

# Sinteza nanočestica TiO<sub>2</sub> sol-gel metodom

---

Duvnjak, Antea

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:167:169826>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-27**

Repository / Repozitorij:

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



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**SINTEZA NANOČESTICA  $\text{TiO}_2$  SOL-GEL METODOM**  
**ZAVRŠNI RAD**

**ANTEA DUVNJAK**

**Matični broj: 1369**

**Split, rujan 2023.**

**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**  
**PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE**  
**SMJER: KEMIJSKO INŽENJERSTVO**

**SINTEZA NANOČESTICA TiO<sub>2</sub> SOL-GEL METODOM**  
**ZAVRŠNI RAD**

**ANTEA DUVNJAK**

**Matični broj: 1369**

**Split, rujan 2023.**

**UNIVERSITY OF SPLIT**  
**FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**  
**UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY**  
**ORIENTATION: CHEMICAL ENGINEERING**

**SYNTHESIS OF TiO<sub>2</sub> NANOPARTICLES BY SOL-GEL METHOD**

**BACHELOR THESIS**

**ANTEA DUVNJAK**

**Parent number: 1369**

**Split, September 2023**

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

## ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu  
Kemijsko-tehnološki fakultet  
Prijeodiplomski sveučilišni studij kemijske tehnologije  
Smjer: Kemijsko inženjerstvo

**Znanstveno područje:** Tehničke znanosti  
**Znanstveno polje:** Kemijsko inženjerstvo  
**Mentor:** prof. dr. sc. Dražan Jozić  
**Pomoć pri izradi završnog rada:** Anđela Čović, mag. inž. kem. inž.

### SINTEZA NANOČESTICA TiO<sub>2</sub> SOL-GEL METODOM

Antea Duvnjak, 1369

**Sažetak:** Istraživanja u ovom radu usmjerena su na sol-gel sintezu nanostrukturiranih čestica TiO<sub>2</sub> te karakterizaciju istih. Kao izvor titana korišten je titanijev n-butoksid (Ti[O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>]<sub>4</sub>), a kao otapalo 96%-tni etanol odnosno apsolutni etanol uz dodatak HCl odnosno HNO<sub>3</sub>. Sinteze su provedene pri sobnoj temperaturi uz konstantno miješanje u trajanju od 4 sata. Kruta faza iz pripremljenih suspenzija je separirana od tekuće faze i osušena pri temperaturi od 80°C u trajanju od 1 odnosno 2 sata. Osušeni prah je zatim kalciniran pri temperaturi od 450°C u trajanju od 3 sata. Pripremljeni uzorci su karakterizirani difrakcijom rendgenskih zraka na polikristalnim uzorcima (XRD), infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FT-IR) te pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM). Rezultati istraživanja ukazuju da nakon provedenog sušenja pri 80°C u uzorku D dolazi do kristalizacije strukturno uređenog TiO<sub>2</sub> u formi anatasa, u ostalim uzorcima produkt sol-gel reakcije je produkt koji nema strukturnu uređenost dugog dosega što ukazuje na amorfnu strukturu materijala. Nakon provedene kalcinacije pri 450°C u trajanju od 3 sata u uzorku D dolazi do kristalizacije dvije strukturno uređene forme TiO<sub>2</sub> i to anatasa i brukita dok u ostalim uzorcima kristalizira čisti TiO<sub>2</sub> u formi anatasa.

**Ključne riječi:** nanostrukturirani TiO<sub>2</sub>, sol-gel sinteza, XRD, FT-IR, SEM

**Rad sadrži:** 29 stranica, 24 slike, 1 tablicu, 34 literaturne reference

**Jezik izvornika:** hrvatski

#### Sastav Povjerenstva za ocjenu i obranu završnog rada:

1. izv. prof. dr. sc. Damir Barbir	predsjednik
2. izv. prof. dr. sc. Miće Jakić	član
3. prof. dr. sc. Dražan Jozić	mentor

#### Datum obrane:

**Rad je u tiskanom i elektroničkom (PDF) obliku pohranjen** u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, 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

**University of Split**  
**Faculty of Chemistry and Technology Split**  
**Undergraduate University Study of Chemical Technology**  
**Orientation: Chemical Engineering**

**Scientific area:** Technical Sciences  
**Scientific field:** Chemical Engineering  
**Supervisor:** Dražan Jozić, Ph.D., Full professor  
**Help with preparation of final thesis:** Anđela Čović, mag. ing. chem. ing.

### SYNTHESIS OF TiO<sub>2</sub> NANOPARTICLES BY SOL-GEL METHOD

Antea Duvnjak, 1369

**Abstract:** Research in this work is focused on sol-gel synthesis of nanostructured TiO<sub>2</sub> particles and their characterization. Titanium n-butoxide (Ti[O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>]<sub>4</sub>) was used as a source of titanium, and 96% ethanol or absolute ethanol with the addition of HCl or HNO<sub>3</sub>. The syntheses were carried out at room temperature with constant stirring for 4 hours. Solid phase from the obtained milky suspension were separated and dried at a temperature of 80°C for 1 or 2 hours. The dried powder was then calcined at a temperature of 450°C for 3 hours. The prepared samples were characterized by X-ray diffraction on polycrystalline samples (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and scanning electron microscopy (SEM). The research results indicate that after drying at 80°C in sample D, have a structurally ordered phase of TiO<sub>2</sub> which crystallizes in the form of anatase, in other samples the product of the sol-gel reaction is a product which does not have a long-range structural order, what suggest on the amorphous structure. After calcination at 450°C for 3 hours in sample D, two structurally ordered forms of TiO<sub>2</sub> crystallize, namely anatase and brookite, while pure TiO<sub>2</sub> crystallizes in the form of anatase in the other samples.

**Keywords:** nanostructured TiO<sub>2</sub>, sol-gel synthesis, XRD, FT-IR, SEM

**Thesis contains:** 29 pages, 24 figures, 1 table, 34 references

**Original in:** Croatian

#### Defence committee for evaluation and defense of bachelor thesis:

- |                                    |              |
|------------------------------------|--------------|
| 1. Damir Barbir, PhD, Assoc. Prof. | chair person |
| 2. Miće Jakić, PhD, Assoc. 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 Librar

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

*Iskreno se zahvaljujem svom mentoru prof. dr. sc. Dražanu Joziću na ukazanom povjerenju i iznimnoj pomoći pri izradi završnog rada. Zahvaljujem se i asistentici Anđeli Čović, mag. ing. chem. ing. na velikodušnoj pomoći koja mi je olakšala izradu ovog rada.*

*Želim se zahvaliti svojoj obitelji na motivaciji, podršci i razumijevanju koje mi svakodnevno pružaju, kao i svim prijateljima koji su mi bili potpora tijekom cijelog studiranja.*



## ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

Provesti postupak sol-gel sinteze nanostrukturiranog  $\text{TiO}_2$  te karakterizaciju dobivenih čestica  $\text{TiO}_2$ . U sintezi koristiti titanijev n-butoksid ( $\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$ ) kao izvor titana; etanol apsolutni i 96%-tni kao otapalo;  $\text{HCl}$  37% odnosno  $\text{HNO}_3$  65% kao regulator kiselosti te ultračistu vodu.

Pripravljeni  $\text{TiO}_2$  potrebno je termički obraditi te strukturno okarakterizirati primjenom difrakcije X zraka na polikristalnim uzorcima (XRD), infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FT-IR) te odrediti morfološke i mikroskopske karakteristike pomoću pretražne elektronske mikroskopije s elementnom analizom (SEM).

## SAŽETAK

Istraživanja u ovom radu usmjerena su na sol-gel sintezu nanostrukturiranih čestica  $\text{TiO}_2$  te karakterizaciju istih. Kao izvor titana korišten je titanijev n-butoksid ( $\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$ ), a kao otapalo 96%-tni etanol odnosno apsolutni etanol uz dodatak  $\text{HCl}$  odnosno  $\text{HNO}_3$ . Sinteze su provedene pri sobnoj temperaturi uz konstantno miješanje u trajanju od 4 sata. Kruta faza iz pripremljenih suspenzija je separirana od tekuće faze i osušena pri temperaturi od  $80^\circ\text{C}$  u trajanju od 1 odnosno 2 sata. Osušeni prah je zatim kalciniran pri temperaturi od  $450^\circ\text{C}$  u trajanju od 3 sata. Pripremljeni uzorci su karakterizirani difrakcijom rendgenskih zraka na polikristalnim uzorcima (XRD), infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FT-IR) te pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM). Rezultati istraživanja ukazuju da nakon provedenog sušenja pri  $80^\circ\text{C}$  u uzorku D dolazi do kristalizacije strukturno uređenog  $\text{TiO}_2$  u formi anatasa, u ostalim uzorcima produkt sol-gel reakcije je produkt koji nema strukturnu uređenost dugog dosega što ukazuje na amorfnu strukturu materijala. Nakon provedene kalcinacije pri  $450^\circ\text{C}$  u trajanju od 3 sata u uzorku D dolazi do kristalizacije dvije strukturno uređene forme  $\text{TiO}_2$  i to anatasa i brukita dok u ostalim uzorcima kristalizira čisti  $\text{TiO}_2$  u formi anatasa.

**Ključne riječi:** nanostrukturirani  $\text{TiO}_2$ , sol-gel sinteza, XRD, FT-IR, SEM

## SUMMARY

Research in this work is focused on sol-gel synthesis of nanostructured TiO<sub>2</sub> particles and their characterization. Titanium n-butoxide (Ti[O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>]<sub>4</sub>) was used as a source of titanium, and 96% ethanol or absolute ethanol with the addition of HCl or HNO<sub>3</sub>. The syntheses were carried out at room temperature with constant stirring for 4 hours. Solid phase from the obtained milky suspension were separated and dried at a temperature of 80°C for 1 or 2 hours. The dried powder was then calcined at a temperature of 450°C for 3 hours. The prepared samples were characterized by X-ray diffraction on polycrystalline samples (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and scanning electron microscopy (SEM). The research results indicate that after drying at 80°C in sample D, have a structurally ordered phase of TiO<sub>2</sub> which crystallizes in the form of anatase, in other samples the product of the sol-gel reaction is a product which does not have a long-range structural order, what suggest on the amorphous structure. After calcination at 450°C for 3 hours in sample D, two structurally ordered forms of TiO<sub>2</sub> crystallize, namely anatase and brookite, while pure TiO<sub>2</sub> crystallizes in the form of anatase in the other samples.

