

Sveučilište u Zagrebu

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Marko Rukavina

**Elektrokemijska sinteza samoorganizirajućih TiO₂ NT i
dekoriranje površine sa svrhom primjene u fotokatalitičkom
reaktoru za razgradnju 1H-benzotriazola**

Zagreb, 2019.

Ovaj rad izrađen je u Zavodu za fiziku materijala na Institutu Ruđer Bošković pod vodstvom dr. sc. Andreje Gajović (neposredni mentor Vedran Kojić, mag. appl. chem.) i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2018./2019.

Financijska sredstva za izradu ovog rada osigurana su u okviru projekta “Nanokompoziti s perovskitima za fotovoltaike, fotokatalizu i senzoriku“, šifra: IP-2018-01-5246, koji je financiran od strane Hrvatske zaklade za znanost.

Zahvaljujemo na financijskoj potpori kroz Znanstveni centar izvrsnosti za napredne materijale i senzore (CEMS) u okviru projekta „Potpora vrhunskim istraživanjima Centra izvrsnosti za napredne materijale i senzore“, vezani ERDF ugovor br. KK.01.1.1.01.0001.



KRATICE:

NT – engl. nanotube; nanocjevčica

NP – engl. nanoparticle; nanočestica

E_g – engl. band gap; energijski procjep

UV – engl. ultraviolet; ultraljubičasto zračenje

Vis – engl. visible spectrum; vidljivi spektar

IR – engl. infrared; infracrveno zračenje

UZV – ultrazvuk

SPR – engl. Surface Plasmon Resonance

wt% – engl. weight percent; maseni udio (izraženo u postocima)

FTIR – engl. fourier-transform infrared

XRD – engl. X – ray diffraction; Rendgenska difrakcija

SEM – engl. scanning electron microscope; pretražni (skenirajući) elektronski mikroskop

kx – kilo puta

Sp. – engl. spot; mjesto

Arb. unit – engl. arbitrary unit; relativna mjerna jedinica

BT – 1H-benzotriazol

TiO₂ P25 – fotokatalitički standard

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPĆI I SPECIFIČNI CILJEVI RADA	2
3. OPĆI DIO	2
3.1. Nanomaterijali	2
3.1.1. Svojstva na nanorazini.....	3
3.1.2. Podjela nanomaterijala.....	4
3.1.3. Strategije dobivanja nanomaterijala.....	5
3.2. Titanijev dioksid, TiO₂	6
2.2.1. Kristalne strukture	6
3.2.2. Fotokataliza	7
3.2.3. Dekoriranje TiO ₂	8
3.3. Rezonancija površinskih plazmona, SPR	9
3.4. Elektrokemijska anodizacija	10
3.5. Mehanizam nastajanja TiO₂ NT	11
4. MATERIJALI I METODE	12
4.1. Kemikalije	12
4.2. Instrumenti za pripremu materijala	13
4.2.1. Analitička vaga.....	13
4.2.2. Ultrazvučni čistač.....	14
4.2.3. Ispravljač izmjenične struje.....	15
4.2.4. Peć za žarenje	16
4.2.5. Sterilizator – sušionik	17
4.2.6. Teflonski autoklav.....	17
4.2.5. Magnetska miješalica.....	18
4.2.6. Teflonska elektrokemijska ćelija	19
4.3. Metode pripreme	20
4.3.1. Priprava organskog elektrolita	20
4.3.2. Anodizacija – Izrada samoorganizirajućih TiO ₂ NT	20
4.3.4. Dekoriranje Fe ₂ O ₃	22
4.3.5. Dekoriranje Ag.....	23
4.4. Metode karakterizacije	23
4.4.1. Skenirajuća elektronska mikroskopja (SEM).....	23

4.4.2. Energijski razlučujuća rendgenska spektroskopija (EDS)	24
4.4.3. Rendgenska difrakcija	25
4.4.4. Fotokataliza 1H – benzotriazola	26
5. REZULTATI I RASPRAVA	27
5.1. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)	27
5.2. Energijski razlučujuća rendgenska spektroskopija (EDS)	33
5.3. Rendgenska difrakcija	38
5.4. Fotokatalitička aktivnost	41
6. ZAKLJUČAK	44
7. LITERATURA	45
8. SAŽETAK	52
9. SUMMARY	52
10. ZAHVALA	53
11. ŽIVOTOPIS	54

1. UVOD

Nanostrukturiranim materijalima smatraju se materijali kojima je najmanje jedna dimenzija na nano razini (<100 nm). Nanomaterijalima svojstva su bitno različita od svojstava istih materijala na makro razini, a proizlaze iz njihove male veličine. Stoga već duži niz godina ovakvi materijali privlače znanstvenu i tehnološku pozornost. Materijali bazirani na nanostrukturiranom TiO₂ jedni su od najistraživanijih materijala posljednjih 40ak godina. Zbog svoje pristupačnosti, niske cijene, biokompatibilnosti [1], fotonaponskog učinka [2] i fotokatalitičkih svojstava [3], nanostrukturirani TiO₂ pronalazi široku primjenu u različitim područjima kao što su: solarne ćelije [4], fotokatalizatori [3], fotokatalitičko cijepanje vode [5], baterije [6], senzori plina [7], medicinski implantanti. [1] Najveći zamah u istraživanju i primjeni TiO₂ dolazi 2001. godine kada su Grimes i suradnici po prvi puta sintetizirali samoorganizirajuće TiO₂ NT strukture elektrokemijskom oksidacijom Ti – folije pri sobnoj temperaturi.[8] Samoorganizirajuće TiO₂ NT strukture dobivaju se primjenom anodne struje pri određenom naponu u vodenom ili nevodenom mediju koji sadrži fluoride, F⁻. [9] Prednost elektrokemijske oksidacije s obzirom na druge metode formiranja TiO₂ NT je u tome što samoorganizirajuće strukture formirane ovom metodom imaju izrazito ujednačenu morfologiju, usmjereni rast te veliku specifičnu površinu s kontroliranom veličinom pora što ih čini obećavajućim materijalom za različite primjene. Nadalje, ozračivanje TiO₂ NT svjetlom stvaraju se parovi nosioca naboja elektron – šupljina koji mogu razgraditi molekulske vrste s kojima dolaze u kontakt. Ovaj proces poznat je kao fotokataliza i može se koristiti za razgradnju i uklanjanje onečišćivača kao što su organska otapala, agrikulturne tvari, toksične supstance, neugodni mirisa iz zraka i sl.[10] Jedno od glavnih ograničenja za navedenu primjenu TiO₂ u materijalima je široki energijski procjep, $E_g = 3,2$ eV, čime je njegova moguća primjena ograničena samo na UV zračenje. Kako bi se povećala efikasnost TiO₂ nanostrukture kao fotokatalizatora te proširilo spektralno područje u kojem je fotokatalizator aktivan, primjenjuju se različiti pristupi modifikacije TiO₂ nanostrukture.

2. OPĆI I SPECIFIČNI CILJEVI RADA

Opći cilj ovog rada je priprava nanostrukturiranog materijala na bazi TiO_2 koji bi imao primjenu kao fotokatalizator za pročišćavanje otpadnih voda. Cilj je pripremiti fotokatalizator koji će biti aktivan pod utjecajem sunčevog zračenja, uključujući i vidljivi (Vis.) dio spektra.

Specifični ciljevi su elektrokemijska sinteza samoorganizirajućih TiO_2 nanocjevčica (NT), njihova površinska modifikacija (dekoracija) s različitim metalima za krajnju primjenu kao fotokatalizator s fotoaktivnošću u Vis dijelu zračenja. Specifično, cilj je dobiti fotokatalizator koji je imobiliziran na površinu (u našem slučaju površina titana) kako nakon pročišćavanja vode od zagađivača ne bi ostao u pročišćenoj vodi. Osim toga, cilj je postići bolju fotokatalitičku aktivnost od komercijalnog nanometarskog praha TiO_2 -P25 za degradaciju opasnih organskih tvari (kao npr. benzotriazola koruštenog kao modelni zagađivač), u reaktoru za pročišćavanje vode od organskih tvari.

3. OPĆI DIO

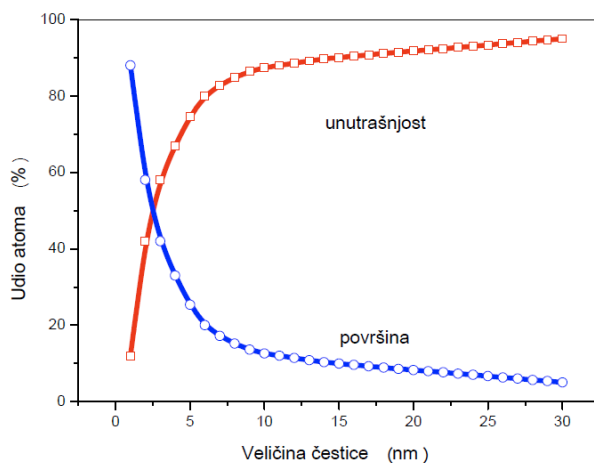
3.1. Nanomaterijali

Postoji veliki broj manje ili više prihvaćenih definicija kako nanotehnologije tako i nanomaterijala. Prema preporuci Europske Unije, nanomaterijali se definiraju kao prirodni, slučajno dobiveni ili proizvedeni materijali koji sadrže čestice u nevezanom stanju ili kao agregat ili kao aglomerat, kod kojih je, više od 50 % prema raspodjeli veličina čestica, jedna ili više dimenzija reda veličine od 1 nm do 100 nm. U posebnim slučajevima i ako je to opravdano zabrinutošću za okoliš, ljudsko zdravlje ili sigurnost, prag raspodjele veličine čestica od 50 % može se zamijeniti s pragom između 1 i 50 %.[11]

Nanomaterijalima se također smatraju i materijali koji su nanostrukturirani. Pojam nanostrukturiran odnosi se na strukture koje sadrže elemente s jednom ili više dimenzija na nano razini ili strukture koje su stvorene po principu atom po atom – metoda „bottom – up“, ali ne označava primarne atome ili molekulske strukture.

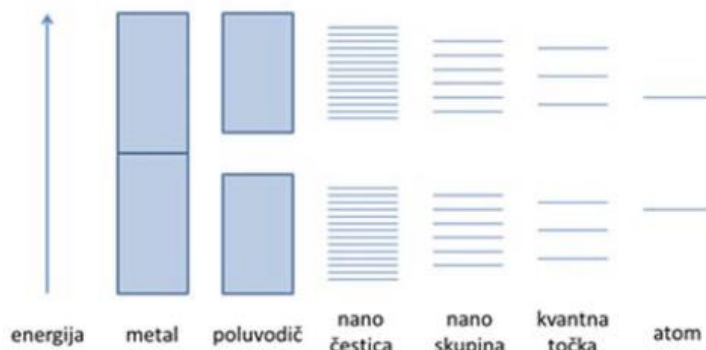
3.1.1. Svojstva na nanorazini

Do promjene svojstava materijala koji su strukturirani na nanorazini dolazi zbog promjena omjera atoma na površini i unutrašnjosti čestice (klastera), slika 3.1. Na makroskali broj atoma na površini je beznačajan u odnosu na broj atoma u cijelom volumenu materijala, dok je na nanoskali značajan. Zbog smanjenja dimenzija čestica u područje nano-metarskoh veličina dolaze do izražaja svojstva površine materijala, npr. povećava se reaktivnost materijala u smislu sudjelovanja u kemijskim reakcijama ili u procesima kao što je fotokataliza. Također se temperatura faznih prijelaza znatno smanjuje kod nanočestičnih materijala u odnosu na monokristal.



Slika 3.1. Prikaz omjera atoma na površini i u unutrašnjosti čestice.[12]

Valja još napomenuti da smanjenjem veličine čestica energetske nivoi prelaze iz kontinuiranih u diskontinuirane (slika 3.2). Što je još jedan od razloga promjene svojstava na nanorazini.[12]



Slika 3.2. Utjecaj veličine radijusa čestice na kontinuiranost-diskontinuiranost energetske nivoa.[12]

3.1.2. Podjela nanomaterijala

Postoje razni kriteriji prema kojima se nanomaterijali mogu podijeliti. Primjerice prema dimenzijama, morfologiji, strukturi, sastavu, podrijetlu, prema stanju uniformnosti i/ili aglomeriranosti.[13,14] Najčešća podjela nanomaterijala je prema dimenzijama i strukturi. Dok nanočestice (eng. *nanoparticles*) imaju dimenzije manje od 100 nm u sve tri prostorne koordinate, nanovlakna (eng. *nanofibers*) imaju samo dvije dimenzije na nano razini. Kod nanovlakana se razlikuju sljedeći tipovi:

- Nanoštapić (eng. *nanorod*) – kruto nanovlakno
- Nanocjevčica (eng. *nanotube*) – šuplje nanovlakno
- Nanožica (eng. *nanowire*) – električki vodljivo nanovlakno

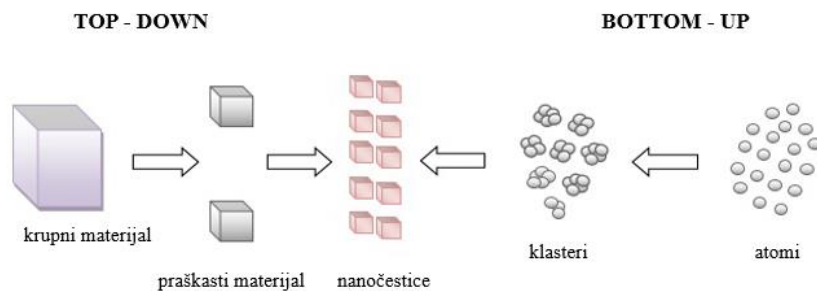
Nanoslojevi (eng. *nanolayers*) su u pravilu prevlake koje se nanose na različite supstrate, a debljina im je manja od 100 nm – jedna dimenzija na nano razini.[12]

3.1.3. Strategije dobivanja nanomaterijala

Tehnike dobivanja najčešće se klasificiraju na temelju pristupa stvaranju nanostrukture na metode:

1. odozgo prema dolje (engl. *top – down*)
2. odozdo prema gore (engl. *bottom – up*)

Metode „top – down“ temelje se na uklanjanju agregata atoma ili molekula s površine (subtraktivne metode). Tipične metode koje pripadaju u ovu skupinu su različite litografske metode. S druge strane, metode „bottom – up“ temelje se na okupljanju i raspoređivanju individualnih atoma ili molekula u nanostrukture koristeći fizikalne i kemijske interakcije koje omogućuju da se komponente rasporede na uređen način i pri tome stvore kompleksne strukture.[12] Primjer metoda koje pripada u ovu skupinu su različite metode samoorganizacije među kojima je i elektrokemijska oksidacija metala – gdje nastaju termodinamički povoljni procesi koji tvore organiziranu agregiranu strukturu.[15,16] Na slici 3.3 prikazan je osnovni princip podjele tehnika izrade nanostruktura.



Slika 3.3. Shematski prikaz strategija dobivanja nanomaterijala.[17]

Glavna prednost odozdo prema gore (bottom – up) metode je mogućnost izrade manjih elemenata (bolja razlučivost struktura) nego li odozgo prema dolje (top – down) metodom.[15]

3.2. Titanijev dioksid, TiO₂

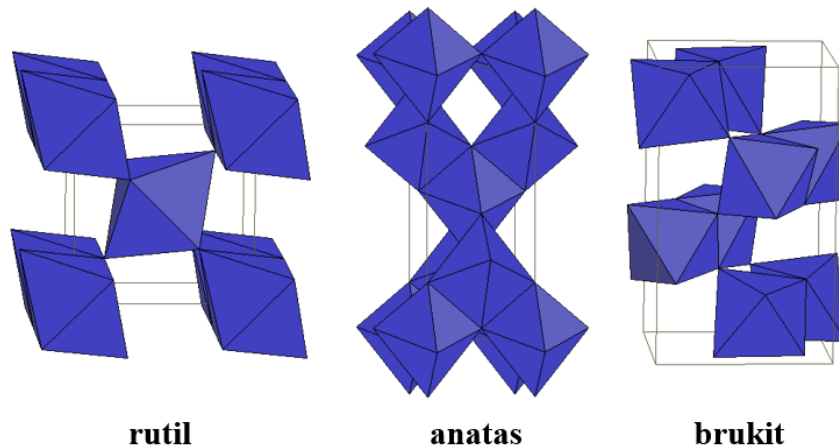
Titanijev dioksid ili titanijev (IV) oksid je prirodni oksid titana čija je kemijska formula TiO₂.

