

Hidrotermalna sinteza i karakterizacija nanostrukturiranog TiO₂

Šimotić, Dorothy

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:167:755848>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-07**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

HIDROTERMALNA SINTEZA I KARATERIZACIJA
NANOSTRUKTURIRANOG TiO₂
ZAVRŠNI RAD

DOROTHY ŠIMOTIĆ

Matični broj:461

Split, rujan 2023.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJE
SMJER: KEMIJA

HIDROTERMALNA SINTEZA I KARATERIZACIJA
NANOSTRUKTURIRANOG TiO₂
ZAVRŠNI RAD

DOROTHY ŠIMOTIĆ

Matični broj: 461

Split, rujan 2023.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMISTRY
STUDY ORIENTATION: CHEMISTRY

HYDROTHERMAL SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF
TiO₂ NANOSTRUCTURES
BACHELOR THESIS

DOROTHY ŠIMOTIĆ

Parent number: 461

Split, September 2023

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Prijediplomski studij kemije

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

Mentor: prof. dr. sc. Dražan Jozić

Pomoć pri izradi završnog rada: Anđela Čović, mag. inž. kem. inž.

HIDROTERMALNA SINTEZA I KARATERIZACIJA NANOSTRUKTURIRANOG TiO₂

Dorothy Šimotić, 461

Sažetak: Sinteza nanostrukturiranih čestica TiO₂ u ovom radu je provedena hidrotermalnom metodom. Kao prekursor za sintezu korišten je titanijev (IV) izopropoksid (TTIP), pri čemu je metanol upotrijebljen kao otapalo. Pripravljena smjesa prebačena je u trogrlu tikvicu te je uz dokapavanje vode i refluks tijekom 3 sata pri temperaturama 80°C, 82°C i 85°C provedena sinteza TiO₂. Nakon kristalizacije provedena je separacija krute faze te je dobiveni produkt sušen i kalciniran pri temperaturama od 500°C i 840°C. Strukturna karakterizacija pripremljenog TiO₂ provedena je primjenom difrakcije X-zraka na praškastima uzrocima (XRD) i infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FT-IR). Nad uzorkom su provedena mjerenja veličine i distribucije veličine čestica TiO₂ dok je morfologija određena primjenom transmisijskog elektronskog mikroskopa (TEM). Rezultati mjerenja ukazuju da je postupak sinteze nanostrukturiranog TiO₂ proveden uspješno uz kristalizaciju dvije polimorfne strukturne forme i anatasa i brukita. Na TEM snimkama je uočeno da su čestice TiO₂ veličine 50-70 nm aglomerirane u čestice čije dimenzije su veće od 280 nm. Na dimenzije aglomerata ukazuju mjerenja dobivena metodom laserske difrakcije gdje se veličine kreću i do mikrometarskih dimenzija.

Ključne riječi: TiO₂, hidrotermalna metoda, XRD, TEM, FT-IR

Rad sadrži: 35 stranica, 36 slika, 3 tablice, 27 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za ocjenu i obranu završnog rada:

- | | |
|------------------------------------|-------------|
| 1. Izv. prof. dr. sc. Damir Barbir | predsjednik |
| 2. Doc. dr. sc. Nives Vladislavić | član |
| 3. Prof. dr. sc. Dražan Jozić | mentor |

Datum obrane:

Rad je u tiskanom i elektroničkom (PDF) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35 u javnoj internetskoj bazi Sveučilišne knjižnice u Splitu te u javnoj internetskoj bazi završnih radova Nacionalne i sveučilišne knjižnice.

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology Split
Undergraduate study of chemistry

Scientific area: Natural sciences

Scientific field: Chemistry

Supervisor: Dražan Jozić, Ph.D., Full professor

Help with preparation of final thesis: Anđela Čović, mag. ing. chem. ing.

HYDROTHERMAL SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF TiO₂ NANOSTRUCTURES

Dorothy Šimotić, 461

Abstract: The synthesis of nanostructured TiO₂ particles in this work was carried out using the hydrothermal method. Titanium (IV) isopropoxide (TTIP) was used as a precursor for the synthesis, while methanol was used as a solvent. The prepared mixture was transferred to a three-necked flask and TiO₂ synthesis was carried out with the addition of water and reflux for 3 hours at temperatures of 80°C, 82°C and 85°C. After crystallization, the solid phase was separated and the obtained product was dried and calcined at temperatures of 500°C and 840°C. The structural characterization of the prepared TiO₂ was carried out using powder X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). The size and size distribution of TiO₂ particles were measured over the sample, while the morphology was determined using a transmission electron microscope (TEM). The measurement results indicate that the process of synthesis of nanostructured TiO₂ was carried out successfully with the crystallization of two polymorphic structural forms, anatase and brookite. On TEM images, it was observed that TiO₂ particles with a size of 50-70 nm are agglomerated into particles whose dimensions are greater than 280 nm. The dimensions of the agglomerates are indicated by measurements obtained by the laser diffraction method, where the sizes range up to micrometer dimensions.

Keywords: TiO₂, hydrothermal method, XRD, TEM, FT-IR

Thesis contains: 35 pages, 36 figures, 3 tables, 27 references

Original in: Croatian

Defence committee for evaluation and defense of bachelor thesis:

- | | |
|--|--------------|
| 1. Damir Barbir, PhD, Assoc. Prof. | chair person |
| 2. Nives Vladislević, PhD, Asst. Prof. | member |
| 3. Dražan Jozić, PhD, Full Prof. | supervisor |

Defence date:

Printed and electronic (PDF) form of thesis is deposited in Library of Faculty of Chemistry and Technology in Split, Ruđera Boškovića 35, in the public library database of the University of Split Library and in the digital academic archives and repositories of the National and University Library.

Završni rad izrađen je u Zavodu za anorgansku tehnologiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom prof. dr. sc. Dražana Jožića, u razdoblju od svibnja do rujna 2023. godine.

Zahvala...

Neizmjerno hvala prof. dr. sc. Dražanu Joziću te asistentici Anđeli Čović na strpljenju, uloženom trudu, izdvojenom vremenu te svakom konstruktivnom savjetu.

Također se zahvaljujem svojoj obitelji i prijateljima koji su vjerovali u mene i kada ja nisam.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

Provesti postupak sinteze nanostrukturiranog TiO_2 hidrotermalnom metodom. U sintezi kao prekursor koristiti titanijev (IV) izopropoksid $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$. Pripravljene TiO_2 okarakterizirati primjenom X-zraka na polikristalnim uzorcima, infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FT-IR). U svrhu određivanja veličine i oblika čestica sintetiziranog TiO_2 koristiti lasersku difrakciju i transmisijsku elektronsku mikroskopiju (TEM).

SAŽETAK

Sinteza nanostrukturiranih čestica TiO_2 u ovom radu je provedena hidrotermalnom metodom. Kao prekursor za sintezu korišten je titanijev (IV) izopropoksid (TTIP), pri čemu je metanol upotrijebljen kao otapalo. Pripravljena smjesa prebačena je u troglu tikvicu te je uz dokapavanje vode i refluks tijekom 3 sata pri temperaturama 80°C , 82°C i 85°C provedena sinteza TiO_2 . Nakon kristalizacije provedena je separacija krute faze te je dobiveni produkt sušen i kalciniran pri temperaturama od 500°C i 840°C . Strukturna karakterizacija pripremljenog TiO_2 provedena je primjenom difrakcije X-zraka na praškastima uzrocima (XRD) i infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FT-IR). Nad uzorkom su provedena mjerenja veličine i distribucije veličine čestica TiO_2 dok je morfologija određena primjenom transmisijskog elektronskog mikroskopa (TEM). Rezultati mjerenja ukazuju da je postupak sinteze nanostrukturiranog TiO_2 proveden uspješno uz kristalizaciju dvije polimorfne strukturne forme i anatasa i brukita. Na TEM snimkama je uočeno da su čestice TiO_2 veličine 50-70 nm aglomerirane u čestice čije dimenzije su veće od 280 nm. Na dimenzije aglomerata ukazuju mjerenja dobivena metodom laserske difrakcije gdje se veličine kreću i do mikrometarskih dimenzija.

Ključne riječi: TiO_2 , hidrotermalna metoda, XRD, TEM, FT-IR

SUMMARY

The synthesis of nanostructured TiO₂ particles in this work was carried out using the hydrothermal method. Titanium (IV) isopropoxide (TTIP) was used as a precursor for the synthesis, while methanol was used as a solvent. The prepared mixture was transferred to a three-necked flask and TiO₂ synthesis was carried out with the addition of water and reflux for 3 hours at temperatures of 80°C, 82°C and 85°C. After crystallization, the solid phase was separated and the obtained product was dried and calcined at temperatures of 500°C and 840°C. The structural characterization of the prepared TiO₂ was carried out using powder X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). The size and size distribution of TiO₂ particles were measured over the sample, while the morphology was determined using a transmission electron microscope (TEM). The measurement results indicate that the process of synthesis of nanostructured TiO₂ was carried out successfully with the crystallization of two polymorphic structural forms, anatase and brookite. On TEM images, it was observed that TiO₂ particles with a size of 50-70 nm are agglomerated into particles whose dimensions are greater than 280 nm. The dimensions of the agglomerates are indicated by measurements obtained by the laser diffraction method, where the sizes range up to micrometre dimensions.

Keywords: TiO₂, hydrothermal method, XRD, TEM, FT-IR

SADRŽAJ

| | |
|--|----|
| UVOD | 1 |
| 1. OPĆI DIO | 2 |
| 1.1. Titanijev dioksid, TiO ₂ | 2 |
| 1.2. Kristalna struktura TiO ₂ | 4 |
| 1.3. Nanočestice i morfologija TiO ₂ | 6 |
| 1.3.1. Upotreba nanočestica TiO ₂ u solarnim ćelijama..... | 7 |
| 1.3.2. Primjena nanočestica TiO ₂ kao fotokatalizatora..... | 8 |
| 1.3.3. Nanočestice TiO ₂ u dekorativnoj kozmetici..... | 10 |
| 1.4. Metoda sinteze TiO ₂ nanočestica | 11 |
| 1.4.1. Sol-gel metoda..... | 12 |
| 1.4.2. Hidrotermalna metoda..... | 13 |
| 1.4.3. Solvotermalna metoda..... | 14 |
| 2. EKSPERIMENTALNI DIO..... | 15 |
| 2.1. Materijali korišteni u pripravi nanostrukturiranog TiO ₂ | 15 |
| 2.2. Metoda pripreme TiO ₂ | 15 |
| 2.3. Kalcinacija TiO ₂ | 16 |
| 2.4. Difrakcija X-zraka na polikristalnim uzorcima, XRD | 17 |
| 2.5. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FT-IR)..... | 17 |
| 2.6. Transmisijska elektronska mikroskopija (TEM)..... | 18 |
| 2.7. Određivanje raspodjele veličine čestica | 19 |
| 3. REZULTATI I RASPRAVA | 21 |
| 4. ZAKLJUČAK | 31 |
| 5. POPIS KRATICA I SIMBOLA..... | 32 |
| 6. LITERATURA..... | 33 |

UVOD

Nanotehnologija je postala ključna grana znanosti koja se bavi proučavanjem materijala na nanoskali, otvarajući tako vrata različitim inovacijama u mnogim područjima, a posebice u industriji.

Jedan od materijala koji privlači sve veću pažnju u svijetu nanotehnologije jest titanijev dioksid (TiO_2). Ovaj materijal poznat je po svojim izvanrednim optičkim, električnim i katalitičkim svojstvima, a njegovo područje primjene je izuzetno raznoliko. Sinteza nanostrukturiranih čestica titanijevog dioksida predstavlja složen proces koji se odvija pri različitim uvjetima i koristi različite metode kako bi se postigla željena morfologija te fizikalno-kemijska svojstva. Postoji nekoliko ključnih metoda koje se koriste za sintezu ovih čestica, uključujući sol-gel metodu, hidrotermalnu sintezu, solvotermalnu sintezu i druge. Svaka od ovih metoda pruža jedinstvene prednosti i omogućuje kontrolu nad veličinom i oblikom nanočestica.

U ovom radu istraživanja su fokusirana na sintezu nanočestica TiO_2 hidrotermalnom metodom. Dobiveni uzorci su podvrgnuti karakterizaciji korištenjem difrakcije rendgenskih zraka (XRD), transmisijskoj elektronskoj mikroskopiji (TEM) te infracrvenoj spektroskopiji s Fourierovom transformacijom (FT-IR).

