

Mikrovalno potpomognuta sol-gel sinteza nanočestica titanijeva dioksida

Omrčen, Josip

Master's thesis / Diplomski rad

2024

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:394783>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-14**

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Josip Omrčen

Zagreb, 2024. godina.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentor:

Prof. dr. sc. Lidija Čurković

Student:

Josip Omrčen

Zagreb, 2024. godina.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći znanja stečena tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem se mentorici prof. dr. sc. Lidiji Ćurković na pruženoj pomoći tijekom izrade diplomskog rada. Također se zahvaljujem i stručnoj suradnici Ivani Gabelici na pomoći tijekom pripreme i ispitivanja uzoraka kao i pruženim korisnim savjetima.

Ovaj rad izrađen je na Zavodu za materijale Fakulteta strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu uz financijsku potporu Hrvatske zaklade za znanost projektom HRZZ-IP-2022-10-4400 pod nazivom Razvoj polimera s otiskom molekula za primjenu u analizi farmaceutika i tijekom naprednih postupaka obrade voda (MIPdePharma).



Posebno se zahvaljujem obitelji i prijateljima na velikoj pomoći i podršci tijekom studiranja.

Josip Omrčen



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE
Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za diplomske ispite studija strojarstva za smjerove:
Proizvodno inženjerstvo, inženjerstvo materijala, industrijsko inženjerstvo i menadžment,
mehatronika i robotika, autonomni sustavi i računalna inteligencija



Sveučilište u Zagrebu	
Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa: 602 - 04 / 24 - 06 / 1	
Ur.broj: 15 - 24 -	

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **Josip Omrčen** JMBAG: 0035219355

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Mikrovalno potpomognuta sol-gel sinteza nanočestica titanijeva dioksida**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Microwave assisted sol-gel synthesis of titanium dioxide nanoparticles**

Opis zadatka:

Neke uobičajene konvencionalne metode sinteze nanočestica titanijeva dioksida (TiO_2) su sol-gel metoda, kemijsko taloženje iz parne faze, hidrotermalna sinteza, itd. Glavni nedostatak ovih metoda je dugo vrijeme sinteze. Međutim, mikrovalno potpomognuta metoda pojavila se kao nekonvencionalna metoda zagrijavanja i nedavno je postala atraktivna alternativa u odnosu na konvencionalne metode sinteze zbog kraćeg vremena sinteze i manje potrošnje energije. Ove prednosti mikrovalno potpomognute metode uglavnom su posljedica izravnog ("u jezgri") zagrijavanja reakcijske smjese mikrovalnim zračenjem, što je posljedica brze pretvorbe elektromagnetske energije u toplinsku energiju, smanjujući gradijent temperature unutar reakcijske posude doprinoseći proizvodnji materijala s homogenijim svojstvima.

U radu je potrebno:

- Pripraviti sol (koloidu otopinu) titanijeva dioksida (TiO_2).
- Za pripremu sola koristiti titanijev izopropoksid kao prekursor, 2-propanol kao otapalo, acetalacetone za kompleksiranje te nitratnu kiselinu kao katalizator.
- Provesti sintezu nanočestica titanijeva dioksida mikrovalno potpomognutom sintezom pri 150 i 200 °C.
- Provesti karakterizaciju pripremljenih nanočestica titanijeva dioksida sljedećim analitičkim tehnikama: rendgenskom difrakcijskom analizom (XRD), infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FTIR), spektroskopijom difuzne refleksije (DRS) te Brunauer, Emmett i Teller (BET) analizom specifične površine.
- Analizirati rezultate i dati zaključak.

U radu je potrebno navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:

16. studenoga 2023.

Datum predaje rada:

18. siječnja 2024.

Predviđeni datumi obrane:

22. – 26. siječnja 2024.

Zadatak zadao:

Prof. dr. sc. Lidija Čurković

Predsjednik Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Ivica Garašić

SADRŽAJ

SADRŽAJ	I
POPIS SLIKA	III
POPIS TABLICA.....	VI
POPIS OZNAKA	VII
POPIS KEMIJSKIH SIMBOLA I FORMULA	IX
POPIS KRATICA	XI
SAŽETAK.....	XII
SUMMARY	XIII
1. UVOD.....	1
2. TITANIJEV DIOKSID TiO ₂	2
2.1. Primjena TiO ₂ u fotokatalizi.....	5
3. METODE SINTEZE TiO ₂	9
3.1. Sol-gel metoda.....	9
3.2. Hidrotermalna metoda.....	11
3.3. Solvotermalna metoda.....	14
3.4. Mikrovalno potpomognuta metoda	17
4. EKSPERIMENTALNI DIO	23
4.1. Sinteza TiO ₂	23
4.2. Metode karakterizacije	26
4.2.1. Rendgenska difrakcija (XRD).....	26
4.2.2. Difuzna refleksijska spektroskopija (DRS).....	30
4.2.3. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR)	32
4.2.4. Brunauer, Emmett i Teller (BET) analiza specifične površine	35
5. REZULTATI I RASPRAVA.....	38
5.1. Rezultati rendgenske difrakcije (XRD).....	38
5.2. Rezultati difuzne refleksijske spektroskopije (DRS)	39

5.3. Rezultati infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FTIR).....	42
5.4. Rezultati Brunauer, Emmett i Teller (BET) analize.....	43
6. ZAKLJUČAK.....	47
LITERATURA.....	48

POPIS SLIKA

Slika 1. Kristalne modifikacije TiO ₂ [2]	2
Slika 2. Difraktogrami jedanaest kristalnih faza TiO ₂ [1].....	3
Slika 3. Opseg (u milijardama američkih dolara) tržišta TiO ₂ u Sjedinjenim Američkim Državama prema primjeni od 2014. do 2025. [1]	4
Slika 4. Mehanizam heterogene fotokatalize na TiO ₂ fotokatalizatoru [9].....	6
Slika 5. Različite mogućnosti reakcija: (A) redukcija, (B) oksidacija, (C) redoks reakcija, (D) nema reakcije [8]	7
Slika 6. Primjena fotokatalize [15].....	8
Slika 7. Shematski prikaz sol-gel tehnologije [18]	10
Slika 8. Shema procesa sol-gel mehanizma: (A) kiseli uvjeti; (B) alkalni uvjeti; i (C) P123 triblok kopolimer, DMF koji sadrži slabo alkalne uvjete [18]	11
Slika 9. Izrezana ilustracija autoklava s cilindričnom komorom [19].....	12
Slika 10. Komercijalno dostupna posuda od nehrđajućeg čelika obložena teflonom [19]	13
Slika 11. Shematski prikaz dijelova autoklava: 1 – potisni disk, 2 – poklopac od nehrđajućeg čelika, 3 – teflonska posuda (~25 mL), 4 – voda (ili drugo otapalo), 5 – posuda od nehrđajućeg čelika, 6 – reagens u krutom stanju [19].....	13
Slika 12. Broj objavljenih znanstvenih radova u 2000., 2005., 2010. i 2015. godini pod temom hidrotermalne i solvotermalne sinteze. Na temelju pretraživanja teme provedenog u bazi podataka Web of Science [21]	15
Slika 13. Dielektrična konstanta vode u ovisnosti o temperaturi [21]	16
Slika 14. Prikaz reakcija koje se mogu provoditi uz korištenje mikrovalova [25]	17
Slika 15. Prikaz raspona frekvencija i valnih duljina u elektromagnetskom spektru i podrasponima [27].....	18
Slika 16. Komponente mikrovalova [28]	19
Slika 17. Mehanizmi zagrijavanja električnog polja mikrovalne energije. (a) Dipolarna polarizacija koja uključuje rotaciju polarne molekule da se poravna s električnim poljem. (b) Ionska vodljivost koja pokazuje kretanje iona naprijed-natrag ako je molekula nabijena [29]	20
Slika 18. Shema učinka zagrijavanja pomoću (A) konvencionalne metode i (B) metode potpomognute mikrovalovima [21].....	22

Slika 19. Mikrovalni reaktor (Microwave Reaction System SOLV, Multiwave PRO, Anton Paar, Graz, Austrija)	24
Slika 20. Uzorak TiO ₂ nakon mikrovalno potpomognute sinteze.....	24
Slika 21. Centrifuga (Tehtnica Centric 322A)	25
Slika 22. Sušionik (Instrumentaria Zagreb ST-05)	26
Slika 23. Geometrijski prikaz Braggovog zakon [33].....	28
Slika 24. Difraktogrami kristalnih krutina, tekućina, amorfni krutina i jednoatomskih plinova kao i njihovih smjesa [31]	29
Slika 25. Shema eksperimentalnog principa za rendgensku difrakciju [34]	30
Slika 26. Shematski prikaz zrcalne i difuzne refleksije [36].....	31
Slika 27. Integrirajuća sfera [37].....	31
Slika 28. Michelsonov interferometar [40]	33
Slika 29. Vrste molekularnih vibracija: (a) vibracije istezanja i (b) vibracije savijanja. Simboli „+“ i „-“ označavaju kretanje prema papiru, odnosno od papira [40].....	34
Slika 30. Shematski prikaz infracrvenog spektrometra s Fourierovom transformacijom (FTIR) [41]	35
Slika 31. Šest glavnih tipova izotermi fizisorpcije plina, prema IUPAC klasifikaciji [45]	36
Slika 32. Difraktometar (D8 Advance, Bruker, Billerica, USA)	38
Slika 33. Difraktogrami sintetiziranih uzoraka TiO ₂ na temperaturi 150 °C tijekom 30 min (TiO ₂ -MW 150C 30 min) i na temperaturi 200 °C tijekom 20 min (TiO ₂ -MW 200C 20 min) te 30 min (TiO ₂ -MW 200C 30 min).....	39
Slika 34. Spektrofotometar (Lambda 1050+, PerkinElmer, SAD)	40
Slika 35. Refleksijski spektar sintetiziranih uzoraka TiO ₂ na temperaturi 150 °C tijekom 30 min (TiO ₂ -MW 150C 30 min) i na temperaturi 200 °C tijekom 20 min (TiO ₂ -MW 200C 20 min) te 30 min (TiO ₂ -MW 200C 30 min)	41
Slika 36. Taucov grafički prikaz (ovisnost (F(R)E) ^{1/2} o E) za sintetizirane uzorke TiO ₂ na temperaturi 150 °C tijekom 30 min (TiO ₂ -MW 150C 30 min) i na temperaturi 200 °C tijekom 20 min (TiO ₂ -MW 200C 20 min) te 30 min (TiO ₂ -MW 200C 30 min)	41
Slika 37. Spektrometar (IRSpirit, Shimadzu, Tokyo, Japan).....	42
Slika 38. FTIR spektar sintetiziranih uzoraka TiO ₂ na temperaturi 150 °C tijekom 30 min (150 °C 30 min) i na temperaturi 200 °C tijekom 20 min (200 °C 20 min) te 30 min (200 °C 30 min)	43
Slika 39. Uređaj za određivanje veličina pora (ASAP-2000, Micromeritics, SAD).....	44

Slika 40. Dušikova adsorpcijsko – desorpcijska izoterma sintetiziranog uzorka TiO ₂ na temperaturi 150 °C tijekom 30 min (TiO ₂ -MW 150C 30min).....	44
Slika 41. Dušikova adsorpcijsko – desorpcijska izoterma sintetiziranog uzorka TiO ₂ na temperaturi 200 °C tijekom 20 min (TiO ₂ -MW 200C 20min).....	45
Slika 42. Dušikova adsorpcijsko – desorpcijska izoterma sintetiziranog uzorka TiO ₂ na temperaturi 200 °C tijekom 30 min (TiO ₂ -MW 200C 30min).....	45

POPIS TABLICA

Tablica 1. Tangens gubitaka, $\tan \delta$, različitih vrsta otapala na 2,45 GHz i 20 °C [21]	21
Tablica 2. Razlika između konvencionalnog zagrijavanja i zagrijavanja potpomognuto mikrovalovima [30]	22
Tablica 3. Reagensi za pripremu TiO ₂ koloidne otopine (sola)	23
Tablica 4. Vrijednosti specifične površine i srednjeg promjera pora uzoraka TiO ₂	46

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
A	-	konstantna proporcionalnosti
c	-	konstanta BET-a
d	nm	udaljenost između svake susjedne kristalne ravnine
E_g	eV	energija energetskog procjepa
e^-_{CB}	-	elektron u vodljivoj vrpici
e^-_{CB}/h^+_{VB}	-	par elektron-šupljina
h	$J s$	Planckova konstanta = $6,626 \cdot 10^{-34} J s$
$h\nu$	J	energija fotona
h^+_{VB}	-	šupljina u valentnoj vrpici
M	$g \cdot mol^{-1}$	molarna masa
m_s	g	masa supstrata/adsorbensa
N_A	mol^{-1}	Avogadrov broj = $6,022 \times 10^{23} mol^{-1}$
n	-	red refleksije
S_{BET}	$m^2 \cdot g^{-1}$	specifična površina uzorka
T	°C	temperatura
t	min	vrijeme
$\tan \delta$	-	tangens gubitka
V	mol	volumen adsorbiranih molekula
V_m	mol	volumen monosloja
ν	s^{-1}	frekvencija
w	%	maseni udio
x	-	relativni tlak (p/p_0).
α	-	koeficijent apsorpcije
ϵ'	-	dielektrična konstanta
ϵ''	-	dielektrični gubitak
θ	°	Braggov kut pod kojim se opaža difrakcijski vrh

λ	nm	valna duljina
ρ	$kg \cdot L^{-1}$	gustoća
σ_0	m^2	poprečni presjek adsorbata

POPIS KEMIJSKIH SIMBOLA I FORMULA

Oznaka	Značenje oznake
AgI	srebrov jodid
BaSO ₄	barijev (II) sulfat
Br	brom
C ₃ H ₇ OH	2-propanol
C ₅ H ₈ O ₂	acetilaceton
C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti	titanijev (IV) izopropoksid
Cl	klor
Co	kobalt
Cr	krom
Cu	bakar
g-C ₃ N ₄	ugljičkov nitrid grafitne strukture
F	fluor
Fe	željezo
Fe ₃ O ₄	magnetit
HNO ₃	nitratna kiselina
I	jod
KOH	kalijev hidroksid
Mn	mangan
Mo	molibden
N	dušik
NaOH	natrijev hidroksid
NH ₄ OH	amonijev hidroksid
Ni	nikal
P	fosfor
S	sumpor
Se	selenij
Si	silicij

SnO_2	kositrov dioksid
TiO_2	titanijev dioksid
Ti(OH)_4	titanijev hidroksid
Zn	cink
ZnO	cinkov oksid
ZnS	cinkov sulfid
W	volfram
WO_3	volframov trioksid

POPIS KRATICA

Kratice	Značenje kratice
AcAc	acetilaceton
ATR	prigušena totalna refleksija
BET	Brunauer, Emmett i Teller metoda
BJH	Barrett–Joyner–Halenda model
CB	vodljiva vrpca
DMF	dimetilformamid
DRS	difuzna refleksijska spektroskopija
DSSC	bojom senzibilirane solarne ćelije
FT	fourierova transformacija
FTIR	infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom
IPA	2-propanol
IR	infracrveno
IUPAC	međunarodna unija za čistu i primijenjenu kemiju
MIR	srednje infracrveno
MW	mikrovalno
NIR	blisko infracrveno
PEO	poli (etilen oksid)
PPO	poli (propilen oksid)
TTIP	titanijev (IV) izopropoksid
UV	ultraljubičasto
UV-Vis	ultraljubičasto-vidljivo
VB	valentna vrpca
XRD	rendgenska difrakcija

SAŽETAK

U ovom radu opisan je postupak mikrovalno potpomognute sol-gel sinteze nanočestica titanijevog dioksida (TiO_2). Za pripravu sola (koloidne otopine) titanijevog dioksida korišten je titanijev izopropoksid kao prekursor, 2-propanol kao otapalo, acetalacetone za kompleksiranje te nitratna kiselina kao katalizator. Iz pripravljene koloidne otopine sintetizirana su tri uzorka titanijevog dioksida u mikrovalnom reaktoru na temperaturi $150\text{ }^\circ\text{C}$ tijekom 30 minuta i na temperaturi $200\text{ }^\circ\text{C}$ tijekom 20 i 30 minuta. Fazni sastav pripremljenih uzoraka određen je rendgenskom difrakcijskom analizom (XRD) i infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FTIR). Izoterme adsorpcije/desorpcije dušika korištene su za određivanje Brunauer, Emmett i Teller (BET) specifične površine i raspodjele veličina pora. Vrijednosti energije energetskog procjepa uzoraka TiO_2 određen je spektroskopijom difuzne refleksije (DRS).

Ključne riječi: titanijev dioksid, mikrovalno potpomognuta sinteza, karakterizacija

SUMMARY

In this study, the procedure of microwave assisted sol-gel synthesis of the titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles was described. Titanium isopropoxide was used as a precursor, 2-propanol as a solvent, acetylacetone for complexation, and nitric acid as a catalyst for the preparation of a sol (colloidal solution) of titanium dioxide. Three samples of titanium dioxide were synthesized from the prepared colloidal solution in a microwave reactor at a temperature of 150 °C for 30 minutes and at a temperature of 200 °C for 20 and 30 minutes. The phase composition of the prepared samples was determined by X-ray diffraction analysis (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Nitrogen adsorption/desorption isotherms were used to determine Brunauer, Emmett and Teller (BET) specific surface area and pore size distribution. Energy values of band gap of TiO₂ samples were determined by diffuse reflection spectroscopy (DRS).

Keywords: titanium dioxide, microwave-assisted synthesis, characterization

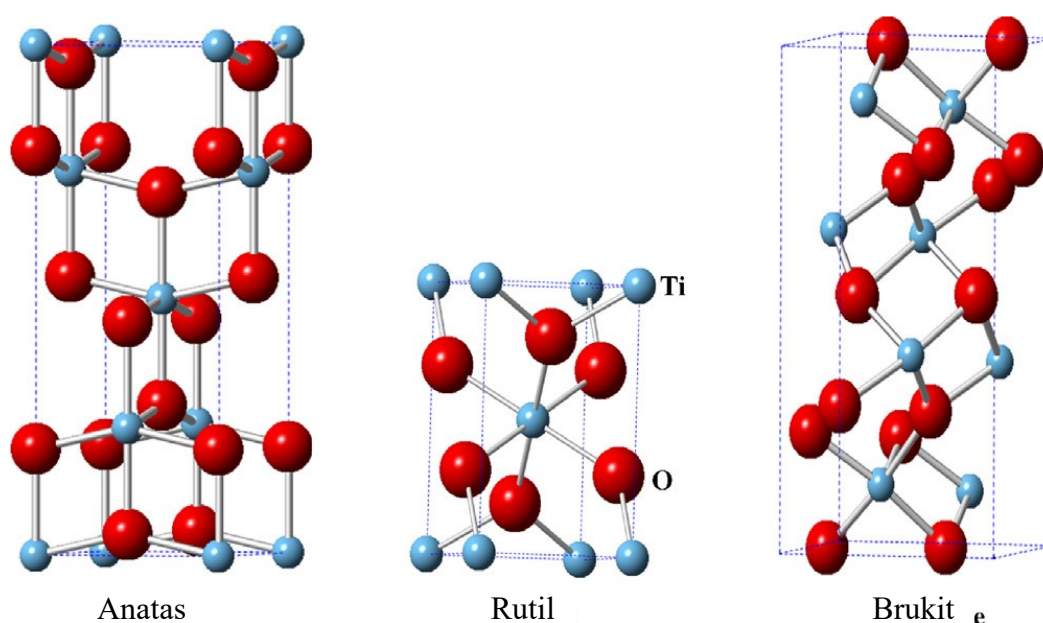
1. UVOD

Titanijev dioksid (TiO_2) je netoksičan, biokompatibilan i jeftin materijal s vrlo visokom dielektričnom konstantom i kemijskom stabilnošću. U prirodi se najčešće javlja u obliku anatas i rutil dok se rijeko javlja u obliku brukit. Osim ova tri oblika postoji još osam oblika TiO_2 . TiO_2 je poluvodič sa energijom energetskog procjepa u rasponu od 3,0 do 3,2 eV. Jedna od njegovih mnogih primjena je i u fotokatalizi.

TiO_2 nanočestice mogu se sintetizirati raznim fizikalnim metodama kao što su koprecipitacija, hidrotermalna, solvotermalna i odnedavno mikrovalno potpomognuta sinteza. U usporedbi sa ostalim gore navedenim metodama, mikrovalna sinteza temelji se na interakciji mikrovalova sa materijalom na molekulskoj razini, točnije molekulski dipoli apsorbiraju mikrovalove i njihovu energiju pretvaraju u toplinu, što rezultira generiranjem topline unutar samog materijala ili suspenzije. Temperaturni gradijent je kod mikrovalne sinteze stoga suprotan onom kod konvencionalnog zagrijavanja tj. iznutra prema van, već se radi o tzv. zagrijavanju u srži (engl. *in-core*). Prijenos topline mikrovalovima ovisi o specifičnom faktoru gubitka koji je karakterističan za svako otapalo. Što je ta vrijednost veća, otapalo će bolje apsorbirati mikrovalove. Tijekom sinteze oslobađa se velika količina energije omogućavajući velike brzine zagrijavanja kao i veliki prinos te preciznu kontrolu grijanja što u konačnici osigurava rano oblikovanje faza i jednoliku raspodjelu veličine čestica. Skraćeno vrijeme sinteze osigurava i fenomen pregrijavanja. U zatvorenom reaktoru, pod utjecajem mikrovalova, otapala se mogu zagrijati na temperaturu višu od (atmosferske) temperature vrenja bez da zavriju.