**Keywords:** nanostructured TiO<sub>2</sub>, sol-gel synthesis, XRD, FT-IR, SEM

## SADRŽAJ

UVOD.....	1
1 OPĆI DIO.....	2
1.1 Povijest sinteze TiO <sub>2</sub> .....	2
1.2 Struktura i svojstva TiO <sub>2</sub> .....	2
1.3 Upotreba TiO <sub>2</sub> .....	4
1.4 Metode sinteze nanostrukturiranog TiO <sub>2</sub> .....	4
1.4.1 Sol-gel metoda.....	5
1.4.2 Hidrotermalna metoda .....	7
1.4.3 Solvotermalna metoda .....	7
1.4.4 Ostale metode.....	8
1.5 Metode karakterizacije TiO <sub>2</sub> .....	9
1.5.1 Rendgenska difrakcija (XRD).....	9
1.5.2 Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FT-IR).....	10
1.5.3 Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) .....	10
2 EKSPERIMENTALNI DIO.....	12
2.1 Materijali korišteni u pripravi nanostrukturiranog TiO <sub>2</sub> .....	12
2.2 Metoda priprave TiO <sub>2</sub> .....	12
2.3 Difrakcija X-zraka na polikristalnim uzorcima, XRD.....	14
2.4 Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FT-IR).....	15
2.5 Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) .....	16
3 REZULTATI I RAPRAVA.....	17
4 ZAKLJUČAK.....	24
5 POPIS KRATICA I SIMBOLA .....	25
6 LITERATURA .....	26

## UVOD

Titanijev (IV) oksid se tijekom povijesti koristio u razne svrhe zahvaljujući svojim dobrim svojstvima. Već od 20. stoljeća koristi se kao bijeli pigment, a zadnjih desetljeća ima sve širu primjenu u svim dijelovima života. Primjenjuje se u proizvodima za zaštitu od sunčevog zračenja, u proizvodnji zubnih pasti, katalizatorima, bojama za hranu i kozmetici. Koristi se u kemijskoj industriji, industriji boja i lakova, medicini, stomatologiji, građevinskoj industriji. Nanomaterijali titanijevog(IV) oksida su stabilni, netoksični i cjenovno dostupni.<sup>1</sup> U prirodi se pojavljuje u tri kristalne modifikacije, a to su anatas, rutil i brukit. Navedene kristalne modifikacije imaju različite strukture te kao posljedica toga imaju i različita svojstva koja se mogu dobiti odabirom metode sinteze i podešavanjem kemijskih uvjeta. Među metodama sinteze nanostrukturiranog TiO<sub>2</sub> ističu se sol-gel proces, hidrotermalna metoda, solvotermalna metoda, sonokemijska sinteza i kemijsko taloženje.<sup>2</sup> Pravilnim odabirom metode sinteze mogu se dobiti čestice željenih svojstava koje će imati širu uporabu.

U ovom radu istraživanja su usmjerena na sol-gel metodu sinteze i karakterizaciju nanostrukturiranog TiO<sub>2</sub>. Dobiveni produkti su karakterizirani difrakcijom rendgenskim zrakama (XRD), infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FT-IR) te pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM).

# 1 OPĆI DIO

## 1.1 Povijest sinteze $\text{TiO}_2$

Engleski svećenik i mineralog William Gregor pronašao je 1791. godine crnu pjeskovitu tvar u Cornwallu koju je nazvao menakanit. Četiri godine kasnije kemičar Martin H. Klaproth uočio je da se u tom mineralu nalazi novi kemijski element kojeg je nazvao titanij, prema bićima iz grčke mitologije, titanima. Međutim, Klaproth nije uspio izolirati element titanij, zbog jakog kemijskog afiniteta između titanija i kisika, ali je uspio dobiti titanijev (IV) oksid. Tek 1910. godine metalurg Matthew Albert Hunter uspješno je izdvojio titanij redukcijom titanijevog tetraklorida ( $\text{TiCl}_4$ ) pomoću natrija te dobio titanij čistoće 99%. Ovaj postupak dobivanja titanija naziva se Hunterov proces. U prirodi dolazi u obliku različitih mineralnih vrsta u kojim se Ti može nalaziti u visokom postotku (sadrži i do 93-96%  $\text{TiO}_2$ ) i to su uglavnom minerali ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ) i rutila ( $\text{TiO}_2$ ) dok se manji dio proizvodi uz korištenje minerala perovskita ( $\text{CaTiO}_3$ ) i titanita ( $\text{CaTiSiO}_5$ ). Navedeni minerali koriste se kao ruda za dobivanje titanija. Titanijev (IV) oksid se već od 20. stoljeća koristi kao bijeli pigment, a prvi pigment dobiven je reakcijom ilmenita sa sumpornom kiselinom, nakon toga slijedi postupak hidrolize uz kalcijev ili barijev sulfat.<sup>3-5</sup>

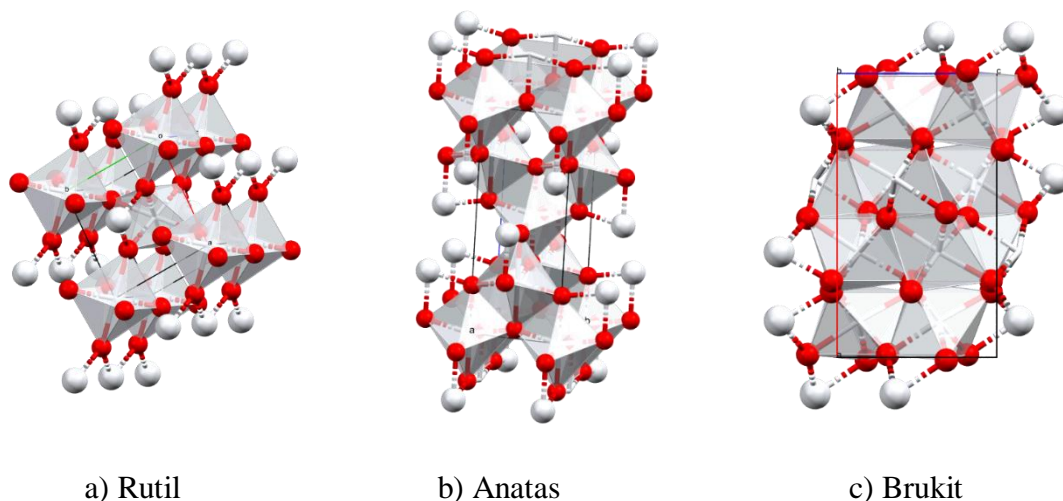
## 1.2 Struktura i svojstva $\text{TiO}_2$

Titanij je prvi metal d-bloka elemenata male mase i velike čvrstoće koji nije reaktivan te je zbog toga postojan pri različitim uvjetima. Materijal koji se najviše proizvodi je legura željeza s 15-40% titanija, a odmah poslije njega po proizvodnji je titanijev (IV) oksid. Titanijev (IV) oksid pri sobnim uvjetima je anorganska krutina bijele boje koja je netopljiva u vodi, a najčešće se dobiva iz minerala ilmenita, rutila i anatasa.<sup>6,7</sup>

Titanijev (IV) oksid se pojavljuje u tri kristalne forme, a to su anatas, rutil i brukit. Najstabilnije faze su anatas i brukit, a najčešći oblik u prirodi je rutil. Fizikalna i kemijska svojstva materijala mogu biti u potpunosti različita za različite kristalne forme  $\text{TiO}_2$  zbog njihovih različitih svojstava. Rutil ima visok indeks loma i disperziju svjetlosti nešto veću od dijamanta, dok anatas ima najbolja katalitička svojstva. Rutil je termodinamički najstabilnija faza pri sobnoj temperaturi, dok zagrijavanjem na dovoljno visoke temperature anatas i brukit ireverzibilno prelaze u rutil. Temperatura prijelaza ovisi o

veličini i obliku čestica, površini čestica, prisutnosti nečistoća i brzini zagrijavanja. Osim prirodnih kristalnih modifikacija postoji mnogo sintetiziranih kristalnih struktura titanijevog (IV) oksida.<sup>6-9</sup>

Strukture anatasa i rutila su tetragonalne, ali zbog različitih grupa imaju različita svojstva. Sastoje se od lanaca  $\text{TiO}_6$  oktaedra, gdje je svaki  $\text{Ti}^{4+}$  ion okružen s po 6  $\text{O}^{2-}$  iona, a način slaganja lanaca i njihova zakrenutost su različiti. Veze Ti-Ti u anatasu su duže, a veze Ti-O su kraće u odnosu na one u rutilu. Brukit ima rompsku strukturu, a njegova jedinična ćelija sastoji se od 8 formulskih jedinica. U usporedbi s anatasom i rutilom, brukit ima veći volumen stranica, složeniji je i ima najmanju gustoću te se koristi za eksperimentalna istraživanja.<sup>1,10</sup> Strukture rutila, anatasa i brukita generirane uz korištenje programa Mercury i kristalografskih podataka iz Cambridge Structural Database (CSD) prikazane su na slici 1.



**Slika 1.** Struktura a) rutila, b) anatasa i c) brukita

Svojstva titanijevog (IV) oksida ovise o strukturi, morfologiji, kristalichnosti i specifičnoj površini. Titanijev (IV) oksid ima veliku kemijsku i optičku stabilnost, kemijsku i biološku inertnost, netoksičnost te biokompatibilnost. Ima visoku apsorpciju u UV području, a pobuđen UV zračenjem djeluje kao fotokatalizator te može oksidirati organska i anorganska onečišćenja u zraku. Također, ima odlična antibakterijska svojstva, otporan je na koroziju te je cjenovno dostupan. Zbog visoke dielektrične konstante ima puno snažnije Van der Waalove sile u odnosu na druge okside.<sup>1,11,12</sup>

### 1.3 Upotreba TiO<sub>2</sub>

Zahvaljujući svojim dobrim svojstvima titanijev (IV) oksid nalazi primjenu u proizvodima za zaštitu od sunčevog zračenja, u proizvodnji zubnih pasti, katalizatorima i proizvodnji solarnih ploča. Također se koristi kao bijeli pigment prilikom proizvodnje papira, kozmetike, plastike, slikarskih boja i boja za hranu kako bi naglasio svjetlinu i pojačao njihov intezitet, te kao punilo u kemijskoj industriji (industrija boje i lakova, kozmetička industrija, itd.). Osim toga, koristi se kao elektroda u litij baterijama, u optici se koristi kao dielektrično zrcalo zbog reflektivnih optičkih svojstava, te u fotonaponskim uređajima, a u građevinskoj i kemijskoj industriji se koristi kao zaštitni sloj metalnih proizvoda zbog svoje otpornosti prema koroziji. Titanijev (IV) oksid pobuđen UV zračenjem djeluje kao fotokatalizator koji se koristi za pročišćavanje otpadnih voda i zraka (može oksidirati organska i anorganska onečišćenja u zraku), za sprječavanje onečišćenja okoliša te kao baktericid za *Escherichiu coli*. Koristi se kao biomaterijal u stomatologiji i ortopediji, npr. implantati, ojačavanje mehaničkih potpora. Također, koristi se u cementu, dragom kamenju i u proizvodnji porculana kao izbjeljivač zbog toga što daje porculanu dodatan sjaj, čvrstoću i pruža otpornost na kiseline.<sup>1,13,14</sup>

### 1.4 Metode sinteze nanostrukturiranog TiO<sub>2</sub>

U cilju dobivanja titanijevog (IV) oksida željenih svojstava te proširenja njegove primjene potrebno je dobro poznavati procese i metode sinteze te parametre reakcije koji utječu na svojstva dobivenog produkta. U proteklim desetljećima, primjećuje se rast brojnih istraživanja koja se bave metodama sinteze nanostrukturiranih čestica.

