

UNIVERZA V LJUBLJANI  
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA  
ODDELEK ZA LESARSTVO

Jaka Gašper PEČNIK

**SINTEZA DELCEV TiO<sub>2</sub> NA POVRŠINI LESA S  
HIDROTERMALNIM POSTOPKOM**

DIPLOMSKI PROJEKT  
Univerzitetni študij – 1. stopnja

**SYNTHESIS OF TiO<sub>2</sub> PARTICLES ON A WOOD SURFACE BY THE  
HYDROTHERMAL PROCESSING**

B. SC. THESIS  
Academic Study Programmes

Ljubljana, 2012

Diplomski Projekt je zaključek Univerzitetnega študija lesarstva – 1. stopnje. Izveden je bil na Katedri za lepljenje, lesne kompozite in obdelavo površin na Oddelku za lesarstvo Biotehniške fakultete Univerze v Ljubljani.

Senat Oddelka za lesarstvo - BF je 12. 4. 2012 sprejel temo in za mentorja diplomskega dela imenoval prof. dr. Marka Petriča, za recenzentko pa doc. dr. Ido Poljanšek.

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik:

Član:

Član:

Datum zagovora:

Diplomski projekt je rezultat lastnega raziskovalnega dela. Podpisani se strinjam z objavo svoje naloge v polnem tekstu na spletni strani Digitalne knjižnice Biotehniške fakultete. Izjavljam, da je naloga, ki sem jo oddal v elektronski obliki, identična tiskani verziji.

Jaka Gašper Pečnik

## KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD Du1  
DK UDK 630\*842  
KG titanov dioksid/sinteza/hidrotermalni postopek/les/smreka  
AV PEČNIK, Jaka Gašper  
SA PETRIČ, Marko (mentor)/POLJANŠEK, Ida (recenzentka)  
KZ SI-1000, Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34  
ZA Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo  
LI 2012  
IN SINTEZA DELCEV TiO<sub>2</sub> NA POVRŠINI LESA  
S HIDROTERMALNIM POSTOPKOM  
TD Diplomski projekt (univerzitetni študij – 1. stopnja)  
OP VII, 34 str., 1 pregl., 19 sl., 20 vir.  
IJ sl  
JI sl/en  
AI Preučevali smo možnost sinteze nanodelcev TiO<sub>2</sub> na površini smrekovega lesa. Nanodelce smo na površini lesa poskušali tvoriti s hidrotermalnim postopkom. Vzorce smo po obdelavi z vodno raztopino TiCl<sub>4</sub> in HCl analizirali z vrstičnim elektronskim mikroskopom (SEM) ter z ramansko in energijsko disperzivno spektroskopijo (EDS). Ugotovili smo, da so na površinah vzorcev nastali delci, kar se je navzven kazalo v belkasti barvi površin. Nastali delci so bili do 500 nm veliki skupki kristalov titanovega dioksida rutilne oblike.

### KEY WORDS DOCUMENTATION

DN Du1  
DC UDC 630\*842  
CX titanium dioxide/synthesis/hydrothermal procedure/spruce/wood  
AU PEČNIK, Jaka Gašper  
AA PETRIČ, Marko (mentor)/POLJANŠEK, Ida (recenzent)  
PP SI-1000, Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34  
PB University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Wood Science  
and Technology  
PY 2012  
TI SYNTHESIS OF TiO<sub>2</sub> PARTICLES ON A WOOD SURFACE  
BY THE HYDROTHERMAL PROCESSING  
DT B. Sc. Thesis (Academic Study Programmes)  
NO VII, 34 p., 1 tab., 19 fig., 20 ref.  
LA sl  
AL sl/en  
AB We studied the possibility of synthesis of nanoparticles of titanium dioxide on a surface of spruce wood. After treatment in the aqueous solution of TiCl<sub>4</sub> in HCl, the wooden samples were analysed with SEM, raman spectroscopy and EDS. It was stated, that small particles were formed on the surfaces, exhibited by their white colour. The particles were up to 500 nm large agglomerates of titanium dioxide in the rutile form.

## KAZALO VSEBINE

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA .....	III
KEY WORDS DOCUMENTATION .....	IV
KAZALO VSEBINE .....	V
KAZALO PREGLEDNIC .....	VII
KAZALO SLIK .....	VII
1 UVOD .....	1
1.1 OPREDELITEV PROBLEMA .....	2
1.2 CILJ RAZISKAVE .....	3
1.3 DELOVNE HIPOTEZE .....	3
2 PREGLED OBJAV .....	3
3 MATERIALI IN METODE .....	8
3.1 MATERIALI .....	8
3.1.1 Les smrekovine .....	8
3.1.2 Natrijev dodecil sulfat (SDS) .....	8
3.1.3 Titanov tetraklorid .....	9
3.1.4 Klorovodikova kislina .....	9
3.2 METODE .....	9
3.2.1 Aktivacija površine vzorcev z raztopino SDS .....	9
3.2.2 Priprava raztopine TiCl <sub>4</sub> .....	11
3.2.3 Ramanska spektroskopija .....	12
3.2.4 Preiskave z vrstičnim elektronskim mikroskopom in EDX (EDS) spektroskopijo .....	13
4 REZULTATI IN RAZPRAVA .....	15
4.1 SINTEZA DELCEV TiO <sub>2</sub> .....	15
4.1.1 Analiza SEM kontrolnega vzorca .....	17
4.1.2 Analiza SEM suhega vzorca .....	18
4.1.3 Analiza SEM mokrega vzorca .....	21
4.1.4 Analiza SEM vakuumiranega vzorca .....	22

4.1.5 Analiza EDS .....	24
4.1.6 Ramanska spektroskopija .....	25
4.1.6 Ocena o uspešnosti sinteze delcev TiO <sub>2</sub> na površinah lesa .....	29
5 SKLEPI.....	30
6 POVZETEK .....	31
7 VIRI .....	32
ZAHVALA.....	

## KAZALO PREGLEDNIC

Preglednica 1: EDS analiza elementov.....	24
---	----

## KAZALO SLIK

Slika 1: Impregnacija vzorcev z raztopino SDS .....	10
Slika 2: Priprava raztopine TiCl <sub>4</sub> .....	11
Slika 3: Impregnacija vzorcev z vodno raztopino TiCl <sub>4</sub> in HCl.....	12
Slika 4: Priprava vzorcev za SEM analizo .....	14
Slika 5: Tриje obdelani vzoreci in kontrolni vzorec na desni.....	15
Slika 6: Kontrolni vzorec (1000× povečava).....	17
Slika 7: Kontrolni vzorec (5000× povečava).....	18
Slika 8: Suh vzorec (1000× povečava).....	19
Slika 9: Suh vzorec (5000× povečava).....	20
Slika 10: Suh vzorec (10000× povečava).....	20
Slika 11: Moker vzorec (1000× povečava). ....	21
Slika 12: Moker vzorec (10000× povečava) .....	22
Slika 13: Vakuumiran vzorec (1000x povečava) .....	23
Slika 14: Vakuumiran vzorec (5000x povečava) .....	23
Slika 15.: Ramanski spekter delcev TiO <sub>2</sub> .....	25
Slika 16: Prikazan graf predstavlja ramanski spekter brukita, anatasa in rutila. Intenzitete vrhov posamezno kristalinično struktur se med sabo razlikujejo (Meinhold, 2010)...	26
Slika 17: Del vzorca, na katerem smo posneli ramanski spekter. ....	27
Slika 18: Posnetek dela vzorca za ramansko spektroskopijo, ki je na sliki 16 označen z modrim okvirjem. ....	27
Slika 19: Povečava dela vzorca za ramansko spektroskopijo, ki je označen z modrim okvirjem na sliki 17. ....	27

## 1 UVOD

Les je že od nekdaj prepoznan kot odličen material za izdelke za notranjo in zunanjo uporabo, zato se pogosto uporablja kot naravni material za izdelavo stavbnega pohištva, konstrukcij, ostrešij, vrtnega pohištva, ograj, balkonov itd. Značilno za les je, da ima glede na svojo nizko gostoto odlične mehanske lastnosti, kar mu daje prednost pred ostalimi materiali. Je prijazen ter topel na otip, poleg vsega pa ni okoljsko sporen material.

Les se velikokrat uporablja pri izdelkih za zunanjo uporabo, zato si običajno želimo, da bi ostal čim dlje v izvornem stanju. Ker pa je takšen les izpostavljen odprtemu okolju, na njegove lastnosti negativno vplivajo abiotski in biotski dejavniki. Najučinkovitejša je konstrukcijska zaščita lesa, na žalost pa ta ni vedno mogoča. Zato se v takšnih primerih poslužujemo uporabe zaščite z različnimi impregnacijskimi in premaznimi sredstvi. Med premaznimi sredstvi imamo na voljo vrsto barvnih ter transparentnih lakov, emajlov, lazur ter drugih zaščitnih sredstev.

Še posebej pomembna je zaščita lesa pred ultra vijolično svetlobo. Spekter UV svetlobe glede na valovno dolžino delimo na območja A, B in C. Večino sončevega sevanja uvrščamo v območje UV-A, ki ga imenujemo tudi dolgovalovno sevanje. Prav ta del spektra UV svetlobe najbolj vpliva na degradacijo lesa. UV svetloba se najbolj absorbira v ligninu (le-ta predstavlja približno 30 % celotne zgradbe lesa). Žarki ob prodiranju v les postopoma povzročajo nastanek razpok, degradacijo lignina ter posledično razpad vezi med kemijskimi komponentami lesa. S tem se življenska doba lesa zmanjšuje, saj so z nastankom razpok na površju omogočeni boljši pogoji za vdor različnih organizmov, zaradi degradacije lignina pa les izgubi tudi trdnostne lastnosti (Ultravijolično valovanje, 2012).

Da bi preprečili ali vsaj omilili degradacijo lesa, ki jo povzroča UV sevanje, v premaznih sredstvih uporabljajo UV-absorberje, lovilce prostih radikalov in pigmente. Kot pigment so najpogosteje uporabljeni delci titanovega dioksida (TiO<sub>2</sub>), ki UV-svetlogo odbijajo in

sipajo, ter jo tudi absorbirajo in pretvorijo v neškodljivo toploto. TiO<sub>2</sub> se običajno uporablja kot pigment bele barve. V nano obliku svetlobe ne sipa, zato je transparenten, hkrati pa vseeno dobro absorbira UV-žarke. Uporaba nano TiO<sub>2</sub> v premaznih sredstvih zadnja leta močno narašča.

Komercialno je dostopnih precej transparentnih premazov za les, vendar do sedaj še ni bil razvit popolnoma učinkovit transparentni premaz, ki bi zagotavljal zaščito lesa proti učinkom UV svetlobe (Saha, 2011). Ena od možnosti za zaščito je neposredna sinteza delcev zaščitnega pigmenta, vključno s TiO<sub>2</sub>, na površini snovi, ki bo med uporabo izpostavljena UV svetlobi. Neposredna sinteza TiO<sub>2</sub> je že poznana v primeru različnih materialov. Tudi na lesu so že uspešno izvedli tvorbo delcev TiO<sub>2</sub>. Razvitih je bilo tudi nekaj metod, s katerimi bi lahko delce TiO<sub>2</sub> vezali na površino lesa. Rezultati so obetavni, saj površina lesa, modificirana z delci TiO<sub>2</sub> oz. z nanokristali te snovi, zavira UV-degradacijo lesa (Sun in sod., 2011). Pri naši raziskavi bomo zato izvedli in preverili novo metodo tvorjenja nanodelcev na lesu, na osnovi metod, o katerih poročajo v literaturi.

