

Površinska svojstva stakla

Margetić, Filip

Undergraduate thesis / Završni rad

2024

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:641722>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-24**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijски odsjek

Filip Margetić

Student 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

POVRŠINSKA SVOJSTVA STAKLA

Završni rad

Rad je izrađen u Zavodu za fizikalnu kemiju

Mentor rada: prof. dr. sc. Tajana Begović

Zagreb, 2024. godina.

Datum predaje prve verzije Završnog rada:

12. srpnja 2024.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

20. rujna 2024.

Mentor rada: prof. dr. sc. Tajana Begović

Potpis:

Sadržaj

§ SAŽETAK.....	VI
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME	2
2.1. Današnja definicija stakla	2
2.2. Termodinamički pristup svojstvima stakla	2
2.3. Struktura stakla	3
2.4. Priprava stakla	6
2.5. Kemijska izdržljivost	6
2.5.1. Difuzija iona preko međupovršine	7
2.5.2. Mehanizmi kemijske izdržljivosti.....	8
2.5.3. Povećanje kemijske izdržljivosti stakla	11
2.6. Mehanička površinska svojstva	13
2.7. Električna površinska vodljivost stakla	13
2.8. Ion-selektivne staklene elektrode.....	14
2.8.1. Građa elektroda	14
2.8.2. Mehanizam djelovanja staklene elektrode	15
2.8.3. Sastav staklenih membrana.....	17
§ 3. LITERATURNI IZVORI.....	XIX

§ Sažetak

Staklo je materijal koji se koristi u gotovo svim sferama ljudskog zanimanja. Često se staklo opisuje kao amorfna tvar neuređene strukture i ne može se poistovjetiti s krutinama kristalne forme niti se može u potpunosti reći da se radi o amorfnoj tvari. Sastav komercijalno dostupnih i najčešće korištenih stakala varira s obzirom na njegovu namjenu, pa je zato u mnogim granama industrije staklo, koje je najčešće silicijev oksid, modificirano dodatkom oksida alkalijskih, zemnoalkalijskih i prijelaznih metala kako bi se postigla određena svojstva važna za njegovu primjenu.

Važnu ulogu stakla ima njegova površina, jer na površini dolazi do kontakta s drugim tvarima i fazama što može uzrokovati do oštećenja ili pucanja. Specifični premazi stakla koji se koriste u industriji promijenili su mehanička površinska svojstva na način da su stakla izdržljivija i manje sklona oštećenjima. Moderne metode kojima se proučava površina, uključujući računalne simulacije, otkrile su više mehanizama kojima tvari iz okoliša poput plinova i vode iz zraka utječu na strukturu stakla i njegovo trajanje. Kemijska izdržljivost je svojstvo kojom se često opisuje inertnost, odnosno sposobnost stakla da se odupire vanjskim utjecajima koji mogu narušiti molekularnu strukturu, s naglaskom na one vrste stakla koje se najčešće koriste u građevini, industriji pa i u ljudskoj svakodnevnici. Nabijanje stakla reakcijama na površini omogućile su razvijanje metoda za koje je staklo idealan materijal zbog osjetljivosti površinskog potencijala na H^+ , Na^+ , K^+ , Li^+ i NH_4^+ ione, te se staklo koristi kao osjetljive membrane u ion-selektivnim elektrodama.

§ 1. UVOD

Dosadašnja znanja o staklima dovela su do točke u kojoj se ne možete osvrnuti oko sebe a da ne vidite neku stvar ili predmet izrađen od stakla ili barem djelomično sastavljen od komponenata koje u sebi sadržavaju nekakvu staklenu strukturu. Iako je staklo pojam za koji se stručnjaci i dan danas ne mogu usuglasiti oko njegove definicije, svi se mogu složiti kakvu ulogu ono igra kao materijal u mnogim sferama ljudskog zanimanja. Stakla su se koristila još u Starom Egiptu gdje su se upotrebljavala za izradu ukrasa, nakita i drugih dekorativnih ornamenata. Uglavnom su za njihovu izradu korišteni alumosilikati, stakla građena od SiO_2 i Al_2O_3 .¹ Kroz godine, razvijeni su procesi koji su ljudima omogućili izradu stakla raznih oblika i svojstava čime je omogućena znatno šira uporaba u svijetu. U 21. st., stakla imaju značajno veću primjenu od one koju su imala prije nekoliko tisuća godina. Optička svojstva i kemijska inertnost ovog materijala često se koristi za izradu prozora, žarulja, kućanskog i laboratorijskog posuđa i komponenti koje se ugrađuju u gotovo sve elektroničke uređaje. Suvremena stakla uključuju čitav niz stakala koja razlikujemo po kemijskom sastavu poput halogenidnih, halkogenidnih, organskih i metalnih stakala. Na napredak kemije i tehnologije u svijetu utjecalo je i otkriće borosilikatnih stakala. Dodatni razlog zašto se upotreba stakla toliko razvila je to što ga je relativno lako i jeftino proizvesti, što objašnjava činjenicu da su ga ljudi koristili prije nekoliko tisuća godina. Najvažnija komercijalno dostupna stakla su natrijevi i kalcijevi silikati. Ona su jeftina te se lako tale i oblikuju, a manje modifikacije u strukturi ovih stakala utječu na neka njihova svojstva. Površinske reakcije stakla koje se odvijaju u dodiru s plinovima, vodom i drugim tekućinama mijenjaju svojstva površina što ih čini primjenjivima u širokom spektru uvjeta.

Svrha ovog rada je predstaviti dosadašnja saznanja o staklu kao materijalu koji se koristi u različitim sferama ljudske aktivnosti. Iako rad prolazi kroz neka generalna svojstva stakla, strukture i njihove pripreme, glavna zadaća je predstaviti dosad ispitana svojstva njihovih površina, s naglaskom na komercijalno najdostupnija stakla - silikate. Poznavanje površinskih svojstava karakterističnih za stakla otkrilo je, te će sigurno i dalje otkrivati načine kako produjiti vijek korištenja ovog neophodnog materijala, pa i nove metode za rad sa staklima u laboratoriju.

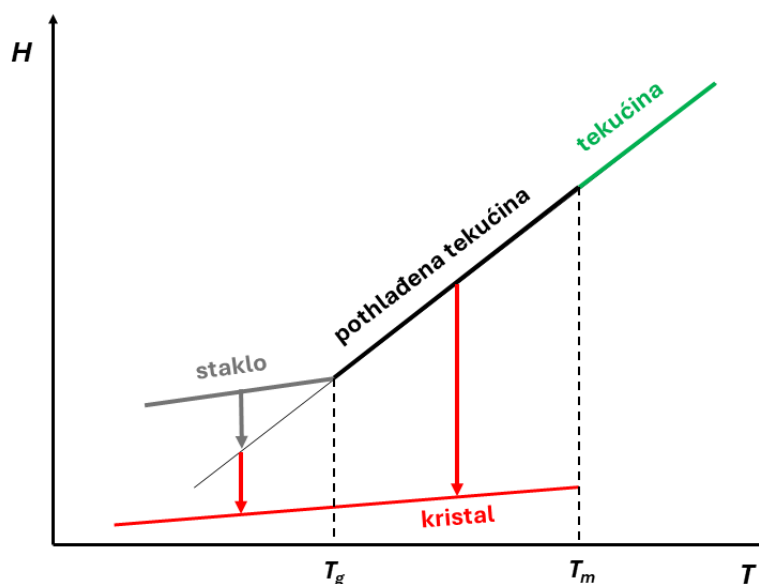
§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME

2.1. Današnja definicija stakla

E. D. Zanotto i J. C. Mauro su 2017. godine u svom radu okupili definicije osmišljene kroz stotinjak godina i predložili svoju ideju definicije stakla. Po njihovoj definiciji staklo je neravnotežno i nekristalno stanje tvari koje poprima izgled krutine na relativno maloj vremenskoj skali, ali se kontinuirano relaksira u tekuće stanje na većoj vremenskoj skali.² Uz navedenu definiciju predložili su i alternativnu definiciju koja generalno bolje opisuje svojstva stakla i u nju uključuje pojam staklenog prijelaza (eng. *glass transition*), osnovno svojstvo stakla koje ga razlikuje od amorfne tvari. Autori ovime pokušavaju odvojiti pojmove staklo i amorfna tvar budući da su oni često pogrešno korišteni u nekim literaturnim izvorima. Stakleni prijelaz je zaista fundamentalna pojava koja suštinski objašnjava nastajanje ove faze, ali fizikalna pozadina iz koje proizlazi je preopširna za potrebe ovog rada.

2.2. Termodinamički pristup svojstvima stakla

Zadnjih stotinjak godina postavljeno je nekoliko definicija koje obuhvaćaju specifična svojstva stakla. Da bi se moglo razumjeti njihova svojstva, prvo se trebaju promotriti neke termodinamičke osobine stakla. Na slici 1 prikazana je relativna ovisnost entalpije sustava o temperaturi u kojem može doći do nastanka stakla. Ovaj prikaz je gotovo univerzalan za tvari koje mogu tvoriti stakla. Dio pravca označen zelenom bojom prikazuje tvar u tekućem stanju (talinu). Ovo ravnotežno stanje je termodinamički stabilno i postoji samo iznad temperature taljenja T_m . Između temperature taljenja i temperature staklenog prijelaza T_g (crni dio pravca) tvar se nalazi u stanju pothlađene tekućine. Ovakvo stanje sustava je metastabilno te s vremenom tvar može kristalizirati, tj. nastaju krutine s vrlo uređenom strukturom koje su termodinamički izrazito stabilne.² Daljnjim hlađenjem sustava, pothlađena tekućina prelazi u staklo (ispod temperature staklenog prijelaza). Termodinamički gledano, staklo je nestabilno, te se ono spontano relaksira u stanje pothlađene tekućine (siva strelica) koja ponovo može kristalizirati jednom kada se nadomjesti termodinamička barijera i nastane centar nukleacije.¹ Stoga, može se reći da je staklo metastabilno stanje koje, gledano sa stajališta makroskopske vremenske skale, dugo vremena zadržava nepravilnu formu, tj. ima izrazito dugo vrijeme kristalizacije.



Slika 1: Shematski prikaz ovisnosti entalpije sustava koji može formirati staklo o temperaturi.² Slika je izrađena po uzoru na sliku iz referenci 1 i 2.

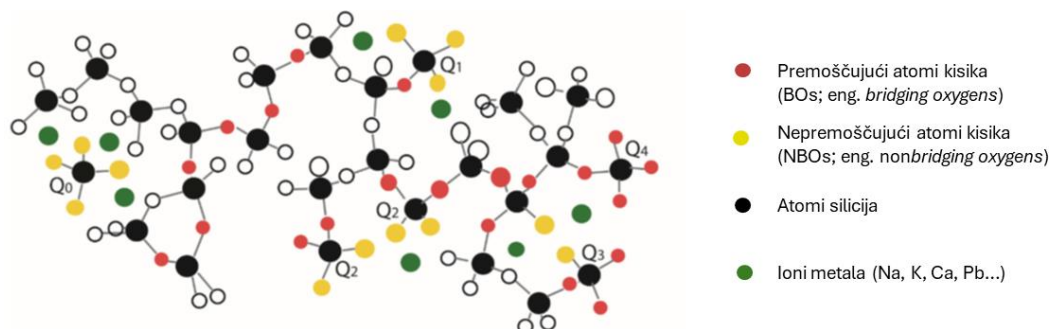
Postupak kojim se dobivaju stakla je brzi temperaturni prijelaz tvari iz tekućeg stanja (taline) koje je stabilno iznad temperature taljenja, u staklo čija je forma prisutna ispod temperature staklenog prijelaza. Sporim temperaturnim prijelazom iz tekućeg stanja u područje ispod temperature staklenog prijelaza neće doći do formacije stakla, već nastaje kristalna struktura koja je znatno stabilnija, a ona je rezultat pravilnog razvrstavanja atoma.

Termodinamička svojstva stakla mogu se, osim preko promjene entalpije, pratiti i preko promjene drugih fizikalnih veličina poput volumena ili viskoznosti. Načelno, sve tvari mogu tvoriti staklo u specifičnim eksperimentalnim uvjetima. Razne kinetičke teorije koje objašnjavaju proces nukleacije i rasta kristala mogu predvidjeti uvjete pri kojima je energijska barijera kod kristalizacije najveća pa je i formacija stakla najučinkovitija.²

2.3. Struktura stakla

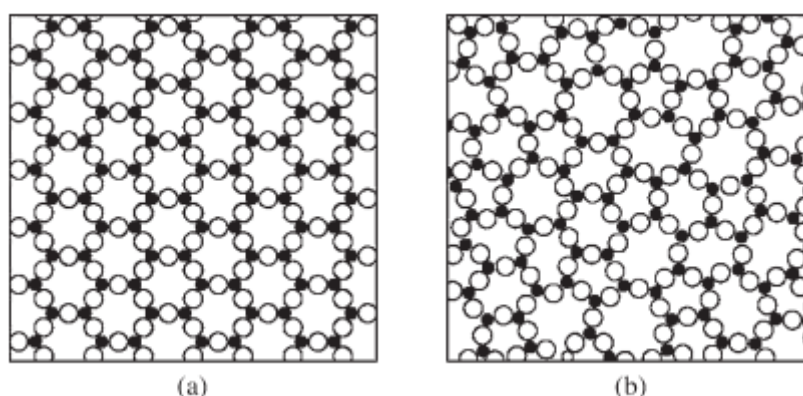
Moderne instrumentne metode omogućile se rješavanje raznih kristalnih struktura, ali isto tako dale su uvid u strukturu stakla koja je bila samo teoretizirana gotovo stotinu godina. Jedna od najranijih teorija nastajanja stakla je bila Goldschmidtova teorija koja tvrdi da su stakla generalne formule R_nO_m i najlakše nastaju kada je omjer ionskih radijusa kationa R i kisika između 0,2 i 0,4.^{1,3} Nekoliko godina kasnije, promatranjem faznih prijelaza silikata (oksida silicija), W. J. Zachariasen je postavio strukturnu *teoriju nasumične mreže* kojom je objašnjeno

kako neki spojevi ne tvore gusto složene pravilne strukture, već tvore mrežu molekula koje su međusobno premoštene.¹⁻⁴ Ova teorija proizašla je iz činjenice da silikati nakon taljenja i ponovnog hlađenja ne rekristaliziraju već tvore staklo. Promatrane strukture koje tvore takve mreže su najčešće koordinirani spojevi s koordinacijskim brojem 3 ili 4 premošteni preko vrhova kao i kristali, ali mreže nisu bile periodične niti simetrične što je karakteristično za pravilne kristalne strukture. Struktura mreže širi se u sve tri dimenzije pa su svojstva strukture u prosjeku svugdje jednaka. Takva svojstva nazivaju se izotropna svojstva.



