4.1. Karakterizacija VO ₂ dopiranog sa Zr glikolatnim postupkom	14
4.2. Termička obrada i karakterizacija termički obrađenog VO ₂ dopiranog sa Zr.....	18
4. Zaključci	29
5. Literatura.....	30
6. Životopis	36

1. Uvod

Ušteda energije i zaštita okoliša teme su od izuzetne važnosti u industriji, transportu, građevinarstvu, itd. Suvremene zgrade uglavnom imaju velike prozore i staklene zidove koji uzrokuju značajan gubitak topline. Jedan od načina da se očuva udobnost a uštedi energija koja se troši na grijanje i hlađenje zgrada je korištenje energetski učinkovitih materijala poput pametnih prozora. Pametni prozori smanjuju prijenos energije između okoline i zgrade [1,2,3,4]. Ovi prozori su izrađeni od tankog sloja termokromnog materijala nanesenog na staklo, koji blokira prolazak dijela sunčevog zračenja [5,6]. Jedan od kemijskih spojeva koji su se zahvaljujući svojim fizikalnim svojstvima pokazali primjenljivim u razvoju pametnih termokromnih materijala je vanadijev (IV) oksid (VO_2). Naime, pri temperaturi od $68\text{ }^\circ\text{C}$ dolazi do reverzibilne fazne transformacije iz monoklinske poluvodičke faze, $\text{VO}_2(\text{M})$, u tetragonsku metalnu fazu s rutilnom strukturom, $\text{VO}_2(\text{R})$. Pored promjene kristalne strukture dolazi i do promjene nekih fizikalnih svojstava pa je tako transformacija popraćena i promjenama u transmisijskom spektru u infracrvenom području. Ako je vanjska temperatura niska stabilna je monoklinska modifikacija koja omogućava transmisiju IC zračenja, a nakon transformacije iz monoklinske u rutilnu fazu film VO_2 reflektira većinu IC zračenja, dok se istodobno najveći dio vidljivog zračenja još uvijek transmitira. Na opisani način dolazi do blokiranja dijela sunčevog zračenja i do smanjenja zagrijavanja prostora prouzročenog prolaskom IC zračenja kroz staklo te se na ovaj način smanjuje i potreba za energijom potrebnom za klimatizaciju, odnosno ukupna potrošnja energije [1,7,8,9].

Ipak, VO_2 ima svoje nedostatke a to su visoka temperatura fazne transformacije, T_c , mala propusnost za vidljivo svjetlo (mali omjer propuštenog i upadnog svjetla), T_{lum} , zbog čega sloj VO_2 na staklu mora biti vrlo tanak, ograničena sposobnost modulacije (mala razlika u propusnosti ukupnog sunčeva zračenja metalne i poluvodičke faze), ΔT_{sol} , te neprivlačna žućkasta boja. Kako bi se smanjila T_c , povećale T_{lum} i ΔT_{sol} te korigirala boja, VO_2 se modificira dopiranjem s različitim metalima poput Mg, Ni, W, Mo, Ti, Zr itd. [2,3].

Dopiranjem se najčešće ne rješavaju svi, već tek neki od navedenih nedostataka. Dopiranje sa Zr smatra se najkorisnijim za unaprjeđenje svih navedenih svojstava budući da razlika u radijusu V^{4+} i Zr^{4+} destabilizira monoklinski VO_2 , što dovodi do sniženja T_c . Dopiranje sa Zr proširuje zabranjenu zonu VO_2 što može dovesti do porasta T_{lum} i ΔT_{sol} , a Zr modificira i boju VO_2 . Pored toga utvrđeno je da i kompozitni $\text{VO}_2\text{-ZrV}_2\text{O}_7$ filmovi značajno poboljšavaju propusnost termokromnog materijala za svjetlo, a sloj ZrO_2 djeluje antirefleksijski, također poboljšavajući propusnost [2,3,10].

Dopirani materijal može se pripremiti nizom tehnika poput kemijskog nanošenja iz plinovite faze [11], magnetronskog rasprašivanja [7] ili sol-gel sinteze [12]. Iako je sinteza preko vanadil glikolata poznata metoda za pripravu VO₂ [13], nije do sada korištena za pripravu VO₂ dopiranog sa Zr. Stoga je u ovom radu po prvi put iz amonijeva metavanadata, NH₄VO₃, etilenglikola C₂H₆O₂, i cirkonijeva butoksida, Zr(OC₄H₉)₄, pripremljen prekursor iz kojeg se termičkom obradom može dobiti VO₂. Pripremljeni su uzorci ciljane stehiometrije V_{1-x}Zr_xO₂, gdje je x=0; 0,02; 0,04 i 0,06 te je promatran utjecaj Zr na tijek termičke evolucije vanadijevih oksida. Provedena je analiza sintetiziranih uzoraka vanadil glikolata dopiranih cirkonijem kao i analiza uzoraka nakon termičke obrade. Korištene su metode diferencijalne termičke i termo-gravimetrijske analize (DTA/TGA), rendgenske difrakcije (XRD), infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FTIR) i pretražne elektronske mikroskopije (SEM).

2. Opći dio

2.1. Pametni materijali

Pametni materijali imaju sposobnost osjeta promjena u okolini, obrade ove informacije i reakcije na promjenu [14]. Na promijene energije iz okoline reagiraju promjenom strukture ili mikrostrukture, pri čemu se mijenjaju fizikalna i kemijska svojstva materijala. Odaziv na događaje u okolini je brz te su ovi materijali vrlo osjetljivi na promjene. Moguće fizikalne promijene u okolini su promjene električnog ili magnetskog polja, topline te intenziteta ili spektra zračenja. Materijali na opisane promjene reagiraju promjenom električnog otpora ili kapaciteta, transparentnosti za određeno područje spektra i sl. [8]. Takvi materijali omogućuju pripremu proizvoda visoke funkcionalnosti i kakvoće, a nevelike kompleksnosti. Nastali proizvodi također nose pridjev pametni i najčešće se izrađuju nanošenjem pametnog materijala na supstrat, primjerice staklo u obliku prevlake, boje i premaza [14].

2.1.1. Prevlake

Postupkom nanošenja materijala na površinu nekog drugog materijal (npr. staklo) nastaju prevlake. One se mogu sastojati od jednog ili više slojeva s različitim karakteristikama. Ovisno o kutu gledanja na površinu prevlake može se mijenjati i boja prevlake. Postoje prevlake raznih svojstava npr. one koje reflektiraju svjetlost, mijenjaju boju kada su izložene svjetlosti (fotokromne prevlake) ili kada dođe do promjene temperature (termokromne prevlake). Također mogu biti elektroluminiscentne (pri električnom podražaju emitiraju svjetlost) i fotonaponske (pretvaraju svjetlosnu energiju u električnu) [14].

2.1.2. Pametne boje i premazi

U obliku finih čestica, standardnim bojama i premazima mogu se dodati pametni materijali. Na taj način boje i premazi mijenjaju karakteristike ili pretvaraju energiju iz jednog oblika u drugi te se mogu postići svojstva kao što su termokromnost, fotokromnost i apsorpcija energije iz kemijskih i termičkih izvora i njena predaja u obliku fosforescencije ili fluorescencije [14].

2.1.3. Pametni prozori

Pametni se prozori proizvode tako da se na površinu stakla nanese tanki sloj pametnog materijala. Vanjskim podražajem na staklo poput napona, svjetlosti ili topline prenosi se

podražaj na pametni materijal te dolazi do promjene svojstva pametnog materijala, a time i prozora. Prozori tako mogu mijenjati boju, proizvoditi električnu struju, zagrijavati se, reflektirati i apsorbirati zračenje ovisno o valnoj duljini. Mogu kontrolirati količinu prenesene svjetlosti i/ili topline, mogu mijenjati svoju prozirnost blokirajući neke ili sve valne duljine zračenja. Pri tome treba paziti na zahtjev da je prozor djelomično transparentan za vidljivu svjetlost.

Ovim prozorima mogu se uštedjeti troškovi za grijanje, klimatizaciju i rasvjetu i izbjeći troškove postavljanja i održavanja roleta ili zavjesa. Koriste se u autoindustriji, zrakoplovstvu, brodogradnji i građevinarstvu [9,14]. Ovisno o tehnologiji izrade razlikuju se tri vrste pametnih prozora: kromni prozori, prozori s tekućim kristalima i elektroforetski prozori. Kromni prozori su podijeljene u četiri kategorije, to su: elektrokromni, plinokromni, fotokromni i termokromni. Procjena kakvoće pametnih prozora temelji se na nekoliko čimbenika kao što su propusnost u cijelom spektru zračenja, očekivani vijek trajanja i broj postignutih ciklusa bez ili uz manju degradaciju, vrijeme promjene boje, ukupna potrošnja energije, radni napon i raspon radne temperature [15].

2.2. Termokromni materijali i termokromnost

Materijali koji mijenjaju optička svojstva promjenom temperature okoline nazivaju se termokromni materijali. Za promjenu svojstava odgovorna je interakcija svjetlosti i termokromnog materijala. Ovisno o sastavu, veličini, dielektričnom okolišu i obliku čestica u materijalu doći će do refleksije ili transmisije. Materijali pokazuju dinamički kontroliranu refleksiju sunčevih zraka tj. povećanu refleksiju zraka iznad temperature prijelaza, a transmisiju ispod temperature prijelaza. Do pojave termokromizma može doći u različitim vrstama materijala. Izuzetno je važna temperatura aktivacije ili prijelaza kod ovih materijala u kojoj dolazi do promjene obojenja [16]. Ugradnjom dopanta ova temperatura može se modificirati.

2.3. Cirkonij (Zr)

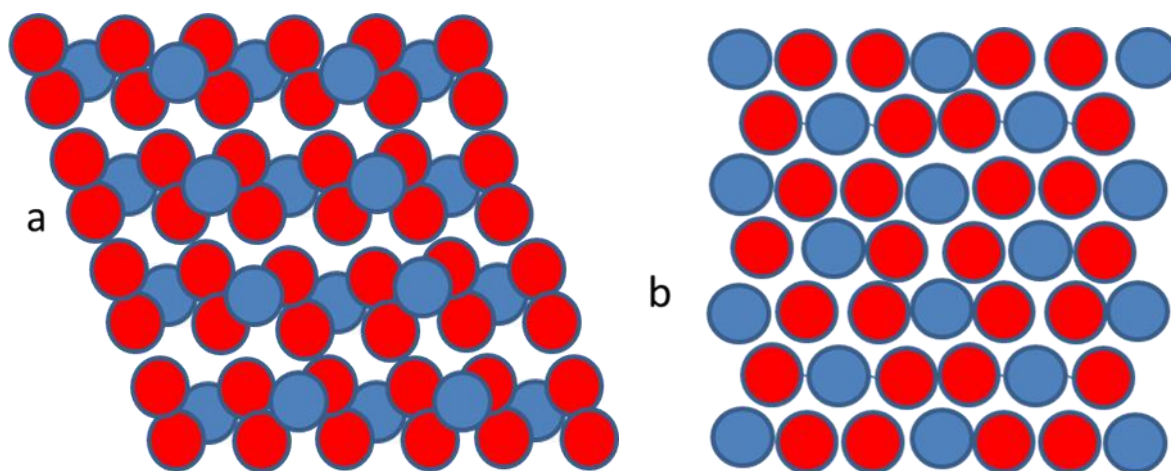
Cirkonij je kemijski element koji u periodnom sustavu elemenata nosi simbol Zr, atomski broj mu je 40, a atomska masa mu iznosi $91,224 \text{ g mol}^{-1}$. Cirkonij je metalno siv, mekan, rastezljiv i kovak metal visokog sjaja [17]. U zemljinoj kori nalazi se 0.025 % masenog udjela Zr.