## 1.1 OPREDELITEV PROBLEMA

Zaščita lesa pred UV sevanjem je zelo pomembna, kajti les oz. lignin v lesu močno absorbira valovne dolžine UV-A svetlobe, ki ga močno degradirajo. Da bi ta pojav preprečili, si pomagamo z različnimi pristopi: dodajanje pigmentov v premaze, večanje debeline prekrivnega sistema ipd. V zadnjem času so velikokrat uporabljeni tudi nanodelci, ki zaradi svojih specifičnih lastnosti poleg odlične UV-zaščite zagotavljajo tudi transparentnost premazov. Ena od komercialno uspešnih snovi, ki se uporablja v obliku nanodelcev je tudi TiO<sub>2</sub>, ki služi kot UV absorber v premaznih sredstvih večinoma tako, da je dispergiran v premaz. Zaščito pred UV svetlogo pa bi bilo možno doseči tudi drugače, tako da bi delce TiO<sub>2</sub> s sintezo vključili direktno v površinsko plast lesa. Na ta način bi omogočili enakomerno porazdelitev TiO<sub>2</sub> na površini lesa. Zaradi relativne majhnosti kristalov ostane nanos transparenten, torej ostane naravna tekstura lesa vidna. Hidrotermalni postopki sinteze delcev TiO<sub>2</sub> na površinah so večinoma že poznani pri drugih materialih (polimeri, kovine), počasi pa se uveljavljajo tudi postopki za sintezo na

lesu. Zato bomo proučili možnost sinteze TiO<sub>2</sub> s hidrotermalnim postopkom tudi na lesu. Vezava in tvorjenje TiO<sub>2</sub> na lesu predstavlja izziv, še posebej, če želimo pripraviti rutilno kristalinično obliko TiO<sub>2</sub>, saj postopek pretvorbe (kalcinacije) rutila iz anatasa poteka pri precej visokih temperaturah.

## 1.2 CILJ RAZISKAVE

Cilj raziskave pri diplomske nalogi je sintetizirati delce TiO<sub>2</sub> na smrekovem lesu iz vodne raztopine TiCl<sub>4</sub> s pomočjo površinsko aktivne snovi natrijevega dodecil sulfata (SDS). Z vrstično elektronsko mikroskopijo (SEM) bomo sintetiziranim delcem ocenili obliko in v drugi fazi identificirali vrsto in obliko sintetiziranih delcev ter določili njihovo velikost. Elementno analizo bomo izvedli z energijskim disperzijskim analizatorjem rentgenskih žarkov (EDX) in s tem določili kemijsko sestavo sintetiziranih delcev. Preverili bomo še kristalinično obliko nastalih delcev z ramansko spektroskopijo. Predvidevamo, da bi s sintezo delcev TiO<sub>2</sub> direktno na površini lesa morda lahko v prihodnje les bolje zaščitili pred UV degradacijo in s tem tudi podaljšali njegovo trajnost.

## 1.3 DELOVNE HIPOTEZE

Na osnovi podatkov iz literature predvidevamo, da je možno delce TiO<sub>2</sub> s hidrotermalnim postopkom pripraviti tudi na površinah lesa in ne samo na sintetičnih polimernih materialih ali kovinah. Predpostavljamo, da bo možno določiti njihovo velikost in potrditi kemijsko sestavo. Predvidevamo tudi, da bo možno pripraviti rutilno obliko titanovega dioksida.

## 2 PREGLED OBJAV

Ob izpostavitvi lesa zunanjim vremenskim vplivom se površina lesa počasi stara, še toliko bolj pa, kadar je izpostavljena direktni sončni svetlobi (Derbyshire in Miller, 1981). Les dobro absorbira sončno svetlobo. Ob spremjanju količine prisotne vlage se les krči in nabreka, posledice tega so mnoge mikro in makro razpoke na površini lesa. Sončna

svetloba lahko tako vpliva ne samo na površino lesa, temveč lahko prodira tudi globlje v razpoke. Ob tem prihaja do fotodegradacije lesa. Fotodegradacija poteka pri obsevanju lesa s svetlobo valovnih dolžin pod 600 nm. Ta lahko v les prodre tudi do 200 μm. Največ poškodb na lesu pa povzroči UV svetloba, ki lahko prodre do 75μm globoko v les (Feist in Hon, 1984; MacLeod in sod., 1995; cit. Po Tomažič, 2006). UV svetloba degradira celulozo, hemiceluloze in lignin. Slednji absorbira UV svetlobo najbolj intenzivno, saj lahko vpije kar med 80 % – 95 % vpadne UV svetlobe (Hon, 1991).

Ob izpostavitvi lesa sončni svetlobi poteče diskoloracija, ki je posledica modifikacije kromofornih skupin lignina, pri absorpciji UV svetlobe valovnih dolžin med 300 nm in 400 nm. Pri obsevanju z UV svetlogo nastajajo nizkomolekularni produkti in prosti radikali v ligninu in v hemicelulozi. Ob prisotnosti kisika je tvorjenje radikalov še enostavnejše (Hon in Chang, 1984; cit. Po Tomažič, 2006).

Različni načini zaščite pred škodljivim delovanjem sončne svetlobe so kar precej znani. Površino lesa lahko pred fotodegradacijo zaščitimo s premazi ali pa s kemično modifikacijo. Razlika med zaščito s premazi in kemično modifikacijo je v tem, da je modifikacija enkratni dogodek, medtem ko je zaščito s premazi potrebno obnavljati (Tomažič, 2006).

Nanodelci so delci, kjer ima vsaj en delec v eni dimenziiji velikost do 100 nm. Delce lahko med drugim delimo na fine (~ 200 nm) in ultrafine (~ < 20 nm –100 nm). Za nanodelce je značilno, da imajo zaradi večjega števila atomov na površini drugačne lastnosti kakor večji delci iz istega materiala (Tedesco in sod., 2008). Pri nanodelcih ne moremo določiti njihovih snovnih lastnosti, ker pri tako majhnih delcih prevladujejo površinske lastnosti snovi. Z zmanjševanjem velikosti delcev se povečuje njihova specifična površina, vendar pa se masa s tem ne povečuje. Na tej veliki skupni površini se hitreje tvorijo proste kemijske vezi ali električni naboji, ki določajo lastnosti delca.

Titanov dioksid je spojina, ki jo tvorita elementa titan in kisik. Elementa spojine sta med seboj trdno povezana in v skupini delci tvorijo aggregate. Ti pa pri večji količini tvorijo

agglomerate, ki jih povezujejo Van der Waalsove vezi. Temperaturo tališča ima pri 1800 °C. Je stabilna spojina, zdravju neškodljiva in je značilno bele barve. Ima dobre optične lastnosti, zato dobro sipa svetlobne žarke in jih slabo absorbira (Lešnik, 2011). Nanodelci titanovega dioksida so znani kot izredno učinkovit fotokatalizator in se pogosto uporablja pri prečiščevanju vode in zraka (Chen in sod., 2007). Zaradi teh lastnosti ter tipične bele barve se veliko uporablja kot pigment pri barvanju papirja, živil, keramike, lepil, tekstila, kozmetike itd. Ker je netopen v večini organskih in anorganskih reagentov, ga v barve dodajajo kot pigment (Lešnik, 2011). Titanov dioksid obstaja v vsaj treh glavnih kristaliničnih oblikah: anatas, brokit, rutil (Chen in sod., 2007). Komercialno je dosegljiv v obliki rutila in anatasa. Anatas ima boljše fotokatalitične lastnosti, po drugi strani pa je rutil bolj kemično stabilen, ima tudi večji lomni količnik in se uporablja kot UV-absorber (bolje lomi svetlobne žarke) (Chen in sod., 2007).

Nanokristalinične oblike TiO<sub>2</sub> je zelo težko pridobivati pri nizkih temperaturah. Običajno so za pripravo kristaliničnega rutila potrebne visoke temperature (kalcinacija anatasa v fazo rutila ponavadi poteče pri približno 600 °C – 800 °C). Neizogibna posledica postopka kalcinacije pa je tudi nastanek agregatov in rast velikosti nanokristalitov, kar je pogosto nezaželeno. V iskanju alternative so se pojavili predlogi, da bi lahko rutil pri nižjih temperaturah pridobivali s hidrotermalnim postopkom in s hidrolizo vodne raztopine TiCl<sub>4</sub>. Vendar naj bi bilo pridobivanje primerno oblikovanih rutilovih nanodelcev preko hidrolize v raztopini veliko zahtevnejše kot postopek preko anatasa (Chen in sod., 2007).

Chen in sod. (2007) so izvedli raziskavo o sintezi nanodelcev rutila (TiO<sub>2</sub>) pri nizkih temperaturah v vodni raztopini na kroglicah polistirena (PS). Opisali so enostavno pot do sinteze nanostrukturiranega rutila pri temperaturi 100 °C iz vodne raztopine TiCl<sub>4</sub>. S pomočjo anionskega surfaktanta (SDS – natrijev dodecil sulfat) so plast za plastjo uspeli tvoriti nanodelce TiO<sub>2</sub> na PS in tako pripravili votle sferične delce TiO<sub>2</sub> z nanokristalinično zrnato strukturo pri kontroliranih pogojih. Vzorce polistirena velikosti okoli 0,2 mm ter teže 1 g so očistili z raztopinama 28 % NH<sub>3</sub> (3 mol/L), HCl (3 mol/L) ter z etanolom in destilirano vodo. Vzorce očiščenega polistirena so nato potopili v raztopino SDS (5 mmol/L) za dve uri. Nato so vzorce prečistili z destilirano vodo, jih posušili in potopili v

raztopino TiO<sub>2</sub>, ki so jo pripravili iz mešanice titanovega tetraklorida in klorovodikove kisline. Vzorce so nato 2 uri segrevali v vročem mediju pri temperaturi 80°C. Nato so pustili delce 24 ur pri sobni temperaturi, jih sprali z destilirano vodo ter posušili. Tvorili so se enoplastni delci TiO<sub>2</sub>, ki so bili enakomernih velikosti ter oblik. V želji po povečanju debeline nanosa TiO<sub>2</sub> so pripravili tudi večslojne nanose, ki so jih dosegli po isti metodi kot prvi sloj (spremenili so le koncentracijo SDS na 7 mmol/L, da so se tvorile micele). Ugotovili so, da je količina TiO<sub>2</sub> in debelina plasti slojev naraščala. Delce TiO<sub>2</sub>/PS z večslojnimi nanosi so nato s postopkom kalcinacije segregirali s 100 °C na 450 °C (s hitrostjo 40 °C/min), ter pri tej temperaturi opazili, da jim je uspelo dobiti votle sferične TiO<sub>2</sub> delce. Opazili so, da so se delci TiO<sub>2</sub> na kroglicah PS z dvema slojema hitreje degradirali. Votli sferični delci TiO<sub>2</sub> so pokazali višjo fotokatalitično aktivnost kot delci TiO<sub>2</sub>/PS.