2. TITANIJEV DIOKSID TiO₂

Titanijev dioksid (kemijska formula je TiO₂), još poznat i pod nazivom titanijev (IV) oksid, je otkrio 1791. godine svećenik i mineralog William Gregor. Ovaj bijeli metalni oksid proizveo je kalciniranjem crnog magnetskog pijeska [1]. TiO₂ je netoksičan, biokompatibilan i jeftin materijal s vrlo visokom dielektričnom konstantnom i kemijskom stabilnošću [1 – 4]. TiO₂ se u prirodi uglavnom javlja u obliku anatas i rutil, a rijetko kao brukit (slika 1) [1].



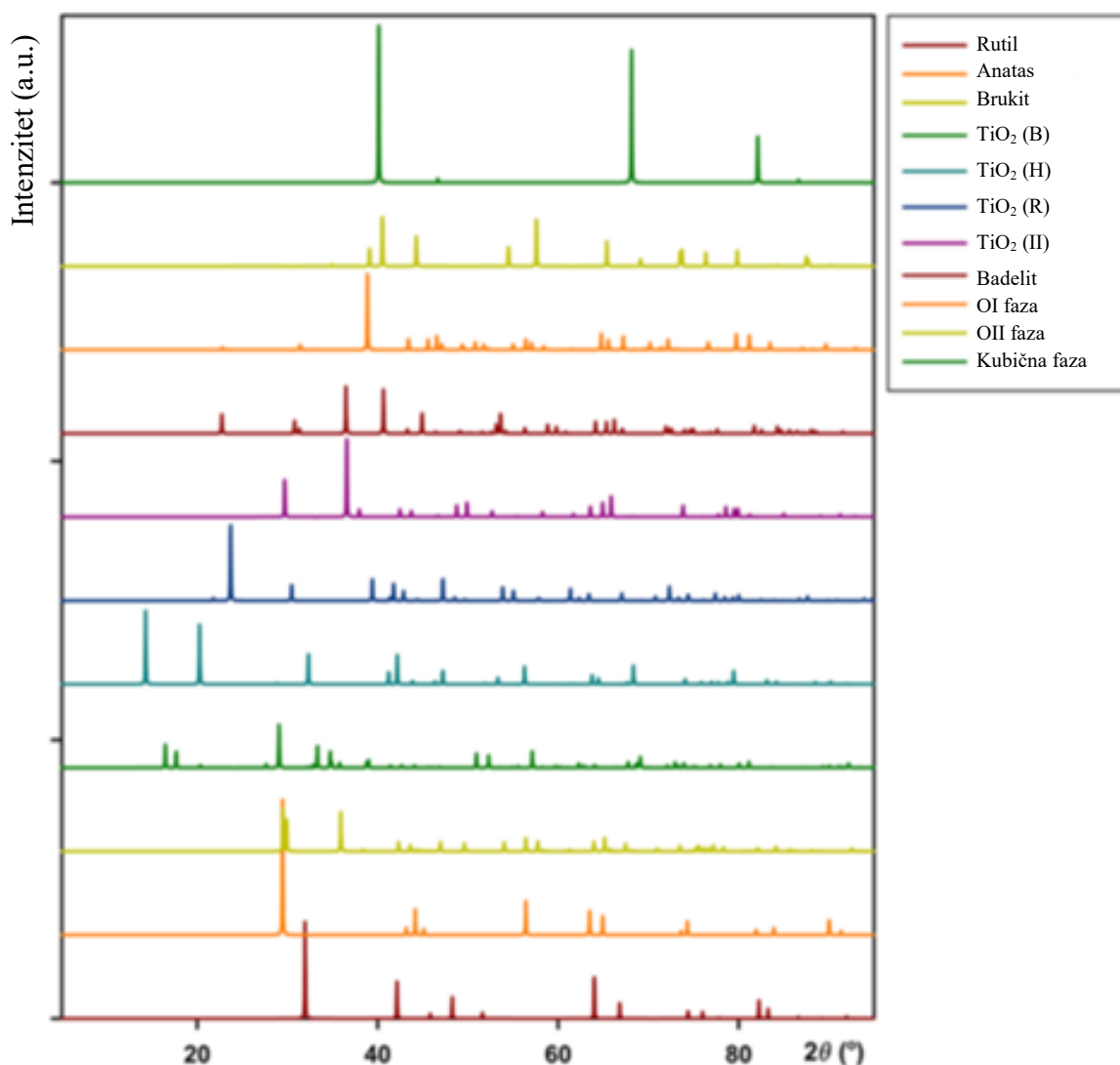
Slika 1. Kristalne modifikacije TiO₂ [2]

Osim ova tri oblika koje se pojavljuju u prirodi postoji još osam oblika, što znači da ukupno postoji čak jedanaest oblika TiO₂. Ovih jedanaest oblika imaju tetragonski, ortorompski ili monoklinski kristalni sustav, od čega rutil i anatas imaju tetragonski kristalni sustav, a brukit ima ortorompski sustav. Fazna stabilnost triju najčešće korištenih faza TiO₂ je rutil>brukit>anatas [1].

Defekti u TiO₂ imaju veliku ulogu u gotovo svim primjenama jer često određuju ili utječu na njegova fizikalno-kemijska svojstva. Oni utječu na mehanička svojstva, induciraju modifikacije koje se odnose na površinske interakcije u (foto)katalitičkim primjenama, induciraju elektroničke promjene i omogućuju podešavanje optičkih svojstava. TiO₂ je poluvodič sa energijom energetskog procjepa u rasponu od 3,0 eV do 3,2 eV. Postoji mogućnost da TiO₂ ima različite vrijednosti električne vodljivosti uglavnom zbog prisutnosti nedostatka kisika, a ono ovisi o

kemijskom sastavu [1]. Jedan od oblika u kojem se može pojaviti TiO_2 su i nanočestice. Nanočestice TiO_2 imaju različite oblike nanostrukture kao što su nanošipke, nanocijevi, nanovlakna i mnoge druge [5].

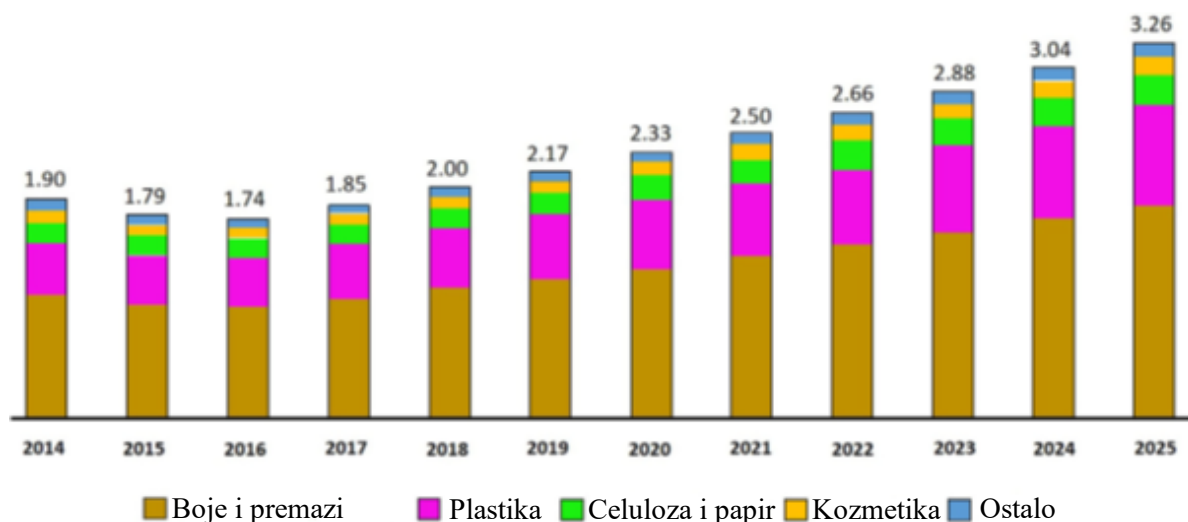
Na slici 2 prikazani su difraktogrami raznih faza TiO_2 .



Slika 2. Difraktogrami jedanaest kristalnih faza TiO_2 [1]

TiO_2 se počeo koristiti u bojama od 1920-ih godina i to kao bijeli pigment, pri čemu je zamijenio najvažniji bijeli pigment poznat do tada, olovni bijeli. Visoka stabilnost na koroziju, niska cijena proizvodnje i netoksičnost čine ga dobrim kandidatom kao aditivom u hrani. Neki od sektora gdje se TiO_2 koriste su: boje i premazi kao i plastika. Ti sektori u Europi su najvažniji i zauzimaju najveći udio na tržištu. Vrijednost tih tržišta je i do 650 milijardi eura. Papirnata industrija je manje značajna. Sve više i više proizvođača koristi TiO_2 kao punilo. Primjerice količina TiO_2 koja se koristi u tapetama može doseći vrijednosti do 10 %, dok se ono u dekor

papiru koristi između 20 % i 40 % težine. I u SAD-u je situacija slična (slika 3), boje i premazi su ključni sektori, ali će doprinos tržišta plastike biti sve veća u nadolazećem periodu [1, 6].



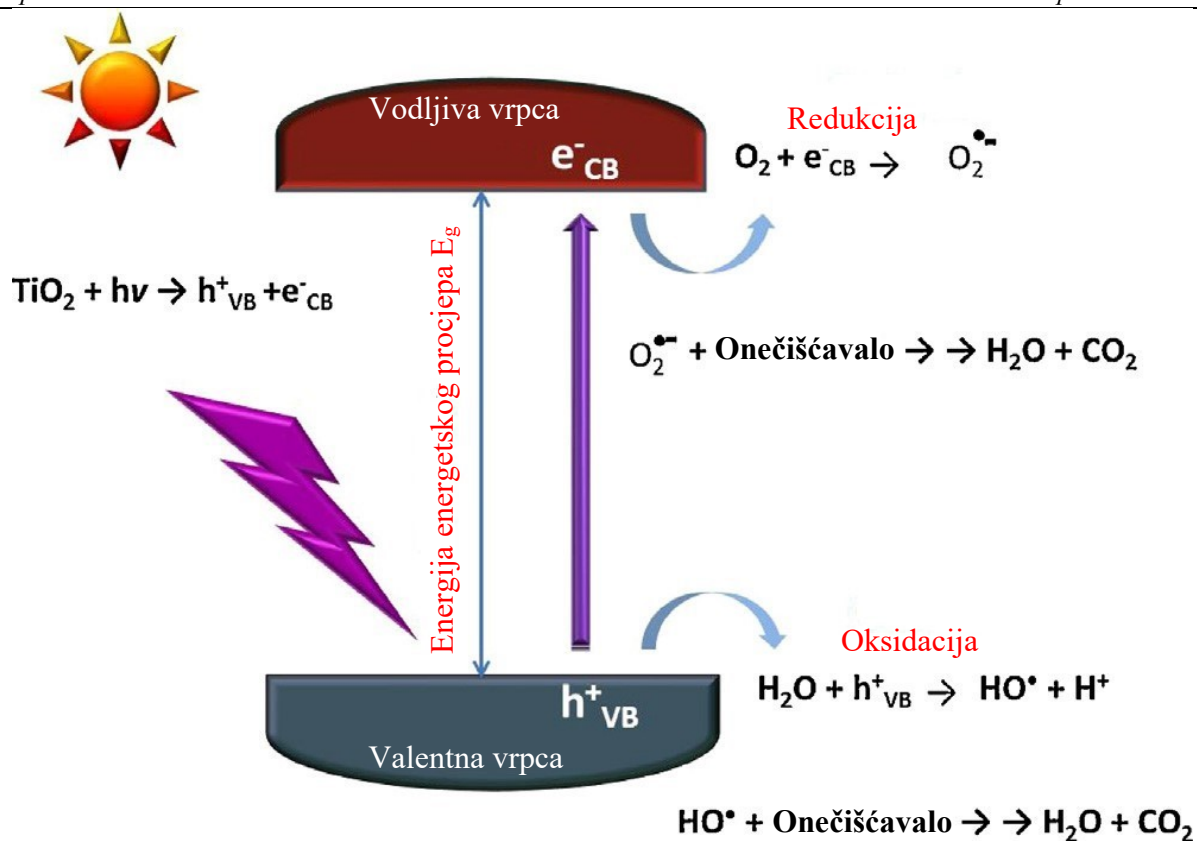
Slika 3. Opseg (u milijardama američkih dolara) tržišta TiO₂ u Sjedinjenim Američkim Državama prema primjeni od 2014. do 2025. [1]

Najveći udio u proizvodnji TiO₂ zauzimaju prethodno nabrojane primjene TiO₂ za boje, premaze i plastiku te opravdavaju industrijsku važnost TiO₂ i njegovu sveopću prisutnost u našem svakodnevnom životu. Jedinstvena svojstva TiO₂ omogućuje njegovu primjenu i u naprednim tehnološkim sektorima. TiO₂ ima mogućnost odvajanja naboja što se može koristiti za transformaciju solarne energije u električnu, za proizvodnju vodika, za električne primjene kao što su proizvodnja baterija i energetskih uređaja. TiO₂ je u velikoj mjeri proučavan i korišten kao fotokatalizator za okoliš i to sve zahvaljujući svojim elektroničkim svojstvima. Može se koristiti i kao dodatak građevinskim površinama zbog svojih svojstava detoksikacije zraka i samočišćenja. Kad je TiO₂ u obliku nanočestica onda se kao takav može koristiti u bojom senzibiliziranim solarnim ćelijama (engl. *dye-sensitized solar cell*, DSSC), fotonaponskoj tehnologiji koja pretvara sunčevu svjetlost u električnu energiju [1]. Osim kod bojom senzibiliziranim solarnim ćelijama (DSSC), TiO₂ se u obliku nanočestica može koristiti i za izradu optičkih uređaja i senzora [7]. Također zbog svih dobrih svojstava koje TiO₂ ima, on je jedna od najvažnijih komponenti kozmetičkih proizvoda kao što su ultraljubičaste (engl. *ultraviolet*, UV) kreme za sunčanje. Osim prethodno nabrojanih primjena, TiO₂ se još primjenjuje u području biomedicine, fotodinamičke terapije sanacije okoliša, u građevinskom sektoru i za kemijske sinteze [1].

2.1. Primjena TiO_2 u fotokatalizi

Pojam fotokatalizator nastao je spajanjem dvije riječi: foto, koja se odnosi na foton i katalizator, a to je tvar koja mijenja brzinu reakcije u svojoj prisutnosti. Fotokatalizatori su materijali koji mijenjaju brzinu kemijske reakcije prilikom izlaganja svjetlu. Ovaj je fenomen poznat i kao fotokataliza u kojemu se reakcije odvijaju korištenjem svjetla i fotokatalizatora. Supstrat koji ima ulogu da apsorbira svjetlost, a opet da djeluje kao katalizator za kemijske reakcije poznat je pod nazivom fotokatalizator. Svi fotokatalizatori su u principu poluvodiči. Fotokatalitičke reakcije se mogu podijeliti na dvije vrste, s obzirom na fizičko stanje reaktanta, a to su: homogena i heterogena fotokataliza. Homogena fotokataliza je ona fotokataliza kod koje su i fotokatalizator (poluvodič) i reaktant u istoj fazi (plinovitoj, krutoj ili tekućoj), a heterogena fotokataliza je fotokataliza kod koje su fotokatalizator i reaktant u različitoj fazi [8].

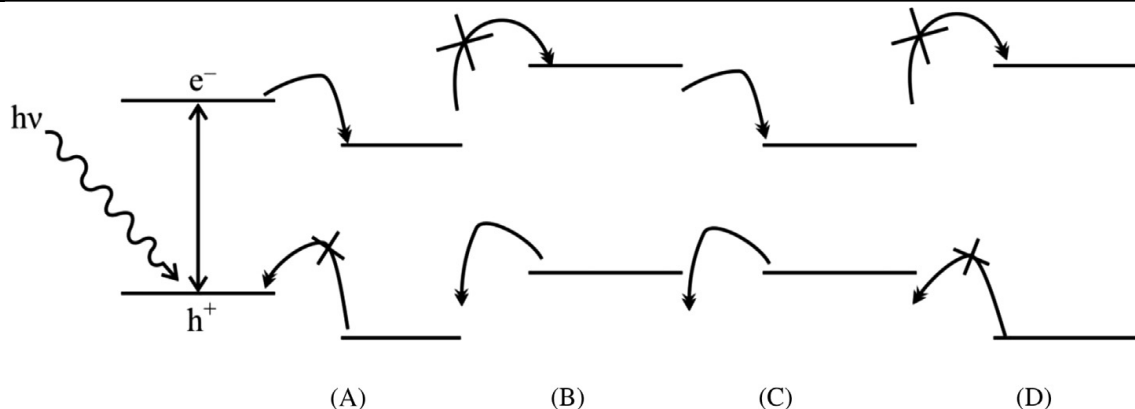
Poluvodiči mogu provoditi elektricitet čak i na sobnoj temperaturi i u prisutnosti svjetla rade kao fotokatalizatori. Elektronska struktura fotokatalizatora se sastoji od popunjene valentne vrpce (engl. *valence band*, VB) i prazne vodljive vrpce (engl. *conduction band*, CB). Između vrpce se ne nalaze elektroni, a razlika u energiji između njih zove se energija energetske procjepa (E_g). Energija energetske procjepa je ona energija koju elektron treba savladati kako bi se pobudio iz valentne vrpce u vodljivu vrpcu. Ta energija ovisi o materijalu. Kada svjetlost željene valne duljine, sa energijom jednakom ili većom od energije energetske procjepa, dođe u kontakt sa fotokatalizatorom, energiju fotona apsorbira elektron (e^-_{CB}) valentne vrpce koji se potom pobuđuje u vodljivu vrpcu. Tijekom tog procesa u valentnoj vrpce nastaje šupljina (h^+_{VB}). Ovaj proces dovodi do stvaranja fotoekscitacijskog stanja i generira se par e^-_{CB}/h^+_{VB} . Pobuđeni elektron se koristi za redukciju akceptora u kojem se šupljina koristi za oksidaciju donorskih molekula. Fotokatalizator istovremeno osigurava i oksidacijsku i redukcijisku okolinu i to je razlog zbog kojeg je fotokataliza važna. Na slici 4 je prikazan mehanizam heterogene fotokatalize na TiO_2 fotokatalizatoru [8].



Slika 4. Mehanizam heterogene fotokatalize na TiO_2 fotokatalizatoru [9]

Relativni položaji vodljivih i valentnih vrpca poluvodiča kao i redoks razine supstrata odlučuju od sudbini pobuđenog elektrona i šupljine. Poluvodič i supstrat međusobno mogu djelovati u ovisnosti o relativnim položajima valentnih i vodljivih vrpca te redoks razina i to na čak četiri različita načina (slika 5), a to su:

1. Do redukcije supstrata dolazi kada je redoks razina supstrata niža od vodljive vrpce poluvodiča,
2. Do oksidacije supstrata dolazi kada je redoks razina supstrata viša od valentne vrpce poluvodiča,
3. Do redukcija i oksidacije supstrata dolazi kada je redoks razina supstrata niža od vodljive vrpce i viša od valentne vrpce i
4. Ni oksidacija ni redukcija nisu mogući kada je redoks razina supstrata viša od vodljive vrpce i niža od valentne vrpce poluvodiča [8].



Slika 5. Različite mogućnosti reakcija: (A) redukcija, (B) oksidacija, (C) redoks reakcija, (D) nema reakcije [8]

TiO₂ je polimorfni materijal koji ima tri kristalne modifikacije, a to su anatas, brukit i rutil [10, 11]. Od te tri kristalne modifikacije anatas pokazuje najučinkovitiji fotokatalitički učinak, on je također aktivan u ultraljubičastom dijelu elektromagnetskog spektra. Fotokatalitička aktivnost kod TiO₂ fotokatalizatora može se povećati pomoću nekoliko metoda. Jedna od metoda je povećanje površine TiO₂ fotokatalizatora. Ova metoda radi na principu pripreme nanokristala TiO₂ anatasa promjera od 8 nm do 10 nm korištenjem predloška od mješavine polietilena glikola i cetrimonijevog bromida. Ovom metodom dobije se određeno poboljšanje fotokatalitičke aktivnosti. Druga metoda je dopiranje TiO₂ fotokatalizatora [12]. Dopiranje je metoda povećanja fotokatalitičke aktivnosti u kojoj se smanjuje energije energetskog procjepa između valentne i vodljive vrpce i to na takav način da se u inače čisti poluvodič dodaju nečistoće. Poluvodič se može dopirati metalima kao i nemetalima. Na kristalnu rešetku poluvodiča ne utječe svaki dodatak jednako. Foto-odziv fotokatalizatora se povećava na vidljivo područje dopiranjem metala i nemetala čime se stvaraju nove energetske razine (stanje nečistoća) između vodljive i valentne vrpce. Novonastale razine smanjuju energiju energetskog procjepa te se potom pobuđeni elektroni pomiču iz stanja nečistoća u vodljivu vrpcu. Metalni dodaci stvaraju novu vrpcu ispod vodljive vrpce, dok nemetalni dodaci stvaraju novu vrpcu iznad valentne vrpce. U dopiranju se kao metalni dodaci koriste: kobalt (Co), krom (Cr), volfram (W), bakar (Cu), cink (Zn), molibden (Mo), mangan (Mn), željezo (Fe), nikal (Ni) itd., dok se kao nemetalni dodaci koriste: dušik (N), fosfor (P), fluor (F), silicij (Si), sumpor (S), klor (Cl), selenij (Se), brom (Br), jod (I), itd. [8, 13, 14].

Najčešće korišteni materijal za fotokatalizatore je TiO₂ koji se naširoko i uspješno koristi u raznim područjima (slika 6) [15]. Osim TiO₂, za materijal fotokatalizatora, se još koriste i cinkov

oksid (ZnO), kositrov dioksid (SnO₂), volframov trioksid (WO₃), cinkov sulfid (ZnS), srebrov jodid (AgI), ugljikov nitrid grafitne strukture (g-C₃N₄) ali i mnogi drugi [16].