2.2.1. Kristalne strukture

TiO₂ javlja se u prirodi kao dobro poznati minerali rutil, anatas i brukit (slika 3.4). Najčešći oblik je rutil koji je ujedno i najstabilniji oblik, dok su anatas i brukit metastabilne polimorfne faze. Obje metastabilne faze (anatas i brukit) prelaze u stabilnu fazu (rutil) u temperaturnom rasponu od 400 do 1200 °C. Prijelaz je ireverzibilan, a temperatura prijelaza ovisi o nekoliko čimbenika: prisustvo nečistoća, veličina čestica, brzina zagrijavanja.[18, 19]

Tablica 3.1. Različite polimorfije TiO₂ i neka fizikalna svojstva[20]

	Kristalni sustav	$\rho / \text{g cm}^{-3}$	E_g / eV	Indeks loma
Rutil	Tetragonalni	4,13 – 4,26	3,0	2,72
Anatas	Tetragonalni	3,79 – 3,84	3,19	2,52
Brukit	Ortorombski	3,99 – 4,11	3,11	2,63



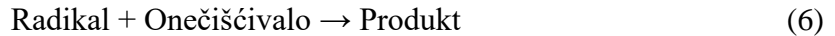
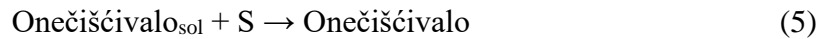
Slika 3.4. Kristalne strukture TiO₂. Ti⁴⁺ se nalazi u sredini oktaedra dok se O²⁻ nalazi na uglovima.[21]

3.2.2. Fotokataliza

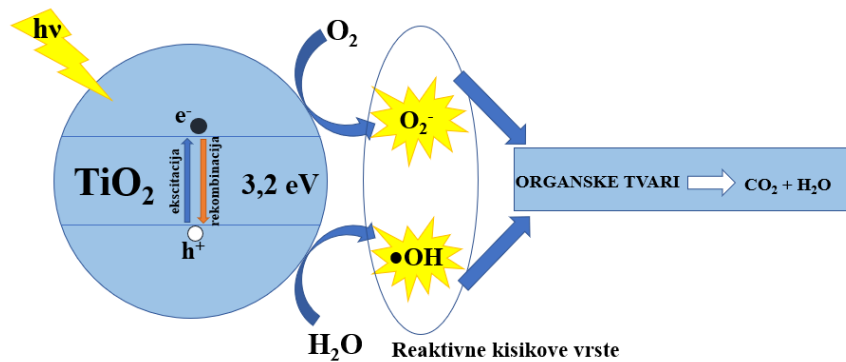
Danas pojam fotokatalizator označava tvar koja, nakon apsorpcije kvanta svjetlosti, u pobuđenom stanju sudjeluje u kemijskim pretvorbama reaktanata, pri čemu nastaju reakcijski međuprodukti. Fotokatalizator se regenerira nakon svakog ciklusa. Prema tome, fotokataliza je promjena u kinetici kemijske reakcije potaknuta djelovanjem svjetla u kontaktu s aktivnim tvarima nazvanim fotokatalizatori.[22]

Pionirski rad koji su objavili Fujishima i suradnici [23], opisujući hidrolizu vode pomoću TiO_2 fotoelektrode, privukao je pozornost nekoliko istraživačkih skupina iz tog područja. Zahvaljujući njima, TiO_2 ubrzo postaje najčešće korišteni poluvodič za fotokatalizu. Usprkos mnogim pokušajima pronalaženja “idealnog” fotokatalizatora, TiO_2 u anatasnom obliku još uvijek je visoko na listi potencijalnih katalizatora koji se danas primjenjuju u fotokatalizi.[22] Kao što je već spomenuto, TiO_2 pokazuje tri kristalne strukture: rutil, anatas i brukit. Rutil je termodinamički stabilna kristalna struktura titanijeva dioksida, ali anatas je preferirani oblik za fotokatalizu, jer pokazuje veću fotokatalitičku aktivnost i lakše se dobiva. Brukit je najmanje stabilna faza i u običajno se ne koristi za fotokatalizu. Postoje studije koje ukazuju na poboljšanje fotokatalitičkih svojstava kod miješanja kristalnih faza TiO_2 . [24,25] Dio studija smatra da do poboljšanja fotokatalitičkih svojstava dolazi zbog prijelaza elektrona iz rutila u anatas što kao posljedicu ima poboljšano razdvajanje nosioca naboja (elektron – šupljina).[26] Dok većina studija tvrdi da do prijelaza elektrona dolazi iz anatasu u rutil.[27]

Energetski procjep, E_g anatasu iznosi 3,2 eV dok kod rutila iznosi 3,0 eV. Prilikom ekscitacije elektrona s fotonom više energije od energetskog procjepa TiO_2 elektron prelazi iz valentne u vodljivu vrpcu prilikom čega dolazi do nastajanja para nosioca naboja elektron – šupljina (slika 3.5) prema jednadžbi (1). Fotogenerirani nosioci naboja difundiraju prema površini TiO_2 gdje se odvija redoks reakcija. Šupljine (h^+) mogu tvoriti vakancije na površini TiO_2 ili tvoriti hidroksilne radikale $\cdot\text{OH}$ iz vode (jednadžba 3), dok ekscitirani elektroni (e^-) obično reagiraju s kisikom i tvore superoksidne radikale O_2^- (jednadžba 4). Upravo te nastale radikalske vrste odgovorne su za fotodegradaciju organskih tvari. Danas postoji nekoliko mehanizama fotodegradacije onečišćivala[28,29]. Najčešće primjenjivani mehanizam temelji se na Langmuir – Hinshelwoodovoj kinetici[30]:



Gdje je S aktivni centar fotokatalizatora. Konačni produkt su CO_2 , H_2O i eventualno mineralna kiselina ako onečišćivalo u svojoj strukturi sadrži heteroatome kao što su S, Cl ili N.[31]



Slika 3.5. Pojednostavljeni shematski prikaz mehanizma fotokatalitičkog djelovanja TiO_2 .

3.2.3. Dekoriranje TiO_2

Sunčeva svjetlost obuhvaća samo 5 – 7 % UV svjetla, 46 % Vis svjetla i 47 % IR zračenja, dok anatas apsorbira samo valne duljine manje od 386 nm ($E_g = 3,2$ eV), što spada u UV spektar. [32] Stoga, pomak fotokatalitičke aktivnosti u vidljivi spektar temelj je za poboljšanje fotoaktivnosti TiO_2 . Neovisno pristupa li se poboljšanju fotoaktivnosti dopiranjem odnosno dodavanjem drugih kemijskih elemenata (nečistoća) u kristalnu strukturu TiO_2 ili površinskim ukrašavanjem (dekoriranjem) TiO_2 . Obje modifikacije imaju iste ciljeve:

1. Sprječavanje rekombinacije nosioca naboja elektron – šupljina (e^- / h^+)
2. Crveni pomak – Sužavanje energetskog procjepa, E_g

Sprječavanje rekombinacije e^- / h^+ omogućuje učinkovito stvaranje više slobodnih radikala što fotokatalizatoru kasnije omogućuje bolju apsorpciju šireg sunčevog spektra. Iako je u mnogim

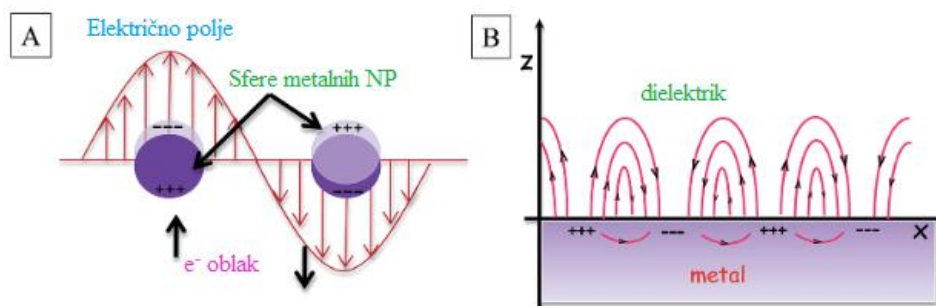
radovima zanemarena rekombinacija nosioca naboja zbog poteškoća u njenoj procijeni, dokazano je da brzina rekombinacije ima snažan doprinos ukupnoj fotokatalitičkoj aktivnosti.[33]

Kada je u pitanju dekoriranje TiO_2 dokazano je da nakon pobuđivanja TiO_2 elektroni putuju prema česticama vezanim na površini TiO_2 (dekoracija) gdje se zarobljavaju te se na taj način minimizira rekombinacija e^- / h^+ . [34] Migracija elektrona na dekoraciju potvrđena je u nekoliko studija, koje su pokazale poboljšanu fotokatalitičku aktivnost dekoriranog TiO_2 u usporedbi s čistim TiO_2 ; šupljine tada migriraju na površinu poluvodiča bez rekombinacije.[35]

Važno je napomenuti da je jedan od mogućih nedostataka TiO_2 dekoracije korozija i otapanje dekorativnih metalnih čestica tijekom fotokatalitičke reakcije.[36] Dekorativne čestice mogu također djelovati kao ko-katalizatori, smanjujući prenapon redoks reakcija uključenih u fotokatalizu. Upotreba ko-katalizatora omogućuje da elektrokemijska reakcija brže napreduje.[37]

3.3. Rezonancija površinskih plazmona, SPR

Učinak koji je privukao veliku znanstvenu pozornost i koji je vrijedan objasniti je rezonancija površinskih plazmona (SPR). Ovaj učinak javlja se kod nanočestica metala. Površinski plazmoni (ili površinski plazmon-polaritoni) su površinski elektromagnetski valovi koji se šire u pravcu paralelnom s granicom faze metala i dielektrika ili vakuuma (slika 3.6).



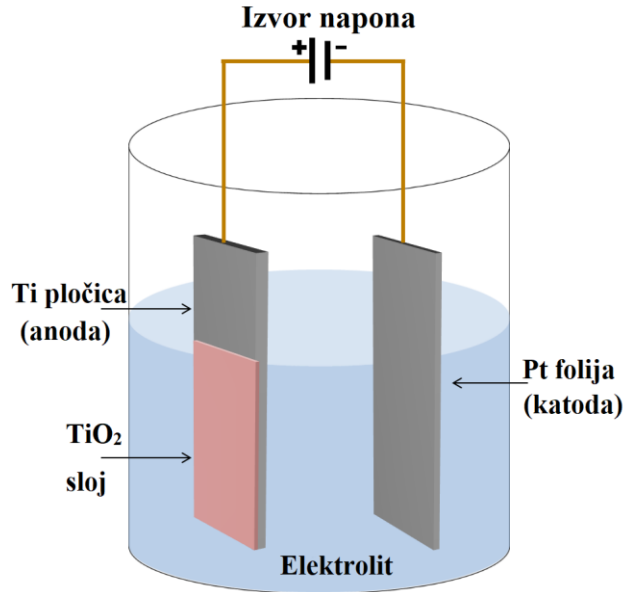
Slika 3.6. (A) (Lokalizirana) rezonancija površinskih plazmona na nanočesticama metala; (B) Rezonancija površinskih plazmona na metalu na makro razini.[38]

Kada se nanočestica metala podvrgne oscilacijskom električnom polju npr. sunčeva svjetlost, slobodni elektroni u nanočestici metala odgovorit će na to električno polje također osciliranjem. Takvo ponašanje naziva se lokalizirana površinska plazmonska rezonancija i može se podesiti

manipulacijom veličine i oblika nanočestice metala te dielektrične okoline kako bi se promijenila interakcija nanočestica metala s upadnom svjetlošću. Na ovaj način moguće je raspršiti upadnu svjetlost s metalnim NP i povećati optički put fotona, što dovodi do povećanja apsorpcije određenih valnih duljina.[39] Općenito, metali sa slabije vezanim elektronima u valentnoj orbitali pokazuju jedinstvena svojstva, a glavni razlog tih svojstava upravo je SPR. Stoga nanočestica zlata, srebra i bakra postaju relevantnije u primjeni za dekoraciju upravo zbog puno boljih SPR svojstava. Pokazuju jaku apsorpciju u Vis i IR spektru što se može iskoristiti za postizanje fotokatalitičke aktivnosti u Vis spektru.[34,38,39]

3.4. Elektrokemijska anodizacija

Proizvodnja oksidnih filmova na metalnim površinama oksidacijom u elektrolitičkom procesu naziva se elektrokemijska anodizacija. U praksi, metalna elektroda kompatibilna s rastom oksida povezana je s pozitivnim polom (anodom) istosmjernog napajanja, a katoda, obično platina (ili drugi materijal, kao na primjer ugljik) spojena je na negativni pol (slika 3.7). Elektrode se stavljaju u elektrolitičku otopinu i kada se primijeni potencijal, metal reagira s ionima kisika iz elektrolita, stvarajući oksidni film na površini anode. Elektroni nastali oksidacijom putuju kroz vanjski krug kako bi došli do katode, gdje mogu reagirati s ionima H^+ i generiraju plinoviti H_2 . [40] Ključan čimbenik koji određuje oblik oksida je sastav elektrolita. TiO_2 NT, u ovom slučaju, mogu se postići u elektrolitima koji sadrže ione fluorida, uz prilagodbu primijenjenog potencijala i vremena anodizacije.

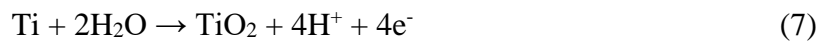


Slika 3.7. Shematski prikaz elektrokemijske ćelije za sintezu TiO₂ NT anodizacijom Ti pločice.[41]

3.5. Mehanizam nastajanja TiO₂ NT

Rast samoorganiziranih TiO₂ NT (kao i poroznih struktura drugih metala kao što su Zr, Nb, W, Ta, i Hf) elektrokemijskom anodizacijom u elektrolitu koji sadrži fluorid određen je natjecanjem između koraka koji se odvijaju istovremeno.

Prvo, nastaje oksid na površini metala (jednadžba 7). U ovom koraku, dolazi do oksidacije metala Ti na površini uz stvaranje Ti⁴⁺ vrsta koje će reagirati s O²⁻ (iz H₂O). Nakon formiranja početnog sloja oksida, daljnji rast oksida kontrolira se ionskim transportom uz pomoć električnog polja, gdje O²⁻ anioni migriraju kroz oksidni sloj sve dok ne dosegnu granicu metal / oksid, gdje reagiraju s metalom.



U drugom koraku, Ti⁴⁺ ioni migriraju iz metala kroz oksid pomoću transportnog sredstva uz pomoć električnog polja dok ne dođu do granice oksid / elektrolit. Zatim se formiraju male jame zbog lokaliziranog otapanja oksida visokim električnim poljem, koje djeluju kao centri za stvaranje pora. Ključni korak je kemijsko otapanje oksida fluoridnim ionima na formiranim jama, tvoreći

topljive komplekse fluorida (jednadžba 8). Ionsko polje Ti^{4+} iona koje se transportira na granicu faza oksid / elektrolit također je kompleksirano (jednadžba 9).[40,42]



Za uspješnu izradu samoorganizirajućih TiO_2 NT kroz razne studije, rutinski su proučavani različiti anodizacijski parametri, među kojima su značajniji:

- izbor elektrolita i njegov *pH* [43,45]
- primijenjeni napon i vrijeme anodizacije[44]

Studije ističu kako sastav elektrolita ima ključnu ulogu u određivanju oblika i veličine nanocjevčica. Dok je koncentracija fluorid iona, F^- krucijalan čimbenik za stvaranje NT. U organskom elektrolitu, obično se koristi sol NH_4F u rasponu od 0,1 do 0,5 wt%.[43, 46]

4. MATERIJALI I METODE

4.1. Kemikalije

Popis svih kemikalija korištenih u ovom radu nalaze se u tablici 2.

Tablica 4.1. Popis korištenih kemikalija

Naziv	Čistoća	Proizvođač
Voda	DI	
Etanol	p. a	Honeywell, Seelze, Njemačka
Etilen glikol	p. a	Honeywell, Seelze, Njemačka
NH_4F	99,99 %	Sigma Aldrich, Njemačka
Ti folija	99,5 %	Sigma Aldrich. Njemačka
$AgNO_3$	99,995 %	Alfa Aesar, Karlsruhe, Njemačka
$FeCl_3$	98 %	Honeywell, Seelze, Njemačka

4.2. Instrumenti za pripravu materijala

Za uspješno provođenje eksperimenta korišteni su sljedeći instrumenti:

- Analitička vaga ML104T/00 (Mettler Toledo, Greifensee, Švicarska)
- UZV čistač CD – 4800 (PinkAley, Budimpešta, Mađarska)
- Ispravljač izmjenične struje GW INSTEK PSP – 603 (New Taipei City, Tajvan)
- Multimetar Fluke 289 + Softwaver (Everett, Washington, SAD)
- UV LED lampa, 365 nm, 4 watta
- Živina UV lampa, 366 nm, 80 watta
- Autoklav
- Laboratorijski sterilizator – sušionik (Inkolab, Zagreb, Hrvatska)
- Peć za žarenje (Nabertherm, Lilienthal, Njemačka)
- Teflonska elektrokemijska ćelija
- Magnetska miješalica MSH – 20D (Witeg, Wertheim, Njemačka)

4.2.1. Analitička vaga

Analitičke vage su visoko osjetljivi laboratorijski instrumenti dizajnirani za točno mjerenje mase. Njihova čitljivost ima raspon između 0,1 mg – 0,01 mg. Analitičke vage imaju komoru za vaganje kako bi se spriječilo djelovanje zračnih struja na vrlo male uzorke. Namijenjene su za praćenje vrlo finih koraka, tako da i najmanja vibracija ili povjetarac mogu utjecati na rezultate. Kao takve, analitičke vage trebale bi se koristiti u namjenskoj prostoriji sa što manje smetnji. Analitičke vage moraju se pažljivo pratiti i kalibrirati. Većina analitičkih vaga ima i automatsku unutarnju kalibraciju i kalibraciju s vanjskim utezima.[47] Prilikom rada korištena je analitička vaga ML104T/00 marke Mettler Toledo. (slika 4.1).