Nanočestice TiO<sub>2</sub> mogu se sintetizirati različitim metodama, a to su:

- sol-gel metoda,
- hidrotermalna metoda,
- solvotermalna metoda,
- sonokemijska metoda,
- taloženje,
- mikroemulzije,...<sup>5,8</sup>



### 1.4.1 Sol-gel metoda

Sol-gel metoda jedna je od najčešće korištenih metoda posljednjih desetljeća kojom se proizvode homogeni metalni oksidi određenih svojstava kao što su tvrdoća, toplinska i kemijska otpornost te optička poroznost. Ovaj postupak koristi se za proizvodnju nanostrukturiranog titanijevog (IV) oksida različitih oblika, uključujući vlakna, prah, tanki film i prevlaku koji se primjenjuju za katalizatore, poluvodiče, membrane, solarne ćelije, zaštitne premaze, itd.<sup>15</sup>

Ova metoda posjeduje mnoge prednosti kao što su niska cijena, niska temperatura postupka, ekološka prihvatljivost, jednostavnost, laka kontrola oblika i veličine nastalih nanočestica te homogenost produkta. S druge strane, cijena polaznog materijala (prekursora) je visoka, proces je ograničen na oksidne i polimerne materijale te pojedini alkoksidi imaju visoku reaktivnost.<sup>16</sup>

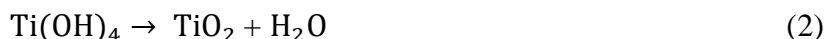
Prekursori su najčešće alkoksidi metala (npr. Ti, Si, Al i sl.) koji nastaju u reakciji s alkoholom ili fenolom, a koriste se kao baze. Osim navedenih alkoksida, koriste se i vodene otopine metalnih soli te kombinacije organskih i anorganskih prekursora.<sup>15</sup>

Postupak sinteze može se podijeliti u četiri koraka, a to su hidroliza, polikondenzacija, sušenje i kalcinacija. U prvom koraku dolazi do hidrolize prekursora tj. polaznog materijala pri čemu je otapalo najčešće voda ili etanol, uz kiselinu ili bazu kao katalizator.



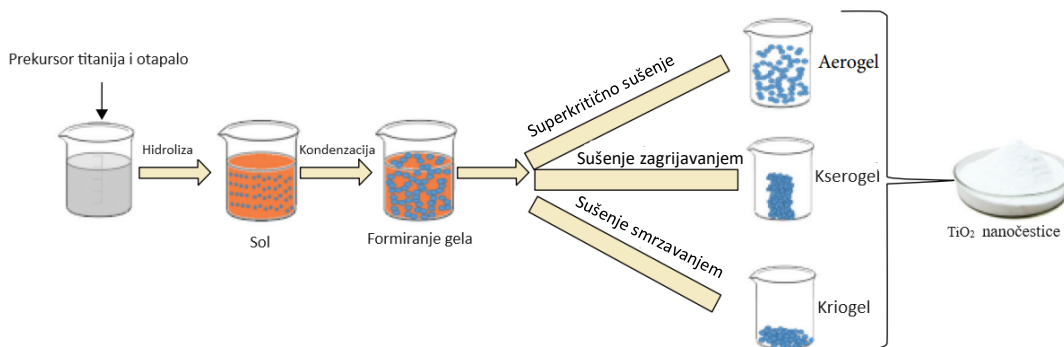
Gdje je: R=alkilna skupina

Zatim slijedi kondenzacija pri kojoj dolazi do eliminacije otapala te nastajanja polimerne mreže u tekućem stanju prilikom čega se dobije sol. Sol je koloidna otopina, tj. otopina koja sadrži vrlo sitne čestice ( 1 nm do 1 µm) koje su jednoliko suspendirane u tekućini.



Polimerizacijom čestice sola međusobno formiraju mrežu te nastaje gel. Gel je koloidna suspenzija tekućine u krutini. Nakon toga slijedi sušenje i kalcinacija čime se može kontrolirati priroda i oblik nanočestica. Sušenjem se eliminira preostala voda ili

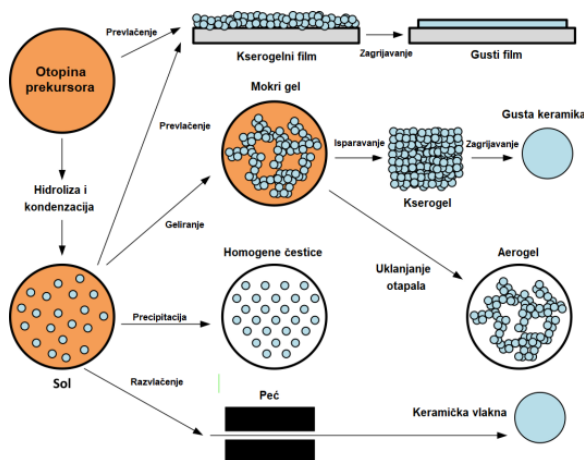
organsko otapalo gdje se volumen gela smanjuje za isti volumen tekućina koje isparavaju. Posljednji korak je kalcinacija koja se koristi za eliminaciju ostatka otapala, a temperatura kalcinacije utječe na svojstva nanomaterijala.<sup>2</sup> Veličina i struktura čestica ovise o sastavu otopine, pH i temperaturi. Da bi se postigli željeni rezultati moramo pažljivo pratiti i kontrolirati navedene parametre.



Slika 2. Faze sol-gel sinteze<sup>17</sup>

Dorosheva i suradnici koristili su sol-gel metodu kako bi se sintetizirali uzorci nanostrukturiranog  $\text{TiO}_2$  pri različitim pH vrijednostima.<sup>18</sup> Uzorci su pokazali kristalnu strukturu anatasa u kiseloj sredini čak i bez kalcinacije, dok su uzorci u neutralnoj i alkalnoj sredini imali amorfnu strukturu.

Ramelan i suradnici prikazali su utjecaj temperature kalcinacije na strukturna svojstva  $\text{TiO}_2$  čestica.<sup>19</sup> Utvrđeno je da su pri većim temperaturama kalcinacije nastale veće čestice kristala anatasa.

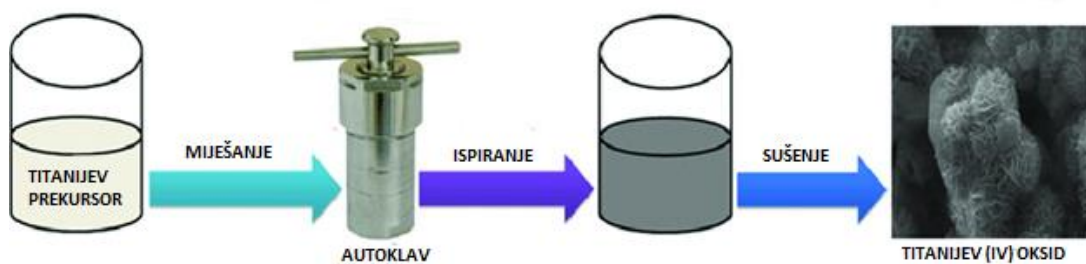


Slika 3. Shematski prikaz sol-gel procesa<sup>20</sup>

### 1.4.2 Hidrotermalna metoda

Hidrotermalni procesi su kemijske reakcije koje se odvijaju u zatvorenom sustavu pod visokom temperaturom i tlakom višem od atmosferskog. Koriste se za sintezu različitih materijala kao što su metalni oksidi, nanomaterijali, zeoliti. Prilikom ovih procesa nastaju spojevi ili materijali koji ne mogu nastati pri normalnim uvjetima.<sup>21</sup>

Hidrotermalna metoda je postupak dobivanja titanijevog (IV) oksida pri visokoj temperaturi i tlaku. Kontroliranje parametara reakcije kao što su tlak, temperatura, koncentracija reaktanata i vrijeme reakcije vrlo je važno za uspješno pripremanje anorganskih nanostrukture. Navedena metoda ne zahtijeva upotrebu skupih katalizatora i reaktanata te postoji mogućnost jeftine i masovne proizvodnje. Osim toga, mogućnost manipuliranja morfologijom je vrlo jednostavna. S druge strane, reakcija traje dugo, cijena autoklava je visoka te nadziranje rasta kristala nije moguće.<sup>2,10</sup> Reaktor u kojem se provodi hidrotermalna sinteza naziva se autoklav. Autoklav je visokotlačni cilindrični spremnik koji ima debele stijenke, napravljen od nehrđajućeg čelika koji je dizajniran da izdrži visoke temperature i tlakove u dugom vremenskom intervalu. Unutarnja reakcijska posuda mora biti napravljena od materijala koji je otporan na koroziju zbog toga što je u dodiru s raznim vrstama otopine. Neki od materijala od kojih se izrađuje reakcijska posuda su: politetrafluoretilen (PTFE), bakar, srebro, zlato, platina, titan, staklo, željezo (bez ugljika).<sup>22</sup>



Slika 4. Shematski prikaz hidrotermalne sinteze<sup>23</sup>

### 1.4.3 Solvotermalna metoda

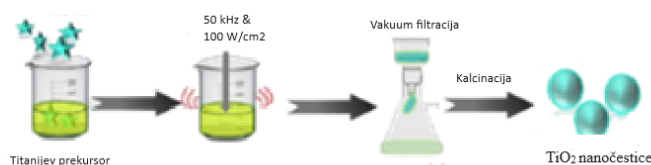
Solvotermalna metoda je proces u zatvorenom sustavu koji se odvija u prisutnosti nevodene otopine pri visokoj temperaturi i tlaku. Kao otapala koriste se organska otapala koja imaju visoku točku vrenja kao što su metanol, etanol, butanol, toluen. Najčešće korišteni su etanol i metanol zbog niske cijene i dostupnosti, dok su ostala otapala skupa

i često toksična za okoliš. Solvotermalna metoda je jednostavnija, jeftinija te se može postići mnogo veća temperatura nego u hidrotermalnim procesima. Solvotermalnom metodom može se kontrolirati veličinu, oblik i kristalnu fazu nanočestica  $\text{TiO}_2$  regulacijom temperature, tlaka, sastava prekursora te vremenom starenja. Za razliku od hidrotermalne metode, solvotermalnom metodom nastaju produkti koji su slobodni od stranih aniona zbog toga što organske otopine imaju nisku relativnu permitivnost. Reaktor u kojem se odvija solvotermalna sinteza je autoklav od nehrđajućeg čelika.<sup>2,8</sup>

Parkin i suradnici prikazali su utjecaj koncentracije titan(IV) n-butoksida, temperature reakcije i vremena njegovanja na veličinu kristala  $\text{TiO}_2$ .<sup>24</sup> Utvrđeno je da se povećanjem temperature reakcije i vremena njegovanja povećava prosječna veličina kristala.