1. OPĆI DIO

Titanijev dioksid predstavlja jedan od najistraživanijih materijala koji pronalazi svoju primjenu u različitim industrijama i kao takav ima značaj u izradi pigmenata, koristi se u kozmetici, u solarnim panelima, kao fotokatalizator...^{1,2}

1.1. Titanijev dioksid, TiO_2

Titanij (Ti) je 1791. godine otkrio britanski svećenik i znanstvenik Wiliam Gregor dok je analizirao magnetski pijesak iz Menachana. Proizveo je bijeli metalni oksid iz minerala menachanita, varijante ilmenita i nazvao ga menahit. Nekoliko godina nakon Gregorova otkrića, njemački kemičar M. H. Klaproth odvojio je TiO_2 od minerala rutila. Klaproth je ovaj oksid nazvao titanij po divovima iz grčke mitologije. Tek 1910. godine američki kemičar M. A. Hunter proizveo je čisti titanij. Danas se titanij svrstava u devet najrasprostranjenijih elemenata u Zemljinoj kori (0,6%) te u sedam najzastupljenijih metala na cijeloj Zemlji. U prirodi, titanij i njegove spojeve vrlo rijetko mogu se susresti jer su njegova nalazišta malo gdje u prirodi koncentrirana u većim količinama. Glavne titanijeve rude su ilmenit (FeTiO_3) koji sadrži 40-65% TiO_2 (slika 1) i rutil (TiO_2) koji sadrži 93-96% TiO_2 (slika 2), a pojavljuje se i kao anatas (TiO_2), brukit (TiO_2) (slika 2) te leukoksen ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$) u kojem sadržaj TiO_2 premašuje čak 60%.¹

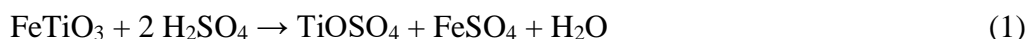


Slika 1. Prikaz titanijeve rude ilmenit (FeTiO_3)¹

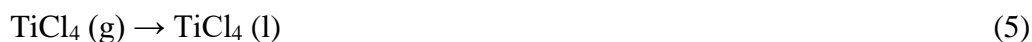
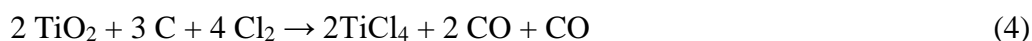


Slika 2. Prikaz titanijevih ruda a) rutil b) anatas c) brukit¹

Titanijev dioksid (TiO_2) ili titanijev (IV) oksid prvi put je otkriven početkom 1900-ih godina dok se prvi put koristi kao pigment (u obliku anatasa) 1923. godine u Francuskoj kao zamjena za toksične pigmente na bazi olova. Pigmenti titanijevog dioksida proizvode se iz raznih ruda pomoću dva različita procesa. Prvi od njih je sulfatni postupak (oko 40% ukupne proizvodnje TiO_2) koji za sirovinu koristi ilmenit ili titansku trosku te koncentriranu sumpornu kiselinu:

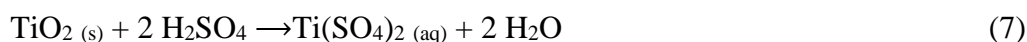


Drugi način dobivanja TiO_2 jest kloridni postupak (60% ukupne proizvodnje TiO_2) korištenjem plinovitog klora pri temperaturi od oko 900-1000°C. Ovaj postupak se prethodnih godina češće koristi zbog svoje ekonomičnosti te ekološke prihvatljivosti. Kao sirovine se koriste rutil, sintetski rutil, ilmenit ili troska s naglaskom na rutil i sintetski rutil (90-95% TiO_2) izbjegavajući tako problem otpada željezovog sulfata.¹



Titanijev dioksid kemijski je stabilan spoj, netoksičan je, nehlapljiv, ima nisku toplinsku vodljivost, više je kiseo nego bazičan i polimorfan je.³ Nanočestice TiO_2 bijele su boje, netopljive u vodi s vrlo visokim indeksom loma (sposobnost raspršivanja svjetlosti) $n=2,4$.³⁻⁵ TiO_2 ima visoku točku taljenja od 1825°C i točku vrenja od 2500-3000°C. Otporan je na toplinu, svjetlost i vremenske utjecaje. TiO_2 specificira visoka propusnost vidljivog spektra te optička i električna svojstva kao i antimikrobna i antibakterijska svojstva.^{6,7} Ima visoku dielektričnu konstantu i visok električni otpor.³ Zbog visoke fotokatalitičke aktivnosti TiO_2 se koristi za razgradnju organskog zagađivala u vodi.⁸ TiO_2 je bijeli prah s amorfim svojstvima tj. topljiv je u kiselinama i lužinama:

Kuhanjem u koncentriranoj sumpornoj kiselini TiO_2 se polako otapa te nastaje titanijev (IV) sulfat:



Do hidrolize dolazi ako se nastali titanijev (IV) sulfat razrijedi s vodom, pri čemu

nastaje titanil-ion, TiO_2^+ :



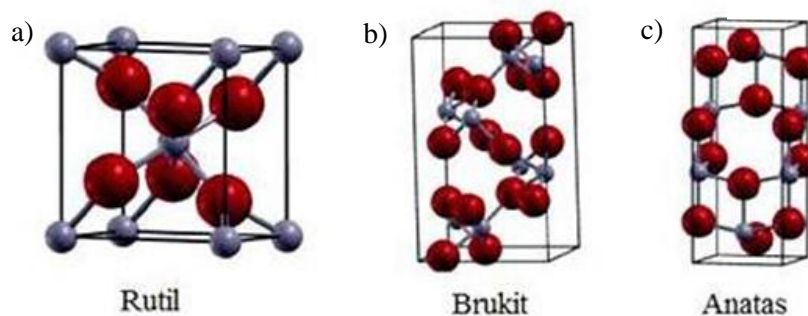
Ako se otopini titanil-iona doda lužina dobiva se talog $\text{Ti}(\text{OH})_4$ tj. hidratizirani TiO_2 :



U 2020. godini potrošnja TiO_2 iznosila je oko 6,45 milijuna tona. Glavni potrošač titanijevog dioksida je industrija boja i premaza s čak 56% ukupne potrošnje što iznosi 3,6 milijuna tona. Najveći potrošač je Kina s 40% ukupne količine, dok su Europa i Amerika izjednačene s oko 1 milijun tona i svaka ima 16% udjela u ukupnoj potrošnji. Tržište titanijevog dioksida u 2022. godini procijenjeno je na 17,82 milijarde eura.⁹

1.2. Kristalna struktura TiO_2

TiO_2 može postojati u nekoliko različitih kristalnih formi, a to su rutil, anatas i brukit prikazani na slici 3.⁵



Slika 3. Različiti oblici titanijevog dioksida ⁷

Kristalna struktura titanijevog dioksida ključni je faktor koji određuje mnoga njegova svojstva i funkcionalnost.

Rutilna forma titanijevog dioksida ima tetragonsku kristalnu strukturu, sastoji se od titanijevih i kisikovih atoma koji su povezani u mrežu u kojoj atomi titanija zauzimaju pozicije na kutovima prizme s jednim atomom titanija u središtu. Atomi kisika nalaze se naizmjenično prostorno okomitim dijagonalama međusobno udaljenim za polovicu visine prizme. Ova forma je stabilna pri visokim temperaturama te ima veću gustoću i veću specifičnu težinu od anatas. Rutilni oblik TiO_2 poznat je po svojem visokom indeksu

loma što ga čini korisnim materijalom pri izradi leća u području optike. Rutil je najstabilnija forma titanijevog dioksida.^{3,5,10}

Anatas ima tetragonsku kristalnu strukturu. Ova forma je stabilna pri nižim temperaturama i ima nižu gustoću od rutila. Anatas je poznat po svojoj fotokatalitičkoj aktivnosti, stvara više slobodnih radikala te se stoga često koristi u izradi solarnih ploča, u fotokatalitičkim reakcijama i reakcijama koje zahtijevaju apsorpciju svjetlosti.

Fotokatalitička aktivnost anatasa i brukita u premazima nije dobra za razliku od rutilne faza koja je dobra.⁶ Anatas i rutil su termički najstabilnije faze TiO_2 .¹¹ Svojstva anatasa i rutila prikazana su u tablici 1.

Brukit ima ortorompsku kristalnu strukturu i spontano prelazi u rutil pri 750°C . Ova forma TiO_2 smatra se najmanje stabilnom i javlja se pri nižim temperaturama od anatasa. Iako se rjeđe pojavljuje od rutila i anatasa, brukit je i dalje važan u mnogim istraživanjima¹². Kristalna struktura može se kontrolirati tijekom same sinteze nanočestica kako bi se postigli određeni oblici i veličine nanočestica što utječe na svojstva TiO_2 i njihovu primjenu.

Tablica 1. Svojstva anatasa i rutila ⁷

| | Anatas | Rutil |
|------------------------------|------------------------|-----------------------|
| Molekularna težina (g/mol) | 79,88 | 79,88 |
| Talište (°C) | 1825 | 1825 |
| Vrelište (°C) | 2500-3000 | 2500-3000 |
| Apsorpcija svjetla (nm) | $\lambda \leq 385$ nm | $\lambda \leq 415$ nm |
| Mohrova tvrdoća | 5.5 | 6.5-7 |
| Indeks loma | 2.55 | 2.75 |
| Kristalna struktura | tetragonalna | tetragonalna |
| Dielektrična konstanta | 31 | 114 |
| Gustoća (g/cm ³) | 3.79 | 4.13 |
| Ti-O duljina veze (Å) | 1.937 (4) 1.965 (2) | 1.949 (4) 1.980 |

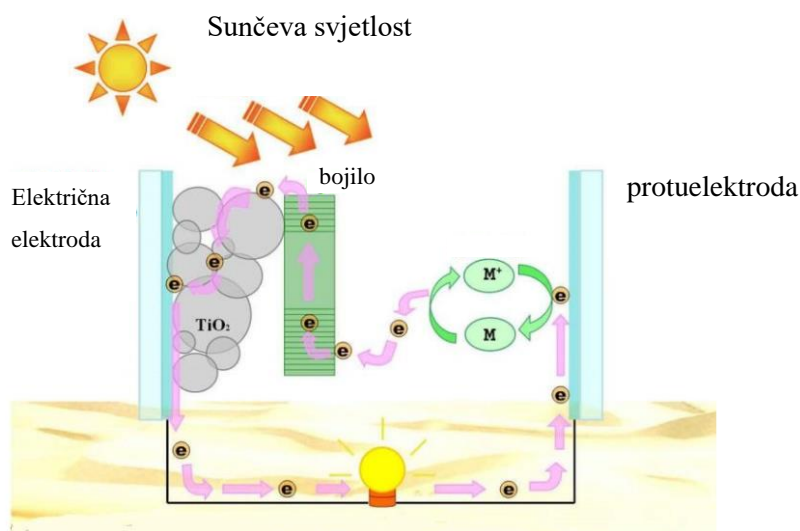
1.3. Nanočestice i morfologija TiO₂

Nanostrukturirani materijali su materijali čija je najmanje jedna dimenzija svedena na nano razinu (<100 nm). Prefiks “nano” potječe iz grčkog jezika i znači „patuljak“. U SI sustavu „nano“ označava milijarditi dio (10⁻⁹) mjerne jedinice, a primjenjuje se na masu (nanogram), vrijeme (nanosekunde), duljinu (nanometar) ili volumen (nanolitar).¹³ Zbog svojih bitno različitih svojstva od istih materijala na makro razini, nanočestice privlače veliku znanstvenu i tehnološku pozornost. Nanostrukturirani TiO₂ svrstava se u jedan od najviše istraživanih materijala posljednjih 40-ak godina zbog svoje niske cijene, pristupačnosti,¹⁴ biokompatibilnosti,¹⁵ fotonaponskog učinka¹⁶ i fotokatalitičkih svojstava.¹⁷ Među proučavanim morfologijama i materijalima posebnu su pozornost privukli poluvodljivi nanostrukturirani materijali kao što su nanožice, nanopojasi i nanocjevčice zbog njihove uporabe kao fotoanode u različitim područjima kao što su fotonaponska i fotokataliza.¹⁸ Nadalje, nanočestice TiO₂ koriste se kao sredstva za uklanjanje arsena u obradi voda te u liječenju raka jer imaju sposobnost ciljanog uništavanja stanica raka.¹ Fotokatalitička aktivnost, kapacitet ionske izmjene, velika površina i struktura sa slojevitim stjenkama specifična su fizikalno-kemijska svojstva TiO₂ nanocijevi, a velika površina poboljšava prijenos elektrona odnosno njihovu učinkovitost.¹⁸

TiO₂ koristi se u proizvodnji pigmenata, posebice bijele boje zbog velike moći prekrivanja. Za njega se koriste epiteti najbjelji i najsjajniji pigment s reflektirajućim svojstvima, a naziva se i titan bijeli, pigment bijeli 6 ili CI 77891 (CI, *eng. Color Index*). Osim toga, TiO₂ je dobar pigment jer ima vrlo visok indeks loma od 2,70 u usporedbi s vrijednostima od samo 2,02 za ZnO što znači da su potrebne relativno niske količine pigmenta za postizanje neprozirnog premaza.^{1,3,15} U tropskoj klimi, zbog energetske učinkovitosti odnosno smanjenog stupnja zagrijavanja, TiO₂ se koristi kao premaz za vanjske strane zgrada^{6,12}. Zbog vrlo niske toksičnosti TiO₂ se koristi u prehrambenoj industriji kao boja za hranu (E171) u obliku anatasa. Često se koristi kao aditiv kako bi se smanjila neželjena boja u hrani. Također se koristi za izbjeljivanje mlijeka dobivajući tako bjelije mlijeko kremaste strukture.¹ Koristi se kao zaštita od korozije, kao optički sloj te kao premaz za staklo.³ Koristi se također u tintama, pastama za zube, optičkim filtrima, kemijskim i plinskim sensorima, ali i za zrakoplovnu i obrambenu opremu itd.^{3,15}