Glavne su mu rude cirkon ($ZrSiO_4$) i badeleit (ZrO_2). Teško se dobiva jer se lako spaja s ugljenom, kisikom i dušikom prilikom zagrijavanja [18]. Dopiranje sa Zr smatra se korisnim za unaprjeđenje termokromnih svojstava VO_2 budući da razlika u radijusu V^{4+} i Zr^{4+} destabilizira monoklinski VO_2 (3,4,10,18). Osim destabilizacije $VO_2(M)$ može doći i do nastanka kompozitnog $VO_2-ZrV_2O_7$ koji poboljšavaju propusnost svijetla i djeluje antirefleksijski. Priprema $VO_2-ZrV_2O_7$ kompozita je učinkovita metoda za moduliranje optičkih svojstva vlakana [3,10].

2.5. Vanadijev (IV) oksid

Vanadij je metal s naglašenom otpornošću na koroziju. Element je iz 5. skupine periodnog sustava elemenata. Udio u litosferi iznosi 0,02 % što ga čini relativno rasprostranjenim. Rude su mu brojne. Oksidacijska stanja vanadija su 2+, 3+, 4+, 5+, a spojevi su mu karakteristično obojeni. Vanadijski oksidi s različitim stehiometrijskim odnosom vanadija i kisika su primjerice VO, VO_2 , V_2O_3 , V_2O_5 , V_3O_7 itd. [18,19]. Ovi porozni metalni oksidi privukli su veliku pozornost znanstvenika koji se bave sustavima pohrane i pretvorbe energije zbog njihovih strukturnih prednosti, visoke aktivnosti i dostupnosti. Zbog svog visokog kapacitet pohrane i jednostavne izradbe vanadijev pentoksid (V_2O_5) se smatra obećavajućim materijalom za katodu u litij-ionskoj bateriji [21].

Vanadijev (IV) dioksid je anorganski spoj, tamno ljubičaste boje i amfoternih svojstava. Plavi vanadil ion, $[VO]^{2+}$ se dobije otapanjem VO_2 u neoksidirajućim kiselinama, smeđi vanadatni, $[V_4O_9]^{2-}$ ion nastaje u blagoj lužini, dok pri visokom pH nastaje $[VO_4]^{4-}$ ion [18]. VO_2 ima reverzibilni fazni prijelaz koji je praćen promjenom strukture iz monoklinske poluvodičke u tetragonsku metalnu strukturu relativno blizu sobne temperature, približno pri 68 °C [8,13,20]. Prilikom fazne transformacije mijenjaju se i optička svojstva i električni otpor [1,13]. Ispod 68 °C VO_2 je monoklinske strukture i ne reflektira IC zračenje, a iznad 68 °C je rutilne i reflektira IC zračenje [8,13]. Udaljenosti između susjednih V atoma u monoklinskom VO_2 su različite, naizmjenično kraće i duže, što je posljedica cik-cak strukture (Slika 1). U rutilnoj VO_2 strukturi udaljenosti između susjednih atoma su jednake (Slika 1). $VO_2(M)$ se stoga ponaša kao poluvodič dok se $VO_2(R)$ ponaša kao metal [22,23]. Strukturnu tranziciju prati promjena volumena od 0,044 % [1,20].



Slika 1. a) Shematski prikaz monoklinske strukture VO₂(M) i b) rutilne strukture VO₂(R)

Zahvaljujući ovom svojstvu VO₂ je potencijalno uporabiv za površinske premaze, senzore [24] i memorijske uređaje [25]. Filmovi VO₂ mogu se koristiti u uređajima za mjerenje temperature, kao zaštita od laserskih ciljnika, optičkim sklopkama i osobito u pametnim prozorima [26]. Okso-vanadijev (IV) kompleks ima visoko selektivna katalitička svojstva za oksidaciju tiola do disulfida [6].

2.6. Sinteza dopiranog vanadijeva (IV) oksida

Dopirani VO₂ pripravlja se nizom tehnika poput kemijskog nanošenja iz plinovite faze, magnetronskog rasprašivanja ili sol-gel sinteze [2,7,11,12].

2.6.1. Sinteza vanadijeva (IV) oksida kemijskim nanošenjem iz plinovite faze (CVD)

Najčešće korištene metode CVD-a su taloženje iz plinovite faze pare pri atmosferskom tlaku (APCVD) i taloženje pomoću aerosola (AACVD).

APCVD postupkom filmovi su istaloženi na stakleni supstrat reakcijom VCl₄, etil acetata i vodene pare na 550 °C. Koncentracija plinovitog VO₂ raste u plinskoj smjesi te se u obliku filma taloži na supstrat.

AACVD postupkom nastaju nanokompozitni filmovi iz nanočestica aerosola nastalih iz vanadil acetilacetonata pri temperaturi 500 i 600 °C.

EACVD je postupak kemijskog taloženja iz plinovite faze pomoću električnog polja bez povišene temperature. Nastaje VO₂ u plinovitom stanju. VO₂ se nanosi se na staklenu podlogu pri 530 °C iz otopine vanadil acetilacetonata u etanolu u električnom polju (11).

2.6.2. Magnetronsko rasprašenje

Reaktivnom ionskom zrakom argonskih iona, bombardira se vanadijska meta u atmosferi argona i kisika. Nastaju čestice VO₂ koje se talože na prikladan supstrat [27]. Vanadijski disk koji se koristi kao meta je čistoće 99,99 %. Prije taloženja, supstrati se čiste u acetonu i etanolu u ultrazvučnoj kupelji, zatim ispiru s deioniziranom vodom i suše dušikom. Tijekom procesa rasprašenja, struja se fiksira na odgovarajuću jačinu, namjesti se odgovarajući napon pražnjenja, te omjer protoka Ar / O₂. Podesi se tlak i temperatura. Zatim se izvrši in-situ žarenje u atmosferi ultra čistog kisika [7].

2.6.3. Sol-gel sinteza VO₂ dopiranog sa Zr

Metalni oksidi lako se sintetiziraju sol-gel postupkom u kojem važnu ulogu imaju organski spojevi, a sami mehanizam nije detaljno istražen zbog nedostupnosti eksperimentalnih podataka o organsko-anorganskim međufazama. Uloga organske vrste je puno kompleksnija nego što se prvobitno mislilo. Organski spojevi djeluju kao izvor kisika tijekom stvaranja metalnih oksida, utječu na veličinu, oblik, površinu i svojstva kristalita, a u nekim slučajevima, utječu na sastav i kristalnu strukturu [28].

Cirkonijem dopirani VO₂ filmovi na staklenim podlogama pripremljeni su sol-gel postupkom kako slijedi. U koncentrirani metanol dodaje se vanadij (IV) oksi acetilacetat i cirkonijev nitrat (ZrNO₃ + VO(acac)₂). Zatim se dodaje kloridna kiselina (pH = 1) i konačno, polivinil pirolidon (PVP) kako bi se dobila otopina. Otopina se zatim intenzivno miješa tijekom 24 h kako bi nastao proziran i homogen sol. Prije nanošenja sola, provedi se površinska obrada staklenog supstrata. Supstrat se umoči u kiseli vodikov peroksid a zatim u alkalni vodikovi peroksid 20 min. Nakon svakog umakanja ispire se deioniziranom vodom i zatim osuši. Stakleni supstrat obloži se solom postupkom rotacijskog nanošenja. Zatim se suši na 50 °C oko 10 min u peći za sušenje. Konačno, filmovi su zagrijavaju na 550 °C uz protok smjese plinova N₂ i H₂ tijekom 2 h u mufolnoj peći kako bi se dobili uzorci [2].

3. Eksperimentalni dio

3.1. Korištene kemikalije

Za sintezu su korišteni amonijev metavanadat, NH_4VO_3 , p.a. 99 % ($M_r=116,98 \text{ g mol}^{-1}$), proizvođača Merck, Darmstadt, Njemačka, etilenglikol, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, p.a. 99,5 % ($M_r=62,07 \text{ g mol}^{-1}$), proizvođača Kemika d.d., Zagreb, Hrvatska, i cirkonijev butoksid, $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, ($M_r=383,5 \text{ g mol}^{-1}$) 80 %, Fluka, Buchs, Švicarska.

3.2. Opis postupka pripreme prekursora

Postupak sinteze proveden je u okrugloj tikvici volumena 250 mL. U tikvicu je stavljeno 5,8490 g (uzorak VZ0), 5,7320 g (VZ2), 5,6150 g (VZ4), 5,4981 g (VZ6) amonijevog metavanadata, NH_4VO_3 , 0,0000 g (VZ0), 0,4796 g (VZ2), 0,9592 g (VZ4), 1,4388 g (VZ6) cirkonijeva butoksida, $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, i 124,14 g etilenglikola, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$. Tikvica se smješta u uljnu kupelj koja se zagrije na $160 \text{ }^\circ\text{C}$ i zadrži na toj temperaturi uz refluks i miješanje 500 o min^{-1} . Nakon 2 sata dobiven je tamno ljubičasti talog. Talog je odvojen centrifugiranjem, tri puta ispran s $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ i osušen u vakuum sušioniku na $60 \text{ }^\circ\text{C}$ [13].

3.3. Termička obrada prekursora

Talozi su termički obrađeni u laboratorijskoj peći u atmosferi mirujućeg zraka pri različitim temperaturama i u različitim vremenskim intervalima.

3.4. Instrumenti i metode za karakterizaciju dobivenih uzoraka

3.4.1. Rendgenska difrakcija (XRD)

Rendgenska difrakcija praha (XRD) je metoda pri kojoj se zraka karakterističnog rendgenskog zračenja usmjerava na ravnu površinu fino usitnjenog materijala smještenog u nosač uzorka. Intenzitet rendgenskog zračenja difraktiranog s uzorka mjeri se u ovisnosti o kutu difrakcije. Izgled dobivenih difraktograma ovisi o geometriji kristalne rešetke i pruža informacije o strukturi kristalnih faza od kojih se uzorak sastoji [29]. Prilikom analize difraktograma koristi se Braggova jednadžba:

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

Prema navedenoj jednadžbi se mjerenjem difrakcijskog kuta, θ , kod kojeg se javlja difrakcijski maksimum i poznavajući valnu duljinu rendgenskog zračenja, λ , može odrediti međuplošni razmak ekvidistantnih ploha, d . Iz razmaka se pomoću ICDD baze podataka identificira uzorak [30].

Rendgenska difrakcija praha je jedna od najkorisnijih metoda u istraživanju strukture tvari i može se rabiti za kvalitativnu i kvantitativnu analiza. Metoda se može primijeniti i za određivanje parametara jedinične ćelije kristala, određivanje veličine kristalita, stupnja kristaliničnosti uzorka i detekciju naprezanja u strukturi [30].

Sastav dobivenih uzoraka nakon sinteze i obrade identificiran je rendgenskom difrakcijom praha koristeći Shimatzu XRD 6000 difraktometar (Slika 2). Prilikom mjerenja korištena je bakrena katoda, odnosno $\text{CuK}\alpha$ zračenje ($\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$), napon cijevi od 40 kV i jakost struje od 30 mA. Podaci su prikupljeni u rasponu kutova 2θ između $5^\circ - 65^\circ$ s korakom 0.02° i vremenom zadržavanja od 0.6 s.



Slika 2. Rendgenski difraktometar, Shimatzu XRD 6000

3.4.2. Infra-crvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR)

FTIR spektroskopija je metoda analize uzorka IC zračenjem koja se koristi Fourierovom transformacijom signala. Dobiveni signal na detektoru je spektar na kojem se mogu očitati apsorpcijske vrpce odnosno valni brojevi pri kojima dolazi do istezanja i savijanja kemijskih veza, a koja su karakteristična za pojedine funkcijske skupine odnosno veze unutar molekule. Na osnovu spektra se tako može identificirati skupina odnosno molekula. Uzorci se mogu nalaziti u sva tri agregatna stanja. Uzorak se izloži IC zračenju koje apsorbira zračenje onih valnih duljina koje odgovaraju karakteristikama veze koje se nalaze unutar molekule [29,31]. Za analizu sintetiziranih uzoraka korišten je ATR (eng. *attenuated total reflectance*) FTIR Bruker Vertex 70 (Slika 3). Uzorci su pritisnuti na dijamantnu prizmu i analizirani u području od $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ uz 64 prijelaza i rezoluciju od 1 cm^{-1} .