#### 1.4.4 Ostale metode

Sonokemijska metoda je postupak pri kojem se koriste ultrazvučni valovi frekvencije od 16 KHz do 500 MHz za sintezu materijala. Ultrazvučni valovi koriste se za poticanje kemijske reakcije te na taj način smanjuju vrijeme koje je potrebno za nastajanje materijala. Navedena metoda ima relativno niske troškove i ekološki je prihvatljiva, a nanočestice koje nastaju su malih oblika i dimenzija te visoke čistoće.<sup>25</sup> Prekursori su najčešće alkoksidi titanija otopljeni u odgovarajućim otapalima. Pod djelovanjem ultrazvučnih valova dolazi do akustične kavitacije mjehurića zraka u vodenom mediju. Prilikom kavitacijskog kolapsa mjehurića dolazi do oslobađanja energije što dovodi do lokalnog povećanja temperature i tlaka. Takvi intenzivni uvjeti uzrokuju niz kemijskih reakcija koje dovode do nastajanja nanočestica.<sup>2</sup>



**Slika 5.** Shematski prikaz sonokemijske sinteze<sup>26</sup>

Taloženje je jednostavna metoda sinteze nanostrukturiranih čestica iz homogene otopine do koje dolazi pri fizičkoj transformaciji (promjena pH, temperature, isparavanjem otapala) ili kemijskim procesom (dodatkom kiseline ili baze, upotreba

reagensa koji stvaraju kompleks). Postupak taloženja sastoji se od dva elementarna procesa, a to su nukleacija pri kojoj dolazi do stvaranja novih elementarnih čestica koje su stabilne pri uvjetima taloženja te rast ili aglomeracija čestica. Prilikom sinteze oksida, proces taloženja uključuje taloženje hidroksida dodatkom otopine NaOH, NH<sub>4</sub>OH u otopinu prekursora te postupkom kalcinacije za kristalizaciju oksida. Toplinskom obradom taloga amorfna struktura prelazi u kristalnu. Vrlo je bitno pratiti i kontrolirati uvjete reakcije taloženja za dobivanje nanostrukturiranih čestica. Velika brzina taloženja dovodi do formiranja velikih čestica umjesto nanočestica.<sup>2</sup>

## 1.5 Metode karakterizacije TiO<sub>2</sub>

### 1.5.1 Rendgenska difrakcija (XRD)

Rendgensko zračenje je elektromagnetsko zračenje koje karakterizira visoka frekvencija i energija. Jedna od glavnih primjena rendgenskog zračenja je rendgenska difrakcija koja se koristi za ispitivanje svih vrsta materijala, od fluida do kristala.

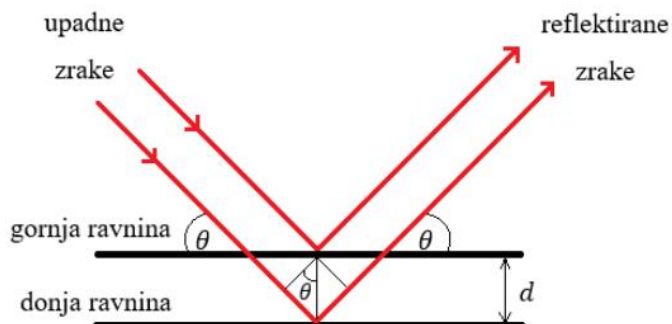
Rendgenska difrakcija (XRD) je metoda koja se temelji na djelovanju rendgenskih zraka koje imaju malu valnu duljinu između 10<sup>-3</sup> i 10<sup>1</sup> i veliku energiju na elektrone atoma unutar tvari. Pod djelovanjem rendgenskih zraka, atomi primljenu energiju rasprše te dolazi do rasipanja odnosno difrakcije rendgenskih zraka. Ukoliko su zrake raspršene u istom smjeru te im se duljine puteva razlikuju za cijeli broj valnih duljina dolazi do povećanja intenziteta difraktiranog snopa (konstruktivna interferencija). Međutim, kada se duljine putova razlikuju za ½ valne duljine, dolazi do slabljenja intenziteta difraktiranog snopa ili se njihovo djelovanje poništava (destruktivna interferencija).

Najvažniji fizikalni zakon za rendgensku difrakciju je Braggov zakon koji je definiran matematičkom jednačinom:

$$n\lambda=2d\sin\Theta \quad (3)$$

Gdje je:

- n*- red difrakcije (cijeli broj, 1,2,3,...),
- λ*- valna duljina rendgenskog zračenja,
- d*- udaljenost između ravnina kristalne rešetke (nm),
- θ*- upadni kut zraka (°).



**Slika 6.** Braggov zakon loma<sup>27</sup>

Analiza difrakcijske slike omogućava provedbu kvalitativne i kvantitativne mineraloške analize ispitivanog uzorka.<sup>27</sup>

### 1.5.2 *Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FT-IR)*

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FT-IR) je metoda koja se temelji na vibracijama molekula do kojih dolazi prilikom apsorpcije infracrvenog zračenja, valnih duljina od 0,7 do 500  $\mu\text{m}$ . Kada molekule apsorbiraju infracrveno zračenje dolazi do povećanja njihove energije te vibracije unutar istih. Rezultat primjene infracrvene spektroskopije je graf koji u ovisnosti o kemijskom sastavu ispitivanog uzorka sadrži niz apsorpcijskih maksimuma ili tzv. apsorpcijskih vrpca. Pojavljivanje apsorpcijskih vrpca u spektru su posljedica apsorpcije dijela upadnog zračenja točno određenih valnih duljina od strane uzorka. Energija tih valnih duljina odgovara energiji vibracije ili rotacije molekula sadržanih u uzorku. Dakle, valna duljina pojedinog apsorpcijskog maksimuma odgovara energiji kemijske veze koja je karakteristična za određenu funkcionalnu skupinu. Infracrvenom spektroskopijom se određuje kemijski sastav ispitivanog uzorka. Upravo navedeno je karakteristično za određene funkcionalne skupine i predstavlja tzv. fingerprint za iste, što nam omogućava njihovu identifikaciju u uzroku.<sup>28</sup>

### 1.5.3 *Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)*

Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) je metoda karakterizacije koja se koristi za određivanje morfologije ispitivanog materijala. Temelji se na udarcima elektrona na površinu uzorka pri čemu nastaje slika. SEM uređaji rade na uvećanjima od 10 do 300 000 puta. Navedena metoda zahtijeva minimalnu pripremu uzorka i

jednostavna je za upotrebu pri karakterizaciji čvrstih materijala. S druge strane, uzorci moraju stati u mikroskopsku komoru te moraju biti stabilni u vakuumu. Ovo vrijedi za čvrste uzorke dok se tekući uzorci ne mogu ispitivati. Praškasti uzorci moraju su fiksirati na nosač pomoću ljepljive trake od grafita. Zahvaljujući elektronima koji imaju manju valnu duljinu od vidljive svjetlosti, pretražni elektronski mikroskop omogućuje uvid na nanorazinu.<sup>29</sup>

## 2 EKSPERIMENTALNI DIO

### 2.1 Materijali korišteni u pripravi nanostrukturiranog TiO<sub>2</sub>

U eksperimentalnom radu korištene su sljedeće kemikalije:

- Titanijev (IV) n-butoksid, +99% ( Ti[O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>]<sub>4</sub> ), Thermo scientific
- Etanol apsolutni (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O), p.a., GRAM MOL
- Etanol 96% (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O), GRAM MOL
- Ultračista voda
- HCl 37%, VWR CHEMICALS
- HNO<sub>3</sub> 65%, VWR CHEMICALS
- NH<sub>3</sub> 25%, VWR CHEMICALS

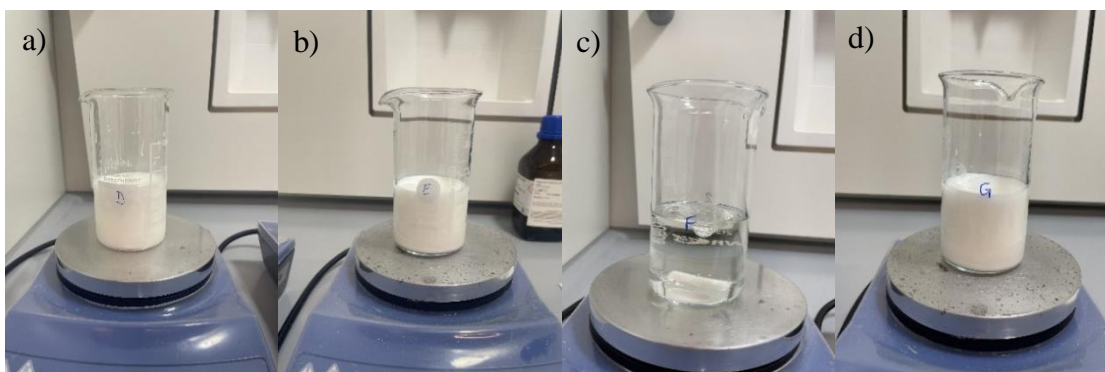
### 2.2 Metoda priprave TiO<sub>2</sub>

Postupak sinteze nanostrukturiranog TiO<sub>2</sub> proveden je na način da je u čašu od 300 mL postavljenu na magnetsku miješalicu dodana količina titanijeva prekursora od 5 mL (uzorci D,F,G) odnosno 10 mL (uzorak E). Uz konstantno miješanje otopine, dodano je 100 mL 96% etanola (uzorci D,E,G) odnosno apsolutnog etanola (uzorak F). Pri kontaktu otopine prekursora s 96% etanolom dolazi do nastajanja otopine znatno veće gustoće i bijelog obojenja (tvorba gela), dok je pri kontaktu s apsolutnim etanolom izostalo bijelo obojenje, slika 7. Otopine su ostavljene 1 h na sobnoj temperaturi da se miješaju pri brzini od 320 okretaja/minuti (uzorak D) odnosno 420 okretaja/minuti (uzorci E,F,G). U tablici 1. prikazane su korištene kemikalije i oznake uzoraka.