1.3.1. Upotreba nanočestica TiO₂ u solarnim ćelijama

U proizvodnji solarnih ćelija koriste se nanočestice TiO₂ za proizvodnju sunčeve energije u procesu sličnom fotosintezi. Ćelije s fotoosjetljivim bojilima poznate kao DSSC (*eng. Dye Sensitized Solar Cells*) ili Grätzlove ćelije napravljene su od jeftinih materijala, a postupak proizvodnje je jednostavan. Iako imaju nižu učinkovitost pretvorbe energije u usporedbi s najboljim solarnim ćelijama, omjer performansa/cijena čini ih ekonomski isplativim u svakodnevnoj primjeni. Tankoslojne ćelije izrađene su od nanostrukturiranog TiO₂ koji se u tankom sloju nanosi na vodljivi oksid (SnO₂) na staklu i u dodiru je s organskim bojilom koje u prisutnosti sunca postaje pobuđeno. Proces u kojem se elektroni oslobađaju iz pigmenta u poluvodički oksidni sloj naziva se fotopobuda. Navedeni procesi koji se odvijaju u ovakvim ćelijama nalik su fotosintezi jer organski pigmenti poput klorofila sunčevu energiju pretvaraju u kemijsku.¹⁹

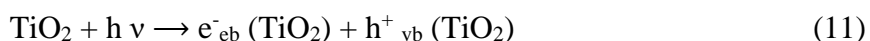


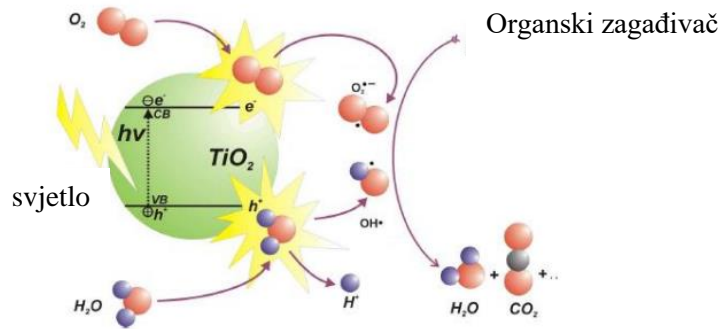
Slika 4. Mehanizam djelovanja fotonaponske ćelije na bazi nanostrukturiranog TiO_2 ¹⁹

1.3.2. Primjena nanočestica TiO_2 kao fotokatalizatora

U ulozi fotokatalizatora nanostrukturirani TiO_2 dodaje se bojama, cementima i pločicama kao punilo i pigment te razgrađuje zagađivače okoliša i pomaže u pročišćavanju okoliša zbog mogućnosti uklanjanja organskih i anorganskih onečišćivala. Jedan od najčešće korištenih komercijalnih oblika TiO_2 je AEROXIDE TiO_2 P25. Najčešće korištene kristalne strukture titanijevog dioksida su anatas i rutil. Anatas posjeduje znatno veću fotokatalitičku aktivnost od rutila. U smjesi s ugljikovim nanocjevčicama (CNT-TiO_2) TiO_2 ima veliku površinu zbog čega dolazi do adsorpcije organskih i anorganskih onečišćivala. ²

Fotokatalizatori su po prirodi poluvodiči čija je struktura sastavljena od popunjenih valentnih vrpca (VB) i praznih vodljivih vrpca (CB). Razlika energije između te dvije vrpce je tzv. energija zabranjene zone, E_g u kojoj ne postoje elektroni. Mehanizam djelovanja TiO_2 fotokatalizatora započinje kada poluvodič apsorbira UV zračenje (npr. Sunčevo zračenje koje dopire do Zemlje). TiO_2 može apsorbirati UV zračenja valnih duljina do 385 nm. Ako je energija fotona koja osvjetljava TiO_2 fotokatalizator veća ili jednaka energiji zabranjene zone dolazi do prijelaza elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu. Tada u poluvodičkom materijalu nastaju parovi elektron (e^-) - šupljina (h^+) (slika 5.) što prikazuje jednadžba:





Slika 5. Mehanizam fotokatalitičke aktivnosti TiO_2 pomoću UV zračenja ²⁰

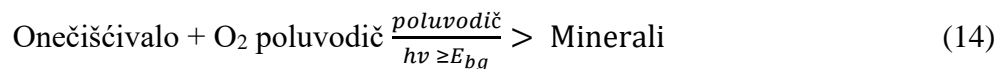
Rekombinacija para elektron-šupljina može rezultirati oslobađanjem topline što negativno utječe na učinkovitost procesa:



Ili reagiraju s adsorbiranim molekulama koje se nalaze na površini poluvodičkog fotokatalizatora. Na primjer, u prisutnosti elektron donora D koji se adsorbira na površini fotokatalizatora, reakcija s fotogeneriranim šupljinama daje oksidirani produkt D^+ . S druge strane, u prisutnosti elektron akceptora A u reakciji s fotogeneriranim elektronima iz vodljive vrpce nastaje A^- . Reakcija elektron-šupljina para, A i D, prikazuje se kao:



Ako se poluvodički fotokatalizator koristi za pročišćavanje voda, elektron akceptor A obično predstavlja otopljeni kisik (O_2 ili H_2O_2), dok je elektron donor D je onečišćivalo. Mehanizam djelovanja TiO_2 fotokatalizatora odnosno oksidacijska mineralizacija onečišćivala otopljenim kisikom može se prikazati sljedećom jednačbom:



Dok fotogenerirani elektroni reduciraju kisik u vodu, fotogenerirane šupljine mineraliziraju onečišćivalo te nastaju ugljikov dioksid (CO_2) i voda (H_2O). Mehanizam nastajanja OH^\cdot radikala može se opisati sljedećim jednačbama:



Šupljine u valentnoj vrpce reagiraju s adsorbiranim vodom, bilo H_2O ili OH^- , a kao rezultat nastaju hidroksilni radikali (OH^\cdot) koje se smatraju najvažnijim radikalima jer vrlo

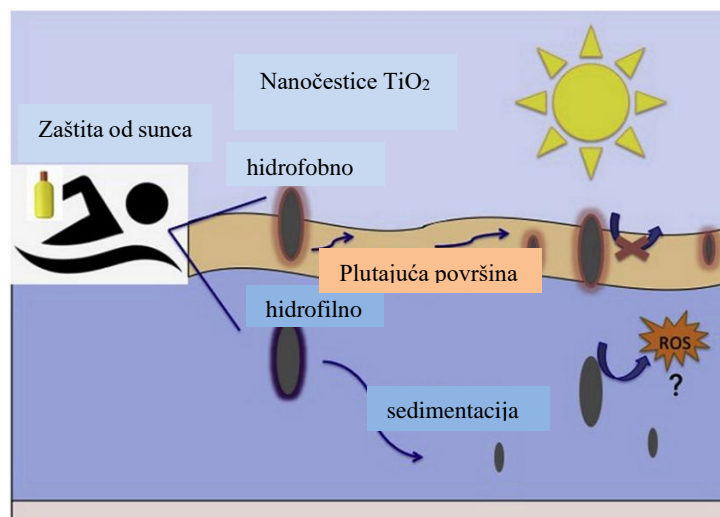
brzo napadaju onečišćivala na površini fotokatalizatora.

Oksidacijom šupljina na površini fotokatalizatora odvija se razgradnja onečišćivala, supstrata M^{20} :



1.3.3. Nanočestice TiO_2 u dekorativnoj kozmetici

Nanočestice TiO_2 koriste se u dekorativnoj kozmetici, kao zgušnjivači i pigmenti za kreme. Zbog bijele pigmentacije koju daje TiO_2 često je prisutan u tonalnim kremama, prahovima ili rumenilima. Nanočestice TiO_2 čine masu viskoznijom, zadržavaju vlagu u koži i mogu prekriti nedostatke na koži. One nemaju hidratantni učinak jer ne prodiru u duboke slojeve kože. Zbog svoje fotostabilnosti štite od štetnih učinaka sunčeve svjetlosti pa su jedan od glavnih sastojaka u losionima za zaštitu od Sunca odnosno za blokiranje UV-A i UV-B zračenja. U prvim formulacijama krema za sunčanje koristio se mikro TiO_2 zbog čega su kreme ostavljale bijeli trag nakon nanošenja. Kao bi se riješio ovaj problem, proizvođači su počeli koristiti nanostrukturirani TiO_2 što je dalo kremama prozirnu teksturu. O količini prisutnog TiO_2 ovisi i visina zaštite tzv. SPF (*eng. Sun Protection Factor*). Rezultati istraživanja pokazuju da veća količina nanočestica dovodi do smanjenja praznina između čestica i zato je barijera za zaštitu kože od sunčeve svjetlosti učinkovitija. Neki od negativnih učinaka TiO_2 u losionima jest što se, pretjeranom upotrebom krema za sunčanje, TiO_2 počinje ponašati kao fotokatalizator i tada se koža pod utjecajem sunca počinje brže zagrijavati. Također, TiO_2 zatvara pore pa može doći do stvaranja akni. Nadalje, raznim ispitivanjima je utvrđeno da TiO_2 kao jedna od formulacija losiona za zaštitu od sunca svojim oslobađanjem u vodeni okoliš štetno utječe na okoliš zbog nastajanja fotoaktivnih nusproizvoda i reaktivnih kisikovih spojeva (ROS) (slika 6.). Uobičajena koncentracija TiO_2 u losionima za zaštitu od sunca iznosi 10-20%.²¹⁻²³



Slika 6. Utjecaj TiO_2 iz losiona za zaštitu od Sunca na vodeni okoliš ²³

1.4. Metoda sinteze TiO_2 nanočestica

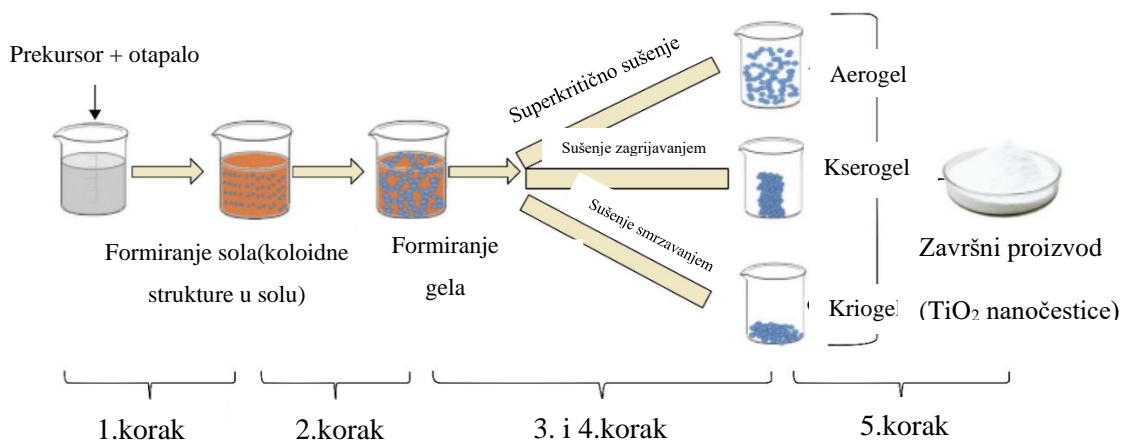
Različite metode za sintezu metalnih oksida mogu se klasificirati u dva pristupa: odozgo prema dolje i odozdo prema gore. U pristupu odozgo prema dolje velike se čestice razdvajaju na nano veličine fizičkim metodama: mljevenjem, raspršivanjem itd. U drugom pristupu, odozdo prema gore, dolazi do spajanja atomskih jezgri nanočestice pomoću kemijskog taloženja, sol-gel procesom, hidrotermalnim procesom, zelenom sintezom itd. Pristup odozdo prema gore zanimljiv je zbog lakše kontrole sinteze nanočestica. ⁴

Kemijska sinteza je proces tijekom kojeg se formira novi kemijski spoj, a može se provoditi u plinovitom i tekućem stanju. U praksi, češće se koristi sinteza u tekućem stanju, pri čemu su neki od primjera metoda: sol-gel metoda, precipitacijska metoda, hidrotermalna i solvotermalna metoda te mikroemulzijska metoda. Za postizanje željenih nanočestica s odgovarajućom veličinom i morfološkom strukturom ključno je pažljivo odabrati odgovarajuću metodu sinteze i optimalne reakcijske uvjete. Nanočestice titanijevog dioksida sintetiziraju se mnogim metodama, a neke od njih su: sol-gel metoda, kemijsko taloženje iz pare, solvotermalna metoda, reaktivno raspršivanje, taloženje tekuće faze, hidrotermalna metoda, elektroforetsko taloženje, Pechinijeva metoda itd. ^{3,7,12} Također, veliki napor se ulaže u implementaciju metoda biološke sinteze zbog raznih pogodnosti koje takva sinteza ima naspram kemijske i fizikalne metode. Fizikalno-kemijske metode su skupe, emitiraju visoke razine otrovnih kemikalija u atmosferu i troše mnogo energije dok je biološki pristup ekološki siguran, isplativ i jednostavan za sintezu. ⁴