Slika 3. IC spektrofotometar s Furierovom transformacijom signala (FTIR) Bruker Vertex 70.

3.4.3. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)

Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) je metoda kojom se dobiva slika uzorka povećana do 100 000 puta, prelaskom fokusiranog snopa elektrona po površini suhog vodljivog uzorka. Moguće je razlučivanje detalja koje je nemoguće postići optičkom mikroskopijom, uz jednostavnu pripravu uzorka. Kontrast slike ovisi o topografiji uzorka i o atomskom broju atoma u uzorku. Moguće je odrediti morfologiju uzorka, veličina čestica i pora, a preko rendgenske spektroskopije (EDS) i kemijski sastav promatranog uzorka [29].

Za analizu uzorka korišten je SEM Tescan Vega III Easyprobe (Slika 4), s volframskim elektronskim topom, rasponom radnog napona ubrzanja 5 – 30 kV, rasponom povećanja

10 - 100 000 puta, maksimalnom nazivnom razlučivošću 3 nm, detektorom sekundarnih (SE) i povratno raspršenih elektrona (BSE), te detektorom za energijski razlučujuću rendgensku spektroskopiju (EDS).



Slika 4. Pretražni elektronski mikroskop, Tescan Vega III Easyprobe [29].

3.4.4. Simultana termogravimetrijska (TGA) i diferencijalna toplinska analiza (DTA)

Simultanom primjenom DTA i TGA se određuju konverzijske temperature paralelnim mjerenjem toplinskih tokova u uzorku i referentu te promjene mase krutina i kapljevina u ovisnosti o temperaturi i vremenu. Služi za određivanje karakterističnih toplinskih podataka nekog materijala, poput temperature odnosno entalpije taljenja, kristalizacije, faznih prijelaza, kao i drugih važnih toplinskih značajki za analizu krutih ili kapljevutih, anorganskih ili organskih uzoraka. Sva se mjerenja mogu provoditi u izotermnim i neizotermnim uvjetima i u oksidacijskoj, redukcijskoj i inertnoj atmosferi, uz brzine zagrijavanja u rasponu $0,1 - 100 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ i području od $- 25 \text{ }^\circ\text{C}$ do $1350 \text{ }^\circ\text{C}$. Mjerenja su provedena na termogravimetrijskom analizatoru (TGA) NetzschSTA409 (Slika 5) u konstantnoj struji sintetičkog zraka protoka $30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ i brzinom zagrijavanja od 10 K min^{-1} u temperaturnom rasponu od $25 - 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ [29].



Slika 5. Termogravimetrijski analizator (TGA) NetzschSTA409 [29].

3.4.5. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Diferencijalna pretražna kalorimetrija je metoda koja se koristi za određivanje toplinskih tokova pri faznim prijelazima u materijalima, u ovisnosti o vremenu i temperaturi. Moguće je određivati temperature taljenja, staklasti prijelaz, kristalizaciju, oksidacijsku stabilnost, kinetiku, čistoću i specifični toplinski kapacitet. Temelji se na načelu toplinskog toka te se dobije kvalitativna i kvantitativna informacija o fizikalnim i kemijskim procesima koji uključuju endotermne ili egzotermne efekte, ili pak promjene toplinskog kapaciteta. Ispitivani uzorak i referentna tvar zagrijavaju se po zadanom programu, a mjeri se snaga potrebna da se temperatura uzorka i referentne tvari tijekom termičkog efekta izjednači. Raspon mjernih temperatura na aparatu s unutrašnjim hladnjakom je od - 90 do 450 °C, temperaturna točnost od $\pm 0,2$ K, temperaturna preciznost od $\pm 0,02$ K, brzina zagrijavanja od 0,01 do 300 K min⁻¹; brzina hlađenja od 0,01 do 50 K min⁻¹. Korišten je instrument za diferencijalnu pretražnu kalorimetriju (DSC) Mettler Toledo DSC823e (Slika 6) sa keramičkim senzorom, 56 termoparova, rezolucijom od 0,04 mW, brzinom mjerenja od 5 °C min⁻¹ i bilježenjem maksimalno 50 vrijednosti u sekundi [29].



Slika 6. Diferencijalni pretražni kalorimetar (DSC) Mettler Toledo DSC823^e [29].

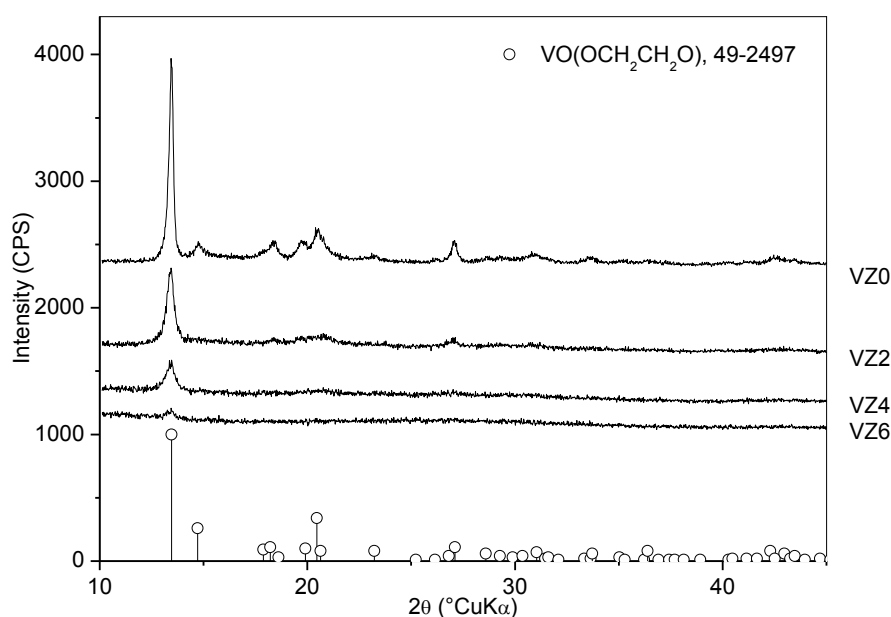
4. Rezultati i rasprava

4.1. Karakterizacija VO₂ dopiranog sa Zr glikolatnim postupkom



Slika 7. Fotografija uzorka pripravljenog sintezom.

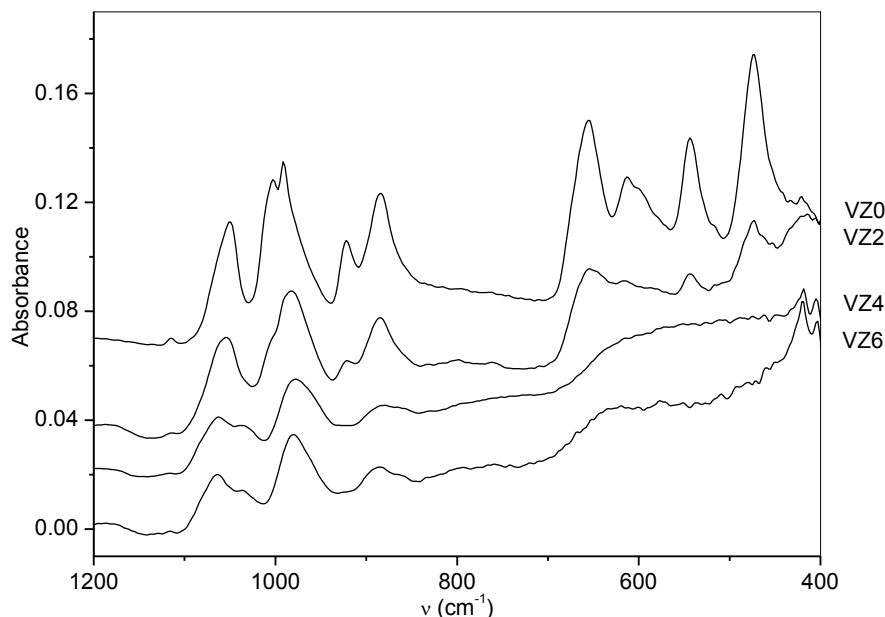
Fazni sastav pripravljenih uzoraka utvrđen je rendgenskom difrakcijskom analizom (Slika 8). Usporedbom s ICDD bazom podataka utvrđeno je da je sintezom uspješno pripravljen vanadil glikolat, VO(OCH₂CH₂O), ICDD PDF br. 49-2497.



Slika 8. Difraktogrami uzoraka pripravljenih sintezom.

Niti na jednom od difraktograma ne zamjećuju se difrakcijski maksimum neke druge kristalne faze. Međutim, Difrakcijski maksimumi vanadil glikolata tim su manji što je udio cirkonija u uzorcima veći te se na difraktogramu uzorka VZ6 vidi tek (110) difrakcijski maksimum glikolata. Iako nije provedena kvantitativna analiza jasno je da se udio glikolata smanjuje

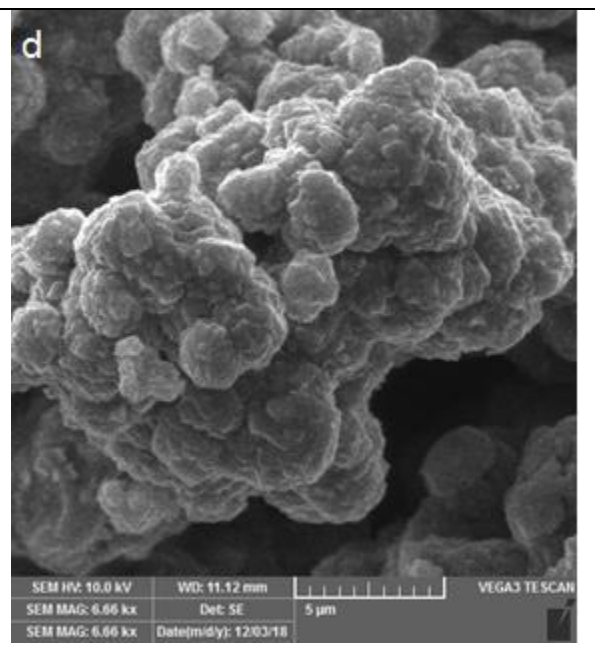
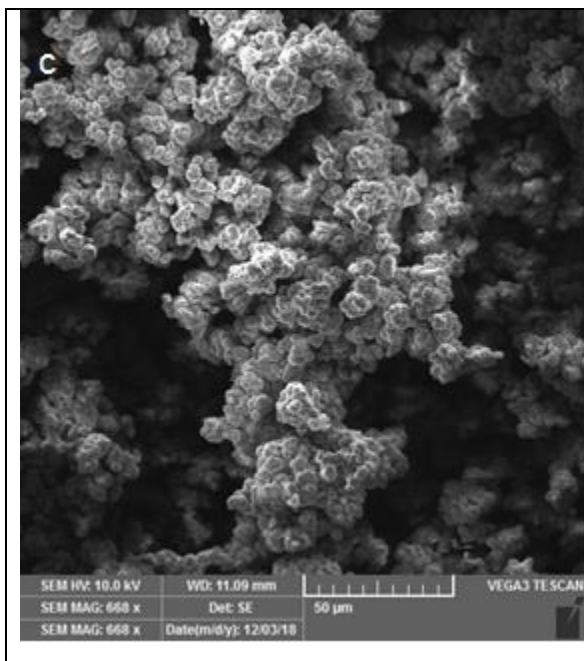
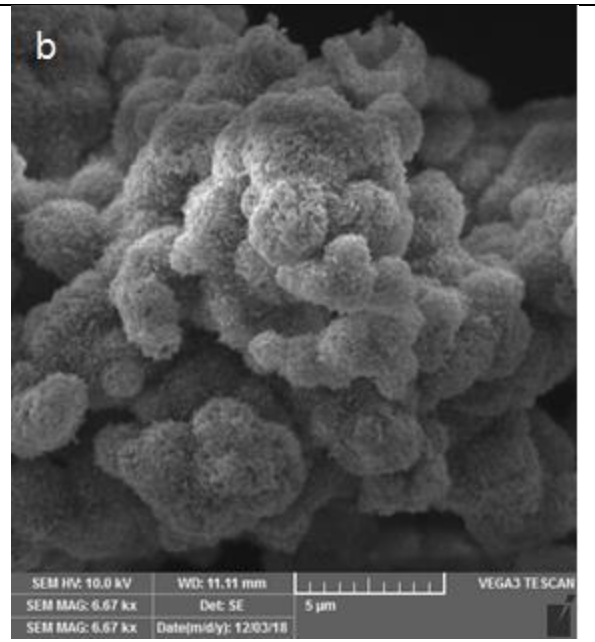
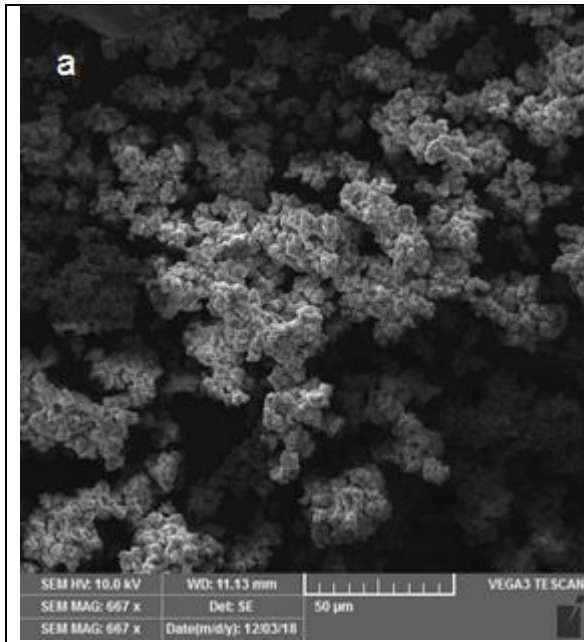
kako raste udio cirkonija u uzorcima. Istovremeno bazna linija raste što ukazuje na povećanje udjela amorfne faze u uzorku.

