Hidrotermalna sinteza i fotokatalitička aktivnost nanokristalnih čvrstih otopina sustava TiO2-Fe2O3

Marić, Ivan

Master's thesis / Diplomski rad

2018

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

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:813832

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-25**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb

Sveučilište u Zagrebu

PRIDOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Kemijski odsjek

IVAN MARIĆ

HIDROTERMALNA SINTEZA I FOTOKATALITIČKA AKTIVNOST NANOKRISTALNIH ČVRSTIH OTOPINA SUSTAVA TiO_2-Fe_2O_3

Diplomski rad

predložen Kemijskom odsjeku

Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

radi stjecanja akademskog stupnja

magistra kemije

Zagreb, 2018.

Ovaj diplomski rad izrađen je u laboratoriju za molekulsku fiziku i sintezu novih materijala, Zavod za fiziku materijala, na Institutu Ruđer Bošković pod mentorstvom dr. sc. Marijana Gotića i dr. sc. Gorana Štefanića. Nastavnik imenovan od strane Kemijskog odsjeka je dr. sc. Dubravka Matković-Čalogović.

Zahvala

Zahvaljujem se mentorima dr. sc. M. Gotiću i dr. sc. G. Štefaniću na predloženoj temi, pomoći tijekom izrade diplomskog rada, usmjeravanju u radu, prenesenom znanju, profesionalnosti te velikoj motivaciji i podršci u izradi diplomskog rada.

Također se zahvaljujem dr. sc. D. Matković-Čalogović na vremenu, susretljivosti i savjetima vezanim za diplomski rad.

Hvala svim zaposlenicima laboratorija za molekulsku fiziku i sinteze novih materijala i laboratorija za sintezu novih materijala na ugodnoj atmosferi tijekom rada, pomoći u laboratorijima i pomoći sa instrumentima.

Hvala kolegama i prijateljima na svim lijepim uspomenama u zadnjih 5 godina.

Naposljetku, želim se zahvaliti svojoj obitelji i Ivani na razumijevanju, podršci i pomoći tijekom cijelog studiranja.

SADRŽAJ

SAŽETAK V
ABSTRACT VI
1. UVOD 1
2. LITERATURNI PREGLED 4
2.1. Hidrotermalna sinteza nanomaterijala 5
2.1.1. Brza ekspanzija superkritičnog fluida 6
2.1.2. Brza termalna dekompozicija prekursora u otopini 7
2.2. Pregled sustava TiO_2-Fe_2O_3 8
2.3. Principi i mehanizam razgradnje boja pomoću fotokatalizatora temeljenih na TiO_2 13
2.3.1. Indirektni mehanizam razgradnje boja 14
2.3.2. Direktni mehanizam razgradnje boje 15
2.3.3. Faktori koji utječu na degradaciju boja 15
3. EKSPERIMENTALNI DIO 18
3.1. Kemikalije 19
3.2. Priprava otopina 19
3.3. Hidrotermalna sinteza uzoraka TiO_2-Fe_2O_3 20
3.4. Ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti sintetiziranih uzoraka 22
3.5. Instrumentne metode karakterizacije uzoraka i ispitivanja fotokatalitičke aktivnosti uzoraka 24
3.5.1. Rendgenska difrakcija na polikristalnom uzorku 24
3.5.2. Ramanova spektroskopija 26
3.5.3. Mössbauerova spektroskopija 27
3.5.4. Transmisijska elektronska mikroskopija 29
3.5.5. Pretražna elektronska mikroskopija 31
3.5.6. UV-VIS spektroskopija 32
4. REZULTATI I RASPRAVA 34
4.1. Karakterizacija uzoraka TiO_2 i čvrstih otopina TiO_2-Fe_2O_3 difrakcijom rentgenskog zračenja 35
4.2. Rezultati Ramanove spektroskopije 40
4.3. Rezultati Mössbauerove spektroskopije 44
4.4. Pretražna elektronska mikroskopija 47
4.4.1. EDS analiza 52
4.5. Transmisijska elektronska mikroskopija 54
4.6. Rezultati fotokatalitičkih mjerenja 57
5. ZAKLJUČAK 59
6. POPIS KRATICA I OZNAKA 62
7. LITERATURNI IZVORI 64
8. ŽIVOTOPIS 68

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Diplomski rad

SAŽETAK

HIDROTERMALNA SINTEZA I FOTOKATALITIČKA AKTIVNOST NANOKRISTALNIH ČVRSTIH OTOPINA SUSTAVA TiO_2-Fe_2O_3

Ivan Marić

U ovom diplomskom radu sintetizirane su čvrste otopine sustava TiO_2-Fe_2O_3 hidrotermalnim tretmanom u velikom rasponu množinskog udjela željezovih iona (do 50 %). Uzorci su pripravljeni iz vodenih otopina $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ i $TiCl_4$. Spojevi su analizirani rendgenskom difrakcijom na prahu, elektronskom mikroskopijom (pretražnom i transmisijskom), Ramanovom i Mössbauerovom spektroskopijom. Rezultati instrumentalne analize su pokazali prisutnost dviju kristalnih faza, anatasa i hematita. Rendgenskom analizom pokazano je da se željezovi ioni ugrađuju u kristalnu rešetku anatasa do množinskog udjela od 8 %, te da se nakon toga željezovi ioni ugrađuju u hematit. Kako se povećava udio željezovih iona do 20 % tako se i udio faze hematita povećava, međutim, nakon 20 % se udio hematita smanjuje te se u uzorku s 25 % primjećuje distorzija kristalne rešetke hematitne faze. Daljnjim povećanjem udjela željeza hematitna faza se ponovno javlja i njen udio raste. Fotokatalitička aktivnost je ispitana za uzorke s 1 % i 25 % željeza, no ovi uzorci nisu pokazivali značajnu fotokatalitičku aktivnost u razgradnji metilenskog modrila u vidljivom dijelu spektra.

(75 stranica, 32 slike, 7 tablica, 43 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Horvatovac 102a, Zagreb i Repozitoriju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

Ključne riječi: čvrste otopine, fotokataliza, hidrotermalna sinteza, metilensko modrilo, nanočestice, titanij, željezo

Mentori: dr. sc. M. Gotić, zn. savj. i dr. sc. G. Štefanić, zn. savj.
Nastavnik: prof. dr. sc. D. Matković-Čalogović
Ocjenitelji:
1. prof. dr. sc. D. Matković-Čalogović
2. prof. dr. sc. D. Kovačević
3. izv. prof. dr. sc. S. Rončević

Zamjena: izv. prof. dr. sc. B. Prugovečki

Datum diplomskog ispita: 21.2.2018.

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Diploma Thesis

ABSTRACT

HYDROTHERMAL SYNTHESIS AND PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF NANOCRYSTALLINE SOLID SOLUTIONS OF THE TiO_2-Fe_2O_3 SYSTEM

Ivan Marić

In this diploma thesis, solid solutions of the TiO_2-Fe_2O_3 system were synthesized by hydrothermal treatment in a wide-compositional range with up to 50 mol% of iron cations. The samples were prepared from aqueous solutions of $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ and $TiCl_4$. The compounds were analysed by X-ray powder diffraction, electron microscopy (scanning and transmission), Raman and Mössbauer spectroscopy. The results of instrumental analyses showed that the crystal phases of the solid solutions are anatase and hematite. X-ray diffraction showed that iron cations are incorporated in the crystal structure of anatase up to 8 mol%, and after that, iron cations precipitate in the form of hematite. An increase of the molar fraction of iron cations up to 20 mol% caused increase of the fraction of the hematite phase. A further increase of the iron content up to 25 mol% caused a decrease of the hematite phase fraction and distortion of its crystal lattice. The fraction of the hematite phase increases again with an increase of the ion content up to 50 mol%. Photocatalytic activity was tested for the samples containing 1 % and 25 % of iron cations, but these samples showed no appreciable photocatalytic activity in degradation of methylene blue in the visible region of electromagnetic radiation.

(75 pages, 32 figures, 7 tables, 43 references, original in Croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, Zagreb, Croatia and in the Repository of the Faculty of Science, University of Zagreb

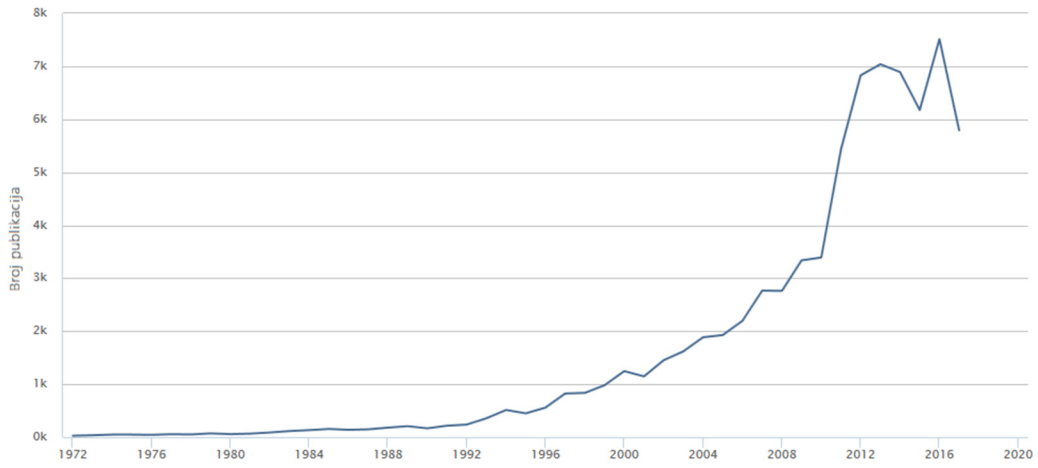
Keywords: hydrothermal synthesis, iron, methylene blue, nanoparticles, photocatalysis, solid solutions, titanium

Mentors: Dr. M. Gotić, Senior Scientist and Dr. G. Štefanić, Senior Scientist
Supervisor: Dr. D. Matković-Čalogović, Professor
Reviewers:
1. Dr. D. Matković-Čalogović, Professor
2. Dr. D. Kovačević, Professor
3. Dr. S. Rončević, Associate Professor
Substitute: Dr. B. Prugovečki, Associate Professor

Date of exam: 21.2.2018.

1. UVOD

Nakon početka njegove komercijalne proizvodnje u ranom 20. stoljeću, titanijev dioksid (TiO_2) je široko korišten kao pigment, u kremama za sunčanje, zubnim pastama, itd.[1] 1972. godine Fujishima i Honda su otkrili fenomen fotokatalitičkog cijepanja vode na TiO_2 elektrodi pod UV svijetlom.[2] Nakon tog otkrića, ogroman interes (slika 1) se pojavio za istraživanje titanijevog dioksida, koji je doveo do mnogo značajnih primjena u područjima od fotovoltaika i fotokatalize, pa sve do foto-/elektrokromika i senzora.



Slika 1. Broj objavljenih članaka koji spominju titanijev dioksid, preuzeto iz Scopus baze podataka

Eksponencijalni rast znanstvenih aktivnosti se javio u području nanoznanosti i nanotehnologije u nekoliko prošlih desetljeća. Nova svojstva materijala se uočavaju kada materijal postaje sve manji i manji do nanometarske skale. Kretanje elektrona i šupljina u poluvodičkim materijalima je upravljano kvantnim zatočenjem. Specifična površina i omjer površine i volumena se znatno povećavaju kako se materijal smanjuje. Velika specifična površina nanomaterijala olakšava reakciju/interakciju između materijala i medija, koja se najčešće događa na površini, pa su stoga nanomaterijali temeljeni na TiO_2 našli široku primjenu u katalitičkim istraživanjima.[3-6] Smatra se kako bi titanijev dioksid kao fotokatalizator s najviše potencijala mogao imati bitnu ulogu u rješavanju energetske krize kroz efektivno korištenje solarne energije.

Princip rada TiO_2 fotokatalizatora je jednostavan. Prilikom apsorpcije fotona veće energije od zabranjene zone titanijevog dioksida, elektroni su pobuđeni iz valentne u vodljivu vrpcu, pri čemu nastaju parovi elektron-šupljina. Ovi nositelji naboja migriraju na površinu i reagiraju sa tvarima koje su adsorbirane na površini materijala pri čemu dolazi do dekompozicije tih tvari. Ovaj fotodekompozicijski process uglavnom uključuje jedan ili više

radikala ili intermedijarnih vrsta poput $OH^{\cdot}$, H_2O_2, itd. koji imaju bitnu ulogu u reakcijskom mehanizmu. TiO_2 materijali su transparentni u vidljivom području, te se upravo zbog toga mogu modificirati na razne načine, od kojih je najznačajnije dopiranje, čime se može znatno poboljšati optička osjetljivost i aktivnost TiO_2 materijala u vidljivom dijelu spektra. TiO_2 materijali se dopiraju i s metalima i s nemetalima, ali je cilj dopiranja isti, smanjivanje energetske razlike između vodljive i valentne vrpce koja kod čistog TiO_2 materijala iznosi oko 3,2 eV. Jedan od dopanata koji se često koristi je Fe^{3+} kation čiji je radijus vrlo sličan radijusu Ti^{4+} kationa, zbog čega Fe^{3+} ioni mogu djelomično zauzeti položaje Ti^{4+} iona unutar TiO_2 kristalne strukture (stvaranje supstitucijske čvrste otopine). Dopiranje željezovim ionima također ima utjecaj i na druga svojstva materijala (udio pojedinih faza, morfologija, veličina čestica, itd.) te je vrlo zanimljivo utvrditi na koji način se dispergira dopant, izlučuje li se kao zasebna faza, unutar matrice TiO_2 ili na samim česticama. Fotokatalitička aktivnost poluvodiča ovisi o svojstvu apsorpcije svjetlosti, brzinama redukcije i oksidacije na površini pomoću elektrona i šupljinam i brzini rekombinacije elektrona i šupljina. Velika površina dovodi do bržih fotokatalitičkih reakcija, no veća površina također povećava brzinu rekombinacije elektrona i šupljina. Što je veća kristalnost manje je defekata, te je veća fotokatalitička aktivnost.[7] Tretiranje materijala na visokoj temperaturi uglavnom povećava kristalnost, ali smanjuje površinu jer dolazi do agregacije malih nanočestica. Kada se uzmu u obzir navedene činjenice, relacija između fizičkih svojstava i fotokatalitičke aktivnosti je kompliciranа.

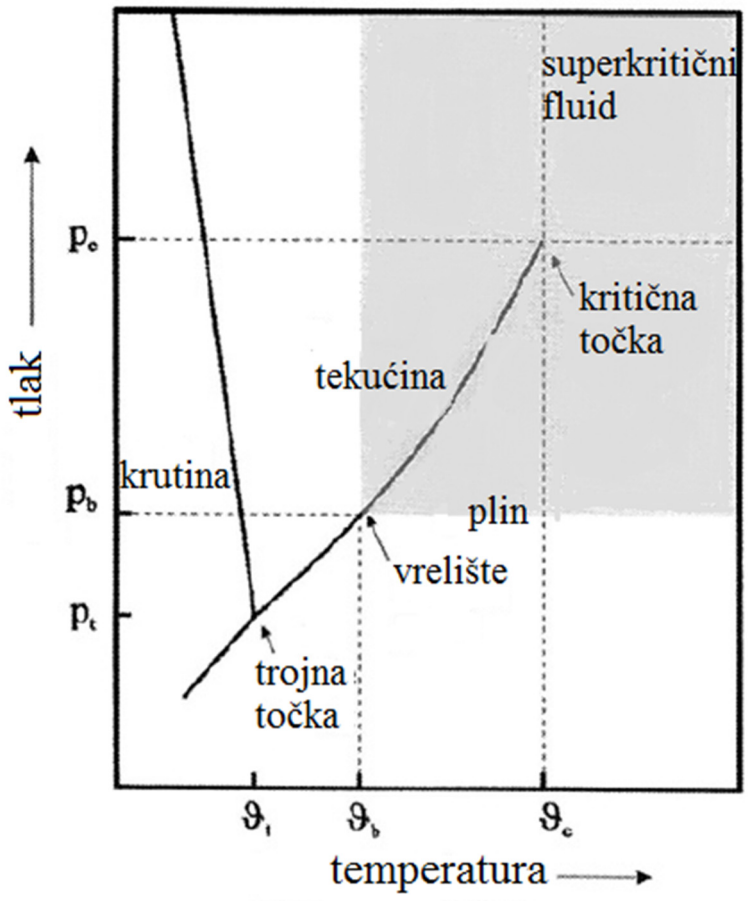
Iz tog razloga, cilj ovog diplomskog rada je bio istražiti strukturna i mikrostrukturna svojstva čvrstih otopina iz sustava TiO_2-Fe_2O_3, te utvrditi mogu li se ta svojstva povezati s fotokatalitičkom aktivnošću u razgradnji metilenskog modrila. Sintetizirana je serija uzoraka iz sustava TiO_2-Fe_2O_3 s množinskim udjelom Fe^{3+} kationa do 50%. Uzorci su sintetizirani hidrotermalnim postupkom pri kojem su korišteni $FeCl_3$ i $TiCl_4$ kao prekursori, kako bi se omogućila homogena disperzija željezovih kationa unutar matrice TiO_2. U literaturnom pregledu objašnjena su načela fotodegradacije organskih zagađivala uz pomoć poluvodičkih materijala, te je dan literaturni pregled znanstvenih radova koji se bave strukturnim i fotokatalitičkim svojstvima ovog sustava. U eksperimentalnom dijelu detaljno je opisan sintetski postupak, način na koji se radila provjera fotokatalitičke aktivnosti sintetiziranih uzoraka te su navedene instrumentalne tehnike koje su korištene za karakterizaciju uzoraka. Rezultati analiza i fotokatalize su detaljno objašnjeni u četvrtom poglavlju diplomskog rada, te je na kraju dan zaključak izveden iz rezultata eksperimenata.

2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Hidrotermalna sinteza nanomaterijala

Hidrotermalni postupak je nekonvencionalna metoda sinteze nanokristalnih anorganskih materijala. Ova sintetska metoda se temelji na topljivosti skoro svih anorganskih tvari u vodi pri povišenoj temperaturi i tlaku, te ponovnoj kristalizaciji otopljenog materijala iz otopine. Općenito, hidrotermalna sinteza se zove solvotermalna, što znači da se mogu koristiti otapala poput NH_3, HF, CO_2. Iako korištenje drugih otapala pruža neke prednosti, ova otapala imaju specifične nedostatke zato što su toksični i korodiraju materijal od kojih se pravi autoklav. Nadalje, jednostavnost i elegantnost originalnog procesa je izgubljena. Postoje dva načina rada (autogeni i visokotlačni), s obzirom na tlak.

Kod autogenog načina rada, visoki tlak je posljedica postojanja plinovite faze u ravnoteži. Tlak zatvorenog sustava je dan temperaturom koja odgovara liniji ravnoteže na slici 2.



Slika 2. Fazni dijagram vode koji prikazuje zone bitne za hidrotermalni proces[8]

Iznad 374 ºC i tlaka od 221 bar, plinovita i tekuća faza se više ne mogu razlikovati (kritična točka). Međutim, autogeni tlak pri danoj temperaturi često nije dovoljan za hidrotermalni proces, iako se velik broj konvencionalnih sintetskih eksperimenata izvodi u dijelu faznog dijagrama ispod kritične točke.

U visokotlačnom načinu rada voda se nalazi pod vanjskim tlakom koji je viši nego tlak para. Pod ovim uvjetima mogu se dobiti izvanredni rezultati zato što se topljivost anorganskih materijala povećava sa tlakom. Temperatura, tlak para vode i vrijeme reakcije su tri glavna fizikalna parametra u hidrotermalnom procesu. Temperatura ima bitnu ulogu u kinetici nastajanja produkta, a također utječe i na termodinamičku stabilnost faze produkta. Tlak je odgovoran za topljivost, raspon prezasićenja koji dirigira proces kristalizacije te također utječe na termodinamičku stabilnost faze produkta (npr. preveliki tlak dovodi do kristalizacije faze veće gustoće). Vrijeme je također bitan parametar jer se sinteza kinetički stabilnih faza događa u kratkotrajnim procesima, dok termodinamički stabilne faze nastaju u dugotrajnijim procesima.

Jung i Perrut[9] su se bavili dizajnom čestica koristeći solvotermalne metode. Dok se većina ovih metoda spominje u kontekstu organskih materijala i farmaceutskih proizvoda, sinteza anorganskih materijala je također uspješno istraživana koristeći solvotermalne procese. Među raznim solvotermalnim procesima, brza ekspanzija superkritičnog fluida i brza termalna dekompozicija prekursora u otopini su najznačajnije za sintezu nanokristalnih anorganskih materijala.

2.1.1. Brza ekspanzija superkritičnog fluida

Ako ovaj proces koristi vodu kao medij, prekursor se otapa pod uvjetima visokog tlaka i temperature. Proces otapanja se zaustavlja prije nego što se dogodi spontana nukleacija. Nukleacija bez daljnjeg rasta se ostvaruje naglim smanjenjem topljivosti ekspanzijom kroz zagrijanu brizgalicu u medij koji se nalazi pod uvjetima sobne temperature i tlaka., što inducira spontanu nukleaciju otopljenog materijala bez značajnog rasta kristala. Tlak, temperatura i vrijeme su bitni parametri kako bi se dobio željeni nanokristalni materijal. Na ovaj način su dobiveni aglomerati nanokristalnih GeO_2, SiO_2 i KI.[10]

2.1.2. Brza termalna dekompozicija prekursora u otopini

Ova metoda koristi vodu za hidrotermalnu reakciju, no prekursori su već otopljeni pri uobičajenim uvjetima, što dovodi do precipitacije nanokristalnog produkta. Kratko izlaganje od nekoliko sekundi otopine prekursora pri visokim temperaturama inicira nukleaciju čestica, ali sprječava daljnji rast kristala.[8] Prekursor koji se odabire ovisi o materijalu koji se želi sintetizirati i on mora biti, barem donekle, topljiv u vodi pri uvjetima sobne temperature i tlaka. Dakle, koriste se anorganske soli sa srednjom do visokom topljivošću. Tablica 1 prikazuje veličinu čestice produkta dobivenih ovom metodom, te korištene prekursore i dobivene produkte.