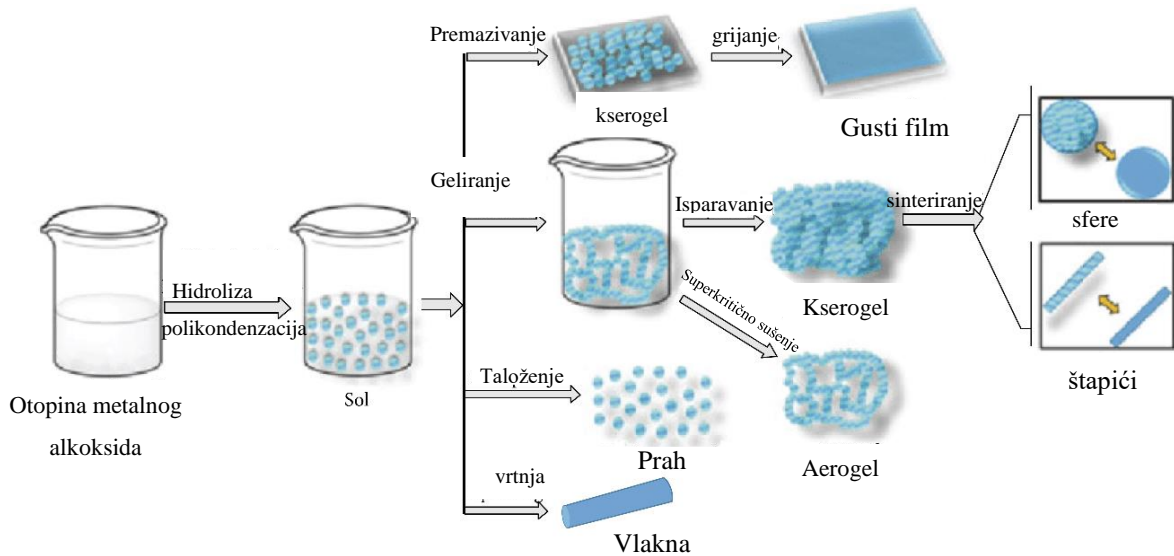
1.4.1. Sol-gel metoda

Sol-gel metoda smatra se jednom od najčešće korištenih metoda za pripremu TiO_2 nanočestica. Praktična je, jednostavna za korištenje, ne zahtjeva složene instalacije, a sinteza se odvija pod tlakom i temperaturom okoline. Karakterizira ju visoka homogenost i stabilnost obrade.^{8,12} Ova metoda sastoji se od procesa u vodenom i nevodnom mediju koji zahtjeva vodu i organsko otapalo. Ovaj proces temeljen na hidrolizi ili kondenzaciji služi za pretvaranje otopine ili koloida u sol pa zatim u gel. U procesu hidrolize dolazi do formiranja metalnog oksida pomoću kisika (nastao zbog korištenih otapala), a zatim se otapalo kondenzira te nastaje gel. Na kraju slijedi sušenje i kalcinacija.⁸

Sol-gel proces proizvodi fine prahove jednake veličine, a ova metoda nudi i mogućnost oblikovanja dobivenog materijala u željene oblike kao što su vlakna, film i monodisperzni prah. Prednosti sol-gel sinteze su: niska temperatura tijekom procesa, laka i učinkovita kontrola veličine, oblika i svojstava čestica, bolja homogenost sirovine te mogućnost dizajniranja strukture i svojstava materijala pravilnim odabirom prekursora. Postoje različiti parametri koji utječu na veličinu i svojstva čestica TiO_2 : pH, priroda i koncentracija katalizatora, sadržaj vode, temperatura reakcije, koncentracija prekursora, vrsta otapala i vrsta prekursora. Veličina čestica raste povećanjem koncentracije prekursora. pH je ključni faktor za kontrolu veličine i oblika čestica, a njegovim povećanjem raste i veličina čestica. Kada je koncentracija vodikovih iona visoka, čestice brzo rastu i tvore velika zrna jer H^+ ioni ometaju reakciju smanjujući brzinu nukleacije te stoga nova jezgra ima dovoljno vremena za rast.⁷ Slike 7 i 8 prikazuju shematski prikaz različitih koraka sol-gel sinteze za dobivanje željene morfologije proizvoda.



Slika 7. Shematski prikaz sol-gel sinteze za dobivanje željene morfologije proizvoda²⁴



Slika 8. Shematski prikaz različitih koraka sol-gel sinteze za dobivanje željene morfologije proizvoda ²⁴

1.4.2. Hidrotermalna metoda

Hidrotermalna i solvotermalna metoda su dva procesa koja su jako slična. Hidrotermalna metoda je proces kristalizacije tvari pri povišenoj temperaturi i tlaku pare korištenjem vodene otopine materijala. Proces se provodi u autoklavima (čeličnim, kemijskim inertnim posudama koje mogu dugotrajno izdržati visoke temperature i tlak) pod kontroliranom temperaturom i tlakom. Osim autoklava, za zagrijavanje procesa služi i mikrovalna pećica ili konvekcijsko zagrijavanje na grijućoj ploči.



Slika 9. Primjer sinteze nanostrukturiranog TiO_2 hidrotermalnom metodom ²⁵

Kao sirovina za proizvodnju nanočestica TiO_2 koristi se TiO_2 prah (Ranbaxy, $> 5 \mu\text{m}$). Prah je stavljen u staklenu čašu s destiliranom vodom i magnetskim miješalom

tijekom 1 sata pri sobnoj temperaturi. Smjesa je sonicirana 10 minuta te toplinski obrađena u autoklavu na 75°C 4 sata. Nakon 24 sata hlađenja pri sobnoj temperaturi, nastali precipitat je filtriran, ispran etanolom i vodom te kalciniran 3 sata pri 500°C (slika 9).²⁵ Ova metoda može se koristiti za sintezu jednog kristala ovisno o topljivosti tog materijala u otapalu. Postoje tri tehnike u hidrotermalnoj metodi: tehnika temperaturne razlike, tehnika redukcije temperature i metastabilna tehnika. Tehnika temperaturne razlike, koja se najčešće primjenjuje, je metoda u kojoj u autoklavu postoje dvije temperaturne zone. Otopljena tvar se otapa u donjoj, toplijoj zoni, a zasićena otopina prelazi iz donjeg dijela u gornji u kojem prevladava niža temperatura. Hladnija otopina iz gornjeg dijela prelazi u donji te na kraju otopina postaje prezasićena zbog smanjenja temperature i materijal se počne kristalizirati. Nedostatak ove metode je otežana kontrola procesa.⁷

1.4.3. Solvotermalna metoda

Solvotermalna metoda odvija se u zatvorenom sustavu, a reakcije se odvijaju u nevodeno otapalu pri povišenom tlaku i temperaturi. Ova metoda, zbog više temperature, koristi otapala s visokim vrelištem što nije slučaj kod hidrotermalne metode jer se povećanjem temperature bitno mijenjaju svojstva vode. Također, korištena otapala su skupa i većinom toksična za okoliš. Solvotermalna metoda omogućuje bolju kontrolu procesa tj. rasta i raspodjelu kristala nego hidrotermalna metoda. To se postiže kontrolom otapala, dodatkom površinski aktivnih tvar, prekursora titana, podešavanjem temperature i kontrolom reakcijskog vremena. Metoda je jednostavnija i jeftinija od hidrotermalne te se odvija pri blažim reakcijskim uvjetima.⁷



Slika 10. Prikaz solvotermalne metode²⁶

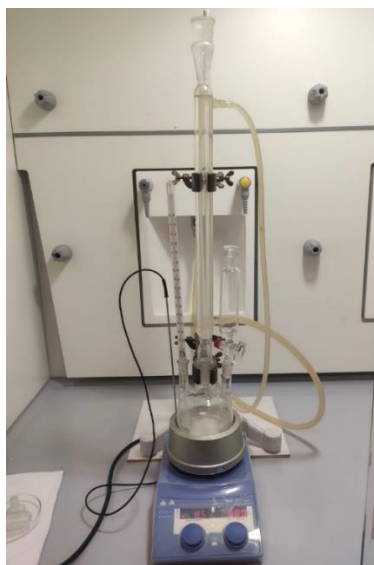
2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Materijali korišteni u pripravi nanostrukturiranog TiO₂

- ❖ TTIP (titanijev (IV) izopropoksid), Ti(OCH(CH₃)₂)₄
- ❖ Metanol, CH₃OH
- ❖ Ultra čista voda, H₂O
- ❖ Izopropanol, C₃H₈O

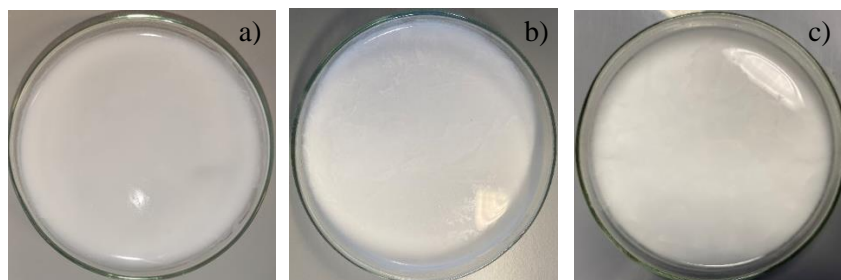
2.2. Metoda priprave TiO₂

Za sintezu nanočestica titanijevog dioksida, prekursor titanija je otopljen u organskom otapalu, metanolu. Dobivena otopina titanija je obrađena u ultrazvučnoj kupelji (Digital Ultrasonic Cleaner, 35 kHz, 60 W) 15min te zatim prebačena u troglu tikvicu s okruglim dnom. Postupak je nastavljen u aparaturi prikazanoj na slici 11. U prvih sat vremena dokapana je izračunata količina vode. Molarni omjer titanijevog prekursora, otapala metanola i vode je 1:1:65. Ukupno vrijeme provođenja postupka bilo je 3h pri optimalnoj brzini miješanja od 600rpm. Isti postupak je proveden pri tri različite temperature 80°C, 82°C i 85°C.



Slika 11. Prikaz aparature pod reflusom pri 85°C

Nakon 3h sadržaj tikvice je izliven u petrijevu zdjelicu (slika 12.) te osušen u sušioniku u trajanju od 2h pri 80°C. Na slici 13. prikazani su sintetizirani suhi uzorci.



Slika 12. Vlažni uzorci nakon provedenog neposredno nakon sinteze u aparaturi pod refluksom a) 80°C b) 82°C c)85°C



Slika 13. Izgled suhih uzoraka nakon sušenja pri 80°C u trajanju od 2 sata

Iz početnog volumena titanijevog prekusora od 5 mL u postupku sinteze pri 80°C dobiveno je 1,2275 g nanočestica titanijevog dioksida, 1,1177 g pri 82°C te 1,1759 g u postupku sinteze pri 85°C.

2.3. Kalcinacija TiO_2

Osušeni uzorci su usitnjeni u ahatnom tarioniku te kalcinirani pri dvije različite temperature, 500°C i 840°C u trajanju od 1h. Kalcinacija je provedena u peći za žarenje Demitem Easy 9 (slika 14.).



Slika 14. Demitem Easy 9

2.4. Difrakcija X-zraka na polikristalnim uzorcima, XRD

Difrakcijske slike uzoraka snimljene su na višenamjenskom difraktometru model Empyrean, proizvođača Malvern Panalytical (slika 15). Mjerenja su provedena u kutnom rasponu 2θ od 4° do 70° uz veličinu koraka od $0,0263^\circ$ i vrijeme ekspozicije od 46 sekundi. Mjerenje je izvršeno uz upotrebu prefiksa iCore na primarnoj strani i dCore sekundarnoj strani generatora. Generator je podešen na napon od 45 kV i struju od 40 mA, a kao rendgenska cijev korištena je s anoda od Cu ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$). Program HighScore plus i ICDD kristalografska baza podataka korišteni su za analizu faznog sastava.



Slika 15. Uređaj za mjerenje difrakcije zraka na polikristalnim uzorcima, Empyrean, Malvern Panalytical

2.5. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FT-IR)

Na uređaju Spectrum Two, Perkin Elmer metodom KBr-a (Slika 16.) provedena je infracrvena spektroskopska analiza. Spektri su snimani u području valnih duljina od $4000 - 350 \text{ cm}^{-1}$ uz spektralnu rezoluciju 4 cm^{-1} .