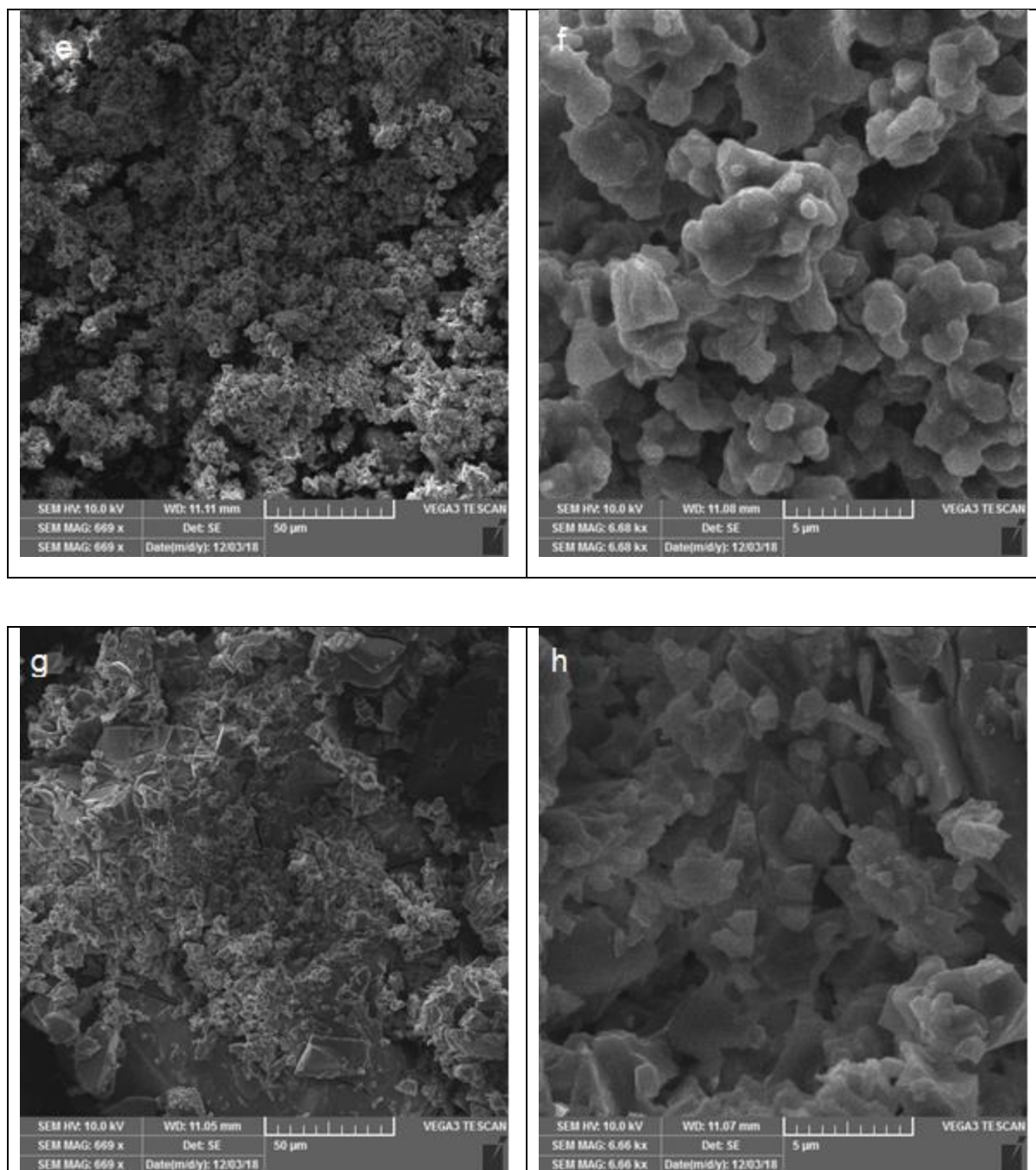


Slika 9. FTIR spektri pripremljenih uzoraka.

FTIR spektar (Slika 9) uzorka VZ0 u potpunom je suglasju s literaturnim podacima za vanadil glikolat. Vrpca s maksimumom pri 992 cm^{-1} posljedica je rastezanja V=O veze u strukturi VO(OCH₂CH₂O). Rastezanja i savijanja veze C–O pojavljuju se pri 1060 i 1011 cm^{-1} a savijanja C–C veze pri 925 i 887 cm^{-1} [32]. Povećanjem sadržaja cirkonija, vrpce se blago pomiču prema većim valnim duljinama i smanjuje se njihov intenzitet. Istodobno se pojavljuju nove vrpce na 630 i 430 cm^{-1} , koje se pripisuju vibracijama Zr-OH i Zr-O-Zr veza [33,34].

Iz rezultata rendgenske difrakcijske analize i infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom moguće je zaključiti da u svim uzorcima dolazi do nastanka vanadil glikolata. Međutim, što je količina cirkonijeva butoksida dodana tijekom sinteze bila veća, to je u uzorcima nastalo više amornog gela te zbog toga udio vanadil glikolata pada, a udio amornog gela raste s udjelom cirkonija u uzorcima.



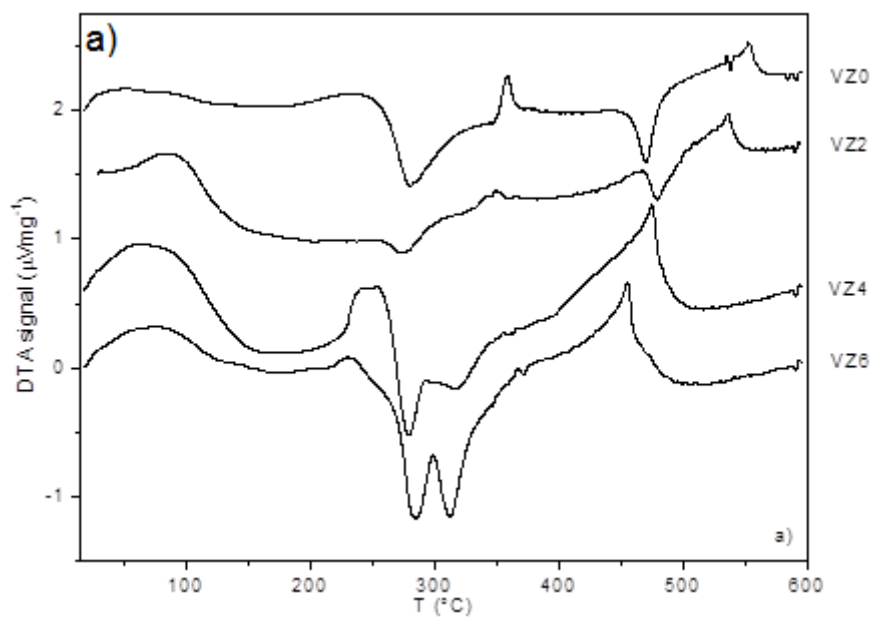


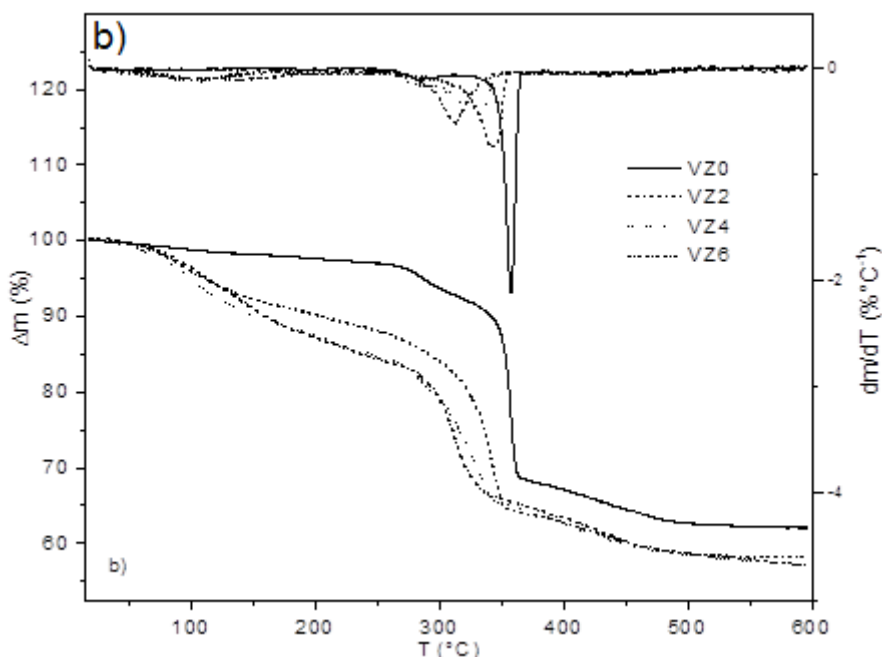
Slika 10 a-h . SEM mikrografije uzoraka VZ0-VZ6.