Tablica 1. Primjeri nanokristalnih prahova sintetiziranih metodom brze termalne dekompozicije prekursora u otopini[8]

Prekursor	Produkt	Veličina zrna / nm
$Fe(NO_3)_3$	α-Fe_2O_3 (hematit)	6-20
$FeSO_4$/urea	Fe_3O_4 (magnetit)	<12
$Fe(NO_3)_3$/$Ni(NO_3)_2$/urea	$NiFe_2O_4$ (trevorit)	<10
$Ni(NO_3)_2$	NiO (bunsenit)	12
$Ni(NO_3)_2$/$ZrO(NO_3)_2$	NiO/ZrO_2	~10
$K_2TiO(C_2O_4)_2$	TiO_2 (anatas)	3
$Zn(NO_3)_2$/urea	ZnO (cinkit)	34
$ZrO(NO_3)_2$	ZrO_2 (badelit)	6-20

2.2. Pregled sustava TiO_2-Fe_2O_3

TiO_2 dopiran Fe(III) ionima je tema mnogih istraživanja uključujući pripremu, karakterizaciju, spektroskopska svojstva, dinamiku prijenosa naboja, te fotokatalitičko ponašanje.[11] Puno rada je uloženo u istraživanje mogućnosti zamjene Haberovog procesa (koji koristi visoku temperaturu i tlak) s nekom ekonomičnijom i blažom fotokatalitičkom redukcijom dušika u amonijak uz korištenje poluvodičkih prahova. Schrauzer i Guth[12] koji su pripremili nedopirane i dopirane prahove impregnacijom te žarenjem na 1000 °C. Pokazali su kako TiO_2 prahovi imaju i do četiri puta bolju aktivnost u fotoredukciji N_2 (uz UV zračenje). Najbolju aktivnost je imao prah koji je sadržavao 0,2 % masenog udjela željeza. Amonijak je proizveden iz N_2 i H_2O uz hidrazin u tragovima. Aktivniji uzorci su proizveli oko 6 μmol amonijaka i manje od 0,5 μmol N_2H_2 u 3 sata. U usporedbi s drugim metalnim ionima prijelaznih metala (Co, Mo, Ni), željezo se pokazalo najefikasnijim dopantom.

Čestice veličine od 1-10 nm imaju znatno drukčija svojstva nego velike čestice, te pokazuju iznimna svojstva u fotokatalizi. Bahnemann i suradnici[13] su otkrili da Fe-TiO_2 koloidi (promjer od 5 nm, x(Fe) = 0,1-0,5) pokazuju veća iskorištenja za fotodegradaciju dikloracetatne kiseline nego nedopirani TiO_2. Najveći kvantni prinos je postignut za spoj koji je sadržavao 2,5% Fe. Uzorak sa 50% množinskim udjelom željeza je pokazivao i fotokatalitičku aktivnost pod vidljivim zračenjem (436 nm).

Chat i suradnici[14] su pokazali kako dopirani TiO_2 (veličina čestica 2-4 nm) s Fe^{3+} (i drugim prijelaznim metalima) s množinskim udjelom dopanta od 0,1-0,5 % značajno povećava fotokatalitičku aktivnost za redukciju CCl_4 i oksidaciju $CHCl_3$. Uzorci TiO_2 su pripremljeni hidrolizom titanijevog tetraizopropoksida pri pH = 1,5 (pH podešen korištenjem dušične kiseline) i pri temperaturi od 5 °C. Rentgenska difrakcija i Ramanova spektroskopija su pokazali kako je jedina prisutna faza anatas. Dopirani uzorci su pripremljeni na isti način, uz korištenje soli željenih metala. Željezo se pokazalo najboljim dopantom u usporedbi sa Mo^{5+}, Ru^{3+}, Os^{3+}, Re^{5+}, V^{4+} i Rh^{3+} te je maksimalna aktivnost (15 puta veća nego kod nedopiranog TiO_2) za degradaciju kloroforma pronađena pri 320 nm za uzorak koji sadrži 0,5% željeza.

Detaljno poznavanje strukturnih i fotofizičkih svojstava materijala je neophodno kako bi se shvatila njihova fotokemijska svojstva. Procedura priprave, u najmanjim detaljima, je vrlo bitna za svojstva uzorka. Fotoaktivnost jako ovisi o tipu uzorka, što pokazuju brojna istraživanja. Chat i suradnici[15] su pokazali kako dolazi do smanjenja fotokatalitičke razgradnje

kloroforma ako se nakon sinteze čestice termalno tretiraju (100-400 °C), tj. ako dođe do aglomeracije.

Metoda sinteze (npr. impregnacija, koprecipitacija, itd.) količina dodanog dopanta i termalni tretman uzorka utječu na morfologiju uzorka. TiO_2 čestice se mogu jednostavno supstitucijski dopirati željezom, mogu postojati kao smjese sa željezovim oksidima, te mogu postojati miješani oksidi poput pseudobrukita. Kako je radijus Fe^{3+} sličan radijusu Ti^{4+}, supstitucija željeza u matrici TiO_2 je jednostavan proces. Thorp i suradnici[16] su proveli istraživanje na ovom sustavu te su pokazali kako Fe^{3+} ulazi u TiO_2 rešetku supstitucijski, lakše u rutil nego u anatas zbog otvorenih kanala prisutnih u ovoj strukturi. Najčešće sintetske metode za pripremu prahova za fotokatalizu su impregnacija komercijalnog TiO_2 s otopinom Fe(III) poznate koncentracije ili koprecipitacijom iz $TiCl_4$ i soli Fe(III). Naknadno se ti prahovi žare, na temperaturi od 500 do 1000 °C. Hidrotermalna sinteza se manje koristi, ali sve češće zbog svoje jednostavnosti i efikasnosti.

Navio i suradnici[17] su uspoređivali uzorke sintetizirane impregnacijom i koprecipitacijom. Sintetizirali su uzorke sol-gel metodom na sljedeći način. Vodene otopine $Fe(acac)_3$ različitih koncentracija miješali su pri 273 K u atmosferi dušika s odgovarajućom količinom $TiCl_4$ kako bi dobili Fe-TiO_2 uzorke s masenim udjelom željeza od 0,5-5 %. Vodena otopina amonijaka je polako dodavana do pH = 9,0-9,5. Nakon gelacije, uzorci su filtrirani i isprani kako bi se uklonili kloridni ioni. Uzorci su sušeni i žareni na 773 K. Uzorke dobivene impregnacijom su sintetizirali korištenjem $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ili $Fe(acac)_3$ te TiO_2 (Degussa P-25). Koprecipitirani uzorci su imali specifične površine slične Degussa P-25. Različite količine željeza nisu značajno utjecale na površinu, uočeno je blago smanjenje površine kako se povećava količina željeza. U usporedbi s impregnacijom, uzorci sintetizirani koprecipitacijom nisu sadržavali rutil, već samo anatas. Također su uočili da se za iste udjele željeza, kod uzoraka sintetiziranih impregnacijom segregiraju željezovi oksidi kako zasebna faza, dok se kod koprecipitacijskih uzoraka ne pojavljuju čestice željezovih oksida. Također su uočili bolju disperziju željeza u matrici TiO_2 kod uzoraka sintetiziranih koprecipitacijom.

Ambrus i suradnici[18] su istraživali strukturna i fotokatalitička svojstva dopiranih TiO_2 sintetiziranih iz vodene otopine $TiCl_3$ u prisustvu otopljenog $FeCl_3$ (množinski udio od 0-10 %) koprecipitacijskom metodom. Precipitati su oksidirani, hidrotermalno tretirani, isprani te žareni. Veličina čestica i fazni udio anatasa su se smanjivali povećanjem sadržaja željeza, te je to smanjenje popraćeno povećanjem specifične površine. Pri većim udjelima željeza, uočena

je formacija amorfnih Fe(III) faza. Fotokatalitička svojstva sintetiziranih uzoraka su uspoređena sa Sigma-Aldrich anatasom pod UV-VIS i VIS zračenjem u dva različita fotoreaktora. Maksimalna fotokatalitička aktivnost pod UV-VIS zračenjem je uočena za uzorak koji sadrži 3 % željeza, a za VIS zračenje za uzorak koji sadrži 1,2 % željeza.

Li i suradnici[19] su istražili utjecaj Fe dopiranih TiO_2 sintetiziranih modificiranom hidrotermalnom sintezom na fotokatalitičku razgradnju metilenskog modrila. Spojevi su sintetizirani iz amorfnog TiO_2 (dobivenog iz titanijevog *n*-butoksida i etanola) i $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ koji su dodani u teflonski uložak koji je stavljen u autoklav, te u peć na 200 °C i 24 sata. Sintetizirani su uzorci s množinskim udjelom željeza od 0 do 10 %. XRD (rendgenska difrakcija, engl. X-ray diffraction) analiza je pokazala da je anatas jedina faza prisutna u uzorcima, te da nije došlo do segregacije čestica željezovih oksida. Također su analizirali i morfologiju čestica transmisijskom elektronskom mikroskopijom. Specifična površina se smanjivala povećanjem sadržaja željeza što je suprotno ranije spomenutom rezultatu.[18] Čestice su imale sferičan oblik, te su imale usku distribuciju veličina. Ono što su autori uočili je da se veličina čestica smanjuje s povećanjem sadržaja željeza. XPS analiza je pokazala da se Fe^{3+} ioni ne nalaze na površini TiO_2 čestica, već su ugrađeni u matricu. Lošiju fotokatalitičku aktivnost uzoraka su pripisali upravo ugradnji Fe^{3+} iona u rešetku TiO_2.

Khan i suradnici[20] su također sintetizirali spojeve iz sustava Fe-TiO_2 hidrotermalno, u svrhu proučavanja fotokatalitičke reakcije cijepanja vode. Uzorci su sintetizirani do masenog udjela željeza od 2%, na temperaturi od 110 °C, u trajanju od 10 sati. SEM (pretražna elektronska mikroskopija, engl. scanning electron microscopy) analiza je pokazala kako su čestice uzoraka uniformne, sferične i sa uskom distribucijom veličina. XRD analizom su potvrdili da je jedina prisutna faza anatas te su Scherrerovom formulom izračunali veličinu čestica TiO_2 (~19 nm). BET analizom su utvrdili kako dolazi do smanjenja specifične površine povećanjem sadržaja željeza. Fotokatalitičku reakciju su pratili razvojem H_2 u vodi, te u vodenoj otopini metanola. Optimalni udio željeza za fotokatalizu je bio 1%, te im je fotokatalizator bio stabilan do 36 sati bez značajnog gubitka fotokatalitičke efikasnosti u reakciji cijepanja vode.

Karakterizaciju željezom dopiranih TiO_2 spojeva sintetiziranih sol-gel metodom napravili su Lopez i suradnici.[21] Uzorke su pripremili miješanjem vodene otopine $FeCl_2 \cdot 2H_2O$, etanola i klorovodične kiseline do pH = 3. Otopina je stavljena da se refluksira (70 °C) uz neprekidno miješanje, te je dodan $Ti(n\text{-}OBu)_4$. Nastali gelovi su osušeni, te su žareni na 200,

400, 600 i 800 °C. Svi uzorci su imali isti sadržaj željeza (1 %). BET (Brunauer-Emmett-Teller) analiza je pokazala da se specifična površina smanjuje što je veća temperatura žarenja, što je i očekivano kod termalnog tretmana metalnih oksida. FTIR analiza je pokazala da postoji široka vrpca na 3425 cm^{-1} što je pripisano OH skupini na TiO_2 česticama. TiO_2-OH veze proizlaze iz reakcije hidrolize koje se događaju tokom gelacije. UV-VIS reflektancija je pokazala da se energija zabranjene vrpce povećavala povećanjem temperature žarenja. Energija zabranjene vrpce je 3,0 eV za uzorak tretiran na 800 °C, te 2,2 eV za uzorak tretiran na 200 °C. Zaključili su da je modifikacija E_g vrijednosti prilikom termalnog tretmana vjerojatno rezultat strukturnih promjena titanijevog dioksida. Pri nižim temperaturama postoji više različitih faza, dok uzorak tretiran na 800 °C sadrži samo rutil. Kada je veći broj faza prisutan, moguće je da se smanjuje E_g. Iako su uzorke pripremili iz $FeCl_2$ u klorovodičnoj kiselini, uočena je potpuna oksidacija Fe^{2+} u Fe^{3+}. Međutim, Mössbauerovom spektroskopijom su potvrdili da termalni tretman dovodi do dehidroksilacije ili desorpcije jako reducirajućih OH^- iona, te se dio Fe^{3+} reducira kod uzoraka tretiranih na 600 i 800 °C. Ovaj fenomen nije uočen u prijašnjoj literaturi koja govori o Fe-TiO_2 čvrstim otopinama.

Delekar i suradnici[22] su sintetizirali TiO_2 nanočestice dopirane željezom jednostavnom sol-gel metodom do maksimalnog množinskog udjela željeza od 3%. Ledena octena kiselina i titanijev(IV) izopropoksid su pomiješani u tikvici s okruglim dnom. Sadržaj tikvice je miješan te je nakon 15 minuta dodan natrijev dodecilsulfat i destilirana voda (uz konstantno miješanje još 2 sata), zatim je dodan stehiometrijski omjer otopljenog $Fe(NO3)_3$ a pH je doveden do 10 uz korištenje otopine amonijaka. Otopina je miješana na 60 ºC te je ohlađena. Nastali talog je filtriran, osušen, ispran, te ponovno osušen. Autori su napravili TGA analizu uzoraka i uvidjeli da gubitak mase dolazi u tri koraka. Prvi korak je gubitak mase koja se događa između sobne temperature i 150 ºC, što odgovara gubitku fizički adsorbirane vode. Drugi korak je između 150 ºC i 450 ºC što odgovara gubitku kemisorbirane vode, otapala i organskih grupa povezanih na uzorak. Treći korak je između 450 ºC i 900 ºC gdje je gubitak mase manji od 0,75 %. Poznato je kako površinske hidroksilne grupe imaju veliku ulogu u fotokatalitičkoj aktivnosti. Više hidroksilnih grupa odgovara većoj fotokatalitičkoj aktivnosti. Dopirani uzorci TiO_2 su imali veći guibtak mase u usporedbi sa nedopiranim TiO_2, iz čega se može zaključiti kako dopirani uzorci imaju veću hidroksilaciju površine. XRD analizom su potvrdili kako se i dopirani i nedopirani uzorci sastoje jedino od anatasa, autori nisu uočili nijednu drugu fazu TiO_2, te nijednu fazu željezovih oksida. Zaključili su kako se željezo supstitucijski ugrađuje u rešetku TiO_2. Veličina kristalita sintetiziranih uzoraka je bila vrlo mala, od 8 do 11 nm. TEM

mikrografi su pokazali kako su čestice nesferične, te je distribucija veličina čestica za svaki uzorak bila uska. BET analiza je pokazala da se specifična površina povećava povećanjem sadržaja željeza, od 85 za nedopirani TiO_2 do 106 $m^2 g^{-1}$ za TiO_2 s 3 % željeza. Fotokatalitičku aktivnost su pratili reakcijom fotooksidacije *p*-nitrobenzaldehida. Bez katalizatora reakcija se ne događa. Najbolju konverziju su dobili s uzorkom koji sadrži 3 % željeza, te su zaključili kako se povećanjem sadržaja dopanta poboljšava i fotokatalitička aktivnost uzorka, te da je to posljedica smanjenja energije zabranjene vrpce, povećanja specifične površine, te većeg broja hidroksilnih grupa na površini uzorka.

Di Paola i suradnici[23] su napravili istraživanje u kojem su sintetizirali dopirane TiO_2 impregnacijom. Korišteni su razni metalni ioni (Co, Cr, Cu, Fe, Mo, V, W), te su sintetizirani uzorci do 5% sadržaja metalnih iona. Čisti TiO_2 je pripremljen miješanjem $TiCl_3$ s NH_3 u destiliranoj vodi. Praškasti titanijev hidroksid je ispran nekoliko puta kako bi se eliminirali kloridni ioni, osušen je na 100 ºC te zagrijavan na 500 ºC u trajanju 24 sata. Ovaj uzorak je impregniran vodenim otopinama koje su sadržavale potrebne količine prijelaznih metalnih iona. Nakon stajanja na sobnoj temperaturi 24 sata, uzorci su zagrijavani kako bi voda isparila, te su naknadno žareni na 500 ºC u trajanju od 24 sata. XRD analizom ustanovili su kako se čisti TiO_2 sastoji od anatasa i rutila u omjeru 4:1. Difrakcijski uzorci dopiranih prahova su bili gotovo identični s čistim TiO_2. Jedino su difrakcijski uzorci s najvećim sadržajem metala (5 %) pokazivali male maksimume koji su odgovarali fazama metalnih oksida. Specifične površine uzoraka su se smanjivale povećanjem sadržaja metalnih iona, za svaki metalni ion. SEM mikrografi su pokazali kako ne postoji značajna razlika u morfologiji između čistog TiO_2 i dopiranih uzoraka. Najveće čestice su bile agregati s nepravilnim oblicima i veličinama između 20 i 100 μm. U svim uzorcima, distribucija metala na česticama nije bila homogena te su uočene jasno izražene varijacije u sadržaju metala na različitim česticama ili na različitim mjestima na istoj čestici, što je najveći problem impregnacijskih metoda sinteze dopiranih uzoraka. Rezultati karakterizacije uzoraka su potvrdili još jedan problem ovakve vrste katalize, nemogućnost jednostavne korelacije između svojstava uzoraka i fotokatalitičke aktivnosti. Dopirani uzorci su također pokazivali veću brzinu rekombinacije elektrona i šupljina nego čisti TiO_2 uzorak.

Iz literaturnog pregleda može se zaključiti nekoliko činjenica o ovom sustavu. Kada je prisutna mala količina Fe^{3+} iona, oni će biti ugrađeni supstitucijski u rešetku TiO_2, dok će se kod uzoraka s većim sadržajem željezovih iona pojavljivati agregati željezovih oksida (hematita) ili miješanih oksida na površini čestica čvrste otopine. Uzorci kod kojih se

primjenjuje žarenje na niskim temperaturama (do 500-550 ºC) će sadržavati isključivo anatas, iako povećanje sadržaja željeza može katalizirati transformaciju anatasa u rutil. Specifična površina uzoraka se smanjivala kako se povećavala temperatura žarenja, a povećanje sadržaja željeza kod velike većine uzoraka je blago smanjivao specifičnu površinu. Uzorci pripremljeni sol-gel metodom i hidrotermalnom sintezom su pokazivali homogeniju raspodjelu željeza unutar čestica, dok su uzorci sintetizirani impregnacijom imali nehomogenu distribuciju željeza zbog nesavršene difuzije željeza u zrna TiO_2.

2.3. Principi i mehanizam razgradnje boja pomoću fotokatalizatora temeljenih na TiO_2

Heterogena fotokataliza se pokazala vrlo efikasnom u degradaciji organskih zagađivala prisutnih u vodi i zraku. Ovakva vrsta fotokatalize se odvija uz sunčevu svjetlost u prisustvu poluvodičkog fotokatalizatora kako bi se ubrzala remedijacija okoliša i razgradnja toksičnih molekula. Valna duljina elektromagnetskog zračenja koja dovodi do pobuđivanja fotokatalitičke reakcije ovisi o tipu katalizatora, npr. čisti TiO_2 radi u prisustvu UV svjetlosti. Vidljiva svjetlost se također može koristiti, ali trenutno ne postoje efikasni katalizatori koji koriste vidljivu svjetlost. Reakcije molekula boja na TiO_2 fotokatalizatorima su često zbunjujuće, ali se mogu podijeliti u kategorije prema produktima fotokatalize:

1. Fotodekolorizacija, uključuje jednostavnu fotooksidaciju ili fotoredukciju gdje se boje mogu vratiti u prvotni oblik odgovarajućim reakcijama redukcije ili oksidacije.
2. Fotodegradacija, koja uključuje razgradnju boje na neke stabilne produkte, a ujedno je i najčešće korišteno ime za fotokatalitički tretman boja.
3. Fotomineralizacija, koja uključuje potpunu razgradnju na CO_2, H_2O, N_2, NO_3^-, itd.

Među različitim tipovima fotokatalizatora, titanijevom dioksidu je posvećeno najviše pažnje zbog toga što je netoksičan, jako oksidativan, i stabilan. Međutim, zbog velike razlike u energiji između valentne i vodljive vrpce, potrebna je UV svjetlost kako bi došlo do ekscitacije. Stoga je ovaj materijal ograničen na 3-4% sunčevog spektra. Anatas, jedan od tri polimorfa TiO_2, je najčešće istraživan zbog svoje visoke efikasnosti i većeg adsorpcijskog afiniteta za organske spojeve u usporedbi sa rutilom.

2.3.1. Indirektni mehanizam razgradnje boja

Ovakav mehanizam se može podijeliti na nekoliko koraka:[24]

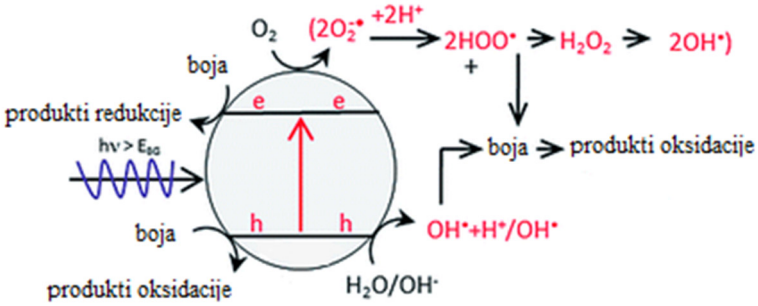
a) **Fotoekscitacija**. Fotokatalitička reakcija počinje kada se fotoelektron pobudi iz valentne vrpce u vodljivu vrpcu kao rezultat obasjavanja svjetlošću. Apsorbirani foton ima energiju jednaku ili veću od zabranjene zone poluvodiča. Ovim procesom također nastaje pozitivna šupljina u valentnoj vrpci (h_{VB}^{+}). Dakle, ukupni efekt je nastajanje para elektron i šupljina (e^{-}/h^{+}).

b) **Ionizacija vode**. Fotogenerirane šupljine u valentnoj vrpci reagiraju s vodom te proizvode $OH^{\cdot}$ radikale. Ovakvi radikali na ozračenim površinama poluvodiča su vrlo moćni oksidansi. Ne samo da oni mogu razgrađivati organska zagađivala, već napadaju i mikroorganizme.

c) **Ionosorpcija kisika**. Kako fotogenerirane šupljine reagiraju s površinski vezanom vodom ili hidroksilnim ionima pri čemu nastaje hidroksilni radikal, elektroni u vodljivoj vrpci reagiraju sa kisikom pri čemu nastaje anionski superoksidni radikal.

d) **Protonacija superoksida**. Nastali superoksid se protonira pri čemu nastaje hidroperoksilni radikal ($HO_2^{\cdot}$) te naknadno H_2O_2 koji dalje disocira u vrlo reaktivni hidroksilni radikal.