Slika 16. FT-IR spektrometar Spectrum Two, Perkin Elmer

Postupak snimanja KBr metodom započinje s pripremom nosača uzorka u obliku KBr pastile. U tu je svrhu korišten spektroskopski čisti i ranije osušen KBr mase 181 mg. On služi kao nosač za uzorke i kao osnova za snimanje pozadinskog zračenja (background). Pastile su pripremljene vaganjem i homogenizacijom u ahatnom tarioniku 0,06 mg sintetiziranog TiO_2 i 181 mg KBr te prešanjem istih u kalupu za izradu pastila pod tlakom u iznosu od 7 tona te u trajanju 1 minute radi postizanja što bolje kompaktnosti.

2.6. Transmisijaska elektronska mikroskopija (TEM)

Transmisijaska elektronska mikroskopija primjenjuje se za vizualizaciju unutarnje strukture kristala i čvrstih čestica. U ovom je istraživanju korišten je transmisijski elektronski uređaj model JEM 1400 Flash, proizvođača Jeol, Japan koji je prikazan na slici 17.



Slika 17. Jeol JEM 1400Flash elektronski mikroskop

Priprema uzoraka provodi se tretiranjem suspenzija primjenom ultrazvuka. Odvagano je 0,1 mg uzorka koji je suspendiran u 1,5 mL izopropanola. Pripravljene suspenzije su ultrazvučno obrađene tijekom 30 minuta uz korištenje ultrazvučne sonde (slika 18).



Slika 18. Ultrazvučna sonda (Ultrasonic homogeniser, Bandelin HD 2200, 20 kHz, 200 W)

Dvije kapi pripravljene suspenzije nanose se na mrežice carbon/Formvar 200 mesh postavljene na filter papiru te su zajedno sa filter papirom ostavljene u eksikator koji je naknadno vakumiran u svrhu povećanja efikasnosti i brzine sušenja uzorka. Neposredno prije mjerenja, mrežice su stavljene na držač uzoraka (slika 19) te je provedeno mjerenje na mikroskopu pri visokom vakuumu uz napon od 80 kV.



Slika 19. Nosač uzoraka (pripremljenih mrežica) za snimanje na TEM-u

2.7. Određivanje raspodjele veličine čestica

Analiza veličine čestica kalciniranih uzoraka TiO₂ nanočestica provedena je na Particle size Analyzer: Litesizer 500, Anton Paar, Austrija prikazanom na slici 20.



Slika 20. Particle size Analyzer: Litesizer 500, Anton Paar

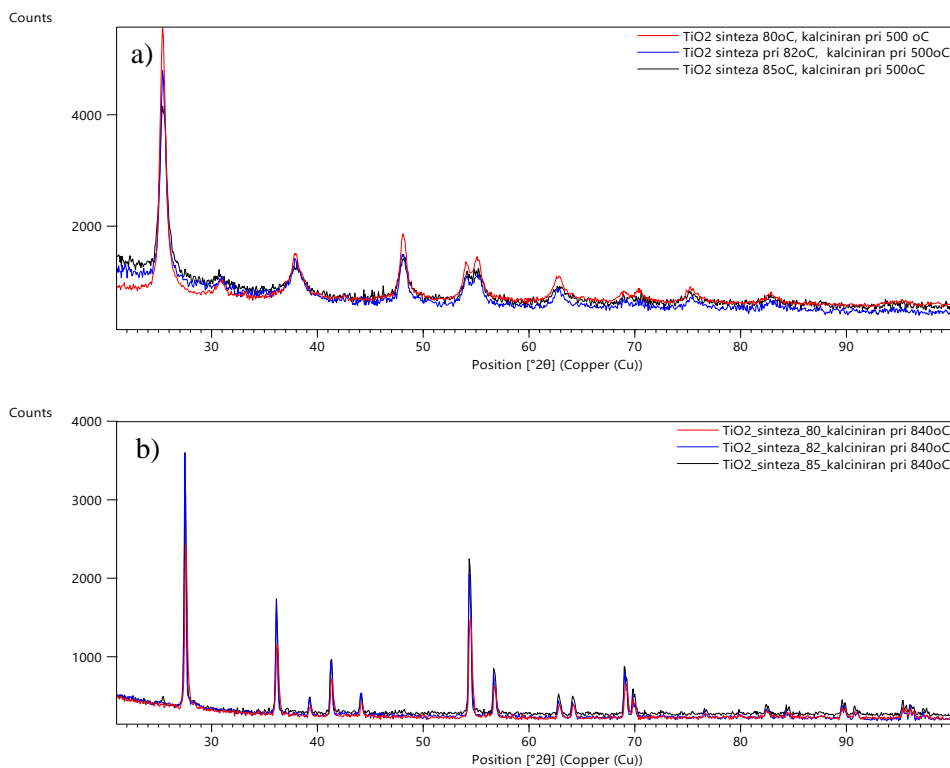
Pripravljene su otopine uzoraka sa što je moguće manjim sadržajem aglomerata. U tu svrhu je 5 mg sintetiziranog uzorka TiO_2 suspendirano u 200 mL ultra čiste vode ($\kappa < 0,2 \mu\text{S}/\text{cm}$). Svaka pripravljena vodena suspenzija podvrgnuta je ultrazvučnoj obradi u trajanju od 30 minuta korištenjem ultrazvučne sonde (Ultrasonic homogeniser, Bandelin HD 2200, 20 kHz, 200 W, Slika 19). Neposredno prije snimanja, 1mL uzorka pripravljene suspenzije je dodatno obrađen 3min u ultrazvučnoj kupelji (Digital Ultrasonic Cleaner, 35 kHz, 60 W) prikazanoj na slici 21. Mjerenje je provedeno pri tri kuta raspršenja laserskog zračenja: pri kutu od 175° (back scattering) pri kutu od 90° (side scattering) te pri kutu od 15° (forward scattering). Ovakav pristup proveden je radi postizanja što bolje statističke distribucije veličine čestica.



Slika 21. Ultrazvučna kupelj, Digital Ultrasonic Cleaner (35 kHz, 60 W)

3. REZULTATI I RASPRAVA

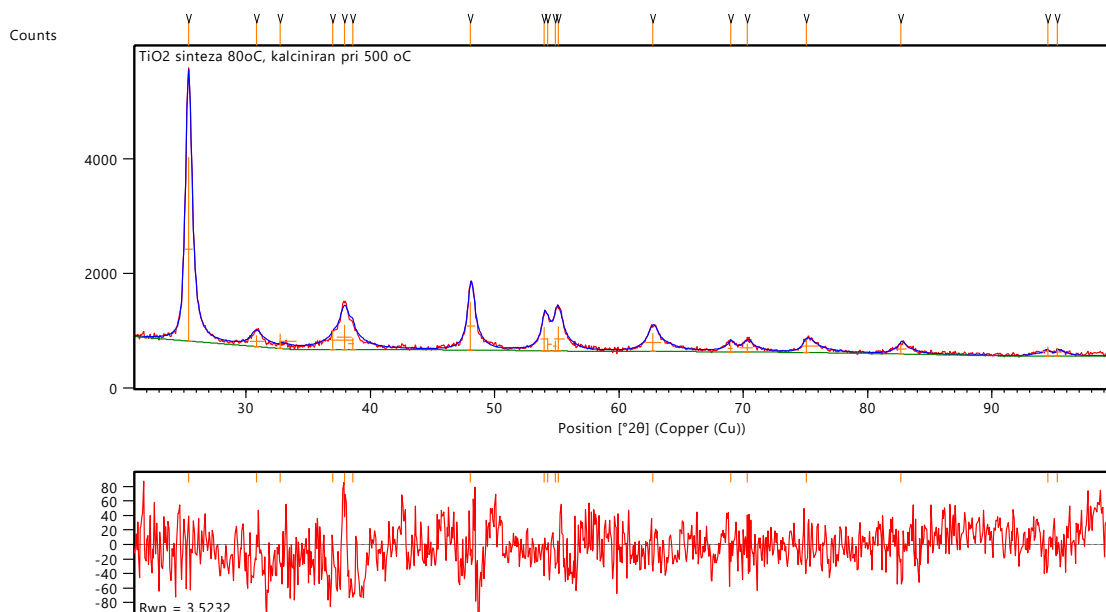
Hidrotermalnim postupkom te provedenim daljnjim postupcima separacije i sušenja te uz korištenje 5 mL otopine titanijevog prekursora u postupku sinteze pri 80, 82, 85 °C sintetizirano je 1,2275, 1,1177 i 1,1759 g nanočestica titanijevog dioksida. Dobiveni prah je korišten u XRD mjerenjima u svrhu utvrđivanja mineraloškog sastava istog. Na slici 22.a) prikazane su difrakcijske slike uzorka sve tri pripreve dobivene pri 80, 82, 85°C nakon sušenja i provedene kalcinacije pri 500°C odnosno na slici 22.b) nakon proveden kalcinacije pri 840°C.



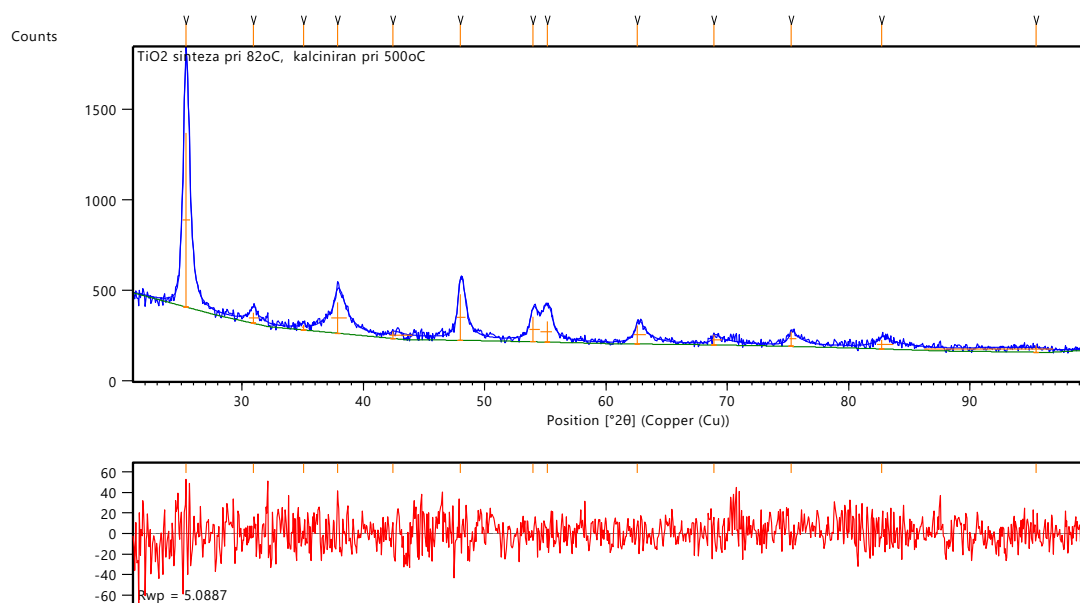
Slika 22. Difrakcijske slike uzorka TiO₂ nakon provedene kalcinacije u trajanju od 3 sata pri temperaturi a) 500 °C i b) 840 °C

Prikupljene difrakcijske slike kalciniranog TiO₂ pri 500 i 840°C korigirane su radi uklanjanja sistematskih pogreški metodom eksternog standarda koji je u ovom slučaju Si. U cilju analize difrakcijskih slika standardna procedura u analizi podrazumijeva određivanje background-a ili pozadinskog zračenja te definiranje pozicije difrakcijskih maksimuma. Nakon toga je potrebno provesti utočnjavanje profila difrakcijskih maksimuma gdje je korišten Pseudo Voigt-ova funkcija uz omogućavanje postojanja asimetrijskog oblika difrakcijskih maksimuma. Rezultati utočnjavanja profila kao i

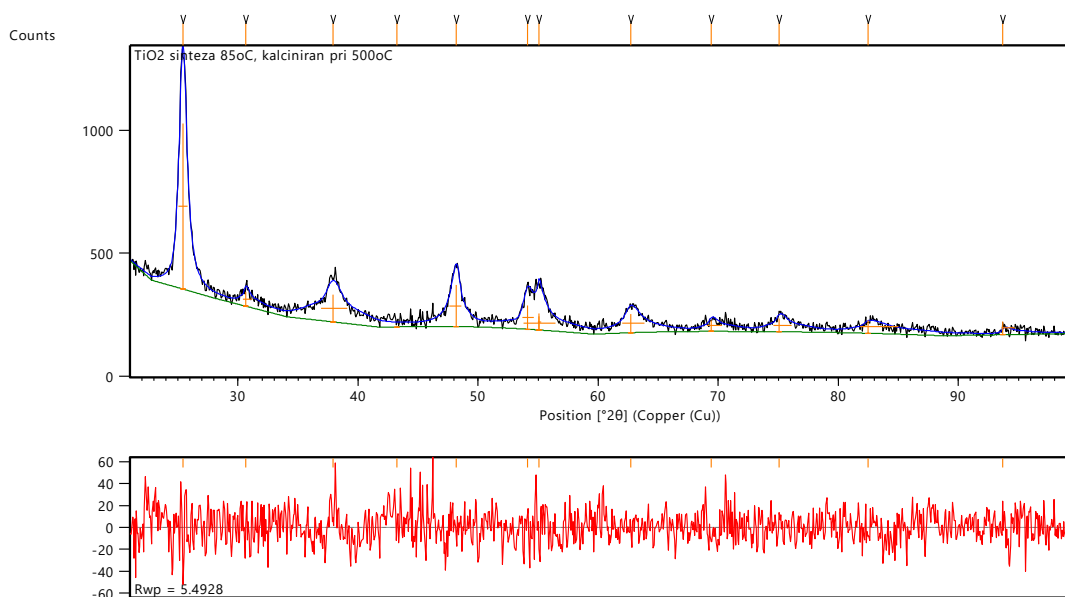
rezidualni dio, graf ispod eksperimentalnih podataka na kojem je iskazana dobrota slaganja modela s eksperimentalnim podatcima (Rwp) prikazana je na slikama 23-25.