Na slici 10 a-h prikazane su SEM mikrografije pripremljenih uzoraka vanadil glikolata. Uzorak VZ0 (slike 10a i b) sastoji se od naizgled poroznih čestica veličine do 5 μm, koje međusobnom aglomeracijom grade sekundarne strukture. Na temelju rendgensko difrakcijske analize ove se čestice mogu indetificirati kao vanadil glikolat. Literatura izvještava [35] o štapićastoj morfologiji vanadil glikolata što se, na žalost, pri ovim povećanjima (slika 10b) ne razabire. Uzorak VZ2 (slike 10c i d) grade već znatno kompaktnije čestice, na temelju

rendgensko difrakcijske analize i infra-crvene spektroskopije može se zaključiti da su ove čestice građene od vanadil glikolata i amornog gela. Iz mikrografija uzorka VZ4 (slika 10e i f) očito je da je udio amornog gela u ovom uzorku veći u odnosu na uzorak VZ2 budući da se čestice pri većem povećanju (slika 10f) doimlju posve glatke. Ova opservacija u potpunosti je u skladu sa rezultatima rendgensko difrakcijske analize i infra-crvene spektroskopije koje upućuju na manji udio vanadil glikolata i veći udio gela u ovom uzorku. Mikrografije uzorka VZ6 (slike 10g i h) su tipične za kserogelove, na slici 10g jasno se vide i pukotine nastale sušenjem gela. I ovo zapažanje u potpunom je skladu s rezultatima rendgensko difrakcijske analize i infra-crvene spektroskopije koje upućuju na zanemariv udio glikolata, odnosno dominantan udio gela u ovom uzorku.

4.2. Termička obrada i karakterizacija termički obradenog VO₂ dopiranog sa Zr

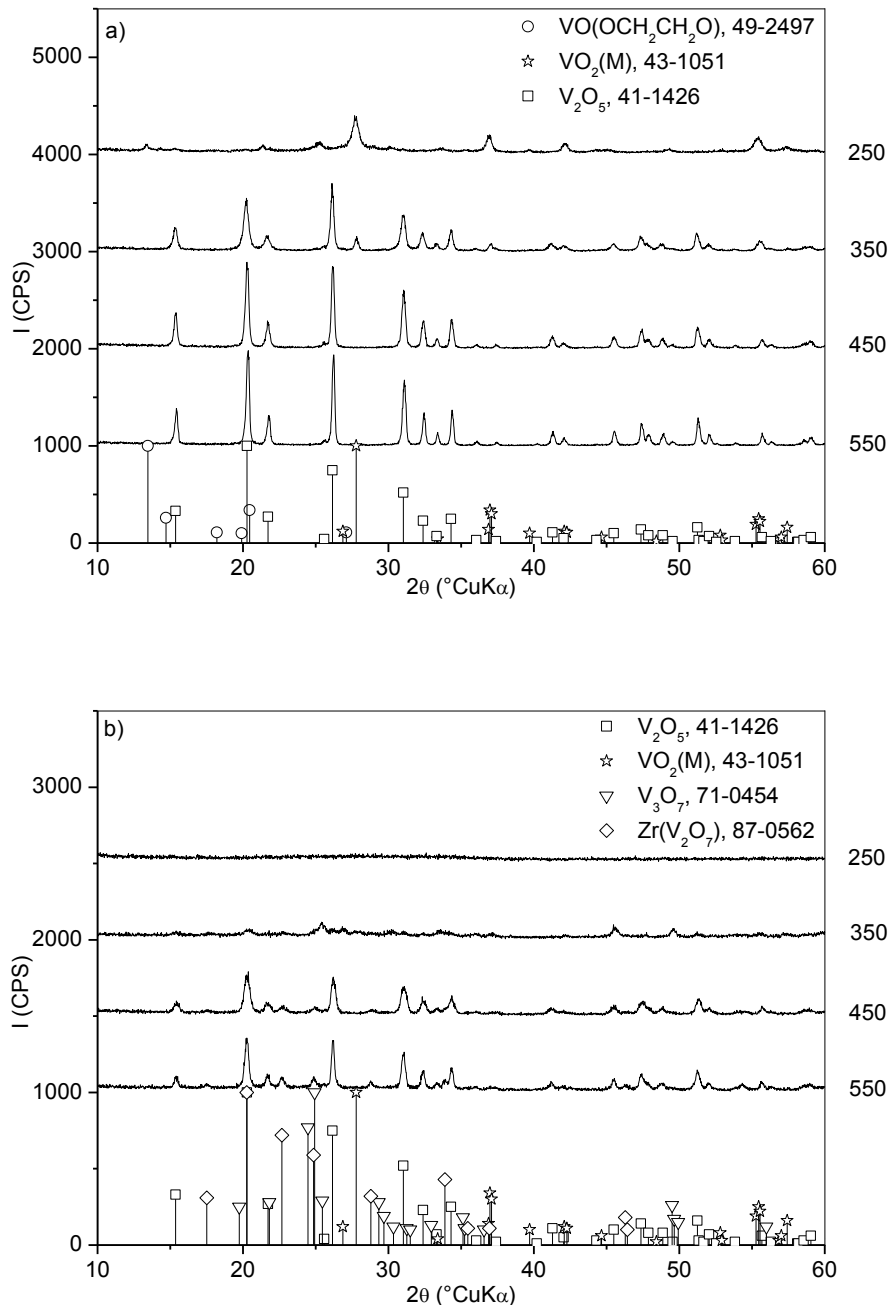




Slika 11 a-b. DTA, TGA i DTG krivulje uzoraka VZ0 – VZ6.

Na slici 11 a-b prikazane su DTA, TG i DTG krivulje pripremljenih uzoraka. Na DTA krivulji uzorka VZ0 primjećuje se vrlo slab endotermni efekt između 50 i 150 °C, slijedi jedan izražen egzotermni efekt u području između 230 i 330 °C, jedan slabiji endotermni efekt u području 330 – 370 °C, egzotermni efekt u području 440 – 500 °C te naposljetku jedan endotermni efekt između 530 i 570 °C. Na TG krivulji primjećuje se slab gubitak mase u području od sobne temperature do 150 °C, potom značajniji gubitak mase u nekoliko stupnjeva koji završava pri ~500 °C. Na DTG krivulji jasno se vidi da u temperaturnom području 15 – 240 °C dolazi do kontinuiranog gubitka mase, slijedi jedan slabiji gubitak mase u području 240 – 320 °C te jedan intenzivniji gubitak mase u području 320 – 370 °C. Naposljetku dolazi do kontinuiranog gubitka mase u području 370 – 500 °C. Krivulje uzorka VZ2 vrlo su slične krivuljama uzorka VZ0 dok se na DTA krivuljama uzorka VZ4 i VZ6 jasno primjećuju dva egzotermna efekta u području 240 – 320 °C, endotermni efekt u području 330 – 370 °C se ne primjećuje dok je endotermni efekt koji se na krivulji uzorka VZ0 javlja između 530 i 570 °C pomaknut u područje 400 – 500 °C pa je moguće da je egzotermni efekt koji se na krivuljama uzorka VZ0 i VZ2 na tom mjestu primjećuje u uzorcima VZ4 i VZ6 prikriven znatno jačim endotermnim efektom. TG krivulje uzorka VZ2, VZ4 i VZ6 slične su krivulji uzorka VZ0 ali su svi procesi pomaknuti prema nižim

temperaturama a ukupni gubitak mase je veći. Do ove razlike dolazi uglavnom u području od sobne temperature do 300 °C.



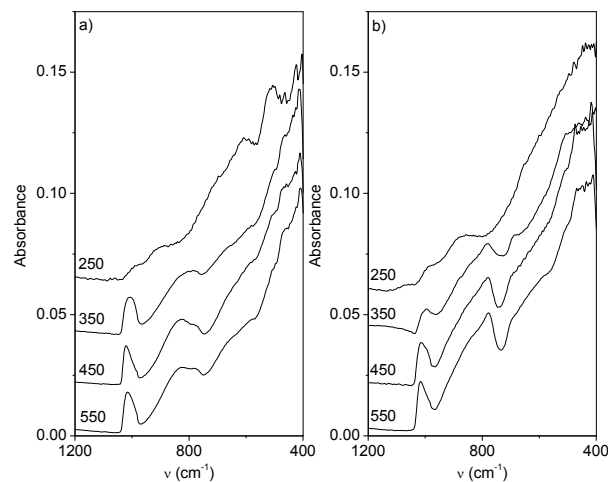
Slika 12. Difraktogrami uzoraka a) VZ0 i b) VZ6 čije je zagrijavanje prekinuto pri temperaturama od 250, 350, 450 i 550 °C.

Kako bi se dobio bolji uvid u termičku evoluciju pripravljenog vanadil glikolata i atribuirali procesi čije je postojanje utvrđeno termičkom analizom, pripravljeni uzorci zagrijavani su do

različitih temperatura u laboratorijskoj peći u atmosferi mirujućeg zraka (Slika 12). Treba napomenuti da uvjeti u peći nisu posve jednaki uvjetima u aparatu za DTA/TGA u smislu atmosfere, kao i da je točnost mjerenja temperature u peći slabija u odnosu na točnost mjerenja temperature u aparatu za DTA/TGA. Iz difraktograma uzorka VZ0 (Slika 12a) je razvidno da je nakon zagrijavanja do 250 °C došlo do potpunog raspada VO(OCH₂CH₂O) i nastanka VO₂. Difrakcijski maksimumi karakteristični su za VO₂(M), ICDD PDF br. 43-1051, no ta faza na ovoj temperaturi nije stabilna već nastaje VO₂(R) koji u VO₂(M) prelazi hlađenjem uzorka prije XRD analize. Zagrijavanjem do 350 °C pojavljuje se V₂O₅, ICDD PDF br. 41-1426. V₂O₅ također pokazuje prijelaz iz poluvodičke u metalnu fazu pri temperaturi 250 – 280 °C [36] i najvjerojatnije se pojavljuje u metalnom obliku, dok se nakon hlađenja vidi poluvodički V₂O₅. Do temperature od 450 °C oksidacija VO₂ u V₂O₅ u potpunosti je završena. Difraktogram uzorka zagrijanog do 550 °C ne ukazuje na pojavu neke nove faze te se ovaj uzorak, kao i uzorak čije je zagrijavanje prekinuto pri 450 °C, sastoji samo od V₂O₅. Usporedbom difraktograma uzoraka VZ0, čije je zagrijavanje prekinuto pri različitim temperaturama primjećuje se sužavanje difrakcijskih maksimuma V₂O₅ s porastom temperature što ukazuje na rast kristalita V₂O₅. Uzorak VZ6 nakon zagrijavanja do 250 °C u potpunosti je amorfan (Slika 12b). Na difraktogramu uzorka zagrijanog do 350 °C pojavljuju se jedva vidljivi difrakcijski maksimumi Zr(V₂O₇), ICDD PDF 87-0562, V₃O₇, ICDD PDF br. 71-454 te V₂O₅. Na difraktogramima uzoraka zagrijavanih do 450 °C, odnosno 550 °C ovi su difrakcijski maksimumi nešto jači, posebice oni od V₂O₅ a te se ponovo primjećuje njihovo sužavanje, odnosno rast kristalita s povišenjem temperature. Oba uzorka su se daljnjim zagrijavanjem rastalila što je i očekivano budući da se V₂O₅ tali pri 690 °C [32].

Na temelju XRD analize DTA i TGA krivulje mogu se objasniti kako slijedi: Slab endotermni efekt između 50 i 150 °C popraćen određenim gubitkom mase posljedica je hlapljenja adsorbirane vlage i zaostale organske faze. Značajno veći gubitak mase u ovom temperaturnom području iz uzoraka koji su pripremljeni korištenjem Zr butoksida te u kojima je nastao gel očito je posljedica raspada gela. Egzotermni efekt u području između 230 i 320 °C, praćen određenim gubitkom mase posljedica je kristalizacije vanadijevih oksida, posebice VO₂ i V₂O₅, te Zr(V₂O₇) u uzorcima sa Zr. Slab endotermni efekt na DTA krivulji uzorka VZ0 u području 330 – 370 °C, koji se pojavljuje usporedo sa jakim gubitkom mase, očito je posljedica naglog raspada i izlaska organske faze iz uzorka. U svim ostalim uzorcima ovaj proces događa se usporedo s kristalizacijom vanadijevih oksida pa je endotermni efekt vjerojatno superponiran s egzotermnim efektom kristalizacije.