Slika 4.1. Analitička vaga ML104T/00.[48]

4.2.2. Ultrazvučni čistač

Kavitacija je proces brzog formiranja i kolapsa malih mjehurića u tekućini, pod utjecajem ultrazvučnih valova koji prolaze kroz tekućinu u ultrazvučnim čistačima. Kavitacija nastaje zbog izmjene valova visokog i niskog tlaka koje generiraju ultrazvučni pretvarači. Tijekom faze niskog tlaka stvaraju se i povećavaju mjehurići do trenutka kada dolazi do visokog tlaka. Zatim se mjehurići skupljaju i implodiraju. Kada dođe do implozije, udarni valovi su oblik koji nosi veliku količinu lokalizirane energije. Ta energija nadjačava silu prijanjanja koja drži nečistoće zaglavljene na površini onečišćenih predmeta, što rezultira njihovim uklanjanjem s površine. Male veličine mjehurića omogućuju im da prodru u pukotine, rupe, pore i perforacije koje su teško dostupne prilikom ručnog čišćenja.[49] Prilikom rada, za čišćenje površine titana, korišten je ultrazvučni čistač CD – 4800 marke PinkAley (slika 4.2).



Slika 4.2. Ultrazvučni čistač CD – 4800.[50]

4.2.3. Ispravljač izmjenične struje

Ispravljač je električni uređaj za napajanje trošila pretvaranjem izmjenične električne struje u istosmjernu.[51] Kao izvor istosmjerne struje tijekom anodizacije koristio se ispravljač izmjenične struje GW INSTEK PSP – 603 (slika 4.3), dok se za mjerenje ovisnosti jakosti struje o vremenu koristio Fluke 289 multimeter (slika 4.4) uz pripadajući software FlukeView.



Slika 4.3. Ispravljač izmjenične struje GW INSTEK PSP – 603.[52]



Slika 4.4. Multimetar Fluke 289.[53]

4.2.4. Peć za žarenje

Za dobivanje anatasa iz sintetiziranog uzorka TiO_2 NT potrebno je u kontroliranim uvjetima zagrijati uzorak na visoku temperaturu ($500\text{ }^\circ\text{C}$). Za te potrebe iskorištena je peć za žarenje RSH 50/500/11 marke Nabertherm. (slika 4.5).



Slika 4.5. Peć za žarenje RSH 50/500/11.

4.2.5. Sterilizator – sušionik

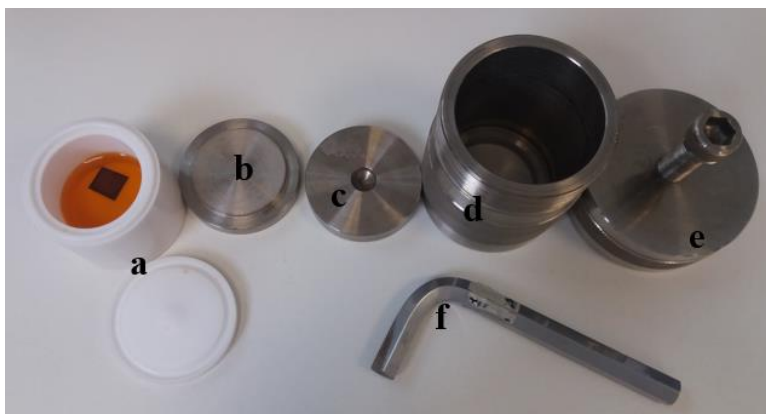
Korišten je za hidrotermalnu sintezu u autoklavu, te za sušenje pripremljenih uzoraka.



Slika 4.6. Laboratorijski sterilizator – sušionik.[54]

4.2.6. Teflonski autoklav

Autoklavi su tlačne posude za obradu materijala koji zahtijevaju izlaganje povišenom tlaku i temperaturi. Teflonski autoklavi koriste se za sintezu pod visokim temperaturama i tlakovima tzv. hidrotermalna sinteza (slika 4.7 i 4.8).



Slika 4.7. Autoklav; a) teflonski reaktor s otopinom FeCl_3 i s TiO_2 NT pločicom + poklopac, b) dno komore od nehrđajućeg čelika, c) prvi poklopac od nehrđajućeg čelika, d) Komora od nehrđajućeg čelika, e) Poklopac od komore, f) ključ za zatezanje.



Slika 4.8. Ilustrativni prikaz slaganja autoklava.[55]

4.2.5. Magnetska miješalica

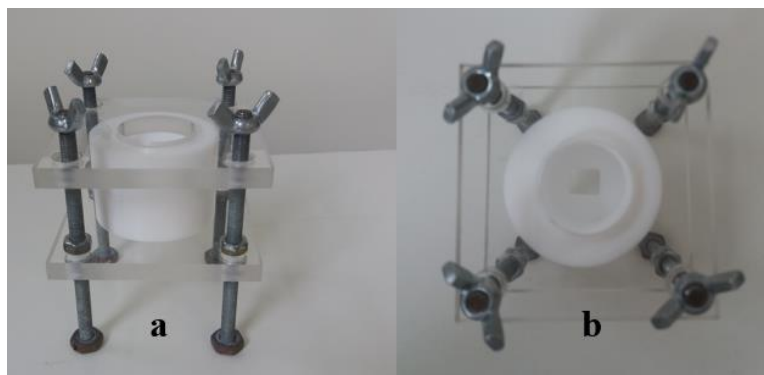
Magnetska miješalica je laboratorijski uređaj koji koristi rotirajuće magnetsko polje kako bi izazvalo vrtnju miješala u tekućini i tako je miješa. Rotirajuće magnetsko polje može se stvoriti ili rotirajućim magnetom ili skupom stacionarnih elektromagneta, smještenih ispod posude s tekućinom. Za potrebe miješanja pripremljenog organskog elektrolita korištena je magnetska miješalica MSH – 20D marke Witeg (slika 4.9).



Slika 4.9. Magnetska miješalica MSH – 20D marke Witeg.

4.2.6. Teflonska elektrokemijska ćelija

Kao što je već spomenuto, sastav elektrolita ima ključnu ulogu u određivanju oblika i veličine NT. Ali jedan od čimbenika koji utječu na formiranje samoorganizirajućih TiO_2 NT je vrsta elektrokemijske ćelije. Obično se teflonska ćelija koristi za izradu TiO_2 NT jer je teflon kemijski stabilan u otopinama koje sadrže fluoride. Često se za eksperiment anodiziranja koristi staklena ćelija, ali takva ćelija nije kemijski stabilna jer može biti napadnuta fluoridnim iona – što utječe na morfologiju samoorganizirajućih TiO_2 NT.[9] Za potrebe eksperimenta korištena je izrađena teflonska elektrokemijska ćelija cilindričnog oblika s otvorom na dnu dimenzija 12 x 10 mm (slika 4.10).



Slika 4.10. Izrađeni teflonska elektrokemijska ćelija; a) pogled sprijeda, b) pogled odozgo.

4.3. Metode priprave

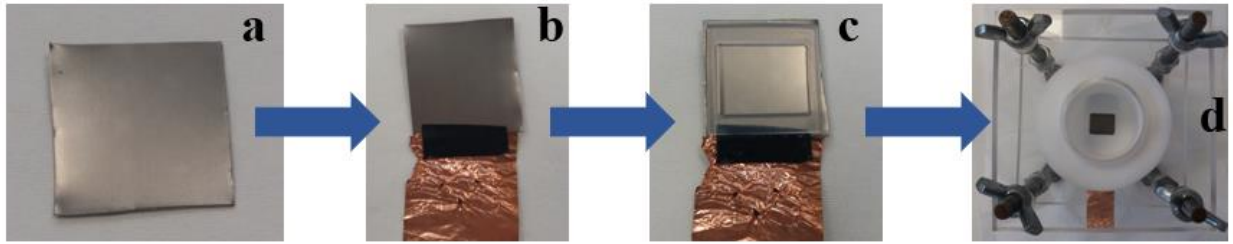
4.3.1. Priprava organskog elektrolita

Odvage za pripravu organskog elektrolita etilen glikola s 0,3 wt% NH_4F i 12 wt% DI H_2O napravljene su na analitičkoj vagi s preciznošću 0,0001 g. Pripremljeno je 70 g elektrolita prilikom čega se odvagalo 0,21 g NH_4F , 8,40 g H_2O i 61,39 g etilen glikola. Nakon čega se elektrolit miješao 30 minuta na magnetskoj miješalici.

4.3.2. Anodizacija – Izrada samoorganizirajućih TiO_2 NT

Titanijeva metalna ploča izrezana je na pločicu dimenzija 17 x 16 mm. Izrezana pločica podvrgnuta je čišćenju u UZV kupelji te je nakon toga isprana etanolom i DI vodom i osušena. Većina pločica nije bila podvrgnuta mehaničkom poliranju, međutim za usporedbu jedna je pločica mehanički polirana prije čišćenja u UZV.

Nakon čišćenja, na pločicu se postavi bakreni kontakt, preko obostrano samoljepljive ugljikove trake, te okvir (12 x 10 mm) unutar kojeg će se provoditi elektrokemijska oksidacija titanija. Tako pripremljena Ti – pločica postavlja se u kućište te se na nju stavlja teflonska, cilindrična, elektrokemijska ćelija koja se je potom krilnim maticama dobro učvrstila kako ne bi došlo do curenja elektrolita. Na dnu teflonske ćelije nalazi se otvor s istim dimenzijama kao i okvir (12 x 10 mm) – slika 4.11.



Slika 4.11. Koraci pripreme Ti – pločice za anodizaciju; a) očišćena Ti – pločica, b) Ti povezan s Cu kontaktom preko obostrano samoljepljive ugljikove trake, c) Ti s postavljenim okvirom na koji dolazi teflonska ćelija, d) u kućištu učvršćen uzorak i na njemu teflonska ćelija.

Nakon što je sve učvršćeno, izrađeni bakreni kontakt spaja se na pozitivan kontakt (anoda) izvora istosmjerne struje, dok se platinska protuelektroda spaja na negativan kontakt (katoda) izvora istosmjerne struje (slika 4.12). Površina Pt – elektrode paralelna je s otvorom (slika 4.13) u teflonskoj ćeliji te istih dimenzija. Kada je sve spremno, dodaje se pripremljeni organski elektrolit sve dok Pt – elektroda ne bude uronjena u otopinu te se propušta istosmjerna struja s naponom od 60 V naredna 3 sata. Nakon 3 h, dobiveni amorfni TiO_2 NT se ispiru DI vodom i etanolom te se suši u sušioniku nakon čega se stavlja u peć za žarenje na $500\text{ }^\circ\text{C}$ naredna 2 h s brzinom promjene temperature od $2\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ kako bi iz amorfne faze TiO_2 prešao u anatas kristalnu fazu.



Slika 4.12. Elektrokemijska ćelija spojena na izvor istosmjerne struje; crvena žica anoda, crna žica katoda.

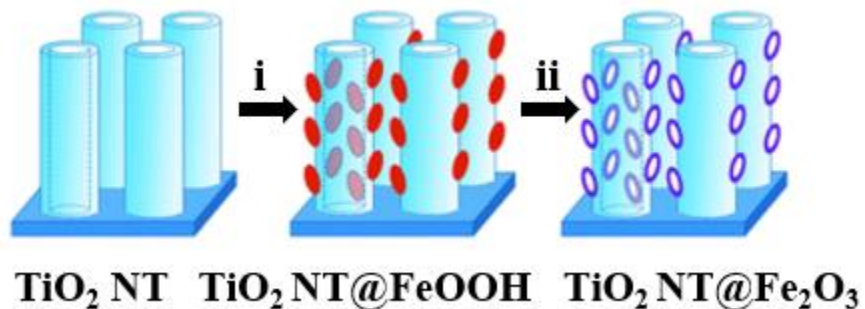


Slika 4.13. Izgled Pt – elektrode.

4.3.4. Dekoriranje Fe_2O_3

Rast nanočestica željeznih oksid-hidroksida (FeOOH) na TiO_2 NT proveden je prema postupku opisanom u radu od L. Yu i sur.[56] Sintetizirani uzorci uronjeni su u 40 mL vodene otopine FeCl_3 (0,08 M), te grijani u hidrotermalnim uvjetima. Reakcija se odvijala u autoklavu na $80\text{ }^\circ\text{C}$ tijekom 12 h, a konačni proizvod ispran je DI vodom i etanolom te je potpuno osušen na $60\text{ }^\circ\text{C}$ u zraku ($\text{TiO}_2\text{NT@FeOOH}$, slika 4.14).

Za konačno dobivanje Fe_2O_3 dekoracija na TiO_2 NT ($\text{TiO}_2\text{NT@Fe}_2\text{O}_3$, slika 4.14), $\text{TiO}_2\text{NT@FeOOH}$ struktura bila je žarena u zraku na $400\text{ }^\circ\text{C}$ tijekom 2 h uz brzinu povećanja temperature od $1\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.



Slika 4.14. Ilustrativni prikaz dekoriranja TiO_2 s Fe_2O_3 ; i) rast FeOOH NP hidrolizom Fe^{3+} , ii) termička pretvorba FeOOH u Fe_2O_3 . [56]

Prije navedene dekoracije za koju se karakterizacijom (SEM i rendgenska difrakcija) pokazalo da je uspješna, provedena je i neuspjela dekoracija površine TiO₂ NT sa željezom prema postupku opisanom u radu G. Rao i sur.[69] te je rendgenskom difrakcijom pokazano da nije došlo do površinske dekoracije TiO₂ s FeOOH ili Fe₂O₃.

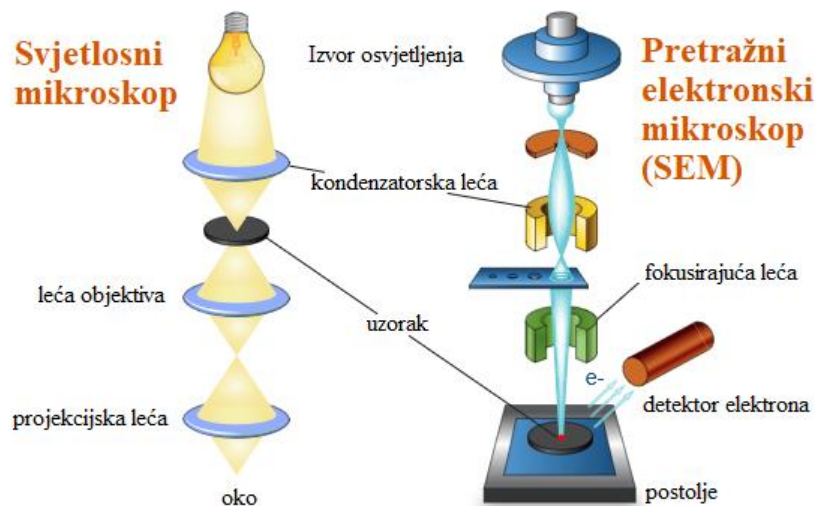
4.3.5. Dekoriranje Ag

Dekoriranje površine TiO₂ NT nanočesticama Ag napravljeno je prema sličnom postupku opisanom u radu M. Plodince i sur.[57] Pripremljeno je 50 ml (0,05 M) otopine AgNO₃ u koju se potom uronio uzorak TiO₂ NT iznad koje se je na visini od 10 cm postavio izvor UV zračenja od 395 odnosno 365 nm naredna 3 h.