I oksidacijski i redukcijski procesi se događaju na površini fotoekscitiranog poluvodičkog fotokatalizatora. Potpuni proces se može vidjeti na slici 3.



Slika 3. Shematski prikaz procesa oksidacije i redukcije boja na površini fotoekscitiranog poluvodičkog fotokatalizatora. Plavom bojom označen je foton upadne svjetlosti, crveno *h* označava pozitivne šupljine u valentnoj vrpci, a crveno *e* označava negativne elektrone u vodljivoj vrpci[24]

2.3.2. Direktni mehanizam razgradnje boje

Zbog njihove sposobnosti apsorpcije dijela vidljivog zračenja, postoji i direktni mehanizam razgradnje boje, prema kojem se boja ekscitira prilikom apsorpcije zračenja valnih duljina iznad 400 nm. Prema velikom broju istraživanja, indirektni mehanizam prevladava nad direktnim mehanizmom i njegov doprinos je više izražen. Za direktni mehanizam se smatra da je puno sporiji u usporedbi sa indirektnim mehanizmom.[25]

2.3.3. Faktori koji utječu na degradaciju boja

Utjecaj pH

Vrijednost pH je jedan od najznačajnijih parametara za fotokatalitičku degradaciju boja jer može utjecati na brzine reakcija na više načina. Može utjecati na adsorpciju boja na površinu poluvodiča jer naboj površine katalizatora ovisi o pH otopine. Ako je pH niži od 6,8 površina katalizatora počinje privlačiti anione i odbijati katione, i obrnuto. Na primjer, pokazano je da se najbolja razgradnja metiloranža događa pri pH = 2 zbog toga što se pozitvno nabijena površina katalizatora i anioni metiloranža elektrostatski privlače što dovodi do povećanja adsorpcije.[26] Međutim, neka istraživanja koja su rađena na azo bojama pokazuju suprotne rezultate. Na primjer, pokazano je da se žuta 17 (anionska boja) najbolje razgrađuje pri pH =

3, što je u skladu s teoretskim razmatranjima, dok se narančasta II i amido crna 10B (anionske boje) najbolje razgrađuju pri pH = 9.[27]

Također, pH može utjecati i na mehanizam degradacije boje, te na brzinu degradacije. Pozitivne šupljine generirane pri nižem pH služe kao oksidativne vrste, a pri neutralnom ili višem pH, hidroksilni radikali su odgovorni za proces oksidacije. S jedne strane, ovi radikali se generiraju u lužnatoj otopini, međutim, površina poluvodiča može otežano adsorbirati anione boje zbog elektrostatskih odbijanja čime se smanjuje efektivnost degradacije i obrnuto.[25]

Utjecaj početne koncentracije boje

Poznato je da povećanjem koncentracije boje, konstanta brzine reakcije degradacije se smanjuje. Utjecaj početne brzine fotodegradacije se temelji na dva uočena efekta. Pri visokim koncentracijama boja, više aktivnih mjesta može biti pokriveno ionima boja. Ovo dalje vodi prema smanjenju proizvodnje $OH^{\cdot}$ radikala na površini katalizatora. Drugi efekt je smanjenje puta fotona koji ulaze u otopinu kako se početna koncentracija boje povećava. Suprotni efekt je uočen prilikom smanjenja koncentracije boja, što su Zhu i suradnici[26] pokazali na otopini metiloranža.

Utjecaj anorganskih soli

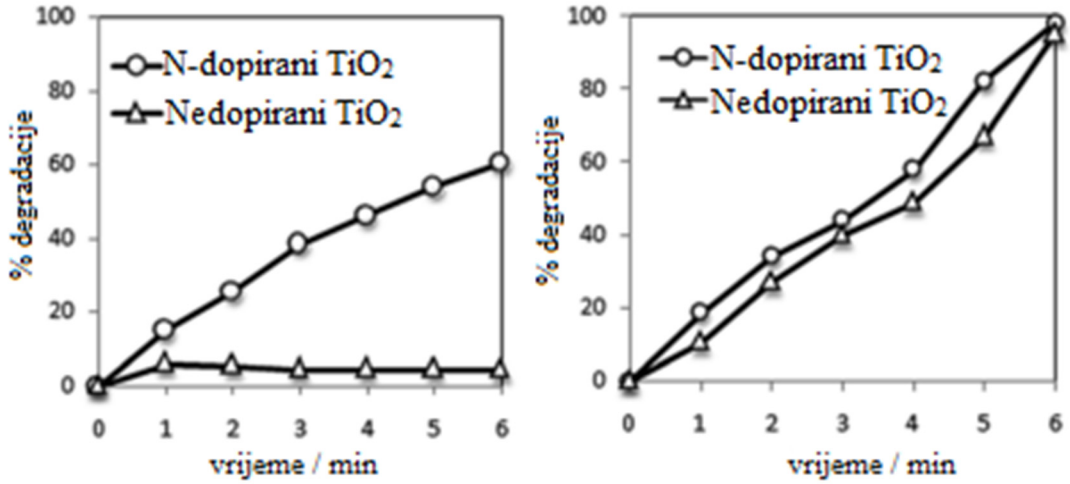
Prisustvo iona anorganskih soli u otpadu boja je uobičajeno. Uočeno je za neke katione, poput bakra i željeza, da smanjuju efikasnost fotodegradacije u određenim koncentracijama. Jedan od razloga je taj da se ove tvari mogu natjecati s bojama za aktivna mjesta na površini TiO_2 i na taj način deaktiviraju fotokatalizator što dovodi do smanjene degradacije ciljanih boja. Kationi poput kalcija, magnezija i cinka nemaju značajan utjecaj na fotodegradaciju organskih tvari što je povezano sa činjenicom da su ti kationi prisutni u najvišem oksidacijskom stanju te nemaju nikakav inhibitorni efekt.[28]

Utjecaj dodatka oksidansa

Dodatak jakih oksidansa, poput vodikovog peroksida (H_2O_2) i kalijevog peroksidisulfata ($K_2S_2O_8$) u suspenzije TiO_2 je poznata procedura koja povećava brzinu fotooksidacije.[29] Vodikov peroksid ima dvostruku ulogu u procesu fotokatalitičke degradacije. H_2O_2 prima elektrone iz vodljive vrpce, te na taj način potiče separaciju naboja, a također formira $OH^{\cdot}$ radikale.

Utjecaj intenziteta svjetlosti

Brojna istraživanja su pokazala da se s povećanjem intenziteta svjetlosti brzina fotodegradacije smanjuje. Collazzo i suradnici[30] su usporedili degradaciju crne 38 boje na izvoru vidljivog zračenja i sunčevoj svjetlosti koristeći TiO_2 dopiran dušikom. Potvrdili su da tako dopirani TiO_2 zbog veće apsorpcije u vidljivom dijelu pokazuje bolju degradaciju boje (60 % u šest sati) pod vidljivom zračenjem. Na sunčevoj svjetlosti, TiO_2 dopiran dušikom je pokazivao malo bolju efikasnost degradacije nego nedopirani TiO_2 što se može vidjeti na slici 4.



Slika 4. Fotokatalitička degradacija crne 38 u ovisnosti o vremenu na vidljivom svjetlosti (lijevo) i sunčevoj svjetlosti (desno)[30]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Kemikalije

Kemikalije korištene u ovom diplomskom radu su: titanijev (IV) klorid, $TiCl_4$, Fluka, 99%, kataloški broj: 89545-50ML (CAS: 7550-45-0), klorovodična kiselina, HCl, Fluka, kataloški broj: 258148-500ML (CAS: 7647-01-0), željezov (III) klorid heksahidrat, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, Sigma-Aldrich, 99%, kataloški broj: 31232-250G-M (CAS: 10025-77-1), metilensko modrilo, $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot xH_2O$, Sigma-Aldrich, 99%, kataloški broj: 28514-100G (CAS: 122965-43-9). Kemikalije nisu naknadno pročišćavane.

3.2. Priprava otopina

Priprava otopine $TiCl_4$

Poznato je da $TiCl_4$ burno reagira sa vodom, te se iz tog razloga otopina pripravljala na specifičan način. Prije korištenja, bočica s $TiCl_4$ se hladila u ledenoj kupelji. Nakon što se bočica ohladila, njen sadržaj (50 mL) je izliven u četverogrlu tikvicu kroz jedno grlo uz pomoć lijevka. Kroz drugo grlo je propuhivan argon kako ne bi došlo do reakcije $TiCl_4$ s vodom iz zraka. Staklenim mješačem se miješala otopina dok se polagano dodavala prethodno pripremljena otopina klorovodične kiseline. Korišteno je 178 mL otopine HCl koncentracije 2,56 mol dm^{-3}, tako da krajnja koncentracija otopine $TiCl_4$ bude približno 2,0 mol dm^{-3} u 2 mol dm^{-3} klorovodične kiseline (ukupni volumen cijele otopine iznosio je oko 228 mL). Prilikom dodavanja kiseline u četverogrlu tikvicu došlo je do stvaranja žutog spužvastog taloga, koji se naknadno otopio, te je otopina postala bezbojna.

Priprava otopine $FeCl_3 \cdot 6H_2O$

Otopina $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ je pripremljena tako što se prvo odvagalo 27,03 g krutine te je odvagana količina prebačena u odmjernu tikvicu od 50 mL. Nakon toga u odmjernu tikvicu je dodano pola potrebnog volumena vode, kako bi se krutina otopila u potpunosti, a potom je dodana deionizirana voda do oznake. Na ovaj način dobivena je otopina koncentracije 2,0 mol dm^{-3}. Otopina $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ čuvana je u hladnjaku.

Priprava otopine metilenskog modrila

Otopina metilenskog modrila je pripremljena na isti način kao i otopina $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ tako što je odvagano 0,1 g krutine te je ista količina prebačena u odmjernu tikvicu od 500 mL. Nakon toga dodano je pola potrebne količine vode, kako bi se krutina otopila, a nakon toga je odmjerna tikvica nadopunjena deioniziranom vodom do oznake. Konačna koncentracija otopine je iznosila $6 \cdot 10^{-4}$ mol dm^{-3}. Otopina je čuvana na tamnom mjestu pri sobnoj temperaturi.

3.3. Hidrotermalna sinteza uzoraka TiO_2-Fe_2O_3

Sintetizirano je deset uzoraka s različitim omjerima željezovih i titanijevih iona. Iz prethodno pripremljenih otopina $TiCl_4$ i $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ uzimani su alikvoti odgovarajućih volumena za pojedini uzorak te su pipetirani u odmjernu tikvicu od 50 mL. Tablica 2 prikazuje u kojim su omjerima sintetizirani spojevi te odgovarajuće oznake spojeva. Nakon što su alikvoti otpipetirani, odmjerna tikvica napunjena je deioniziranom vodom do oznake te je sadržaj tikvice prebačen u čašu od 250 mL u koju je stavljen magnet te je sadržaj čaše nekoliko minuta miješan na magnetskoj mješalici. Potom je izmjeren pH koji je kod svih uzoraka iznosio od 0,60 do 0,70. Nakon toga, polako je dodavana koncentrirana otopina NH_3 kroz nekoliko minuta. Dodani volumen otopine NH_3 za svaki uzorak je iznosio 4 mL. Ponovno je mjeren pH koji je nakon dodavanja koncentrirane otopine NH_3 iznosio od 9,55-9,70. Nakon toga je magnet izvađen, a sadržaj čaše prebačen u teflonski uložak koji je stavljen u čelični autoklav. Autoklav je stavljen u peć na 180 ºC tijekom 24 sata.

Nakon 24 sata autoklav je izvađen iz peći i ostavljen da se polako hladi do sobne temperature. Nakon hlađenja autoklav je otvoren , te je ponovno izmjeren pH matičnice (iznosio je od 9,30 do 9,40). Sadržaj autoklava je prenesen u kivete kako bi se uzorak centrifugirao. Centrifugiranje je rađeno četiri puta, pri čemu je talog ispiran deioniziranom vodom uz izbacivanje sadržaja matičnica kako bi se što bolje uklonile nepoželjne vrste. Uvjeti centrifugiranja su prikazani u tablici 3. Tako pročišćeni uzorci stavljeni su u vakuum sušionik na nekoliko dana kako bi se što bolje osušili.

Tablica 2. Prikaz oznaka spojeva te množinskog udjela Fe(III) u čvrstim otopinama

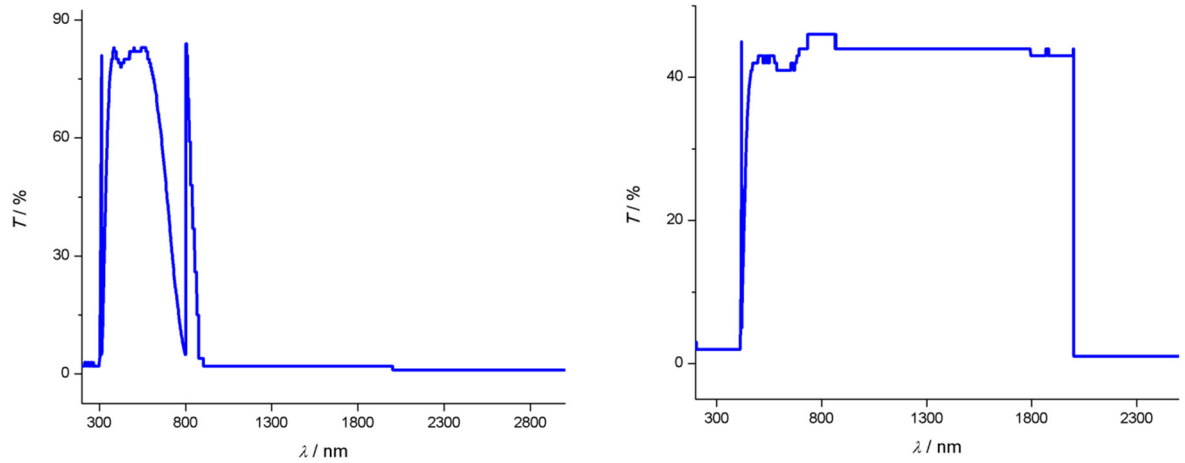
Uzorak	$x(Fe^{3+})$ / %
TiFe0	0
TiFe1	1
TiFe3	3
TiFe5	5
TiFe10	10
TiFe15	15
TiFe20	20
TiFe25	25
TiFe30	30
TiFe50	50

Tablica 3. Uvjeti centrifugiranja: vrijeme, broj okretaja, te relativna centrifugalna sila

	t / min	**Broj okretaja u minuti**	**Relativna centrifugalna sila** / g
1.	10	20000	44720
2.	10	15000	25155
3.	10	15000	25155
4.	10	15000	25155

3.4. Ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti sintetiziranih uzoraka

Fotokatalitička mjerenja su rađena na sljedeći način. Prvo je odvagano 0,007 g uzorka te se odvagani uzorak prebacio u čašicu od 100 mL. U istu tu čašicu dodano je 80 mL otopine metilenskog modrila koncentracije $6 \cdot 10^{-5}$ mol dm^{-3}. Pripremljena suspenzija je nakon toga stavljena na magnetsku mješalicu te je miješana 20 minuta u mraku kako bi se uspostavila ravnoteža adsorpcije-desorpcije. Nakon što je ravnoteža uspostavljena, izdvojen je alikvot 3 mL otopine i stavljen pod UV lampu. Između UV lampe i otopine stavljena su dva filtera, jedan za infracrveno područje i jedan za UV područje, kako bi se ispitavanja radila samo u vidljivom dijelu spektra. Transmisijski spektri filtera mogu se vidjeti na slici 5 a način na koji je eksperiment postavljen može se vidjeti na slici 6. Prvom alikvotu je izmjerena apsorbancija na UV-VIS spektrofotometru. Svaki sljedeći alikvot je uziman u određenim vremenskim razmacima, nakon 15, 30, 60, 120 i 180 minuta od početka rada UV lampe, te je svakom od njih izmjerena apsorbancija na isti način. Grafički je prikazana ovisnost omjera apsorbancije u vremenu t i apsorbancije u vremenu t_0 (uzorak koji je uzet prije početka rada UV lampe) o vremenu. Na ovaj način se mogu vizualno usporediti fotokatalitičke aktivnosti sintetiziranih spojeva. Sva mjerenja rađena su pri sobnoj temperaturi u rasponu valjnih duljina od 300 do 1200 nm.



Slika 5. Transmisijski spektri IR filtera (lijevo) i UV filtera (desno)

Slika 6. Prikaz postavljenog eksperimenta za određivanje fotokatalitičke aktivnosti

3.5. Instrumentne metode karakterizacije uzoraka i ispitivanja fotokatalitičke aktivnosti uzoraka

Uzorci TiO_2 i čvrste otopine Fe_2O_3-TiO_2 su karakterizirani sljedećim metodama: difrakcijom rendgenskih zraka na polikristalnom uzorku (engl. powder X-ray diffraction, PXRD), Ramanovom spektroskopijom, transmisijskom elektronskom mikroskopijom (engl. transmission electron microscopy, TEM), pretražnom elektronskom mikroskopijom (engl. scanning electron microscopy, SEM) te Mössbauerovom spektroskopijom, a fotokatalitička aktivnost je ispitivana UV-VIS spektroskopijom.

3.5.1. Rendgenska difrakcija na polikristalnom uzorku

Difrakcija rendgenskog zračenja je fenomen koji proizlazi iz dvojne, valno-čestične prirode rendgenskih zraka kako bi se dobila informacija o strukturi kristalnog materijala. Glavni efekt koji se događa kada zraka monokromatskog rendgenskog zračenja padne na materijal je raspršenje tog zračenja unutar materijala. Kod materijala sa periodičnom i uređenom strukturom dolazi do konstruktivne (samo pri određenim kutevima) i destruktivne interferencije. Difrakcija rendgenskog zračenja je opisana Braggovim zakonom (1). λ označava valnu duljinu korištenog zračenja, d je udaljenost između paralelnih ravnina atoma, a θ je upadni kut rendgenskog zračenja.

$$n\lambda = 2d \sin\theta \qquad (1)$$

Smjer mogućih difraktiranih zraka ovisi o veličini i jediničnoj rešetci materijala. Intenziteti difraktiranih zraka ovise o vrsti i položaju atoma u kristalnoj strukturi. Međutim, većina materijala nije u obliku monokristala, već je sačinjena od mnogo malih kristalita u svim mogućim orijentacijama (polikristalni uzorak ili prah). Kada se prah s nasumično orijentiranim kristalitima obasja rendgenskim zračenjem mogu se uočiti svi mogući difrakcijski maksimumi ako se kut sistematski mijenja. Moguće primjene difrakcije rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku su određivanje fazne kompozicije uzorka, parametara jedinične rešetke, kristalne strukture, veličine kristalita, itd.

Jedna od najčešće korištenih metoda za dobivanje ovih informacija je Rietveldovo utočnjavanje. Rietveldova metoda utočnjava odabrane parametre kako bi se minimizirala razlika između opažene difrakcijske slike i difrakcijske slike izračunate na temelju hipotetske

strukture i instrumentalnih parametara. Rietveldovo utočnjavanje koristi metodu najmanjih kvadrata razlike između izračunate i opažene difrakcijske slike. Ova metoda je uvelike pridonijela razvoju analize polikristalnih uzoraka, i za razliku od ostalih metoda dostupnih u to vrijeme mogla se nositi s problemom preklapajućih refleksa.[31]

PXRD (rendgenska difrakcija na polikristalnom uzorku, engl. polycrystalline X-ray diffraction) mjerenja za potrebe ovog diplomskog su rađena na sobnoj temperaturi na *APD 2000* difraktometru (CuKα zračenje, grafitni monokromator, NaI-Tl detektor) koji je proizveo *ITALSTRUCTURES*, Riva Del Garda, Italija (slika 7). Uzorci su snimani u kutnom području 2θ od 20 º do 80 °.

Slika 7. Difraktometar *ITALSTRUCTURES APD 2000*

3.5.2. Ramanova spektroskopija

Ramanova spektroskopija je metoda koja daje informacije o molekulskim vibracijama i kristalnim strukturama. Kada se svjetlost raspršuje na nekom materijalu, gotovo svo raspršenje je elastično (Rayleighovo raspršenje). Međutim, mali dio raspršenog zračenja je neelastično (Ramanovo raspršenje), što znači da raspršeno zračenje ima različitu energiju od upadnog zračenja. Ramanovo raspršenje se može podijeliti na Stokes (raspršeno zračenje ima manju energiju od upadnog zračenja) i anti-Stokes (raspršeno zračenje ima veću energiju od upadnog zračenja) Ramanovo raspršenje. Samo jedan od 10^6-10^8 fotona prolazi kroz proces Ramanovog raspršenja, dok se ostali fotoni raspršuju u Rayleighovom procesu te se iz tog razloga svjetlost Rayleighovog raspršenja mora ukloniti. Kako bi molekula bila aktivna u Ramanovoj spektroskopiji, mora doći do promjene njene polarizabilnosti. To znači da intenzivno Ramanovo raspršenje proizlazi iz distorzije elektronskog oblaka molekule. Maksimum u Ramanovom spektru odgovara specifičnoj molekulskoj vibraciji ili vibraciji rešetke. Položaj maksimuma pokazuje specifičan vibracijski mod za svaku funkcionalnu grupu molekule materijala. Isti vibracijski modovi za svaku funkcionalnu grupu će pokazivati pomak u položaju maksimuma zbog kemijskog okruženja, te se stoga može reći da Ramanov spektar može služiti kao otisak prsta molekule. Ramanova spektroskopija se koristi za identifikaciju molekula, karakterizaciju materijala, mjerenje temperature uzorka, te se koristi za pronalazak kristalografske orijentacije uzorka.[32]

Ramanovi spektri snimljeni su na *Horiba JobinYvon T64000* mikro Raman sustavu (514,5 nm) koji se može vidjeti na slici 8. Akumulacijska vremena su varirala od 4 do 50 sekundi, te su eksperimenti odrađeni pri sobnoj temperaturi, pri radnoj snazi od 0,1 W kako ne bi došlo do transformacije uzoraka.