Slika 2: Struktura nasumične mreže silikatnog stakla prema Zachariasenu. Slika je prevedena i preuzeta iz ref. 5.

Neke teorije o strukturi stakla postavljene su na temelju vrste veze koja se u njemu nalazi. A. G. Smekal je tako predložio teoriju prema kojoj stakla nastaju samo iz talina spojeva koji sadrže i kovalentni i ionski karakter.⁶ Kada bi veze u staklu bile potpuno ionske, struktura mreže ne bi bila moguća jer ionskim spojevima nedostaje specifično usmjerenje (uniformnost naboja u svim smjerovima). Kovalentne veze s druge strane zahtijevaju izrazito oštre kutove veza što sprječava neperiodičnost sustava mreže.



Slika 3: Dvodimenzionalni prikaz strukture kristalne silike (a) i nekristalne silike (b). Slika je preuzeta iz ref. 7.

U proučavanju strukture stakla postoje velika ograničenja koja se pojavljuju kao rezultat neperiodičnosti sustava mreže (slika 3). Koordinacijski brojevi svih kationa koji okupiraju mjesta u sustavu mreže daju dobar uvid u gradivne jedinice stakla (eng. *building blocks*)³, odnosno oni se smatraju osnovnim elementom kojim se postavlja određeni model. Iako su kationi zajedno sa svojim koordinacijskim sferama dobro definirani i možemo egzaktno odrediti izgled i geometriju spoja (npr. trokut ili tetraedar), uređenost sustava ograničena je na svega nekoliko asociranih atoma ili iona. Iz tog razloga, kompletni strukturni model bilo kojeg stakla, osim koordinacijskih brojeva svih kationa u mreži, mora sadržavati niz elemenata koji će se uniformno slagati u predviđeni model.

Tablica 1: Neke karakteristike kristalne i nekristalne silike⁷

	SiO ₂ staklo	SiO ₂ kristal
Broj susjednih atoma	Si: 4 O: 2	Si: 4 O: 2
Vezni kutevi	≈109,5° (O-Si-O)	109,5° (O-Si-O) 180° (tridimit) ≈148° (kristobalit)
Kut rotacije između tetraedara	0-360°	0° ili 60°

U tablici 1 prikazane su karakteristike kristalne i nekristalne silike. Koordinacijski brojevi u oba sustava su jednaki, kao i u vezni kut (O-Si-O) od 109,5° karakterističan za tetraedarsku strukturu silikata. Međutim, vezni kutevi nekih visokotemperaturnih polimorfa kristalne silike kao što su tridimit i kristobalit odstupaju od uobičajene vrijednosti veznog kuta za tetraedarski raspored atoma, što ukazuje na drugačiji način pakiranja atoma koji zahtjeva specifične vrijednosti kuteva. Osim toga, kut rotacije između tetraedara za nekristalnu siliku (staklo) može poprimiti bilo koju vrijednost zbog neuređenosti strukture (veća sloboda rotacije), dok je kod kristalnih sustava kut rotacije ograničen.

2.4. Priprava stakla

Iako je proizvodnja stakla relativno jednostavan proces brzog hlađenja talina kako bi se spriječila kristalizacija, ne formiraju sve taline staklo. Taline iz kojih se staklo najčešće proizvodi brzim hlađenjem su oksidi, selenidi, sulfidi i halidi metala i polumetala. Važno je naglasiti da su ove taline reprezentativni spojevi od kojih se proizvodi staklo, no smatra se da će se broj tvari od kojih se proizvodi staklo znatno povećati kada se razviju metode koje mogu brže ohladiti taline bez kristalizacije.⁴ Jednom kada se formira staklo, u njemu se detektira stupanj kristalizacije. Kristali unutar strukture stakla mogu se detektirati jednostavnim vizualnim pregledom ili instrumentnim metodama poput difrakcije X-zraka ili elektronske difrakcije. Ako u uzorku koji se analizira nema prisutnih kristala (centara nukleacije), može se reći da je priprava uspješna i da je nastalo staklo. S druge strane, ukoliko su u staklu detektirani kristali, nastalo staklo se tada opisuje kao parcijalno ili potpuno kristalizirano staklo, ovisno o stupnju kristalizacije. Posljedica nastajanja kristala i daljnje kristalizacije može stvoriti velike probleme jer dolazi do promjena u njihovim svojstvima, npr. viskoznosti i koeficijentu termalne ekspanzije. Količina nukleacije u staklu najčešće se prati metodom transmisivne elektronske mikroskopije kada čestice koje tvore nukleacijsku jezgru narastu iznad kritične veličine.⁴

2.5. Kemijska izdržljivost

Većina tehnoloških primjena stakla je relativno usredotočena upravo na njegovu površinu u odnosu na njegov kompletni volumen jer je površina stakla dio strukture koji reagira s ostalim materijalima formirajući sistem od nekog tehnološkog značaja. Staklo se, uz plastiku i neke metale, koristi za skladištenje hrane i pića te je zato važno promatrati reagiraju li i na koji način površine ovih materijala s hranom i pićem koje unosimo u naš organizam. Stoga nerazumijevanje reakcija koje se odvijaju na površini stakla može biti opasno po zdravlje čovjeka. Primjer jedne takve pojave je korištenje staklenih spremnika u vinskoj industriji koji u sebi mogu sadržavati olovov(II) oksid (PbO) te ekstrakcija olova iz staklene strukture može dovesti do prelaska u vino i uzrokovati trovanje olovom.

Kemijska inertnost stakla u načelu se poistovjećuje s kemijskom inertnosti površine stakla, koja se u nekim izvorima naziva kemijska izdržljivost (eng. *chemical durability*).⁶ Kemijska izdržljivost stakla koristi se kao mjera otpornosti površine stakla na vanjske čimbenike koji mogu uključivati razne kemijske spojeve i tekućine (najčešće vodu). Staklo ima jako dobru kemijsku izdržljivost prema najčešćim spojevima i tvarima iz prirode poput vode, vlage iz zraka, kisika, slabih kiselina i baza što je vidljivo u širokom spektru proizvoda građenih

od stakla. Zbog svoje dobre izdržljivosti prema većini metala, borosilikatno staklo je glavni materijal za fiksaciju (imobilizaciju) radioaktivnog otpada koje se koristi još od 70-ih godina prošlog stoljeća.⁶ Taljenjem radioaktivnog materijala u staklu okolina je znatno bolje zaštićena od radijacije u odnosu na metalne spremnike koji su također učinkoviti ali s vremenom mogu korodirati. Iako se kemijska izdržljivost stakla ispituje u raznim kemijskim i fizikalnim uvjetima, dva svojstva su možda najvažnija za njegovu kontinuiranu uporabu. Prvo svojstvo je kemijska izdržljivost stakla u prisustvu tekućina s različitim vrijednostima pH, uključujući i vodu. Drugo svojstvo je kemijska izdržljivost stakla pod različitim atmosferskim uvjetima (eng. *weathering*).