Prema Zhangu [37] oksidacija VO_2 u V_2O_5 je egzotermni proces, a temperaturno područje njezine pojave ovisi o polimorfnoj modifikaciji VO_2 . Na temelju ovih podataka i XRD mjerenja egzotermni efekt na $450\text{ }^\circ\text{C}$ pripisuje se oksidaciji VO_2 do V_2O_5 . Učinak nije vidljiv na DTA krivuljama uzoraka VZ4 i VZ6, jer se u tim uzorcima ne stvaraju velike količine VO_2 . Proces oksidacije trebao bi biti popraćen prirastom mase, razlog zbog kojeg se to ne primjećuje je preklapanje ovog procesa s izlaskom produkata raspada iz uzorka. I drugi autori primijetili su da ovaj proces nije jasno vidljiv zbog prekrivanja s drugim efektima [35]. Nije utvrđen razlog pojave posljednjeg endotermnog efekta i odgovarajućeg gubitka mase koji se pojavljuje između 450 i $550\text{ }^\circ\text{C}$. Pojava difrakcijskih maksimuma $\text{Zr}(\text{V}_2\text{O}_7)$ na difraktogramima uzorka VZ6 indicira da Zr uz opisani postupak sinteze i termičke obrade ne ulazi u kristalnu rešetku VO_2 .



Slika 13. FTIR spektri uzoraka a) VZ0 i b) VZ6 čije je zagrijavanje prekinuto pri temperaturama od 250 , 350 , 450 i $550\text{ }^\circ\text{C}$.

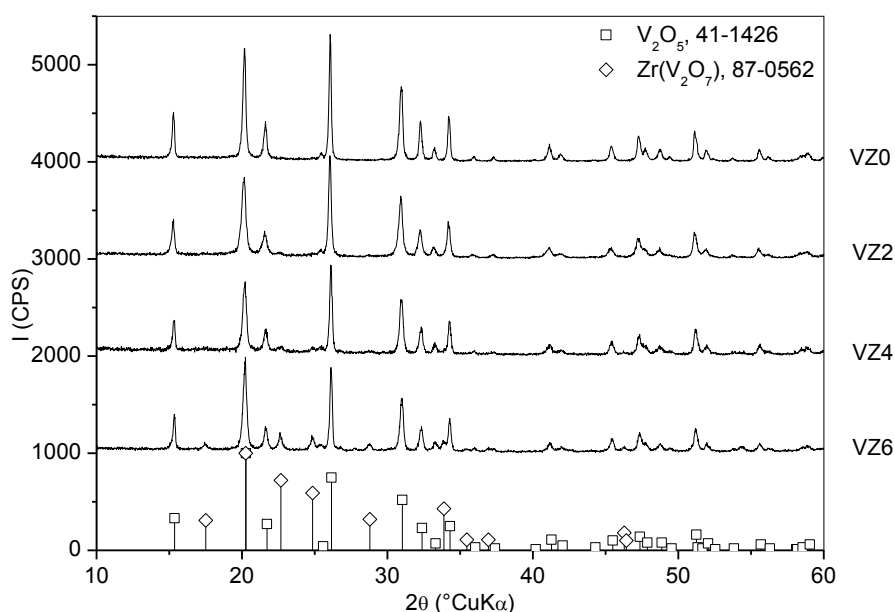
Kako bi se stekle dodatne informacije o u termičkoj evoluciji pripravljenog vanadil glikolata provedena je FTIR analiza uzoraka VZ0 i VZ6 čije je zagrijavanje prekinuto pri različitim temperaturama. Na slici 13 prikazan je samo segment spektra između 1200 i 400 cm^{-1} gdje se pojavljuju relevantne apsorpcijske vrpce. U ovom se području na spektru uzorka VZ0, termički obrađenog pri $250\text{ }^\circ\text{C}$ zapažaju dvije vrpce pri 605 i 505 cm^{-1} . Obje vrpce pripisuju se oktaedarskim V-O-V savijanjima u VO_2 [38,39].

Nedopirani uzorak koji je termički obrađen pri višim temperaturama karakterizira se vrpcoma na 1015 i 825 cm^{-1} . Prema Slurci i Orelu [40] i Farahmandjou i Abeiyanu [41] te su vrpce

tipične za V_2O_5 , a traka koja se pojavljuje između 950 i 1020 cm^{-1} odgovara V-O rastezanjima dok ona u području između 700 i 900 cm^{-1} odgovara V-O-V istežanjima. Dodatno, Farahmandjou i Abeiyan pripisuju vrpca na 730 cm^{-1} V-O-V asimetričnom rastezanju.

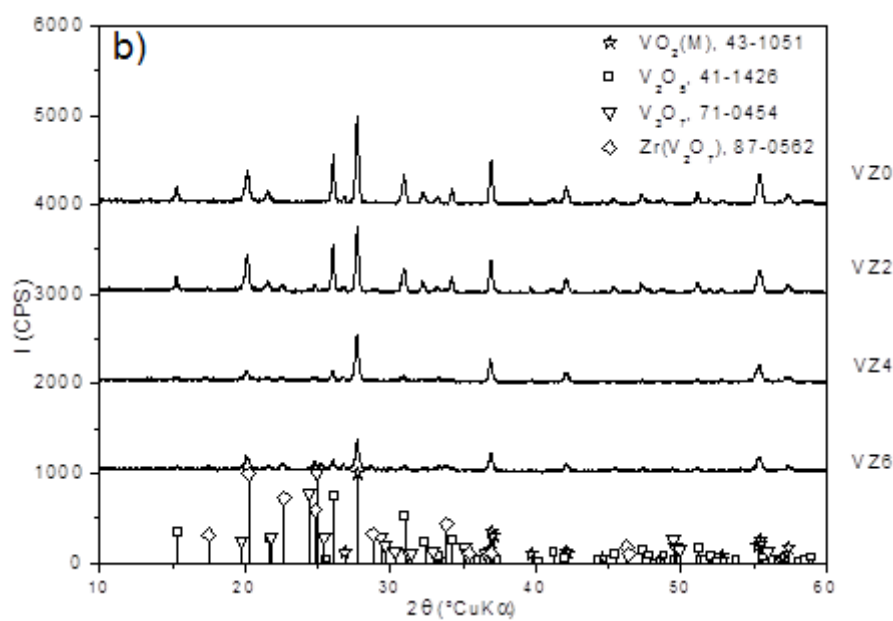
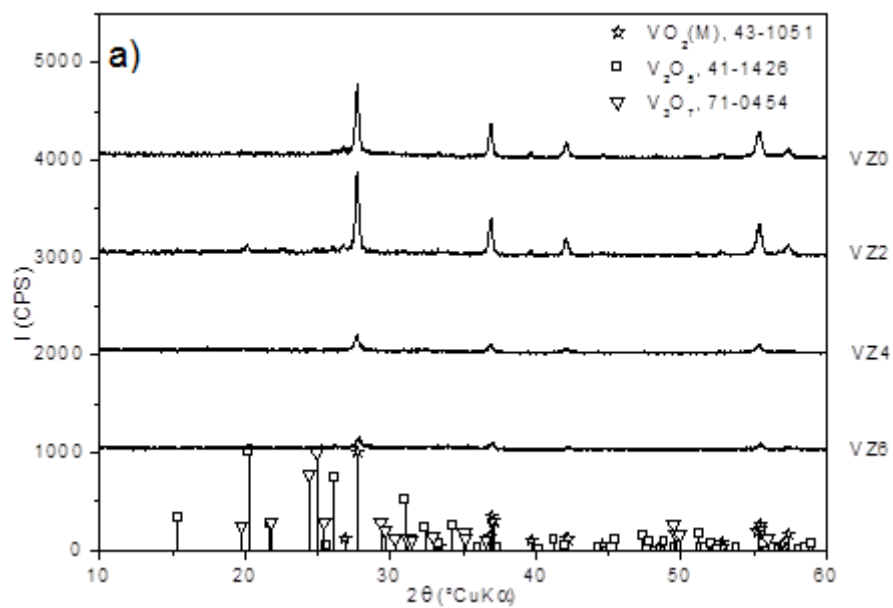
Na FTIR spektrima dopiranog uzorka pojavljuje se vrpca na 785 cm^{-1} koja odgovara vibracijama Zr-O veze [42].

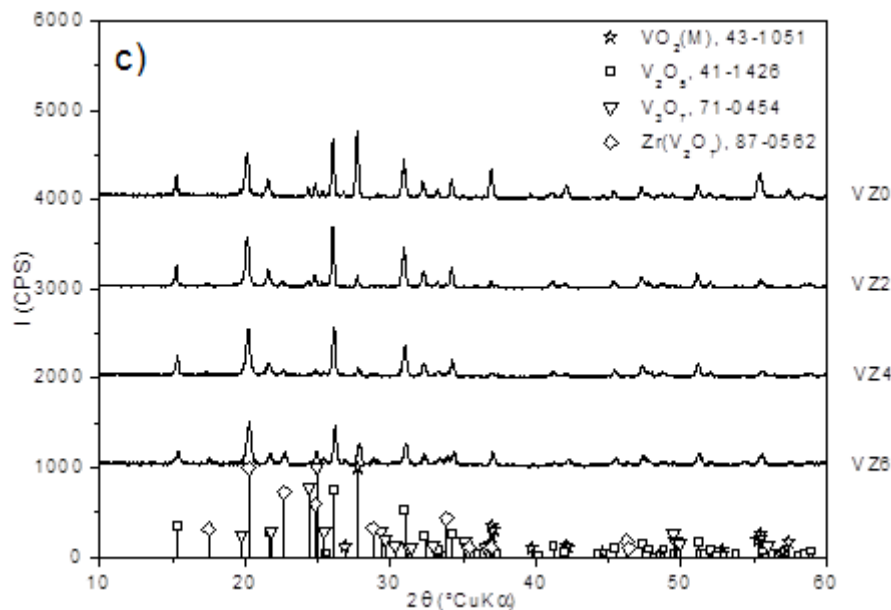
Iako je temperatura od 250 °C dovoljna da bi se dobio čisti VO_2 , odabrana je temperatura od 400 °C kako bi se uklonila sva organska faza. Rezultat zagrijavanja uzoraka do 400 °C i zadržavanja na ovoj temperaturi 15 min je gotovo čisti V_2O_5 uz kojeg se u uzorcima u kojima ima Zr pojavljuje i $Zr(V_2O_7)$.



Slika 14. Difraktogrami uzoraka VZ0-VZ6 zagrijanih do 400 °C i zadržanih pri toj temperaturi tijekom 15 min .