4.4. Metode karakterizacije

4.4.1. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

Elektronski mikroskopi su na mnogo načina analogni svjetlosnim mikroskopima (slika 5.1). To je na prvi pogled iznenađujuće, s obzirom na kontrast između jednostavne tehnologije svjetlosnog mikroskopa i složene elektronike, vakuumske opreme, naponskih izvora i elektronsko – optičkog sustava elektronskih mikroskopa. U oba slučaja postoji izvor osvjetljenja (žarulja vs. Izvor elektrona), kondenzatorska leća (staklo vs elektromagnetska leća), uzorak i detektor (oko vs. Detektor elektrona). Usporedba tih značajki često se koristi kao polazište za bilo koju raspravu o SEM-u.



Slika 4.15. Ilustrativni prikaz usporedbe mikroskopa.[58]

SEM koristi snop visokoenergetskih elektrona koje generira elektronski top, obrađen magnetskim lećama te fokusiran na površinu uzorka koju sustavno pretražuje. Za razliku od svjetla u svjetlosnom mikroskopu, elektroni u SEM-u nikada ne stvaraju stvarnu sliku uzorka. Prilikom udara elektrona o površinu uzorka, događaju se razni efekti koji se koriste za dobivanje slike i provođenje analiza, dok se promatranjem tih struktura stječe dojam dubine. SEM uređaji rade na uvećanjima od 10 do 300 000 puta, a umjesto vidljive svjetlosti koriste se ubrzani elektroni koji imaju znatno manju valnu duljinu od Vis svjetlosti što omogućuje pogled u nano svijet.[58]

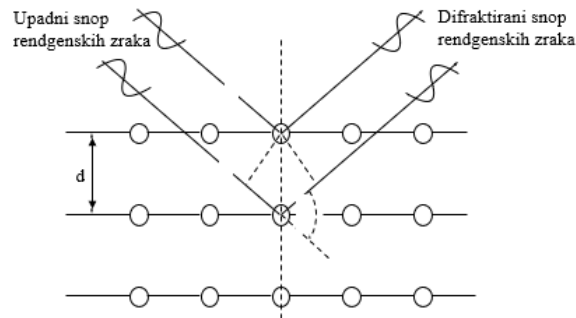
4.4.2. Energijski razlučujuća rendgenska spektroskopija (EDS)

Energijski razlučujuća rendgenska spektroskopija (Energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS) je tehnika kemijske analize koja se običajno izvodi zajedno sa SEM-om. EDS za karakterizaciju koristi rendgenske zrake koje se emitiraju iz uzorka tijekom bombardiranja elektronskom zrakom SEM-a. Elektronska zraka SEM-a prelazi preko površine uzorka i generira fluorescenciju rendgenskih zraka iz atoma uzorka. Energija rendgenskih zraka karakteristična je za svaki kemijski element iz kojeg je emitirana rendgenska zraka. EDS detektor rendgenskih zraka mjeri broj emitiranih zraka u odnosu na njihovu energiju. Određivanjem energija rendgenskih zraka koje se emitiraju iz područja koje pobuđuje elektronska zraka mogu se odrediti elementi prisutni u uzorku. Ovaj način rada naziva se kvalitativna analiza jer se određuju samo vrste elemenata u uzorku. EDS

se može koristiti i za mjerenje količine prisutnih elemenata, odnosno kvantitativnu analizu, ukoliko je uređaj precizno baždaren primjenom standarda, te je snimanje izvedeno na poliranoj plohi uzorka. S obzirom da se elektronska zraka pomiče preko cijelog područja uzorka, tada se EDS sustavom također mogu dobiti EDS mape koje pokazuju prostorne varijacije elemenata u uzorku.[59]

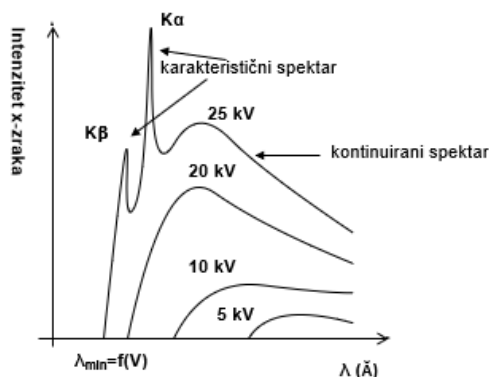
4.4.3. Rendgenska difrakcija

Rendgensko zračenje vrsta je elektromagnetskog zračenja visokih frekvencija i energija (samo γ - zračenje ima više frekvencije). Valna duljina rendgenskog zračenja je reda veličine razmaka među atomima kristala pa se kristalični uzorci ponašaju kao optička rešetka za rendgensko zračenje (slika 4.16). Naime, ako zrake vidljive svjetlosti padnu na optičku rešetku dolazi do rasipanja ili difrakcije svjetlosti, dok kod rendgenske difrakcije kristal ima ulogu optičke rešetke.



Slika 4.16. Shematski prikaz ponašanja kristala kao optičke rešetke za rendgensko zračenje.

Rendgensko zračenje koje se koristi kao kao izvor zračenja za rendgensku difrakciju nastaje u rendgenskoj cijevi. U njoj se elektroni s katode ubrzavaju velikom razlikom potencijala (20-60 kV) i udaraju u anodu ili protukatodu. Rendgensko zračenje zapravo je posljedica međudjelovanja ubrzanih elektrona iz katode i elektronskog omotača atoma od kojeg je izrađena anoda rendgenskog uređaja. Razlikuju se dvije vrste spektra: kontinuirani i diskontinuirani (slika 4.17). Diskontinuirani (linijski) spektar karakterističan je za materijal od kojeg je izrađena anoda, a najčešće se koristi bakar, kobalt ili molibden.



Slika 4.17. Shematski prikaz spektra rendgenskih zraka s Mo – anode ovisno o akceleracijskom naponu.

Rendgenska difrakcijska analiza koristi se za analizu kristalnih uzoraka. Njome se može identificirati analizirani kristalni materijal (razlikovanje polimorfa koji kristaliziraju u različitim kristalnim sustavima), doznati njegova struktura, otkriti postojanje defekata u građi te definirati onečišćenja, i sl., a moguća je i kvantitativna analiza. Dvije različite tvari ne mogu dati isti difraktogram, pa ako su dva difraktograma identična znači da su i oba uzorka identična. To je i temelj kvalitativne rendgenske analize, tj. identifikacije nepoznatih kristalnih uzoraka.[60]

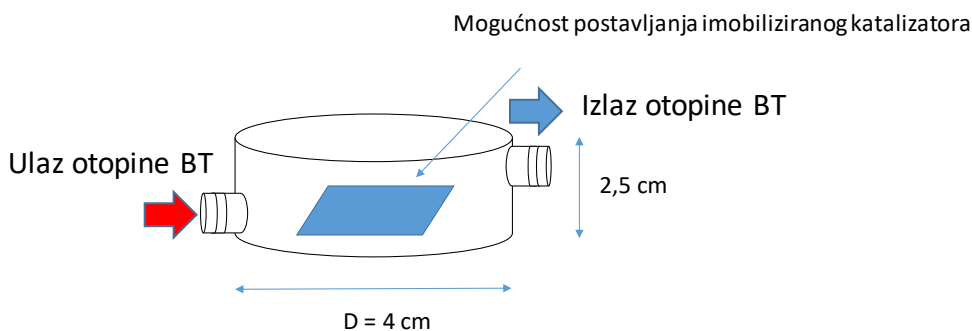
Nanostrukturirani tanki filmovi i površine privlače sve veću pozornost posljednjih godina. Njihova primjena uključuje mnoga različita područja, od poroznih materijala, metala i poluvodiča do (bio) polimera i mekih materijala. Klasične karakterizacijske metode na nanorazini, poput mikroskopije atomskih sila (AFM) i transmisijske elektronske mikroskopije (TEM), pružaju vrlo precizne lokalne informacije o nanostrukturiranoj površini. Međutim, s ovim metodama, prosječni (tj. reprezentativni) rezultati se teško mogu dobiti iz uzorka. Raspršivanje rendgenskih zraka pod malim kutem (GISAXS) idealno nadopunjuje ove mikroskopske metode jer lako daje reprezentativne strukturne informacije za veliku površinu uzorka.[61] Jedna od tipičnih primjena raspršenja rendgenskih zraka pod malim kutem je karakterizacija samoorganizirajućih nanostrukture.[62]

4.4.4. Fotokataliza 1H – benzotriazola

Za ispitivanje fotokatalitičkih svojstava pripremljenih katalizatora na bazi TiO₂ NT, kao modelni onečišćivač se koristio benzotriazol (BT). BT i njegovi derivati jedni su od najčešće primjenjivanih

sredstava protiv korozije u tekućinama za obradu metala te kao sredstva za odleđivanje zrakoplovnih pisti. Zbog ograničene sorpcijske tendencije benzotriazol i njegovi derivati ne mogu se lagano razgraditi. Konvencionalnim tretmanima otpadnih voda postiže se uklanjanje od 10 do 70 %. Također, zbog nedostatka svjetlosti u vodonosnicima, benzotriazol i njegovi derivati otporni su na fotodegradaciju. Velika upotreba i poteškoće s uklanjanjem benzotriazola i njegovih derivata pridonose povećanju potencijala da u budućnosti postanu značajni onečišćivači okoliša.[63,64]

Ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti pripremljenih uzoraka sprovedeno je u protočnom reaktoru (slika 4.18) s potpunom recirkulacijom uz protok reakcijske smjese od 120 mL min^{-1} . Provedena su 4. ciklusa u trajanju od 60 minuta, početna koncentracija BT bila je $c_{\text{BT},0} = 0,5 \text{ mg dm}^{-3}$ a $\text{pH} = 7,0 \pm 0,4$. Fotokatalizator je odozgora osvjetljen simuliranim sunčevim zračenjem korištenjem lampe širokog spektra zračenja s pojačanim UVB (JBL, Reptil Desert UV, 15 W). Intenzitet UVA i UVB zračenja na površini iznosili su $1,36$ i $2,45 \text{ mW cm}^{-2}$.



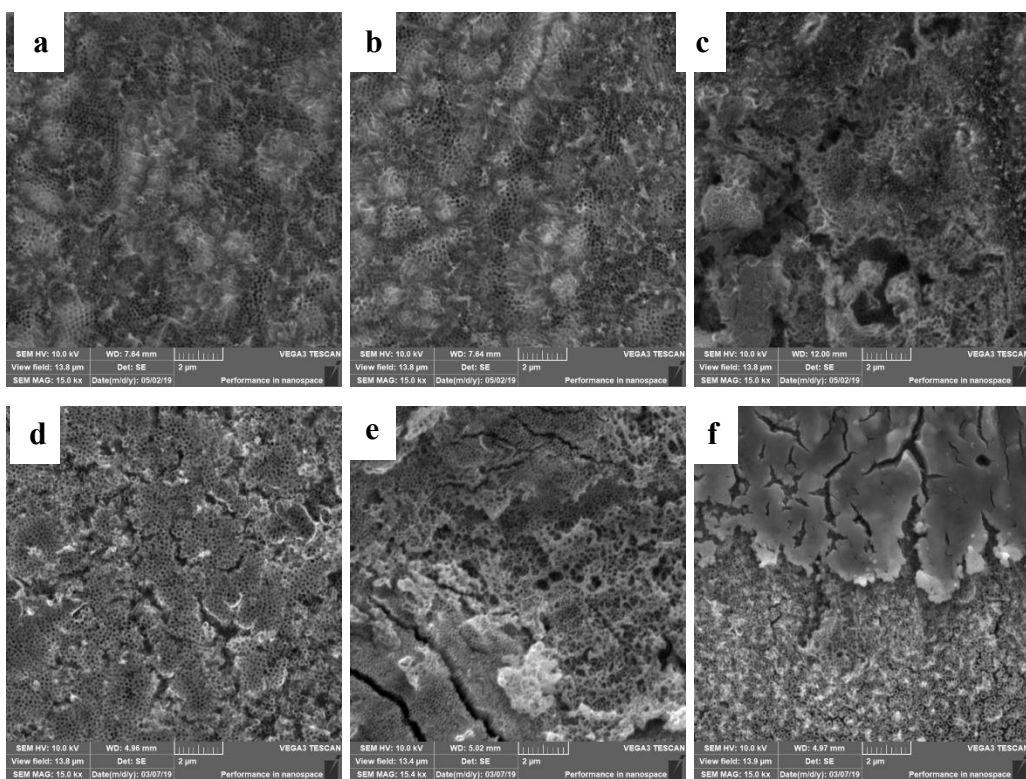
Slika 4.18. Shematski prikaz protočne reakcijske ćelije za brze fotokatalitičke testove ($V_R = 40 \text{ mL}$, $V_{\text{BT}} = 100 \text{ mL}$).

5. REZULTATI I RASPRAVA

5.1. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)

Na slici 5.1. nalaze se SEM mikrografije dobivenih samoorganiziranih TiO_2 NT prije i poslije žarenja na $500 \text{ }^\circ\text{C}$ u zraku. Prije žarenja uočavaju se samoorganizirane strukture nanocjevčica (slika 5.1a-b), ali prevladava amorfna struktura koja je najizraženija na slici 5.1c. U uzorcima nakon žarenja, na slici 5.1d i u donjem lijevom kutu slike 5.1e uočava se dobra uređenost

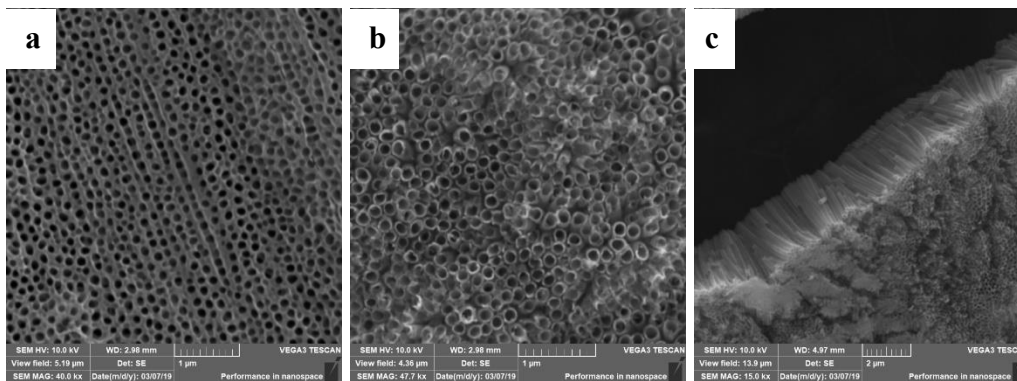
samoorganiziranih TiO₂ NT. Međutim, nakon žarenja dolazi do djelomičnog aglomeriranja cjevčica te nastajanja manjih pukotina među aglomeratima. Razlog tome je prelazak titanijevog dioksida iz amorfne u kristalnu fazu pri čemu dolazi do djelomičnog smanjenja dimenzija cjevčica pa se one na dijelovima odvoje. Većina anodiziranog područja ima morfologiju sličnu opisanoj, dok se na manjim područjima uzorka opažaju porozne nepravilne strukture kao npr. u središnjem dijelu slike 5.1e te duž cijelog područja na slici 5.1c. Na rubnim dijelovima samoorganizirajućih TiO₂ struktura uočljive su guste, tvorevine TiO₂ NT (slika 5.1f), te ravne plohe titana koje su zbog grijanja dijelom raspucane (5.1f).



Slika 5.1. SEM slike TiO₂ NT na povećanju od 15 kx; prije (a, b, c) i poslije (d, e, f) žarenja na 500 °C.

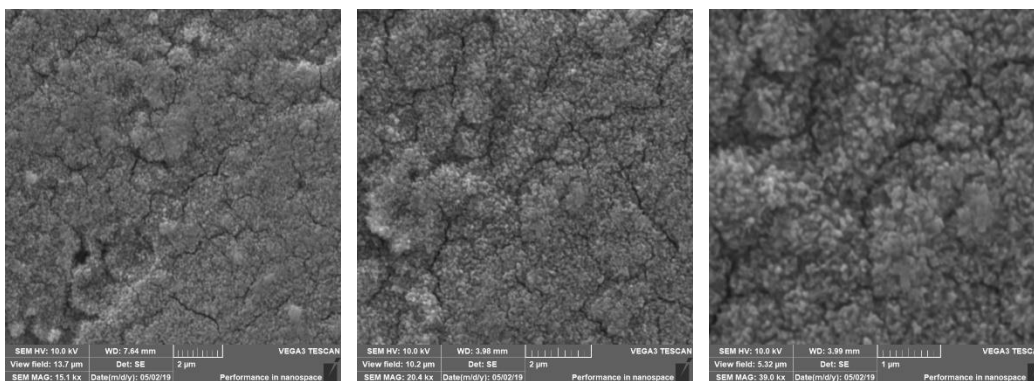
Zbog potreba daljnjeg istraživanja, pripremljen je jedan uzorak kojem se površina Ti folije mehanički polirala prije elektrokemijske sinteze (slika 5.2a) te se usporedila fotoaktivnost i morfologija s površinom TiO₂ NT dobivenih bez prethodnog poliranja Ti folije (slika 5.2b). Usporedbom uzoraka sa slika 5.2a i 5.2b uočeno je kako prethodno polirani uzorak daje uniformniju duljinu nanocjevčica, ali nešto lošiju uniformnost unutarnjeg promjera nanocjevčica. Unutarnji promjer nanocjevčica TiO₂ poliranog uzorka nakon žarenja iznosi od 92 do 148 nm, dok

unutarnji promjer TiO_2 NT nepoliranog uzorka iznosi od 93 do 125 nm. Vanjski promjer (debljina) potencijalnih nanocijevčica poliranog uzorka nije moguće odrediti jer nije došlo do odvajanja nanocijevčica, već se opaža gusta slagalina pora koja ukazuje da su samoorganizirane pore prvi korak nastajanja cjevčica. Vanjski promjer nanocijevčica nepoliranog uzorka je u rasponu od 156 do 187 nm, dok je dužina nanocijevčica nepoliranog uzorka vidljiva je iz presjeka uzorka (slika 5.2c) i iznosi približno 2500 nm.