**Tablica 1.** Korištene kemikalije i oznake uzoraka u postupku sinteze nanostrukturiranog TiO<sub>2</sub>

KORIŠTENE KEMIKALIJE	UZORAK			
	D	E	F	G
Titanijev(IV)n-butoksid/mL	5	10	5	5
Etanol /mL	100 (96%)	100 (96%)	100 (aps.)	100 (96%)
Ultračista voda /mL	2,5	5	2,5	2,5
HCl /mL	/	10	0,5	0,5
HNO <sub>3</sub> /mL	0,5	/	/	/





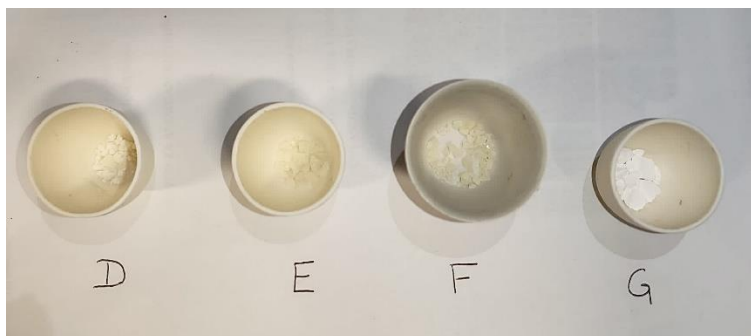
**Slika 7.** Izgled uzoraka a) D, b) E, c) F, d) G pri kontaktu otopine prekursora s etanolom

Nakon sat vremena miješanja u otopine se dodaje smjesa vode i kiseline. Za pripremu uzorka D dodaje se  $\text{HNO}_3$  65% dok se u pripravama uzoraka E, F i G dodaje  $\text{HCl}$  37%. Nakon 3 h konstantnog miješanja prekida se miješanje nastalih reakcijskih smjesa. Dobivene reakcijske smjese ostave se pokrivene satnim stakalcem na njegovanje pri sobnim uvjetima naredna 24 h. U svim pripravama nakon njegovanja dolazi do nastajanja bijelog taloga na dnu čaše. Vidljivo je da se u uzorku D i G talog brže taloži u odnosu na uzorke E i F. Dobiveni talog se prije postupka sušenja ispere 3 puta ultračistom vodom uz centrifugiranje pri 3500 okretaja/minuti u trajanju od 10 minuta. Centrifugiranje je provedeno u centrifugi Tehnica železniki, LC-320, koja je prikazana na slici 8.



**Slika 8.** Centifuga Tehnica železniki, LC-32

Isprani i centrifugirani uzorci prebačeni su u sušionik (Nuve, FN-400) na sušenje pri temperaturi od  $80\text{ }^\circ\text{C}$  u trajanju od 1 h (uzorak D i G) odnosno 2 h (uzorak E i F). Osušeni uzorci prikazani su na slici 9.



**Slika 9.** Uzorci nakon sušenja pri 80 °C

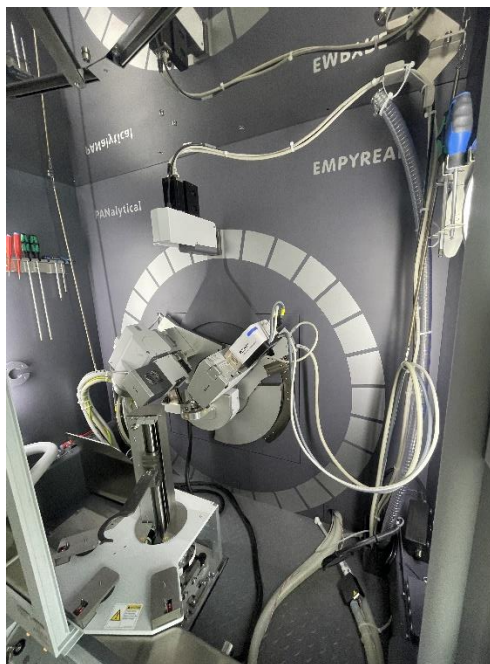
Osušeni uzorci zatim su prebačeni u čiste porculanske lončiče te su stavljeni u peć za kalciniranje (Protherm furnaces PLF 160/5). Kalciniranje se provodilo pri temperaturi od 450 °C u trajanju od 3 h. Na slici 10. prikazani su uzorci u peći za kalciniranje.



**Slika 10.** Uzorci u peći za kalciniranje

### **2.3 Difrakcija X-zraka na polikristalnim uzorcima, XRD**

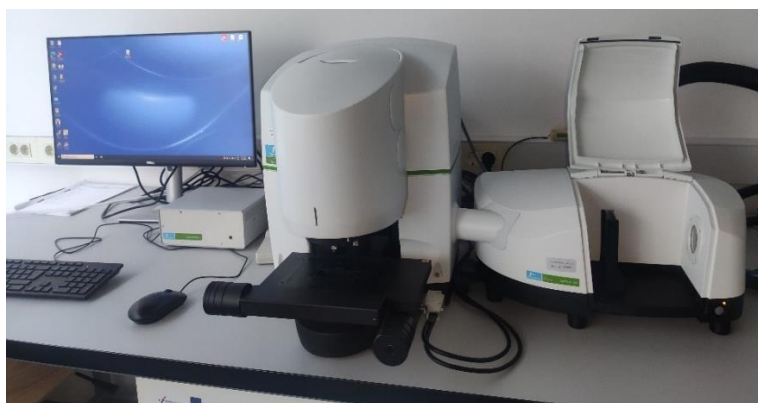
Difrakcijske slike pripremljenih uzoraka načinjene su na višenamjenskom difraktometru model Empyrean, proizvođača Malvern Panalytical. Mjerenja su odrađena u kutnom području 2Theta od 4 do 70 ° uz veličinu koraka od 0,0263 ° i vrijeme ekspozicije u iznosu od 46 sekundi. Mjerenje je provedeno uz korištenje na primarnoj strani prefiksa iCore i sekundarnoj strani generatora dCore. Napon na generatoru je podešen na 45 kV i struju od 40 mA, a korištena rendgenska cijev je s anodom od Cu ( $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ ). U analizi faznog sastava korišten je program HighScore plus i ICDD (International Centre for Diffraction Data) kristalografska baza podataka. Uređaj za mjerenje difrakcije zraka prikazan je na slici 11.



**Slika 11.** Uređaj za mjerenje difrakcije zraka na polikristalnim uzorcima, Empyrean, Malvern Panalytical

## 2.4 Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FT-IR)

U ovom radu infracrvena spektroskopska analiza provedena je na uređaju Spectrum Two, Perkin Elmer metodom ATR (Attenuated Total Reflectance) koji je prikazan na slici 12., te su spektri snimljeni u području valnih brojeva od  $4000 - 350 \text{ cm}^{-1}$  uz spektralnu rezoluciju od  $4 \text{ cm}^{-1}$ .



**Slika 12.** FT-IR spektrometar Spectrum Two, Perkin Elmer

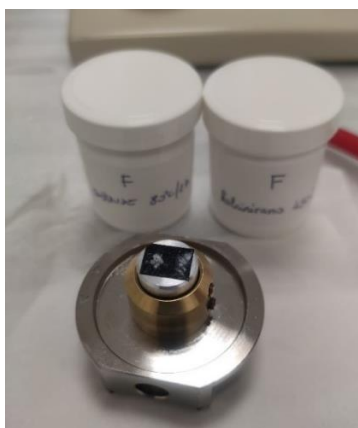
## 2.5 Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)

Pretražna elektronska mikroskopija iznimno je važna metoda karakterizacije materijala s vrlo visokom rezolucijom u nanometarskoj veličini. U ovom radu korišten je pretražni elektronski mikroskop model JEM -7610F Plus, proizvođač Jeol, Japan koji je prikazan na slici 13.



**Slika 13.** Jeol JEM -7610F Plus pretražni elektronski mikroskop

Uzorci korišteni za pretražnu elektronsku mikroskopiju su zalijepljeni na vodljivu ljepljivu traku od grafitu postavljenu na nosač uzorka od aluminija za pretražni elektronski mikroskop. Nosač s uzorkom je u svrhu istraživanja postavljen u komoru mikroskopa te je prije mjerenja evakuiran na visoki vakuum. Na slici 14. prikazan je nosač uzorka za snimanje na SEM-u.



**Slika 14.** Nosač uzorka za snimanje na SEM-u

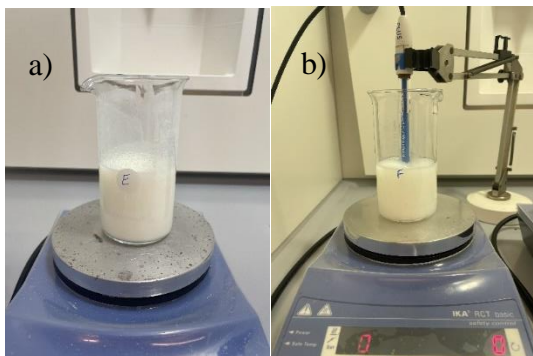
### 3 REZULTATI I RAPRAVA

Sol-gel metoda pripreve  $\text{TiO}_2$  opisana je u poglavlju 3.2. Prilikom pripreve uzoraka D i G uočeno je da dodatkom kiseline ne dolazi do vidljivih promjena odnosno nastala reakcijska smjesa je i dalje intenzivno bijelo obojena gusta smjesa, dok je u uzorku E došlo do potpunog obezbojenja i nastajanja svijetlo žute otopine. U uzorku F također ne dolazi do značajnije vizualne promjene tj. na vrtlogu miješanja je vidljivo stvaranje sitnih čestica ali u vrlo maloj količini, bistro zelenkasta otopina, slika 15. Nakon dodatka kiseline u svim reakcijskim smjesama izmjerena je pH vrijednost te za reakcijske smjese D, E, F i G vrijednost pH je iznosila 1,15; 0; 1,0 i 1,54.