V raziskavi o hidrotermalni sintezi rutila TiO<sub>2</sub> na submikroskopskem nivoju na površini lesa, so avtorji (Sun in sod., 2011) poizkušali preveriti učinkovitost te potencialne metode za zaščito lesa pred degradacijo zaradi UV svetlobe. Dokazali so, da se lahko delci rutila in anatasia TiO<sub>2</sub> submikrometrskih velikosti na površini lesa tvorijo enostavno z uporabo hidrotermalne metode. Ugotovili so tudi, da so se na površini (zaradi povečane temperature in obstoja hidroksilnih skupin) tvorile vezi med delci rutila in hidroksilnimi skupinami v lesu. Vzorce so izpostavili postopku pospešenega staranja (izpostavljanja UV svetlobi, močenja z vodo in segrevanja) in nato z uporabo spektrofotometra izračunali barvno razliko ( $\Delta E^*$ ) med posameznimi vzorci, kjer je manjša barvna razlika pomenila večjo odpornost na UV sevanje. Opazili so, da so se vzorci z nanosom rutilnega TiO<sub>2</sub> izkazali precej bolj odporne proti staranju, ki ga povzroča UV svetloba, kot vzorci lesa, kjer se je tvoril anatas, oz. kot vzorci, ki niso bili obdelani, saj so delci rutila veliko bolje absorbirali UV svetlubo. Tako so potrdili, da modifikacija lesa z rutilnim TiO<sub>2</sub> lahko prispeva k boljši odpornosti lesa pred UV svetlobo, ima pa tudi to dobro lastnost, da ne vpliva na izgled lesene površine.

Zhang in sod. (1999) so iz raztopine sintetizirali nanokristalinične delce prahu TiO<sub>2</sub> preko hidrolize TiCl<sub>4</sub> v vodni raztopini. Zaradi eksotermne reakcije ob raztopljanju TiCl<sub>4</sub>, so uporabili vodno kopel, ki je bila hlajena z ledom. Tako so reakcijo upočasnili in pripravili

vodno raztopino. Razen majhnega deleža prisotnih sulfatnih ionov, je bil praškasti del večinoma čisti anatas. Primarna velikost delcev anatasa je bila manjša kot pred oksidacijo, poleg tega pa je bila pretvorba iz anatasa v rutil zavrta. Ugotovili so tudi, da imata na morfologijo in kristalizacijo delcev slab vpliv tako temperatura hidrotermične obdelave kot tudi delež prisotnih sulfatnih ionov.

Znano je, da se delci TiO<sub>2</sub> uporabljajo med drugim tudi za zaščito površine lesa pred fotodegradacijo zaradi UV sevanja. Godnjavec J. in sod. (2011) so ugotavljali stabilizacijo rutila TiO<sub>2</sub> s 3-glicidiloksipropiltrimetoksisilanom (GLYMO) v poliakrilnem transparentnem premazu. Kot navajajo v svojem članku, so površino nanodelcev obdelali z GLYMO za optimizacijo dispergiranja. Vezavo te spojine na površino nanodelcev TiO<sub>2</sub> so analizirali s spektroskopskimi metodami. Stabilnost TiO<sub>2</sub> nanodelcev v akrilnem transparentnem premazu so analizirali z meritvijo zeta potenciala, za mikrostruktorno analizo nanodelcev pa so uporabili SEM. Testirali so učinkovitost UV absorpcije akrilnega premaza, ki je bil površinsko obdelan z rutilnimi nanodelci TiO<sub>2</sub> z namenom doseganja boljše disperzibilnosti. Po izvedenem postopku pospešenega staranja akrilnega premaza so izmerili njegov sijaj in ugotovili, da površinska obdelava nanodelcev z GLYMO izboljša disperzibilnost in ohrani UV zaščitne lastnosti premaza.

### 3 MATERIALI IN METODE

#### 3.1 MATERIALI

##### 3.1.1 Les smrekovine

Les smreke (*Picea abies* Karst.) je rumenkaste bele barve brez obarvane jedrovine. Je srednje mehka lesna vrsta in ima zelo dobre elastične lastnosti ter glede na nizko gostoto dobro trdnost. Vsebuje smolne kanale in ima očitne razlike med ranim in kasnim lesom. Spada med naravno srednje trajen les, proti insektom in glivam pa ni odporna (Čufar, 2001).

Za raziskavo smo uporabili smrekove vzorce dimenzij 2,5 cm × 2,5 cm × 3 cm. Branike vzorcev so bile orientirane med 20° in 45°. Pripravili smo naslednje vzorce:

- suh vzorec (60 % vlažnost zraka, 20 °C ),
- moker vzorec (vzorec potopljen v vodo sedem dni),
- vakuumiran vzorec (vakuumiran po metodi polnih lumnov) in
- kontrolni vzorec, zračno suh vzorec, ki ni bil tretiran.

Za vsako skupino smo uporabili po dva vzorca.

##### 3.1.2 Natrijev dodecil sulfat (SDS)

Formula: C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>NaO<sub>4</sub>S

Molska masa: 288,38 g/mol

Čistost snovi (pu): 98,5 %

(Proizvajalec Sigma Aldrich)

To je organska spojina oz. anionski detergent, ki se pogosto uporablja za čiščenje površin. Sestavlja ga 12 ogljikovih atomov in sulfatne skupine. Je značilen detergent in se pogosto uporablja za kozmetične izdelke in razmaščevalce, v našem primeru pa kot surfaktant (Kosmač, 2008).

### 3.1.3 Titanov tetraklorid

Formula: TiCl<sub>4</sub>

Molska masa: 189,68 g/mol

(Proizvajalec Sigma Aldrich).

Je anorganska spojina, ki služi za proizvodnjo titanovega dioksida. Ob stiku z vodo tvori meglico oblakov TiO<sub>2</sub> in HCl, saj z vodo burno reagira (Enačba 1). S hidrolizo ob sproščanju HCl nastane titanov dioksid (Titanov tetraklorid, 2012).



### 3.1.4 Klorovodikova kislina

Formula: HCl

Molska masa: 36,46 g/mol

(Proizvajalec Merck).

Uporabili smo predhodno pripravljeno raztopino 4 mol/L HCl, ki jo bila pripravljena iz koncentrirane, 37 % vodno raztopino HCl. Veliko se uporablja za izdelavo monomerov pri pripravi polivinilklorida (PVC), metil diizocianata (MDI) (HCl, 2012).

## 3.2 METODE

Pri raziskavi smo se opirali na članek Chena in sodelavcev (2007) o pripravi nanodelcev rutila TiO<sub>2</sub> iz raztopine TiCl<sub>4</sub> pri nizkih temperaturah.

### 3.2.1 Aktivacija površine vzorcev z raztopino SDS

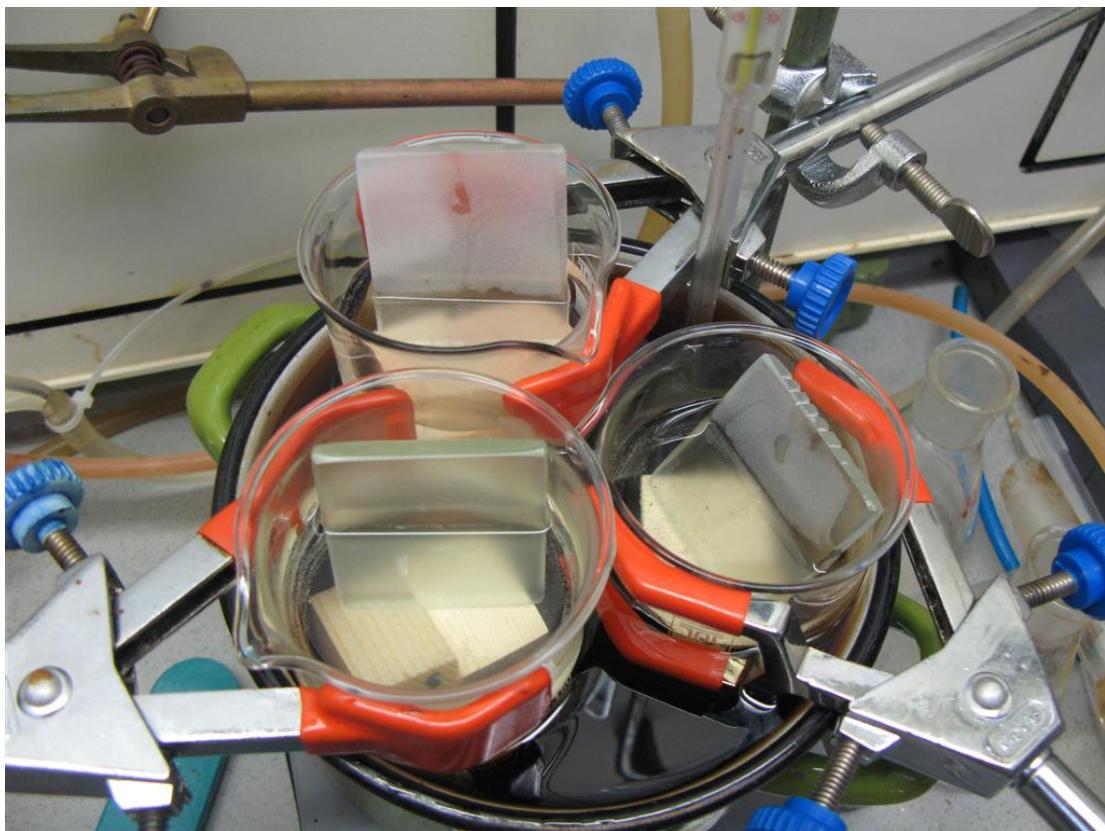
Segreli smo oljno kopel na temperaturo 80 °C. Tri vzorce (vakuumiranega, mokrega in suhega) smo potopili v 100 mL čaše, kamor smo nalili raztopino SDS (0,005 mol/L).

Izračun mase SDS (0,7319 g) 98,5 % čistosti (pu) za pripravo 0,5 l 5 mmol/L raztopine :

$$m = (M \times C \times V) / pu \quad (2)$$

V zgornji enačbi m (g) pomeni izračunano maso SDS za pripravo raztopine, C je molarnost pripravljene raztopine (mol/L), M je molska masa SDS (288,38 g/mol), V (l) pa je volumen raztopine, ki smo jo pripravili. Maso surovine smo natančno izračunali glede na nečistost surovine.

Vzorce smo nato 2 uri segrevali v raztopini, pri temperaturi 80 °C (Slika 1). Potem smo jih vzeli iz kopeli, jih sprali z destilirano vodo, ter postavili v sušilnik za 5 min (105 °C), da so se površinsko osušili.



Slika 1: Impregnacija vzorcev z raztopino SDS

### 3.2.2 Priprava raztopine TiCl<sub>4</sub>

Pripravili smo 100 mL (0,5 mol/L) raztopino TiCl<sub>4</sub> s pomočjo enačbe 2. Nato smo uporabili še 100 mL 4 mol/L raztopino HCl iz 37 % koncentrirane vodne raztopine HCl.

Natehtali smo 9,484 g TiCl<sub>4</sub> ter 90,516 g ledu, ki smo ga pripravili iz destilirane vode. V 250 mL čašo smo nalili 100 mL vodne raztopine klorovodikove kisline (4 mol/L), natehtano količino ledu ter čašo posadili v posodo polno ledu, da je bila čaša čim hladnejša. Nato smo dodali še raztopino TiCl<sub>4</sub>. Ob tem, ko je raztopina TiCl<sub>4</sub> kapljala na led, so se tvorile meglice TiO<sub>2</sub>, vendar smo kljub temu zaradi hladnega medija uspeli ustvariti vodno raztopino titanovega tetraklorida (slika 2).