Slika 5.2 SEM slike TiO_2 NT pri različitim uvećanjima; a) polirana pločica – povećanje 40 kx, b) nepolirana pločica – povećanje 47,7 kx, c) nepolirana pločica, presjek, povećanje 15 kx.

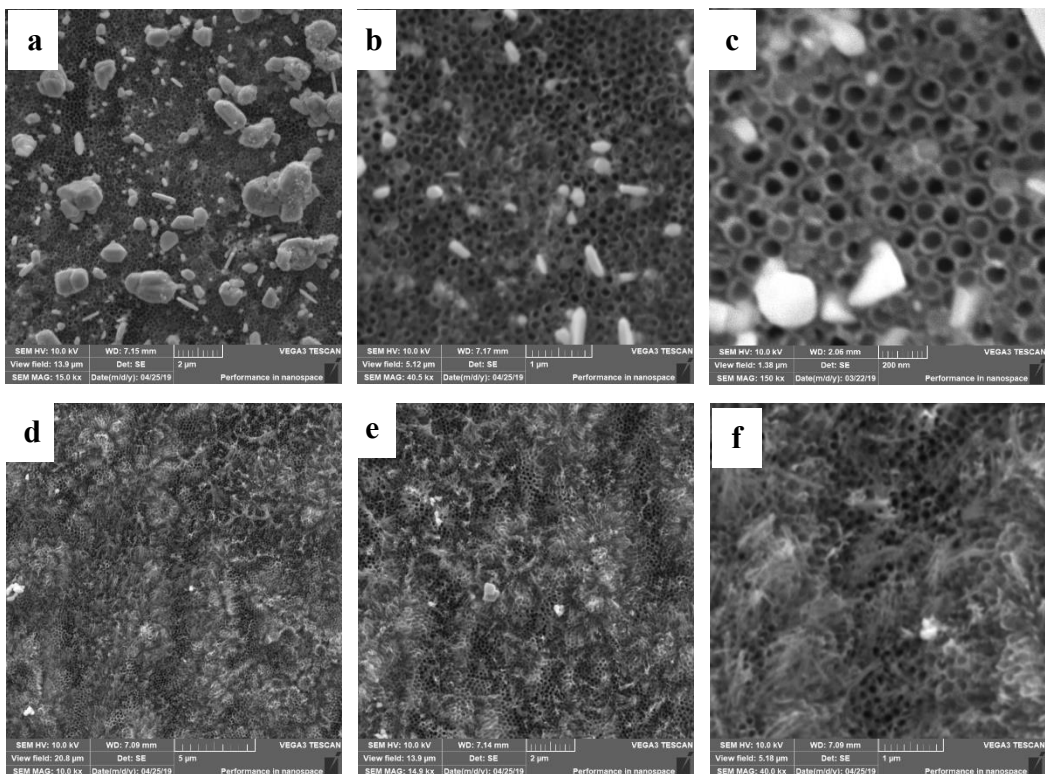
Kako bi se utvrdila uspješnost dekoracije TiO_2 NT snimljene su SEM mikrografije nakon dekoracije. Na slici 5.3 uočavaju se površinske promjene na TiO_2 NT strukturi iz čega se može zaključiti da je došlo do uspješnog dekoriranja površine TiO_2 s česticama koje se pretpostavlja da su FeOOH , te se uzorak naziva TiO_2 NT@ FeOOH .



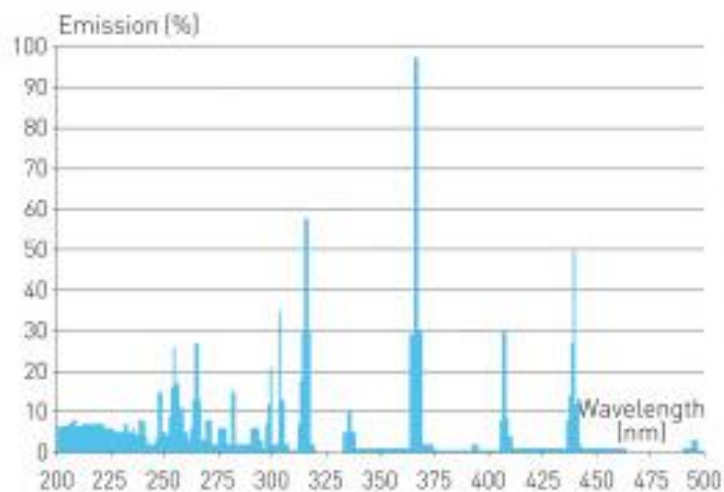
Slika 5.5. SEM slike $\text{TiO}_2 \text{ NT} @ \text{Fe}_2\text{O}_3$ nakon fotokatalize; a) povećanje 15 kx, b) povećanje 20 kx, c) povećanje 39 kx.

Na slici 5.6a-c uočavaju se površinski vezane čestice iz čega se može zaključiti da je došlo do uspješnog dekoriranja površine TiO_2 s česticama Ag pomoću UV zračenja opisanom metodom. Primjenom živine lampe valne duljine 366 nm i snage 80 watta dobivena je široka raspodjela veličina čestica srebra s rasponom od 150 do 3000 nm (slika 5.6a-c.).

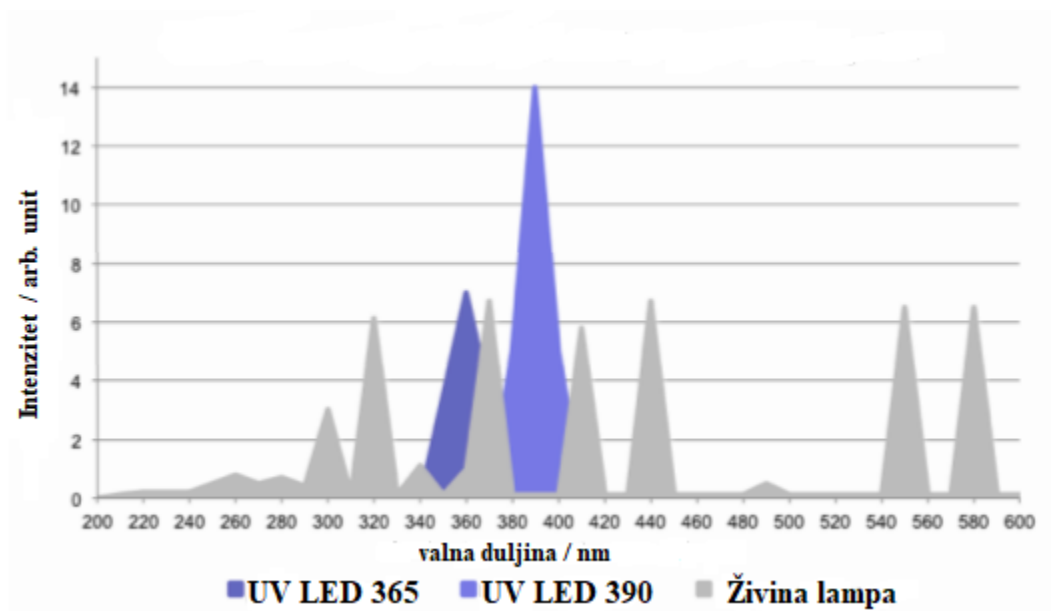
Pretpostavlja se da je široki elektromagnetski spektar živine lampe (slika 5.7) uzrok nastanka čestica srebra koje se znatno razlikuju po veličinama. Opažene su čestice veličine 1-2 μm (slika 5.6a), ali i čestice nanometarskih veličina $< 10 \text{ nm}$ (Slika 5.6b-c) Kako bi se utvrdio utjecaj spektralne raspodjele lampe, te intenziteta primijenjenog UV zračenja, provedena je depozicija srebrna na površinu $\text{TiO}_2 \text{ NT}$ pomoću UV LED lampe s valnom duljinom 365 nm, užom spektralnom raspodjelom i snagom 4 watt (slika 5.8) pod pretpostavkom da će dati uniformniji rast čestica srebra na površini TiO_2 . Pomoću UV LED lampe s 20x manjom snagom uspješno su dobivene samo manje čestice srebra na površini titanijevog dioksida (slike 5.6d-f). Premda su čestice dobivene u znatno manjoj količini, može se primijetiti kako veličina čestica srebra puno uža – od 300 do 1100 nm.



Slika 5.6. SEM slike $\text{TiO}_2 \text{ NT@Ag}(1 \text{ i } 2)$ usporedba dekoracije srebrom metodom fotoredukcije postignute primjenom različitih UV lampi. Primjena živine lampe ($\lambda = 366 \text{ nm}$ i 80 watt), $\text{Ag}(1)$: snimljeno povećanjem od 15 kx (a), 40 kx (b), 150 kx (c), primjena UV LED lampe ($\lambda = 365 \text{ nm}$ i 4 watt), $\text{Ag}(2)$: snimljeno povećanjem od 10 kx (d) 15 kx (e) i 40 kx (f).



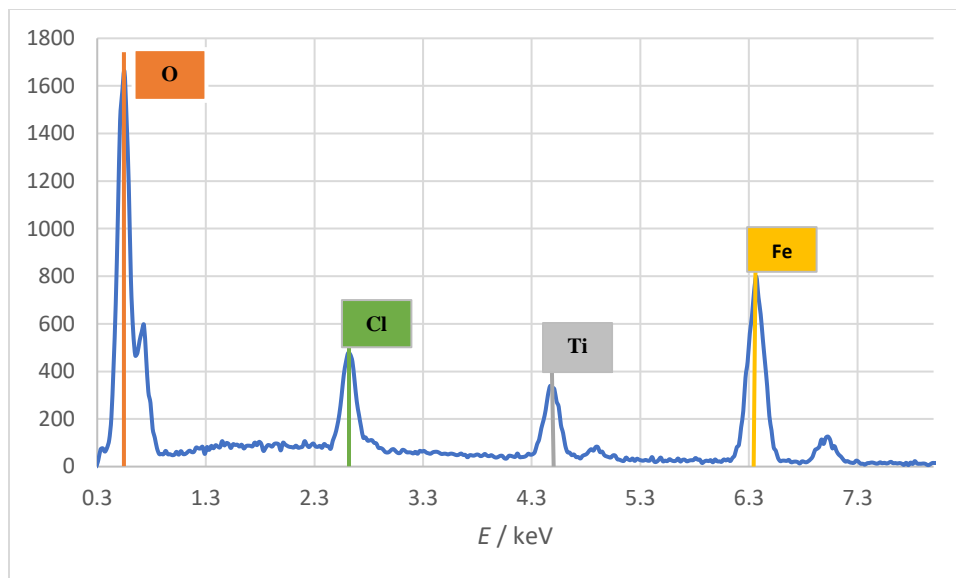
Slika 5.7. Elektromagnetski spektar zračenja UV lampe s maksimalnom valnom duljinom pri 366 nm.[66]



Slika 5.8. Arbitraran prikaz elektromagnetskih spektara zračenja UV LED i Hg lampe.[67]

5.2. Energijski razlučujuća rendgenska spektroskopija (EDS)

Za proširenje fotokatalitičke aktivnosti TiO_2 NT na vidljivo područje spektra, primijenjena je dekoracija nanocjevčica željeznim oksidom, kao sekundarnim katalizatorom, te česticama srebra koje omogućavaju efekt rezonancije površinskih plazmona. Kako bi se utvrdila uspješnost dekoracije TiO_2 NT željeznim oksid-hidroksidom (FeOOH), željeznim oksidom (Fe_2O_3) ili srebrom, snimljena je energijski razlučujuća rendgenska spektroskopija (EDS). Kvalitativni rezultati EDS analize TiO_2 NT@ FeOOH (slika 5.9) pokazuju karakteristične pikove odnosno energijske odzive (tablica 5.1) za atome O, Cl, Ti i Fe što potvrđuje prisustvo željeza na površini TiO_2 NT. EDS analiza potvrdila je i prisustvo klora na površini TiO_2 NT što je bilo i za očekivati jer se kao prekursor koristila otopina FeCl_3 . Kvantitativni rezultati EDS analize nalaze se u tablici 5.2.



Slika 5.9. Grafički prikaz kvalitativne EDS analize TiO₂ NT@FeOOH spot 1.

Tablica 5.1. Tablica energija, $K\alpha$, za EDS analizu.[68]

Element	$K\alpha_1$ / keV
O	0,525
Cl	2,621
Ti	4,508
Fe	6,398
Ag	2,984

Tablica 5.2. Kvantitativni rezultati EDS analize TiO₂ NT@FeOOH.

Element	wt. %		Atom / %	
	Sp. 1*	Sp. 2*	Sp. 1	Sp. 2
Kisik	39,86	36,64	70,70	67,60
Željezo	42,19	35,37	21,44	18,70
Titan	7,43	17,85	4,40	11,01
Klor	4,33	3,23	3,46	2,69

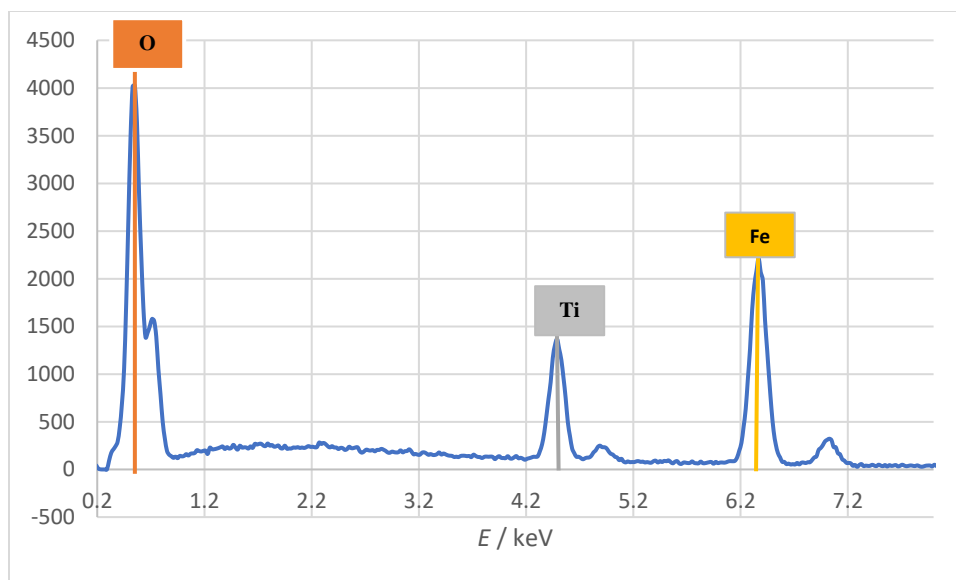
Ukupno	93,81	93,09	100	100

*Sp.1 – anodizirana površina, TiO₂

*Sp.2 – neanodizirana površina, Ti folija

Na temelju SEM slike 5.3 te na temelju EDS analize (slika 5.9 i tablica 5.2) sa sigurnošću se može potvrditi da je došlo do površinskog vezanja željeza na TiO₂ NT. Veliki maseni i atomski udio kisika posljedica je postojanja kisika u strukturi TiO₂ kao i u strukturi FeOOH. Dok veliki udjeli željeza ukazuju kako je došlo do površinskog vezanja duž cijele strukture nanocjevčica TiO₂ s unutarnje i vanjske strane kao što je prikazano na ilustrativnom prikazu, slika 4.14. S obzirom da volumen u kojem se odvija EDS analiza iznosi oko 1 mikrometar u širinu i dubinu uzorka, veći atomski udio željeza u odnosu na titan ukazuje na to da je sam sloj željeznog oksida na površini nanocjevčica značajne debljine.