2.5.1. Difuzija iona preko međupovršine

Translacijska difuzija tvari iz jednog medija u drugi opisuje preko Fickovih zakona. Prema prvom Fickovom zakonu broj molekula dN koji u vremenu dt prelazi plohu površine A_s proporcionalan je gradijentu koncentracije dC/dx kod te plohe

$$dN = -DA_s \frac{dC}{dx} dt \quad [1]$$

odnosno tok molekula kroz plohu jednak je

$$J = \frac{dN}{A_s dt} = -D \frac{dC}{dx} \quad [2]$$

gdje je D difuzijski koeficijent čestice, a ovisi o koeficijentu otpora, tj. veličini i obliku čestice i viskoznosti tekućine. Negativni predznak dogovorno ukazuje na činjenicu da čestice migriraju s područja više koncentracije u područje niže koncentracije.⁸

Difuzijski koeficijenti čestica, u ovom slučaju mobilnih iona, ovdje su od velike važnosti jer se preko njih može odrediti brzina kojom mobilni ioni putuju iz jednog medija u drugi. Prijelaz mobilnih iona preko međupovršine dva medija naziva se interdifuzija. Ukupni proces interdifuzije može se kvantificirati preko interdifuzijskog koeficijenta \bar{D} (eng. *interdiffusion coefficient*)

$$\bar{D} = \frac{D_A D_B}{D_A C_A + D_B C_B} \quad [3]$$

gdje su D_A i D_B difuzijski koeficijenti mobilnih iona A i B, a C_A i C_B su koncentracije mobilnih iona u pojedinim fazama.^{3,4} Uzme li se ion natrija kao čestica A i hidronijev ion kao čestica B, prethodna relacija postaje

$$\bar{D} = \frac{D_{\text{Na}}}{1 + bN_{\text{Na}}} \quad [4]$$

gdje je D_{Na} difuzijski koeficijent natrija, N_{Na} udio natrija u ukupnoj koncentraciji mobilnih iona, a b je konstanta čija je vrijednost dana izrazom:

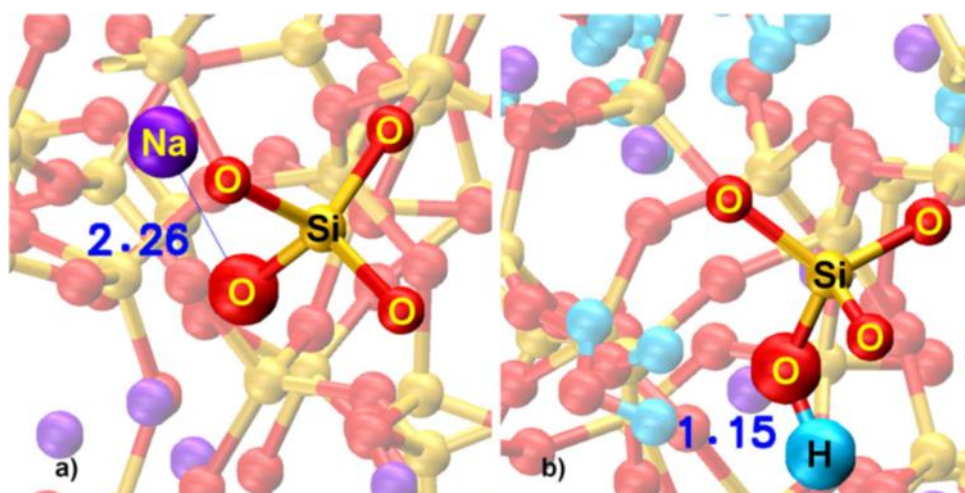
$$b = \left(\frac{D_{\text{Na}}}{D_{\text{H}}} \right) - 1 \quad [5]$$

Ovaj model difuzije u dobrom je slaganju s eksperimentalnim podacima istraživanja baziranih na difuziji litijevih i natrijevih iona, prvenstveno zbog njihove veličine, u sustavima gdje je promatrana izmjena mobilnih iona između stakla i vode.³

2.5.2. Mehanizmi kemijske izdržljivosti

Reakcije koje se odvijaju između stakla i neke druge tvari, bilo tekućine ili plina, započinju na površini stakla i šire se prema unutrašnjosti, tj. molekule koje se nalaze u unutarnjim slojevima također reagiraju kao rezultat difuzije u staklo ili cijepanjem veza staklene mreže od strane reagensa. Postoje tri mehanizma kojim neka tvar može reagirati sa staklom s obzirom na način na koji narušava njegovu strukturu:

- 1) Istiskivanje mobilnih iona iz stakla (eng. *leaching*);⁶
- 2) Uniformno otapanje staklene mreže;
- 3) Preferencijalno otapanje staklene mreže.

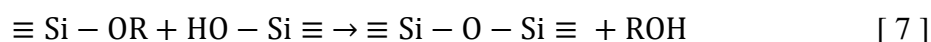


Slika 4: Vizualni prikaz izmjene iona Na^+ i H^+ na međupovršini natrijevog silikatnog stakla i vode: a) prije izmjene iona, b) nakon izmjene iona⁹

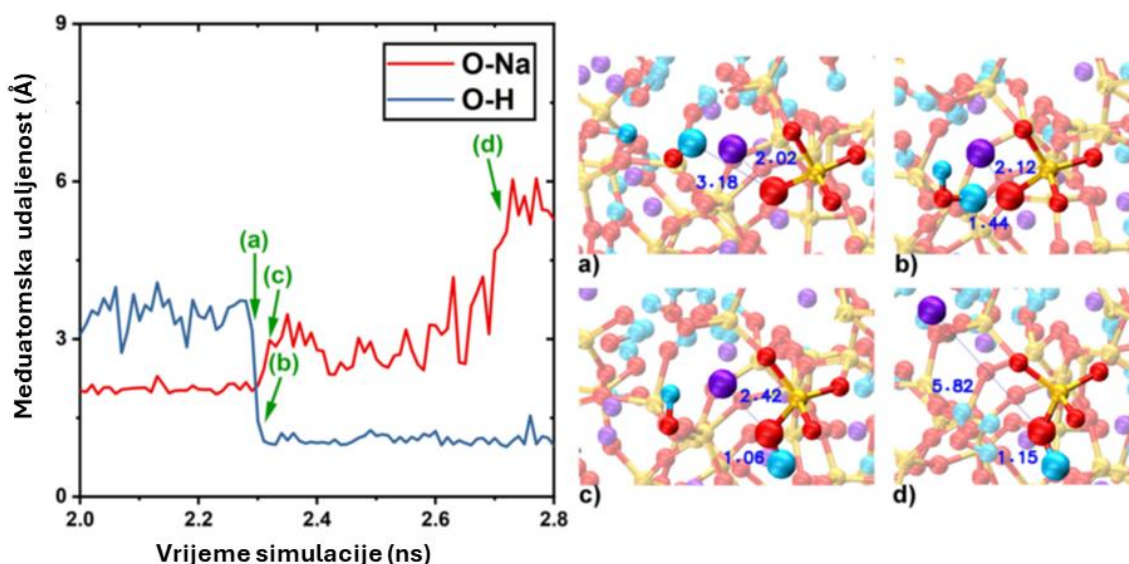
Tijekom istiskivanja mobilnih iona iz stakla, ioni iz tekućeg medija ulaze u staklenu strukturu kroz šupljine i istiskuju ione “domaćine” bez promjene naboja u strukturi. Ovaj proces se još naziva i ionska izmjena ili ionska interdifuzija. Istisnuti ioni se kreću prema površini stakla gdje ulaze u dodir s tekućom fazom s kojom mogu tvoriti nove vrste. Primjer ovog mehanizma često je vidljiv u silikatnim staklima bogatim ionima alkalijskih metala. Mali ionski radijus i velika mobilnost iona alkalijskih metala (najčešće natrija) u silikatnim staklima je glavni problem kemijske izdržljivosti stakla, a kemijska reakcija na površini može se izraziti kao (R = ion alkalijskog metala)⁶:



U sljedećem koraku mehanizma površinske reakcije, proton sa silanolne skupine ($\equiv\text{Si-OH}$) zamjenjuje mjesto s ionom alkalijskog metala koji se nalazi dublje u unutrašnjosti strukture stakla. Tijekom ovog procesa protoni se kreću dublje u unutrašnjost staklene strukture, dok se ioni metala istiskuju izvan strukture prema površini. Nakon zamjene mjesta silanolna i $\equiv\text{Si-OR}$ skupina formiraju premošćujuću vezu preko kisika i nastaje siloksanska skupina.

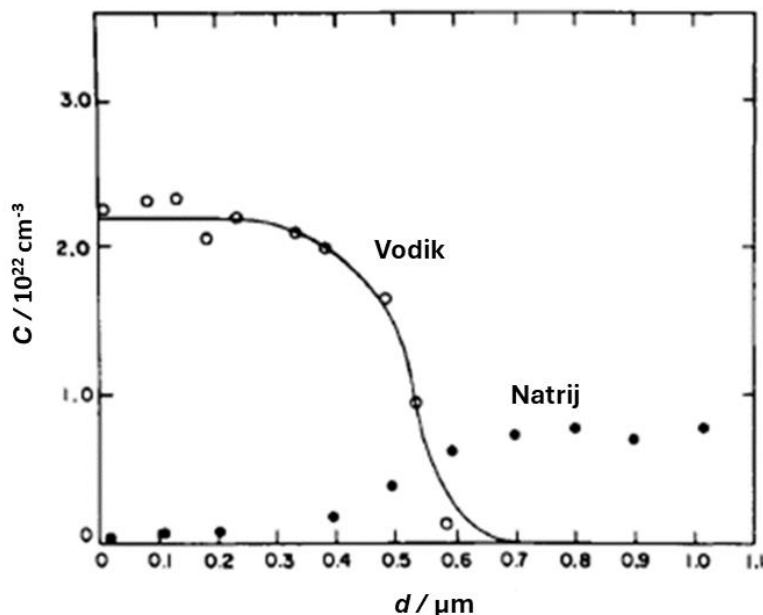


Dokaz mehanizma istiskivanja mobilnih iona iz stakla je također vidljiv i golim okom. U prethodne dvije reakcije kao produkt nastaje hidroksid alkalijskog metala koji reagira u dodiru s CO_2 iz zraka čime nastaje NaHCO_3 , bijela krutina koja taloži na površini stakla.⁶



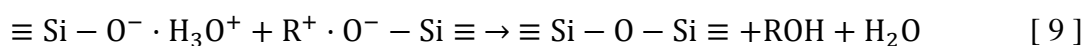
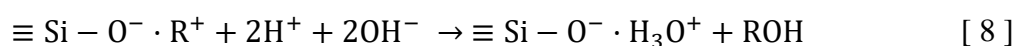
Slika 5: Ovisnost međuatomskih udaljenosti o vremenu simulacije. Slika je preuzeta i prilagođena iz ref. 9.

Procesi koji se odvijaju na dodiru površina vode i stakla ispitani su računalnim simulacijama kojima su promatrane međuatomske udaljenosti O - H i O - Na u ovisnosti o vremenu simulacije (slika 5).



Slika 6: Brojčana koncentracije natrija i vodika na određenim udaljenostima od površine u natrij silikatnom staklu uronjenom u vodu 560 sati pri 90°C. Slika je prevedena i preuzeta iz ref. 6.

W. A. Lanford je 1978. godine objavio rad u kojemu je praćena koncentracija vodikovih i natrijevih iona na površini natrijeva silikatnog stakla uronjenog u vodu 560 sati pri 90°C (slika 6). Na slici se može vidjeti pad koncentracije protona i povećanje koncentracije natrijevih iona u ovisnosti o dubini staklene strukture (udaljenost od površine). Također se može primijetiti da za svaka tri protona koja ulaze u strukturu staklene mreže, izlazi jedan ion natrija. Daljnjom analizom uočena je sličnost između mobilnih vrsta u staklima koja sadrže kalijeve ione. Uzevši u obzir ove rezultate, jasno je da protoni nisu mobilna vrsta koja ulazi u strukturu, već H_3O^+ ioni (hidronijevi ioni) koji imaju relativno sličan ionski radijus (točnije radijus ionske sfere) kao i ioni kalija (K^+) zbog čega i njihova mobilnost u istom mediju mora biti slična. U tom slučaju, mehanizam reakcije istiskivanja iona je



Premošćujuće veze između atoma silicija se cijepaju čime na površini nastaje otvorena struktura slična gelu. S vremenom sve više molekula baze cijepa premošćujuće veze čime se postepeno razgrađuje struktura staklene mreže, a površina stakla izgleda urezano. Ovaj proces se još naziva i korozija stakla. Kada je proces uniforman, razgradnja (u ovom slučaju misli se na otapanje) staklene mreže je generalno linearna u ovisnosti u vremenu. Međutim, nepravilna struktura stakla nekad uzrokuje preferencijalno otapanje staklene mreže, jer su neki dijelovi stakla takve kompozicije da su premošćujuće veze lakše dostupne bazama za njihovo cijepanje.

Tri navedena mehanizma najčešće se odvijaju uzastopno. Istiskivanje iona alkalijskih ili zemnoalkalijskih metala (u načelu samo Mg^{2+} zbog malog radijusa) iz stakla u tekućinu/otopinu smanjuje pH otopine što može dovesti do uniformne ili preferencijalne razgradnje staklene mreže.⁶

2.5.3. Povećanje kemijske izdržljivosti stakla

S obzirom na mehanizme koji definiraju kemijsku izdržljivost stakla, očekivano je da će silikatna stakla s gotovo 100% premošćujućih kisika i izrazito malom količinom mobilnih iona biti kemijski najizdržljivija prema vodi.

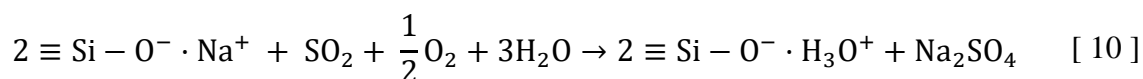
Tablica 2: Pojedine vrste komercijalno dostupnih silikatnih stakala poredanih prema kemijskoj izdržljivosti u vodenom mediju (pH = 2-8). Tablica je preuzeta i prilagođena iz ref.

6.