Slika 23. Rezultat prethodno provedenih utočnjavanja profila na uzorku kalciniranog TiO₂, dobivenog sintezom pri 80°C.

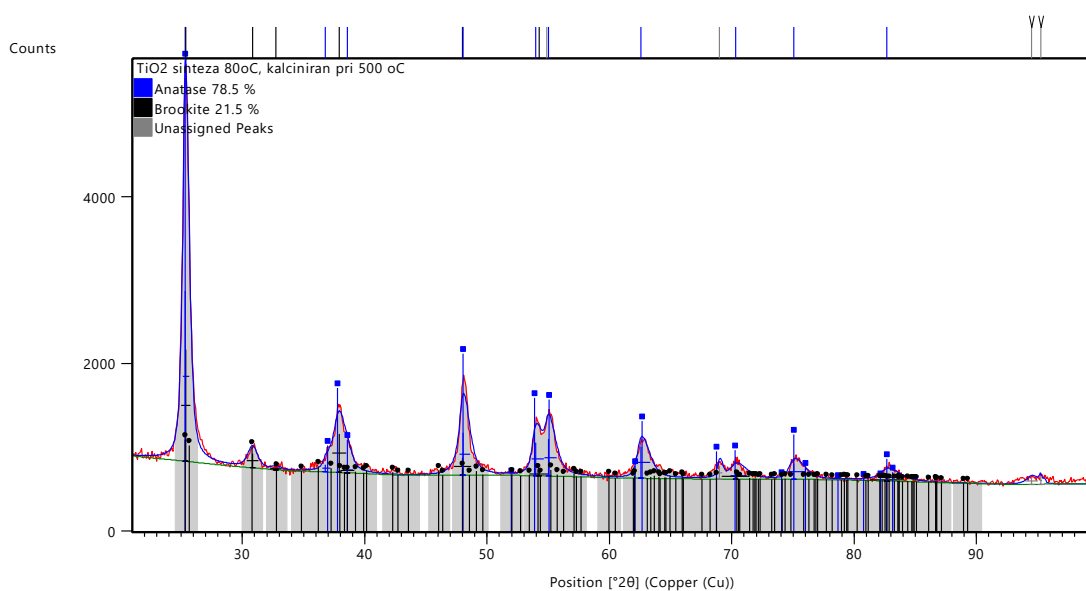


Slika 24. Rezultat prethodno provedenih utočnjavanja profila na uzorku kalciniranog TiO₂, dobivenog sintezom pri 82°C.



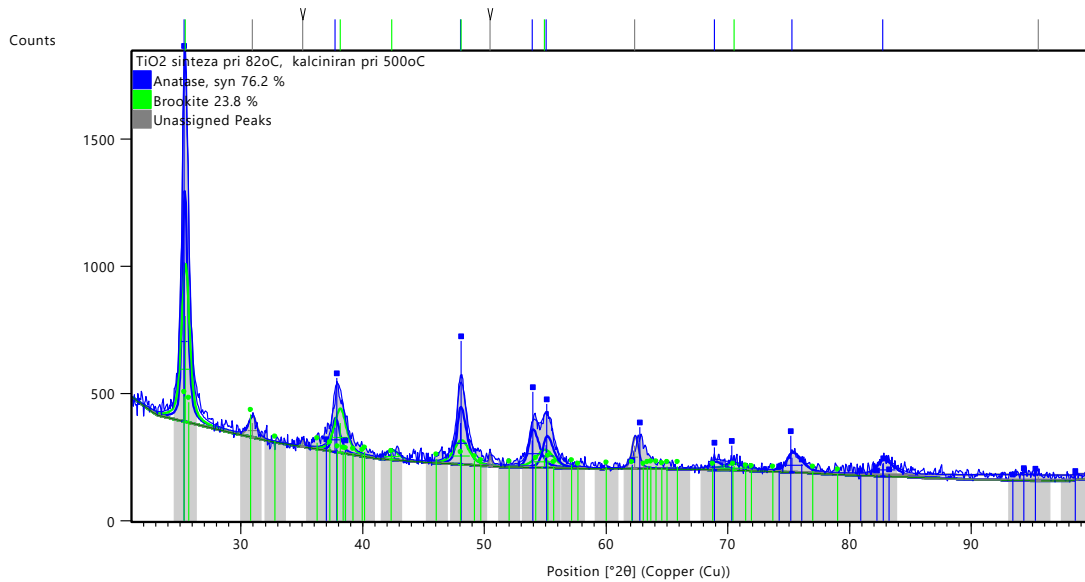
Slika 25. Rezultat prethodno provedenih utočnjavanja profila na uzorku kalciniranog TiO₂, dobivenog sintezom pri 85°C

U daljnjoj proceduri analize difrakcijskih slika provedena je usporedba difrakcijskih slika s bazom ICDD (*eng. International Crystallographic Diffraction Database*) te je provedena semikvantitativna analiza difrakcijskih slika. Semikvantitativna analiza podrazumijeva maseni odnos strukturno uređenih faza koje su prisutne u uzorku. Rezultati analize prikazani su na slikama 26-28.



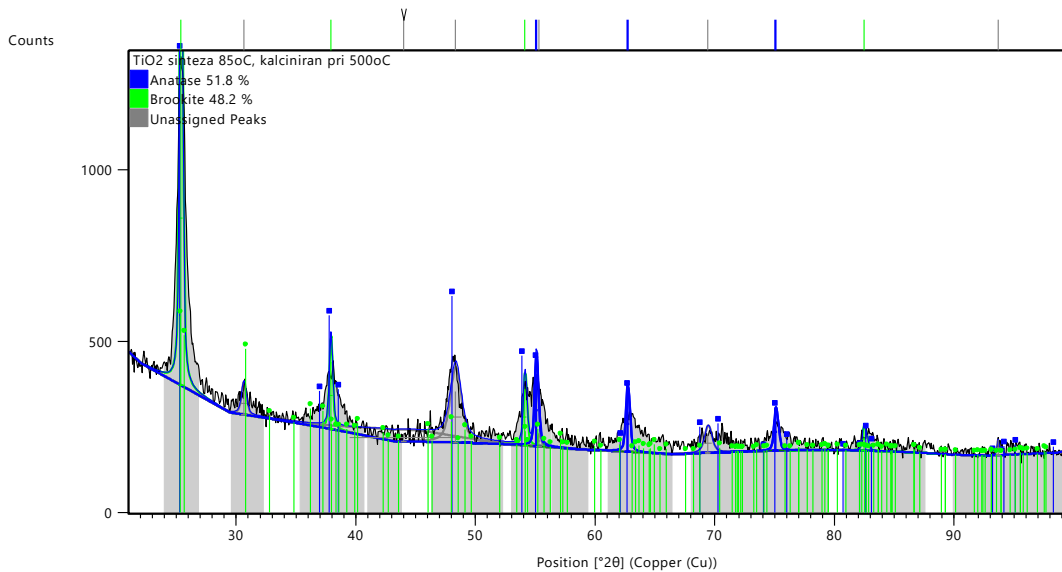
Slika 26. Kvalitativna i semikvantitativna analiza difrakcije X-zraka na polikristalnom kalciniranom uzorku TiO₂ sintetiziranom pri 80°C i kalciniranom pri 500°C.

Na slici 26. prikazana je semikvantitativna analiza difrakcije X-zraka na polikristalnom kalciniranom uzorku TiO_2 sintetiziranom pri 80° i kalciniranom pri 500°C . Iz rezultata je vidljivo da nakon provedene kalcinacije pri 500°C njegov mineraloški sastav je sačinjen od TiO_2 strukturne forme anatasa u masenom udjelu od 78,5 mas.% i brukita u masenom udjelu od 21,5 mas.%.



Slika 27. Kvalitativna i semikvantitativna analiza difrakcije x-raka na polikristalnom kalciniranom uzorku TiO_2 sintetiziranom pri 82°C i kalciniranom pri 500°C .

Na slici 27. je semikvantitativna analiza difrakcije X-zraka na polikristalnom kalciniranom uzorku TiO_2 sintetiziranom pri 82° i kalciniranom pri 500°C . Iz rezultata je vidljivo da nakon provedene kalcinacije pri 500°C njegov mineraloški sastav je sačinjen od TiO_2 strukturne forme anatasa u masenom udjelu od 76,2 mas.% te strukturne forme TiO_2 i to brukita u masenom udjelu od 23,8 mas.%.



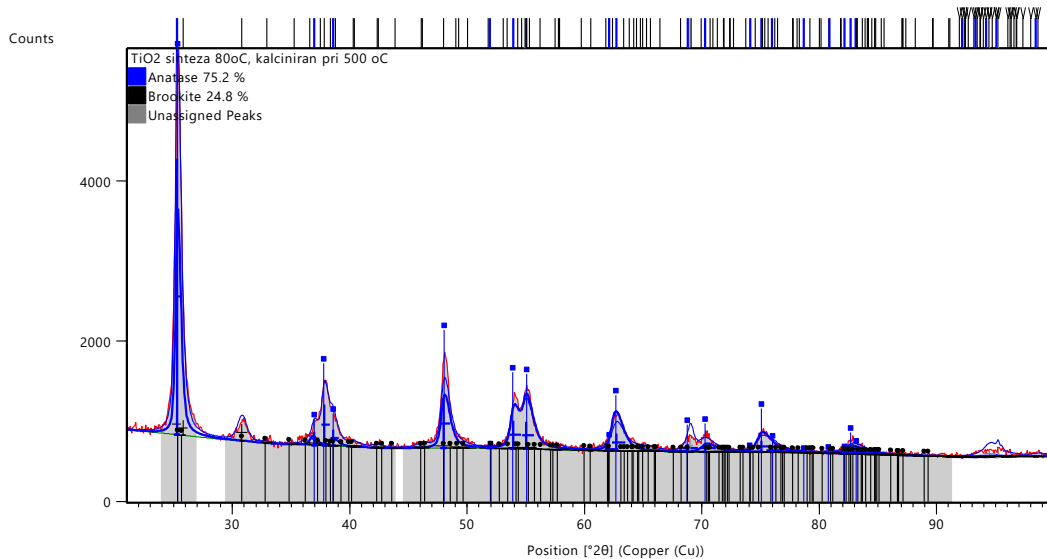
Slika 28. Kvalitativna i semikvantitativna analiza difrakcije x-raka na polikristalnom kalciniranom uzorku TiO_2 sintetiziranom pri 85°C i kalciniranom pri 500°C .

Na slici 28. prikazana je je semikvantitativna analiza difrakcije X-zraka na polikristalnom kalciniranom uzorku TiO_2 sintetiziranom pri 85° i kalciniranom pri 500°C . Iz rezultat je vidljivo da nakon provedene kalcinacije pri 500°C njegov mineraloški sastav je sačinjen od TiO_2 strukturne forme anatasa u masenom udjelu od 51,5 mas.% te strukturne forme TiO_2 i to brukita u masenom udjelu od 48,2 mas.%.

Iz prikazanih rezultata analize difrakcijskih slika na slikama 26-28 te dobivenih rezultata semikvantitativne analize uzorka TiO_2 sintetiziranih pri 80 , 82 i 85°C snimljenih nakon kalcinacije pri 500°C ukazuju da udio strukturno uređene faze brukita porastom temperature sinteze povećava. Nadalje strukturno uređena faza brukita je stabilna do 500°C .

Na uzorcima pripremljenim pri 80 i 85°C provedena je Rietveld analiza koja je znatno točnija metoda u odnosu na semikvantitativnu analizu. Razlog leži u činjenici da se semikvantitativna metoda temelji na tzv. RIR faktoru koji predstavlja omjere difrakcijskih maksimuma u odnosu na Al_2O_3 dok se Rietveld metoda provodi uz korištenje kristalografskih podataka sadržanih u CIF (*eng. Crystallographic information file*). Kao rezultat Rietveld metode nije samo kvantitativni udio pojedine mineraloške faze već se tijekom izračuna provodi utočnjavanje i ostalih kristalografskih važnih podataka kao što su dimenzije jedinične ćelije, među atomske udaljenosti, prostorna grupa u kojoj

spoj kristalizira itd. Rezultati provedene kvantitativne mineraloške analize primjenom Rietveld metode uzorka TiO_2 sintetiziranog pri 80°C i kalciniranog pri 500°C prikazan je na slici 29 i u tablici 2. Dobrota slaganja (eng. *Goodness of fit*) eksperimentalnih podataka s modelom odabranih struktura anatasa i brukita je nakon provedenog Rietveld utočnjavanja iznosi 1,49783.