Slika 6. Primjena fotokatalize [15]

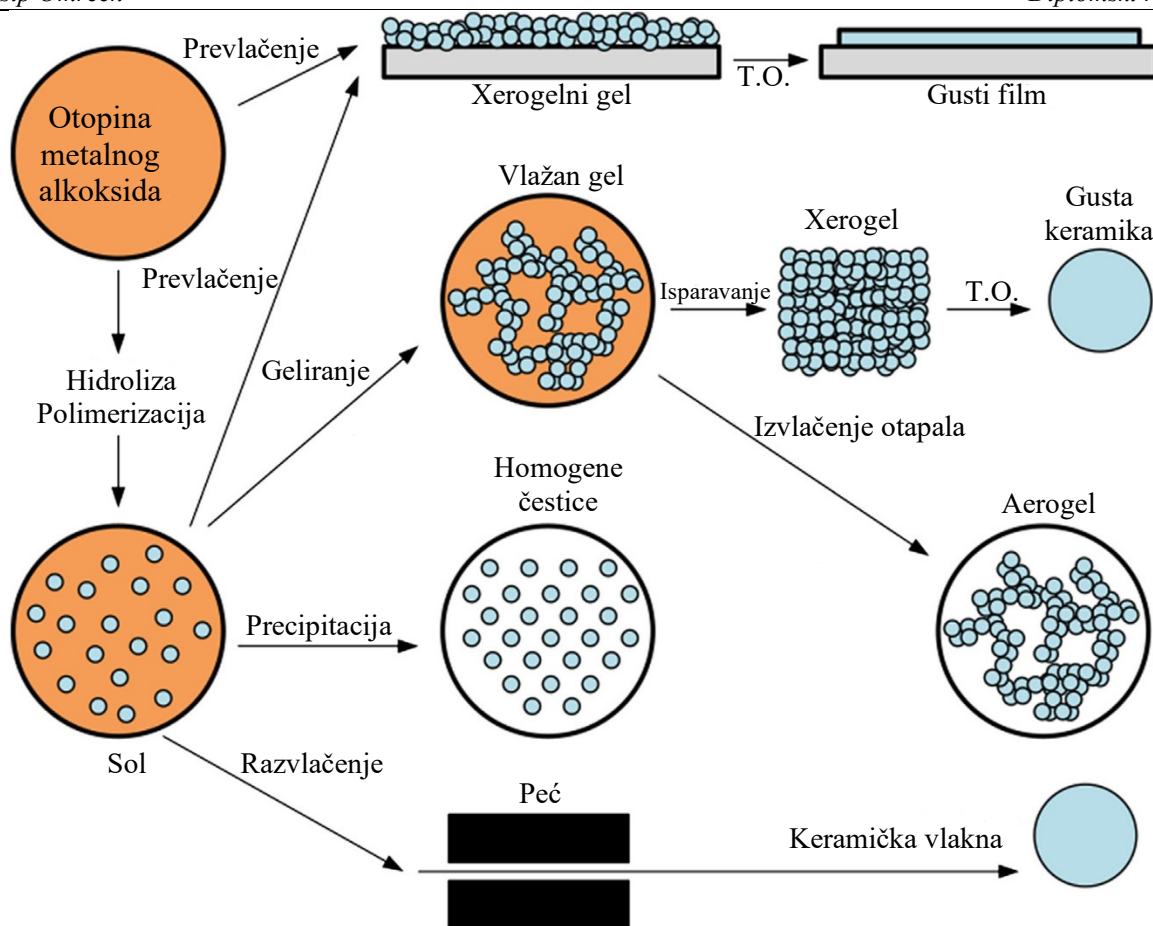
3. METODE SINTEZE TiO₂

Postoji nekoliko različitih metoda sinteze nanostrukturiranog TiO₂, a u nastavku će biti opisane neke od njih.

3.1. Sol-gel metoda

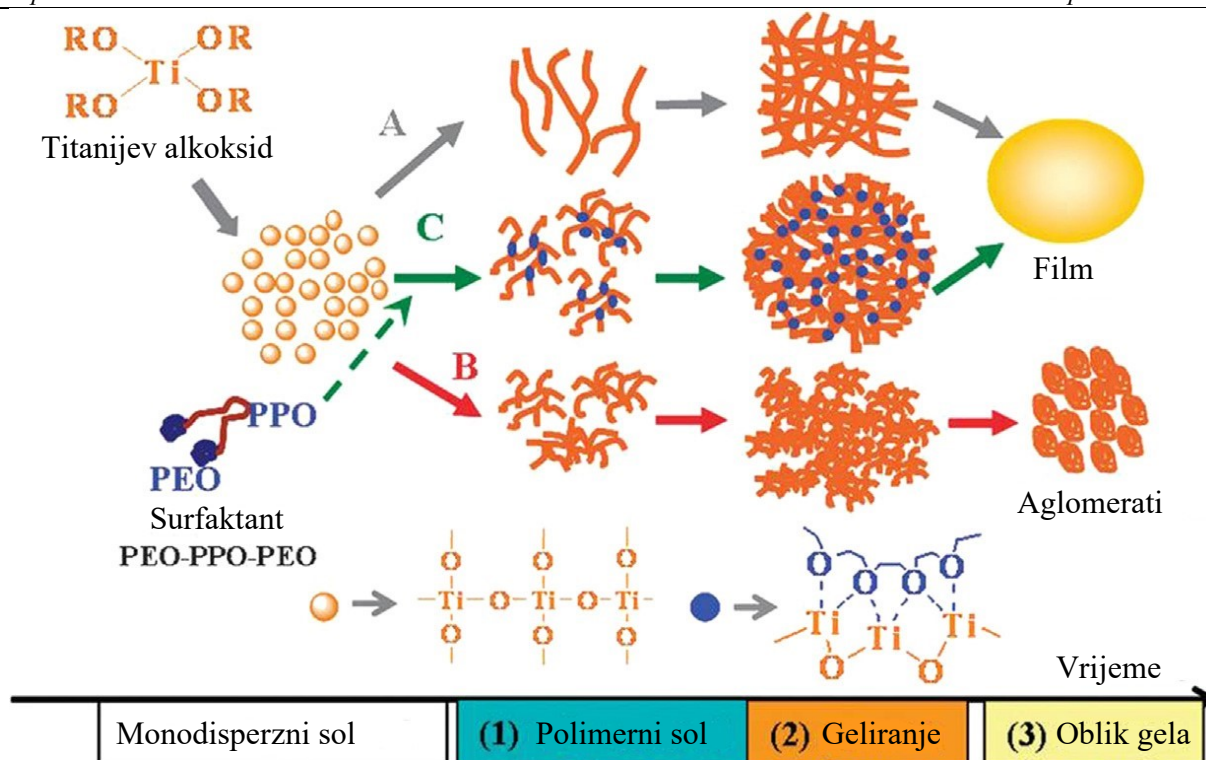
Sol-gel metoda je univerzalni proces koji se koristi za proizvodnju raznih novih materijala, pri čemu pokriva široko i interdisciplinarno područje istraživanja koje se proteže od nano pa sve do makro dimenzija. U klasičnom sol-gel procesu hidrolizom prekursora i njihovom polimerizacijom nastaje koloidna suspenzija ili sol. U ovom procesu prekursori su obično soli anorganskih metala ili metalni organski spojevi kao što su metalni alkoksidi. Potpuna polimerizacija kao i gubitak otapala dovodi do prijelaza tekućeg *sola* u čvrsti gel. Tanki filmovi se mogu napraviti na komadu podloge i to stiskanjem ili uranjanjem. Sol se izlije u kalup čime nastaje vlažni gel, taj vlažni gel se potom naknadno suši i toplinski obrađuje nakon čega se dobije gusta keramika. Ako materijal ima visoku poroznost kao i ekstremno nisku gustoću onda se taj materijal zove aerogel koji se može dobiti tako da se otapalo u mokrom gelu ukloni ispod superkritičnog stanja. Ultratanki i homogeni keramički prahovi nastaju taloženjem ili emulzijskom metodom [17, 18].

Slika 7 prikazuje niz prijelaza iz otopine (prekursora) u sol ili koloidnu suspenziju koje pak završavaju u različitim oblicima gela. Koloid je po definiciji suspenzija malih (1 – 1000 nm) čestica koje difundiraju Brownovim gibanjem. Sol se može definirati kao koloidna suspenzija krutih tvari raspršenih u tekućini koja može „reagirati“, „aglomerirati“, „kondenzirati“ ili pak doseći „smrznuto stanje“ koje se naziva gel. Kao što je prikazano na slici 7, sol se na različite načine može pretvoriti u vlakna, guste keramičke materijale, xerogelove i aerogelove [18].



Slika 7. Shematski prikaz sol-gel tehnologije [18]

Standardni prekursori koji se koriste za stvaranje sol-gela su metalne soli i metalni alkoksidi. Metalne soli i metalni alkoksidi su metalni ili polumetalni elementi okruženi ligandima. Najviše proučavani prekursori su alkoksidi titanija i uglavnom derivati silicija. Tipičan prikaz sol-gel procesa u slučaju titanijevog alkoksida sažet je slikom 8. U ovu je shemu uključena i uporaba strukturnih indikatora koji su pak predstavljeni simetričnim triblok kopolimerom koji sadrži poli (etilen oksid) (engl. *polyethylene oxide*, PEO) i poli (propilen oksid) (engl. *polypropylene oxide*, PPO) na izmjenični linearni način, PEO-PPO-PEO, micelarni surfaktant koji može dovesti do struktura dugog reda. Općenito, broj struktura koje je moguće dobiti je ogroman i to uglavnom ovisi o pravom krojenju prekursora, o komponenti *sola* kao i o obliku gela kako bi se postigao točan dizajn [18].



Slika 8. Shema procesa sol-gel mehanizma: (A) kiseli uvjeti; (B) alkalni uvjeti; i (C) P123 triblok kopolimer, DMF koji sadrži slabo alkalne uvjete [18]

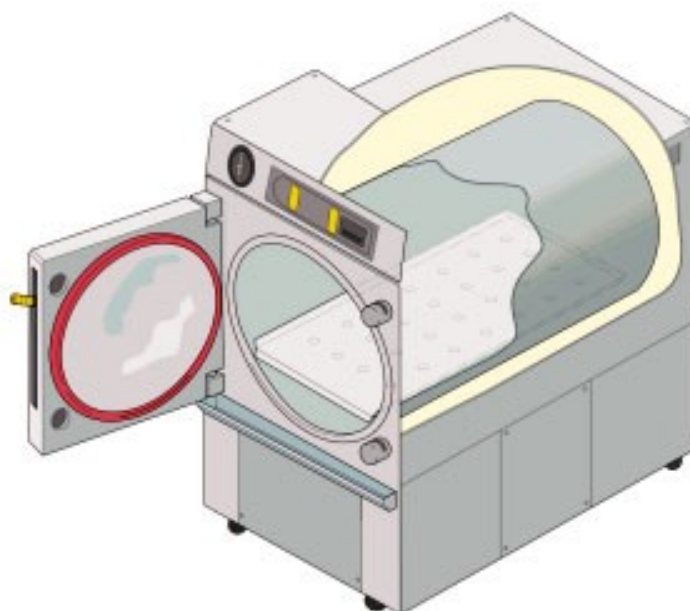
Dobivanje titanijevog dioksida sol-gel metodom kombinira kemijske pretvorbe titanijevih soli ili otopina organotitanijevih tvari u monomerni titanijev hidroksid (Ti(OH)₄) i njegovu kasniju polikondenzaciju uz stvaranje koloidnih čestica. Sol-gel metode, za razliku od drugih metoda, omogućuju utjecaj na strukturu i morfologiju čestica TiO₂, optimizaciju troškova energije, kao i korištenje jednostavne i pristupačne tehnološke opreme [17].

3.2. Hidrotermalna metoda

Hidrotermalna sinteza se može definirati kao metoda sinteze monokristala koja ovisi o topljivosti minerala u vrućoj vodi pod visokim tlakom [19]. Jedan od najboljih primjera hidrotermalnih uvjeta, a koji se također javlja u prirodi, jest vodeni medij iznad 100 °C i tlaka od 1 bara. Zbog toga su upravo u tim uvjetima nastali brojni materijali. Hidrotermalni procesi imaju važnu ulogu u industriji, posebice u hidrometalurgiji, primjerice klasični Bayerov postupak za razgradnju boksita. Ova se sinteza obično odnosi na heterogene (sinteza velikih do malih kristala) ili homogene (sinteza nanokristala) kemijske reakcije u vodenom mediju u autoklavu (zatvorenoj čeličnoj posudi s debelim stijenkama s teflonskom posudom) pri visokim temperaturama i

visokom tlaku pare s naknadnim rastom monokristala ili kristalizacijom tvari iz otopine (npr. vodene otopine) [20].

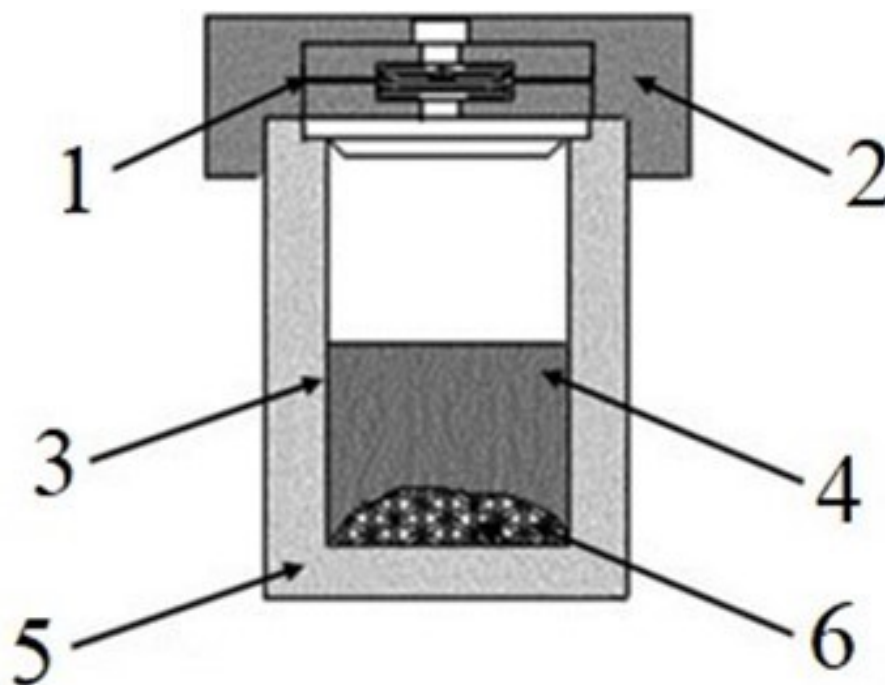
Kada biramo materijal posude (autoklava) onda moramo uzeti u obzir u kojim uvjetima će se on nalaziti te mora sa istima biti i kompatibilan. Materijal posude mora biti kompatibilan s reakcijskim medijem i uvjetima koji se javljaju tijekom hidrotermalne sinteze. Moraju se uzeti u obzir korozivna svojstva otopina u željenim uvjetima kao i opasnost od neželjene kontaminacije produkta reakcije. S vremenom je utvrđeno da su neke metalne posude, posebice metali kao što su bakar i nikal, kao i titanij, vanadij, krom i željezo, napadnute alkalnim otopinama na 400 °C. Borosilikatna i kvarcna stakla su poprilično stabilna prema neutralnim i kiselim otopinama, ali sa izuzetkom fluorovodika. Prema prethodno navedenom da se zaključiti kako u neutralnom ili kiselom mediju, kao i unutar ograničenog raspona tlaka i temperature, staklena ili kvarcna stakla su prikladna za hidrotermalnu sintezu. Osim toga tu imamo još jedan materijal koji se može koristiti, a to je teflon koji je obično stabilan prema kiselinama, čak i prema fluorovodiku, bazičnim i oksidirajućim medijima, ali treba biti korišten unutar temperaturne granice kako bi se izbjeglo njegovo taljenje. Stoga je autoklav od nehrđajućeg čelika obložen teflonom (slike 9 – 11) najčešće korištena posuda koja se koristi u laboratoriju za hidrotermalnu sintezu [20].



Slika 9. Izrezana ilustracija autoklava s cilindričnom komorom [19]



Slika 10. Komercijalno dostupna posuda od nehrđajućeg čelika obložena teflonom [19]



Slika 11. Shematski prikaz dijelova autoklava: 1 – potisni disk, 2 – poklopac od nehrđajućeg čelika, 3 – teflonska posuda (~25 mL), 4 – voda (ili drugo otapalo), 5 – posuda od nehrđajućeg čelika, 6 – reagens u krutom stanju [19]

Faktor punjenja autoklava je izuzetno važan kod hidrotermalne sinteze u laboratoriju te bi on trebao biti dovoljno velik kako bi se osigurao potreban tlak. Najčešće korišteni faktor punjenja je oko 70 % (tj. 70 % autoklava treba biti ispunjen reakcijskim sadržajem). Za većinu hidrotermalnih sinteza se koriste samo umjerene temperature i to između 100 °C i 250 °C, čime se zaključuje da su hidrotermalni uvjeti ispod superkritičnog područja. Autoklav se obično zagrijava stavljanjem u peć ili korištenjem mikrovalova [20]. Između suprotnih krajeva autoklava održava se temperaturni gradijent. Na toplijem kraju hranjiva tvar se otapa dok se na hladnijem kraju, uz pomoć prezasićene otopine, taloži na kristalnoj jezgri, rastući u željeni kristal [19].

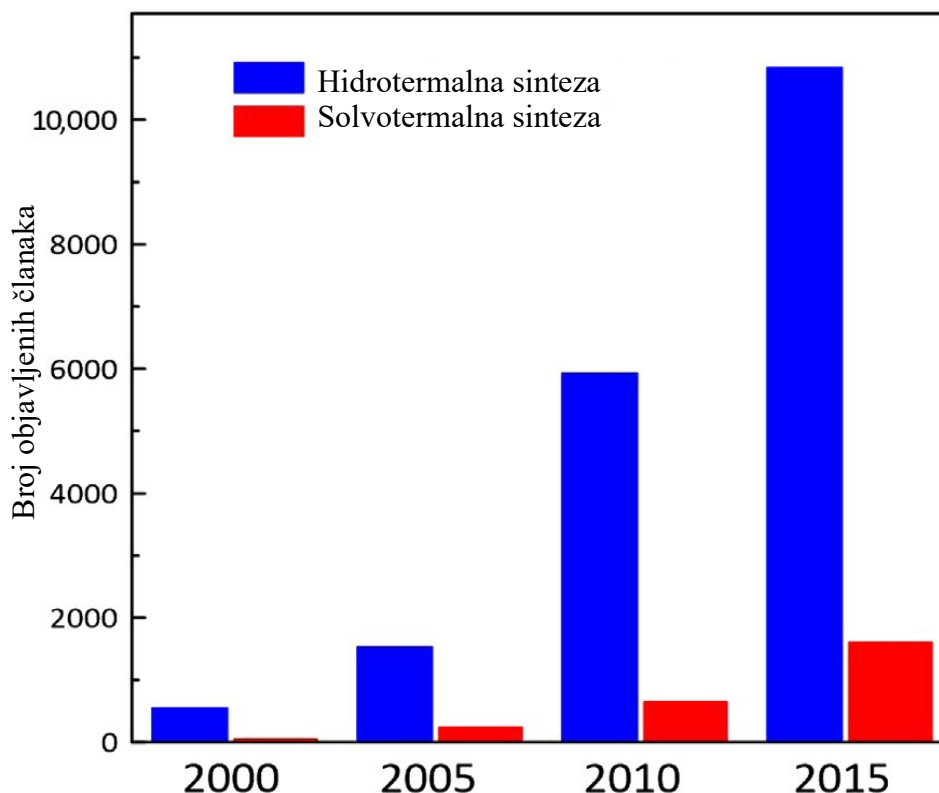
U slučaju nanočestica, veličina, raspodjela oblika i kristalnost čestica precizno se kontroliraju podešavanjem parametara, kao što su temperatura, tlak i vrijeme reakcije. Izbor otapala nije ograničen samo na vodu. Možemo koristiti još i organska otapala kao što je etanol koji se također može koristiti u ovoj metodi, ali unatoč tome najčešće korišteno otapalo je ipak voda. Koristeći optimalne reakcijske uvjete, kao što su temperatura, tlak i pH, širok raspon nanostrukturiranih materijala se može sintetizirati hidrotermalnom metodom. Ova se metoda može koristiti za pripremu materijala različitih vrsta geometrija, uključujući tanke filmove (npr. nanostrukturirane tanke filmove TiO_2), prahove (npr. prahove cinkovog oksida), monokristale i nanokristale (npr. visokokristalne nanočestice Fe_3O_4) [20].

Ova metoda ima puno prednosti u odnosu na druge metode. Kristalne faze koje nisu stabilne na talištu moguće je stvoriti hidrotermalnom metodom dok se sa ostalim metodama to ne može postići. Također, oni materijali koji imaju visok tlak pare blizu svojih tališta mogu se sintetizirati hidrotermalnom metodom. Metoda je još također posebno prikladna i za rast velikih kristala dobre kvalitete uz održavanje kontrole nad njihovih sastavom. Ova metoda nema puno nedostataka. Jedan od njih uključuje potrebu za autoklavima koji su izuzetno skupi, a drugi nedostatak je nemogućnost promatranja kristala tijekom njegovog rasta. Hidrotermalna se metoda široko koristi za proizvodnju finih čestica u keramičkoj industriji. Mnogi istraživači koriste ovu metodu za proizvodnju nanočestica TiO_2 [19].