Poredak prema kemijskoj izdržljivosti	Vrsta stakla
1	Čisto silikatno staklo
2	Pyrex borosilikati Alumosilikati
3	Natrijevo silikatno staklo, 1-3% Al_2O_3 Natrijevo silikatno staklo, 2% Cs_2O
4	Natrijevo silikatno staklo
5	Binarni litijevi silikati, 10-33% Li_2O
6	Binarni natrijevi silikati, 15-25% Na_2O
7	Binarni kalijevi silikati, 15-25% K_2O Binarni natrijevi silikati, 25-40 Na_2O

Dodatak alkalijskih metala u strukturu ne samo da otvara staklenu mrežu već omogućava njihovo pozicioniranje u šupljine što znatno smanjuje njihovu kemijsku izdržljivost. Dodatak zemnoalkalijskih metala alkalijskim silikatnim staklima bi trebalo povećati kemijsku izdržljivost stakla jer su njihovi ioni znatno manje mobilni u strukturi stakla i stvaraju vrste koje sprječavaju istiskivanje iona iz strukture. Na isti način, dodatak Al_2O_3 (2-3%) povećava konektivnost tetraedara silikata jer stvaraju veze s nepremošćujućim kisicima (NBOs = eng. *nonbridging oxygens*, slika 2) što opet povećava kemijsku izdržljivost. U tablici 2 prikazane su pojedine vrste komercijalno dostupnih stakala koja su rangirana prema njihovoj izdržljivosti, gdje je pod brojem 1 navedeno najizdržljivije staklo, dok su pod brojem 7 navedena najmanje izdržljiva stakla. Najizdržljivija stakla su prema tablici 2 dakle čista silikatna stakla što je rezultat visokog udjela premošćujućih veza u staklenoj mreži dok se s povećanjem udjela alkalijskih oksida u strukturi smanjuje izdržljivost.

Tehnike za povećanje kemijske izdržljivosti stakla baziraju se ili na smanjenju broja alkalijskih metala na površini stakla ili na stvaranju zaštitnih slojeva koji sprječavaju tekućine ili plinove da mijenjaju površinsku strukturu stakla. Jedna od najlakših metoda kojom se može smanjiti koncentracija alkalijskih metala na površini stakla je tzv. poliranje vatrom. Ovaj postupak uključuje tretman površine stakla plamenikom čime nastaje znatno glađa i homogenija površina. Izlaganje stakala koja sadrže Na_2O visokim temperaturama uzrokuje brzo isparavanje površinskih iona dok se dio površine trenutno deformira, ali nakon hlađenja ponovno očvrstne. Vrhovi tetraedra silikata tada naglo stvaraju premošćujuće veze te se povećava udio silikata na površini što posljedično čini staklo kemijski izdržljivijim (inertnijim). Ovaj postupak sa sobom nosi i neke negativne posljedice, kao što je promjena optičkih svojstava, pa se zato ne primjenjuje kod stakla čija su optička svojstva od visoke važnosti. Kemijska izdržljivost se može povećati i kemijskom obradom površine.



Tretman površine s SO_2 ili SO_3 uz O_2 u tekućem mediju stvara zaštitni sloj hidronijevih iona na površini koji sprječava difuziju tvari u unutrašnjost.⁶ Postoje slični postupci za povećanje kemijske izdržljivosti stakla koji se provode korištenjem Cl_2 i F_2 , no zbog visoke toksičnosti ovih plinova uporaba ovih metoda je rijetka.

2.6. Mehanička površinska svojstva

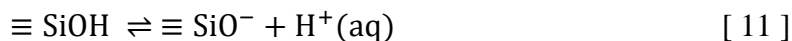
Stakla su lomljivi materijali, a uzrok pucanja stakla su gotovo uvijek vanjski faktori, bilo mehanički, termalni ili kemijski, što je velika razlika od ustaljenog mišljenja da je uzrok pucanja nepravilna struktura staklene mreže. Otpornost na vanjske faktore i čvrstoću diktiraju struktura površine i tretmani kojima je površina stakla modificirana, kemijski utjecaj okoliša na staklo, te provedene metode za određivanje čvrstoće. S druge strane, mehanička svojstva stakla su inherentno vezana uz materijal.

Već dugi niz godina koriste se različiti organski premazi stakla ili premazi metalnim oksidima kako bi se površina stakla zaštitila od oštećenja trenjem s namjerom da se očuva čvrstoća staklene strukture snižavanjem koeficijenta trenja staklene površine.¹⁰ Veliki utjecaj na nepravilnosti, tj. oštećenja ima hidratizirani površinski sloj, odnosno hidratizirani sloj može dalje propagirati stvaranje većih pukotina ili može smanjiti njihovo nastajanje što je utvrđeno proučavanjem hidratiziranih slojeva na alkalijskim borosilikatnim staklima. Mjerenjem rasta pukotina na površini stakla tretiranim vodom utvrđeno je kako nastaje sloj hidratiziranog silikatnog gela koji s vremenom prolazi kroz strukturne promjene, odnosno dolazi do repolimerizacije silanolnih skupina uz izbacivanje mobilnih iona iz strukture. Vibracijskom spektroskopijom i transmisivskom elektronskom mikroskopijom uočeno je da površinski sloj prolazi kroz transformaciju gdje određene regije pokazuju faznu separaciju guste silike i vodene otopine što zaključno smanjuje stres na površinskim oštećenjima.¹¹

2.7. Električna površinska vodljivost stakla

Već rana istraživanja električne površinske vodljivosti stakla na suhom zraku pokazala su da je ona izrazito niska, što je utvrđeno mjerenjem površinske otpornosti koja je izrazito visoka pri sobnoj temperaturi. Uvjeti u kojima je otpornost izrazito visoka nisu često slučaj, jer u realnom sustavu zrak sadrži veliku količinu vlage. Površinska otpornost većine stakla se naglo smanjuje na sobnoj temperaturi s porastom vlage u zraku iznad 40%. Ovakvi rezultati mogu se objasniti na način da je površina stakla inherentno loše vodljiva, međutim, bilo kakva kontaminacija površine ionima može povećati vodljivost površine (smanjiti otpornost) na vlažnom zraku.⁴ Voda se adsorbira za površinu stakla i reagira s ionima na površini čime nastaju visoko mobilni ioni. Npr. ioni alkalijskih metala reagiraju s vodom dajući hidrokside na površini i hidronijeve ione koji imaju izrazito visoke molarne provodnosti.

Osim utjecaja koji imaju mobilni ioni na površini stakla, doprinos električnoj vodljivosti površine stakla imaju i $\equiv\text{SiOH}$ skupine. U kontaktu s vodenom otopinom/elektrolitom dolazi do deprotonacije silanolnih skupina zbog čega nastaje negativan naboj na površini:



Međupovršina stakla i vodene otopine ovisna je o pH-vrijednosti. Reakcije s H^+ i OH^- ionima iz otopine reguliraju elektrokemijska međupovršinska svojstva (broj silanolnih skupina) zbog čega se mijenja i električna vodljivost površine. Stupanj protonacije/deprotonacije površine također ovisi o kompoziciji vodene otopine/elektrolita i strukturi staklene površine.¹²