Slika 8. *Horiba JobinYvon T64000* mikro Raman sustav[33]

3.5.3. Mössbauerova spektroskopija

Mössbauerova spektroskopija je spektroskopska metoda koja se temelji na Mössbauerovom efektu, a sastoji se od rezonantne apsorpcije i emisije gama zračenja u krutinama. Mössbauerova spektroskopija ispituje male promjene u energijskim razinama jezgre atoma koje se javljaju kao odgovor na promjenu okruženja jezgre.

Zbog očuvanja momenta gibanja dolazi do uzmicanja jezgre tijekom emisije ili apsorpcije gama zračenja. Ako jezgra emitira gama zračenje, ono će imati manju energiju nego što je prirodna energija tog nuklearnog prijelaza, a ako jezgra apsorbira gama zračenje, energija gama zračenja mora biti malo veća nego što je energija nuklearnog prijelaza zato što u oba slučaja dolazi do gubitka energije zbog uzmaka jezgre. Ovo znači da nuklearna rezonancija nije moguća sa slobodnim jezgrama zato što je promjena u energiji prevelika. Međutim, jezgre u krutinama ne mogu slobodno uzmaknuti jer su fiksirane u kristalnoj rešetci. Ako je energija gama zračenja dovoljno mala, uzmak jezgre je nedovoljan da bi se transmitirao kao fonon

(vibracija kristalne rešetke) te je u ovom slučaju energija uzmaka gotovo nula i dolazi do nuklearne rezonancije.

Kod ^{57}Fe Mössbauerove spektroskopije se kao izvor gama zračenja koristi ^{57}Co. Radioaktivnim raspadom ^{57}Co nastaje ^{57}Fe u pobuđenom stanju, koje emisijom gama zračenja prelazi u osnovno stanje. Kruti uzorak apsorbira emitirano gama zračenje iz izvora, a detektor mjeri intenzitet transmitirane zrake kroz uzorak. Postoje tri vrste nuklearnih interakcija u Mössbauerovoj spektroskopiji, a to su izomerni pomak, kvadrupolno razdvajanje i hiperfino razdvajanje. Korištenjem sva tri parametra mogu se identificirati specifični spojevi usporedbom sa standardnim spektrima. Relativni intenziteti pojedinih maksimuma odražavaju relativne koncentracije spojeva u uzorku i mogu se koristiti za semi-kvantitativnu analizu.

Izomerni pomak (δ) predstavlja promjenu u rezonantnoj energiji jezgre zbog elektrostatskih interakcija između nuklearnog i elektronskog naboja u jezgri. Cijeli Mössbauerov spektar se pomiče u pozitivnom ili negativnom smjeru ovisno o gustoći naboja *s* elektrona. Izomerni pomak je relativna mjera te se iskazuje prema standardu u jedinicama mm s^{-1}. Koristi se za određivanje oksidacijskog stanja i valencije.

Kvadrupolno razdvajanje (E_Q ili Δ) je rezultat interakcije između nuklearnih energijskih razina i gradijenta električnog polja okruženja. Jezgre u stanjima s nesferičnom distribucijom naboja imaju nuklearni kvadrupolni moment i u ovom slučaju asimetrično električno polje razdvaja nuklearne energijske razine. Kvadrupolno razdvajanje se mjeri u mm s^{-1}, a koristi se za određivanje oksidacijskog stanja, spinskog stanja i razmještaja liganada.

Hiperfino razdvajanje (B_{hf}) je rezultat interakcije između jezgre i bilo kojih magnetskih polja u okruženju. U prisustvu magnetskog polja dolazi do njegove dipolarne interakcije s nuklearnim spinskim momentom (Zeemanovo razdvajanje). Jezgra sa spinom I se razdvaja u $2I + 1$ podrazine u prisustvu magnetskog polja. Prijelaz između pobuđenog i osnovnog stanja se može dogoditi jedino gdje se m_I mijenja u 0 ili 1 što dozvoljava 6 mogućih prijelaza. U većini slučajeva samo 6 maksimuma koji nastaju hiperfinim razdvajanjem se mogu uočiti u spektru. Opseg razdvajanja je proporcionalan snazi magnetskog polja kod jezgre. Dakle, magnetsko polje se može odrediti iz razmaka vanjskih maksimuma. Mjerna jedinica za hiperfino razdvajanje je tesla (T), a daje informacije o magnetskim svojstvima i faznom sastavu uzorka.

^{57}Fe Mössbauerovi spektri snimljeni su u transmisijskom načinu rada koristeći standardnu instrumentalnu konfiguraciju (*WissEl GmbH*, Starnberg, Njemačka). Kao izvor zračenja korišten je ^{57}Co u rodijevoj matrici. Spektrometar je kalibriran na 20 ºC koristeći standardni spektar α-Fe folije. Korišteni softver za obradu spektara je MossWinn. Instrument je prikazan na slici 9.

Slika 9. Mössbauerov spektrometar, sa ^{57}Co u rodijevoj matrici kao izvorom zračenja

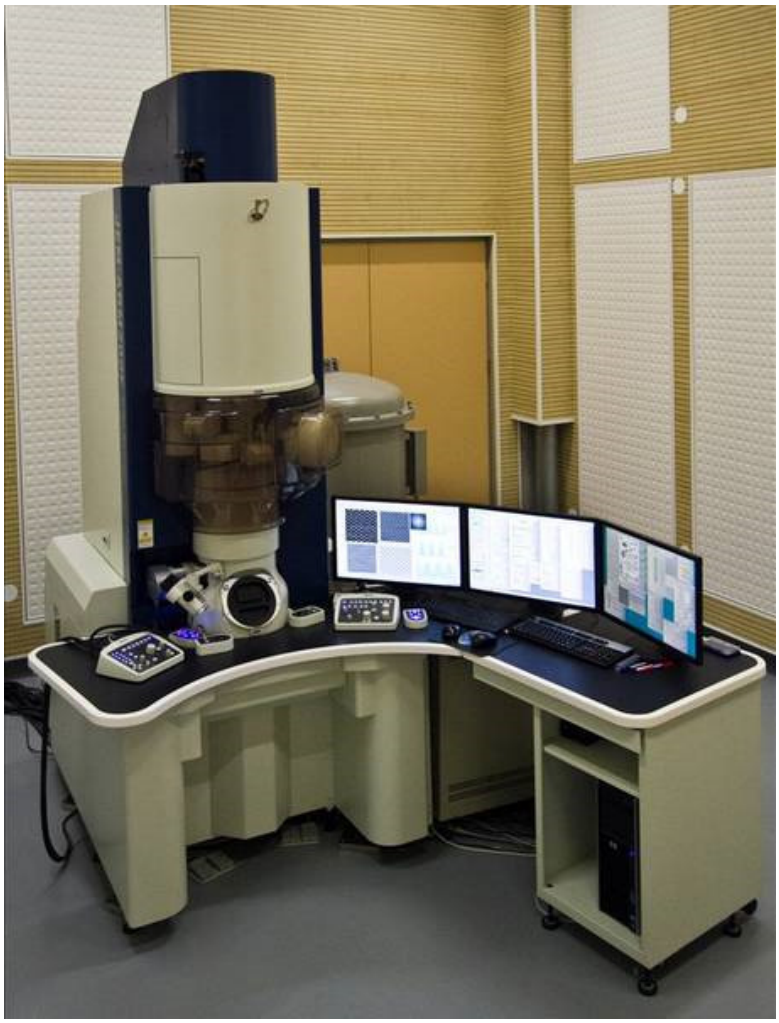
3.5.4. Transmisijska elektronska mikroskopija

Transmisijska elektronska mikroskopija (engl. transmission electron microscopy, TEM) se temelji na istim osnovnim principima kao i svjetlosna mikroskopija, osim što koristi elektrone umjesto svjetlosti. Budući da TEM koristi elektrone moguće je dobiti rezoluciju tisuću puta bolju nego kod svjetlosnog mikroskopa zbog puno manje valne duljine elektrona u usporedbi s valnom duljinom vidljive svjetlosti. Transmisijskom elektronskom mikroskopijom moguće je analizirati objekte reda veličine nekoliko Å (10^{-10} m). Na primjer, mogu se analizirati detalji u stanici ili različiti materijali na atomskoj razini.

Elektronski top, koji je najčešće volframova nit ili jedinični kristal LaB_6, na vrhu mikroskopa emitira elektrone koji putuju kroz vakuum u stupcu mikroskopa. TEM koristi elektromagnetske leće za fokusiranje elektrona u vrlo usku zraku. Elektronska zraka tada putuje

kroz uzorak koji se proučava. Ovisno o gustoći materijala neki elektroni su raspršeni i nestaju iz zrake. Na dnu mikroskopa neraspršeni elektroni udaraju u fluorescentni zaslon čime nastaje slika uzorka u kojoj su različiti dijelovi uzorka više ili manje tamni ovisno o njihovoj gustoći. Osim što omogućava stvaranje dvodimenzionalne slike materijala pri vrlo visokoj rezoluciji, TEM također ima mogućnost stvaranja difrakcijske slike uzorka, spektroskopije gubitka energije elektrona, elementne analize uzorka, itd. Rotiranjem držača uzorka te snimanjem uzorka pri više kuteva moguće je konstruirati trodimenzionalni prikaz uzorka.[34]

TEM analiza provedena je na *Jeol ARM 200 CF* mikroskopu s emisijom napona od 200 kV spregnutim s *Gatan Quantum ER* sustavom za spektroskopiju gubitka energije elektrona (engl. electron energy loss spectroscopy, EELS) i energijsko razlučujućom rendgenskom spektrometrijom (*Jeol Centurio 100*). Uzorci su dispergirani u etanolu i stavljeni na šupljikavu bakrenu mrežu obloženu ugljikom. Na slici 10 može se vidjeti transmisijski elektronski mikroskop na kojem su analizirani uzorci.



Slika 10. Transmisijski elektronski mikroskop *Jeol ARM 200 CF*[35]

3.5.5. Pretražna elektronska mikroskopija

Pretražna elektronska mikroskopija koristi fokusiranu zraku elektrona za skeniranje površine uzorka i na taj način proizvodi sliku uzorka. Elektroni u interakciji s uzorkom proizvode razne signale (sekundarne elektrone, unazad-raspršene elektrone, karakteristične rendgenske zrake i transmitirane elektrone) koji sadrže informacije o površini i sastavu uzorka.

U tipičnom pretražnom elektronskom mikroskopu, elektronska zraka se emitira termionski iz elektronskog topa kojeg uglavnom čini volframova nit. Elektronska zraka se fokusira elektromagnetskim lećama te prolazi kroz jedan par deflektorskih ploča u koloni mikroskopa. Te ploče skreću (deflektiraju) zraku uzduž x i y osi pravokutnog područja površine uzorka. Elektroni koji su izbačeni iz K-ljuske atoma uzorka neelastičnim raspršenjem se koriste za stvaranje slike (sekundarni elektroni). Sekundarni elektroni se detektiraju scintilacijskim-fotomultiplikatorskim detektorom. Unazad-raspršeni elektroni su visokoenergetski elektroni koji su reflektirani sa uzorka elastičnim raspršenjem u interakciji upadnih elektrona s atomima uzorka. Budući da teži elementi reflektiraju elektrone jače od lakših elemenata, reflektirani elektroni se koriste za detekciju kontrasta između zona sa različitim kemijskim sastavom. SEM se također može koristiti i za elementnu analizu uzorka analizom karakterističnog rendgenskog zračenja koje također nastaje interakcijom elektrona s uzorkom. Rendgensko zračenje omogućava i analizu distribucije i količine elemenata u uzorku.[36]

Mikrostrukturna analiza je napravljena na *Jeol Ltd. 7000F* pretražnom elektronskom mikroskopu s elektronskim topom koji radi na principu emisije polja elektrona iz točkastog izvora (engl. *field-emission scanning electron microscope*, FE-SEM) povezanim sa *EDS/INCA 350* sustavom za energijsko razlučujuću rendgensku spektrometriju, koji je proizveo *Oxford Instruments Ltd*. Za određivanje distribucije veličina čestica korišten je ImageJ softver.

Slika 11. Pretražni elektronski mikroskop *Jeol Ltd. 7000F*

3.5.6. UV-VIS spektroskopija

Molekule koje sadrže π-elektrone ili nevezne (n-elektrone) mogu apsorbirati energiju u obliku ultraljubičastog ili vidljivog zračenja čime se ovi elektroni mogu pobuditi u protuvezne molekulske orbitale. Što se lakše mogu pobuditi ovi elektroni, to se mogu apsorbirati fotoni veće valne duljine. Postoje četiri moguća tipa prijelaza (π-π^*, n-π^*, σ-σ^* i n-σ^*).

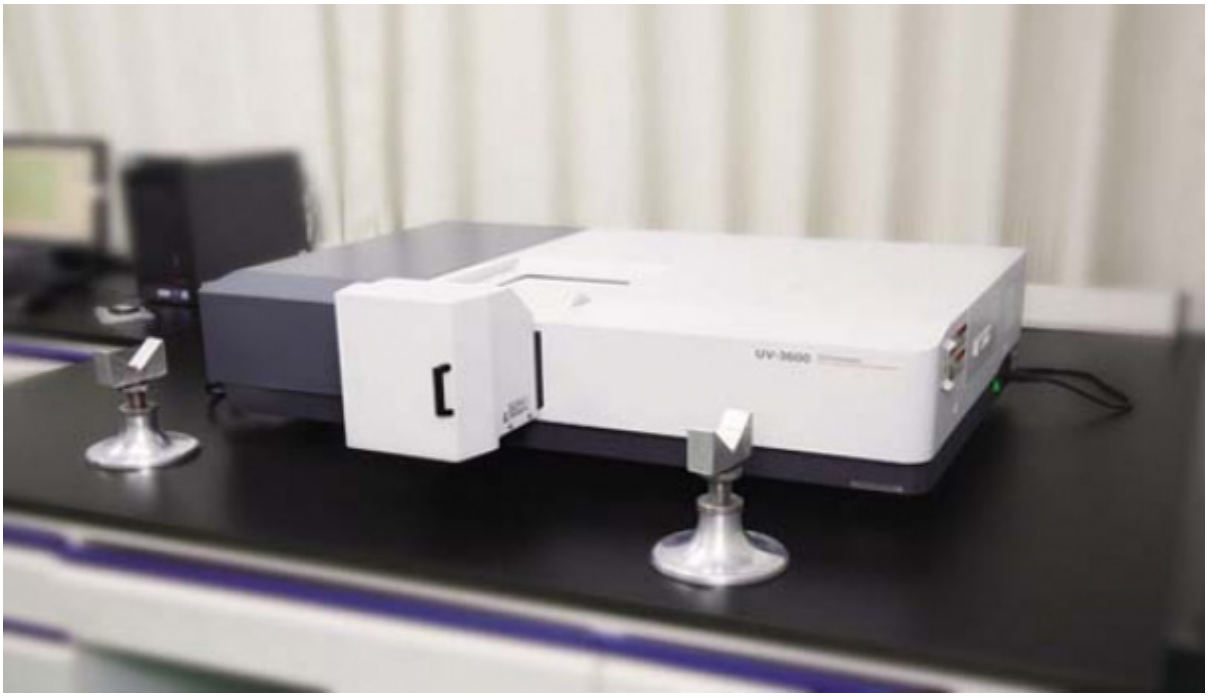
Instrument koji se koristi u UV-VIS spektroskopiji mjeri intenzitet svjetlosti koja prolazi kroz uzorak (I) te ga uspoređuje s intenzitetom svjetlosti prije nego što prođe kroz uzorak (I_0). Omjer I / I_0 se naziva transmitancija, a uglavnom se izražava kao postotak (% T). Absorbancija (A) se temelji na transmitanciji (2):

$$A = -\log(\frac{\%T}{100\%}) \quad (2)$$

Osnovni dijelovi spektrometra su izvor svjetlosti, držač uzorka, difrakcijska rešetka u monokromatoru ili prizma, koji služe za razdvajanje različitih valnih duljina svjetlosti, i detektor. Izvor svjetlosti je često volframova nit, i deuterijeva lampa. Detektor je često fotomultiplikator, fotodioda ili CCD (engl. charge-coupled device). Monokromator pomiče difrakcijsku rešetku kako bi se intenzitet svjetlosti pri svakoj valnoj duljini mogao izmjeriti kao funkcija valne duljine. Uzorci za UV-VIS spektroskopiju su najčešće tekućine.

UV-VIS spektroskopija se najčešće koristi za kvantitativnu analizu različitih analita, poput iona prijelaznih metala, visoko konjugiranih organskih spojeva i bioloških makromolekula, prema Beer-Lambertovom zakonu koji kaže da je apsorbancija otopine direktno proporcionalna koncentraciji vrste koja apsorbira u otopini i duljini puta koju svjetlost prelazi u otopini. UV-VIS spektrofotometar se također može koristiti kao detektor za tekućinsku kromatografiju visoke djelotvornosti.[37]

Svi UV-VIS spektri snimljeni su koristeći *Shimadzu* UV/VIS/NIR spektrometar, model *UV-3600* koji se može vidjeti na slici 12. Valno područje snimanja je bilo od 300 do 1200 nm. Korištene su plastične kivete sa optičkim putem od 1 cm.



Slika 12. *Shimadzu UV 3600* spektrofotometar[38]

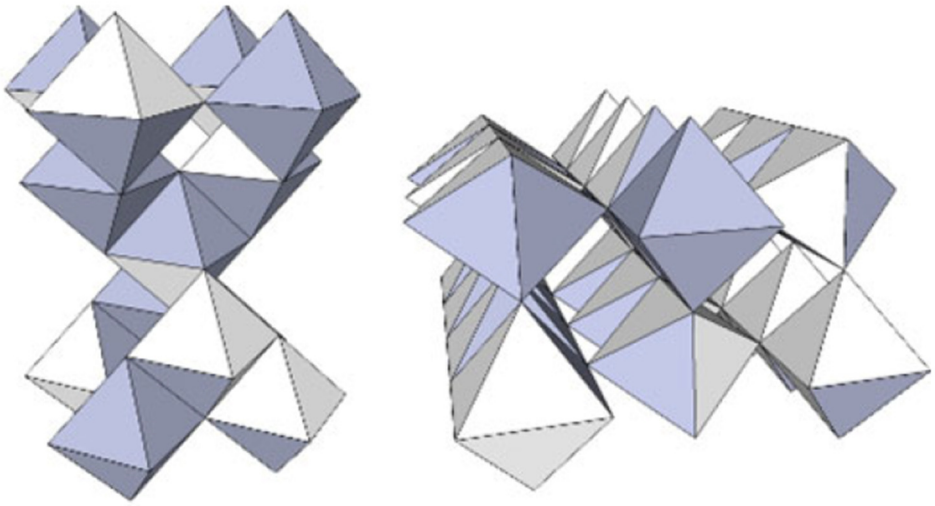
4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Karakterizacija uzoraka TiO_2 i čvrstih otopina TiO_2-Fe_2O_3 difrakcijom rentgenskog zračenja

Titanijev dioksid, jedini prirodni oksid titanija pri atmosferskom tlaku, se u prirodi pojavljuje u obliku tri polimorfa: rutil, anatas i brukit. Dok je rutil stabilna faza, anatas i brukit su metastabilne faze; brukit je teško sintetizirati te se stoga i rijetko istražuje. U tablici 4 mogu se vidjeti neka svojstva anatasa i rutila, a na slici 13 može se vidjeti način na koji se slažu oktaedri TiO_6 u kristalima antasa i rutila.