**Slika 15.** Izgled uzoraka a) D, b) E, c) F, d) G nakon dodatka kiseline

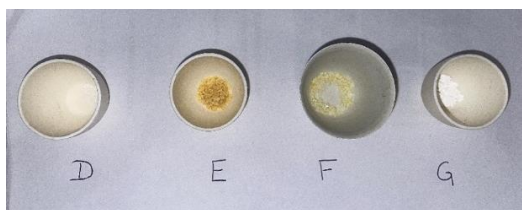
Budući da vrijednost pH za sintezu nanostrukturiranog  $\text{TiO}_2$  mora biti iznad 1,0 vrijednost pH u uzorcima E i F korigirana je dodatkom otopine amonijaka,  $\text{NH}_3$  (25%).<sup>30</sup> Već dodatkom prve kapi vidljivo je da u kontaktu kapi s matičnicom dolazi do lokalizirane pojave bijelog obojenja i njenog kasnije nestajanja. Međutim nakon dodatka 1,5 mL otopine  $\text{NH}_3$  (cca 30 kapi) cijela reakcijska smjesa je prešla u stanje gela odnosno postala gusto bijele konzistencije, slika 16. Nakon dodatka  $\text{NH}_3$ , u uzorku E postignuta je vrijednost pH u iznosu od 8,21 dok je uzorku F iznosila 4,7.



**Slika 16.** Izgled uzoraka a) E, b) F nakon dodatka  $\text{NH}_3$

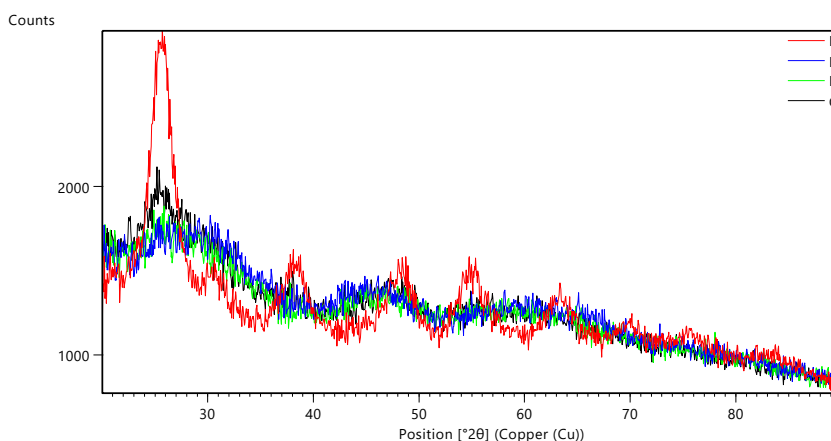


Nakon separacije nastalog produkta kemijskih reakcija u gel fazi kruta faza je separirana centrifugiranjem te je nastali produkt osušen pri 80 °C. Nakon sušenja prema proceduri je provedeno kalciniranje pri temperaturi od 450 °C u trajanju od 3 sata. Nakon kalciniranja uzorci E i F koji su bili bijele boje postali su žuto obojeni dok su u uzorci D i G zadržali bijelu boju, slika 17. Obojenje unutar kristala koji su nastali kalcinacijom mogu biti posljedica strukturnih deformacija ili prisutnih nečistoća. Međutim to nije način određivanja boje nastalog spoja. Boja kristala inače određuje se habanjem te nastali prah daje stvarnu boju nastalog spoja. Žuti kristali su za potrebe njihove karakterizacije samljeveni te su nakon mljevenja postali intenzivno bijelo obojeni.



**Slika 17.** Uzorci nakon kalciniranja pri 450°C

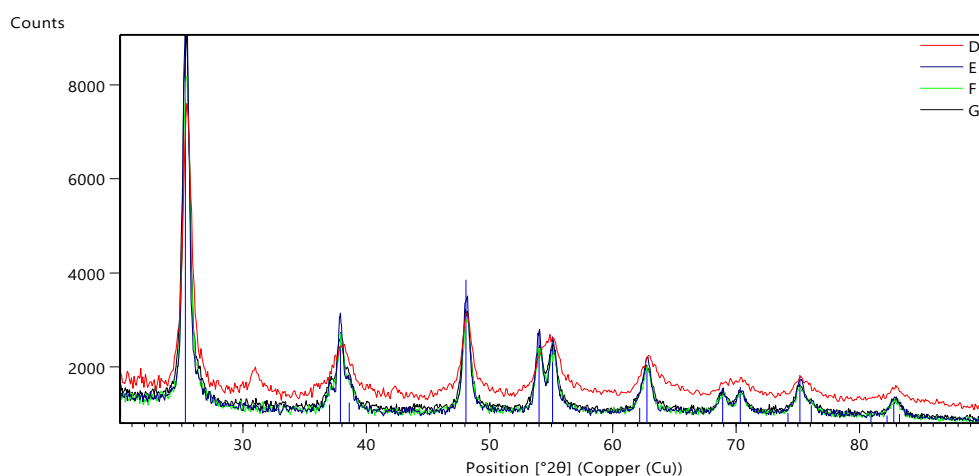
U svrhu provedbe mineraloške analize pripremljeni osušeni uzorci (bez kalcinacije) kao i uzorci nakon kalcinacije su samljeveni u ahatnom tarioniku te je provedeno mjerenje difrakcije X-zraka na praškastim materijalima u kutnom području 2theta od 20-90 °. Difrakcijska slika svih pripremljenih uzorka, osušenih pri 80 °C neposredno prije kalcinacije prikazana je na slici 18.



**Slika 18.** XRD snimke uzoraka nakon provedene sinteze i ispiranja s ultračistom vodom: a) uzorak D, b) uzorak E, c) uzorak F, d) uzorak G)

Iz difrakcijskih slika suhih uzorka koji nisu kalcinirani samo uzorak oznake D nakon sušenja pokazuje strukturnu uređenost dugog dosega. Analizom difrakcijske slike uzorka D ustanovljeno je da se pripremljeni uzorak sastoji od  $\text{TiO}_2$  koji kristalizira u strukturnoj formi anatasa čiji je referentni kod u ICDD bazi podataka 01-073-1764.  $\text{TiO}_2$  u strukturnoj formi anatasa kristalizira u prostornoj grupi  $I4_1/amd$  koji pripada tetragonskom kristalnom sustavu s parametrima jedinične ćelije  $a=b=3,7760$ ,  $c=9,4860$  i kutovima  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ . Na drugim uzorcima nakon sušenja uočava se pojava difrakcijskih maksimuma koju su vrlo široki i isti sugeriraju na amorfnu strukturu materijala.

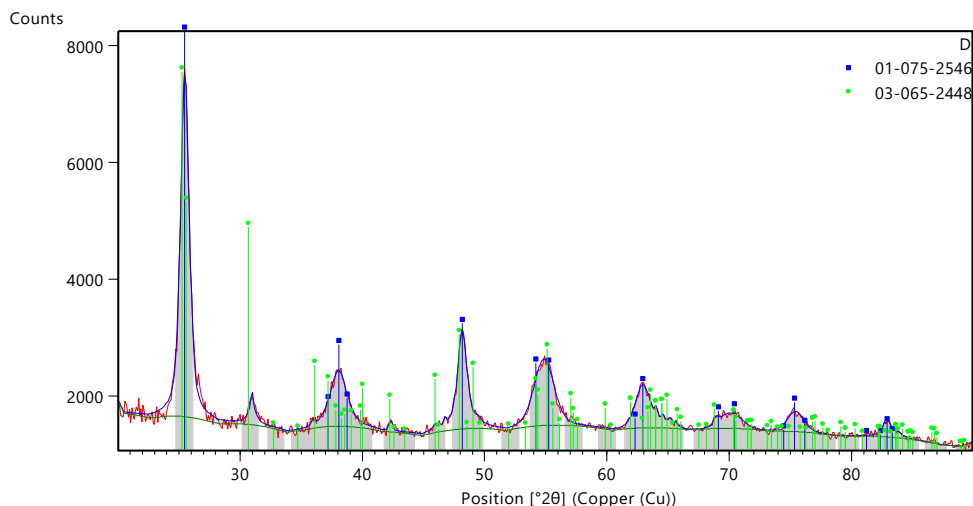
Na slici 19. prikazane su difrakcijske slike koje su načinjene na kalciniranim uzorcima D, E, F i G. Kalcinacija je provedena na prethodno osušenim uzorcima pri temperaturi od  $450^\circ\text{C}$  u trajanju od 3 sata. Iz analize difrakcijskih slika, kao i iz izgleda difrakcijske slike gdje se pojavljuju jasno izraženi difrakcijski maksimumi je vidljivo da nakon kalcinacije dolazi do kristalizacije u pripremljenim uzorcima. Analiza difrakcijske slike kao i usporedba s ICDD bazom podataka jasno ukazuje da je riječ o strukturno uređenoj fazi anatasa kao jednog od polimorfa  $\text{TiO}_2$  koja je prisutna u uzorcima E, F i G.



**Slika 19.** XRD snimke uzoraka nakon provedene kalcinacije pri  $450^\circ\text{C}$ : a) uzorak D, b) uzorak E, c) uzorak F, d) uzorak G)

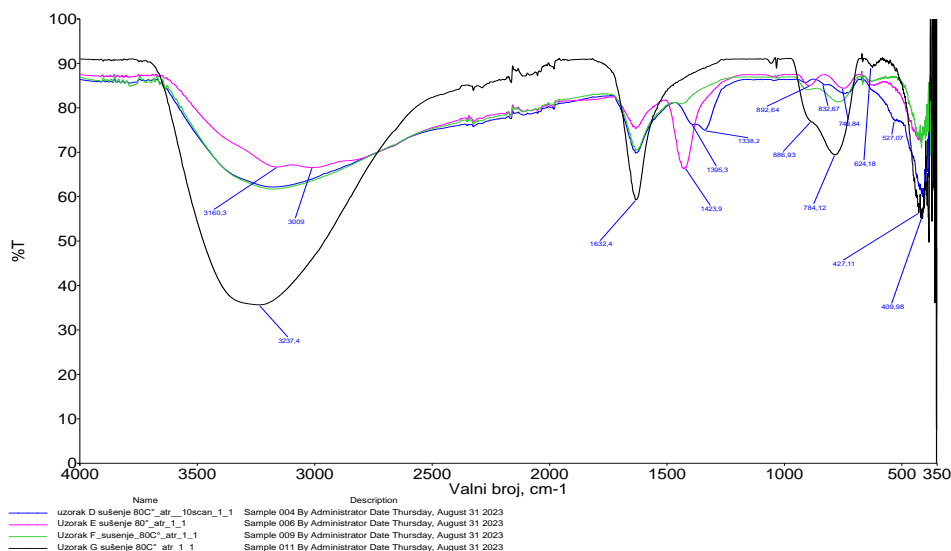
Na slici 20. prikazana je difrakcijska slika uzorka D nakon provedene kalcinacije. Iz difrakcijske slike vidljivo je da nastali strukturno uređeni produkt nije čisti anatas nego je riječ o smjesi dva polimorfa  $\text{TiO}_2$  i to brukita (ICDD ref. kod 03-065-2448) i anatasa (ICDD ref. kod 01-075-2546). Brukit koji kristalizira u ortorombskom kristalnom sustavu

u prostornoj grupi  $Pbca$  s parametrima jedinične ćelije:  $a=9,185$ ;  $b=5,447$ ;  $c=5,145$  Å i kutovima  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$  te anatasa koji kristalizira u tetragonskom kristalnom sustavu u prostornoj grupi  $I41/amd$  s parametrima jedinične ćelije  $a=b= 3,7760$ ,  $c=9,4860$  i kutovima  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ .



**Slika 20.** Difrakcijska slika uzorka D nakon kalcinacije pri  $450^\circ\text{C}$  u trajanju od 3h (brukit (ref. kod 03-065-2448) i anatas (ref. kod 01-075-2546))

Na slici 21. prikazan je FT-IR spektar uzorka nastalog nakon sol-gel sinteze, ispiranja u vodi te sušenja pri  $80^\circ\text{C}$  u trajanju od 1 sata (uzorci D i G), odnosno 2 sata (uzorci E i F).

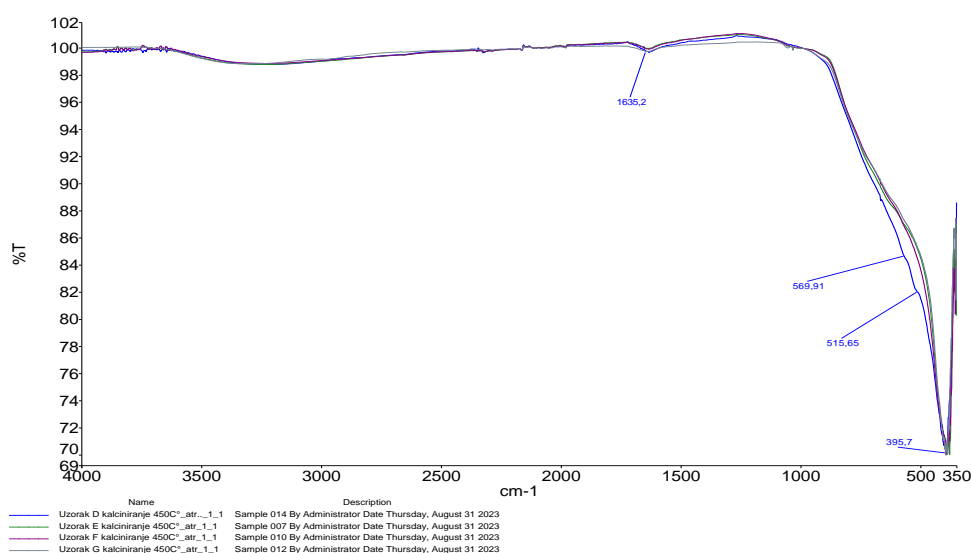


**Slika 21.** FTIR spektri uzoraka nakon sinteze i ispiranja u vodi



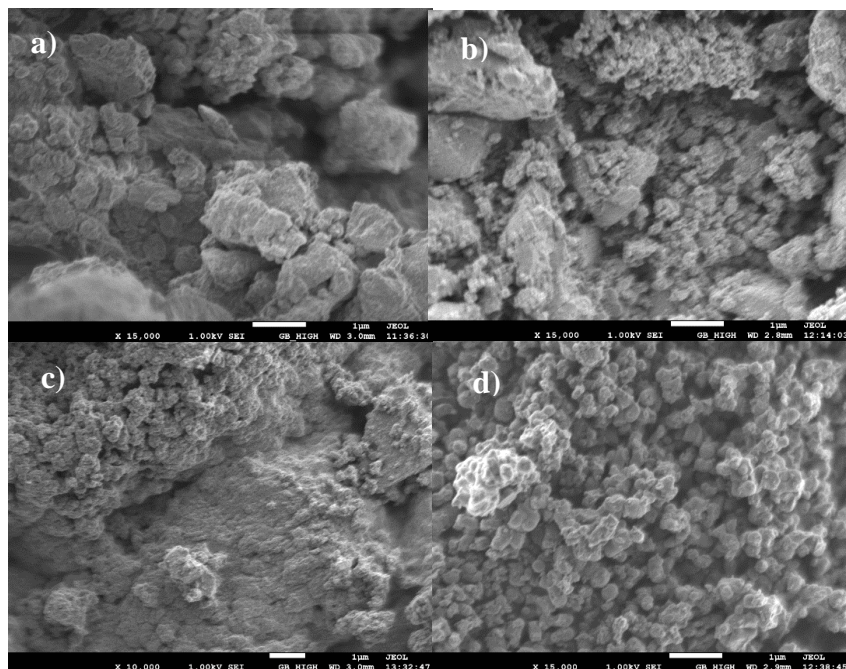
Vrlo proširena apsorpcijska vrpca centrirana pri valnim brojevima 3160,3 i 3237,4  $\text{cm}^{-1}$  predstavlja vibraciju istezanja O-H skupine te prateća apsorpcijska vrpca koja se javlja u spektru i centrirana je pri 1632,4  $\text{cm}^{-1}$  potječe od molekula vode.<sup>31</sup> Prema prethodno objavljenom radu<sup>32</sup> apsorpcijska vrpca za Ti-O-Ti vezu javlja se pri 515 i 660  $\text{cm}^{-1}$ . U probi uzorka D kod kojeg je prisutna strukturno uređena faza anatasa javlja se apsorpcijska vrpca pri 527  $\text{cm}^{-1}$  što potvrđuje prisutnost Ti-O-Ti veze. Nadalje u ostalim uzorcima E, F i G ova veza nije vidljiva. Slaba apsorpcijska vrpca pri 775 i 565  $\text{cm}^{-1}$  sugerira na Ti-O vezu prema prethodno objavljenom radu.<sup>32</sup> U uzorcima D, E, F i G ova vrpca se javlja kao slaba do vrlo jaka u području valnih duljina od 744 do 784  $\text{cm}^{-1}$  što ukazuje na drugačije okruženje Ti-O što se reflektira na energiju veze a time i na područje valnih brojeva u kojima se ista javlja.

Na slici 22. prikazan je FT-IR spektar pripremljenih uzoraka nakon provedene kalcinacije pri 450°C u trajanju od 3 sata. Prema prethodno objavljenom radu<sup>33</sup> apsorpcijska vrpca pri 395  $\text{cm}^{-1}$  karakteristična je za vibraciju istezanja Ti-O strukturno uređene forme anatasa. U svim uzorcima apsorpcijska vrpca je prisutna pri 395,7  $\text{cm}^{-1}$  čime se potvrđuje prisutnost Ti-O veze strukturno uređene forme anatasa. Uzorak oznake D ima apsorpcijsku vrpcu pri 515,65  $\text{cm}^{-1}$  koje predstavljaju Ti-O vibraciju istezanja karakterističnu za strukturnu formu brukita što je potvrđeno u prethodno objavljenim radovima gdje se apsorpcijska vrpca javlja pri 520  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>34</sup>

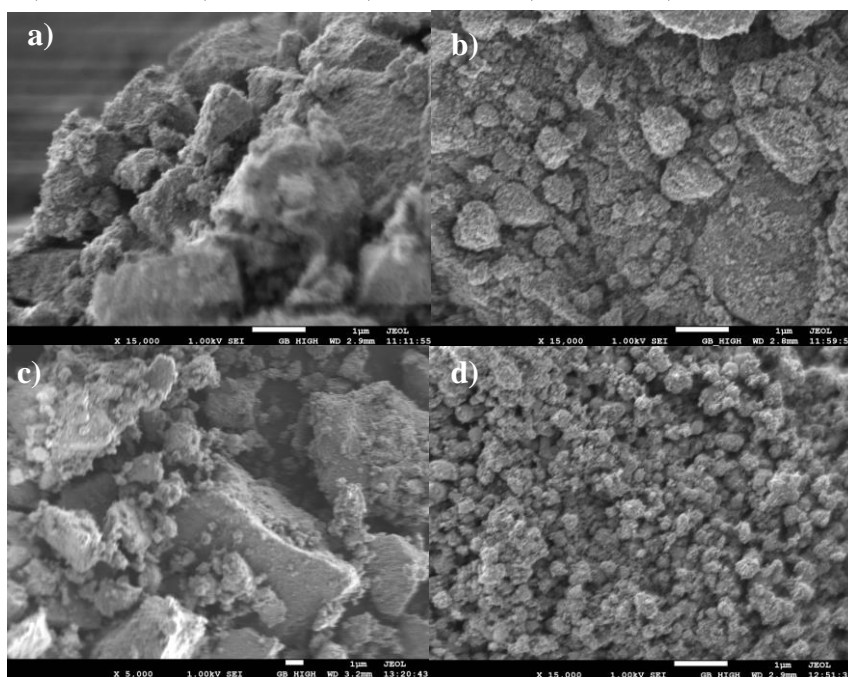


**Slika 22.** FTIR spektri uzoraka nakon provedene kalcinacije pri 450°C

Istraživanje morfologije pripremljenih čestica  $\text{TiO}_2$  nakon sušenja i nakon provedene kalcinacije provedeno je primjenom pretražne elektronske mikroskopije (SEM) te su rezultati ovog istraživanja prikazani na slici 23.



**Slika 23.** SEM snimke uzoraka nakon provedene sinteze i ispiranja s ultračistom vodom: a) uzorak D, b) uzorak E, c) uzorak F, d) uzorak G)



**Slika 24.** SEM snimke uzoraka nakon provedene kalcinacije pri 450°C: a) uzorak D, b) uzorak E, c) uzorak F, d) uzorak G)

Rezultati primjene elektronske mikroskopije nad uzorcima prije i poslije provedene kalcinacije ukazuju na sveprisutnu aglomeraciju sintetiziranih proizvoda iz kojih nije moguće jasno razlučiti o morfologiji nastalih produkata. Premda su uzorci nakon provedene kalcinacije strukturno jednaki posebno E, F i G u kojima je ustanovljena prisutnost samo jedne mineralne vrste i to anatasa, morfološki se uvelike razlikuju. Kod uzorka G može se vidjeti sa slike 23d i 24d, da nakon kalcinacije iste ne dolazi do značajne promjene morfologije uzorka. Odnosno nastale čestice koje svojom formom mogu opisati kao nepravilne sferične čestice koje su oblikom i aglomeriranosti gotovo istovjetne uzorcima koji su samo sušeni. Dok kod drugih uzoraka se ne može reći da imaju neku formu koja bi se mogla odgovarajuće opisati.