3.3. Solvotermalna metoda

Solvotermalna sinteza se može definirati kao kemijska reakcije koja se odvija u otapalu na temperaturama iznad vrelišta i tlakovima iznad 1 bara. U solvotermalnoj se sintezi mogu koristiti različiti mediji od vode (to je onda hidrotermalna sinteza) do alkohola ili bilo kojeg drugog organskog ili anorganskog otapala [21]. Neka uobičajena organska otapala su dimetilformamid

(engl. *Dimethylformamide*, DMF), aceton, dietil formamid, metanol, acetonitril, etanol i mnoga druga [22]. Unatoč tomu, izraz „hidrotermalni“ se općenito koristi u mnogim izvješćima, gdje se opisuju sve vrste sinteze koje se odvijaju u zatvorenoj posudi s kontroliranom temperaturom i tlakom. Zapravo, broj znanstvenih radova povezanih s hidrotermalnom sintezom je gotovo devet puta veći, nego za solvotermalnu sintezu (slika 12) [21].

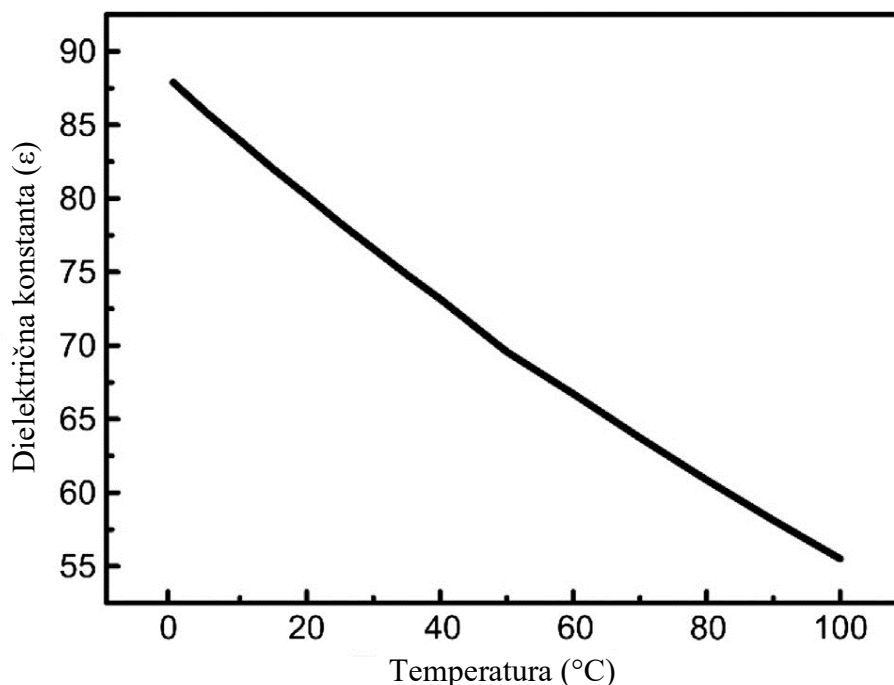


Slika 12. Broj objavljenih znanstvenih radova u 2000., 2005., 2010. i 2015. godini pod temom hidrotermalne i solvotermalne sinteze. Na temelju pretraživanja teme provedenog u bazi podataka Web of Science [21]

Otapanje kemijskih reagensa, kao i proizvodnju proizvoda kristalizacijom, olakšavaju uvjeti temperature i tlaka. Ova tehnika pruža put reakcije u jednom koraku na složene materijale. Upotreba otapala također nudi visoku difuznost, što povećava pokretljivost otopljenih iona i omogućuje bolje miješanje reagensa [21].

Za sintezu anorganskih spojeva se koriste prekursori, a oni su često vodene otopine jednostavnih soli kao što su metalni kloridi, nitrati ili acetati. U ovisnosti o kojoj se točno sintezi radi oni se mogu istaložiti u odgovarajuće metalne hidrokside prije same sinteze i to uz pomoć baza (npr. NaOH, KOH ili NH_4OH) i drugih aditiva (za kontrolu pH, redukciju ili oksidaciju, premazivanje, između ostalog) koji se također mogu dodati prije solvotermalne obrade. Mehanizmi reakcije prirodno su visoko ovisni o sustavu. Povećanjem temperature i tlaka mijenjaju se osnovna svojstva vode ili drugog otapala i upravo ta činjenica se iskorištava solvotermalnom metodom.

Važne karakteristike kao što su ionski produkt, gustoća, toplinska vodljivost, viskoznost, toplinski kapacitet i dielektrična konstanta jako ovise o tlaku i temperaturi te se onda podešavanjem parametara sinteze mogu dobiti specifična svojstva otapala. Promjena dielektrične konstante vode u ovisnosti o temperaturi je prikazana na slici 13. Kako temperatura vode raste tako dielektrična konstanta vode brzo opada. Ovaj pad ima velike implikacije na topljivost polarnih i ionskih vrsta koje se često koriste u sintezi anorganskih materijala. Smanjivanjem dielektrične konstante ionske vrste se mogu istaložiti u čvrstu fazu [21].



Slika 13. Dielektrična konstanta vode u ovisnosti o temperaturi [21]

Kao što je to slučaj u hidrotermalnoj metodi i kod solvotermalne metode se sinteza izvodi u reakcijskoj posudi koje se zove autoklav. Solvotermalne reakcije se obično izvode u konvencionalnim pećima [21]. Temperature koje se koriste kod solvotermalne metode su mnogo veće nego li kod hidrotermalne metode budući da se mogu odabrati različita organska otapala s visokim vrelištem. Solvotermalna metoda obično ima bolju kontrolu od hidrotermalnih metoda distribucije veličine i oblika te kristalnosti nanočestica TiO_2 [23]. Tlak se najčešće stvara autogeno. U ovisnosti o stupnju punjenja autoklava, mogu se postići tlakovi od nekoliko stotina bara, čak i pri niskim temperaturama. Volumen autoklava varira od nekoliko mililitara za laboratorijsku sintezu pa i do nekoliko tisuća litara za industrijsku proizvodnju materijala [21]. Šaržni reaktori su se pokazali vrlo moćnima za proizvodnju materijala, ali ipak postoji opći interes za razvoj protočnih reaktora gdje se materijal može kontinuirano sintetizirati. Protočni su reaktori prikladni za superkritičnu sintezu gdje su potrebne velike brzine zagrijavanja [21].

3.4. Mikrovalno potpomognuta metoda

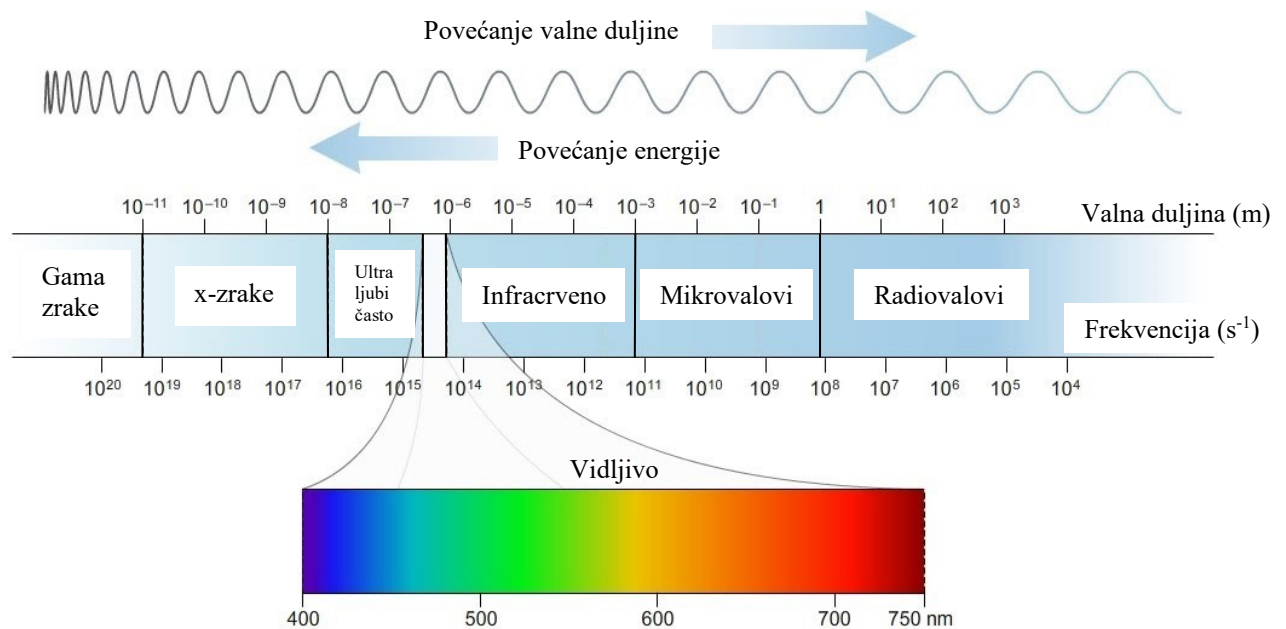
Sinteza potpomognuta mikrovalovima (engl. *microwave*, MW) jedinstvena je i jednostavna tehnika koja nudi brzu i učinkovitu obradu materijala uz veću obnovljivost [24]. Tehnika mikrovalnog zagrijavanja, koja je dobro poznata za zagrijavanje hrane, uspješno se probija kroz različite grane kemije u laboratorijima. Neke od tih grana kemije su sinteza nanomaterijala, kemija čvrstog stanja, nanotehnologija i organska sinteza. Organske reakcije se mogu ubrzati, a tako i selektivnost nastalih produkata odabirom odgovarajućih mikrovalnih parametara. Ovime se nudi nekoliko prednosti koje ima MW grijanje u odnosu na konvencionalno grijanje, a one su: trenutačno i brzo zagrijavanje (duboko unutarnje zagrijavanje), visokotemperaturna homogenost kao i selektivno zagrijavanje. Sinteza potpomognuta MW ispunjava obećanje brže sinteze. Od prvih izvještaja koji datiraju iz 1986. godine, uporaba tehnike MW zagrijavanja postala je ključni alat u svim područjima sinteze organske kemije, uključujući reakcije bez otapala i reakcije posredovane vodom. Na slici 14 se nalazi prikaz reakcija koje se mogu provoditi uz korištenje MW [25].



Slika 14. Prikaz reakcija koje se mogu provoditi uz korištenje mikrovalova [25]

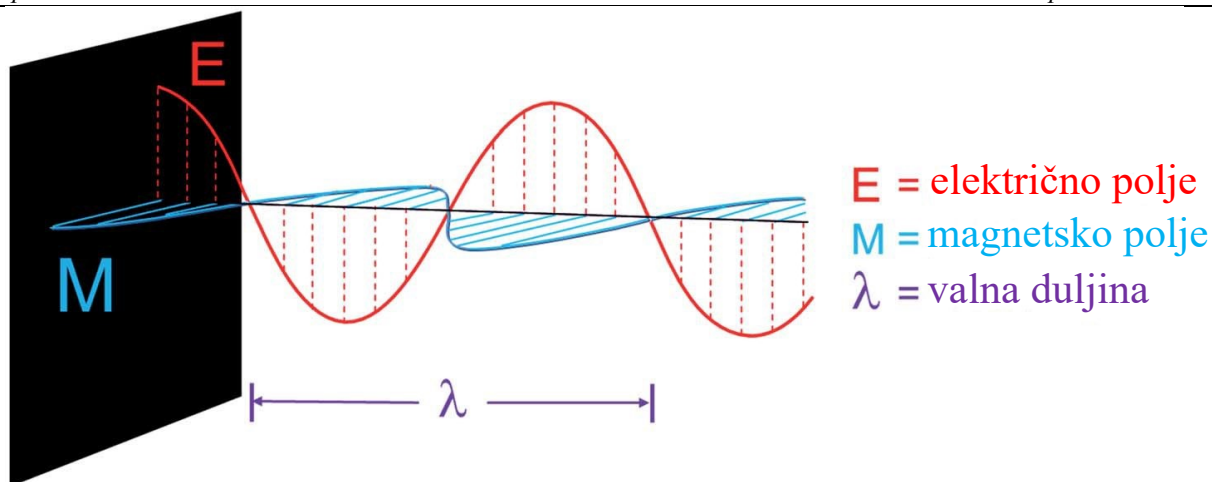
Mikrovalno zračenje je elektromagnetsko zračenje u frekvenzijskom području od 0,3 GHz do 300 GHz, odnosno to odgovara valnim duljinama od 1 mm do 1 m. Na temelju toga, mikrovalno zračenje se, unutar elektromagnetskog spektra (slika 15), nalazi između infracrvenih i radio frekvencija. Za radarske prijenose se intenzivno koriste valne duljine između 1 cm i 25 cm, dok

se cijeli preostali raspon valnih duljina mikrovalnog zračenja koristi za telekomunikacije. Da bi se izbjegle smetnje na frekvencijama telekomunikacija i mobitela, sve kućne kuhinjske mikrovalne pećnice, kao i svi namjenski mikrovalni reaktori za kemijsku sintezu, koji su danas komercijalno dostupni, rade na frekvenciji od 2,45 GHz, što odgovara valnoj duljini od 12,25 cm. Energija mikrovalnog fotona na frekvenciji od 2,45 GHz (0,0016 eV) je preniska za cijepanje molekularnih veza, također je niža i od Brownovog gibanja. Stoga je jasno kako mikrovalovi ne mogu inducirati kemijske reakcije izravnom apsorpcijom elektromagnetske energije kako je to slučaj kod ultraljubičastog i vidljivog zračenja (fotokemija) koje imaju veću frekvenciju rada [26].



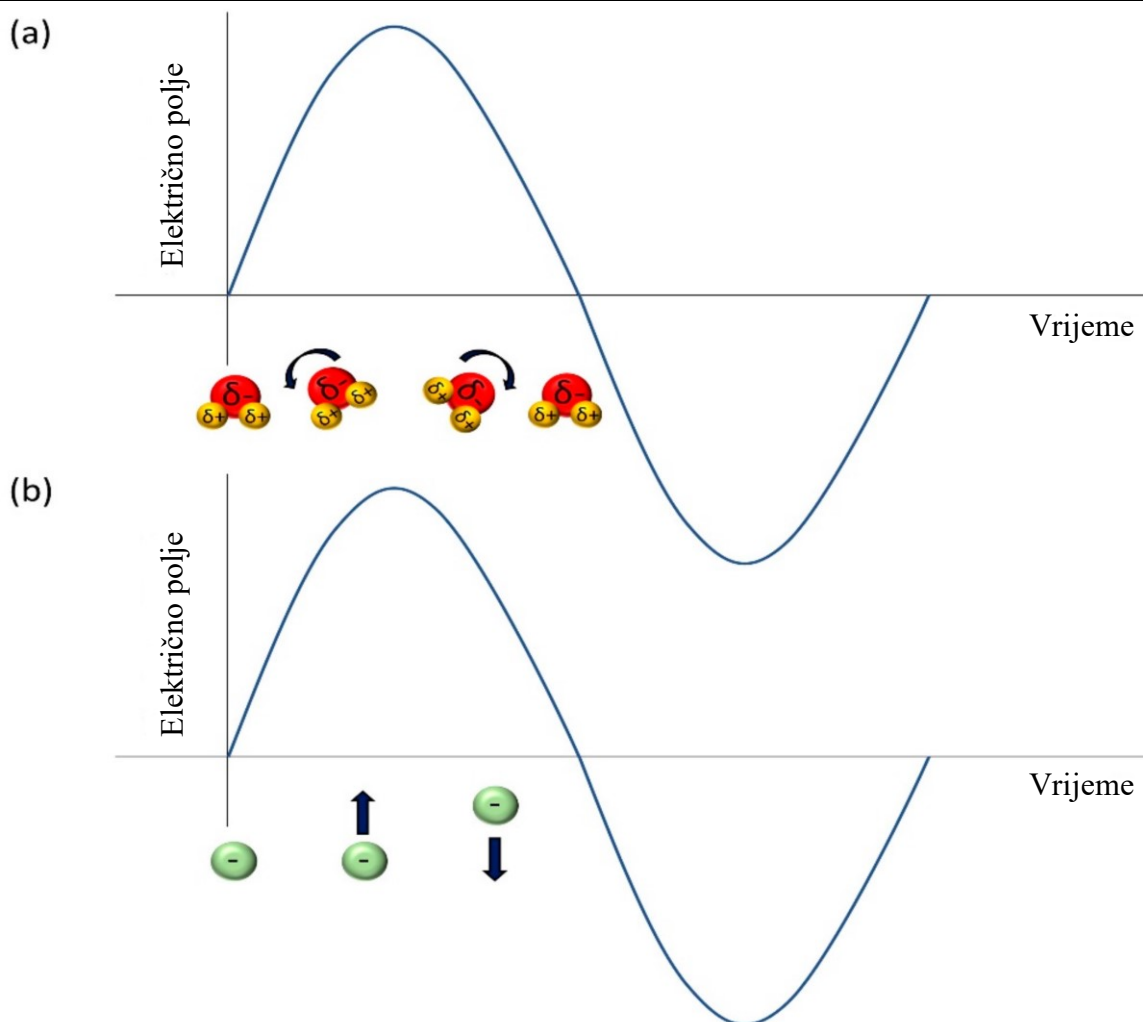
Slika 15. Prikaz raspona frekvencija i valnih duljina u elektromagnetskom spektru i podrasponima [27]

Mikrovalno dielektrično grijanje ovisi o sposobnosti nekog materijala (npr. otapala ili reagensa) da apsorbira mikrovalnu energiju i pretvori je u toplinsku. Mikrovalovi su elektromagnetski valovi koji se sastoje od komponenata električnog i magnetskog polja (slika 16) [26].



Slika 16. Komponente mikrovalova [28]

Mehanizmi zagrijavanja MW energijom sastoje od zagrijavanja električnog polja kao i zagrijavanja magnetskog polja, a njima pak upravljaju različiti mehanizmi. Za zagrijavanje električnog polja postoje dva glavna mehanizma, a oni su dipolarna polarizacija i ionska vodljivost, dok je pak kombinacija ova dva mehanizma međupovršinska polarizacija. Dipolarna polarizacija je mehanizam koji uključuje rotaciju polarnih molekula koje se pak poravnavaju s električnim poljem mikrovala, gdje su toplina i trenje generirani zbog kontinuiranog poravnavanja polarnih molekula dok je električno polje redovito osciliralo kao što je to prikazano na slici 17. Što se tiče ionske vodljivosti, električna struja nastaje zbog osciliranja iona naprijed i natrag zbog električne sile mikrovalova. Ta proizvedena struja zatim nailazi na unutarnji otpor, pri čemu dolazi do sudaranja između nabijenih molekula kao i njihovih susjednih molekula nakon čega dolazi do zagrijavanja materijala [29].



Slika 17. Mehanizmi zagrijavanja električnog polja mikrovalne energije. (a) Dipolarna polarizacija koja uključuje rotaciju polarne molekule da se poravna s električnim poljem. (b) Ionska vodljivost koja pokazuje kretanje iona naprijed-natrag ako je molekula nabijena [29]

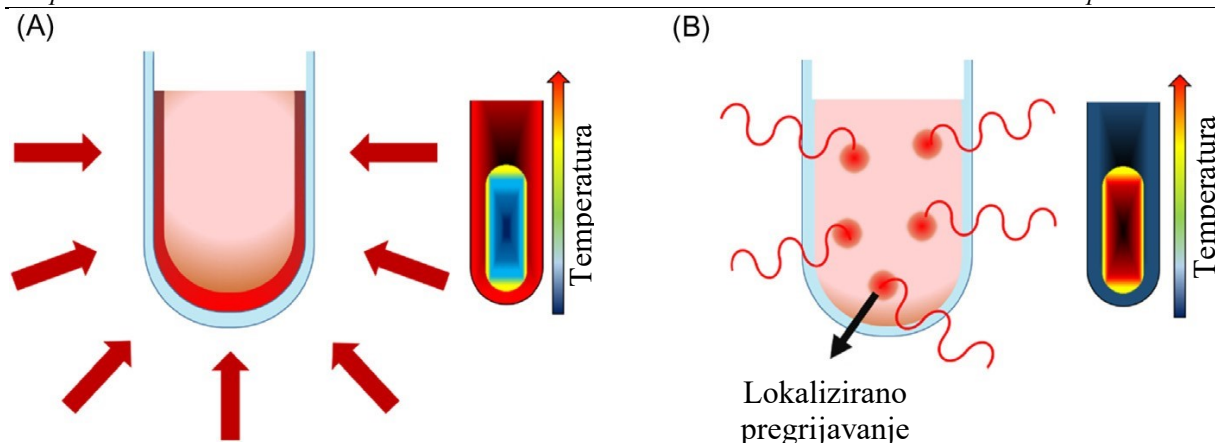
Dielektrična svojstva materijala su ona svojstva o kojima ovisi zagrijavanje određenog materijala (npr. otapalo) u uvjetima MW zračenja. Sposobnost određene tvari da pretvori elektromagnetsku energiju u toplinsku pri određenoj temperaturi i frekvenciji određena je takozvanim tangensom gubitka ($\tan \delta$). Taj faktor gubitka je izražen kao kvocijent, $\tan \delta = \varepsilon''/\varepsilon'$, gdje je ε'' dielektrični gubitak, pokazatelj učinkovitosti kojom se elektromagnetsko zračenje pretvara u toplinu, a ε' je dielektrična konstanta koja opisuje sposobnost molekule da se polarizira djelovanjem električnog polja. Da bi se neki materijal brže zagrijao on bi trebao imati što veći $\tan \delta$. Ako materijal ima visoku dielektričnu konstantu to ne mora automatski značiti da će se on i najbrže zagrijavati, odnosno imati visoku vrijednosti $\tan \delta$. Primjer je voda koja ima visoku dielektričnu konstantu (ε' na 25 °C = 80,4) u odnosu na etanol koji ima znatno nižu dielektričnu konstantu (ε' na 25 °C = 24,3), ali se etanol znatno brže zagrijava od vode jer je $\tan \delta$ za etanol =

0,941 dok je $\tan \delta$ za vodu = 0,123. Otapala se mogu klasificirati kao visoko ($\tan \delta > 0,5$), srednje ($0,1 < \tan \delta < 0,5$) i nisko ($\tan \delta < 0,1$) apsorbirajuća otapala. Neka od uobičajenih otapala koja su bez trajnog dipolnog momenta su više ili manje prozirni na MW, a to su ugljikov tetraklorid, benzen i dioksan. Tangensi gubitka za neka uobičajena otapala su sažeti u tablici 1. [26].