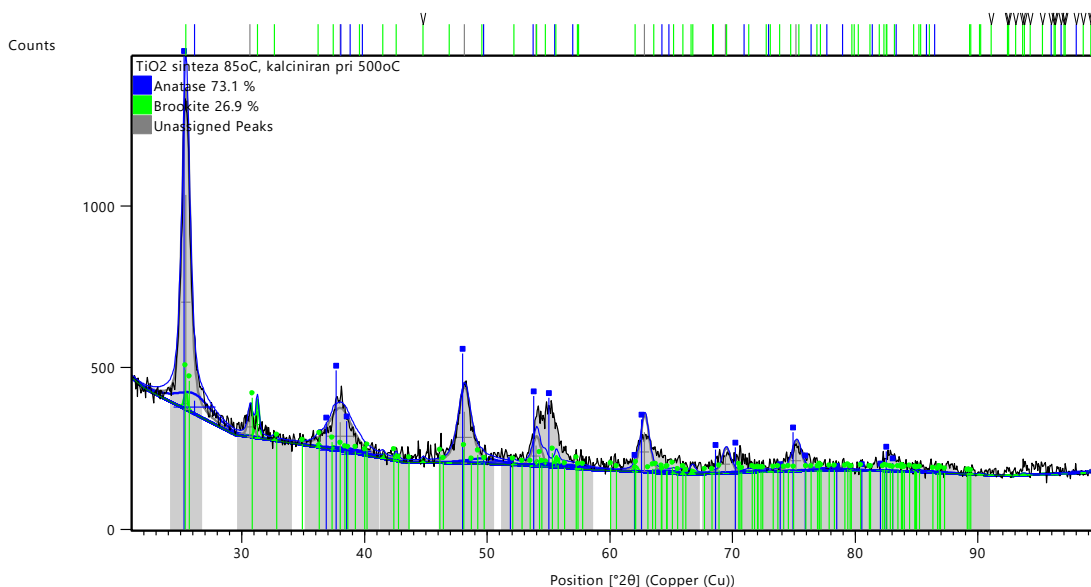
Slika 29. Kvantitativna analiza metodom Rietveld-a provedenoj na difrakcijskoj slici polikristalnog kalciniranog uzorka TiO_2 sintetiziranom pri 80°C i kalciniranom pri 500°C .

Tablica 2. Kristalografski podatci za anatas-a i brukita nakon provedenog Rietveld utočnjavanja

| | Anatas | Brukit |
|----------------------------|------------------|----------|
| Maseni udio/ % | 75.23186 | 24.76814 |
| Prostorna grupa (No.) | I 41/a m d (141) | P b c a |
| Parametri jedinične ćelije | | |
| a/ Å | 3.786976 | 5.088758 |
| b/ Å | 3.786976 | 9.280116 |
| c/ Å | 9.503839 | 5.434205 |
| alfa/ ° | | 90 |
| beta/ ° | | 90 |
| gamma/ ° | 90 | 90 |
| V/ 10^6 pm^3 | 136,2963 | 256,6263 |

Rezultati provedene kvantitativne mineraloške analize primjenom Rietveld metode

uzorka TiO_2 sintetiziranog pri 85°C i kalciniranog pri 500°C prikazan je na slici 30 i u tablici 3. Dobrota slaganja eksperimentalnih podataka s modelom odabranih struktura anatasa i brukita je nakon provedenog Rietveld utočnjavanja 1.65084.

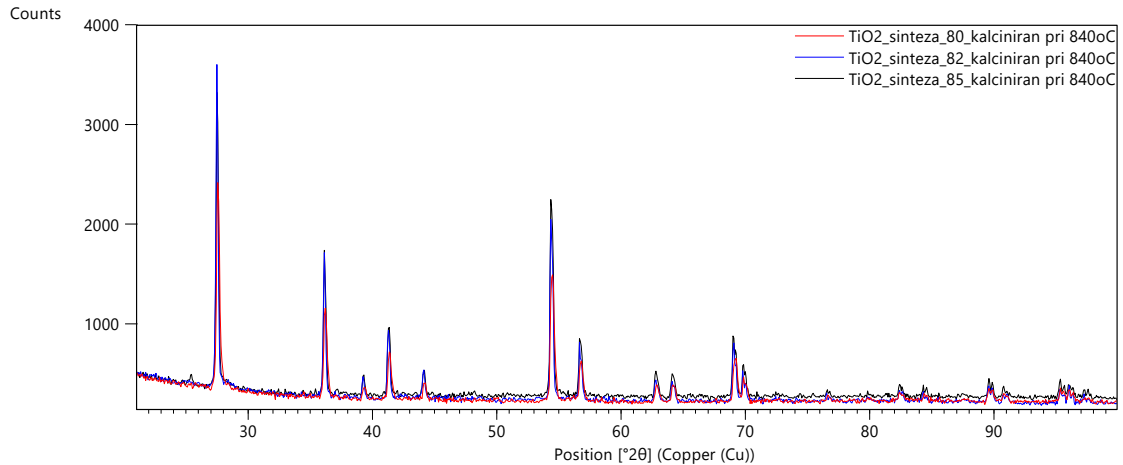


Slika 30. Kvantitativna analiza metodom Rietveld-a provedenoj na difrakcijskoj slici polikristalnog kalciniranog uzorka TiO_2 sintetiziranom pri 85°C i kalciniranom pri 500°C .

Tablica 3. Kristalografski podatci za anatas i brukit nakon provedenog Rietveld utočnjavanja

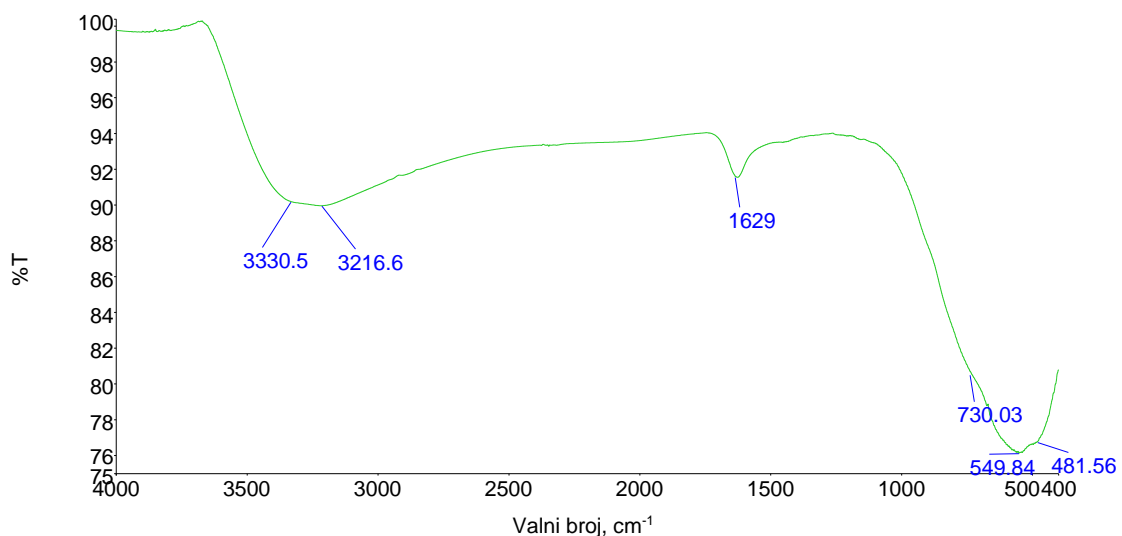
| | Anatas | Brukit |
|----------------------------|------------------|--------------|
| Maseni udio/ % | 73.06087 | 26.93913 |
| Prostorna grupa (No.) | I 41/a m d (141) | P b c n (60) |
| Parametri jedinične ćelije | | |
| a/ Å | 3.66645 | 4.55226 |
| b/ Å | 3.66645 | 5.48478 |
| c/ Å | 9.27107 | 4.95532 |
| alfa/ ° | 90 | 90 |
| beta/ ° | 90 | 90 |
| gama/ ° | 90 | 90 |
| V/ 10^6 pm^3 | 124.6298 | 123.7253 |

Na slici 31. prikazane su difrakcijske slike uzorka TiO_2 kalciniranog pri 840°C . Analiza difrakcijskih slika ukazuje na faznu transformaciju smjese anatasa i brukita tijekom grijanja pri 840°C potpuno u strukturnu formu rutila.



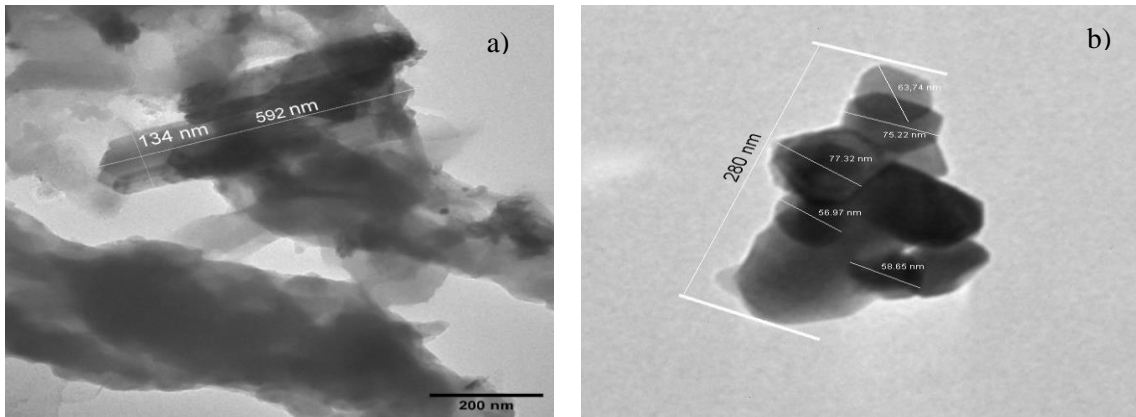
Slika 31. Difrakcijske slike uzorka TiO₂ nakon provedene kalcinacije u trajanju od 3 sata pri 840 °C

Na slici 32. prikazan je FT-IR spektar sintetiziranog uzorka TiO₂. Vrlo proširena apsorpcijska vrpca centrirana pri 3330 cm⁻¹ potječe od simetrične i asimetrične vibracije istezanja hidroksilne skupine iz molekula vode, odnosno isto ukazuje na prisutnost vlage u uzorku. Karakteristična apsorpcijska vrpca pri 1629 cm⁻¹ povezan je s O-H vibracijama savijanja apsorbiranih molekula vode. Stoga, obje apsorpcijske vrpce pri 3330 i 1629 cm⁻¹ odgovaraju adsorbiranoj vodi. Široka apsorpcijska vrpca koja se javlja u području valnih brojeva od 1000 do 400 cm⁻¹ pripisuje se različitim modovima istezanja Ti-O i Ti-O-Ti premošćivanja.. Prema standardnim spektrima TiO₂, apsorpcijska vrpca centrirana pri 481 cm⁻¹ pripada vibraciji Ti-O veze u rešetki TiO₂ (anatasa titana). Apsorpcijska vrpca koja je centrirana pri 730 cm⁻¹ potječe od vibracije istezanja Ti-O-Ti ²⁷.



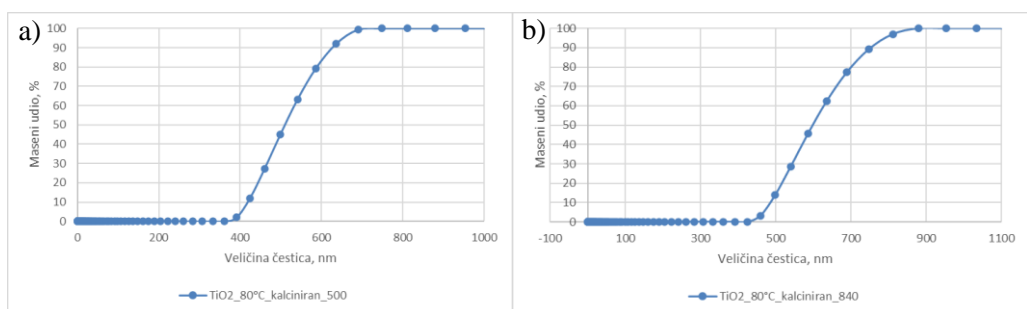
Slika 32. FTIR spektar uzorka TiO₂ kalciniranog pri 500 i 840°C

Na slici 33. prikazana je TEM snimka uzorka TiO_2 nakon prevedene kalcinacije. Označeni kristal u formi izduženog štapića s istaknutim ravnim plohama ukazuje na strukturnu formu minerala brukita čija je dužina 592 nm i promjera 134 nm. Na slici 33.b prikazan je aglomerat minerala anatasa gdje je veličina TiO_2 sferičnih čestica aglomerata dužine 280 nm sačinjena od sitnih sferičnih čestica promjera čestica u rasponu od 56 nm do 77 nm.