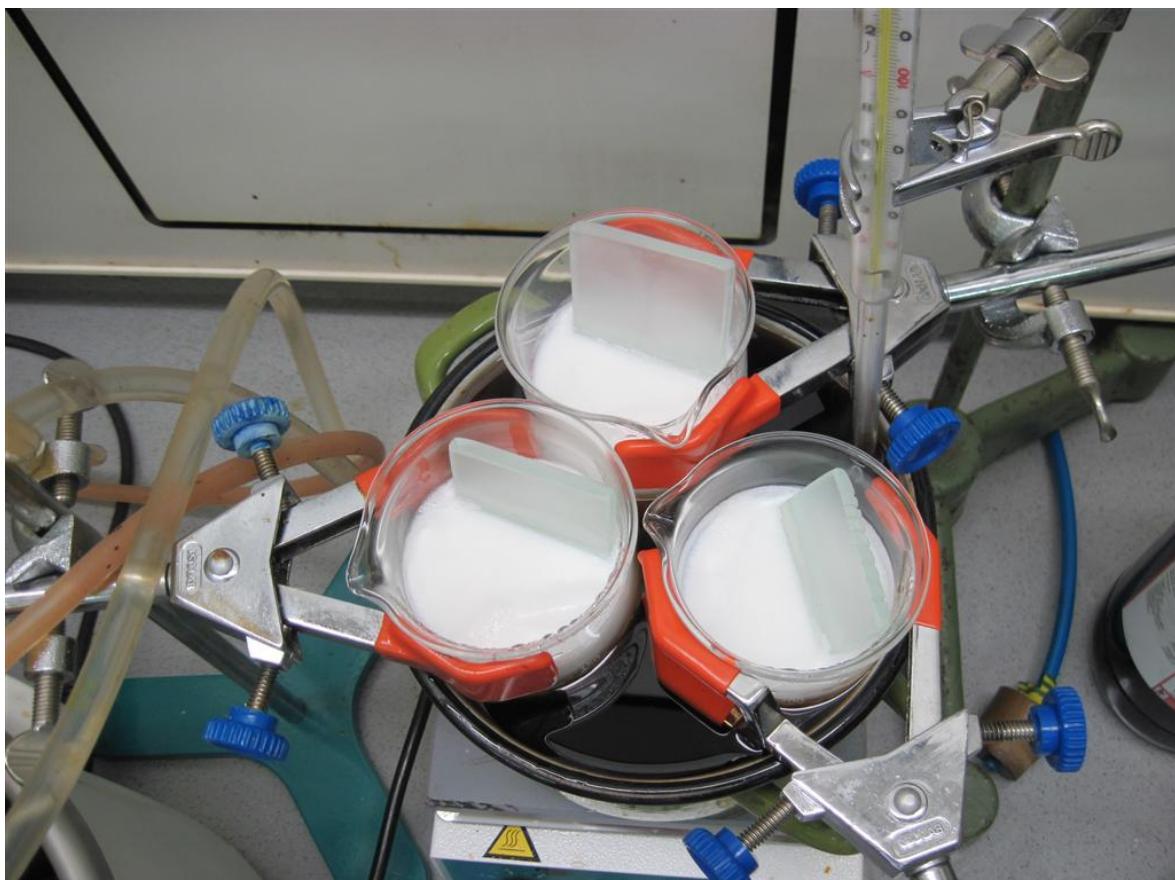


Slika 2: Priprava raztopine TiCl<sub>4</sub>

Vzorce lesa, ki smo jih površinsko osušili, smo posamično potopili v čaše z vodno raztopino titanovega tetraklorida in jih obtežili (slika 3). Čaše smo potopili v oljno kopel, ki smo jo segreli na 80 °C. Hidrotermalni postopek TiCl<sub>4</sub> je trajal 2 uri, nato smo vzorce

sprali z destilirano vodo in jih 24 ur pustili stati pri sobni temperaturi. Vzorce smo nato počasi uravnovesili v standardni klimi.

Po kondicioniranju smo vzorcem z mikrotomom odvzeli 100 µm debel vrhnji sloj, primeren za izbrane analize.



Slika 3: Impregnacija vzorcev z vodno raztopino TiCl<sub>4</sub> in HCl

### 3.2.3 Ramanska spektroskopija

Ramanska spektroskopija je spektroskopska tehnika, pri kateri preučujemo vibracijska, rotacijska in druga nihanja vezi v spojinah. Temelji na neelastičnem oz. ramanskem sisanju monokromatske svetlobe, običajno laserske, v vidnem, bližnjem infrardečem ali ultravijoličnem delu spektra. Vpadna svetloba interagira z omenjenimi nihanji v molekulah, pri čemer se spremeni energija fotonov vpadne svetlobe. Vzorec fotone absorbira in jih nato ponovno izseva. Frekvenca reemitiranih fotonov se razlikuje od

frekvence vpadne svetlobe, kar je osnova za identifikacijo različnih nihanj v molekuli oz. za identifikacijo funkcionalnih skupin / vezi / spojin v vzorcu (Raman, 2007)

Naše vzorce smo na mikrotomu narezali na debeline 100 µm. Pripravljene vzorce smo položili na krovno steklo, ga vstavili v instrument (Horiba Jobin Yvone LabRAM HR800) in izvedli meritve.

### **3.2.4 Preiskave z vrstičnim elektronskim mikroskopom in EDX (EDS) spektroskopijo**

Vrstični elektronski mikroskop (SEM) z energijsko disperzivnim spektrometrom rentgenskih žarkov omogoča vpogled v oblike in površine materialov, ki jih testiramo. Vzorce smo morali najprej pripraviti za analize s SEM. Pritrdili smo jih na valjaste kovinske ploščice in jih vstavili v napravo za napraševanje kovin – v našem primeru zlata (slika 4). S tem smo na površine nanesli električno prevodno plast, kar je potrebno, da dobimo sliko površine (SEM, 2012).

Pozlačene vzorce smo nato vstavili v vrstični elektronski mikroskop tipa JSM 5500 LV proizvajalca JEOL in naredili večje število posnetkov površin vzorcev pri 1000×, 5000× in 10000× povečavah.



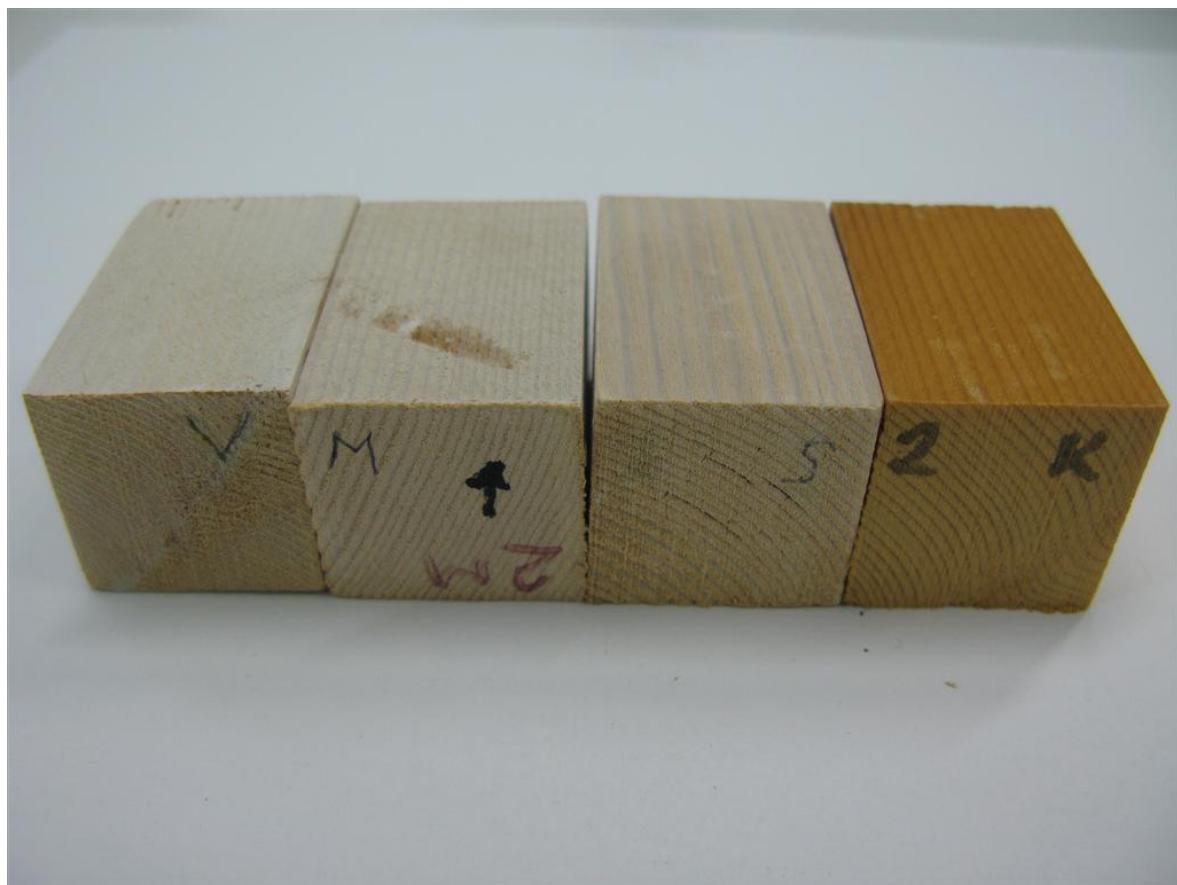
**Slika 4:** Priprava vzorcev za SEM analizo

Izvedli smo tudi analizo EDS, ki omogoča kvalitativno in semi kvantitativno analizo kemijske sestave posameznih faz izbranega področja vzorca (EDS, 2007).

## 4 REZULTATI IN RAZPRAVA

### 4.1 SINTEZA DELCEV TiO<sub>2</sub>

Ob pripravi delcev iz vodne raztopine TiCl<sub>4</sub> in HCl (Slika 3) smo opazili nastajanje bele pene pri povišani temperaturi raztopine, kar je značilno za nastajanje pigmenta TiO<sub>2</sub>. Po končanem postopku površinske obdelave (modifikacije) vzorcev smo jih sprali in opazili, da so se površine belkasto obarvale. Sklepali smo, da to nakazuje, da so se delci izločili na površini. Nato smo opravili analize s SEM, EDS in ramansko spektroskopijo na štirih različnih vrstah vzorcev: kontrolni, suhi, mokri in vakuumirani (Slika 5).