Tablica 1. Tangens gubitaka, $\tan \delta$, različitih vrsta otapala na 2,45 GHz i 20 °C [21]

Visoko ($\tan \delta > 0,5$)		Srednje ($0,1 < \tan \delta < 0,5$)		Nisko ($\tan \delta < 0,1$)	
Otopina	$\tan \delta$	Otopina	$\tan \delta$	Otopina	$\tan \delta$
Etilen glikol	1,17	2-butanol	0,45	Kloroform	0,091
Etanol	0,94	2-metoksietanol	0,41	Etil acetat	0,059
2-propanol	0,80	1-heksanol	0,34	Aceton	0,054
1-propanol	0,76	Diklorbenzen	0,28	Diklormetan	0,042
Mravlja kiselina	0,72	Octena kiselina	0,17	Toluen	0,040
Benzil alkohol	0,67	DMF	0,16	2-etoksietanol	0,039
Metanol	0,66	Dikloretan	0,13	Heksan	0,020
Nitrobenzen	0,59	Voda	0,12	o-ksilen	0,018
1-butanol	0,57	Klorbenzen	0,10		
Izobutanol	0,52				

Tradicionalno, organska sinteza se provodi vodljivim zagrijavanjem s vanjskim izvorom topline (npr. uljna kupelj ili grijaći plašt). Ova metoda osim što je relativno spora ona je i neučinkovita za prijenos energije u sustav jer ovisi o konvencijskim strujama kao i toplinskoj vodljivosti različitih materijala kroz koje toplina mora proći kako bi došla do reakcijske smjese. To onda rezultira time da reakcijska posuda ima višu temperaturu od reakcijske smjese. S druge strane imamo MW zračenje koje proizvodi učinkovito unutarnje zagrijavanje (volumensko zagrijavanje u jezgri) izravnim spajanjem MW energije s molekulama (otapala, reagensi, katalizatori) koje su prisutne u reakcijskoj smjesi. Kod MW zagrijavanja se koriste reakcijske posude koje se izrađene od materijala koji su (gotovo) mikrovalno prozirni kako bi zračenje moglo proći kroz njihovu stijenku. Materijali koje za to koriste su borosilikatno staklo, kvarc ili teflon. Rezultat tog (gotovog) mikrovalnog prolaza je obrnuti temperaturni gradijent zagrijavanja u usporedbi s uobičajenim (konvencionalnim) toplinskim zagrijavanjem (slika 18). Ako je mikrovalna šupljina dobro dizajnirana, porast temperature bit će ujednačen u cijelom uzorku [26].



Slika 18. Shema učinka zagrijavanja pomoću (A) konvencionalne metode i (B) metode potpomognute mikrovalovima [21]

Usporedni prikaz između konvencionalnog zagrijavanja i zagrijavanja potpomognuto mikrovalovima je prikazan tablicom 2.

Tablica 2. Razlika između konvencionalnog zagrijavanja i zagrijavanja potpomognuto mikrovalovima [30]

Br.	Konvencionalno zagrijavanje	Zagrijavanje potpomognuto mikrovalovima
1	Zagrijavanje ili toplinska reakcija počinje samo s površine materijala	Zagrijavanje ili toplinska reakcije počinje ravnomjerno i istovremeno od površine do središta materijala
2	Prijenos topline zahtjeva fizički kontakt između površine i posude	Fizički kontakt između površine materijala i posude nije potreban
3	Zagrijavanje se odvija električnim ili toplinskim izvorom	Zagrijavanje se odvija pomoću mikrovalova
4	Zagrijavanje materijala uključuje mehanizam toplinske vodljivosti	Zagrijavanje materijala uključuje dielektričnu polarizaciju materijala
5	Ravnomjerna toplina primijenjena na cijeli sustav materijala	Moguće je grijanje točno određenog sustava
6	Niska stopa zagrijavanja	Viša stopa zagrijavanja

4. EKSPERIMENTALNI DIO

U prvom dijelu ovog poglavlja opisan je postupak mikrovalno potpomognute sol-gel sinteze nanočestica TiO_2 koji se proveden u Laboratoriju za inženjersku keramiku na Fakultetu strojarstva i brodogradnje, Sveučilišta u Zagrebu. U drugom dijelu poglavlja opisane su korištene metode karakterizacije pripremljenih uzoraka TiO_2 : rendgenska difrakcija (engl. *X-ray diffraction*, XRD), difuzna refleksijska spektroskopija (engl. *Diffuse reflectance spectroscopy*, DRS), infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (engl. *Fourier transform infrared*, FTIR) i Brunauer, Emmett i Teller (BET) analiza specifične površine i promjera pora.

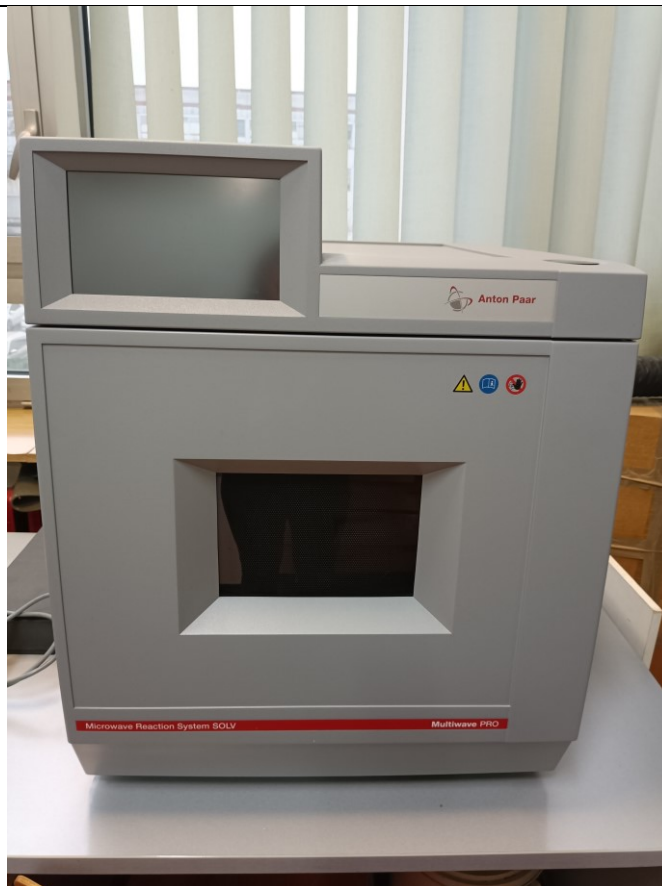
4.1. Sinteza TiO_2

Na početku je bilo potrebno pripremiti sol (koloidnu otopinu) TiO_2 . Za pripravu koloidne otopine (sola) korišten je titanijev (IV) izopropoksid (TTIP) kao prekursor, 2-propanol (IPA) kao otapalo, acetilaceton (AcAc) za kompleksiranje te nitratna kiselina (HNO_3) kao katalizator. U tablici 3 navedeni su korišteni reagensi za pripravu TiO_2 sola. Postupak pripreme otopine započinje otapanjem titanijevog (IV) izopropoksida u otapalu 2-propanolu. U otopinu su potom dodani acetilaceton i nitratna kiselina. Navedeni reagensi homogenizirani su miješanjem na magnetskoj miješalici pri sobnoj temperaturi tijekom 24 sata. Molarni omjer ovih reaktanata je $\text{TTIP:IPA:AcAc:HNO}_3=1:35:0,63:0,015$ [3, 10, 11].

Tablica 3. Reagensi za pripravu TiO_2 koloidne otopine (sola)

Reagens	Kemijska formula	$M, g \cdot mol^{-1}$	$\rho, kg \cdot L^{-1}$	$w, \%$
2-propanol	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	60,1	0,785	99,8
Acetilaceton	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$	100,12	0,973	98,0
Titanijev (IV) izopropoksid	$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$	284,25	0,96	87,0
Nitratna kiselina	HNO_3	63,01	1,4	65,0

Koloidna otopina je zatim stavljena u teflonske epruvete koje se zatvore i stave u keramičke posude i tako zatvorene u mikrovalni reaktor (Microwave Reaction System SOLV, Multiwave PRO, Anton Paar, Graz, Austrija), koji je prikazan na slici 19. Na slici 20 prikazan je uzorak nakon mikrovalne sinteze, na dnu se nalaze bijele čestice TiO_2 .



Slika 19. Mikrovalni reaktor (Microwave Reaction System SOLV, Multiwave PRO, Anton Paar, Graz, Austrija)



Slika 20. Uzorak TiO_2 nakon mikrovalno potpomognute sinteze

Sinteza je u mikrovalnom reaktoru provedena na temperaturi 150 °C tijekom 30 minuta i na temperaturi 200 °C tijekom 20 i 30 minuta. Nakon sinteze uzorci su isprani destiliranom vodom i alkoholom. Čestice TiO₂ su odvojene centrifugom (Tehtnica Centric 322A), koja je prikazana na slici 21, pri brzini okretaja od 2000 okretaja u minuti tijekom 5 minuta.



Slika 21. Centrifuga (Tehtnica Centric 322A)

Čestice su potom sušene u sušioniku (Instrumentaria Zagreb ST-05), koji je prikazan na slici 22, na temperaturi 60 °C tijekom 4 sata. Dobivene čestice su potom usitnjene u tarioniku te karakterizirane metodama koje su opisane u nastavku.



Slika 22. Sušionik (Instrumentaria Zagreb ST-05)

4.2. Metode karakterizacije

4.2.1. Rendgenska difrakcija (XRD)

Otkriće i razvoj rendgenske tehnologije je revolucionirao mnoga područja moderne znanosti i tehnologije. Ova tehnologija ima više od stotinu godina povijesti, otkrio ih je njemački fizičar Wilhelm Conrad Röntgen 1895. godine. Za to je otkriće dobio Nobelovu nagradu 1901. godine. Utvrđeno je da je ovo tajanstveno svjetlo nevidljivo ljudskim očima, ali ipak može prodrijeti kroz neprozirne objekte i eksponirati fotografske filmove. Fenomen rendgenske difrakcije na kristalima je 1912. godine otkrio Max von Laue. Uvjet difrakcije u jednostavnom matematičkom obliku, koji je danas poznat pod nazivom Braggov zakon, formulirao je Lawrence Bragg iste te godine. Max von Laue je za to otkriće dobio Nobelovu nagradu 1914. godine, a Lawrence Bragg, zajedno sa svojim ocem, je dobio također Nobelovu nagradu i to 1915. godine. Tehnike rendgenske difrakcije temelje se na elastičnom raspršenju X-zraka iz tvari. Rendgenska difrakcija, po definiciji, pokriva difrakciju jednog kristala i difrakciju praha, ali i mnoge druge tehnike rendgenske difrakcije [31].

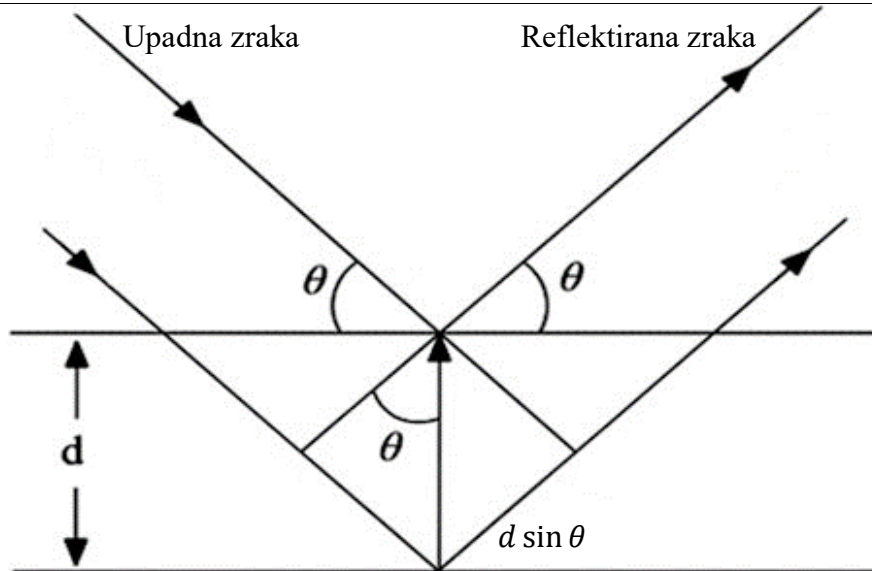
Podjela krutina, s obzirom na raspored strukturnih jedinica u prostoru, je na dvije kategorije i to na: amorfnu i kristalnu kategoriju [32]. U amorfnoj krutoj tvari, na primjer staklu, atomi nisu pravilno raspoređeni s velikim dometom. Zbog toga se onda amorfne krute tvari također nazivaju i „staklaste“ krutine. Sa druge strane, kristal je čvrsta tvar formirana od atoma, molekula ili iona naslaganih u trodimenzionalnom prostoru s pravilnim i ponavljajućim rasporedom. Uzorak rendgenske difrakcije određen je geometrijom i strukturom kristalnog krutog tijela [31].

Valna duljina tipičnih X-zraka korištenih u rendgenskoj difrakciji je u području od 1 \AA ($\text{\AA} = 10^{-10} \text{ m}$), što je usporedivo s rasponom međuatomskih razmaka u kristalima. Kada monokromatska X-zraka pogodi uzorak stvara raspršene X-zrake iste valne duljine kao što je i upadna zraka. Takva vrsta raspršenja poznata je i pod nazivom elastično raspršenje ili koherentno raspršenje. Raspršene rendgenske zrake iz uzorka nisu ravnomjerno raspoređene u prostoru, već su funkcija raspodjele elektrona u uzorku. Raspored atoma u uzorku može biti uređen kao što je to kod monokristala ili pak neuređen kao što je to kod stakla ili tekućina. Kao takvi, intenziteti i prostorne distribucije raspršenih X-zraka tvore specifičan difrakcijski uzorak koji je jedinstveno određen strukturom uzorka [31].

Braggov zakon se koristi za opisivanje difrakcije X-zraka na kristalu. Na slici 23, upadne zrake pogađaju kristalne ravnine pod upadnim kutom θ i kutom refleksije θ . Difrakcijski vrh se opaža kada je zadovoljen Braggov uvjet:

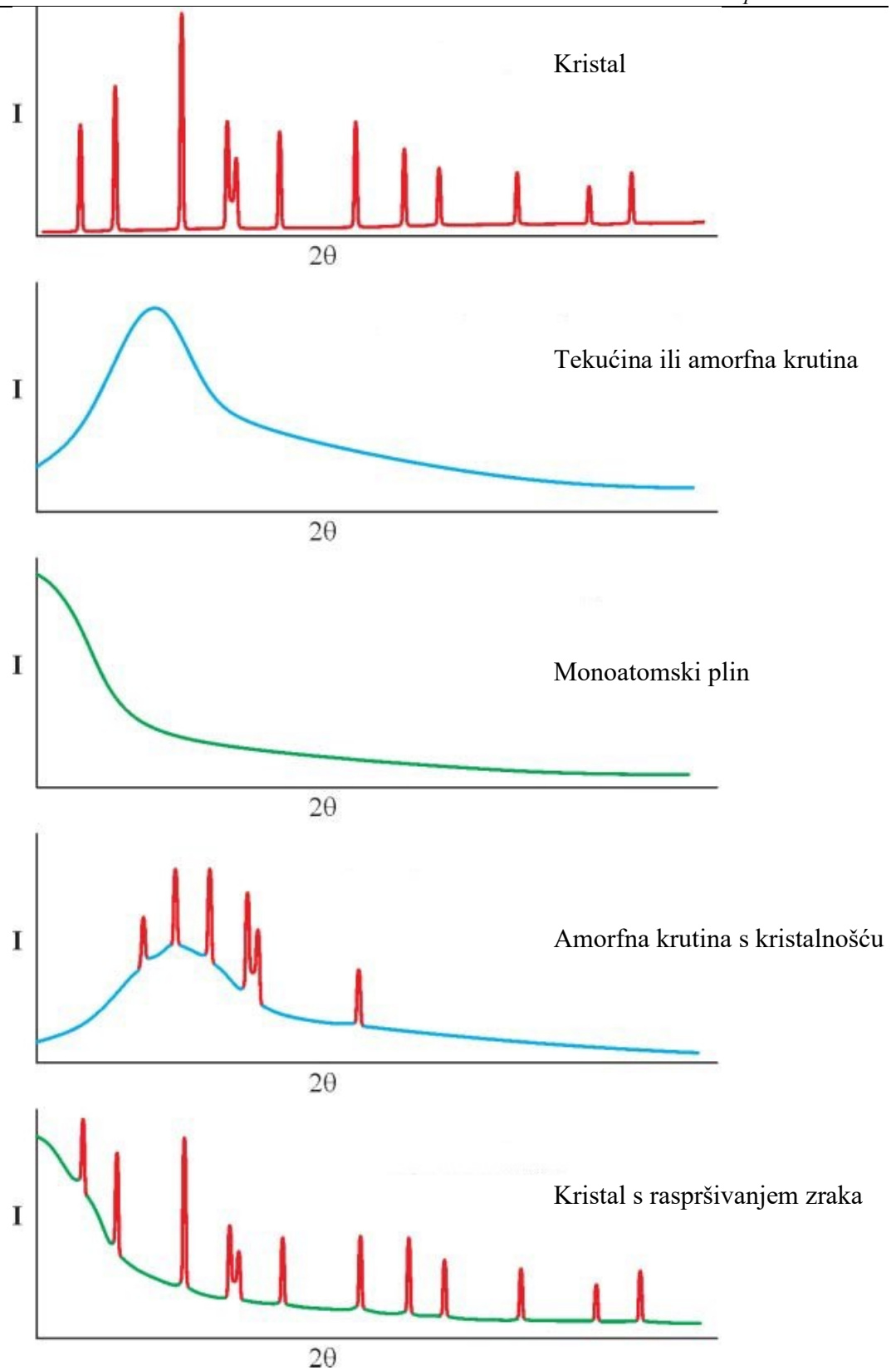
$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

gdje je λ valna duljina, d je udaljenost između svake susjedne kristalne ravnine, θ je Braggov kut pod kojim se opaža difrakcijski vrh, a n je cijeli broj, koji se naziva red refleksije. U difrakciji rendgenskih zraka korištenjem jedne valne duljine, Braggova jednadžba se obično izražava s $n = 1$ za prvi red difrakcije jer se za refleksije višeg reda može smatrati da dolaze iz različitih ravnina rešetke [31].



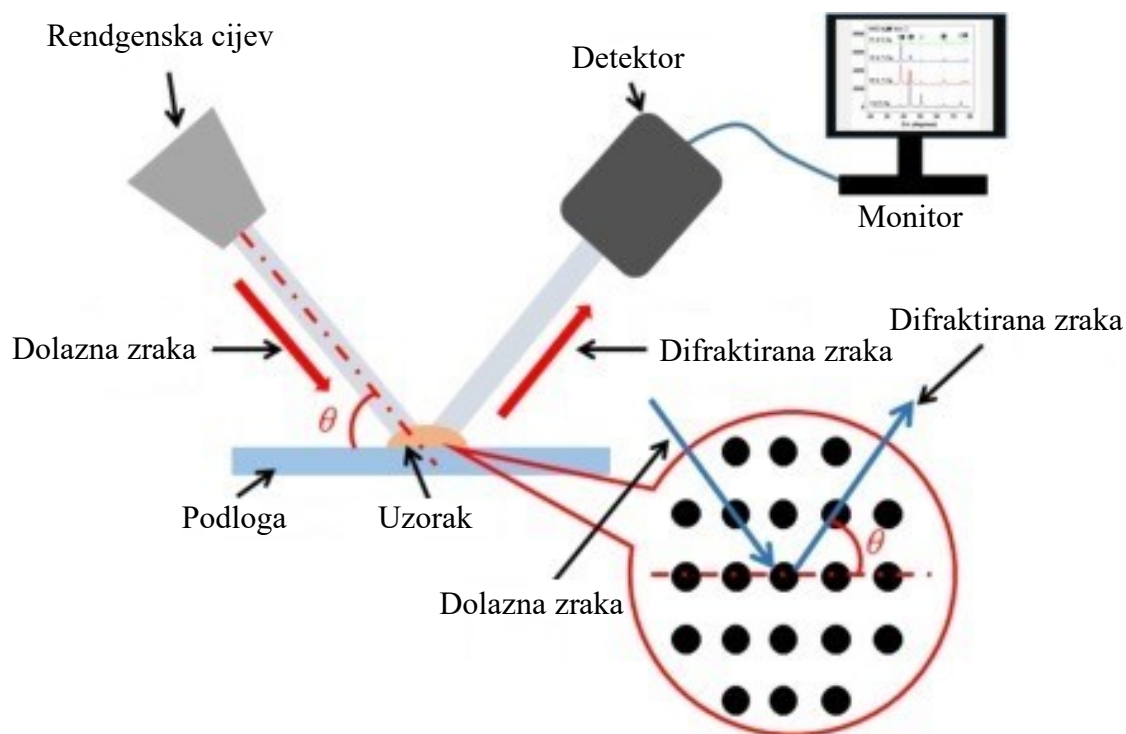
Slika 23. Geometrijski prikaz Braggovog zakon [33]

Rendgenska difrakcija može pružiti informacije o materijalima kao što su: krute tvari, plinovi, tekućine ili amorfne čvrste tvari. Na slici 24 se vidi shematska usporedba difraktograma za kristalne krutine, tekućine, amorfne krutine i monoatomske plinove kao i njihove smjese [31].