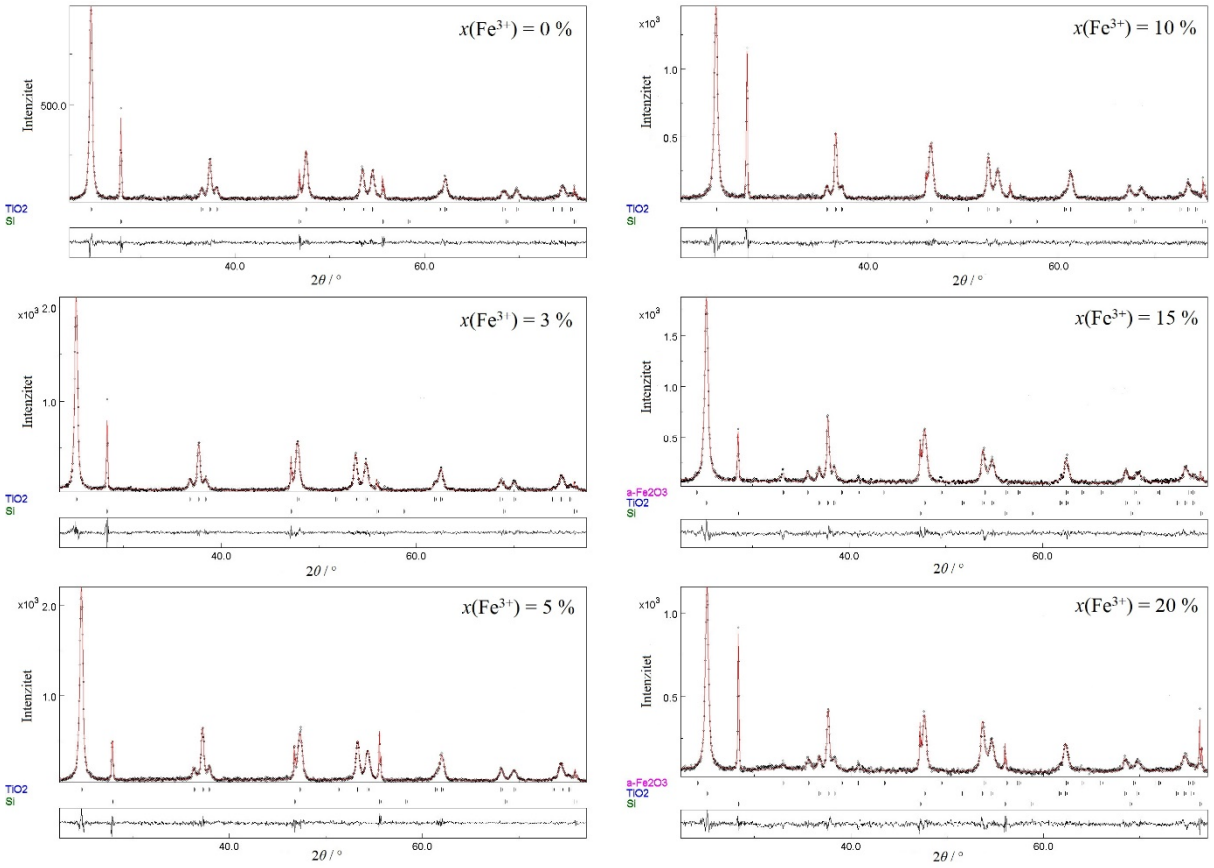
Tablica 4. Osnovna svojstva dva polimorfa TiO_2, antasa i rutila[39]

Svojstvo	**Anatas**	**Rutil**
Kristalni sustav	Tetragonski	Tetragonski
Broj formulskih jedinki u jediničnoj ćeliji (*Z*)	4	2
Prostorna grupa	*I* 4/*amd*	*P* 4_2/*mnm*
Parametri jedinične ćelije / nm	*a* = 0,3785	*a* = 0,4594
	c = 0,9514	*c* = 0,2959



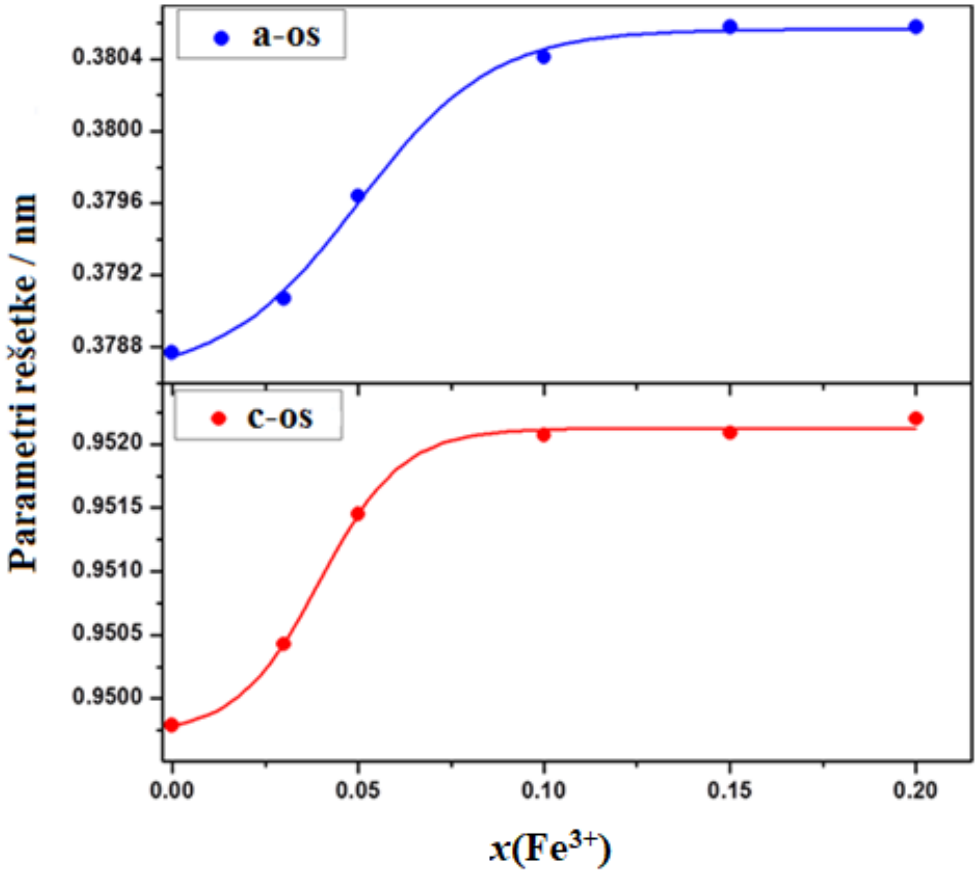
Slika 13. Trodimenzionalni prikaz slaganja TiO_6 oktaedara u kristalima antasa i rutila. TiO_6 oktaedri dijele četiri brida u anatasu, a dva u rutilu[39]

Budući da se titanijev dioksid pojavljuje kao kristalna faza, napravljena je PXRD analiza za sve uzorke, a također su snimljeni i difraktogrami uzoraka sa silicijem kao standardom kako bi se moglo provesti Rietveldovo utočnjavanje, tj. kako bi se mogli izračunati parametri rešetke te granica topljivosti željezovih iona u TiO_2.



Slika 14. Rezultati Rietveldovog utočnjavanja difrakcijskih slika kristalizacijskih produkata koji imaju različit sadržaj Fe^{3+} iona sa silicijem kao unutarnjim standardom

Na slici 14 mogu se vidjeti rezultati Rietveldovog utočnjavanja difrakcijskih slika za 6 uzoraka koji su snimljeni sa silicijem kao unutarnjim standardom. Razlika između uočenih i izračunatih difraktograma je prikazana kao linija u doljnjem polju. Ono što se može zaključiti iz ovih difrakcijskih slika je da postoji generalni trend smanjivanja veličine kristalita jer se širina maksimuma na polovici visine (FWHM) povećava. Na slici 15 se može vidjeti utjecaj Fe^{3+} iona na parametre *a* i *c* čvrste otopine anatasa (TiO_2). Vidljivo je kako se oba parametra povećavaju do određene količine željeza, te su nakon te granice parametri konstantni. Ovo upućuje na to da kako se sve više željeza ugrađuje u rešetku anatasa tako i parametri rešetke rastu, sve do granice topljivosti željeza u anatasu.

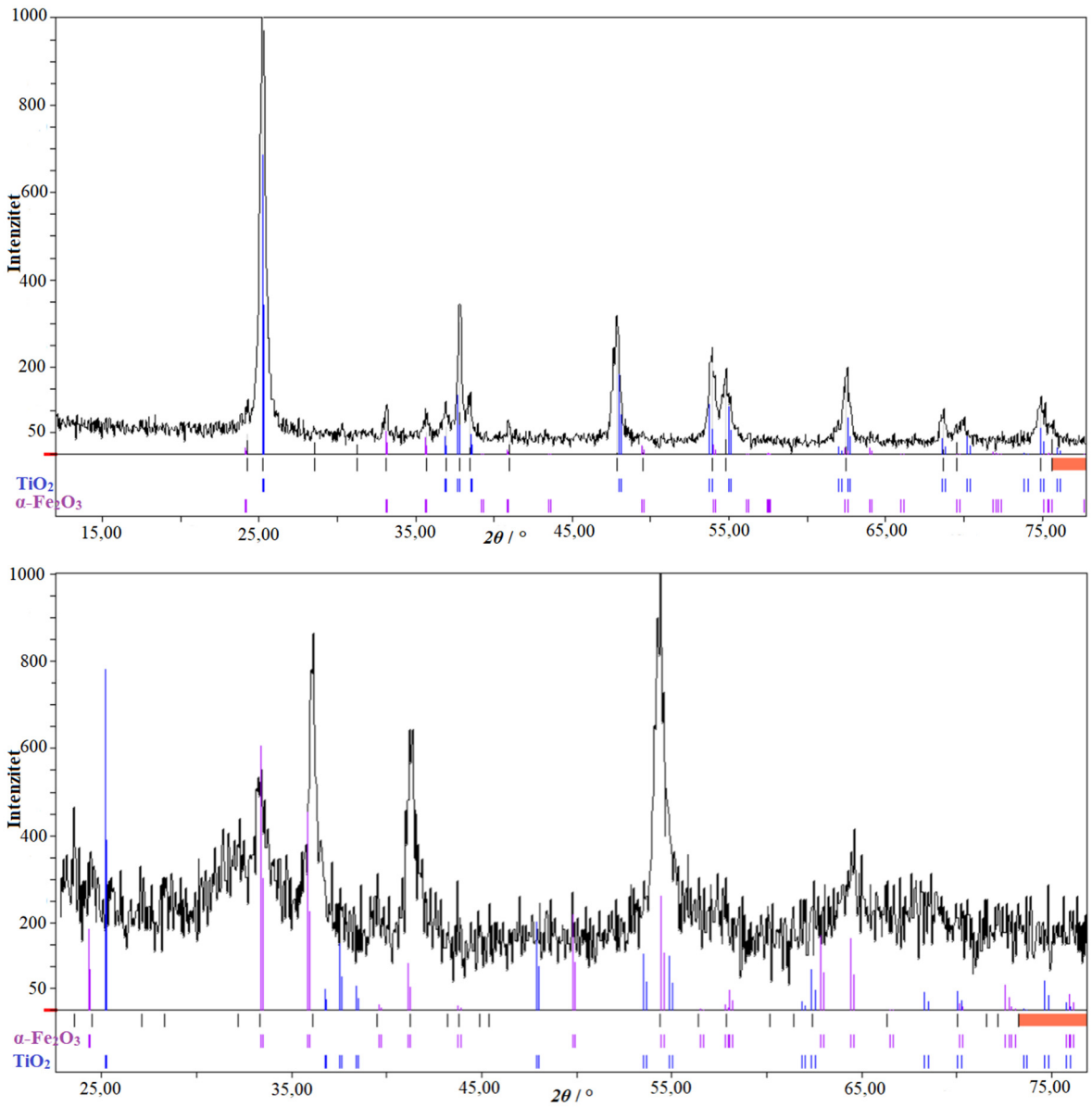


Slika 15. Utjecaj sadržaja Fe^{3+} iona na parametre *a* i *c* čvrstih otopina anatasa

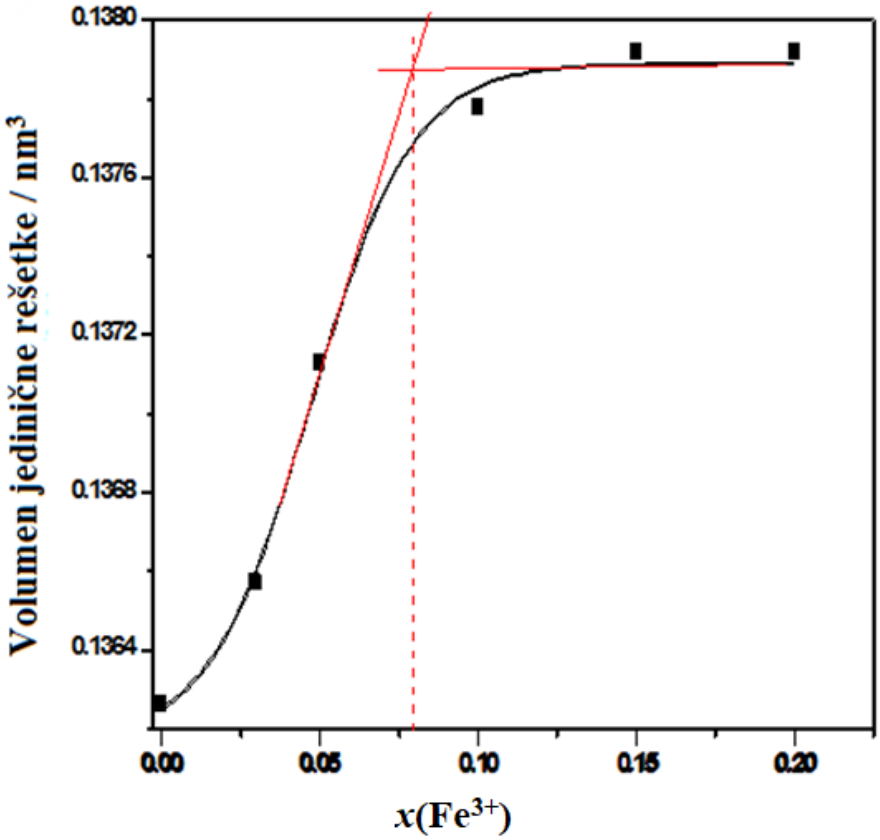
Prema difrakcijskim maksimumima može se zaključiti kako su jedine prisutne faze u uzorcima one anatasa i hematita. Također se može uočiti smanjenje intenziteta maksimuma koji pripadaju rešetci anatasa što upućuje na to da se udio anatasa smanjuje. Maksimumi koji ne pripadaju rešetci anatasa se počinju pojavljivati kod uzorka sa 10 % željeza, te ti maksimumi pripadaju hematitu. Rezultati difrakcijskih mjerenja nisu ukazali na prisutnost nijedne druge faze. Najzanimljivi rezultati difrakcijskih mjerenja se događaju kada se udio željeza povećava iznad 20 %. Naime, kod uzorka sa 20 % željezovih iona počinje se smanjivati udio hematita, a kod uzorka od 25 % željezovih iona (slika 16) dolazi do nestanka određenih maksimuma hematita što upućuje na distorziju jedinične rešetke hematitne faze. Kod uzorka sa 50 % željezovih iona u potpunosti nestaju maksimumi anatasa što ukazuje na to da uzorak više ne kristalizira u rešetci anatasa, te je u ovom uzorku prisutna jedino faza hematitna faza.

Na slici 17 može se vidjeti utjecaj količine Fe^{3+} iona na volumen jedinične rešetke čvrste otopine anatasa, a tablica 5 prikazuje parametre *a*, *c* i *V* za odabrane uzorke. Iz ove

ovisnosti određena je granica topljivosti Fe^{3+} u anatasu tako što je pronađeno sjecište dvije tangente na krivulju ovisnosti. Granica topljivosti iznosi oko 8 % Fe^{3+} u anatasu.



Slika 16. Difrakcijske slike uzoraka TiFe25 i TiFe50. Plavom bojom označeni su maksimumi anatasa, a ljubičastom bojom su označeni maksimumi hematita



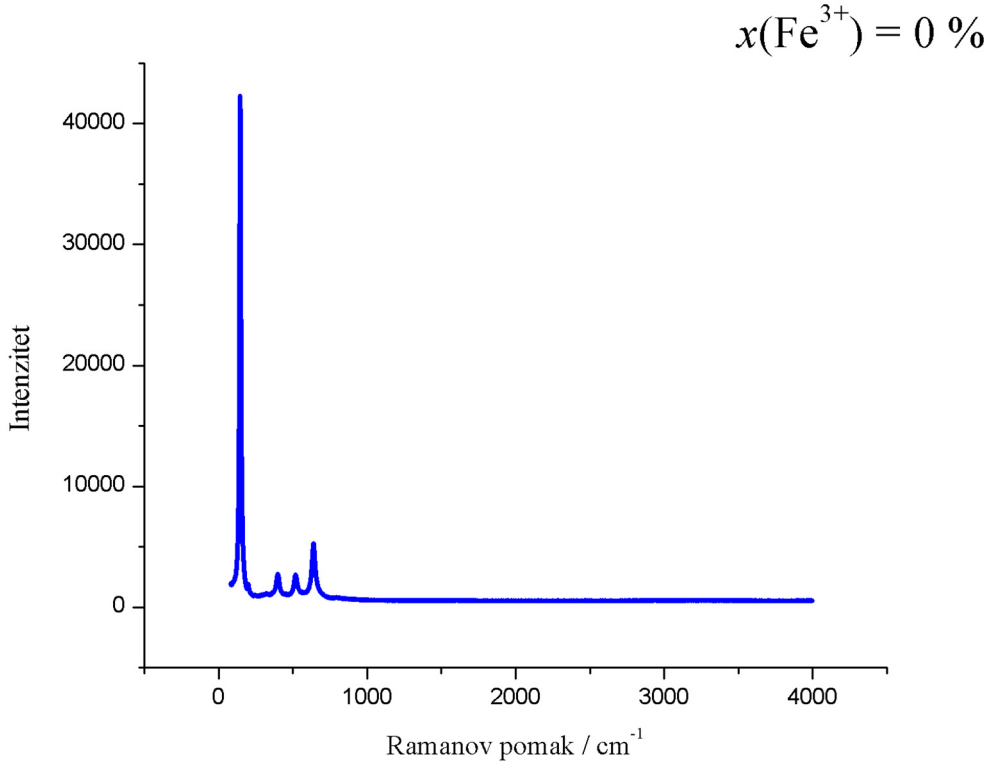
Slika 17. Ovisnost volumena jedinične ćelije antasa o množinskom udjelu Fe^{3+} iona

Tablica 5. Parametri jedinične ćelije i izračunati volumen za odabrane uzorke

Uzorak	***a* / Å**	***c* / Å**	***V* / Å³**
TiFe0	3,7877	9,4979	136,2635
TiFe3	3,7907	9,5043	136,5712
TiFe5	3,7964	9,5145	137,1292
TiFe10	3,8041	9,5207	137,7757
TiFe20	3,8053	9,5193	137,8424
TiFe30	3,8006	9,5200	137,5122

4.2. Rezultati Ramanove spektroskopije

Ramanova spektroskopija također je korištena u analizi uzoraka jer je dobro poznato kako TiO_2 (anatas) ima karakteristične i dobro izražene vrpce u Ramanovim spektrima. Analiza je napravljena na svim uzorcima. Na slici 18 može se vidjeti Ramanov spektar čistog TiO_2 do 4000 cm^{-1} kako bi se vidjelo jesu li prisutne organske molekule ili neka druga zagađivala u uzorcima. Kako iznad 700 cm^{-1} nema nijednog maksimuma, može se zaključiti kako u uzorcima nisu prisutni organski spojevi koji su aktivni u Ramanovoj spektroskopiji.

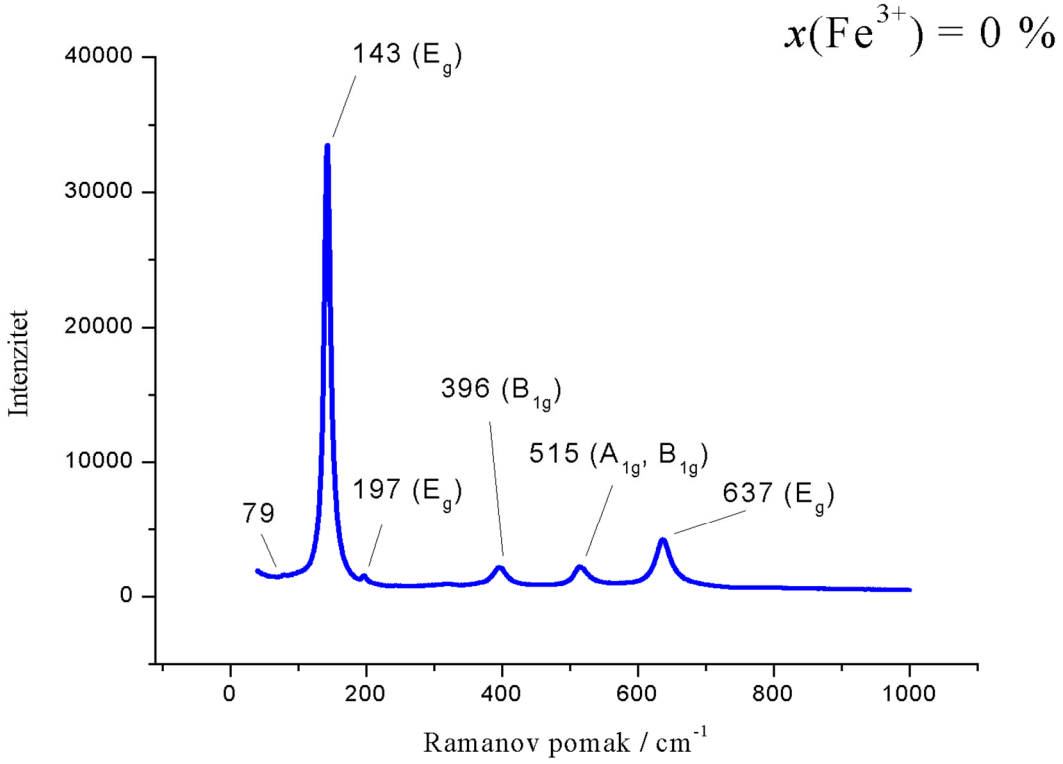


Slika 18. Ramanov spektar uzorka TiFe0 u području do 4000 cm^{-1}

Spektar na slici 19 pripada uzorku TiFe0, s označenim maksimumima i vibracijskim modovima. Uočeni maksimumi na 143, 197, 396, 515 i 637 cm^{-1} pripadaju anatasu.[40] Ramanovom spektroskopijom nije uočena nijedna druga faza TiO_2.

Maksimum na oko 79 cm^{-1} se pojavljuje kod svih uzoraka, međutim on nije karakterističan za anatas. Usporedbom spektara uzoraka sa Ramanovim spektrima sintetiziranih spojeva Luua i suradnika[41] mogu se vidjeti značajne razlike. Najvažnija razlika je potpuni izostanak maksimuma na 144 cm^{-1} u citiranom radu, te pojava novog maksimuma

853 cm^{-1} kojega autori pripisuju ugradnji željezovih iona u rešetku anatasa. U spektrima iz citiranog rada nije se pojavio maksimum na 79 cm^{-1}. Ove razlike su najbolji pokazatelj kako prekursori i metoda sinteze mogu znatno utjecati na fizikalno-kemijska svojstva uzoraka.