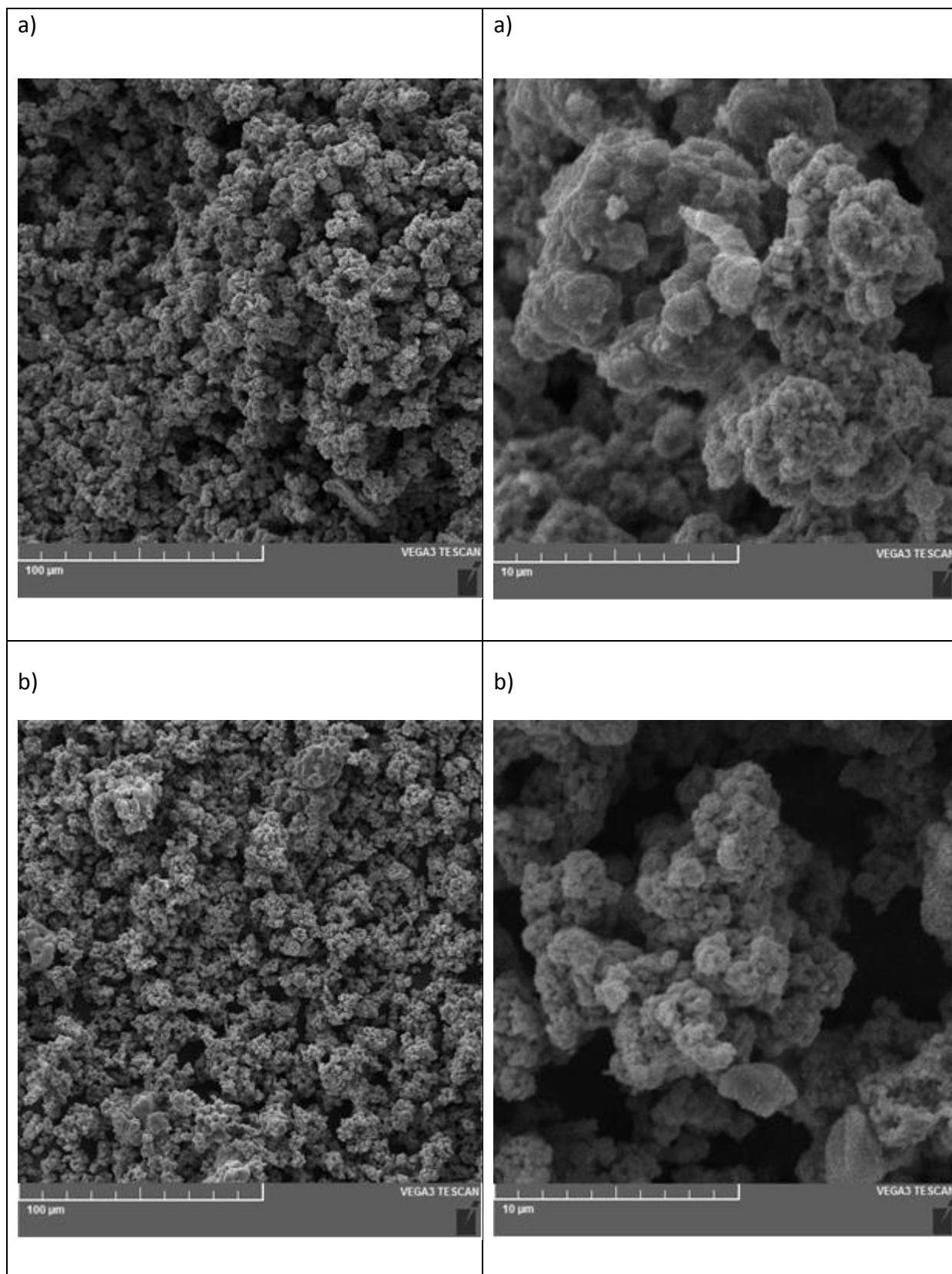
Da bi se izbjegla oksidacija VO_2 u V_2O_5 i druge vanadijeve okside, izmijenjen je režim termičke obrade u smislu da su uzorci umetnuti u peć koja je prethodno zagrijana na 400 °C i zadržana na toj temperaturi kratko vrijeme.





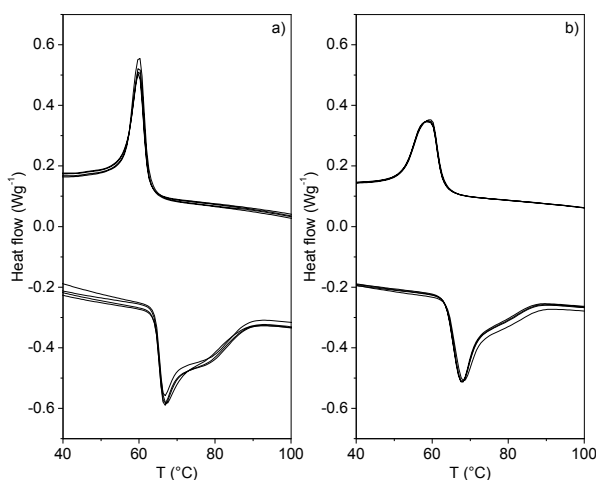
Slika 15. Difraktogrami uzoraka VZ0-VZ6 termički obrađenih pri 400 °C tijekom a) 5, b) 10 i c) 15 min.

Nakon termičke obrade pri 400 °C tijekom 5 min na difraktogramu uzorka VZ0 primjećuju se samo difrakcijski maksimumi $\text{VO}_2(\text{M})$. Već na difraktogramu uzorka VZ2 uz difrakcijske maksimume $\text{VO}_2(\text{M})$ primjećuju se i vrlo slabi difrakcijski maksimumi V_2O_5 i V_3O_7 . Na difraktogramima uzorka VZ4 i VZ6 primjećuje se tek vrlo slabi difrakcijski maksimumi $\text{VO}_2(\text{M})$. Termička obrada pri istoj temperature ali u trajanju od 10 min u svim uzorcima dovodi do kristalizacije nekoliko faza. U uzorku VZ0 prisutni su $\text{VO}_2(\text{M})$ i V_2O_5 , a u svim ostalim uzorcima pored ovih faza ima i V_3O_7 te $\text{Zr}(\text{V}_2\text{O}_7)$. Dok bi se za uzorke termički obrađene tijekom 10 min moglo reći da je, sudeći po difrakcijskim maksimumima, u svim uzorcima $\text{VO}_2(\text{M})$ dominantna faza, gotovo u svim uzorcima termički obrađenim tijekom 15 min dominiraju difrakcijski maksimumi V_2O_5 dok su u uzorcima kojima ima Zr primjetni slabi difrakcijski maksimumi $\text{Zr}(\text{V}_2\text{O}_7)$.



Slika 16. SEM mikrografije uzorka a) VZ0 i b) VZ2 termički obrađenih pri 400 °C tijekom 5 min.

Na mikrografijama uzoraka koji su termički obrađeni na 400 ° C tijekom 5 minuta (slika 16), može se uočiti da su elementi početne morfologije vanadil glikolata djelomično sačuvani, dok tragovi morfologije gela nisu očit. Mikrostruktura uzoraka VZ0 i VZ2 je vrlo slična. Budući da dolazi do intenzivne aglomeracije, teško je procijeniti dimenzije formiranih čestica.



Slika 17. DSC donje krivulje – zagrijavanje, gornje krivulje – hlađenje, VO₂ pripremljenog iz uzorka a) VZ0 i b) VZ2 dobivenih termičkom obradom pri 400 °C tijekom 5 min.

Na slici 17 prikazane su DSC krivulje uzoraka VO₂ dobivene tijekom četiri ciklusa zagrijavanja i hlađenja. Na krivuljama se jasno vide procesi reverzibilnog polimorfnog prijelaza iz poluvodičkog, monoklinskog vanadijeva oksida, VO₂(M), u metalni vanadijev oksid sa strukturom rutila, VO₂(R), i obratno [38]. Primjetna je karakteristična histereza do koje dolazi zbog latentne topline oslobođene ili adsorbirane tijekom faznog prijelaza prvog reda [43]. Temperatura tranzicije, ukoliko se očita kao maksimum endoternog efekta pri prijelazu iz monoklinske u tetragonsku fazu, iznosi 67, odnosno 68 °C za uzorak VZ0 i VZ2. Ove vrijednosti vrlo su bliske literaturnoj vrijednosti za ovu faznu transformaciju koja iznosi 68 °C [44].

I temperature egzoternog efekta pri hlađenju koje iznose 60, odnosno 59 °C za uzorak VZ0 i VZ2 bliske su literaturnim vrijednostima. Očekivano smanjenje temperature tranzicije zbog dodatka Zr [26] je izostala što ukazuje na činjenicu da do ugradnje Zr u kristalnu rešetku VO₂

nije došlo. Tijekom zagrijavanja pojavljuje se rame endotermnog vrha na visoko temperaturnoj strani za oba uzorka što je posljedica polidisperznosti [45].

Na DSC krivuljama se nadalje može zapaziti smanjenje površine oba efekta uzorka VZ2 u odnosu na uzorak VZ0. Općenito, smanjenje faze faznog prijelaza s povećanjem koncentracije dopanta poznati je fenomen kod teških atoma dopiranih u VO_2 [46]. Takvo se ponašanje obično tumači kao posljedica ulaska dopanta u kristalnu rešetku VO_2 čime se smanjuju strukturne razlike između VO_2 (M) i VO_2 (R). Međutim, u ovom slučaju razlog smanjenja intenziteta DSC efekta prijelaza je prisutnost V_2O_5 i V_3O_7 u uzorku VZ2. Pojava tih vanadijskih oksida u uzorku VZ2 utvrđena je XRD analizom (Slika 15). Smanjenje količine VO_2 u uzorku VZ2 tako uzrokuje smanjenje intenziteta efekta prijelaza.

DSC omogućava i procjenu stabilnosti pripremljenog materijala budući da daje uvid u promjene temperature i entalpije procesa faznih promjena nakon više ciklusa zagrijavanja i hlađenja. Na Slici 17 primjetno je da do neznatnih promjena u temperaturi maksimuma i površini koja je proporcionalna entalpiji dolazi tek nakon prvog ciklusa dok se nakon toga ovi parametri ne mijenjaju. Posljedica je to različite termičke prošlosti uzoraka prije i nakon prvog ciklusa zagrijavanja. Četiri ciklusa zagrijavanja i hlađenja mogu poslužiti tek kao gruba indicija stabilnosti pripremljenog materijala ali na temelju ova četiri ciklusa pripremljeni VO_2 može se ocijeniti termički stabilnim.

4. Zaključci

U ovom radu su prvo iz amonijeva metavanadata, NH_4VO_3 , etilen glikola $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, i cirkonijeva butoksida, $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, pripremljeni prekursori iz kojih se termičkom obradom dobiveni VO_2 , V_2O_5 , V_3O_7 i $\text{Zr}(\text{V}_2\text{O}_7)$. Utvrđeno je da udio Zr značajno utječe na fazni sastav i morfologiju prekursora, u kojem s porastom udjela Zr ima sve više amorfne faze. Nadalje, utvrđeno je da zagrijavanjem prekursora dolazi do kristalizacije različitih vanadijevih oksida poput VO_2 , V_3O_7 , V_2O_5 te cirkonijeva vanadata, $\text{Zr}(\text{V}_2\text{O}_7)$. Zapaženo je da udio Zr utječe na tijek kristalizacije i veličinu kristalita VO_2 . Također je utvrđen termički režim pri kojem se u uzorcima bez ili s malim udjelom Zr može u potpunosti ili gotovo u potpunosti izbjeći kristalizacija svih faza osim VO_2 . Međutim, analize ukazuju da opisanom načinom pripreve nije došlo do ugradnje Zr u kristalnu rešetku VO_2 .