Slika 24. Difraktogrami kristalnih krutina, tekućina, amorfni krutina i jednoatomskih plinova kao i njihovih smjesa [31]

Tipična eksperimentalna postavka rendgenske difrakcije prikazana je na slici 25.



Slika 25. Shema eksperimentalnog principa za rendgensku difrakciju [34]

Dobiveni podaci rendgenskom difrakcijom su potom uspoređeni sa bazom podataka koju je razvila međunarodna institucija pod nazivom Međunarodni centar za difrakcijske podatke (ICDD).

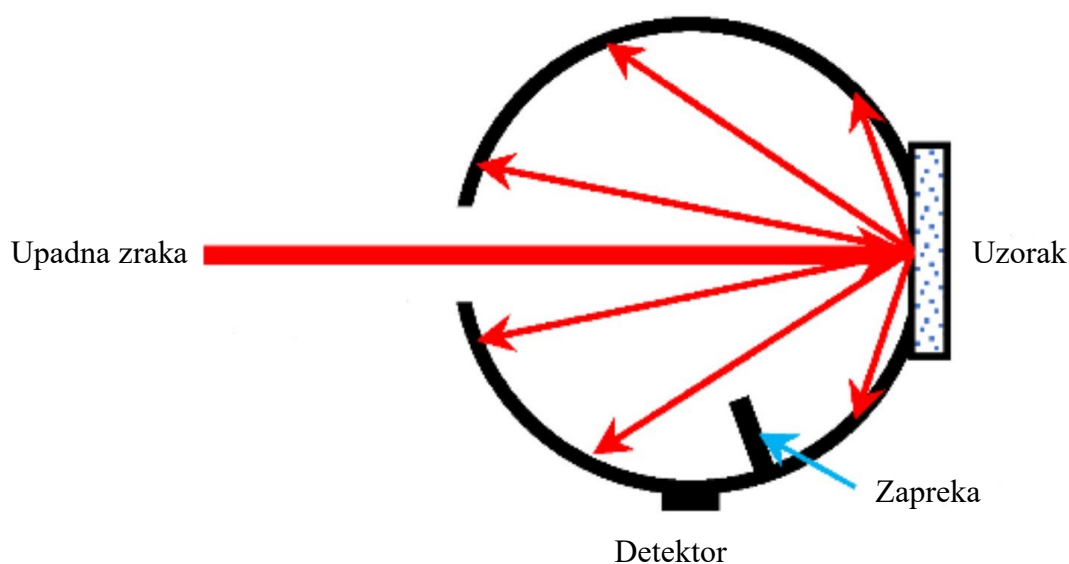
4.2.2. Difuzna refleksijska spektroskopija (DRS)

Difuzna refleksija se obično koristi u UV-vidljivim (engl. *ultraviolet-visible*, UV-Vis), bliskim infracrvenim (engl. *near-infrared*, NIR) i srednjim infracrvenim (engl. *mid-infrared*, MIR) područjima za dobivanje molekularnih spektroskopskih informacija. Ova se metoda najčešće koristi za dobivanje spektra prahova uz minimalnu pripremu uzorka. Skupljanjem i analizom elektromagnetskog zračenja reflektiranog s površine kao funkcije frekvencije (ν , cm^{-1}) ili valne duljine (λ , nm) dobiva se spektar refleksije. Mogu se pojaviti dvije različite vrste refleksije (slika 26): redovita ili zrcalna refleksija koja se povezuje s refleksijom od glatkih, poliranih površina kao što je ogledalo i difuzna refleksija koja je povezana s refleksijom od takozvanih mat ili mutnih površina kao što je prah [35].



Slika 26. Shematski prikaz zrcalne i difuzne refleksije [36]

Većina spektara difuzne refleksije prikupljene u području UV-vidljivo-NIR je napravljeno pomoću optičkog pribora koji se naziva integrirajuća sfera (slika 27). Integrirajuća sfera je šuplje kućište sa zidovima izrađenim od difuzno reflektirajućeg materijala koji reflektira sve valne duljine od interesa s velikom snagom refleksije [35].



Slika 27. Integrirajuća sfera [37]

DRS je metoda koja se koristi za mjerenje E_g čvrstog materijala (tankog filma ili praha) putem mjerenja apsorpcije/transmitacije. Ova je metoda poznata i pod nazivom remisijska spektroskopija.

U ovoj se metodi apsorpcija materijala mjeri u rasponu valne duljine od 200 nm do 1000 nm. Uzorak koji se mjeri se uspoređuje poslije sa nekom standardnom referencom kao što je to na primjer barijev sulfat. Dobiju se podaci o apsorpciji/transmitaciji uzorka i izračunava se energija

energetskog procjepa nakon iscrtavanja Taucovog dijagrama ili Kubelk-Munkove metode. E_g je određen pomoću spektra apsorpcije pomoću sljedeće jednačbe:

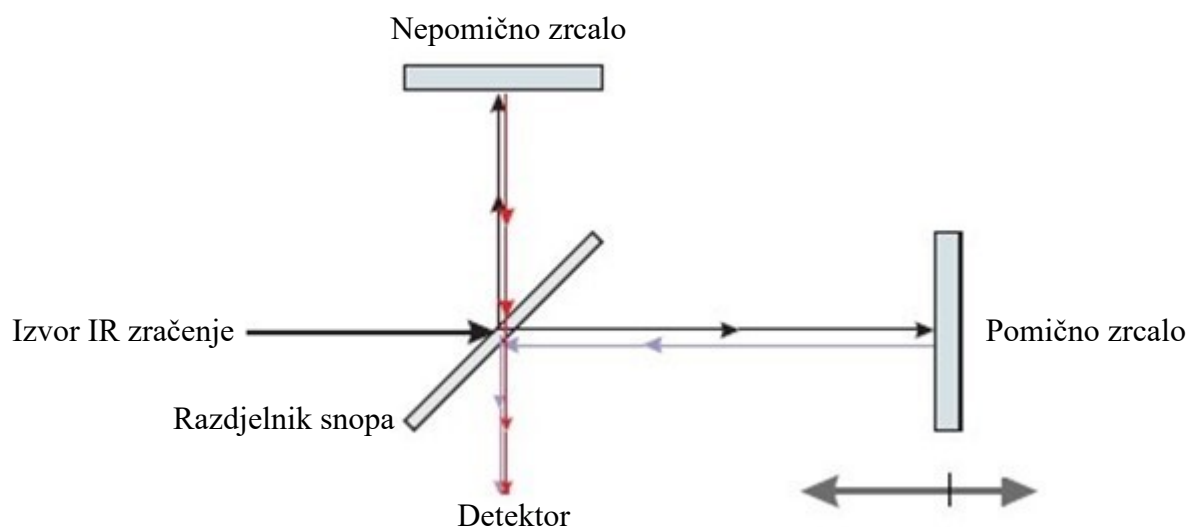
$$(\alpha h\nu)^m = A(h\nu - E_g) \quad (2)$$

gdje je α koeficijent apsorpcije, h Planckova konstanta, ν frekvencija, $h\nu$ energija fotona, A je konstanta proporcionalnosti, E_g je energija energetskog procjepa. Vrijednost eksponenta m označava prirodu prijelaza uzorka, a oni mogu biti sljedeći: $m = 2$ za direktni dopušteni prijelaz, $m = 0,5$ za indirektni dopušteni prijelaz, $m = 1,5$ za direktni zabranjeni prijelaz, i $m = 3$ za indirektni zabranjeni prijelaz [38].

4.2.3. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR)

U infracrvenoj (engl. *infrared*, IR) spektroskopiji, IR zračenje prolazi kroz uzorak. Jedan dio IR zračenja apsorbira uzorak, dok drugi dio prolazi (transmitira) kroz uzorak. Dobiveni spektar predstavlja molekularnu apsorpciju i transmisiju, stvarajući molekularni otisak. Ne postoje dvije jedinstvene molekularne strukture koje proizvode isti IR spektar, isto tako kako se dva otiska prsta nikad ne podudaraju. Upravo zbog tog je IR spektroskopija korisna za nekoliko vrsta analiza. IR spektar predstavlja otisak prsta uzorka, s vrhovima apsorpcije koji odgovaraju frekvencijama vibracija između veza atoma koji čine materijal. Veličina vrha u spektru izravna je indikacija količine prisutnog materijala. Izvorni IR instrumenti su bili disperzivnog tipa. Uz pomoć prizme ili rešetke izvorni IR instrumenti su razdvojili pojedinačne frekvencije energije emitirane iz IR izvora. Vidljiva prizma radi na principu razdvajanja vidljive svjetlosti na svoje boje (frekvencije), a upravo na taj način radi i IR prizma. Rešetka je moderniji disperzivni dio IR spektroskopskog instrumenta, koji bolje odvaja frekvencije IR energije. Detektor služi za mjerenje količine energije na svakoj frekvenciji koja je prošla kroz uzorak. To rezultira spektrom, koji je dijagram intenziteta u odnosu na frekvenciju. FTIR spektroskopija ima prednosti nad disperzijski ili filterskim metodama IR spektralne analize iz nekoliko razloga: to je nedestruktivna tehnika, omogućuje preciznu metodu mjerenja koja ne zahtijeva vanjsku kalibraciju; može povećati brzinu, prikupljajući skeniranje svake sekunde; može povećati osjetljivost – jer može skenirati svake sekunde i to se može zbrojiti kako bi se omjerio nasumični šum, ima veću optičku propusnost; mehanički je jednostavan, sa samo jednim pokretnim dijelom [39].

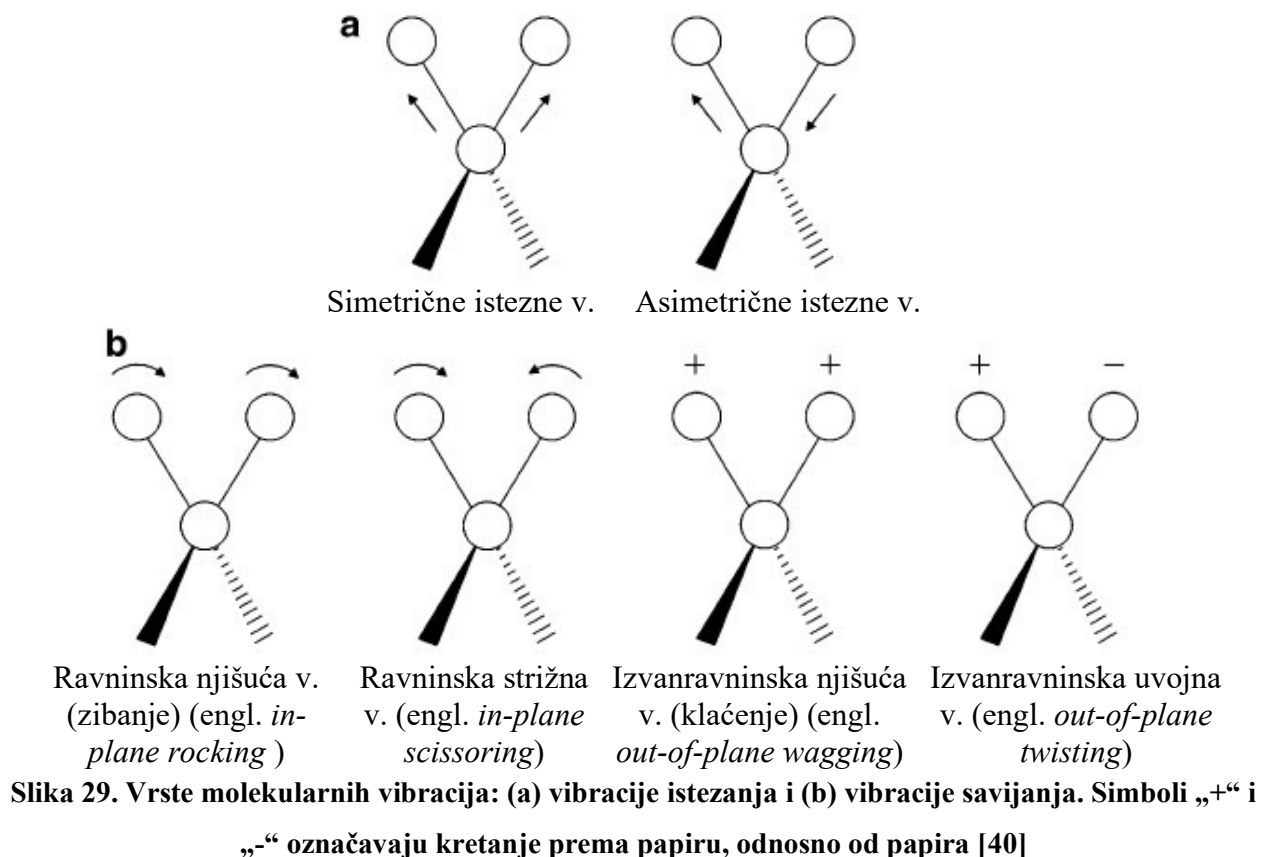
Disperzivni instrumenti imaju ograničenja koja su se prevladala razvitkom FTIR spektroskopije. Glavna poteškoća s disperzivnim instrumentima je bio spor proces skeniranja, IR frekvencije su se mjerile pojedinačno, dok kod FTIR spektroskopije to nije slučaj, ta metoda mjeri sve IR frekvencije istovremeno. Rješenje koje je riješilo problem mjerenja IR frekvencija je u vrlo jednostavnom optičkom uređaju pod nazivom interferometar. Najpoželjniji interferometar je Michelsonov interferometar (slika 28). Ovaj je uređaj proizvodio jedinstvenu vrstu signala u kojem se bile „kodirane“ sve IR frekvencije. Signal je mjerjen u sekundama čime se vremenski element po uzorku smanjio [39].



Slika 28. Michelsonov interferometar [40]

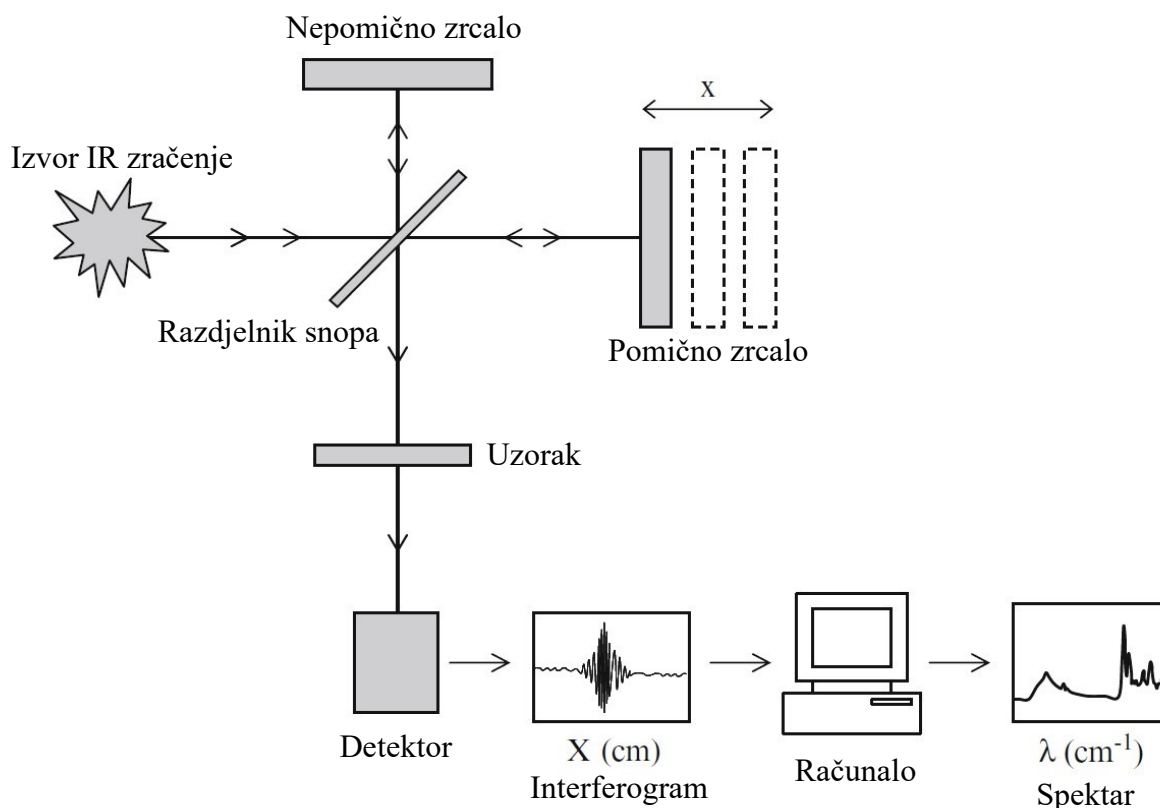
Većina interferometara koristi razdjelnik snopa, koji prima dolazni IR snop te ga dijeli na dva optička snopa. Jedna zraka se odbija od ravnog zrcala koje je pričvršćeno na mjestu, dok se druga zraka reflektira od ravnog zrcala koje ima mehanizam koji omogućuje ovom zrcalu da se pomakne na vrlo kratku udaljenost (obično nekoliko milimetara) od razdjelnika snopa. Put koji je prošla jedna zraka je fiksne duljina, a drugi put se stalno mijenja kako se njegovo zrcalo pomiče, tako je onda signal koji izlazi iz interferometra rezultat međusobnog „ometanja“ te dvije zrake. Rezultirajući signal naziva se interferogram. IR područje se obično dijeli na tri manja područja: blisko IR ($400\text{ cm}^{-1} - 10\text{ cm}^{-1}$), srednje IR ($4000\text{ cm}^{-1} - 400\text{ cm}^{-1}$) i daleko IR ($14000\text{ cm}^{-1} - 400\text{ cm}^{-1}$). IR fotoni imaju dovoljno energije da izazovu vibriranje skupina atoma u odnosu na veze koje ih povezuju. Vibracijski prijelazi odgovaraju različitim energijama, a molekule apsorbiraju IR zračenje samo na određenim valnim duljinama kao i frekvencijama [39].

Na karakterističnim frekvencijama dolazi do vibriranja kemijskih veza. Kada su kemijske veze izložene IR zračenju apsorbiraju zračenje na onim frekvencijama koje odgovaraju njihovim načinim vibriranja. Vrste vibracija (slika 29) su: istezne vibracije (simetrične i asimetrične) i savijajuće vibracije [41].



Mjerenje frekvencija na kojim kemijske veze apsorbiraju zračenje daje spektar koji se može koristiti za identifikaciju funkcijskih skupina i spojeva. Neke nečistoće proizvode vlastite karakteristične vrpce u IR području. Spektralna mjerenja ovih vrpca koristi se za određivanje koncentracija nečistoća i njihovog vezivanja s materijalom domaćinom. Izmjereni signal interferograma se ne može interpretirati izravno te se stoga onda on mora „dekodirati“ kako bi se dobio frekvencijski spektar koji pokazuje intenzitet na svakoj frekvenciji za identifikaciju. Sredstvo za dekodiranje je poznata matematička tehnika koja se naziva Fourierova transformacija (engl. *Fourier transform*, FT). Transformaciju provodi računalo, koje zatim korisniku daje željene spektralne informacije za analizu. IR spektri se mogu mjeriti pomoću uzoraka u svim fazama, odnosno tekućem, krutom ili plinovitom stanju [39].

Na slici 30 je shematski prikazan infracrveni spektrometar s Fourierovom transformacijom.

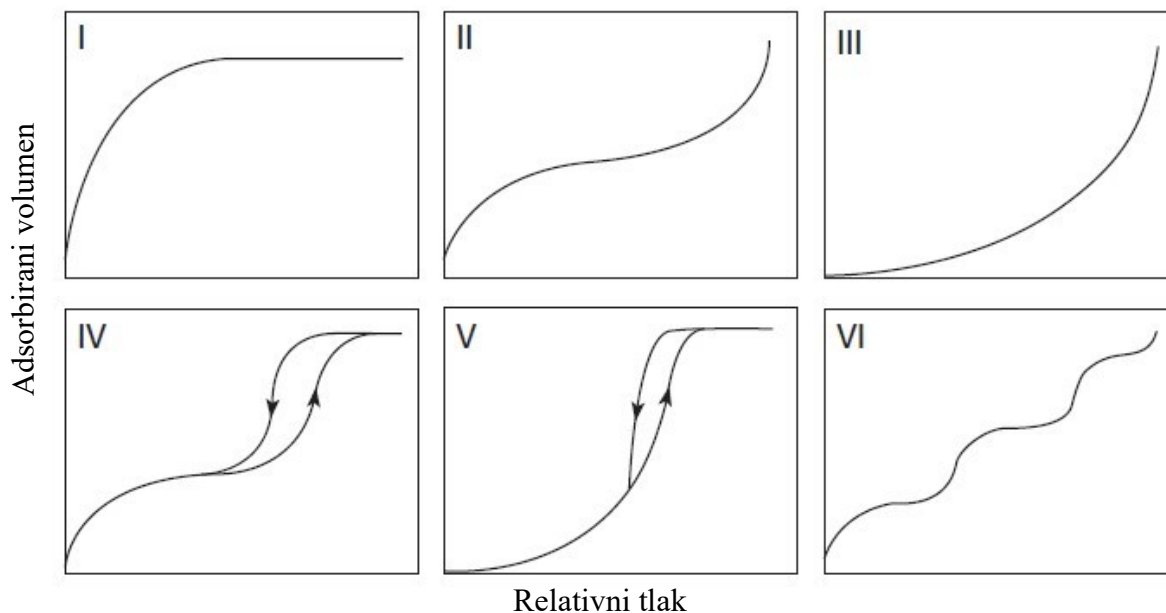


Slika 30. Shematski prikaz infracrvenog spektrometra s Fourierovom transformacijom (FTIR) [41]

4.2.4. Brunauer, Emmett i Teller (BET) analiza specifične površine

Vanjska površina čvrstog objekta zajedno sa površinom koja se može pripisati porama najbolje opisuje pojam „površina“ [42]. Adsorpcija plina opsežno se koristi za karakterizaciju poroznih materijala na površini, volumenu pora i distribuciji veličine pora, s različitim adsorbatima korištenim za mjerenje [43]. Adsorbati koji se mogu koristiti su dušik, argon, kisik, ugljikov dioksid i n-butan [44]. Među njima se najviše koristi adsorpcija dušika na $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ (77 K). U ovoj metodi, adsorpcijska izoterma dušika se analizira Brunauer-Emmett-Tellerovom (BET) jednačicom za određivanje vrijednosti monosloja i specifične površine. Prije provedbe same metode uzorke je potrebno prvo vakimirati na nekoliko sati kako bi se uklonili adsorbirani plinovi [42].