Slika 19. Ramanov spektar uzorka TiFe0

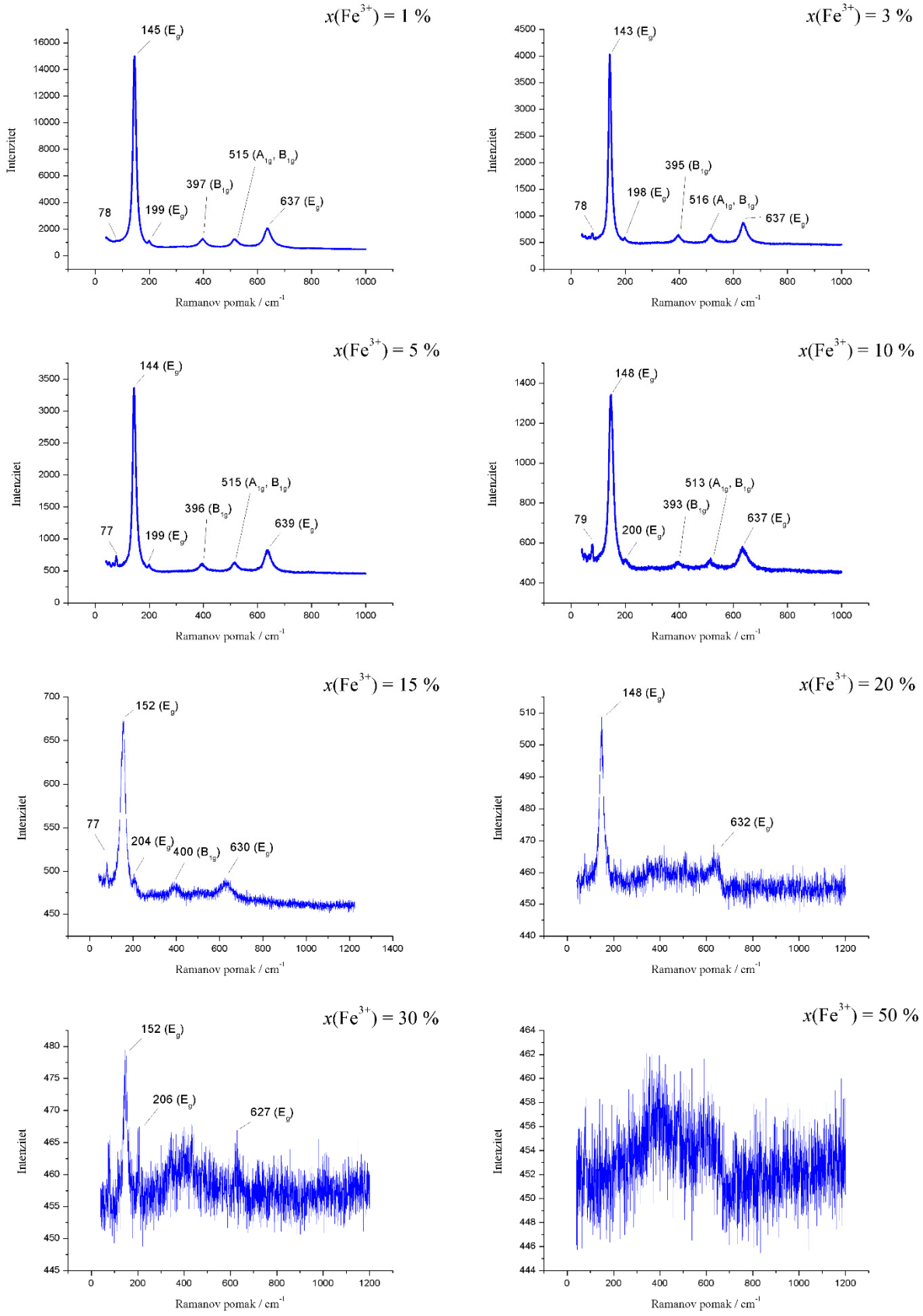
Na slici 20 mogu se vidjeti Ramanovi spektri ostalih uzoraka. Može se primijetiti da se sustavno smanjuju intenziteti maksimuma što upućuje na to da dolazi do smanjenja udjela anatasa u uzorcima. Također, pri većim udjelima počinju nestajati maksimumi anatasa te su kod uzorka koji ima sadržaj željezovih iona od 50 % odsutni svi maksimumi koji pripadaju anatasu. Ovo potvrđuje rezultate difrakcijskih eksperimenata, te se može zaključiti kako toliko povećanje sadržaja željezovih iona onemogućuje nastajanje kristalne rešetke anatasa. Maksimumi hematita nisu uočeni kod uzorka s 10 % željezovih iona, ali kako se povećava udio željeza može se vidjeti da nastaju novi, slabi maksimumi na oko 290 cm^{-1}, 409 cm^{-1} i 506 cm^{-1} koji pripadaji hematitu.[42]

Također se može uočiti pomak najintenzivnijeg maksimuma pri 143 cm^{-1} u uzorku TiFe0 prema većim valnim brojevima za dopirane uzorke (do 152 cm^{-1}). U tablici 6 mogu se vidjeti i pomaci za ostale maksimume, za sve uzorke. Maksimumi uzoraka se nisu konzistentno

povećavali ili smanjivali kako se udio željezovih iona povećavao, što je začuđujuće, ali je to moguća posljedica ne samo dopiranja i količine željezovih iona u uzorku, već i fizikalnih faktora, poput srednje veličine čestica, koja se mijenja ovisno o količini Fe^{3+} iona, što će biti pokazano u poglavlju o pretražnoj elektronskoj mikroskopiji.

Tablica 6. Ramanovi pomaci za sve sintetizirane uzorke, te pripadajući vibracijski modovi pojedinih maksimuma. Maksimum 4. je dublet A_{1g} i B_{1g} vibracijskih modova

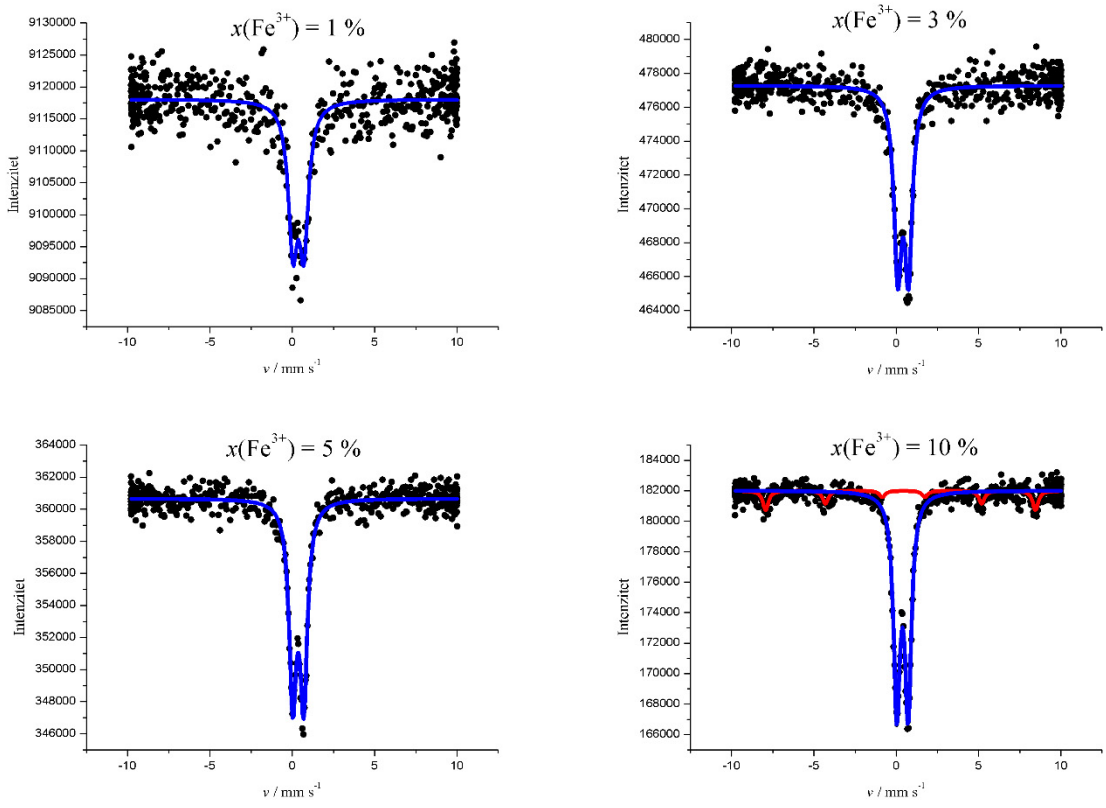
	Maksimum 1. / cm^{-1}	**Maksimum 2. / cm^{-1}**	**Maksimum 3. / cm^{-1}**	**Maksimum 4. / cm^{-1}**	**Maksimum 5. / cm^{-1}**
	E_g	E_g	B_{1g}	A_{1g}, B_{1g}	E_g
TiFe0	143	197	396	515	637
TiFe1	145	199	397	515	637
TiFe3	143	198	395	516	637
TiFe5	144	199	396	515	639
TiFe10	148	200	393	513	637
TiFe15	152	204	400	-	630
TiFe20	148	-	-	-	632
TiFe25	152	-	389	-	617
TiFe30	147	206	-	-	627
TiFe50	-	-	-	-	-



Slika 20. Ramanovi spektri uzoraka TiFe1, TiFe3, TiFe5, TiFe10, TiFe15, TiFe20, TiFe30, TiFe50

4.3. Rezultati Mössbauerove spektroskopije

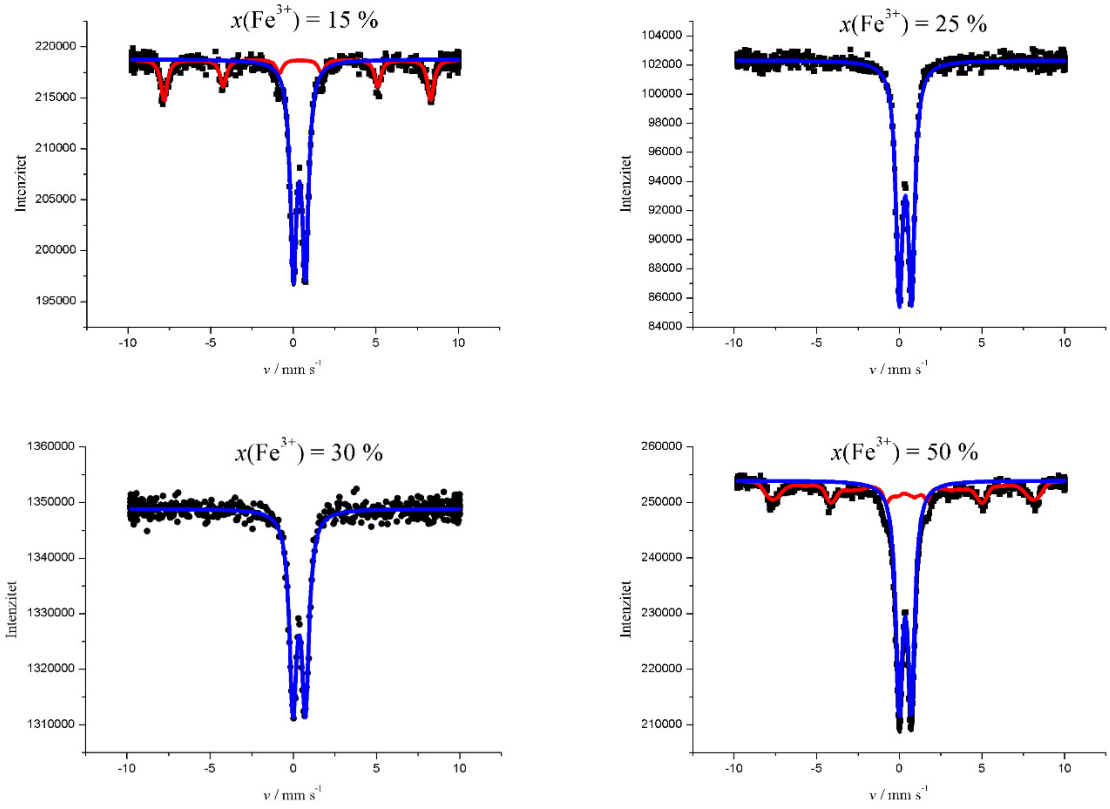
Mössbauerova spektroskopija je tehnika koja je vrlo osjetljiva na suptilne promjene u kemijskom okruženju, na utjecaj liganada na specifični atom i na magnetsko okruženje uzorka. Ova metoda je posebno korisna u analizi željezovih oksida, a također i čvrstih otopina istog elementa, te je iz tog razloga i korištena. Na slici 21 prikazani su spektri uzoraka sa množinskim udjelom od 1, 3, 5, 10 % Fe^{3+} iona. Granica topljivosti željeza dobivena pomoću Reitveldovog utočnjavanja iznosi oko 8 %. To se može potvrditi analizom spektara ovih uzoraka. Za uzorke sa 1, 3 i 5 % Fe^{3+} iona može se vidjeti kako je jedini maksimum prisutan dublet koji pripada Fe^{3+} ionima koji su ugrađeni unutar rešetke anatasa. Za uzorak koji sadrži 10 % željezovih iona može se vidjeti kako se javlja i sekstet, koji je karakterističan za hematit, što upućuje na to da je dosegnuta granica topljivosti željezovih iona u anatasu, te da se isti više ne ugrađuju u anatas, već kristaliziraju kao hematit.



Slika 21. Mössbauerovi spektri uzoraka TiFe1, TiFe3, TiFe5 i TiFe10

Na slici 22 prikazani su spektri uzoraka s 15, 25, 30 i 50 % Fe^{3+} iona. Kod uzorka sa 15 % Fe^{3+} iona može se vidjeti kako je sekstet izraženiji što upućuje na to da je hematita sve više, što je u skladu sa difrakcijskim mjerenjima.

Kod spektara uzoraka s 25 % i 30 % željezovih iona jasno se može vidjeti kako nisu prisutni seksteti. Moguće je da zbog distorzije rešetke ili vrlo malog faznog udjela hematitne faze dolazi do nestanka seksteta. Što se tiče uzorka sa 50 % željezovih iona može se vidjeti krivulja seksteta, što dokazuje da je u uzorku prisutna hematitna faza. Ono što je zanimljivo kod uzorka s 50 % je to da je sekstet utočnjen uz distribuciju vrijednosti magnetskog polja, za razliku od ostalih uzoraka, te da je srednja vrijednost magnetskog polja znatno manja nego kod ostalih uzoraka gdje je prisutan hematit (tablica 7). Iz tablice 7 također se može vidjeti da se povećanjem sadržaja željezovih iona povećava i udio hematitne faze (kod uzoraka kod kojih je uspješno uočena hematitna faza), što je i očekivano.



Slika 22. Mössbauerovi spektri uzoraka TiFe15, TiFe25, TiFe30 i TiFe50

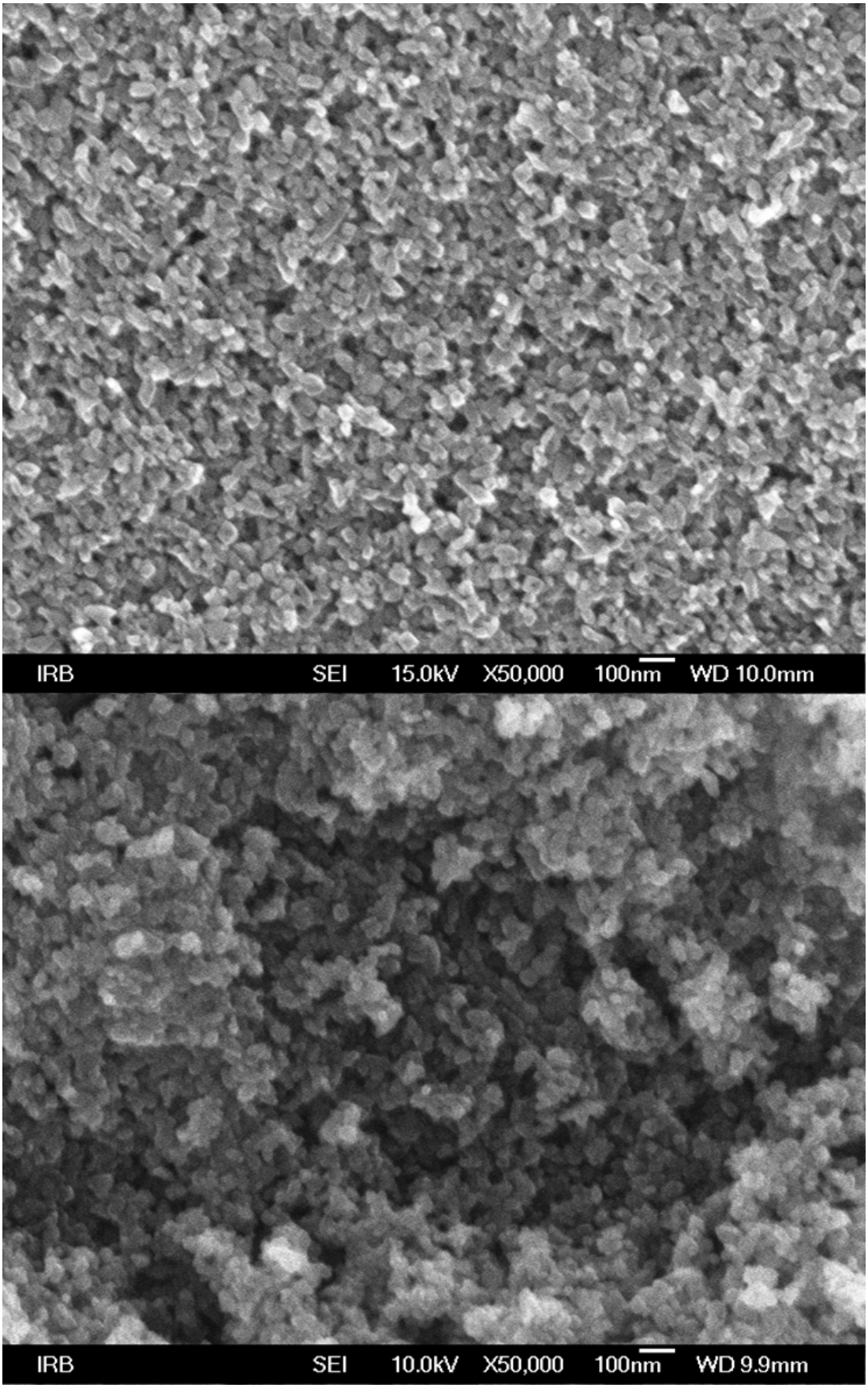
Tablica 7. Parametri ^{57}Fe Mössbauerove spektroskopije za uzorke TiFe1 do TiFe50

Uzorak	Krivulja za fitanje	δ / mm s^{-1}	Δ ili E_Q / mm s^{-1}	B_{hf} / T	Γ / mm s^{-1}	Relativna površina / %	Fazni sastav	Fazni udio	χ^2
TiFe1	D	0,37	0,66	-	0,68	100,0	-	1,00	1,089
TiFe3	D	0,41	0,65	-	0,56	100,0	-	1,00	1.116
TiFe5	D	0,36	0,66	-	0,54	100,0	-	1,00	0.972
TiFe10	D H	0,38 0,35	0,69 -0,18	- 50,80	0,47 0,41	86,3 13,7	- Hematit	0,86 0,14	1,167
TiFe15	D H	0,37 0,34	0,72 -0,17	- 50,06	0,46 0,46	71,5 28,5	- Hematit	0,72 0,28	1,183
TiFe25	D	0,37	0,74	-	0,48	100,0	-	1,00	1,250
TiFe30	D	0,35	0,74	-	0.52	100,0	-	1,00	1,130
TiFe50	D H	0,36 0,35	0,73 -0,21	- 36,42	0,50 0,35	62,0 38,0	- Hematit	0,62 0,38	2,164

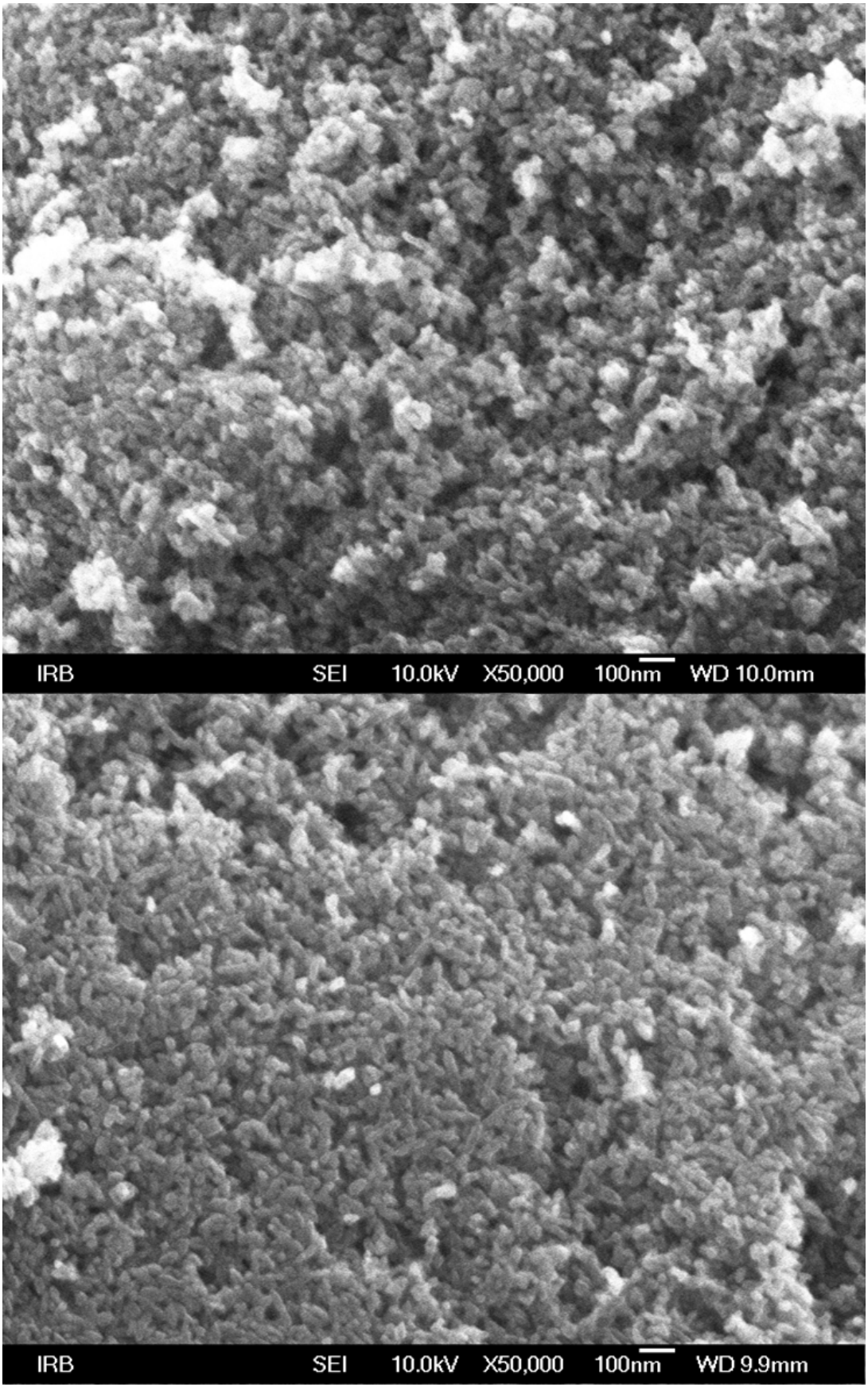
Legenda: δ = izomerni pomak relativan prema α-Fe pri sobnoj temperaturi; Δ ili E_Q = kvadrupolno razdvajanje ili kvadrupolni pomak; B_{hf} = hiperfino magnetsko polje; Γ = širina linije; D = paramagnetski dublet; H = sekstet hematita.