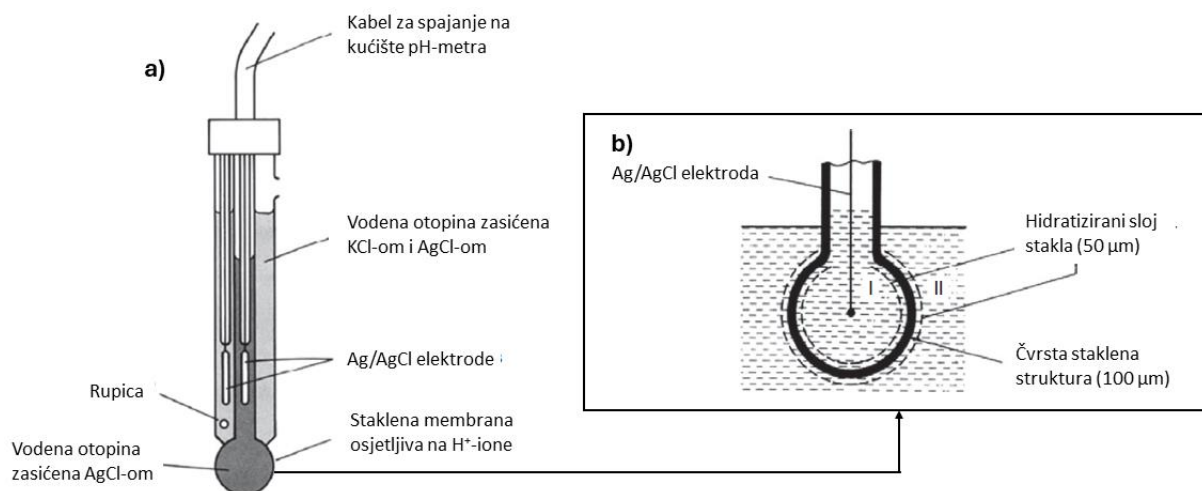
2.8. Ion-selektivne staklene elektrode

S obzirom da je pH-vrijednost često vrlo važan faktor u sustavima u kojima se odvijaju i prate kemijske promjene, mjerenje pH u otopinama je od velike važnosti. Vrijednost pH otopina se najčešće mjeri potenciometrijski, tj. staklenim elektrodama osjetljivim na koncentraciju vodikovih iona. Staklene elektrode građene su od različitih vrsta stakala ovisno o njihovoj primjeni i osjetljivosti, pa su tako neke elektrode selektivne na ione alkalijskih i zemnoalkalijskih metala. U tom se slučaju mjeri veličina pM, odnosno množinska koncentracija iona M. Osim mjerenja pH, staklene elektrode koriste se i u kompleksnijim eksperimentalnim konstrukcijama kod kojih služe kao plinski i enzimski senzori.¹³ Ključnu ulogu u određivanju pH ima površina stakla koja se nalazi u dodiru s otopinom.

2.8.1. Građa elektroda

Tipična staklena elektroda građena je od tanke staklene membrane (debljine 50-300 μm) na kraju staklene cijevi koja služi kao izolator i kao prostor za referentnu otopinu u koju je uronjena referentna elektroda. Kao i na slici 7, referentna elektroda je najčešće Ag/AgCl elektroda koja se spaja u članak sa staklenom elektrodom.¹³ Elektromotivnost članka jednaka je razlici električnih potencijala referentne elektrode i staklene elektrode te je preko Nernstove jednadžbe povezana s koncentracijom iona u otopini. Dno staklene elektrode može imati različite oblike iako je ono u načelu okruglo. Staklena membrana na dnu elektrode u dodiru s otopinom stvara hidratizirani sloj, dok je struktura staklene mreže u unutrašnjosti čvrsta i stabilna. Važno je održati staklenu membranu na dnu elektrode očuvanom, jer se elektromotivnost članka, odnosno pH vrijednost mjeri preko interakcija iona iz otopine analita

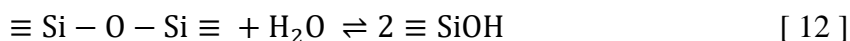
i staklene membrane, zbog čega se elektrode moraju čuvati uronjene u vodenim otopinama soli točno određenih koncentracija koje preporučuju proizvođači.



Slika 7: (a) Shema tipične staklene elektrode selektivne za H⁺ ione. (b) Okruglo dno staklene elektrode na kojemu nastaje hidratizirani sloj stakla zbog interakcije s ionima iz otopine analita i referentne otopine. Slika je prilagođena i preuzeta iz ref. 13.

2.8.2. Mehanizam djelovanja staklene elektrode

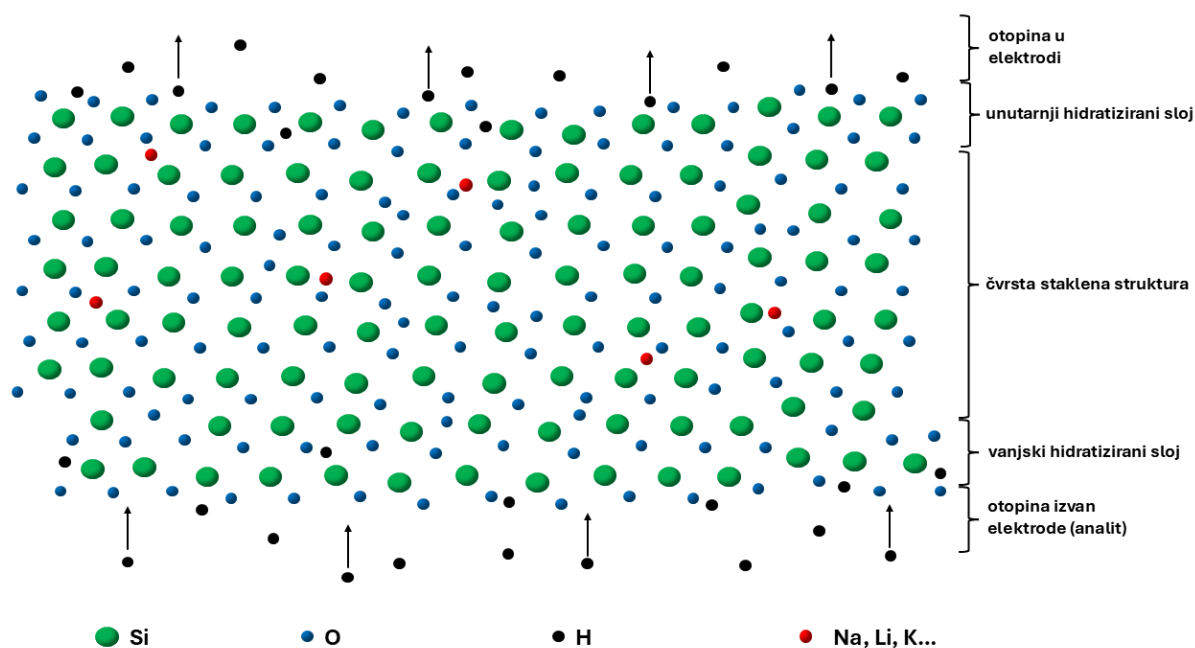
Potpuno točan mehanizam djelovanja staklene elektrode još uvijek nije predložen, međutim kroz niz godina razvijeno je nekoliko teorija koje su u dobrom slaganju s eksperimentalnim mjerenjima. Jedan od mehanizama koji je razvijen pregledom dotadašnjih znanja o termodinamici stakla i elektrokemiji površine stakla nazvan je *mehanizam disocijacije*.¹⁴ Za razliku od elektroda koje uključuju metale i istovrsne ione metala u reakcijama oksidacije/redukcije, glavnu ulogu u staklenim elektrodama preuzima staklena membrana koja osigurava tzv. vezna mjesta za ione iz otopine. Vezna mjesta staklene membrane postaju dostupna za ione iz vodene otopine reakcijom hidrolize površinskih skupina:



Hidratizirani sloj staklene membrane koji nastaje u reakciji [12] ima veći broj silanolnih skupina (veznih mjesta) čime dolazi do promjene površinske strukture staklene membrane. Nastanak hidratiziranog sloja dokazan je metodama nuklearne magnetske rezonancije.¹⁵

Mehanizam disocijacije objašnjava formiranje električnog potencijala na staklenoj membrani koji nastaje uslijed uspostave elektrokemijske ravnoteže. Karakteristična struktura staklene membrane ima dvije osnovne uloge: ona omogućava mobilnim ionima da reagiraju na

pojavu temperaturnog, koncentracijskog ili potencijalnog gradijenta te kao posljedica toga mogu napustiti strukturu staklene mreže, i anionske grupe pozicionirane na međupovršini stakla i otopine reagiraju s vrstama iz otopine čime se uspostavlja ravnoteža. Prije uspostave ravnoteže, vanjska i unutarnja strana staklene membrane su nejednake u količini vezanih protona (H^+) u hidratiziranom sloju, pa su tako i nejednake u količini naboja što uzrokuje pojavu razlike potencijala (slika 8).



Slika 8: Shematski prikaz strukture staklene membrane na dnu staklene elektrode. Strelice prikazuju smjer kretanja protona što uzrokuje razliku potencijala.

Razlika potencijala koja nastaje između dvije strane staklene membrane je proporcionalna razlici u pH-vrijednostima otopine analita. Elektrodni potencijal staklene elektrode E_{st} može se zapisati pomoću Nernstove jednadžbe:

$$E_{st} = E_{st}^{\circ} - \alpha \frac{RT \ln 10}{F} \text{pH} \quad [13]$$

gdje je R opća plinska konstanta, T je temperatura, F je Faradayeva konstanta, a E_{st}° je standardni potencijal staklene elektrode. Parametar α je nagib linearne ovisnosti potencijala staklene elektrode o pH, odnosno izražava odstupanje od teorijskog Nernstovog nagiba. Parametar α najčešće iznosi između 0,95 i 1 te ako padne ispod 0,95 to može biti pokazatelj neispravnosti elektrode. Pošto je staklena elektroda spojena s referentnom elektrodom, Nernstova jednadžba za članak sastavljen od staklene i referentne elektrode je:

$$E = E_0 - \alpha \frac{RT \ln 10}{F} \text{pH} \quad [14]$$

gdje je E_0 standardni elektrodni potencijal članka sastavljenog od staklene elektrode referentne elektrode. Jednostavniji izraz za elektromotivnost članka sastavljenog od staklene i referentne elektrode je tada

$$E = E_0 - s \text{pH} \quad [15]$$

gdje su E_0 i s kalibracijski parametri. Baždarenje staklene elektrode mora se obaviti prije svakog mjerenja jer kalibracijski parametri nisu stalni, te se mogu mijenjati sa starošću elektrode, vrstama elektroda i agresivnosti otopina.

2.8.3. Sastav staklenih membrana

Staklene membrane su, kao i staklo, građene od oksida poput SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_3 , As_2O_3 i GeO_2 . Uz ove okside, staklene membrane sadrže i okside alkalijskih i zemnoalkalijskih metala poput Na_2O , K_2O , Li_2O i CaO .¹³ Najčešće staklene elektrode sadrže tetraedarske strukture silicijevog oksida koje su međusobno povezane preko premošćujućih kisika dok nepremošćujući atomi kisika interagiraju s monovalentnim ionima, pa tako i u dodiru s otopinom, s H^+ ionima.

Tablica 3: Sastav nekih staklenih membrana u staklenim elektrodama.¹³

Ion za koji je elektroda selektivna	Vrsta membrane	Udio pojedinih oksida u membrani
H^+	Corning 015	22% Na_2O , 6% CaO , 72% SiO_2
Na^+	NAS 11-18	11% Na_2O , 18% Al_2O_3 , 71% SiO_2
K^+	NAS 27-04	27% Na_2O , 4% Al_2O_3 , 69% SiO_2
Li^+	LAS 15-25	15% Li_2O , 25% Al_2O_3 , 60% SiO_2
NH_4^+	NAS 27-03	27% Na_2O , 3% Al_2O_3 , 67% SiO_2 , 3% ZnO

Kompozicija staklene membrane je razlog zašto elektrode mogu biti selektivne za različite ione. U tablici 3 su navedene staklene membrane koje se koriste u ion-selektivnim elektrodama i sadržaj oksida istih. Osim iona za koje su ove elektrode selektivne, promjena sastava staklene

membrane utječe i na raspon pH koji se može mjeriti. Elektrode koje koriste Corning 015 membranu mogu mjeriti pH analita u rasponu 2-12, međutim ako se Na_2O zamijeni s Li_2O , raspon mjerenja se povećava do pH 13. Iako je zamjena pojedinih oksida u staklenim membranama izvrstan način za usavršavanje selektivnosti membrane, treba biti oprezan kod promjene udjela oksida jer visoke količine alkalijskih i zemnoalkalijskih oksida smanjuju kemijsku izdržljivost stakla što nije dobro za samu elektrodu.¹³

§ 3. LITERATURNI IZVORI

1. J. Nikolić, *Novi pogledi na mehanizme električnoga prijenosa u ionsko-polaronskim staklima*, Doktorski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2020, str. 3.
2. E. D. Zanotto, J. C. Mauro, *J. Non Cryst. Solids* **471** (2017) 490-495.
3. J. E. Shelby, *Introduction to Glass Science and Technology*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 2005, str. 72-75, 168.
4. R. H. Doremus, *Glass science*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1994, str. 78, 194.
5. R. Zanini, G. Franceschin, E. Cattaruzza, A. Traviglia, *npj Mater Degrad* **7** (2023) 38.
6. A. K. Varshneya, *Fundamentals of Inorganic Glasses*, Academic Press, Inc., New York, 1994, str. 397-402.
7. J. F. Shackelford, R. H. Doremus, *Ceramic and Glass Materials*, Springer, New York, 2008, str. 79.
8. T. Begović, N. Kallay, T. Klačić, *Koloidna i međupovršinska kemija*, nedovršena i nerecenzirana skripta, 2022.
9. L. Deng, K. Miyatani, M. Suehara, S. Amma, M. Ono, S. Urata, J. Du, *npj Mater Degrad* **5** (2021) 15.
10. R. D. Southwick, J. S. Wasylyk, G. L. Smay, J. B. Kepple, E. C. Smith, B. O. Augustsson, *Thin Solid Films*, **77** (1981) 41-50.
11. T. A. Michalske, B. C. Bunker, K. D. Keefer, *J. Non Cryst. Solids* **120** (1990) 126-137.
12. B. M. Lowe, C. Skylaris, N. G. Green, *J. Colloid Interface Sci.* **451** (2015) 231-244.
13. S. Głąb, M. Maj-Żurawska, A. Hulanicki u J. Reedijk (ur.), *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*, Elsevier, 2013.
14. F. G. K. Baucke, *J. Non Cryst. Solids* **73** (1985) 215-231.
15. K. Herzog, K. Scholz, B. Thomas, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **3** (1994) 1-15.