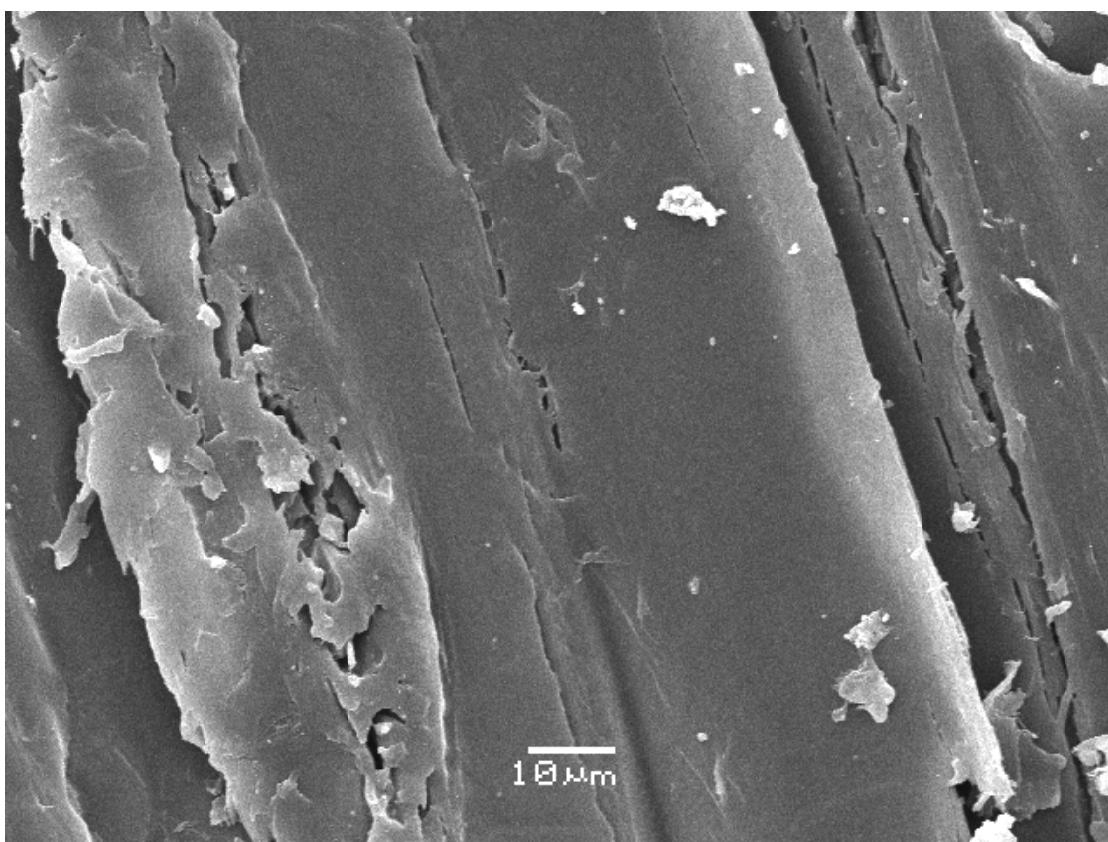


**Slika 5:** Trije obdelani vzoreci in kontrolni vzorec na desni

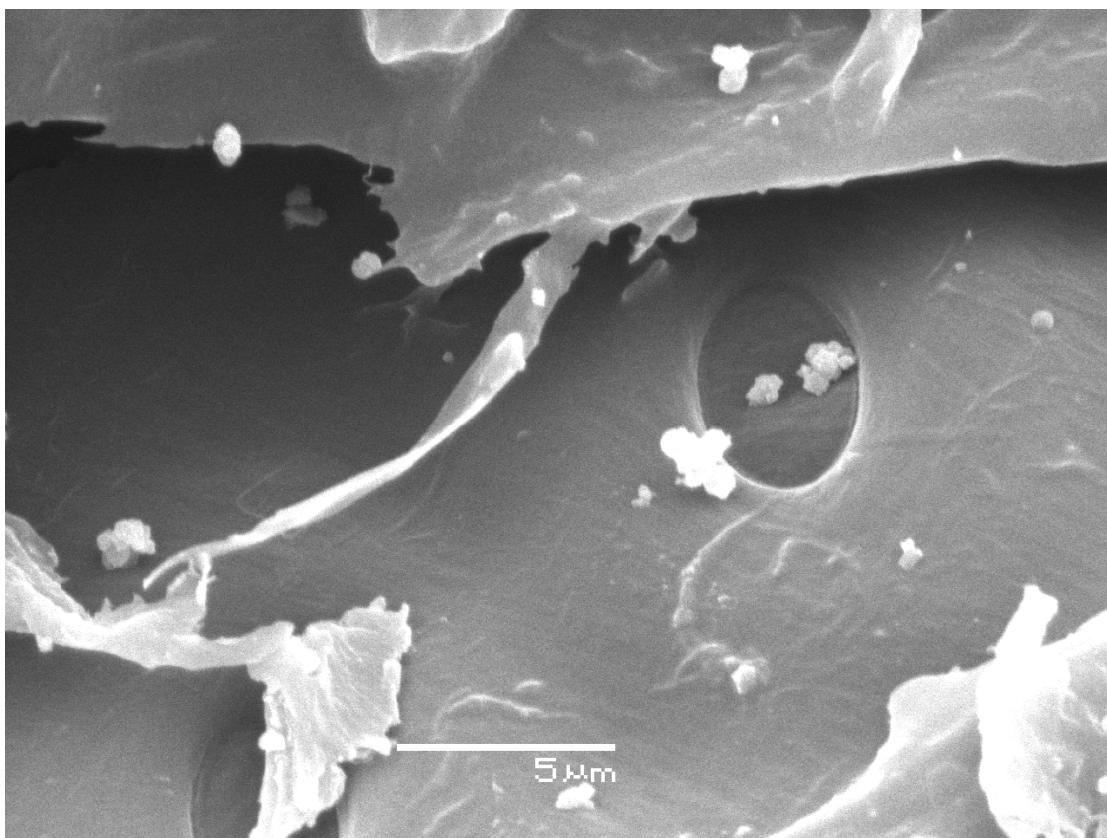
Na vseh obdelanih vzorcih (vakuumiranem, mokrem in suhem) smo s SEM opazili tvorbo kristalov oz. agregatov/aglomeratov okrogle oblike. Ocenili smo, da so skupki delcev TiO<sub>2</sub> veliki do 500 nm. Razlike med velikostmi skupkov pri različnih vzorcih nismo opazili. Z ramansko spektroskopijo pa smo ugotovili, da gre za rutilno obliko titanovega dioksida. Omenjena opažanja so podrobneje opisana v naslednjih poglavjih.

#### 4.1.1 Analiza SEM kontrolnega vzorca

Najprej smo posneli površine kontrolnega vzorca, da bi videli, ali se površine obdelanih in neobdelanih vzorcev med seboj razlikujejo. Na kontrolnem vzorcu smo opazili, da se na površini tu in tam nahajajo aglomerati TiO<sub>2</sub> (sliki 6 in 7). Da je šlo za titanov dioksid (tako kot tudi v primeru ostalih vrst vzorcev) vemo na osnovi analize z ramansko spektroskopijo oz. z EDS, kar je pojasnjeno v enem od naslednjih poglavij. Ker je bil ta vzorec neobdelan, sklepamo, da je prišlo do njegove kontaminacije. To bi se lahko zgodilo med pripravo vzorca za analizo SEM, kjer smo vzorce pozlatili ali pa morda preko stika z drugimi vzorci že v času kondicioniranja.



Slika 6: Kontrolni vzorec (1000× povečava)

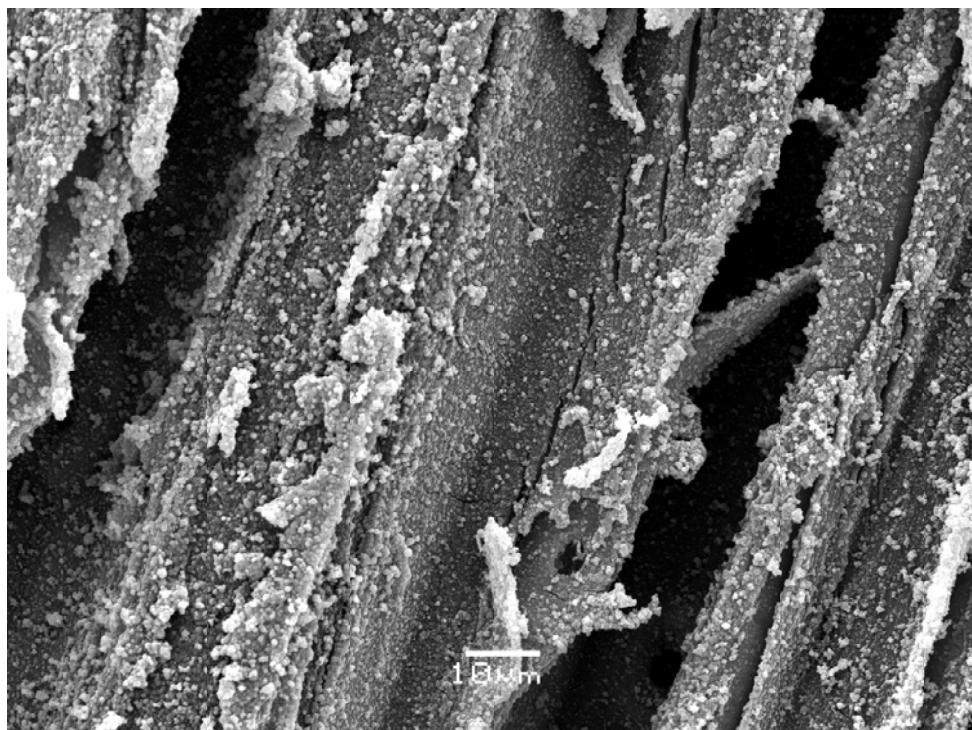


Slika 7: Kontrolni vzorec ( $5000\times$  povečava)

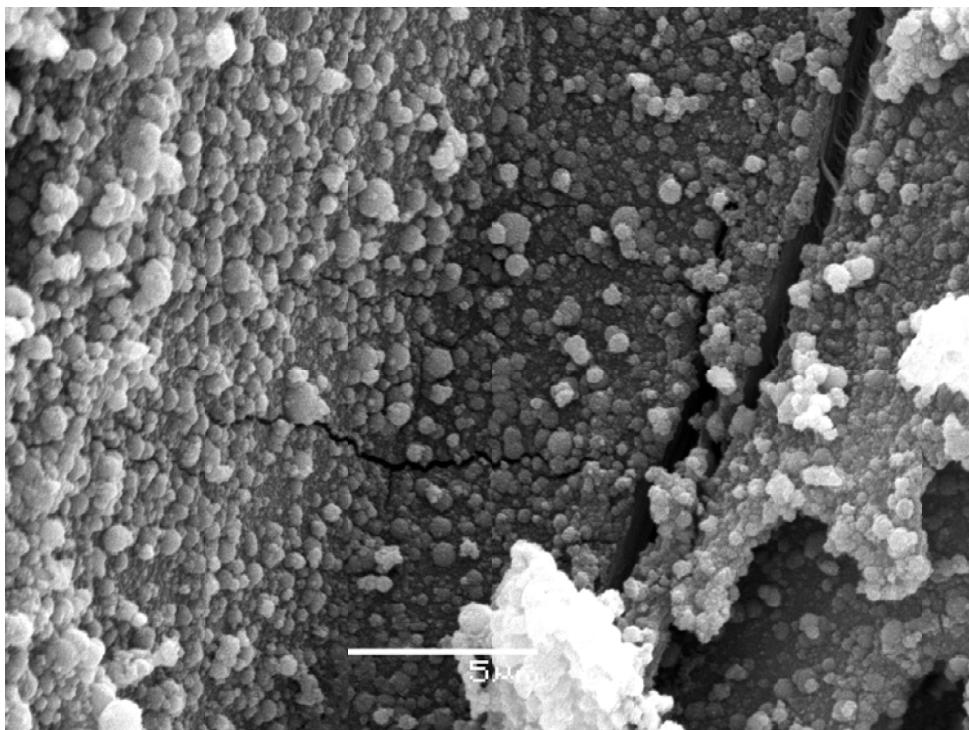
#### 4.1.2 Analiza SEM suhega vzorca

Na suhem vzorcu je v primerjavi s kontrolnim očitno več novonastalih delcev (bele barve). Tako lahko sklepamo, da je sinteza uspela. Opazimo povečano razpokanost lesa, kar bi lahko pripisali spremembam vlažnosti lesa zaradi obdelave v vodni raztopini in med nadaljnjjim sušenjem površine. Pri sintezi  $TiO_2$  na lesu verjetno sodelujeta  $TiCl_4$  in  $H_2O$  iz lesa, tako da voda iz lesa, ki sodeluje v procesu pretvorbe  $TiCl_4$  v  $TiO_2$ , ni mogla dodatno redčiti  $HCl$ . Zato bi bilo možno, da je  $HCl$  močneje degradirala les kot pri mokrih vzorcih. Na slikah 8 in 9 vidimo, da so se delci tvorili tudi v celičnih lumnih. Aglomerati, ki so nastali na površinah, so enakomerno razporejeni in lahko bi rekli, da se pojavljajo v podobnih velikostnih razredih. Opazimo pa lahko tudi posamezne dele na vzorcu, kjer so delci nakopičeni v večjem številu. Naj omenimo še, da je na slikah videti, da so do 500 nm veliki skupki sestavljeni iz večjega števila manjših kristalov, ki so gotovo manjši od 100