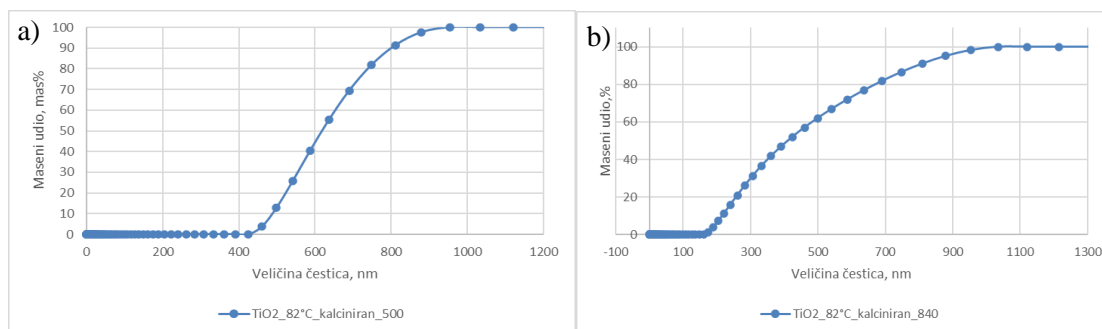


Slika 33. TEM uzorka TiO_2 kalciniranog pri 500°C a) kristali brukita, b) aglomerat TiO_2

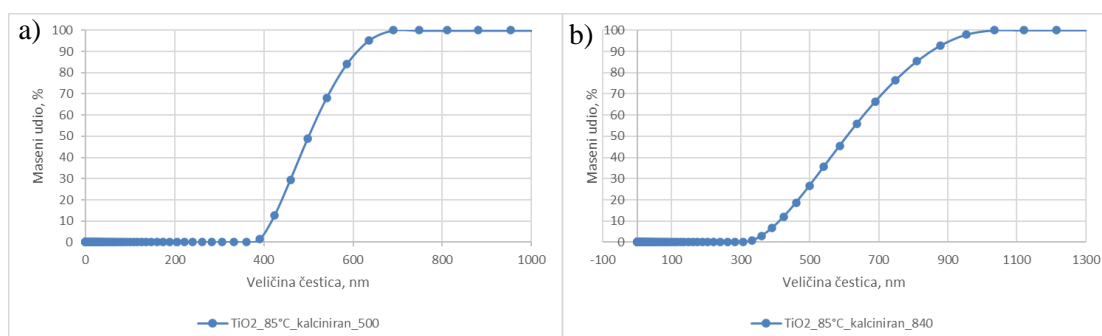
Na slikama 34-36 prikazana je distribucija veličine čestica koja je dobivena primjenom laserske difrakcije u vrlo razrijeđenim suspenzijama TiO_2 snimljenih pri različitim kutovima. Priprema uzoraka za provođenje analize veličine čestica je opisana u poglavlju 2.7. Za svaki pripremljen uzorak snimanje je provedeno pri tri kuta raspršenja, odnosno pri kutu 175° tzv. *back scattering*, pri kutu 90° tzv. *side scattering* te pri kutu od 15° tzv. *forward scattering*.



Slika 34. Kumulativna distribucija veličine čestica pripremljenog uzorka TiO_2 pri 80°C kalciniranog pri a) 500°C b) 840°C



Slika 35. Kumulativna raspodjela veličine čestica uzorka TiO₂ pripremljenog pri 82°C kalciniranog pri a) 500°C b) 840°C



Slika 36. Kumulativna raspodjela veličine čestica uzorka TiO₂ pripremljenog pri 85°C kalciniranog pri a) 500°C b) 840°C

Rezultati provedenog mjerenja prikazani na slikama 34-36 kao ovisnost masenog udjela pojedine veličine čestica (distribucija ovisna o frekvenciji pojavljivanja pojedine masene frakcije u ispitivanom uzorku) ili kao kumulativna distribucija veličine čestica za kalcinirane uzorke pri 500°C pripremljene pri 80, 82 i 85°C. Iz prikazanih grafova vidljivo je da za uzorke sintetizirane pri 80 i 82°C veličina čestica seže u rasponu od 200-600nm, dok za uzorak sintetiziran pri 85°C veličina prelazi u mikrometersku skalu. Razlog veće veličine čestica je prisustvo aglomerata uočenih i na TEM snimkama.

4. ZAKLJUČAK

Sinteza nanostrukturiranih čestica TiO_2 u ovom radu je provedena hidrotermalnom metodom. Rezultati analize difrakcijskih slika uzoraka sintetiziranih pri 80, 82 i 85°C i osušenih pri 80°C ukazuju da se u svim uzrocima pojavljuje mješavina dvije strukturne forme TiO_2 i to anatasa i brukita. Primjenjena infracrvena spektroskopija potvrđuje prisutnost dvije polimorfne strukturne forme i anatasa i brukita.

Rezultati semikvantitativne analize ukazuju da se maseni udio strukturno uređene faze brukita povećava s povećanjem temperature sinteze.

Strukturno uređena faza anatasa i brukita stabilna je pri 500°C dok je analizom difrakcijskih slika uzorka TiO_2 kalciniranog pri 840°C vidljiva potpuna fazna transformacija smjese anatasa i brukita u strukturnu formu rutila.

Provedena ispitivanja primjenom transmisijske elektronske mikroskopije uzorka TiO_2 pripremljenih pri 80, 82 i 85°C i kalciniranih pri 500 i 840°C ukazuje na veliku aglomeriranost koja je potvrđena i laserskom difrakcijom. Iz TEM snimki je vidljivo da su aglomerati veličine iznad 280 μm građeni od nepravilnih sferičnih zrnaca TiO_2 čija je veličina u rasponu od 56-76 nm .

5. POPIS KRATICA I SIMBOLA

1. a,b,c-dimenzije jedinične ćelije
2. α, β, γ - kutovi jedinične ćelije
3. DSSC - ćelije s fotoosjetljivim bojilima (eng. Dye Sensitized Solar Cells)
4. FT-IR - infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom, (eng. Fourier transform infrared spectroscopy)
5. ROS – reaktivne kisikove vrste (eng. Reactive Oxygen Species)
6. SPF – zaštitni faktor (eng. Sun Protection Factor)
7. TEM - transmisijska elektronska mikroskopija, (eng. transmission elektronen mikroskop)
8. TTIP, $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ – titanijev (IV) izopropoksid (eng. titanium tetraisopropanolate)
9. XRD - difrakcija rendgenskih zraka, (eng. X-ray diffraction testing)

6. LITERATURA

1. Gázquez MJ, Bolívar JP, Garcia-Tenorio R, Vaca F. A Review of the Production Cycle of Titanium Dioxide Pigment. *Mater Sci Appl.* 2014;05(07):441-458. doi:10.4236/msa.2014.57048
2. Radetić B. Priprema i primjena TiO₂/CNT fotokatalizatora za pročišćavanje voda i zraka. Published online 2023. <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:130:144961>
3. Marques Zoccal JV, de Oliveira Arouca F, Silveira Goncalves ja. synthesis and characterization of TiO₂ nanoparticles by the method pechini. *Mater Sci Forum.* 2010;660-61:6.
4. Sagadevan S, Imteyaz S, Murugan B, et al. A comprehensive review on green synthesis of titanium dioxide nanoparticles and their diverse biomedical applications. *Green Process Synth.* 2022;11(1):44-63. doi:10.1515/gps-2022-0005
5. Filipović I, Lipanović S. Opća i Anorganska kemija II. dio. Published online 1995. <https://shop.skolskaknjiga.hr/opca-i-anorganska-kemija-i-i-ii-dio.html>
6. Viana MM, Soares VF, Mohallem NDS. Synthesis and characterization of TiO₂ nanoparticles. *Ceram Int.* 2010;36(7):2047-2053. doi:10.1016/j.ceramint.2010.04.006
7. Nyamukamba P, Okoh O, Mungondori H, Taziwa R, Zinya S. Synthetic Methods for Titanium Dioxide Nanoparticles: A Review. *Titan Dioxide - Mater a Sustain Environ.* Published online 2018. doi:10.5772/intechopen.75425
8. Marien CBD, Marchal C, Koch A, Robert D, Drogui P. Sol-gel synthesis of TiO₂ nanoparticles: effect of Pluronic P123 on particle's morphology and photocatalytic degradation of paraquat. *Environ Sci Pollut Res.* 2017;24(14):12582-12588. doi:10.1007/s11356-016-7681-2
9. European Coatings.
10. Buraso W, Lachom V, Siriya P, Laokul P. Synthesis of TiO₂ nanoparticles via a simple precipitation method and photocatalytic performance. *Mater Res Express.* 2018;5(11):0-10. doi:10.1088/2053-1591/aadbf0
11. Shri Prasad S, Madhavan J. Synthesis of TiO₂ nanoparticles by ultrasonic assisted sol-gel method. *Int J ChemTech Res.* 2013;5(6):2970-2974.
12. Behnajady MA, Eskandarloo H, Modirshahla N, Shokri M. Investigation of the effect of sol-gel synthesis variables on structural and photocatalytic properties of TiO₂ nanoparticles. *Desalination.* 2011;278(1-3):10-17. doi:10.1016/j.desal.2011.04.019
13. Sambolek A. Sinteza i karakterizacija nanostrukturiranog TiO₂ dopiranog sa srebrom. Published online 2023. <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:464303>

14. Alev O, Şennik E, Kiliç N, Öztürk ZZ. Gas sensor application of hydrothermally growth TiO₂ nanorods. *Procedia Eng.* 2015;120:1162-1165. doi:10.1016/j.proeng.2015.08.747
15. Diamanti MV, del Curto B, Pedferri M. Anodic oxidation of titanium: From technical aspects to biomedical applications. *J Appl Biomater Biomech.* 2011;9(1):55-69. doi:10.5301/JABB.2011.7429
16. Mura F, Masci A, Pasquali M, Pozio A. Stable TiO₂ nanotube arrays with high UV photoconversion efficiency. *Electrochim Acta.* 2010;55(7):2246-2251. doi:10.1016/j.electacta.2009.11.060
17. Rukavina M. Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Elektrokemijska sinteza samoorganizirajućih TiO₂ NT i reaktoru za razgradnju 1H-benzotriazola. Published online 2019.
18. Luo W, Taleb A. Large-scale synthesis route of TiO₂ nanomaterials with controlled morphologies using hydrothermal method and TiO₂ aggregates as precursor. *Nanomaterials.* 2021;11(2):1-18. doi:10.3390/nano11020365
19. Grantor D. Određivanje uspješnosti pripreve fotonaponskih ćelija na osnovi nanokristaličnog TiO₂. Published online 2023.
20. Grantor D. Ocjena efikasnosti fotokatalitičke razgradnje bojila PANI / TiO₂ nanokompozitom. Published online 2023.
21. Lin CC, Lin WJ. Sun protection factor analysis of sunscreens containing titanium dioxide nanoparticles. *J Food Drug Anal.* 2011;19(1):1-8. doi:10.38212/2224-6614.2181
22. Vaudagna MV, Aiassa V, Marcotti A, et al. Titanium Dioxide Nanoparticles in sunscreens and skin photo-damage. Development, synthesis and characterization of a novel biocompatible alternative based on their in vitro and in vivo study. *J Photochem Photobiol.* 2023;15(March):0-7. doi:10.1016/j.jpap.2023.100173
23. Slomberg DL, Catalano R, Bartolomei V, Labille J. Release and fate of nanoparticulate TiO₂ UV filters from sunscreen: Effects of particle coating and formulation type. *Environ Pollut.* 2021;271. doi:10.1016/j.envpol.2020.116263
24. Bokov D, Turki Jalil A, Chupradit S, et al. Nanomaterial by Sol-Gel Method: Synthesis and Application. *Adv Mater Sci Eng.* 2021;2021. doi:10.1155/2021/5102014
25. Shahat AM, El-Hossary FM, Ghitas A, Abd El-Rahman AM, Ebnalwaled AA. Low-temperature Hydrothermal Synthesis of Titanium Dioxide Nanoparticles for Photocatalytic Applications. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng.* 2021;1171(1):012008. doi:10.1088/1757-899x/1171/1/012008
26. Droepenu EK, Wee BS, Chin SF, Kok KY, Maligan MF. Zinc oxide nanoparticles synthesis methods and its effect on morphology: A review. *Biointerface Res Appl Chem.* 2022;12(3):4261-4292. doi:10.33263/BRIAC123.42614292

27. Praveen P, Viruthagiri G, Mugundan S, Shanmugam N. Structural, optical and morphological analyses of pristine titanium di-oxide nanoparticles - Synthesized via sol-gel route. *Spectrochim Acta - Part A Mol Biomol Spectrosc.* 2014;117(October 2017):622-629. doi:10.1016/j.saa.2013.09.037