Međunarodna unija za čistu i primijenjenu kemiju (engl. *The International Union of Pure and Applied Chemistry*, IUPAC) klasificirala je oblike izoterme u šest kategorije koristeći rimske brojeve (slika 31).



Slika 31. Šest glavnih tipova izoterme fizisorpcije plina, prema IUPAC klasifikaciji [45]

Izoterme tipa I daju mikroporozne krutine koje imaju relativno male vanjske površine (npr. aktivni ugljen, određeni porozni oksidi i drugi), pri čemu je ograničenje upijanja određeno dostupnim volumenom mikropora, a ne unutarnjom površinom. Izoterma tipa II je oblik izoterme dobiven s neporoznim ili makroporoznim adsorbensom. Ova izoterma predstavlja neograničenu jednoslojnu – višeslojnu adsorpciju. Izoterme tipa III nisu uobičajene; najpoznatiji primjeri nalaze se kod adsorpcije vodene pare na čistom neporoznom ugljiku. Međutim, postoji niz sustava (npr. dušik na polietilenu) koji daju izoterme s postupnim zakrivljenjem. U takvim slučajevima, interakcija adsorbens – adsorbat je slaba u usporedbi s interakcijama adsorbat – adsorbat. Karakteristične značajke izoterme tipa IV su njezina petlja histereze, koja je povezana s kapilarnom kondenzacijom koja se odvija u mezoporama. Početni dio izoterme tipa IV pripisuje se jednoslojnoj – višeslojnoj adsorpciji budući da slijedi isti put kao i odgovarajući dio izoterme tipa II. Izoterme tipa IV daju mnogi mezoporozni industrijski adsorbensi. Izoterma tipa V je rijetka; povezana je s izotermom tipa III po tome što je interakcija adsorbens – adsorbat slaba, ali se dobiva s određenim poroznim adsorbensima. Izoterma tipa VI predstavlja postupnu višeslojnu adsorpciju na jednoličnoj neporoznoj površini. Visina koraka sada predstavlja kapacitet

monosloja za svaki adsorbirani sloj i , u najjednostavnijem slučaju, ostaje gotovo konstantan za dva ili tri adsorbirana sloja [46].

BET analiza je provedena na temelju BET teorije pomoću sljedeće jednadžbe:

$$\frac{x}{V \cdot (1 - x)} = \frac{1}{V_m \cdot c} + \frac{x \cdot (c - 1)}{V_m \cdot c} \quad (3)$$

gdje je V volumen adsorbiranih molekula, V_m volumen monosloja, c konstanta BET-a, a x relativni tlak (p/p_0). c je povezan sa snagom interakcije adsorbens – adsorbat. Što je veća vrijednosti c , to je veća interakcija [42].

Iscrtavanjem lijeve strane ($x/V \cdot (1 - x)$) jednadžbe u odnosu na p/p_0 (obično u rasponu od 0,05 do 0,3) i ekstrapolacijom odabranog linearnog dijela grafa, presjek $1/V_m \cdot c$ i nagib $x \cdot (c - 1)/V_m \cdot c$ može biti dobiven. S presjekom i nagibom se onda može odrediti volumen monosloja V_m . Zatim se volumen monosloja može koristiti za izračunavanje specifične površine [44].

Formula za izračunavanje specifične površine je sljedeća:

$$S_{BET} = \frac{V_m \cdot N_A \cdot \sigma_0}{m_s} \quad (4)$$

gdje je N_A Avogadrov broj ($6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), σ_0 poprečni presjek adsorbata, a m_s je masa supstrata/adsorbensa [44].

Nakon toga se iz desorpcijske izoterme dušika korištenjem Barrett–Joyner–Halenda metode izračuna volumen pora (V_p) i distribucija veličina pora.

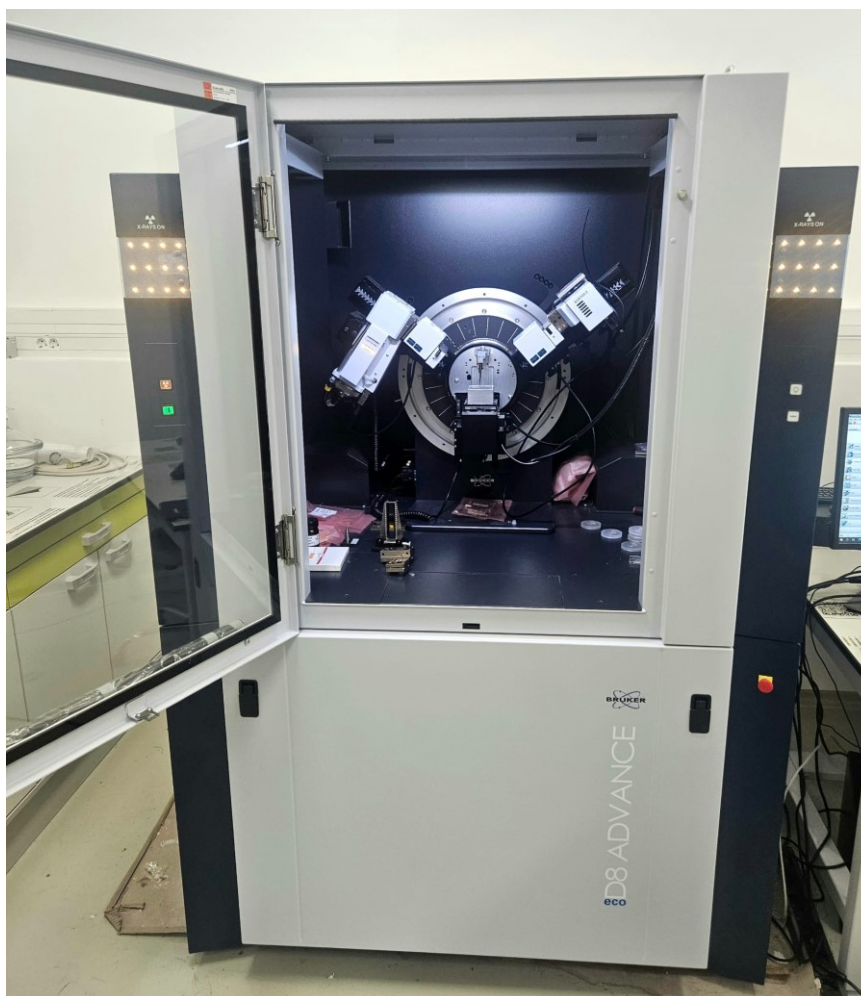
Porozni materijali se, prema veličini pora, odnosno prema promjeru pora, mogu podijeliti na:

- mikroporozne → promjer pora im je manji od 2 nm,
- mezoporozne → promjer pora im je između 2 nm i 50 nm i
- makroporozne → promjer pora im je veći od 50 nm [45].

5. REZULTATI I RASPRAVA

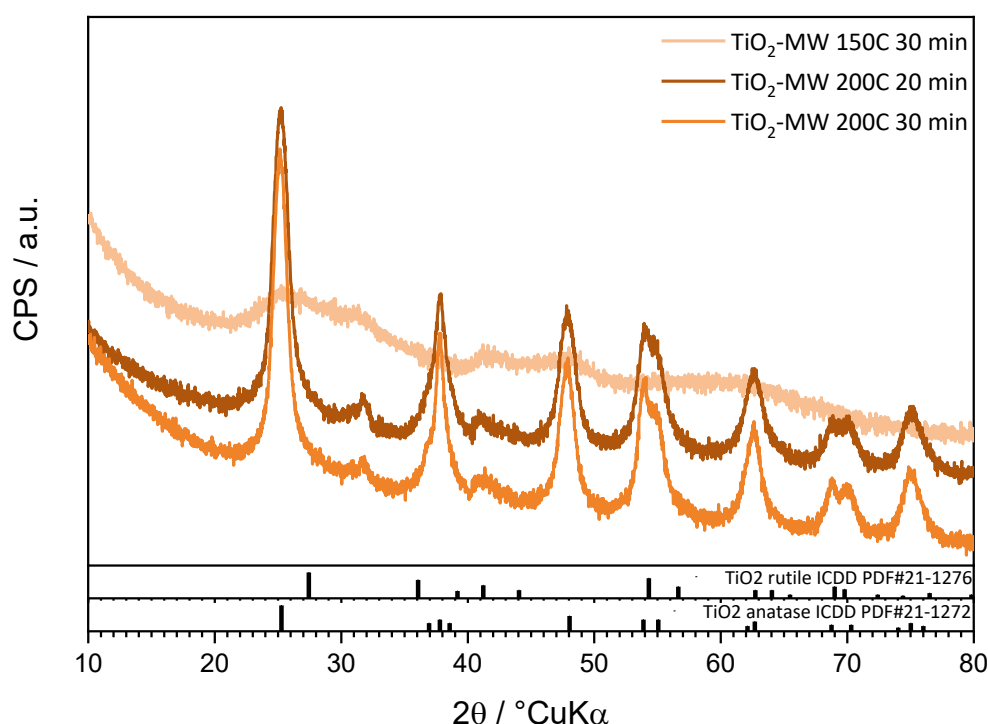
5.1. Rezultati rendgenske difrakcije (XRD)

XRD analiza sintetiziranih uzoraka TiO_2 na temperaturi $150\text{ }^\circ\text{C}$ tijekom 30 minuta i na temperaturi $200\text{ }^\circ\text{C}$ tijekom 20 i 30 minuta provedena je na Zavodu za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu. Za određivanje kristalnih faza u uzorcima se koristi metoda rendgenske difrakcije. Analiza rendgenske difrakcije na uzorcima je odrađena na difraktometru (D8 Advance, Bruker, Billerica, SAD), koji je prikazan na slici 32, s $\text{CuK}\alpha$ zračenjem uz ubrzavajući napon od 40 kV i struju od 25 mA. Podaci su prikupljeni u Bragg-Brentano konfiguraciji u području od 10 do 80 (odnosno od 10 do 60) $^\circ 2\theta$ kuteva s korakom od $0,02^\circ$ uz trajanje koraka od 0,6 s.



Slika 32. Difraktometar (D8 Advance, Bruker, Billerica, USA)

Difraktogrami sintetiziranih uzoraka TiO_2 na temperaturi $150\text{ }^\circ\text{C}$ tijekom 30 minuta i na temperaturi $200\text{ }^\circ\text{C}$ tijekom 20 i 30 minuta prikazani na slici 33. Rezultati ukazuju da temperatura i duljina obrade uzoraka utječu na kristalne faze prisutne u uzorcima. Tako, uzorak obrađen na $150\text{ }^\circ\text{C}$ nema izražene difrakcijske maksimume, dok uzorci obrađeni na $200\text{ }^\circ\text{C}$ ukazuju na prisutnost TiO_2 anatas faze (ICDD PDF#21-1272). Između uzoraka tretiranih pri $200\text{ }^\circ\text{C}$, ali različito vrijeme, se ne vidi značajna promjena u intenzitetima, ali može se reći da se intenziteti uzoraka koji su obrađivani 30 minuta, u odnosu na one obrađivane 20 minuta imaju blago intenzivnije i uže difrakcijske maksimume što ukazuje na povećanje veličine kristalita unutar uzorka.

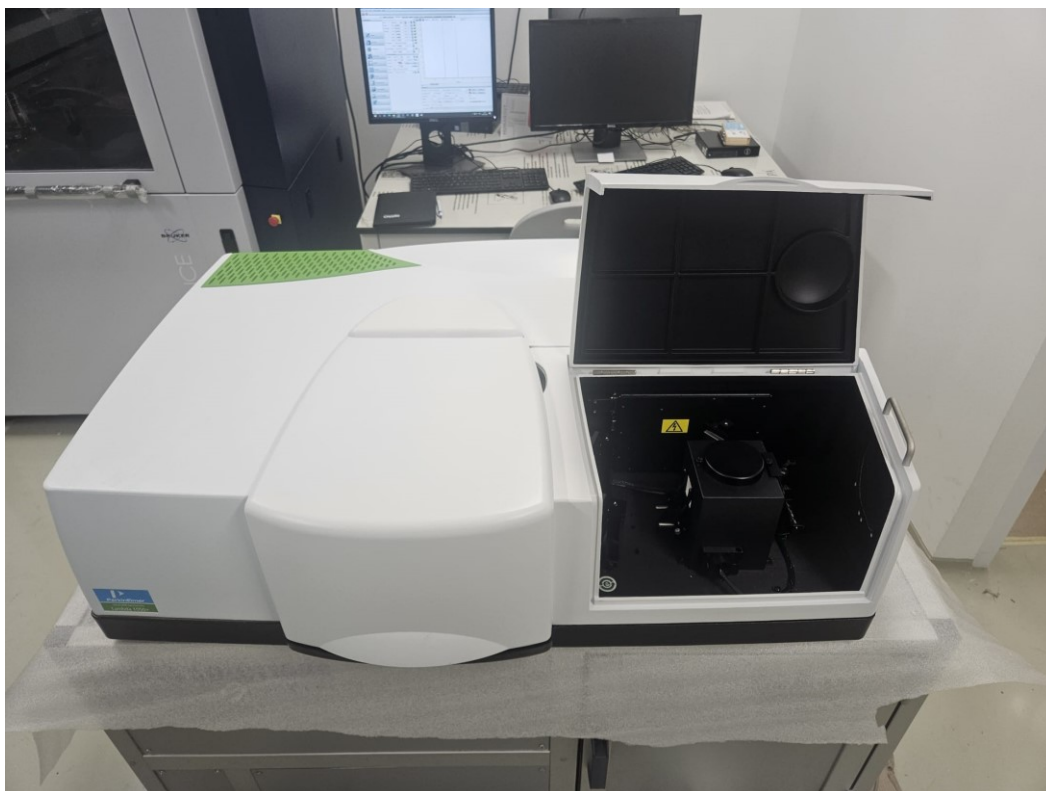


Slika 33. Difraktogrami sintetiziranih uzoraka TiO_2 na temperaturi $150\text{ }^\circ\text{C}$ tijekom 30 min (TiO_2 -MW 150C 30 min) i na temperaturi $200\text{ }^\circ\text{C}$ tijekom 20 min (TiO_2 -MW 200C 20 min) te 30 min (TiO_2 -MW 200C 30 min)

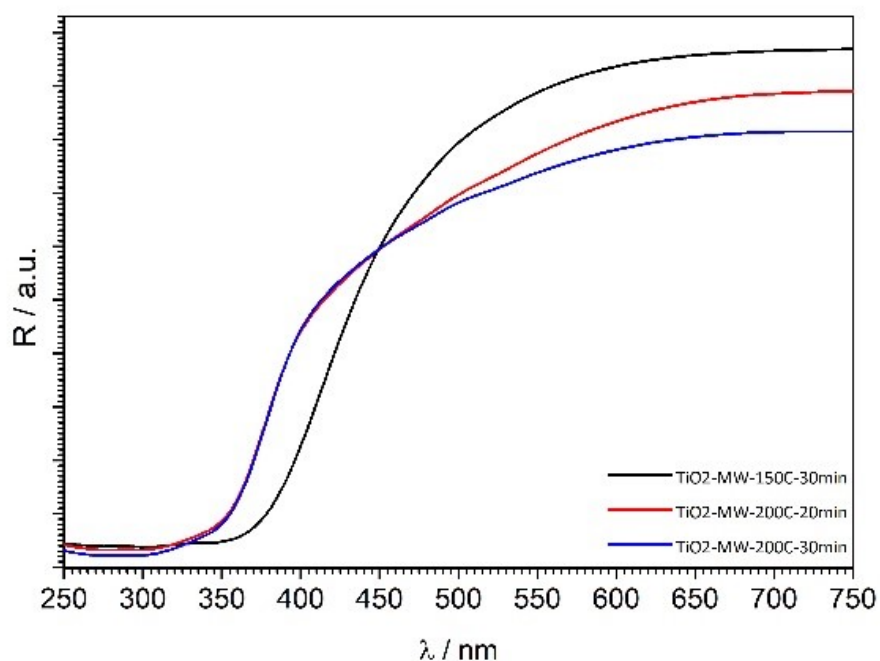
5.2. Rezultati difuzne refleksijske spektroskopije (DRS)

DRS analiza sintetiziranih uzoraka TiO_2 na temperaturi $150\text{ }^\circ\text{C}$ tijekom 30 minuta i na temperaturi $200\text{ }^\circ\text{C}$ tijekom 20 i 30 minuta provedena je na Zavodu za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu.

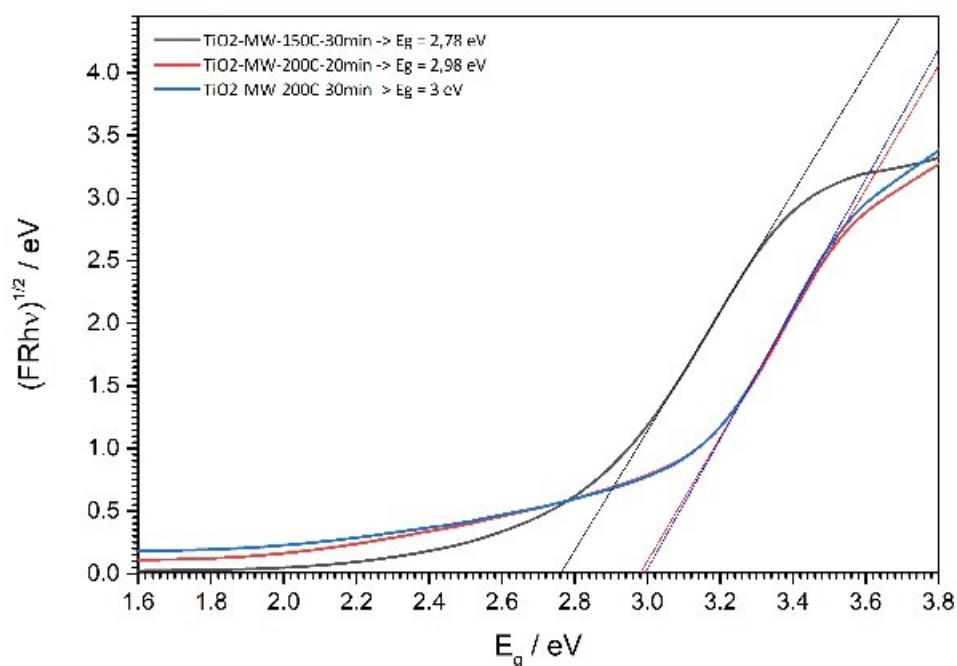
Difuzna refleksijska spektroskopija odrađena je na spektrofotometru (Lambda 1050+, PerkinElmer, SAD), koji je prikazan na slici 34, za sve uzorke. Refleksijski spektri (slika 35) snimljeni su u području valnih duljina od 250 nm do 750 nm (UV-Vis područje), a rezolucija snimanja je bila 1 nm. Kao standard je korišten barijev (II) sulfat (BaSO_4). Iz dobivenih spektara je potom određena energija energetskog procjepa E_g koristeći Kubelka-Munk jednadžbu, odnosno Taučov grafički prikaz (slika 36).