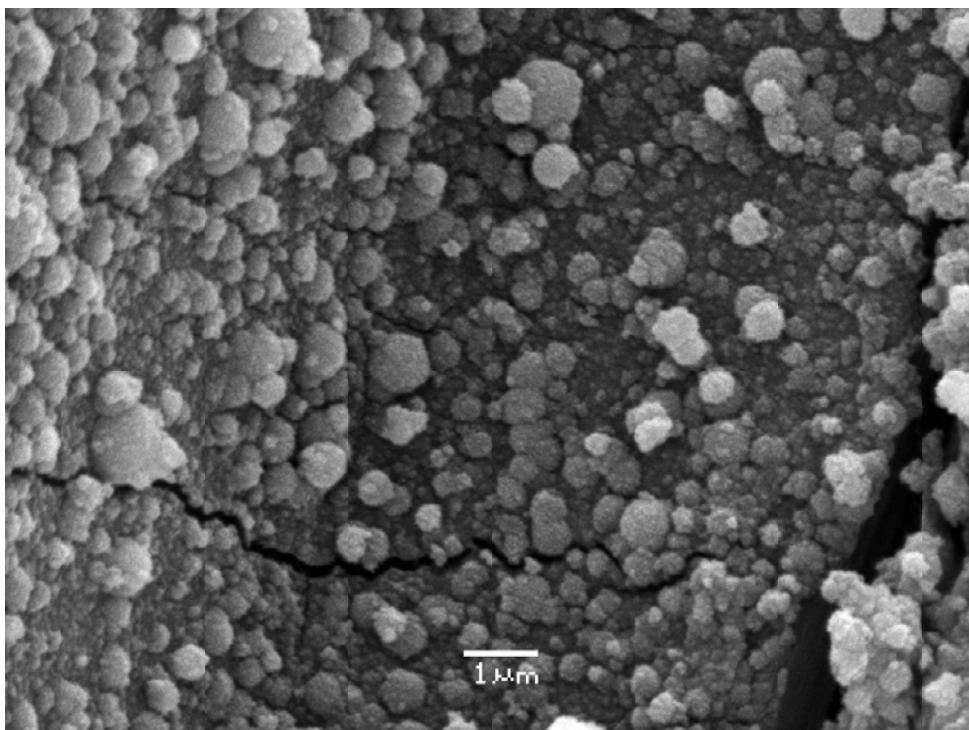
nm. Torej lahko rečemo, da smo uspeli pripraviti nanodelce, ki pa so na površinah lesa žal aglomerirani.



Slika 8: Suh vzorec (1000 $\times$  povečava)



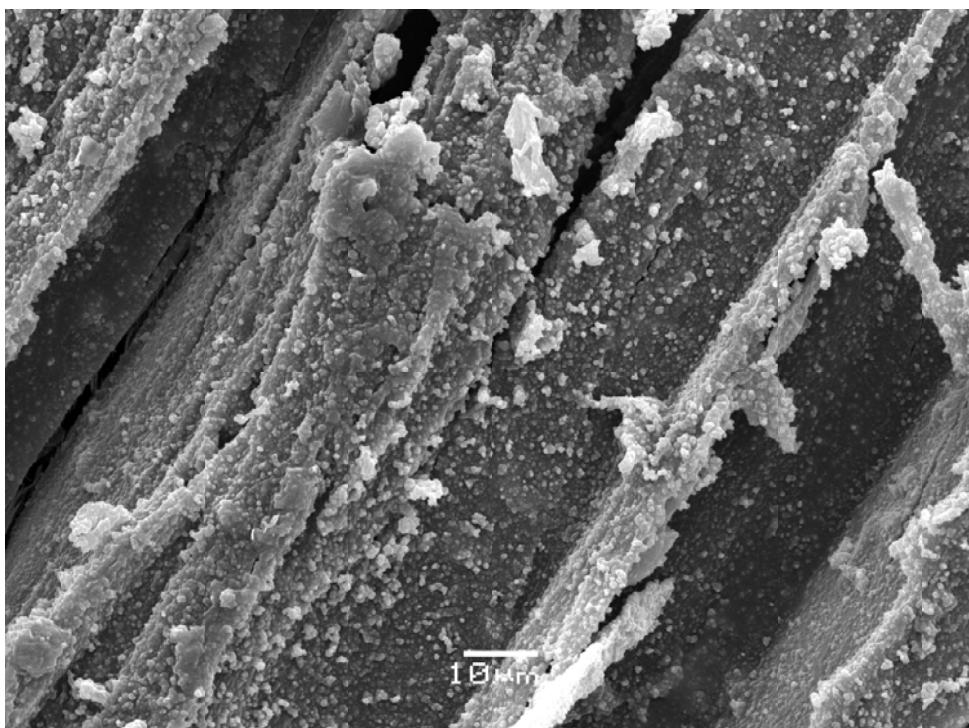
Slika 9: Suh vzorec ( $5000\times$  povečava)



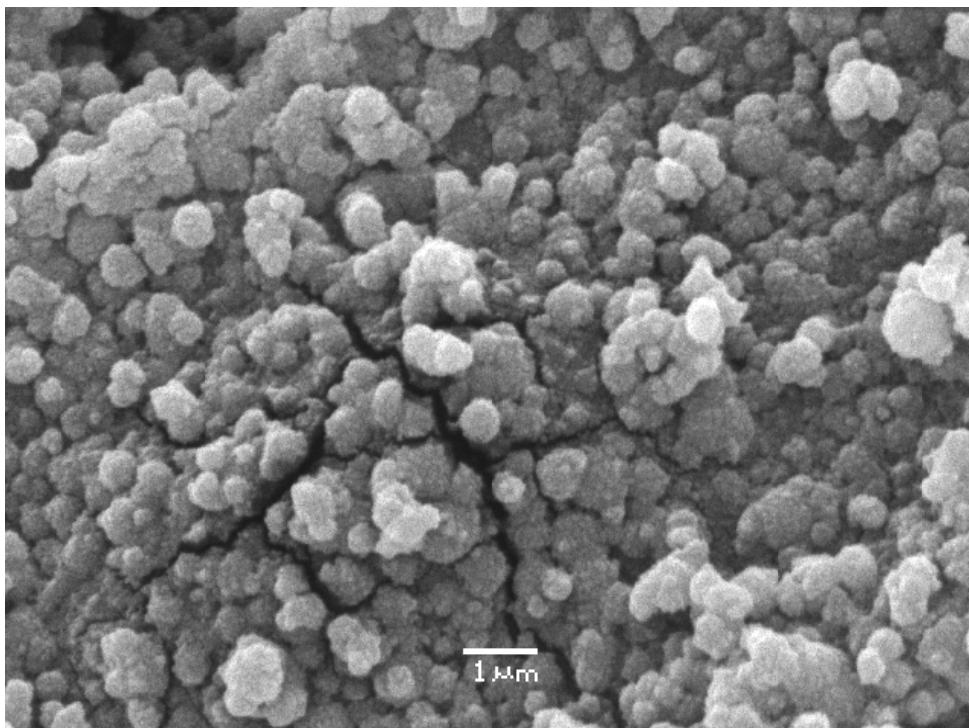
Slika 10: Suh vzorec ( $10000\times$  povečava)

#### 4.1.3 Analiza SEM mokrega vzorca

Na mokrem vzorcu so se tvorili aglomerati titanovega dioksida. Pri primerjavi suhega in mokrega vzorca smo na večini posnetkov opazili, da je moker vzorec manj razpokal kakor suh. Najverjetneje so te razlike zaradi tega, ker je bil moker vzorec potopljen v vodi in je bila vsebnost vode v lesu nad točko nasičenja celičnih sten (TNSC). Število delcev, kakor tudi njihova velikost in oblika so bili podobni na vseh vzorcih (Slika 12 - 12).



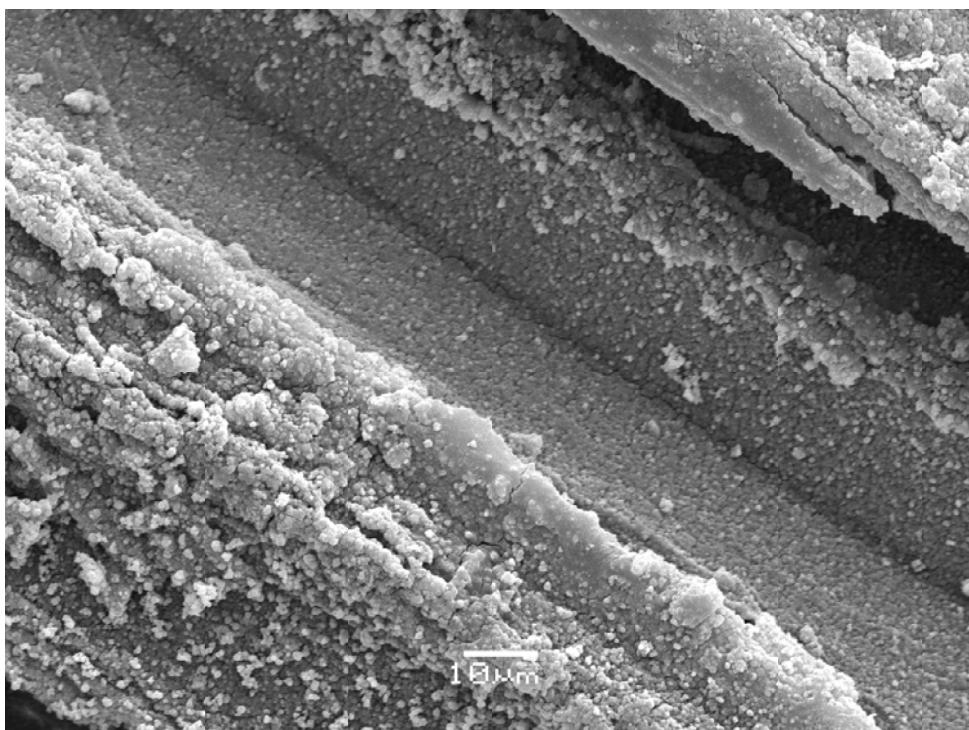
Slika 11: Moker vzorec ( $1000\times$  povečava).