4.4. Pretražna elektronska mikroskopija

Svi uzorci su analizirani pretražnom elektronskom mikroskopijom, te su određeni udjeli pojedinih elemenata pomoću EDS analize. Na slici 23 mogu se vidjeti mikrografi uzoraka sa 0 % i 1 % željezovih iona pri povećanju od 50000 puta. Čisti TiO_2 se sastoji od čestica koje su sferičnog oblika te su po obliku gotovo uniformne. Kod čistog TiO_2 nisu primjećene nikakve čestice koje su značajno odskakale od ostalih, tj. nije bilo agregiranih čestica. Slična svojstva posjeduje i uzorak sa 1 % željezovih iona. Čestice su bile sferične te nisu uočeni nikakvi agregati. Međutim, kako se povećavao sadržaj željezovih iona u rešetci anatasa, uočeno je kako čestice poprimaju izduženi, duguljasti oblik, kao što se može vidjeti na slici 24 gdje su prikazani mikrografi uzoraka sa 5 % i 10 % željezovih iona. Također su uočene čestice koje su bile znatno drukčije i veće od drugih čestica, što se može jasno vidjeti kod uzorka sa 10 %. Te čestice su dokaz kako dolazi do stvaranja nove faze, u skladu s opažanjima rendgenske difrakcije i Ramanove spektroskopije (javljanje hematitne faze) jer je postignuta granica topljivosti željezovih iona u anatasu.



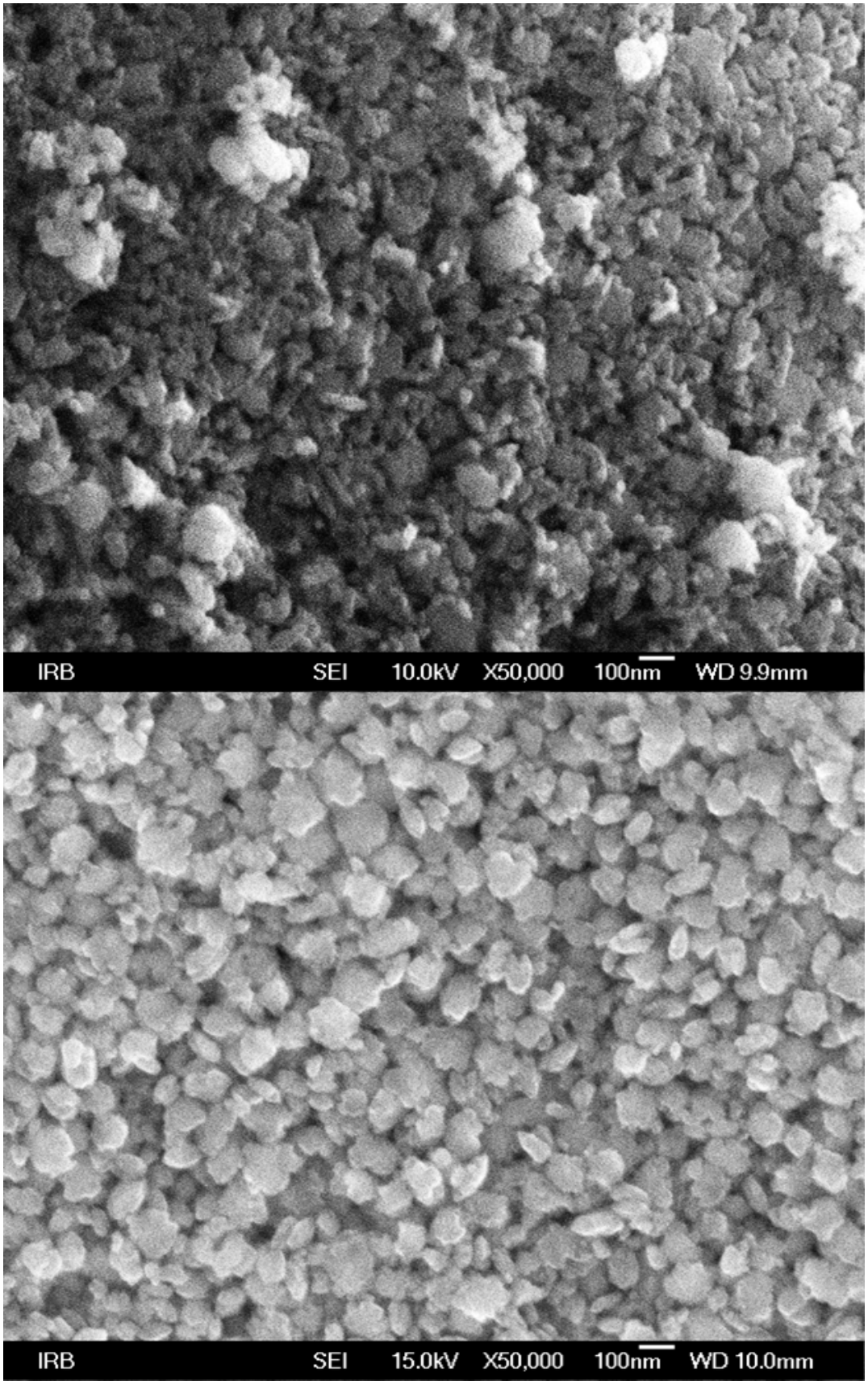
Slika 23. SEM mikrografi čistog TiO_2 (gore) i uzorka sa 1 % željezovih iona (dolje)



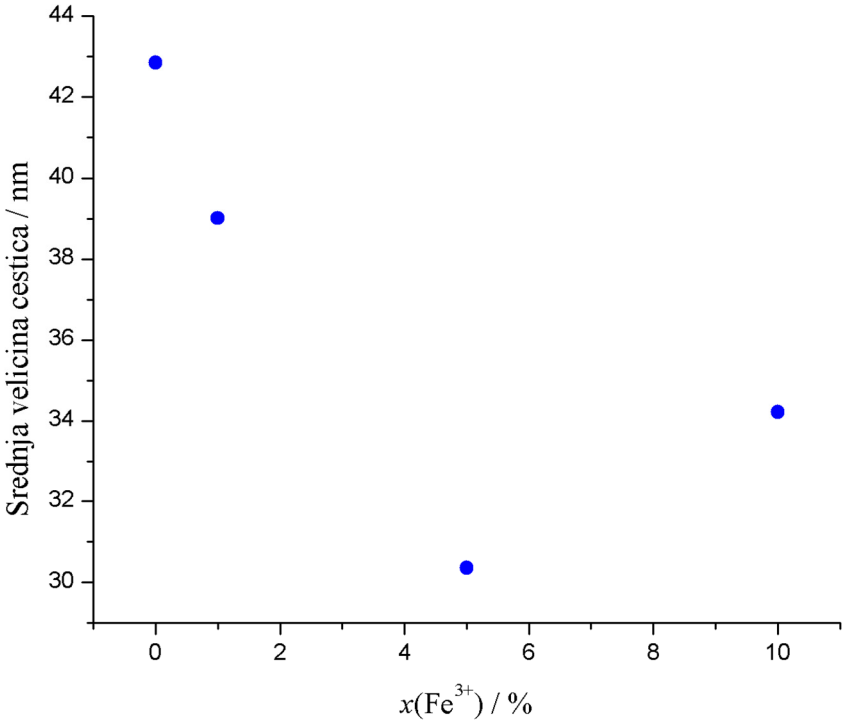
Slika 24. SEM mikrografi uzoraka sa 5 % (gore) i 10 % željezovih iona (dolje)

Nadalje, kako se udio željezovih iona povećava može se uočiti nastajanje sve više agregata. Na slici 25 prikazani su SEM mikrografi uzoraka s 25 % i 50 % željezovih iona. Čestice također nemaju uniformni oblik, već poprimaju i duguljastu i sferičnu morfologiju, kao što se može vidjeti kod uzorka sa 25 % željezovih iona. Kod uzorka sa 50 % željezovih iona, gotovo sve čestice su sferične te su podjednakog oblika, te je vidljiva velika razlika u morfologiji čestica. Ovi rezultati pokazuju kako morfologija te veličina čestica uvelike ovise o udjelu željezovih iona, te o prisutnim kristalnim i amorfnim fazama.

Kako bi se dobio uvid o distribuciji veličina čestica, napravljena je analiza SEM mikrografa u programu ImageJ.[43] ImageJ je otvoreni program koji služi za procesuiranje slika te ga je razvio NIH (National Institutes of Health) i omogućuje mjerenje veličine čestica uz prethodno namještanje skale mjerenja. Kako bi se dobili reprezentativni rezultati, za svaki uzorak odabrana je najoštrija slika, te je za svaki uzorak izmjerena veličina 150 čestica. Nakon toga je napravljen graf ovisnosti veličine čestica o sadržaju željezovih iona koji se može vidjeti na slici 26. Ono što se može zaključiti iz toga grafa je da se veličina čestica smanjuje kako se povećava sadržaj željezovih iona u rešetci anatasa, te se postiže minimum pri granici topljivosti željezovih iona u anatasu. Nakon toga, prosječna veličina čestica se povećava te postiže maksimum za uzorak sa 50 % željezovih iona, što je u skladu sa znanstvenom literaturom. Naime, kako se Fe^{3+} supstitucijski ugrađuje u rešetku anatasa dolazi do neravnoteže u naboju i uklanjanja O^{2-} iona što uzorkuje smanjenje veličine čestica. Kada se postigne granica topljivosti, tada dolazi do formiranja hematitne faze koju karakteriziraju veća kristalna zrnca.



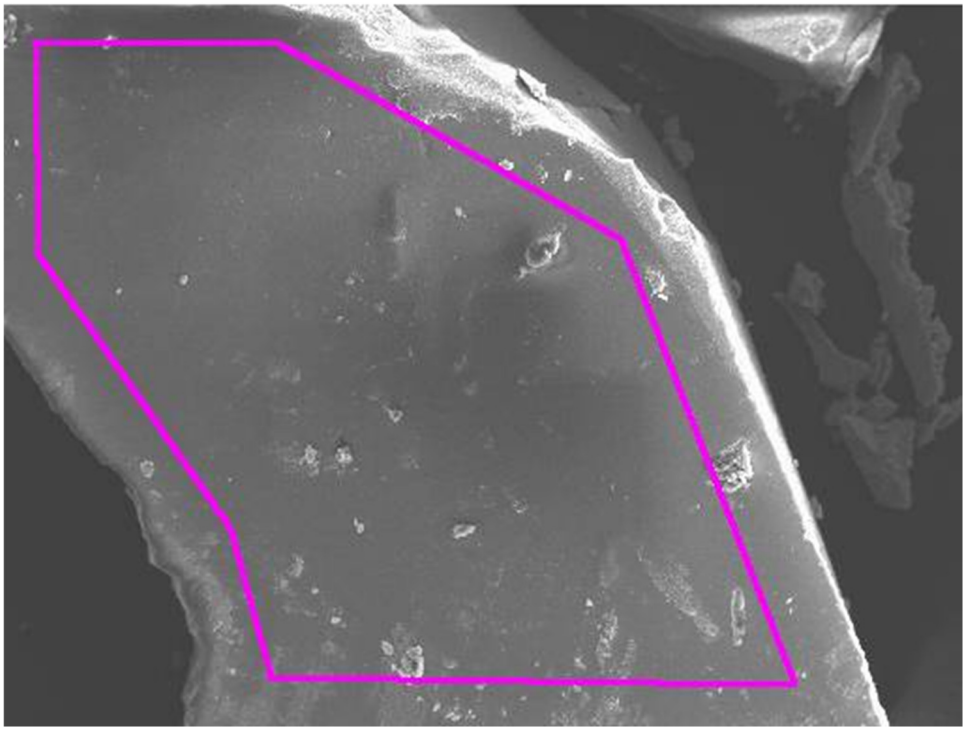
Slika 25. SEM mikrografi uzoraka sa 25 % (gore) i 50 % željezovih iona (dolje)



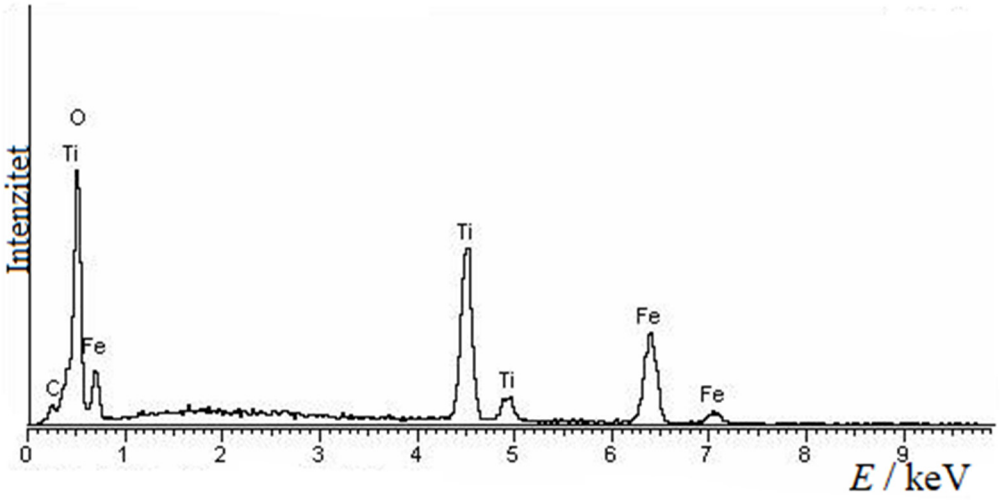
Slika 26. Ovisnost srednje veličine čestica o udjelu željezovih iona, određena pomoću ImageJ softvera

4.4.1. EDS analiza

Uz SEM mikrografe, na istom uređaju napravljena je i EDS analiza kako bi se odredili omjeri Ti^{4+} i Fe^{3+} iona, te utvrdilo dolazi li do njihovog kvantitativnog taloženja i jesu li prisutne nečistoće poput Cl^- iona. Za razliku od SEM mikrografa, EDS analiza je rađena pri puno manjem povećanju, kako bi se dobili što reprezentativniji rezultati, tj. kako bi se što bolje odredio prosječni omjer Fe^{3+}/Ti^{4+}. Primjer načina na koji je sniman EDS spektar može se vidjeti na slici 27. Povećanje pri kojem je rađena EDS analiza za uzorak sa 50 % željezovih iona je 230 puta, dok su SEM mikrografi snimani pri povećanju od 20000 do 70000 puta. Pripadajući spektar za isti uzorak prikazan je na slici 28 te se iz spektra može vidjeti kako prisutni maksimumi odgovaraju elementima sintetiziranih spojeva (maksimum koji odgovara ugljiku je prisutan u spektru zbog tog što je podloga na koju se stavljaju uzorci napravljena od ugljika, te pri velikim naponima može doći do prodiranja elektronskog snopa kroz uzorak do podloge).



Slika 27. SEM mikrograf uzorka TiFe50 pri povećanju od 230 puta. Ljubičastom linijom označeno je područje na kojem je rađena EDS analiza



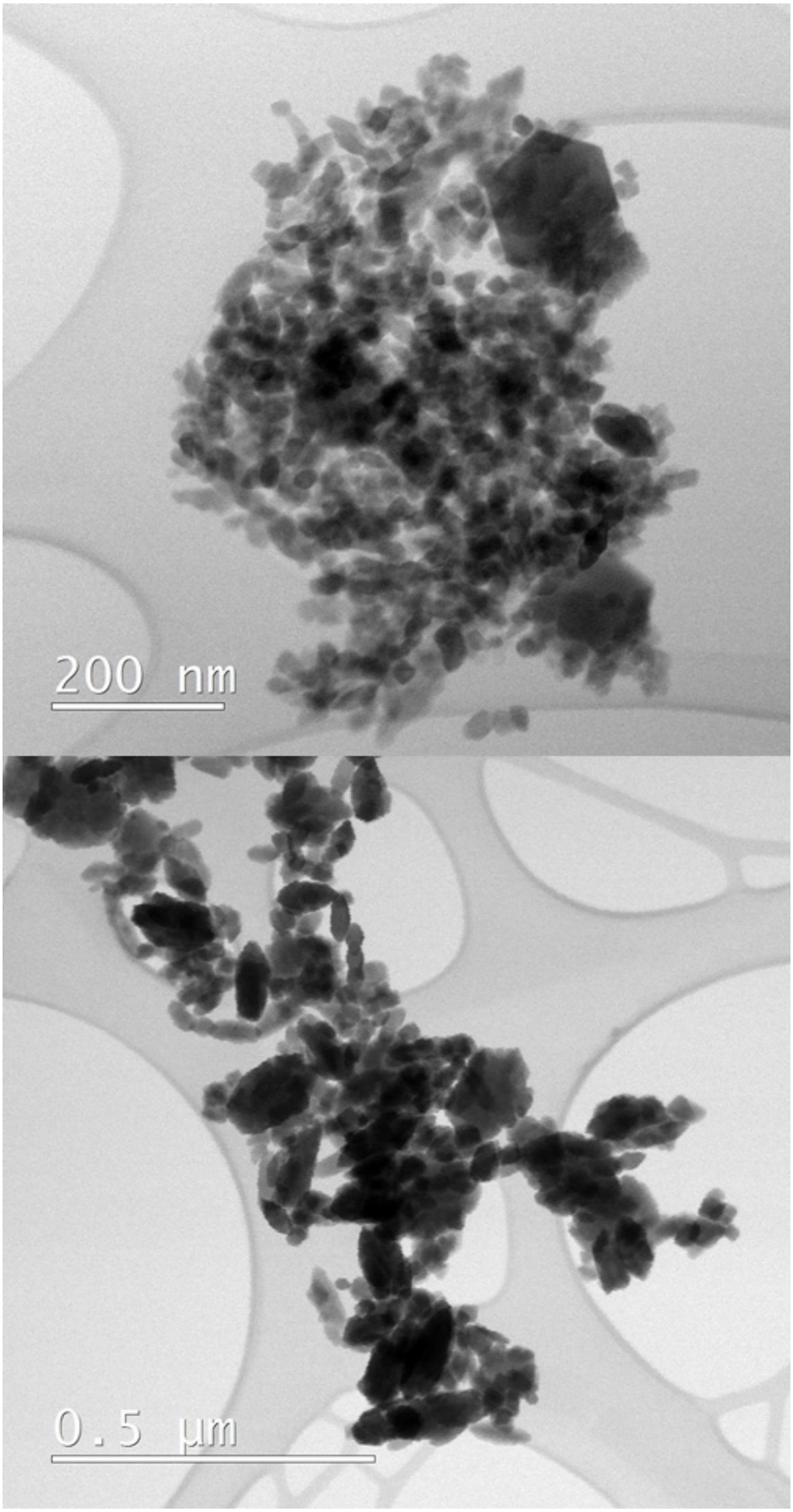
Slika 28. EDS spektar uzorka TiFe50 (50 % Fe^{3+} iona)

Na sličan način (povećanja od 25 do 5000 puta) snimljeni su i spektri ostalih uzoraka. Kod nijednog uzorka nije primjećen maksimum drugih elemenata osim Ti, Fe, O i C što potvrđuje da u uzorku nisu zaostale nečistoće nakon ispiranja. Eksperimentalne vrijednosti omjera iona Fe^{3+} i Ti^{4+} su se vrlo dobro slagale sa izračunatim vrijednostima njihovog omjera (postotak pogreške nije iznosio više od 5 %).

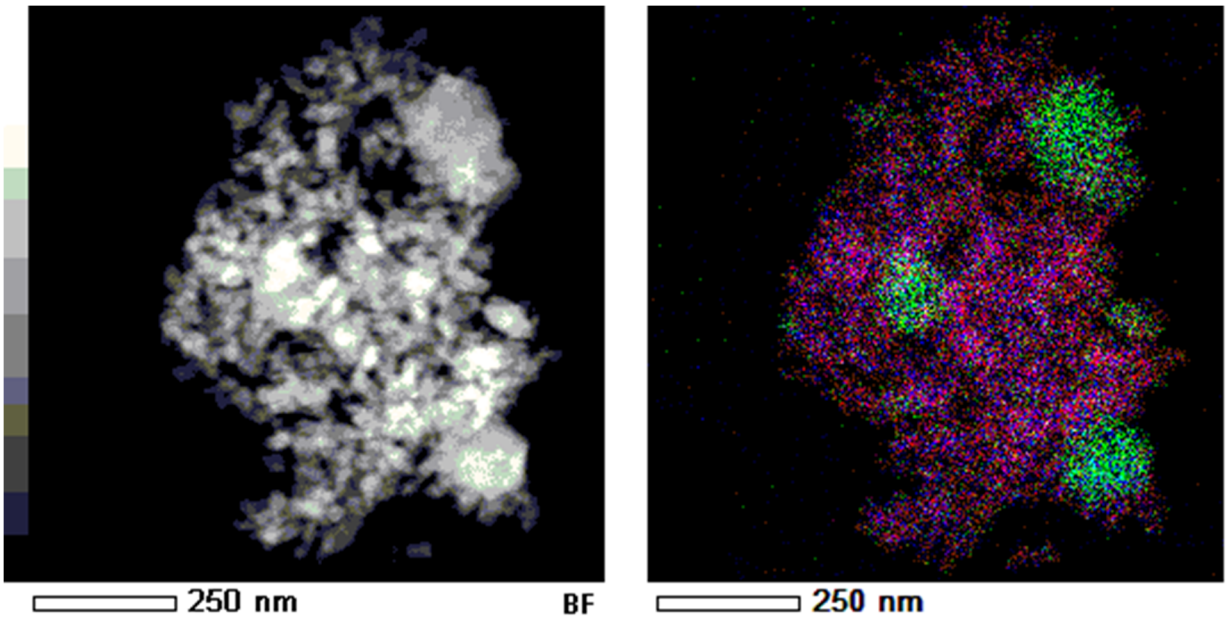
4.5. Transmisijska elektronska mikroskopija

Ono što se jasno može vidjeti iz rezultata pretražne elektronske mikroskopije je nastajanje agregiranih čestica, različitih oblika, pri većim udjelima željezovih iona. Kako bi se točno odredilo što su te čestice korištena je transmisijska elektronska mikroskopija. Analiza je napravljena za uzorke sa 15 % i 30 % sadržaja željezovih iona. Na slici 29 mogu se vidjeti mikrografi za oba uzorka. Ono što se može zaključiti iz pojedinih mikrografa je to da je kod uzorka s 30 % željezovih iona prisutno puno više agregiranih čestica, nego kod uzorka s 15 % željezovih iona. Kod uzorka s 15 % su ponegdje prisutne agregirane čestice, te se mogu mjestimično uočiti vrlo veliki agregati. Ovi rezultati potvrđuju rezultate pretražne elektronske mikroskopije.