Kvalitativni rezultati EDS analize TiO₂ NT@Fe₂O₃ (slika 5.8) pokazuju karakteristične pikove odnosno energijske odzive (tablica 5.1) za atome O, Ti i Fe, dok pik za Cl iščezava. Nakon žarenja TiO₂ NT@FeOOH na 400 °C, zbog povećanja temperature, došlo je do potpune desorpcije klora s površine uzorka. Kvantitativni rezultati EDS analize nalaze se u tablici 5.3.



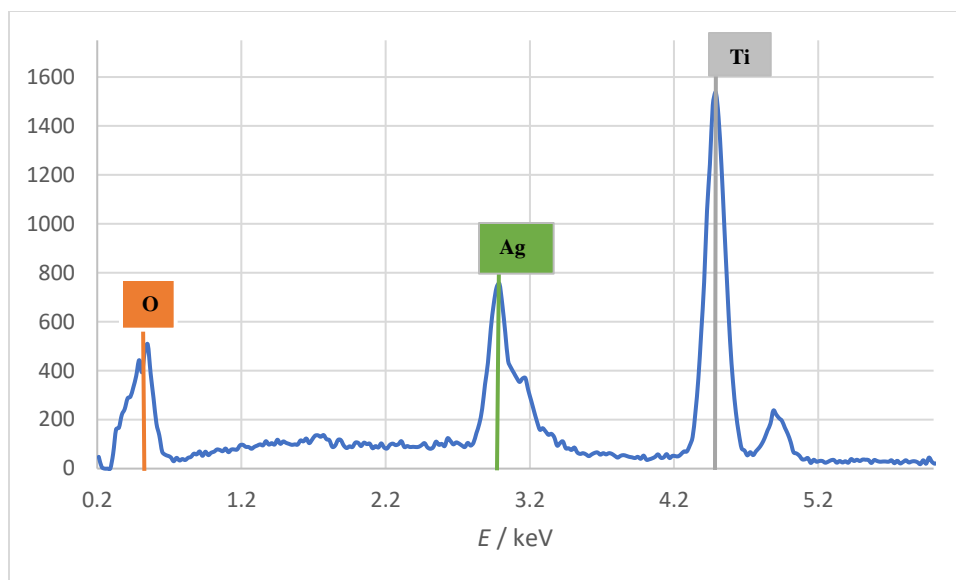
Slika 5.8. Grafički prikaz kvalitativne EDS analize TiO₂ NT@Fe₂O₃ spot 1.

Tablica 5.3. Kvantitativni rezultati EDS analize TiO₂ NT@Fe₂O₃.

Element	wt. %			Atom / %		
	Sp. 1	Sp. 2	Sp. 3	Sp. 1	Sp. 2	Sp. 3
Kisik	38,27	38,06	35,75	68,35	69,93	67,63
Titan	12,80	16,08	12,21	7,64	9,87	7,72
Željezo	46,93	38,38	45,49	24,01	20,20	24,66

Suma	97,99	92,52	93,45	100,00	100,00	100,00

Kvalitativni rezultati EDS analize TiO₂ NT@Ag(1) (slika 5.9) dobivenog pomoću živine lampe jasno pokazuju karakteristične pikove odnosno energijske odzive (tablica 5.1) za atome O, Ti i Ag. Jaki energijski odziv kod srebra ukazuje na veliku količinu površinski vezanog srebra što potvrđuju i SEM slike, slika 5.6 a-c, te kvantitativni rezultati EDS analize, tablica 5.4.



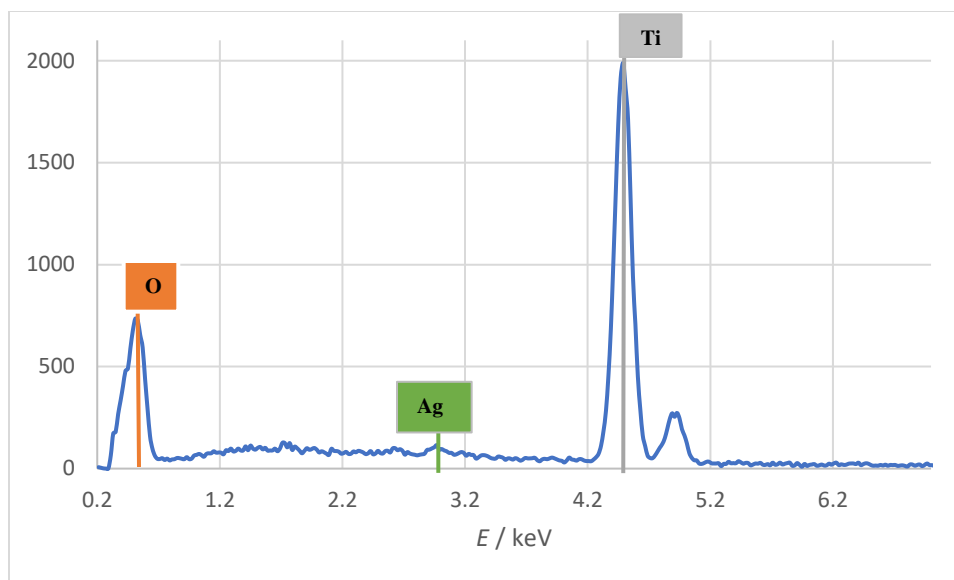
Slika 5.9. Grafički prikaz rezultata EDS analize TiO₂ NT@Ag(1) spot 1.

Tablica 5.4. Kvantitativni rezultati EDS analize TiO₂ NT@Ag(1).

Element	wt. %	Atom / %
	Sp. 1	Sp. 1
Kisik	23,38	56.61
Titan	44,52	36.02
Srebro	20,52	7.37

Ukupno	88,42	100

Kvalitativni rezultati EDS analize TiO₂ NT@Ag(2) (slika 5.10) dobivenog pomoću UV LED lampe jasno pokazuju karakteristične pikove odnosno energijske odzive (tablica 5.1) za atome O i Ti dok za Ag pokazuju vrlo mali odziv zbog male količine površinskih atoma srebra (SEM slike 5.6 d-e) što se vidi iz kvantitativne analize, tablica 5.3.



Slika 5.10. Grafički prikaz rezultata EDS analize TiO₂ NT@Ag(2) spot 5.

Tablica 5.3. Kvantitativni rezultati EDS analize TiO₂ NT@Ag(2).

Element	wt. %					Atom / %				
	Sp. 1	Sp. 2	Sp. 3	Sp. 4	Sp. 5	Sp. 1	Sp. 2	Sp. 3	Sp. 4	Sp. 5
Kisik	44,01	47,04	42,15	48,67	44,40	71,53	71,49	70,33	72,19	71,23
Titan	52,43	56,13	52,49	55,98	53,20	28,47	28,51	29,27	27,75	28,52
Srebro	0,00	0,00	1,63	0,29	1,06	0,00	0,00	0,40	0,06	0,25

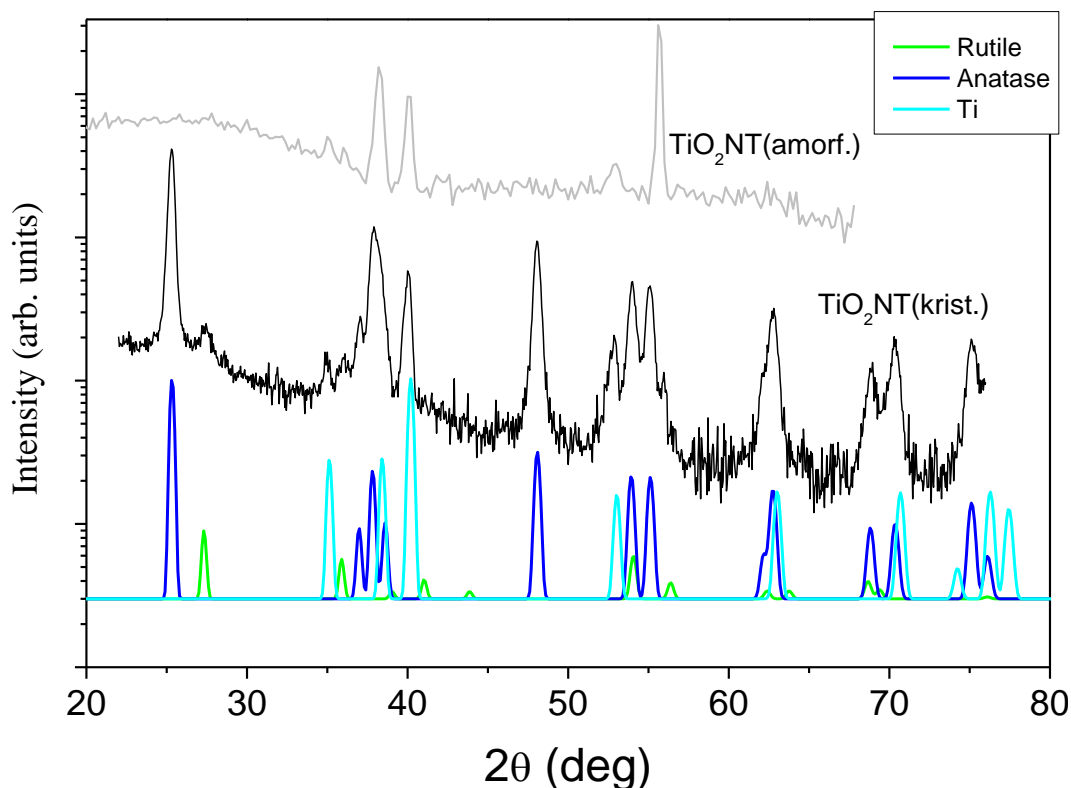
Ukupno	96,45	103,18	96,27	104,95	98,67	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

5.3. Rendgenska difrakcija

Kako bi se utvrdila kristalna struktura pripremljenih TiO₂ NT i materijala kojima su dekorirani uzorci TiO₂ NT, te eventualno prisustvo različitih faza, primjenjena je rendgenska difrakcija pod malim kutem.

Na slici 5.11 nalaze se difraktogrami poznatih uzoraka (preuzeti iz baze podataka) Ti, anatasa, i rutila koji su se zatim usporedili s difraktogramom uzorka snimljenog odmah nakon anodizacije, odnosno očekivano amorfno uzorka TiO₂ NT (prije grijanja) i difraktogramom kristalizirao uzorka TiO₂ NT snimljenog poslije grijanja na 500 °C. Rendgenska analiza potvrdila je sva očekivanja. Usporedbom difraktograma (slika 5.11) vidljivo je kako je uzorak „amorfni“

očekivano amorfan te se opažaju jedino linije titana. Titan se opaža zato što se Ti folija na kojoj je rađena anodizacija nalazi ispod nanocjevčica i izvan područja na kojem je izvedena anodizacija. Uzorak TiO₂ NT nakon kristalizacije (grijanjem na 500 °C) prema omjeru najjačih pikova na 25,3 i 27,4 sadrži 94 % anatasa i 5 % rutilne kristalne faze.

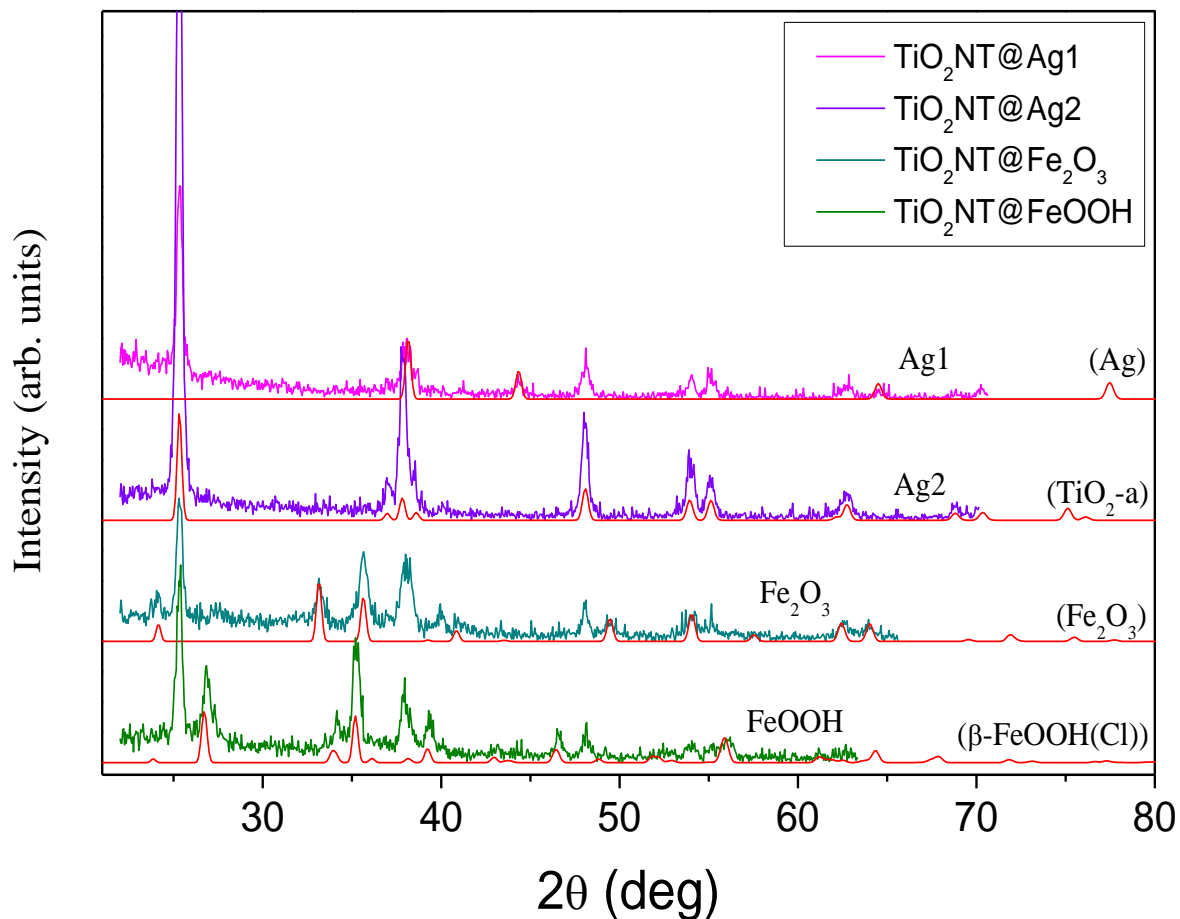


Slika 5.11. Usporedba difraktograma poznatih uzoraka Ti, anatasa i rutila sa sintetiziranim TiO₂ NT uzorcima odmah nakon anodizacije.

Difraktogrami uzoraka TiO₂ NT nakon dekoracije prikazani su na slici 5.12. Crvene linije difraktograma, od gore prema dolje, prikazuju poznate uzorke (preuzeti iz baze podataka); Ag, TiO₂ anatas i Fe₂O₃, akagenita (kemijska formula Fe₂O₄Cl_{0,42}H_{2,32}) dok linije u preostalim bojama predstavljaju difraktogram uzorka sintetiziranih u ovome radu. Uzorak Ag(1) dobiven je pomoću živine lampe sadrži veću količinu srebra, odnosno 7,34 At% kako se vidi iz EDS rezultata. Taj uzorak, očekivano, pokazuje maksimime karakteristične za srebro. Uzorak Ag(2) dobiven primjenom UV LED lampe nije pokazao pikove karakteristične za srebro zato što su tijekom sinteze nastale samo male nanočestice Ag (slike 3.6 d-f), te je EDS-om opaženo ispod 0,5 At.% srebra i to samo na pojedinim dijelovima uzorka. Uzorak dekoriran hidrotermalnom reakcijom u otopini željeznog klorida te naknadno žaren na 400 °C kako bi se dobila dekoracija željeznim

oksidom, u rendgenskom difraktogramu pokazuje maksimume hematita Fe_2O_3 . Uzorak $\text{TiO}_2\text{NT@Fe}_2\text{O}_3$ sačinjava pretežito anatasa, 5 – 10 % rutil i Fe_2O_3 (hematit).