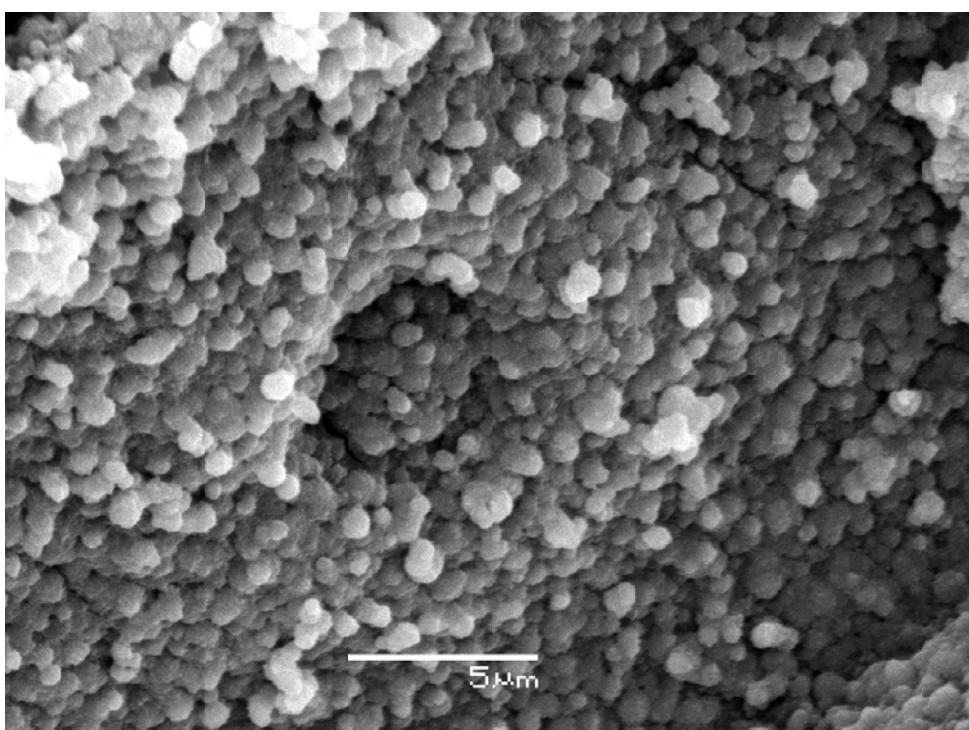
Slika 12: Moker vzorec ( $10000\times$  povečava)

#### 4.1.4 Analiza SEM vakuumiranega vzorca

Vzorci, ki smo jih vakuumsko prepojili z vodo, so precej podobni vzorcem, ki so bili v vodi zgolj potopljeni (sliki 13 in 14). Podobno kot pri mokrih vzorcih tudi v tem primeru večjih razpok na lesu nismo opazili. Velikost skupkov delcev je tudi tukaj do približno 500 nm, tako kot pri ostalih dveh vrstah vzorcev (mokri, suhi). Menimo, da sta se vzorca, ki sta bila prepojena z vodo, med obdelavo z raztopino  $TiCl_4$  obnašala podobno, saj med njima ni opaziti razlike.



Slika 13: Vakuumiran vzorec (1000x povečava)



Slika 14: Vakuumiran vzorec (5000x povečava)

#### 4.1.5 Analiza EDS

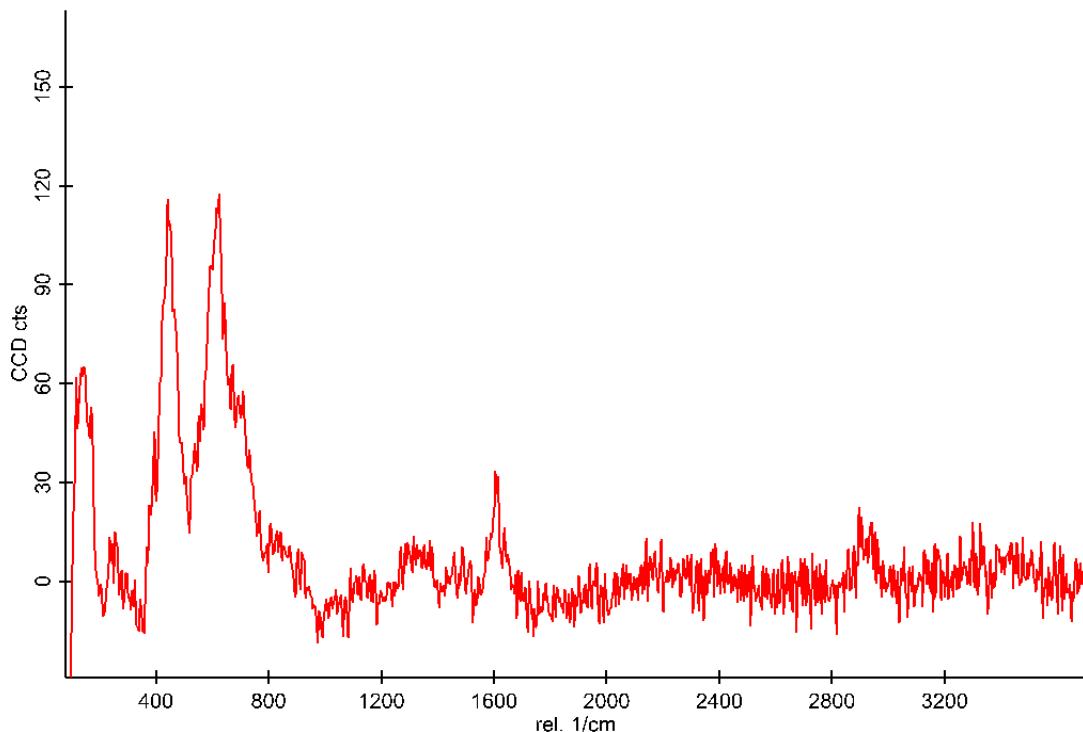
Izvedli smo tudi analizo vzorcev z EDS, da bi ugotovili, ali je na površini res nastal titanov dioksid, ali pa morda kakšna druga spojina. Iz rezultatov analize lahko ugotovimo, da sta v skupkih delcev prisotna predvsem dva kemijska elementa, to sta kisik in titan (Preglednica 1), iz česar lahko sklepamo, da gre za TiO<sub>2</sub>. Poleg tega smo opazili tudi prisotnost Cl, za katerega menimo, da je posledica obdelave vzorcev z raztopinama TiCl<sub>4</sub> in HCl.

**Preglednica 1:** EDS analiza elementov

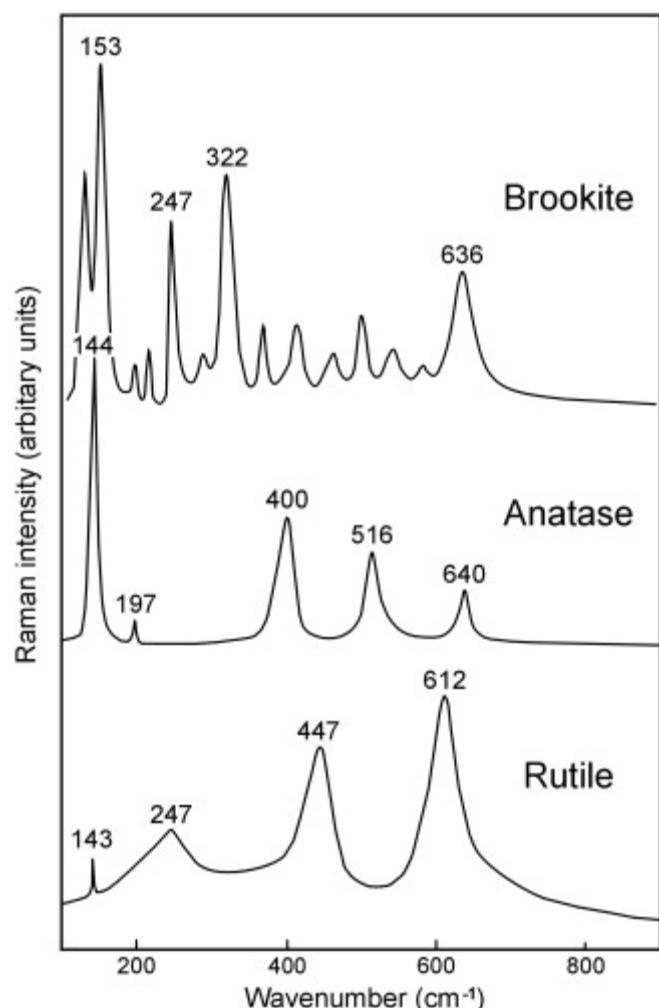
Kemijski element	Ti	O	Cl	SKUPAJ
Delež [%]	58,66	39,18	2,16	100

#### 4.1.6 Ramanska spektroskopija

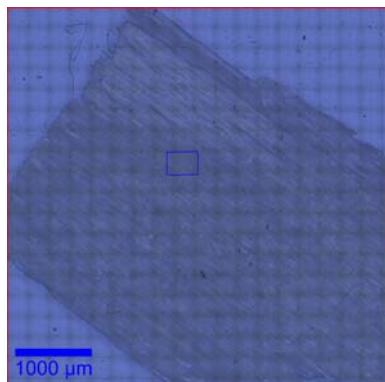
Z metodo ramanske spektroskopije smo želeli preveriti, katera oblika TiO<sub>2</sub> se je tvorila na površini obdelanih vzorcev. Na spektru na Slika 15 vidimo dva izrazita vrhova, med valovnima številoma 400 cm<sup>-1</sup> – 800 cm<sup>-1</sup>. S tem smo dokazali, da so nastali nanodelci, delci rutila saj je tak spekter značilen za to obliko (slika 16, Meinholt, 2010).



Slika 15.: Ramanski spekter delcev TiO<sub>2</sub>



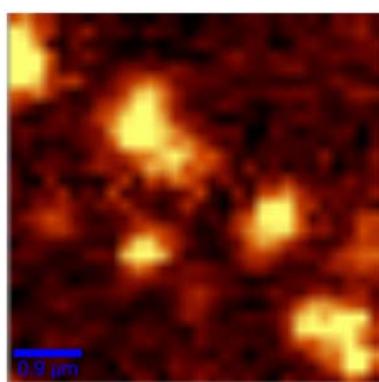
**Slika 16:** Prikazan graf predstavlja ramanski spekter brukita, anatasa in rutila. Intenzitete vrhov posamezno kristalinično struktur se med sabo razlikujejo (Meinhold, 2010).



Slika 17: Del vzorca, na katerem smo posneli ramanski spekter.



Slika 18: Posnetek dela vzorca za ramansko spektroskopijo, ki je na sliki 16 označen z modrim okvirjem.



Slika 19: Povečava dela vzorca za ramansko spektroskopijo, ki je označen z modrim okvirjem na sliki 17.