5. Literatura

- [1] Y. Li, S. Ji, Y. Gao, H. Luo, M. Kanehira, Core-shell VO₂@TiO₂ nanorods that combine thermochromic and photocatalytic properties for application as energy-saving smart coatings, *Scientific Reports*, 3:1370 (2013), 1-13.
- [2] W. Lu, G. Zhao, B. Song, J. Li, X. Zhang, G. Han, Preparation and thermochromic properties of sol-gel-derived Zr-doped VO₂ films, *Surface & Coatings Technology*, 320 (2017) 311-314.
- [3] G. Xu, P. Jin, M. Tazawa, K. Yoshimura, Optimization of antireflection coating for VO₂-based energy efficient window, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 83 (2004) 29-37.
- [4] G. K. Dalapati, A. K. Kushwaha, M. Sharma, V. Suresh, S. Shannigrahi, S. Zhuk, S. Masudy-Panah, Transparent Heat Regulating (THR) Materials and Coatings for Energy Saving Window, Impact of Materials Design, Micro-Structural, and Interface Quality on the THR Performance, *Progress in Materials Science*, 95 (2018) 42-131.
- [5] Uvod u nanotehnologiju, S. Kurajica, S. Lučić Blagojević, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb 2017, p. 263.
- [6] H. Zhang, M. Zhou, L. Xiong, Z. He, T. Wang, Y. Xu, K. Huang, Oxo-vanadium (IV) complex supported by microporous organic nanotube frameworks: A high selective heterogeneous catalyst for the oxidation of thiols to disulfides, *Microporous and Mesoporous Materials*, 255 (2018) 103-109.
- [7] C. Ji, Z. Wu, X. Wu, Jun Wang, X. Liu, J. Gou, H. Zhou, W. Yao, Y. Jiang, Terahertz transmittance and metal-insulator phase transition properties of M2 phase VO₂ films induced by Cr doping, *Applied Surface Science*, 455 (2018) 622-628.
- [8] Z. Cao, X. Xiao, X. Lu, Y. Zhan, H. Cheng, G. Xu, A simple and low-cost combustion method to prepare monoclinic VO₂ with superior thermochromic properties, *Scientific reports* 6:39154 (2016) 1-9.

- [9] T. D. Manning, I. P. Parkin, M. E. Pemble, D. Sheel, D. Vernardou, Intelligent Window Coatings: Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition of Tungsten-Doped Vanadium Dioxide, *Chemistry of Materials*, 16 (2004) 744-749.
- [10] J. Du, Y. Gao, H. Luo, Z. Zhang, L. Kang, Z. Chen, Formation and metal-to insulator transition properties of VO₂-ZrV₂O₇ composite films by polymer-assisted deposition, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 95 (2011) 1604-1609.
- [11] S. Wang, M. Liu, L. Kong, Y. Long, X. Jiang, A. Yu, Recent progress in VO₂ smart coatings: Strategies to improve the thermochromic properties, *Progress in Materials Science*, 81 (2016) 1-54.
- [12] A. A. Akande, K. E. Rammutla, T. Moyo, N. S. E. Osman, S. S. Nkosi, C. J. Jafta, B. W. Mwakikunga, Magnetism variations and susceptibility hysteresis at the metal-insulator phase transition temperature of VO₂ in a composite film containing vanadium and tungsten oxides, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 375 (2015) 1-9.
- [13] J. Zou, Y. Peng, H. Lin, A low-temperature synthesis of monoclinic VO₂ in an atmosphere of air, *Journal of Material Chemistry A*, 1 (2013) 4250-4254.
- [14] <http://www.gradimo.hr/clanak/pametni-proizvodi-i-sustavi/39910> (pristup 13.4.2019.)
- [15] R. Baetens, B. P. Jelle, A. Gustavsen, Properties, requirements and possibilities of smart windows for dynamic daylight and solar energy control in buildings: A state-of-the-art review, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 94 (2010) 87-105.
- [16] J. Hu, X. (Bill) Yu, Optical properties of smart thermochromic film by computational optical model, *Optik*, 157 (2018) 1-10.
- [17] <https://hr.wikipedia.org/wiki/Cirkonij> (pristup 12.4.2019)
- [18] Opća i anorganska kemija, I. Filipović, S. Lipanović- Školska knjiga, Zagreb, 1995, p. 969-980.
- [19] L. Chen, C. Huang, G. Xu, L. Miao, J. Shi, J. Zhou, X. Xiao, Synthesis of Thermochromic W-Doped VO₂ (M/R) Nanopowders by a Simple Solution-Based Process, *Journal of Nanomaterials*, 2012: 491051 (2012) 1-8.

- [20] F. J. Morin, Oxide which show a meta to insulator transition at the neel temperature, Number Physical Review Letters, 3 (1959) 34-36.
- [21] Y. Su, A. Pan, Y. Wang, J. Huang, Z. Nie, X. An, Sh. Liang, Template-assisted formation of porous vanadium oxide as high performance cathode materials for lithium ion batteries, Journal of Power Sources, 295 (2015) 254-258.
- [22] V. Eyert, The metal-insulator transitions of VO₂: A band theoretical approach, Annals Of Physics, 11 (2002) 650-702.
- [23] G. P. Nagabhushana, G. T. Chandrappa, Facile solution combustion synthesis of monoclinic VO₂: a unique and versatile approach, Journal of Materials Chemistry A, 1 (2013) 11539-11542.
- [24] K. Cherenack, C. Zysset, T. Kinkeldei, N. Münzenrieder, G. Tröster, Woven Electronic Fibers with Sensing and Display Functions for Smart Textiles, Advanced Materials, 22 (2010) 5178-5182.
- [25] R. Xie, C. T. Bui, B. Varghese, Q. Zhang, C. H. Sow, B. Li, J. T. L. Thong, An Electrically Tuned Solid-State Thermal Memory Based on Metal–Insulator Transition of Single-Crystalline VO₂ Nanobeams, Advanced Materials, 21 (2011) 1602-1607.
- [26] Y. Li, J. Liu, D. Wang, Y. Dang, Effects of Zirconium Ions Doping on the Structural and Thermo-chromic Properties of VO₂ Thin Films, Journal of Electronic Materials, 46 (2017) 6466-6472.
- [27] J. Nag, R. F. Haglund Jr, Synthesis of vanadium dioxide thin films and nanoparticles, Journal of Physics.: Condensed Matter, 20:264016 (2018)1-14.
- [28] N. Pinna, M. Niederberger, Surfactant-Free Nonaqueous Synthesis of Metal Oxide Nanostructures, Angewandte Chemie International Edition., 47 (2008) 5292-5304.
- [29] V. Tomašić, M. Rogošić, S. Kurajica, G. Matijašić, Katalog opreme, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb 2007.
- [30] J. Macan, Struktura i svojstva anorganskih materijala, Interna skripta Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb 2006, p.7-10.

- [31] <https://www.thermofisher.com/us/en/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/spectroscopy-elemental-isotope-analysis-learning-center/molecular-spectroscopy-information/ftir-information/ftir-basics.html>, (pristup 10.4.2019)
- [32] A. Gonçalves, J. Resende, A. C. Marques, J. V. Pinto, D. Nunes, A. Marie, R. Goncalves, L. Pereira, R. Martins, E. Fortunato, Smart optically active VO₂ nanostructured layers applied in roof-type ceramic tiles for energy efficiency, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 150 (2016) 1-9
- [33] C. J. Fu, Z. W. Zhan, M. Yu , S. M. Li, J. H. Liu, L. Dong, Influence of Zr/Si molar ratio on structure, morphology and corrosion resistant of organosilane coatings doped with zirconium (IV) n-propoxide. *Intational Journal of Electrochemical Science*, 9 (2014) 2603-2619.
- [34] M. R. Elvira, M. A. Mazo, A. Tamayo, F. Rubio, J. Rubio, J. L. Oteo, Study and characterization of organically modified silica-zirconia anti-graffiti coatings obtained by sol-gel. *Journal Of Chemistry and Chemical Engineering*, 7 (2013) 120-131.
- [35] V. N. Krasilnikov, A. P. Shtin, O. I. Gyrdasova, I. V. Baklanova, and L. A. Perelyaeva, Vanadyl and Titanium Glycolates as Precursors for the Preparation of Oxide Materials in the Form of Elongated Microparticles and Nanoparticles, *Nanotechnologies in Russia*. 3 (2008) 106-111.
- [36] R. Basu, S. Dhara, Spectroscopic study of native defects in the semiconductor to metal phase transition in V₂O₅ nanostructure, *Journal of Applied Physics*, 123:161550 (2018) 1-5.
- [37] Y. Zhang, VO₂(B) conversion to VO₂(A) and VO₂(M) and their oxidation resistance and optical switching properties, *Materials Science-Poland*, 34 (2016) 169-176.
- [38] H. Ji, D. Liu, H. Cheng, C. Zhang, L. Yang, D. Ren, Infrared thermochromic properties of monoclinic VO₂ nanopowders using a malic acid-assisted hydrothermal method for adaptive camouflage, *RSC Advanced*, 7 (2017) 5189-5194
- [39] X. Wu, Z. Wu, C. Ji, H. Feng, X. Ma, Y. Su, Y. Zhou, J. Wang, Y. Jiang, Influence of infrared optical properties by transformation of the crystal structure in Al-doped vanadium dioxide films, *Optical Materials Express*, 6:3500 (2016) 1-7.

- [40] A. Slurca, B. Orel, IR spectroscopy of crystalline V_2O_5 films in different stages of lithiation, *Electrochimica Acta*, 44 (1999) 3051-3057.
- [41] M. Farahmandjou, N. Abeiyan, Chemical Synthesis of Vanadium Oxide (V_2O_5) Nanoparticles Prepared by Sodium Metavanadate, *J Nanomedicine Research*, 5:00103 (2017) 1-4.
- [42] V. R. Chinchamatpure, S. M. Chore, S. S. Patil, G. N. Chaudhari, Synthesis and Electrical Characterization of ZrO_2 Thin Films on Si(100), *Journal of Modern Physics*, 3 (2012) 69-73.
- [43] P. Jin, S. Tanemura, $V_{1-x}MoxO_2$ thermochromic films deposited by reactive magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, 281-282 (1996) 239-242.
- [44] D. J. Shelton, K. R. Coffey, G. D. Boreman, Experimental demonstration of tunable phase in a thermochromic infrared-reflectarray metamaterial, *Optics Express*, 18 (2010) 1330-1335.
- [45] Y. Wu, L. Fan, Q. Liu, S. Chen, W. Huang, F. Chen, G. Liao, C. Zou, Z. Wu, Decoupling the Lattice Distortion and Charge Doping Effects on the Phase Transition Behavior of VO_2 by Titanium (Ti^{4+}) Doping, *Scientific Reports*, 5:9328 (2015) 1-8.
- [46] X. Tan, T. Yao, R. Long, Z. Sun, Y. Feng, H. Cheng, X. Yuan, W. Zhang, Q. Liu, C. Wu, Y. Xie, S. Wei, Unraveling Metal-insulator Transition Mechanism of VO_2 Triggered by Tungsten Doping, *Scientific Reports*, 2:466 (2012) 1-6.

Popis kratica:

VO₂(M) – Vanadijev (IV) oksid monoklinske strukture

VO₂(R) – Vanadijev (IV) oksid strukture rutila

IC – infra crveno

UV – ultra ljubičasto

FTIR – infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom signala

SEM – pretražna elektronska mikroskopija

TGA – termogravimetrijska analiza

DSC – diferencijalna pretražna kalorimetrija

XRD – rendgenska difrakcija

T_c – temperatura fazne transformacije

T_{lum} – propusnost vidljivog svjetla

ΔT_{sol} – sposobnost modulacije solarne energije

6. Životopis

2004 godine završavam srednju školu „Medicinska škola Dubrovnik“ smjer Farmaceutski tehničar. Zapošljam se i radim kao tehničar u ljekarni. 2014 godine upisujem se na Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije. Preddiplomski studij, Primijenjena kemija, završavam 2017 godine obranom završnog rada na temu „Sorpcija prazikvantela na prirodne uzorke tla i sedimenata“. Iste godine upisujem diplomski studij Primijenjene kemije, modul primijenjena organska kemija. Tijekom diplomskog studija sudjelujem s posterskim priopćenjem na Susretu mladih kemijskih inženjera (veljača 2018) te s usmenim priopćenjem na I. studentskom kongresu o inženjerstvu materijala (veljača – ožujak 2019). Također sam sudjelovala u organizaciji 5. Sajma ideja na FKIT-u (listopad 2018). Sudjelovala sam i u radu radionice Kako napisati EU projekt (travanj 2018) te, tečaja i radionice Tehnike zaštite od korozije čelika u betonu (listopad 2018). 2018. godine nagrađena sam Dekanovom nagradom za zapaženi studentski znanstveni rad. Od studenog 2018 godine radim kao student u Plivi.