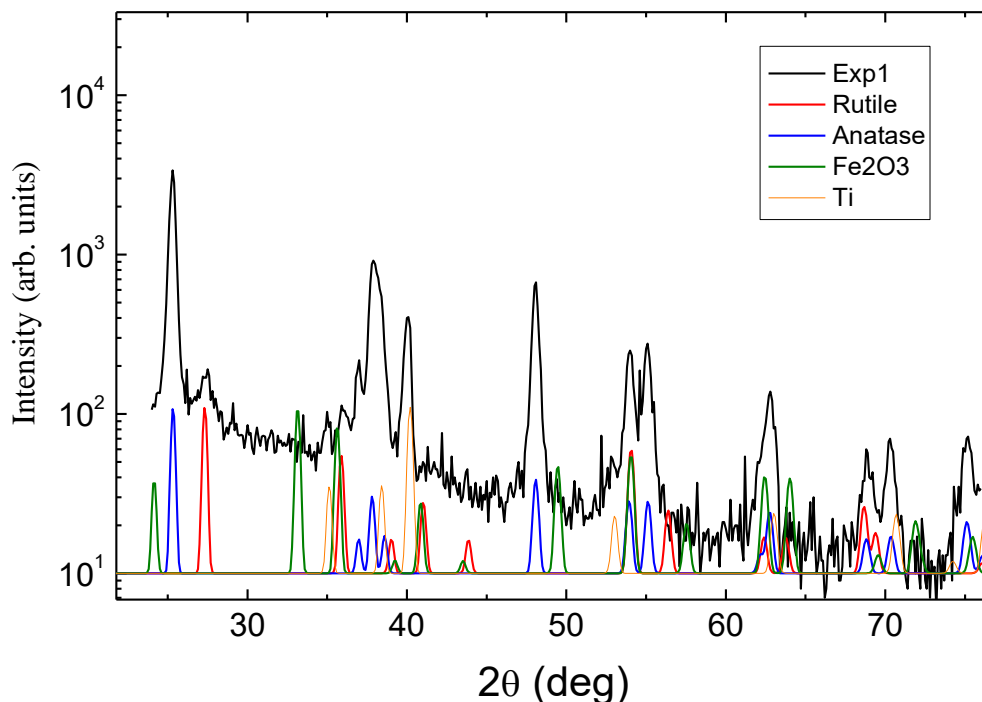
Difraktogram uzorka dekoriranog u otopini željeznog klorida snimljen prije grijanja, označen je kao $\text{TiO}_2\text{NT@FeOOH}$. Ovaj uzorak, osim pikova anatasa, pokazuje maksimume koji najbolje odgovaraju mineralu Akaganeitu, kemijske formula $\text{Fe}_2\text{O}_4\text{Cl}_{0.42}\text{H}_{2.32}$ koji je monoklinske strukture, dimenzija rešetke $a=10.587 \text{ \AA}$, $b=3.0311 \text{ \AA}$, $c=10.515 \text{ \AA}$, $\beta=90.03^\circ$.



Slika 5.12. Usporedba difraktograma sintetiziranih uzoraka s Ag, FeOOH i Fe_2O_3 .

Na slici 5.13 nalazi se rendgenska analiza uzorka na kojem je provedena neuspjela dekoracija površine TiO_2 NT sa željezom prema postupku opisanom u radu G. Rao i sur.[69] Svrha pokusa bila je dobivanje površinske dekoracije TiO_2 s FeOOH i Fe_2O_3 . Na slici su prikazani položaji maksimuma Ti, TiO_2 u kristalnoj fazi anatasa i rutila, te Fe_2O_3 iz baze podataka i uspoređeni s

potencijalnim uzorkom $\text{TiO}_2\text{NT@FeOOH/Fe}_2\text{O}_3$ (slika 5.13). Unatoč tome što dekoriranje površine TiO_2 prema radu G. Rao i sur. nije uspjelo, uvidom u difraktogramе uzorka dobivena je potvrda kako se nakon elektrokemijske anodizacije Ti folije i žarenja iste pri $500\text{ }^\circ\text{C}$ dobije kristalna faza anatasa s vrlo malim udjelom rutila.

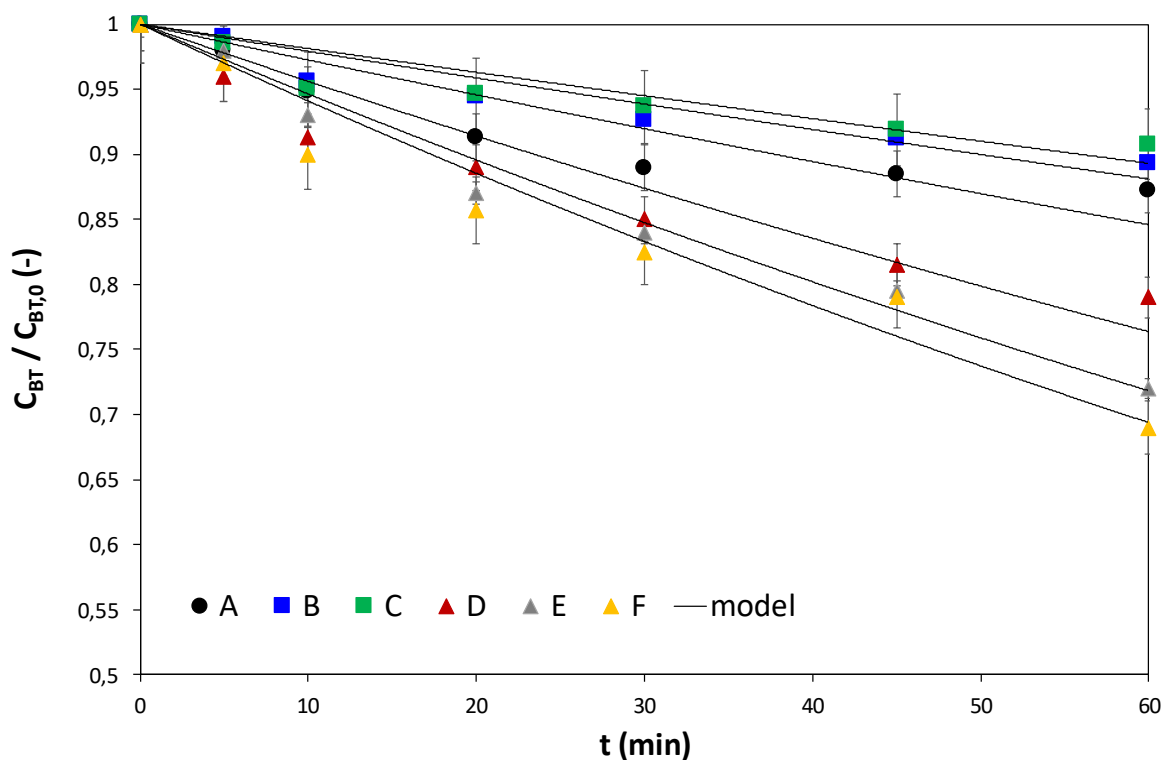


Slika 5.13. Usporedba difraktograma uzorka, Exp1, nakon sinteze prema radu G. Rao i sur. s čistim uzorcima Ti, anatasa, rutila i Fe_2O_3 .

5.4. Fotokatalitička aktivnost

Na slici 5.14 prikazana je kinetika razgradnje modelnog zagađivača 1H – benzotriazola (BT), koncentracije $C_{\text{BT},0} = 0,5\text{ mg dm}^{-3}$ u vodenom mediju $pH = 7,0 \pm 0,4$, uz primjenu fotokatalizatora sintetiziranih u ovom radu. Model koji opisuje eksperimentalne rezultate odgovara kinetici prvoga reda. Anodizirani, nepolirani, TiO_2 NT pokazao se kao najlošiji fotokatalizator, a kao nešto bolji pokazao se anodizirani polirani TiO_2 NT. Ovakav ishod rezultata može se objasniti nešto boljom uređenosti strukture samoorganiziranih TiO_2 nanocjevčica kod poliranog uzorka s obzirom na nepolirani uzorak (slike 5.2a-b). Sljedeći najbolji fotokatalizator pokazao se fotokatalitički standard P25 koji sadrži antas i rutil kristalne strukture. Kao najbolji fotokatalizatori pokazali su

se uspješno površinski modificirane (dekorirane) TiO₂ nanocjevčice. Fotokatalizatori s metalnim česticama srebra pokazali su bolja fotokatalitička svojstva za razgradnju BT u usporedbi s uzorcima koji su dekorirani hematitom (Fe₂O₃). Ovoj uočljivoj razlici između Ag i Fe₂O₃ zasigurno je pridonio učinak rezonancije površinskih plazmona koji se javlja kod metalnih nanočestica (slika 3.6). Međusobnom usporedbom dva fotokatalizatora dekorirana srebrom, nešto bolja fotokatalitička svojstva daje TiO₂ NT@Ag (1) s obzirom na TiO₂ NT@Ag (2). Također, kao što je malo prije spomenuto, bolju fotokatalitičku aktivnost Ag(1) s obzirom na Ag(2) može se prepisati manjim česticama srebrna na površini fotokatalizatora Ag(1) što izravno kao posljedicu ima pojačavanje rezonancije površinskih plazmona odnosno dolazi do jačeg crvenog pomaka.



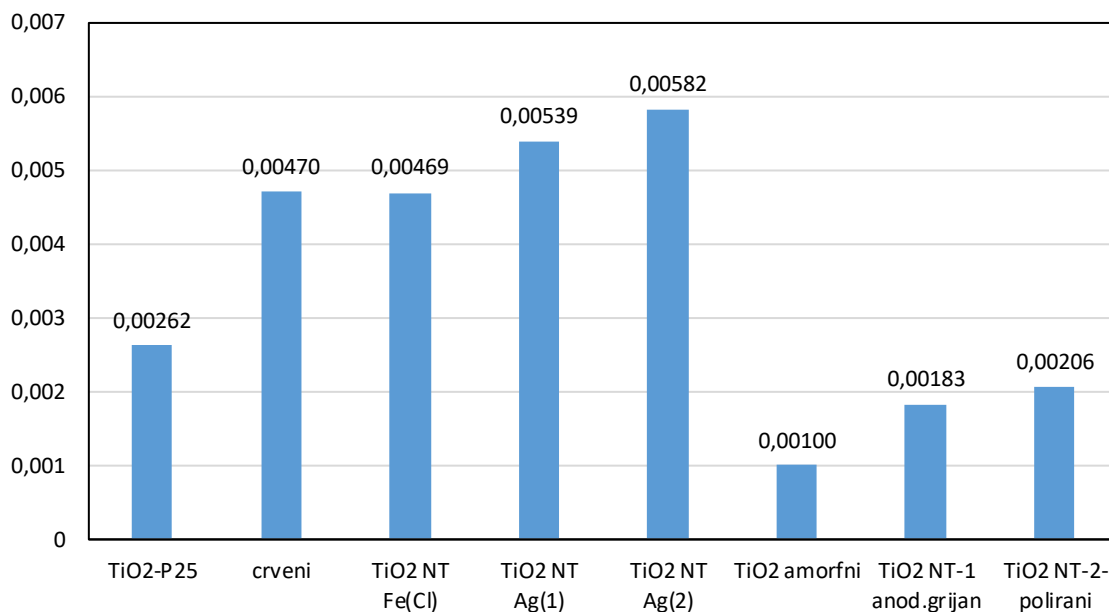
Slika 5.14. Kinetika razgradnje BT u reakcijskoj ćeliji uz razne katalizatore: A, B, C, D, E, F; $C_{BT,0} = 5 \text{ mg dm}^{-3}$, $\text{pH} = 7,0 \pm 0,4$. Prikazane su srednje vrijednosti 4. ciklusa od 60 minuta. Greška prikazuje odstupanja eksperimentalnih točaka u pojedinom ciklusu. Model odgovara kinetici 1. reda ($C_{BT} / C_{BT,0} = -kt.$)

Legenda:

- (A) TiO₂ P25 – fotokatalitički standard
- (B) TiO₂ NT – nepolirano, anodizirano i grijano na 500 °C
- (C) TiO₂ NT – polirano, anodizirano i grijano na 500 °C
- (D) TiO₂ NT@Fe₂O₃ – hematit
- (E) TiO₂ NT@Ag (1) – sinteza pomoću živine lampe, $\lambda = 366$ nm
- (F) TiO₂ NT@Ag (2) – sinteza pomoću UV LED lampe, $\lambda = 365$ nm

Na slici 5.15 nalazi se usporedba određenih konstanti brzina reakcija. Na grafu se nalaze preliminarni podaci konstanti brzina reakcija za katalizator TiO₂ NT@FeOOH i za amorfni TiO₂ NT (bez grijanja na 500 °C). Međusobnom usporedbom TiO₂ NT@FeOOH (na grafu označeno kao TiO₂ NT Fe(Cl)) i hematita (na grafu označeno kao crveni) primjećuje se beznačajna razlika u konstantama brzine reakcije, dok u usporedbi s P25 dolazi do značajnog poboljšanja fotokatalitičke aktivnosti.

određene konstante brzina reakcija, k (min⁻¹)



Slika 5.15. Usporedba dobivenih konstanti razgradnje BT (k, min^{-1}) prema prikazanoj kinetici razgradnje uz razne fotokatalizatore.

6. ZAKLJUČAK

Elektrokemijskom oksidacijom uspješno su sintetizirane samoorganizirajuće TiO₂ nanocjevčice. Daljnjom toplinskom obradom uzorka, grijanjem na 500 °C, uspješno je dobivena anatasna kristalna struktura koja je sukladno teoriji najbolji fotokatalizator. U radu su provedena dva postupka površinskog modificiranja TiO₂ željezom te jedan postupak dekoracije srebrom postupkom fotoredukcije, ali s dva različita izvora UV zračenja. Od spomenutih dekoracija željezom odnosno FeOOH / Fe₂O₃ jedna je uspješno provedena te je opisana u radu, dok su obje dekoracije srebrom bile uspješne. U usporedbi s P25 i „čistim“ amorfnim i anatasnim oblikom samoorganiziranih TiO₂ nanostrukture, sve tri modifikacije pokazale su bolju fotokatalitičku aktivnost za modelni onečišćivač benzotriazol uz primjenu simuliranog sunčevog zračenja. Ovaj rezultat ukazuje na potencijalnu primjenu u radu opisanih metoda sinteze za pripravu budućih komercijalnih fotokatalizatora.

7. LITERATURA

- [1] M. V. Diamanti, B. Del Curto, M.P. Pedferri, Anodic oxidation of titanium: from technical aspects to biomedical applications, *J. Appl Biomater. Biomech*, 9 (2011) 55-69 DOI: 10.5301/JABB.2011.7429.
- [2] F. Mura, A. Masci, M. Pasquali, A. Pozio, Stable TiO₂ nanotube arrays with high UV photoconversion efficiency, *Electrochimica Acta*, 55 (2010) 2246-2251.
- [3] Q. Zhang, Q. Li, J. Li, R. Bai, Photocatalysis of TiO₂ Sheets Prepared by Templating Filter Paper, *Chinese Journal of chemical physics*, 24 (2011) DOI:10.1088/1674-0068/24/01/85-90.
- [4] A. Pervez, K. Javed, Z. Iqbal, M. Shahzad, U. Khan, H. Latif, S. A. Shan, N. Ahmad, Fabrication and comparison of Dyesensitized solar cells by using TiO₂ and ZnO as photo electrode, *Optik* (2018), doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.12.044>.
- [5] Z. Dong, D. Ding, T. Li, C. Ning, Ni-doped TiO₂ nanotubes photoanode for enhanced photoelectrochemical water splitting, *Applied Surface Science* (2018), doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.03.031>.
- [6] G. Zu, H. Li, S. Liu, D. Li, J. Wang, J. Zhao, Highly efficient mass determination of TiO₂ nanotube arrays and its application in lithium-ion batteries. *Susmat* (2018), doi: 10.1016/j.susmat.2018.e00079.
- [7] O. Alev, E. Şennik, N. Kiliç, Z. Z. Öztürk, Gas sensor application of hydrothermally growth TiO₂ nanorods, *Procedia Engineering*, 120 (2015) 1162 – 1165.
- [8] Gong, D., Grimes, C., Varghese, O., Hu, W., Singh, R., Chen, Z., & Dickey, E. (2001). Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation, *Journal of Materials Research*, 16 (12) 3331-3334, doi:10.1557/JMR.2001.0457.
- [9] S. Moon, B. Kim, C. Yang, Y. Jeong, Effect of Bath Type on the Formation of TiO₂ Nanotubes in Fluoride Containing Aqueous Solution, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 12 (2012) 1230 – 1233.