Na katerih delih vzorcev smo posneli ramanske spektre (kot je na sliki 15), je podrobneje prikazano na slikah 17-19 (v primeru mokrega vzorca). Belkaste pege na slikah 16 in 17 so delci titanovega dioksida. Posnetki so bili narejeni s konfokalnim mikroskopom, zato je vedno izostrena le ena ravnina, tako da na nekaterih delih zaradi neravne površine in posledično neostrih posnetkov, delcev titanovega dioksida (oz. svetlih lis) ne moremo videti. Na sliki 18 pa delci  $TiO_2$  v rutilni obliki označeni s svetlo rumeno barvo.

#### 4.1.6 Ocena o uspešnosti sinteze delcev TiO<sub>2</sub> na površinah lesa

Če povzamemo, z raziskavo smo želeli na lesu ponoviti raziskavo o sintezi delcev titanovega dioksida na polimernih materialih (Chen in sod., 2007).

Ugotovili smo, da so se delci TiO<sub>2</sub> uspešno tvorili na vseh treh vrstah vzorcev. Analize s SEM, EDS in ramansko spektroskopijo so po primerjavi z rezultati analiz na kontrolnem, neobdelanem vzorcu potrdile tezo o nastanku titanovega dioksida na površini lesa. Ugotovili smo tudi, da je nastala rutilna oblika TiO<sub>2</sub>.

Med sintezo TiO<sub>2</sub> smo pri povišani temperaturi (80 °C) opazili povečano penjenje vodne raztopine TiCl<sub>4</sub> in HCl. Pena je bila belkaste barve, kar bi že lahko kazalo na vsebnost pigmenta titanovega dioksida. Ko smo po obdelavi vzorcev lesa le-te sprali z destilirano vodo, smo opazili, da so tudi vzorci na površini belkasti. Kot so pokazale raziskave s SEM, se je izkazalo, da so na površini lesa dejansko nastali delci. Razlika v obnašanju med obdelavo mokrih substratov (moker in vakuumiran vzorec) in suhega vzorca – nastanek razpok pri slednjem - je po našem mnenju posledica hidrofilnih lastnosti titanovega dioksida. Možno je, da je le-ta iz suhega vzorca vezal vodo in s tem povzročil nastanek notranjih napetosti v lesu, kar je povzročilo nastanek razpok na površini. Z analizo SEM smo ugotovili, da so se delci TiO<sub>2</sub> značilno tvorili v agglomerate oz. aggregate. EDS in ramanska spektroskopija sta pokazali, da je bil nastali titanov dioksid rutilne oblike. Plast delcev na površini je bila dokaj debela. Menimo, da bi bilo v nadaljnjih raziskavah potrebno vzorce lesa obdelati nekoliko drugače. Morda bi poizkušali z bolj razredčenimi raztopinami ali pa s krajšim časom termične obdelave vzorcev.

## 5 SKLEPI

Ugotovili smo, da je sinteza titanovega dioksida na površini lesa s hidrotermalnim postopkom izvedljiva. Izgled z delci obdelane površine je odvisen od predhodne obdelave vzorcev, saj smo dobili lepše in manj razpokane površine pri vzorcih, ki smo jih prepjili z vodo. Na površinah smo identificirali do 500 nm velike skupke sintetiziranega titanovega dioksida, ki je bil v rutilni obliki. Količino skupkov ter obliko in velikost nastalih delcev bi morda lahko spremenili z drugačnim postopkom obdelave vzorcev, npr. z raztopinami nižjih koncentracij ali s krajšimi časi obdelave.

## 6      POVZETEK

Z raziskavo smo skušali ugotoviti, ali lahko na površini smrekovega lesa sintetiziramo delce titanovega dioksida s hidrotermalnim postopkom. Uporabili smo štiri vzorce smrekovega lesa. Enega smo prepolnili z vodo z vakuumskim postopkom, drugega smo v vodo le potopili, tretjega smo pustili suhega, en vzorec pa nam je služil za kontrolo. Vzorce smo najprej potopili v segreto vodno raztopino natrijevega dodecil sulfata, ki smo jo pripravili predhodno. Nato smo vzorce sprali z destilirano vodo in jih površinsko osušili. Sledila je priprava ledeno hladne vodne raztopine titanovega tetraklorida in klorovodikove kisline. Osušene vzorce smo nato potopili v tako pripravljeno vodno raztopino in jih segrevali 2 uri pri temperaturi 80 °C. Vzorci so se belkasto obarvali kar je nakazovalo na to, da so se na površini morda tvorili delci titanovega dioksida. Vzorce smo nato po namakanju v raztopini pustili stati 24 ur pri sobni temperaturi. Z mikrotomom smo pripravili rezine vzorcev za različne analize. Ramanski spektri dokazujojo, da so novonastali delci na površini delci titanovega dioksida v rutilni obliki. Raziskave z vrstičnim elektronskim mikroskopom (SEM) so pokazale, da so na površinah lesa nastali do 500 nm veliki skupki delcev. Površine lesa so bile s temi delci prekrite v celoti. Z EDS analiza je še dodatno potrdila, da so bili nastali delci res kristali titanovega dioksida.

Med postopkom obdelave je suh vzorec razpokal, mokra vzorca pa ne. Razpoke so morda nastale v fazi sušenja ali pa zaradi hidrofilne lastnosti titanovega dioksida, ki bi lahko iz lesa vezal vodo in s tem povzročil napetosti v vzorcu ter posledično nastanek razpok.

Na vseh obdelanih vzorcih smo opazili veliko nastalih aglomeratov, ki so zapolnjevali tudi piknje v lesu. Menimo, da bi lahko količino skupkov in njihovo velikost zmanjšali s skrajševanjem termične obdelave vzorcev v raztopini ali pa bi uporabili raztopine nižje koncentracije.

## 7 VIRI

Chen R.F., Zhang L., Wei Y., Hou D.L. 2007. Preparation of rutile (TiO<sub>2</sub>) nanostructured materials at low temperature from TiCl<sub>4</sub> aqueous solution. *Journal of Materials Science*, 42, 17: 7141-7146

Čufar K. 2006. Anatomija lesa. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 185 str.

EDS, 2007

[http://www.zag.si/dl/lablist/mikroskopija\\_0408.pdf](http://www.zag.si/dl/lablist/mikroskopija_0408.pdf) 18. 9. 2012.

George B., Suttie E., Merlin A., Deglise X. 2005. Photodegradation and photostabilisation of wood - the state of the art. *Polymer Degradation and Stability*, 88, 2: 268-274

Godnjavec J., Znoj B., Vince J., Steinbucher M., Žnidaršič A., Venturini P. 2011. Stabilization of rutile TiO<sub>2</sub> nanoparticles with Glymo in polyacrylic clear coating 46, 1: 1580-2949

HCl. 2012.

<http://sl.wikipedia.org/wiki/HCl>, 18. 9. 2012.

Hon D.N.S. 1991. Photochemistry of Wood. V: Wood and Cellulosic Chemistry. Hon DNS Shiraishi N (ur.) New York, Marcel Dekker: 525-555

Kosmač J. 2008. Vpliv inhibitorjev izlivnih črpalk na aktivnost žolčnih soli proti bakterijam rodu *Campylobacter*. Diplomsko delo. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za živilstvo: 59 str.

Lešnik M. 2011. Študij površinske obdelave pigmentnih delcev TiO<sub>2</sub> z anorganskimi materiali. Diplomska naloga. Maribor, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo: 66 str.

Meinhold G. 2010. Rutile and its applications in earth sciences. Earth-Science Reviews: 102, 1–28

Q.-H. Zhang, L. Gao, J.-K. Guo 1999. Preparation and Characterization of nanosized TiO<sub>2</sub>. Powders from aqueous TiCl<sub>4</sub> solution. Nanostructured Materials, 11, 8: 1293-1300

Raman, 2007

[http://www.google.si/url?sa=t&rct=j&q=raman%20spectroscopy&source=web&cd=8&cad=rja&sqi=2&ved=0CFAQFjAH&url=http%3A%2F%2Fcontent.piacon.com%2FUploads%2FPrinceton%2FDocuments%2FLibrary%2FUpdatedLibrary%2FRaman\\_Spectroscopy\\_Basics.pdf&ei=R4JRUPb8MoeH4gSs0YHIDA&usg=AFQjCNFDFXJHHU6q8z1oeq2izexHffkvRQ](http://www.google.si/url?sa=t&rct=j&q=raman%20spectroscopy&source=web&cd=8&cad=rja&sqi=2&ved=0CFAQFjAH&url=http%3A%2F%2Fcontent.piacon.com%2FUploads%2FPrinceton%2FDocuments%2FLibrary%2FUpdatedLibrary%2FRaman_Spectroscopy_Basics.pdf&ei=R4JRUPb8MoeH4gSs0YHIDA&usg=AFQjCNFDFXJHHU6q8z1oeq2izexHffkvRQ), 18. 9. 2012

Saha S., Kocaefe D., Sarkar D., Boluk Y., Pichette A. 2011. Effect of TiO<sub>2</sub>-containing nano-coatings on the color protection of heat-treated jack pine. Journal of Coatings Technology and Research: 183-190

SEM, 2012.

<http://web.bf.uni-lj.si/bi/mikroskopija/mikroskop-sem.php#more> 18. 9. 2012.

Sun Q., Lu Y., Zhang H., Zhao H., Yu H., Xu J., Fu Y., Yang D., Liu Y. 2011. Hydrothermal fabrication of rutile TiO<sub>2</sub> submicrospheres on wood surface. Materials chemistry and physics, 133: 253-258

Tedesco S., Doyle H., Redmond G., Sheehan D. 2008. Gold nanoparticles and oxidative stress in *Mytilus edulis*. Marine Environmental Research, 66:131-133

Titanov tetraklorid. 2012.

[http://sl.wikipedia.org/wiki/Titanov\\_tetraklorid](http://sl.wikipedia.org/wiki/Titanov_tetraklorid), 18. 9. 2012.

Tomažič M. 2006. Premazi za zunanjou uporabo na lesu, modificiranem z derivatom imidazola. Doktorska disertacija. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 153 str.

Ultravijolično valovanje. 2012.

[http://sl.wikipedia.org/wiki/Ultravijoli%C4%8Dno\\_valovanje](http://sl.wikipedia.org/wiki/Ultravijoli%C4%8Dno_valovanje), 18. 9. 2012.

X. Peng, J. Wang, D.F. Thomas, A. Chen 2005. Tunable growth of TiO<sub>2</sub> nanostructures on Ti substrates. Nanotechnology, 16, 10: 2389-2395

## **ZAHVALA**

Iskreno se zahvaljujem mentorju doc. dr Marku Petriču za pomoč pri pisavi diplomskega projekta.

Zahvala mlademu raziskovalcu Pavli Poriju za pomoč pri pisanju, izvedbi laboratorijskih vaj in meritev za diplomski projekt.

Zahvala recenzentki dr. Idi Poljanšek za strokovno recenzijo diplomskega dela.

Zahvala tudi vsem ostali zaposlenim na Oddelku za lesarstvo, ki so mi na kakršen koli način pomagali pri izdelavi diplomskega projekta.

Zahvaljujem se tudi Tjaši D. za pomoč pri pisanju diplomskega projekta.

UNIVERZA V LJUBLJANI  
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA  
ODDELEK ZA LESARSTVO

Jaka Gašper PEČNIK

**SINTEZA DELCEV TiO<sub>2</sub> NA POVRŠINI LESA S  
HIDROTERMALNIM POSTOPKOM**

DIPLOMSKI PROJEKT  
Univerzitetni študij – 1. stopnja

Ljubljana, 2012