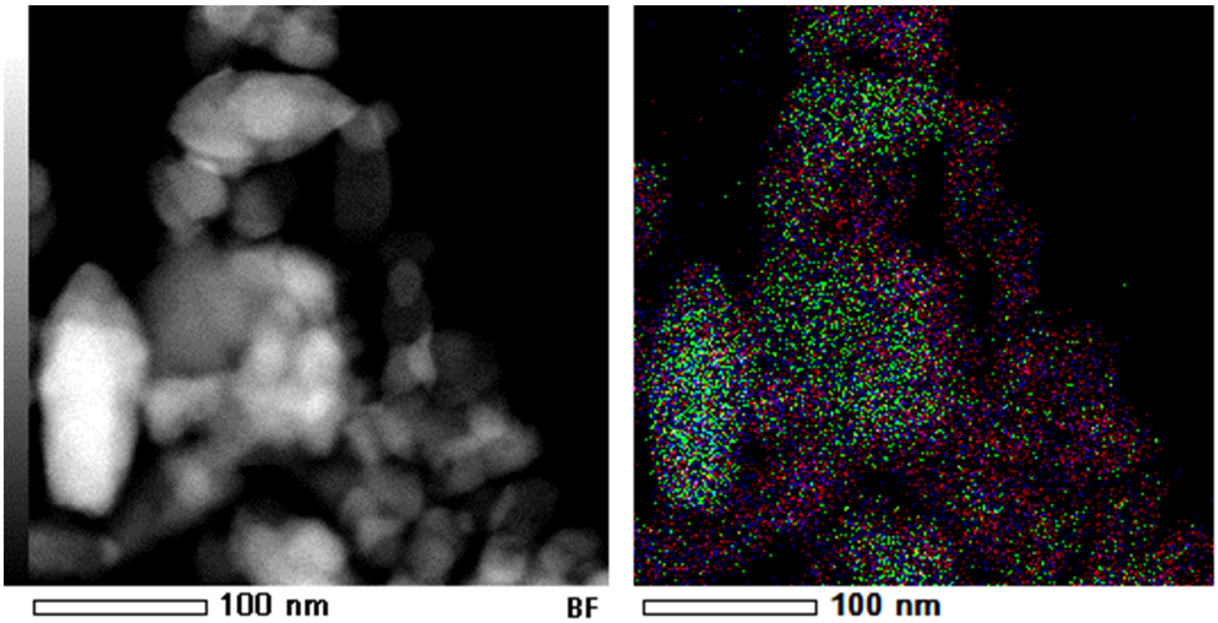
Također je napravljen "mapping" elemenata na česticama, kako bi se otkrio elementarni sastav pojedinih čestica (pogotovo velikih agregata). Pojedini elementi su označeni različitim bojama. Crvena boja predstavlja titan, plava kisik, a zelena željezo. Način na koji se provodi "mapping" je da se za isto povećanje na istom mjestu prvo odredi distribucija pojedinih elemenata te se na taj način dobiju tri različite slike koje daju sliku distribucije pojedinih elemenata u obliku različito obojenih točkica. Superpozicijom svih distribucija dobije se rezultat prikazan na slici 30. Ono što je odmah vidljivo za uzorak sa 15 % željezovih iona je to da se veliki agregati sastoje od željezovih faza (hematit ili amorfna faza), budući da zelena boja dominira na velikim agregatima. Crvena boja se ne ističe nigdje, te se iz toga može zaključiti kako čisti anatas nije prisutan u ovom uzorku, već da nastaju samo dopirane čestice anatasa. Kod uzorka s 30 % (slika 31) mogu se vidjeti slični rezultati. Na velikim agregatima dominira zelena boja, a na ostalim česticama se ne može uočiti prevladavanje nijedne boje što je dokaz da su veliki agregati izravna posljedica povećanja sadržaja željezovih iona, tj. nastajanja izoliranih faza željezovih oksida. Međutim, kod velikih agregata uzorka s 30 % željezovih iona može se vidjeti prisutnost titanija što ukazuje na mogućnost ugradnje male količine titanija unutar faze željezovih oksida (hematit).



Slika 29. TEM mikrografi uzoraka sa 15 % (gore) i 30 % (dolje) željezovih iona



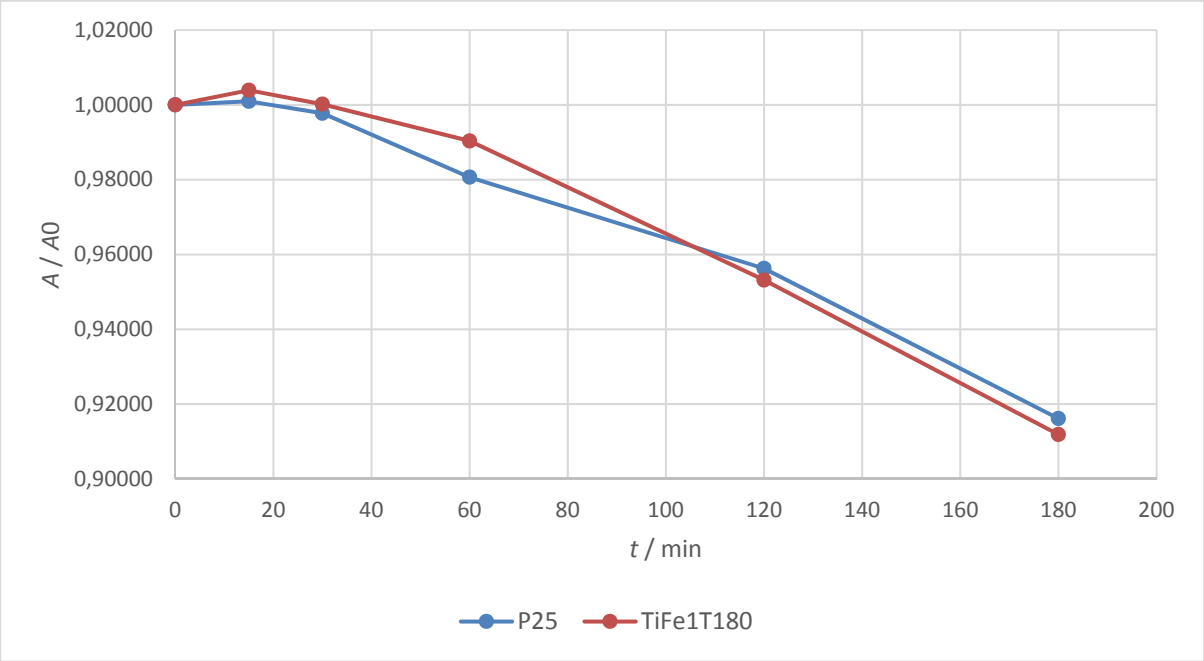
Slika 30. TEM mikrograf uzorka sa 15 % željezovih iona, te superpozicija distribucija elemenata određena EDS analizom (zelena boja predstavlja željezo, plava kisik, te crvena titanij)



Slika 31. TEM mikrograf uzorka sa 30 % željezovih iona, te superpozicija distribucija elemenata određena EDS analizom (zelena boja predstavlja željezo, plava kisik, te crvena titanij)

4.6. Rezultati fotokatalitičkih mjerenja

Fotokatalitička mjerenja odrađena su za nekolicinu uzoraka, a rezultati su prikazani za uzorak sa 1 % željeza, te rezultat za referentni uzorak, P25. Sva mjerenja su rađena pod istim uvjetima (uz filtere, kako bi se izolirao samo vidljiv dio spektra).



Slika 32. Usporedba omjera apsorbancije u vremenu t i t_0 u ovisnosti o vremenu trajanja eskperimenta za uzorak sa 1 % Fe^{3+} i referentni uzorak P25

Ono što je odmah vidljivo u usporedbi ove dvije krivulje na slici 32 je to da sintetizirani uzorak nema značajnu fotokatalitičku aktivnost u usporedbi sa sličnim spojevima iz literature ili s referentnim uzorkom u vidljivom dijelu spektra. Nakon tri sata eksperimenta razgradi se samo oko 10 % metilenskog modrila, što nije značajan rezultat. Za usporedbu, P25 pri UV zračenju pri istim uvjetima eksperimenta razgradi 85 % boje u 90 minuta. Što se tiče uzorka sa 25 % željezovih iona, on je također pokazivao gotovo istu aktivnost kao i uzorak sa 1 % željezovih iona (rezultat nije prikazan). Mogući razlozi za ovakve rezultate su smanjenje kristalnosti uzorka uslijed dopiranja, smanjenje specifične površine uzorka, ili agregacija čestica. Još jedan problem je slaba disperzija uzoraka u vodi. Iako se uzorak prvotno dispergira u ultrazvučnoj kupelji, te se tokom cijelog eksperimenta otopina miješa na magnetskoj mješalici, čestice uzoraka se agregiraju i padaju na dno čašice, što je posljedica nestabilnosti uzoraka u vodenim otopinama. Za razliku od sintetiziranih uzoraka, P25 je bio potpuno stabilan u vodenim

otopinama metilenskog modrila i bio je potpuno dispergiran u čašici i bez tretmana u ultrazvučnoj kupelji.

Također, kod svih uzoraka mjerenih 15 i 30 minuta nakon početka eksperimenta vrijednost omjera apsorbancija je narasla iznad 1 što je neočekivano, jer bi se omjer trebao smanjivati kako se metilensko modrilo razgrađuje. Kako bi se ispitalo zbog čega se to događa potrebno je odraditi dodatne eksperimente, tj. ispitati nastaju li tokom mjerenja neke vrste koje apsorbiraju zračenje, te što se događa s metilenskim modrilom.

Zaključak ovih eksperimenata je da uzorci sintetizirani na ovaj način ne pokazuju dobru fotokatalitičku aktivnost te se ne mogu koristiti u te svrhe. Eventualnim postsintetskim modifikacijama, poput žarenja na visokim temperaturama ili impregnacijom sa zlatom, bi se mogla povećati efikasnost uzoraka u razgradnji metilenskog modrila.

5. ZAKLJUČAK

Sintetizirane su čvrste otopine TiO_2 dopirane s Fe^{3+} u širokom rasponu udjela željezovih iona ($0 \leq x \leq 50$ %). Uzorci su sintetizirani zaluživanjem vodene otopine Ti^{4+} i Fe^{3+} iona amonijakom, te naknadnim hidrotermalnim tretmanom. Rendgenska analiza pokazala je kako je anatas jedina prisutna polimorfna faza TiO_2. Također je određena granica topljivosti Fe^{3+} u rešetci TiO_2, koja iznosi oko 8 %, te da se nakon daljnjeg povećanja udjela željezovih iona, isti izlučuju u obliku hematita (α-Fe_2O_3). Kod uzorka s množinskim udjelom željezovih iona od 25 % je došlo do smanjenja i proširenja pojedinih difrakcijskih maksimuma hematitne faze što upućuje na distorziju kristalne rešetke i unutarnja naprezanja. Ove rezultate potvrdile su i druge instrumentalne tehnike, poput Mössbauerove spektroskopije. Samim pogledom boje uzoraka, za koju se očekuje da će biti sve crvenija kako se povećava udio željezovih iona, može se vidjeti kako je uzorak sa 25 % željezovih iona manje crven od uzoraka sa nižim množinskim udjelom Fe^{3+}, poput TiFe15 i TiFe20. Razlog zašto se ovo događa nije poznat. Daljnim povećanjem sadržaja željezovih iona dolazi do potpunog prelaska anatasa u amorfnu fazu. Moguće objašnjenje za ovo ponašanje je da željezovi ioni narušavaju, tj. onemogućavaju nastajanje kristalne rešetke anatasa pri velikim udjelima željezovih iona.

Granica topljivosti željezovih iona u anatasu je određena Rietveldovom metodom i ona iznosi oko 8 %. Veličina čestica uzoraka se postupno smanjuje sve do uzorka s 10 % željezovih iona te se nakon toga veličina čestica povećava. Smanjenje čestica anatasa s porastom udjela željeza je u skladu sa znanstvenom literaturom, a može se pripisati povećanjem energije potrebne za rast kristala. Povećanje volumena kristalne rešetke uslijed dopiranja željezovim ionima u odnosu na originalnu kristalnu rešetku iznosi 0,916 %.

Ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti je pokazalo da uzorci nisu pogodni za primjenu u razgradnji metilenskog modrila (nakon tri sata eksperimenta, razgrađeno je tek oko 10 % metilenskog modrila), a vrlo vjerojatno i ostalih organskih boja. Veličina čestica, kristalnost, specifična površina, količina dopanta su tek neki od brojnih razloga koji utječu na funkcionalnost uzoraka u fotokatalizi. Kako bi se postigao bolji rezultat u fotokatalizi, moguće je uzorke žariti na visokoj temperaturi, kako bi im se povećala kristalnost, ili ih se može impregnirati dodatnim metalima, poput zlata ili srebra, uz dobru disperziju.

Naposljetku, potrebno je napraviti dodatne eksperimente kako bi se otkrilo što se točno događa kod uzorka s 25 % željezovih iona i zašto dolazi do izostanka određenih maksimuma hematita u difraktogramima, i do nestanka seksteta kod Mössbauerove spektroskopije. Također, bilo bi značajno sintetizirati i uzorke množinskog udjela željezovih iona iznad 50 %,

kako bi se odredilo događa li se isto i na 75 % željezovih iona, ugrađuju li se Ti^{4+} ioni u kristalne faze željezovog oksida, te kako titanijevi ioni utječu na parametre kristalne rešetke hematita (ili na druge faze koje nastaju) i veličinu čestica.

6. POPIS KRATICA I OZNAKA

acac – pentan-2,4-dion (engl. acetylacetone, pentane-2,4-dione)

BET – Brunauer-Emmet-Teller

EDS – energijski razlučujuća rentgenska spektrometrija (engl. energy dispersive x-ray spectrometry

FTIR – infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (engl. Fourier transform infrared spectroscopy)

FWHM - širina linije na polovici visine (engl. full width at half maximum)

PXRD – difrakcija rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku (engl. polycristalline x-ray diffraction)

SEM – pretražna elektronska mikroskopija (engl. scanning electron microscopy)

TEM – transmisijska elektronska mikroskopija (engl. transmission electron microscopy)

TGA – termogravimetrijska analiza (engl. thermogravimetric analysis)

UV-VIS spektroskopija – ultraljubičasta-vidljiva spektroskopija (engl. ultraviolet-visible spectroscopy)

XPS – rentgenska fotoelektronska spektroskopija (engl. x-ray photoelectron spectroscopy)

XRD – difrakcija rentgenskog zračenja (engl. x-ray diffraction)

7. LITERATURNI IZVORI

1. X. Chen, S. S. Mao, *Chem. Rev.* **107** (2007) 2891-2959.

2. A. Fujishima, K. Honda, *Nature* **238** (1972) 37-38.

3. J. B. Ju, M. Dahl, N. Li, F. Zaera, Y. Yin, *Energy Environ. Sci.* **6** (2013) 2082-2092.

4. E. Formo, E. Lee, D. Campbell, Y. Xia, *Nano Lett.* **8** (2008) 668-672.

5. K. Woan, G. Pyrgiotakis, W. Sigmund, *Adv. Mater.* **21** (2009) 2233-2239.

6. F. Xiao, *Chem. Commun.* **48** (2012) 6538-6540.

7. K. Tanaka, M. F. V. Capule, T. Hisanaga, *Chem. Phys. Lett.* **187** (1991) 73-76.

8. O. Schäf, H. Ghobarkar, P. Knauth, *Nanostructured Materials*, Springer, New York, 2002, str. 23-41.

9. J. Jung, M. Perrut, *J. Supercrit. Fluids* **20** (2001) 179-219.

10. D.W. Matson, J.L. Fulton, R.C. Petersen, R.D. Smith, *Indust. Eng. Chem. Res.* **26** (1987) 2298-2306.

11. M. I. Litter, J. A. Navio, *J. Photoch. Photobio. A* **98** (1996) 171-181.

12. G.N. Schrauzer and T.D. Guth, J. *Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 7189-7193.

13. D.W. Bahnemann, *Isr. J. Chem.* **33** (1993) 115-136.

14. W. Chat, A. Terrain and M.R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **33** (1994) 1091-1092.

15. W. Chat, A. Terrain and M.R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 13669-13679.

16. J.S. Thorp, H.S. Eggleston, *J. Mater. Sci. Lett.* **5** (1986) 54-56.

17. J. A. Navio, G. Colon, M. Macias, C. Real, M. I. Litter, *Appl. Catal. A-Gen.* **177** (1999) 111-120.

18. Z. Ambrus, N. Balazs, T. Alapi, G. Wittmann, P. Sipos, A. Dombi, K. Mogyorosi, *Appl. Catal. B-Environ.* **81** (2008) 27-37.

19. Z. Li, W. Shen, W. He, X. Zu, *J. Hazard. Mater.* **155** (2008) 590-594.

20. M. A. Khan, S. I. Woo, O.-Bong Yang, *Int. J. Hydrogen. Energ.* **33** (2008) 5345-5351.

21. T. Lopez, J. A. Moreno, R. Gomez, X. Bokhimi, J. A. Wang, H. Yee-Madeira, G. Pecchi, P. Reyes, *J. Mater. Chem.* **12** (2002) 714-718.

22. S. D. Delekar, H. M. Yadav, S. N. Achary, S. S. Meena, S. H. Pawar, *Appl. Surf. Sci.* **263** (2012) 536-545.

23. A. Di Paola, G. Marci, L. Palmisano, M. Schiavello, K. Uosaki, S. Ikeda, B. Ohtani, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 637-645.

24. A. Ajmal, I. Majeed, R. N. Malik, H. Idriss, M. A. Nadeem, *RSC Adv.* **4** (2014) 37003-37026.

25. Y. Ma and J.-n. Yao, *J. Photochem. Photobiol., A* **116** (1998) 167–170.

26. H. Zhu, R. Jiang, Y. Fu, Y. Guan, J. Yao, L. Xiao and G. Zeng, *Desalination* **286** (2012) 41-48.

27. M. Qamar, M. Saquib and M. Muneer, *Dyes Pigm.* **65** (2005) 1–9.

28. M. N. Chong, B. Jin, C. W. Chow and C. Saint, *Water Res*. **44** (2010) 2997–3027.

29. I. Poulios and I. Aetopoulou, *Environ. Technol*. **20** (1999) 479–487.

30. G. C. Collazzo, E. L. Foletto, S. L. Jahn and M. A. Villetti, *J. Environ. Manage*. **98** (2012) 107–111.

31. http://prism.mit.edu/xray/Basics%20of%20X-Ray%20Powder%20Diffraction.pdf (25.1.2018.)

32. http://www.nanophoton.net/raman/raman-spectroscopy.html (25.1.2018.)

33. http://www.irb.hr/Istrazivanja/Zavodi/Zavod-za-fiziku-materijala/Laboratorij-za-molekulsku-fiziku-i-sinteze-novih-materijala/Oprema/Raman-spectrometer (25.1.2018.)

34. https://www.nobelprize.org/educational/physics/microscopes/tem/ (25.1.2018.)

35. https://www.ki.si/en/odseki/d10/electrone-microscopy-and-catalysts/ (25.1.2018.)

36. https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html (25.1.2018.)

37. https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/virttxtjml/spectrpy/uv-vis/spectrum.htm (25.1. 2018.)

38. http://www.irb.hr/Istrazivanja/Zavodi/Zavod-za-fiziku-materijala/Laboratorij-za-molekulsku-fiziku-i-sinteze-novih-materijala/Oprema/UV-VIS-NIR-spektrofotometar-UV-3600 (25.1.2018.)

39. D. A. H. Hanaor, C. C. Sorrell, *J. Mater. Sci.* **46** (2011) 855-874.

40. T. Ohsaka, F. Izumi, Y. Fujiki, *J. Raman Spectrosc*. **7** (1978) 321-324.

41. C. L. Luu, Q. T. Nguyen, S. T. Ho, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol*. **1** (2010) 1-5.

42. D. L. A. de Faria, S. Venancio Silva, M. T. de Oliveira, *J. Raman. Spectrosc.* **28** (1997) 873-878.

43. https://imagej.nih.gov/ij/ (26.1.2018.)

8. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Ivan Marić

Datum rođenja: 28. kolovoza 1993.

Mjesto rođenja: Vinkovci

Obrazovanje

2000–2008	Osnovna škola J. Lovretića, Otok
2008–2012	M.A. Reljkovića, Opća gimnazija, Vinkovci
2012–2015	Preddiplomski studij kemije, Odjel za kemiju, Sveučilišta J.J. Strossmayera u Osijeku
2017	Stručna praksa, Total Research and Technology Feluy, Belgija

Nagrade i priznanja

2015	Pročelnikova nagrada za najboljeg studenta 2. godine preddiplomskog studija kemije, Odjela za kemiju Sveučilišta u Osijeku
2017	Medalja Kemijskog odsjeka PMF-a Sveučilišta u Zagrebu za izvrsnost u studiranju

Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2017	Otvoreni dan Instituta Ruđer Bošković

Sudjelovanja na znanstvenim skupovima

1. Usmeno priopćenje na 25. slovensko-hrvatskom kristalografskom skupu u Ljubljani, 2017. godine pod naslovom „Structural and photocatalytical properties of hydrothermally synthesized iron/titanium oxide nanoparticles.“