- [10] S. Sreekantan, K. A. Saharudin, L.C. Wei, Formation of TiO₂ nanotubes via anodization and potential applications for photocatalysts, biomedical materials, and photoelectrochemical cell, *Materials Science and Engineering*, 21 (2011) 012002.
- [11] The European Commission, COMMISSION RECOMMENDATION of 18 October 2011 on the definition of nanomaterial, *Official Journal of the European Union*, 54 (2011) 38-40.
- [12] S. Kurajica, S. Lučić – Blagojević, *Uvod u nanotehnologiju*, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 2017.
- [13] Buzea C., Pacheco I. (2017) *Nanomaterials and their Classification*. In: Shukla A. (eds) *EMR/ESR/EPR Spectroscopy for Characterization of Nanomaterials. Advanced Structured Materials*, vol 62. Springer, New Delhi.
- [14] Buzea, C., Pacheco, II., Robbie, K.: *Nanomaterials and nanoparticles: sources and toxicity*. *Biointerphases* 2, MR17-71 and references therein (2007).
- [15] J. M. Tour, *Top-Down versus Bottom-Up Fabrication of Graphene-Based Electronics*, *Chemistry of Materials*, 26 (2014) 163 – 171.
- [16] S. H. Cha, S-S. Kim, S. K. Cho, J. J. Kim, *Bottom-Up Filling Using Electrochemical Oxidation on Patterned Wafers*, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 8 (2005) 170-172.
- [17] <https://www.intechopen.com/books/nanoelectronics-and-materials-development/aspects-of-nanoelectronics-in-materials-development> (pristupljeno 14. travnja 2019.)
- [18] G. M. Bedinger, *Titanium - 2014 Minerals Yearbook*, U.S. Geological Survey
- [19] D. Regonini, C. R. Bowen, A. Jaroenworarluck, R. Stevens, *A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO₂ nanotubes*, *Materials Science and Engineering*, 74 (2013) 377–406
- [20] J-G. Li, T. Ishigaki, X. Sun, *Anatase, Brookite, and Rutile Nanocrystals via Redox Reactions under Mild Hydrothermal Conditions: Phase-Selective Synthesis and Physicochemical Properties*, *J. Phys. Chem.*, 111 (2007) 4969-4976
- [21] <http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2.html> (pristupljeno 14. travnja 2019.)

- [22] F. Jović, V. Tomašić, Heterogena fotokataliza: osnove i primjena za obradu onečišćenog zraka, *Kemija u industriji*, 60 (2011) 387 – 403.
- [23] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature*, 238 (1972) 37-38.
- [24] A. Di Paola, M. Bellardita, L. Palmisano, Brookite, the Least Known TiO₂ Photocatalyst, *Catalyst*, 3 (2013) 36 – 73.
- [25] T. A. Kandiel, L. Robben, A. Alkaim, D. Bahnemann, Brookite versus anatase TiO₂ photocatalysts: Phase transformations and photocatalytic activities, *Photochemical & Photobiological Sciences*, DOI: 10.1039/c2pp25217a.
- [26] D. C. Hurum, A. G. Agrios, K. A. Gray, T. Rajh, M. C. Thurnauer, Explaining the Enhanced Photocatalytic Activity of Degussa P25 Mixed-Phase TiO₂ Using EPR, *J. Phys. Chem. B.*, 107 (2003) 4545 – 4549.
- [27] T. Kawahara, Y. Konishi, H. Tada, N. Tohge, J. Nishii, S. Ito, A Patterned TiO₂(Anatase)/TiO₂(Rutile) Bilayer-Type Photocatalyst: Effect of the Anatase/Rutile Junction on the Photocatalytic Activity, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41 (2002) 2935.
- [28] A. Mills, C. O'Rourke, K. Moore, Correlation between the photocatalysed oxidation of methylene blue in solution and the reduction of resazurin in a photocatalyst activity indicator ink (Rz Paii), *Journal of Photochemistry and Photobiology A. Chemistry*, 330 (2016) 86-89, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.07.020> .
- [29] B. Liu, X. Zhao, C. Terashima, A. Fujishima, K. Nakata, Thermodynamic and kinetic analysis of heterogeneous photocatalysis for semiconductor systems, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16 (2014) 8751, DOI: 10.1039/c3cp55317e
- [30] C. S. Turchi, D. F. Ollis, Photocatalytic Degradation of Organic Water Contaminants: Mechanisms Involving Hydroxyl Radical Attack, *Journal of Catalysis*, 122 (1990) 178 – 192.
- [31] P. Pichat, *Photocatalysis and water purification from fundamentals to recent applications*, 1stedn, Wiley-VCH, Germany, 2013

- [32] S. Rehman, R. Ullah, A. M. Butt, N. D. Gohar, Strategies of making TiO₂ and ZnO visible light active, *Journal of Hazardous Materials* 170 (2009) 560 – 569.
- [33] B. Ohtani, Y. Ogawa, S. Nishimoto, Photocatalytic Activity of Amorphous-Anatase Mixture of Titanium(IV) Oxide Particles Suspended in Aqueous Solutions, *J. Phys. Chem. B*, 101 (1997) 3746-3752
- [34] S. T. Kochuveedu, D – P. Kim, D. H. Kim, Surface-Plasmon-Induced Visible Light Photocatalytic Activity of TiO₂ Nanospheres Decorated by Au Nanoparticles with Controlled Configuration, *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 (2012) 2500 – 2506
- [35] X. He, Y. Cai, H. Zhang, C. Liang, Photocatalytic degradation of organic pollutants with Ag decorated free – standing TiO₂ nanotube arrays and interface electrochemical response, *Journal of Materials Chemistry*, 21 (2011) 475 – 480.
- [36] T. Hirakawa, P. V. Kamat, Charge Separation and Catalytic Activity of Ag@TiO₂ Core-Shell Composite Clusters under UV-Irradiation, *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005) 3928 – 3934.
- [37] A. Kudo, Y. Miseki, Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting, *Chem. Soc. Rev.*, 238 (2009) 253 – 278.
- [38] J. Jana, M. Ganguly, T. Pal, Enlightening surface plasmon resonance effect of metal nanoparticles for practical spectroscopic application, *RSC Adv.*, 6 (2016) 86174-86211.
- [39] S. Banerjee, S. C. Pillai, P. Falaras, K. E. O'Shea, J. A. Byrne, D. D. Dionysiou, New Insights into the Mechanism of Visible Light Photocatalysis, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 5 (2014) 2543, DOI: 10.1021/jz501030x.
- [40] C. A. Grimes, G. K. Mor, *TiO₂ nanotube arrays: Synthesis, Properties, and Applications*. New York: Springer, 2009.
- [41] G. G. Bessegato, T. T. Guaraldo, M. V. B. Zanoni, Enhancement of Photoelectrocatalysis Efficiency by Using Nanostructured Electrodes, DOI: <http://dx.doi.org/10.5772/58333>
- [42] J. M. Macak, H. Tsuchiya, A. Ghicov, K. Yasuda, R. Hahn, S. Bauer, P. Schmuki, TiO₂ nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 11 (2007) 3–18.

- [43] N. Nyein, W. K. Tan, G. Kawamura, A. Matsuda, Z. Lockman, TiO₂ nanotube arrays formation in fluoride/ethylene glycol electrolyte containing LiOH or KOH as photoanode for dye – sensitized solar cell, *Journar of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 343 (2017) 33 – 39.
- [44] Z. Lockman, S. Sreekantan, S. Ismail, L. Schmid – Mende, J. L. MacManus – Driscoll, Influence of anodisation voltage on the dimension of titania nanotubes, *Journarl of Alloys and Compounds*, 503 (2010) 359 – 364.
- [45] S. Sreekantana, Z. Lockmana, R. Hazana, M. Tasbihi, L. K. Tong, A. R. Mohamed, Influence of electrolyte pH on TiO₂ nanotube formation by Ti anodization, *Journal of Alloys and Compounds*, 485 (2009) 478–483.
- [46] M. Michalska-Domańska, P. Nyga, M. Czerwiński, Ethanol-based electrolyte for nanotubular anodic TiO₂ formation, *Corrosion Science*, 134 (2018) 99 – 102, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.02.012>
- [47] <https://www.adamequipment.com/aeblog/what-are-analytical-balances> (pristupljeno 20. travnja 2019.)
- [48] https://www.mt.com/us/en/home/products/Laboratory_Weighing_Solutions/Analytical/Advance_d/ML-T_Analytical_Balances/ML104T.html (pristupljeno 20. travnja 2019.)
- [49] <https://www.asonic-ultrasoniccleaners.com/2018/02/20/ultrasonic-cleaners/> (pristupljeno 20. travnja 2019.)
- [50] <http://www.pinkaley.com/ultrasonic-cleaner-cd-4800.html> (pristupljeno 20. travnja 2019.)
- [51] <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=27964> (pristupljeno 20. travnja 2019.)
- [52] <https://uk.farnell.com/gw-instek/psp-603/psu-1ch-60v-3-5a-programmable/dp/4911751> (pristupljeno 20. travnja 2019.)
- [53] <https://www.myflukestore.com/product/fluke-289-true-rms-industrial-logging-multimeter> (pristupljeno 20. travnja 2019.)
- [54] <http://inko.hr/hr/detalji/22> (pristupljeno 20. travnja 2019.)

- [55] <https://www.amazon.com/Hydrothermal-Synthesis-Autoclave-High-Pressure-Customizable/dp/B07PXKC6WZ> (pristupljeno 20. travnja 2019.)
- [56] L. Yu, Z. Wang, L. Zhan, H. B. Wu, X. W. Lou, TiO₂ nanotube arrays grafted with Fe₂O₃ hollow nanorods as integrated electrodes for lithium-ion batteries, *Journal of Materials Chemistry A*, 1 (2013) 122 – 127.
- [57] M. Plodinec, A. Gajović, G. Jakša, K. Žagar, M. Čeh, High-temperature hydrogenation of pure and silver-decorated titanate nanotubes to increase their solar absorbance for photocatalytic applications, *Journal of Alloys and Compounds*, 591 (2014) 147 – 155.
- [58] https://myscope.training/#/SEMlevel_3_1 (pristupljeno 23. travnja 2019.)
- [59] J. Bergström, Experimental Characterization Techniques, *Mechanics of Solid Polymers, Theory and Computational Modeling*, 2015 19 – 114, DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-31150-2.00002-9>
- [60] J. Macan, Interna skripta: Struktura i svojstva anorganskih nemetalnih materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2006.
- [61] <https://wiki.anton-paar.com/en/grazing-incidence-small-angle-x-ray-scattering-gisaxs/> (pristupljeno 30. travnja 2019)
- [62] D-M. Smilgies, P. Busch, D. Posselt, C. M. Papadakis, Characterization of Polymer Thin Films with Small-Angle X-ray Scattering under Grazing Incidence (GISAXS), *Synchrotron Radiation News*, Issue 15 (2002) 35-42.
- [63] B. Trček, D. Žigon, V. Kramarić Zidar, P. Auersperger, The fate of benzotriazole pollutants in an urban oxic intergranular aquifer, *Water Research*, 131 (2018) 264 – 273.
- [64] Y. S. Liu, G. G. Ying, A. Shareef, R. S. Kookana, Biodegradation of three selected benzotriazoles in aquifer materials under aerobic and anaerobic conditions, *Journal of Contaminant Hydrology*, 151 (2013) 131 – 139.
- [65] H. Guo, A. S. Barnard, Thermodynamic modelling of nanomorphologies of hematite and goethite, *Journal of Materials Chemistry*, 21 (2011) 11566 – 11577.

[66] <https://www.silap.com/en/spm/services/lampade-uv/?fbclid=IwAR37CSOILGa0sGyTZYwfljE11a0-tw1jPdusRHEoXtDMLZFXMpHMn3fkOQI>
(pristupljeno 30. travnja 2019.)

[67] <https://label.averydennison.com/content/dam/averydennison/lpm-responsive/na/doc/technical-bulletins/technical%20marketing%20bulletins/uv-led-inks-technical-bulletin.pdf> (pristupljeno 30. travnja 2019.)

[68] <https://www.unamur.be/universite/services/microscopie/sme-documents/Energy-20table-20for-20EDS-20analysis-1.pdf> (pristupljeno 30. travnja 2019.)

[69] G. Rao, H. Zhao, J. Chen, W. Deng, B. Jung, A. Abdel – Wahab, B. Batchelor, Y. Li, FeOOH and Fe₂O₃ co – grafted TiO₂ photocatalysts for bisphenol A degradation in water, Catalysis Communications, 97 (2017) 125 – 129.

8. SAŽETAK

Materijali bazirani na nanostrukturiranom TiO₂ jedni su od najistraživanijih materijala posljednjih 40ak godina, a u ovom radu je ovaj materijal proučavan sa svrhom primjene u fotokatalizi. Jedno od glavnih ograničenja za navedenu primjenu TiO₂ u fotokatalizi je široki energijski procjep, $E_g = 3,2$ eV, čime je njegova moguća primjena ograničena samo na UV zračenje. Kako bi se povećala efikasnost TiO₂ nanostruktura kao fotokatalizatora te proširilo spektralno područje u kojem je fotokatalizator aktivan, primijenjeni su različiti pristupi modifikacije sintetiziranih TiO₂ nanostruktura. Sama sinteza samoorganizirajućih TiO₂ NT provedena je elektrokemijskom oksidacijom u organskom elektrolitu etilen glikolu s 0,3 % NH₄F i 12 % H₂O pri naponu od 60 V, 3 sata. Površinska modifikacija srebrom odrađena je fotoredukcijskim postupkom, dok je dekoriranje s FeOOH / Fe₂O₃ postignuto hidrotermalnom sintezom. Za karakterizaciju se koristila skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM), energijski razlučujuća rendgenska spektroskopija (EDS) i rendgenska difrakcija. Kao modelno onečišćivalo korišten je benzotriazol (BT), a u fotokatalitičkom testu svi fotokatalizatori ponašali su se po kinetici prvoga reda.

Ključne riječi: TiO₂ nanocjevčice, benzotriazol, fotokatalizator, dekoracija

9. SUMMARY

Materials based on nanostructured TiO₂ are among the most prominent materials of the last 40 years, and have been studied for the purpose of use in photocatalysis. One of the main limitations for the application of TiO₂ in photocatalysis is a wide energy bandgap, $E_g = 3.2$ eV, so its possible application being limited to UV radiation. In order to increase the efficiency of the TiO₂ nanostructure as a photocatalyst and expand the spectral area in which the photocatalyst is activated, different approaches to modifications of the synthesized nanoparticles of TiO₂ were applied. The synthesis of self-assembled TiO₂ NT was obtained by electrochemical oxidation in organic electrolyte ethylene glycol with 0.3% NH₄F and 12% H₂O at 60V voltage for 3 hours. Surface modification with silver was done by photo-reduction, while decoration with FeOOH / Fe₂O₃ was achieved by hydrothermal synthesis. SEM, EDS and XRD were used as characterization methods. Benzotriazole was used as model pollutant, while all the photocatalysts in photocatalytic test behaved on the kinetics of the first order.

Key words: TiO₂ nanotubes, benzotriazole, photocatalyst, decoration

10. ZAHVALA

Prije svega ovim putem bih se htio zahvaliti izv. prof. dr. sc. Vladimiru Dananiću s Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu na ukazanom povjerenju i preporuci za rad na istraživanju na Zavodu za fiziku materijala na Institutu Ruđer Bošković kod mentorice dr. sc. Andreje Gajović. Također, posebno bih se htio zahvaliti i mentorici dr. sc. Gajović kao i njenom doktorandu mr. sc. appl. chem. Vedranu Kojiću na poklonjenom vremenu, savjetima i svojoj pomoći koju su mi pružili s ciljem što kvalitetnije izrade ovog rada.

Nadalje, ovim putem se zahvaljujem svojim roditeljima i velikom prijatelju Danijelu Škrtiću na svojoj podršci i savjetima koje su mi pružali kroz čitavo akademsko obrazovanje. Te jedna posebna zahvala S., koja me uvijek gurala naprijed.

11. ŽIVOTOPIS

Marko Rukavina, rođen 1994. u Zagrebu gdje je završio osnovnoškolsko i srednjoškolsko obrazovanje nakon čega upisuje studij Primijenjene kemije na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu (FKIT). Diplomski studij nastavlja na istom fakultetu gdje u 2018. godini upisuje usmjerenje Specifični materijali i napredne tehnologije na studiju Primijenjene kemije. Za vrijeme studiranja bio je demonstrator na Zavodu za mjerenje i automatsko vođenje procesa (kolegij Primjena i programiranje računala) te je u dva mandata obnašao funkciju tajnika Studentsko zboru Fakulteta. Kao i predstavnika preddiplomskog studija PK, i člana Povjerenstva za promicanje imena Fakulteta te je bio aktivan član Studentske sekcije Hrvatskog društva kemijskih inženjera i tehnologa. Također, za vrijeme studiranja bio je stalni član nacionalne karate reprezentacije kao i višestruki seniorski i sveučilišni prvak Hrvatske u lakoj kategoriji (-60 kg) u karateu. Od značajnijih akademskih uspjeha zabilježio je:

- Rektorova nagrada za uspjehe pojedinaca ili timova u ak. god. 2016./2017. – za iznimne sportske uspjehe u karateu.
- Prvo mjesto (kao tim) na međunarodnom natjecanju PRINTCR3DIT 2018 (SINTEF) – financirano iz programa Europske unije Horizont 2020 – istraživanje i razvoj.
- U ak.god. 2018./2019. dobitnik stipendije za izvrsnost grada Zagreba.