## 4 ZAKLJUČAK

Postupak sinteze nanostrukturiranog TiO<sub>2</sub> metodom sol-gel predstavlja vrlo jednostavnu metodu sinteze gdje u samoj proceduri pripreme vrlo značajnu ulogu u tvorbi gel forme ima kontrola pH vrijednosti. Nakon reguliranja pH vrijednosti svi su uzorci bili gusto bijele konzistencije. Dobiveni produkt je sušen i kalciniran te samljeven u ahatnom tarioniku u svrhu provedbe mineraloške analize.

Rezultati provedenih istraživanja strukture nastalog TiO<sub>2</sub> primjenom difrakcije X zraka na praškastim materijalima (XRD) i infracrvene spektroskopije ukazuju da nakon provedenog sušenja pri 80°C u trajanju od 1 odnosno 2 sata samo uzorak D ima strukturnu uređenost dugog dosega.

Analizom difrakcijske slike uzorka D ustanovljeno je da pripremljeni uzorak kristalizira u strukturnoj formi anatasa s parametrima jedinične ćelije  $a=b=3,7760$ ,  $c=9,4860$  i kutovima  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ . U ostalim uzorcima nakon sušenja produkt nema strukturnu uređenost dugog dosega što ukazuje na amorfnu strukturu materijala.

Nakon provedene kalcinacije pri 450°C u trajanju od 3 sata u uzorku D dolazi do kristalizacije TiO<sub>2</sub> u strukturnoj formi anatasa i brukita s parametrima jedinične ćelije:  $a=9,185$ ;  $b=5,447$ ;  $c=5,145$  Å i kutovima  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ , dok u ostalim uzorcima kristalizira čisti TiO<sub>2</sub> u formi anatasa.

Istraživanja morfologije sintetiziranih produkata pokazuju na sveprisutnu aglomeraciju. Kod uzorka G nastale čestice mogu se opisati kao nepravilne sferične čestice koje su oblikom i aglomeriranosti gotovo istovjetne sušenim uzorcima. Kod drugih uzoraka čestice nemaju formu koja bi se mogla odgovarajuće opisati.

## **5 POPIS KRATICA I SIMBOLA**

a,b,c - dimenzije jednične ćelije

$\alpha, \beta, \gamma$  - kutovi jedinične ćelije

ATR - Attenuated Total Reflectance

CSD - Cambridge Structural Database

FT-IR - infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

ICDD - International Centre for Diffraction Data

SEM - pretražna elektronska mikroskopija

XRD - difrakcija rendgenskih zraka

## 6 LITERATURA

1. P. Pookmanee and S. Phanichphant, "Titanium dioxide powder prepared by a sol-gel method," 2009.
2. S. M. Gupta and M. Tripathi, "A review on the synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles by solution route," *Central European Journal of Chemistry*, vol. 10, no. 2. pp. 279–294, Apr. 2012. doi: 10.2478/s11532-011-0155-y.
3. A. E. Jacobsen, "TITANIUM DIOXIDE PIGMENTS Correlation between Photochemical Reactivity and Chalking."
4. J. K. Su, M. K. Byeong, J. L. Young, and W. C. Hai, "Titanium dioxide nanoparticles trigger p53-mediated damage response in peripheral blood lymphocytes," *Environ Mol Mutagen*, vol. 49, no. 5, pp. 399–405, Jun. 2008, doi: 10.1002/em.20399.
5. S. M. Gupta and M. Tripathi, "A review of TiO<sub>2</sub> nanoparticles," *Chinese Science Bulletin*, vol. 56, no. 16. pp. 1639–1657, Jun. 2011. doi: 10.1007/s11434-011-4476-1.
6. B. Tian, F. Chen, J. Zhang, and M. Anpo, "Influences of acids and salts on the crystalline phase and morphology of TiO<sub>2</sub> prepared under ultrasound irradiation," *J Colloid Interface Sci*, vol. 303, no. 1, pp. 142–148, Nov. 2006, doi: 10.1016/j.jcis.2006.07.023.
7. K. Gotić, "Sinteza i karakterizacija nanočestica različitih morfologija." [Online]. Available: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:472138>
8. I. F. Mironyuk, L. M. Soltys, T. R. Tatarchuk, and K. O. Savka, "Methods of titanium dioxide synthesis (review)," *Physics and Chemistry of Solid State*, vol. 21, no. 3, pp. 462–477, Sep. 2020, doi: 10.15330/PCSS.21.3.462-477.
9. S. Mahshid, M. Askari, and M. S. Ghamsari, "Synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles by hydrolysis and peptization of titanium isopropoxide solution," *J Mater Process Technol*, vol. 189, no. 1–3, pp. 296–300, Jul. 2007, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2007.01.040.
10. X. Chen and S. S. Mao, "Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications and applications," *Chemical Reviews*, vol. 107, no. 7. pp. 2891–2959, Jul. 2007. doi: 10.1021/cr0500535.

11. A. Castro-Beltrán *et al.*, “Titanium butoxide molar ratio effect in the TiO<sub>2</sub> nanoparticles size and methylene blue degradation,” *Optik (Stuttg)*, vol. 157, pp. 890–894, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.ijleo.2017.11.185.
12. V. Loryuenyong, K. Angamnuaysiri, J. Sukcharoenpong, and A. Suwannasri, “Sol-gel template synthesis and photocatalytic behaviour of anatase titania nanoparticles,” *ScienceAsia*, vol. 38, no. 3, pp. 301–306, 2012, doi: 10.2306/scienceasia1513-1874.2012.38.301.
13. M. M. Karkare, “Choice of precursor not affecting the size of anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles but affecting morphology under broader view,” *Int Nano Lett*, vol. 4, no. 3, Sep. 2014, doi: 10.1007/s40089-014-0111-x.
14. Z. R. Ismagilov, L. T. Tsikoza, N. V. Shikina, V. F. Zarytova, V. V. Zinoviev, and S. N. Zagrebelnyi, “Synthesis and stabilization of nano-sized titanium dioxide,” *Russian Chemical Reviews*, vol. 78, no. 9, pp. 873–885, Sep. 2009, doi: 10.1070/rc2009v078n09abeh004082.
15. Y. Dimitriev and Y. Ivanova, “HISTORY OF SOL-GEL SCIENCE AND TECHNOLOGY (REVIEW),” 2008.
16. D. Ganguli, “Sol-gel processing of materials for electronic and related applications,” 1992.
17. D. Bokov *et al.*, “Nanomaterial by Sol-Gel Method: Synthesis and Application,” *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2021. Hindawi Limited, 2021. doi: 10.1155/2021/5102014.
18. I. B. Dorosheva, A. A. Valeeva, and A. A. Rempel, “Sol-gel synthesis of nanosized titanium dioxide at various pH of the initial solution,” in *AIP Conference Proceedings*, American Institute of Physics Inc., Sep. 2017. doi: 10.1063/1.5002903.
19. A. H. Ramelan, S. Wahyuningsih, S. Saputro, E. Supriyanto, and Q. A. Hanif, “TiO<sub>2</sub> Nanostructure Synthesized by Sol-Gel for Dye Sensitized Solar Cells as Renewable Energy Source,” in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, Institute of Physics Publishing, Mar. 2017. doi: 10.1088/1757-899X/176/1/012013.
20. T. Filetin, K. Grilec, *Postupci modificiranja i prevlačenja površina*, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb 2004.

21. M. Yoshimura and K. Byrappa, "Hydrothermal processing of materials: Past, present and future," in *Journal of Materials Science*, Apr. 2008, pp. 2085–2103. doi: 10.1007/s10853-007-1853-x.
22. G. Demazeau, "Solvothetical Reactions: an original route for the synthesis of novel materials."
23. K. Nadeem Riaz, N. Yousaf, M. Bilal Tahir, Z. Israr, and T. Iqbal, "Facile hydrothermal synthesis of 3D flower-like La-MoS<sub>2</sub> nanostructure for photocatalytic hydrogen energy production," *Int J Energy Res*, vol. 43, no. 1, pp. 491–499, Jan. 2019, doi: 10.1002/er.4286.
24. I. P. Parkin and R. G. Palgrave, "Self-cleaning coatings," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 15, no. 17, pp. 1689–1695, May 07, 2005. doi: 10.1039/b412803f.
25. M. Sillanpää, T.-D. Pham, and R. A. Shrestha, "Ultrasound Technology in Green Chemistry," 2011, pp. 1–21. doi: 10.1007/978-94-007-2409-9\_1.
26. T. W. Chen et al., "Facile sonochemical synthesis of rutile-type titanium dioxide microspheres decorated graphene oxide composite for efficient electrochemical sensor," *Ultrason Sonochem*, vol. 62, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.ultsonch.2019.104872.
27. J. Epp, "X-Ray Diffraction (XRD) Techniques for Materials Characterization," in *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, Elsevier Inc., 2016, pp. 81–124. doi: 10.1016/B978-0-08-100040-3.00004-3.
28. B. (Barbara H. ) Stuart, *Infrared spectroscopy : fundamentals and applications*. J. Wiley, 2004.
29. Bergstrom, J. S. (2015). *Mechanics of solid polymers: theory and computational modeling*. William Andrew.
30. S. A. Ibrahim and S. Sreekantan, "Effect of pH on TiO<sub>2</sub> nanoparticles via sol-gel method," in *Advanced Materials Research*, 2011, pp. 184–189. doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.173.184.
31. S. C. Vella Durai, E. Kumar, and D. Muthuraj, "Investigations on structural, optical, and impedance spectroscopy studies of titanium dioxide nanoparticles," *Bull Chem Soc Ethiop*, vol. 35, no. 1, pp. 151–160, May 2021, doi: 10.4314/BCSE.V35I1.13.



32. A. Kumar, A. Saha, and S. Kumar, "Structural Analysis of Sol-Gel Derived TiO<sub>2</sub> Nanoparticles: A Critical Impact of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles on Thermo-Mechanical Mechanism of Glass Fiber Polymer Composites," 2021, doi: 10.21203/rs.3.rs-539836/v1.
33. T. Ivanova, A. Harizanova, T. Koutzarova, and B. Vertruyen, "Optical and structural characterization of TiO<sub>2</sub> films doped with silver nanoparticles obtained by sol-gel method," *Opt Mater (Amst)*, vol. 36, no. 2, pp. 207–213, 2013, doi: 10.1016/j.optmat.2013.08.030.
34. K. Farhadian Azizi and M. M. Bagheri-Mohagheghi, "Transition from anatase to rutile phase in titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) nanoparticles synthesized by complexing sol-gel process: Effect of kind of complexing agent and calcinating temperature," *J Solgel Sci Technol*, vol. 65, no. 3, pp. 329–335, 2013, doi: 10.1007/s10971-012-2940-2.