Slika 34. Spektrofotometar (Lambda 1050+, PerkinElmer, SAD)



Slika 35. Refleksijski spektar sintetiziranih uzoraka TiO₂ na temperaturi 150 °C tijekom 30 min (TiO₂-MW 150C 30 min) i na temperaturi 200 °C tijekom 20 min (TiO₂-MW 200C 20 min) te 30 min (TiO₂-MW 200C 30 min)



Slika 36. Taucov grafički prikaz (ovisnost $(F(R)E)^{1/2}$ o E) za sintetizirane uzorke TiO₂ na temperaturi 150 °C tijekom 30 min (TiO₂-MW 150C 30 min) i na temperaturi 200 °C tijekom 20 min (TiO₂-MW 200C 20 min) te 30 min (TiO₂-MW 200C 30 min)

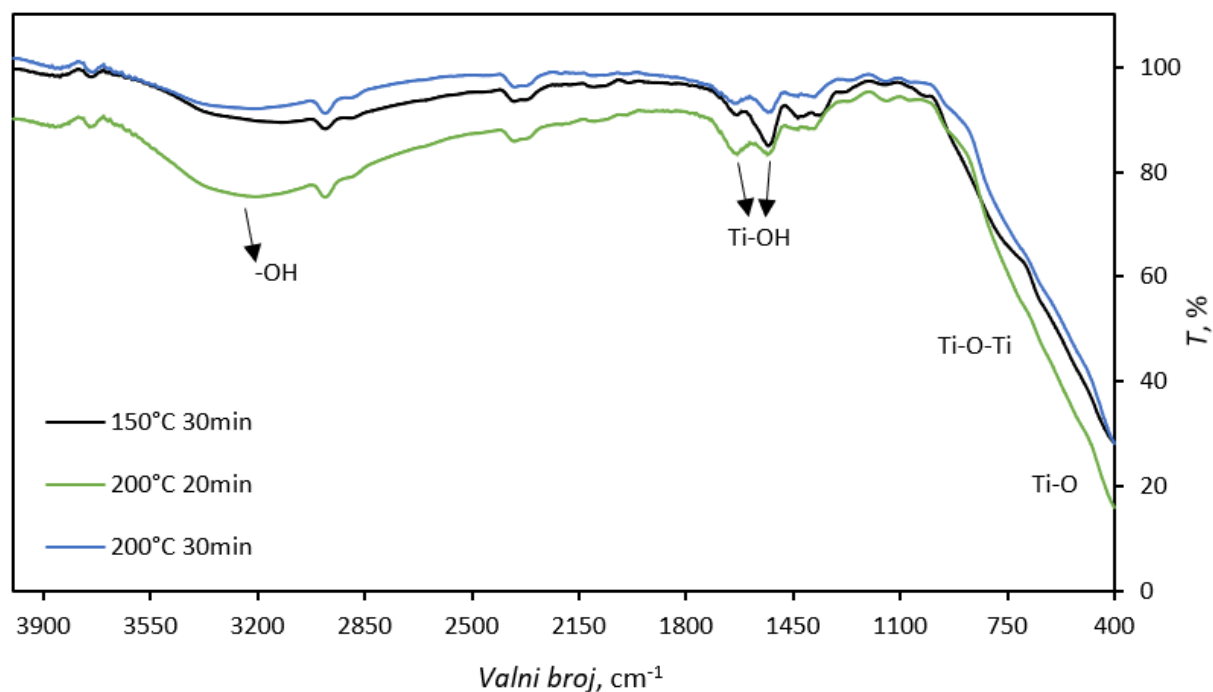
Povećanje temperature obrade sa 150 °C na 200 °C dovodi do pomaka refleksije (slika 35) prema manjim valnim duljinama (s cca 400 nm na 350 nm), a samim time i do povećanja energije energetskog procjepa s 2,78 eV na 3,0 eV (slika 36), govoreći o indirektnom prijelazu. Dobivene vrijednosti su u skladu s literaturnim podacima za TiO₂ rutil, što upućuje na prisutnost defekata unutar uzorka koji uzrokuje pomak energije energetskog procjepa (3,2 eV za anatas [47]).

5.3. Rezultati infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FTIR)

FTIR analiza sintetiziranih uzoraka TiO₂ na temperaturi 150 °C tijekom 30 minuta i na temperaturi 200 °C tijekom 20 i 30 minuta provedena je u Laboratoriju za analizu metala na Katedri za materijale i tribologiju na Fakultetu strojarstva i brodogradnje, Sveučilišta u Zagrebu. FTIR spektar dobivenog TiO₂ određen je na spektrometru (IRSpirit, Shimadzu, Tokyo, Japan) opremljenim dodatnim ATR-om (engl. *attenuated total reflectance*), koji je prikazan na slici 37. Spektar je određivan u području od 4000 cm⁻¹ do 400 cm⁻¹. FTIR spektar (slika 38) dobivenog TiO₂ prikazuje karakteristične vrpce za Ti-O vibracije i Ti-O-Ti istezanja u području od ~400 cm⁻¹ do ~1000 cm⁻¹. Na otprilike ~1500 cm⁻¹ vidimo Ti-OH vibracijska rastezanja kao i -OH asimetrična i simetrična vibracijska rastezanja na ~3400 cm⁻¹. Ova -OH istezanja mogu potjecati i od adsorbirane vode. Dobiveni rezultati su u skladu sa literaturom [48 – 50].



Slika 37. Spektrometar (IRSpirit, Shimadzu, Tokyo, Japan)



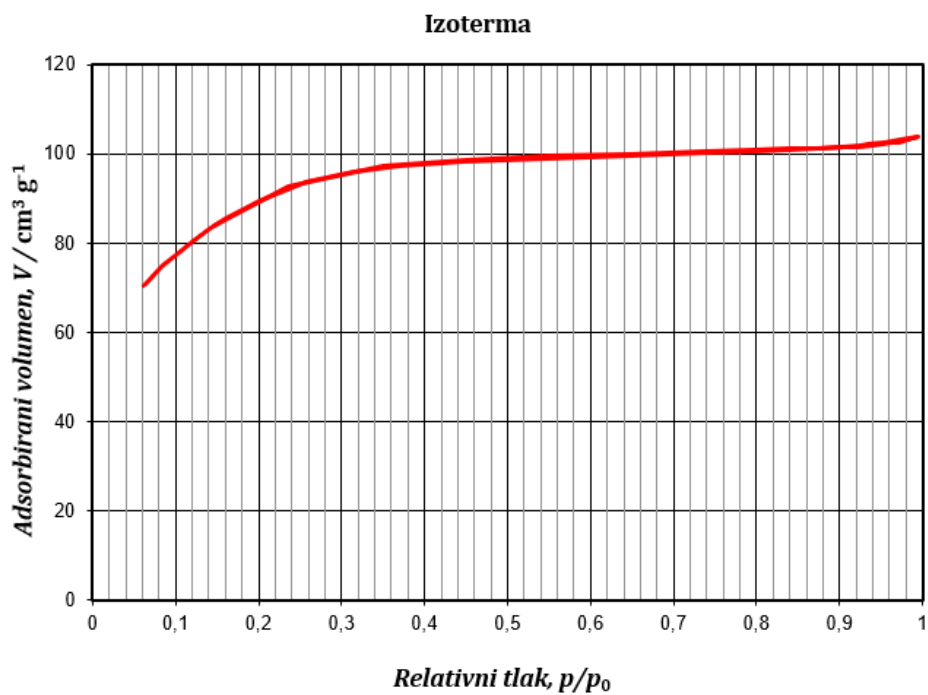
Slika 38. FTIR spektar sintetiziranih uzoraka TiO_2 na temperaturi $150\text{ }^\circ\text{C}$ tijekom 30 min ($150\text{ }^\circ\text{C}$ 30 min) i na temperaturi $200\text{ }^\circ\text{C}$ tijekom 20 min ($200\text{ }^\circ\text{C}$ 20 min) te 30 min ($200\text{ }^\circ\text{C}$ 30 min)

5.4. Rezultati Brunauer, Emmett i Teller (BET) analize

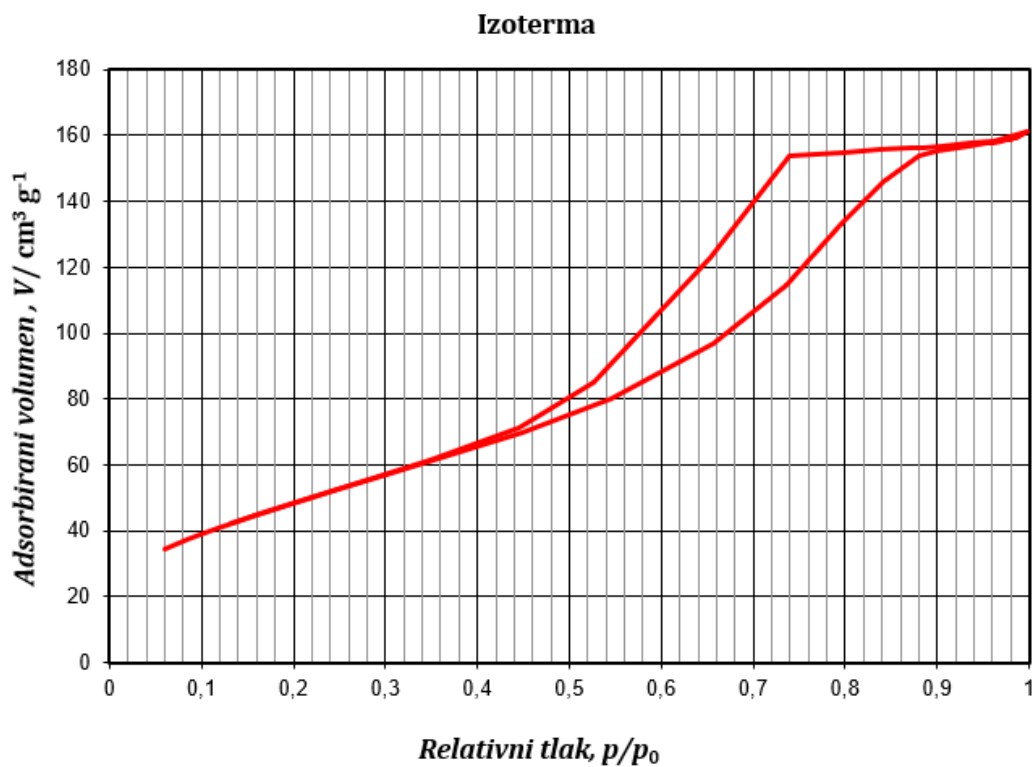
BET analiza sintetiziranih uzoraka TiO_2 na temperaturi $150\text{ }^\circ\text{C}$ tijekom 30 minuta i na temperaturi $200\text{ }^\circ\text{C}$ tijekom 20 i 30 minuta provedena je na Zavodu za mehaničko i toplinsko procesno inženjerstvo na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu. Dušikove adsorpcijsko-desorpcijske izoterme dobivenog TiO_2 snimljene su na uređaju ASAP-2000 (Micromeritics, SAD), koji je prikazan na slici 39, na temperaturi $-196\text{ }^\circ\text{C}$. Prije toga je potrebno ukloniti potencijalno adsorbirane tvari na uzorcima i to na takav način da se uzorci stave u vakuum na temperaturu $150\text{ }^\circ\text{C}$ do postizanja vakuuma manjeg od 50 mm Hg , gdje se otplinjavaju. Dušikove adsorpcijske – desorpcijske izoterme prikazane su slikama 40 – 42. Specifična površina (S_{BET}) uzoraka računata je korištenjem BET modela upotrebom pet točaka unutar raspona relativnog tlaka u području od 0 do 0,2. Volumen pora (V_p) i raspodjela veličina pora izračunale su se iz adsorpcijske grane izoterme dušika korištenjem Barrett–Joyner–Halenda (BJH) modela. Vrijednosti specifične površine i srednjeg promjera pora uzoraka TiO_2 prikazane su u tablici 4.



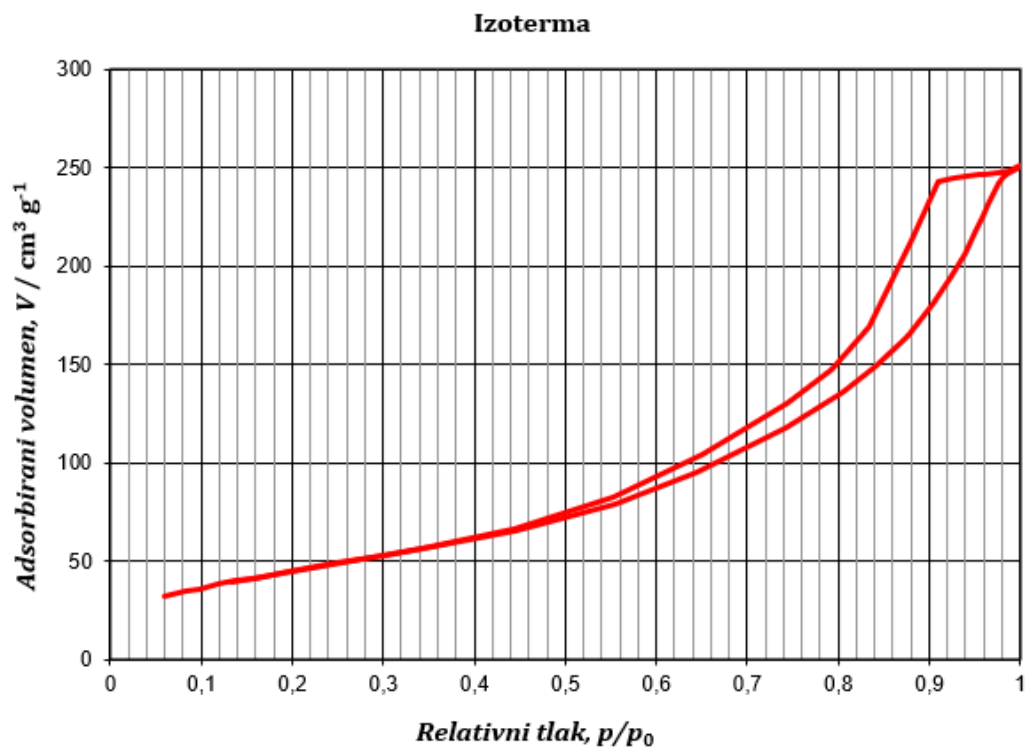
Slika 39. Uređaj za određivanje veličina pora (ASAP-2000, Micromeritics, SAD)



Slika 40. Dušikova adsorpcijsko – desorpcijska izoterma sintetiziranog uzorka TiO₂ na temperaturi 150 °C tijekom 30 min (TiO₂-MW 150C 30min)



Slika 41. Dušikova adsorpcijsko – desorpcijska izoterma sintetiziranog uzorka TiO_2 na temperaturi 200 °C tijekom 20 min ($\text{TiO}_2\text{-MW 200C 20min}$)



Slika 42. Dušikova adsorpcijsko – desorpcijska izoterma sintetiziranog uzorka TiO_2 na temperaturi 200 °C tijekom 30 min ($\text{TiO}_2\text{-MW 200C 30min}$)

Na temelju IUPAC klasifikacije, dušikove adsorpcijsko – desorpcijske izoterme svih sintetiziranih uzoraka TiO₂ odgovaraju izotermi tipa IV.

Tablica 4. Vrijednosti specifične površine i srednjeg promjera pora uzoraka TiO₂

Uzorak TiO ₂		Specifična površina ($s_{BET}/m^2 \cdot g^{-1}$)	Srednji promjer pora ($d_{srednji}/nm$)
$T, ^\circ C$	t, min		
150	30	321,9	2,0
200	20	181,1	5,4
200	30	168,5	9,1

Na temelju rezultata srednjeg promjera pora uzoraka TiO₂ (tablice 4) može se zaključiti da se veličine pora uzoraka TiO₂ kreću od 2,0 do 9,1 nm što ukazuje da su pripremljeni uzorci TiO₂ mezoporozne strukture. Veća specifična površina i manji promjer pora TiO₂ dobivena je pri nižoj temperaturi sinteze. Za uzorke sintetizirane na 200 °C porastom vremena sinteze smanjuje se specifična površina i raste promjer pora.

6. ZAKLJUČAK

U ovom radu sol-gel metodom u mikrovalnom reaktoru sintetizirane su nanočestica TiO_2 na temperaturi $150\text{ }^\circ\text{C}$ tijekom 30 minuta i na temperaturi $200\text{ }^\circ\text{C}$ tijekom 20 i 30 minuta. Na temelju dobivenih rezultata karakterizacije pripremljenih uzoraka TiO_2 može se zaključiti sljedeće:

- XRD metodom je utvrđeno da je u uzorku TiO_2 sintetiziranom na temperaturi $150\text{ }^\circ\text{C}$ tijekom 30 minuta prisutna amorfnu fazu, dok je u ostalim uzorcima koji su sintetizirani na temperaturi $200\text{ }^\circ\text{C}$ prisutna kristalna faza anatas.
- DRS metodom je određena energija energetske procjepa, E_g . Za uzorke u kojima je prisutna kristalna faza vrijednost energije energetske procjepa je oko $3,0\text{ eV}$, što je u skladu s literaturnim podacima za TiO_2 rutil fazu. Ta vrijednost energije energetske procjepa upućuje na prisutnost defekata unutar uzoraka koji uzrokuje pomak energije energetske procjepa ($3,2\text{ eV}$ za anatas).
- FTIR metodom je utvrđeno kako se doista radi o TiO_2 jer su na FTIR spektru prisutne karakteristične vrpce koje su tipične za TiO_2 prema literaturnim podacima.
- BET metodom je utvrđeno da je za uzorak TiO_2 sintetiziran na temperaturi $200\text{ }^\circ\text{C}$ tijekom 20 minuta specifična površina najveća odnosno $181,1\text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Srednji promjer pora tog uzorka je $5,4\text{ nm}$ što odgovara mezoporoznoj strukturi. Na temelju IUPAC klasifikacije, dušikova adsorpcijsko – desorpcijska izoterma ovog uzorka odgovara izoterma tipa IV.

LITERATURA

- [1] Parrino, F., Palmisano, L.: Titanium Dioxide (TiO₂) and Its Application. 2020.
- [2] Bai, J., Zhou, B.: Titanium Dioxide Nanomaterials for Sensor Applications. *Chemical Reviews*, 2014, 114(19), 10131–10176. doi:10.1021/cr400625j
- [3] Gabelica, I., Ćurković, L., Mandić, V., Panžić, I., Ljubas, D., Zadro, K.: Rapid Microwave-Assisted Synthesis of Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂ Core-2-Layer-Shell Nanocomposite for Photocatalytic Degradation of Ciprofloxacin, *Catalysts*, 2021, 11(10), 1-19. doi.org/10.3390/catal11101136
- [4] Čizmić, M., Ljubas, D., Rožman, M., Ašperger, D., Ćurković, L., Babić, S.: Photocatalytic Degradation of Azithromycin by Nanostructured TiO₂ Film: Kinetics, Degradation Products, and Toxicity, *Materials*, 2019, 12, 6. doi:10.3390/ma12060873
- [5] Chougala, L. S., Yatnatti, M. S., Linganagoudar, R. K., Kamble, R. R., Kadadevarmath, J. S.: A Simple Approach on Synthesis of TiO₂ Nanoparticles and its Application in dye Sensitized Solar Cells. *Journal of Nano-and Electronic Physics*, 2017, 9(4), 04005(6pp). doi:10.21272/jnep.9(4).04005
- [6] Haider, A. J., Jameel, Z. N., Al-Hussaini, I. H. M.: Review on: Titanium Dioxide Applications. *Energy Procedia*, 2019, 157, 17–29. doi:10.1016/j.egypro.2018.11.159
- [7] Ba-Ammad, M. M., Kadhum, A. A. H., Mohamad, A. B., Takriff, M. S., Sopian, K.: Synthesis and Catalytic Activity of TiO₂ Nanoparticles for Photochemical Oxidation of Concentrated Chlorophenols under Direct Solar Radiation. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2012, 7, 4871–4888. doi:10.1016/S1452-3981(23)19588-5
- [8] Ameta, R., Solanki, M. S., Benjamin S., Ameta, S. C.: Photocatalysis, Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment, 2018, 135–175. doi:10.1016/b978-0-12-810499-6.00006-1
- [9] Etacheri, V., Di Valentin, C., Schneider, J., Bahnemann, D., Pillai, S. C.: Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: Advances in theory and experiments. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2015, 25, 1–29. doi:10.1016/j.jphotochemrev.2015.08.003

- [10] Ćurković, L., Ljubas, D., Šegota, S., Bačić, I.: Photocatalytic degradation of Lissamine Green B dye by using nanostructured sol-gel TiO₂ films, *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 604, 309–316. doi:10.1016/j.jallcom.2014.03.148
- [11] Švigelj, Z., Mandić, V., Ćurković, L., Biošić, M., Žmak, I., Gaborardi, M.: Titania-Coated Alumina Foam Photocatalyst for Memantine Degradation Derived by Replica Method and Sol-Gel Reaction, *Materials*, 2020, 13, 1–17. doi:10.3390/ma13010227
- [12] Sakka, S.: Sol–Gel Process and Applications, *Handbook of Advanced Ceramics*, 2013, 883–910. doi:10.1016/b978-0-12-385469-8.00048-4
- [13] Sanchez Tobon, C., Panžić, I., Bafti, A., Matijašić, G., Ljubas, D., Ćurković, L.: Rapid Microwave-Assisted Synthesis of N/TiO₂/rGO Nanoparticles for the Photocatalytic Degradation of Pharmaceuticals, *Nanomaterials*, 2022, 12, 3975. doi.org/10.3390/nano12223975
- [14] Sanchez Tobon, C., Ljubas, D., Mandić, V., Panžić, I., Matijašić, G., Ćurković, L.: Microwave-assisted synthesis of N/TiO₂ nanoparticles for photocatalysis under different irradiation spectra, *Nanomaterials*, 2022, 12, 1473. doi:10.3390/nano12091473
- [15] Piątkowska, A., Janus, M., Szymański, K., Mozia, S.: C-,N- and S-Doped TiO₂ Photocatalysts: A Review. *Catalysts*, 2021, 11(1), 144. doi:10.3390/catal11010144
- [16] Sun, X., Wang, C., Su, D., Wang, G., Zhong, Y.: Application of Photocatalytic Materials in Sensors, *Advanced Materials Technologies*, 2020, 5(5), 1900993. doi:10.1002/admt.201900993
- [17] Mironyuk, I. F., Soltys L. M., Tatarchuk T. R., Savka Kh. O.: Methods of Titanium Dioxide Synthesis (Review), *Physics and Chemistry of Solid State*, 2020, 21(3) 462–477, doi:10.15330/pcss.21.3.462-477
- [18] Trindade, F., Politi, M. J.: Sol-Gel Chemistry—Deals With Sol–Gel Processes. *Nano Design for Smart Gels*, 2019, 15–34. doi:10.1016/b978-0-12-814825-9.00002-3
- [19] Kafle, B. P.: Introduction to nanomaterials and application of UV–Visible spectroscopy for their characterization. *Chemical Analysis and Material Characterization by Spectrophotometry*, 2020, 147–198. doi:10.1016/b978-0-12-814866-2.00006-3
- [20] Khan, L. U., Khan, Z. U.: Bifunctional Nanomaterials: Magnetism, Luminescence and Multimodal Biomedical Applications. *Complex Magnetic Nanostructures*, 2017, 121–171. doi:10.1007/978-3-319-52087-2_4

- [21] Nunes, D., Pimentel, A., Santos, L., Barquinha, P., Pereira, L., Fortunato, E., Martins, R.: Synthesis, design, and morphology of metal oxide nanostructures. *Metal Oxide Nanostructures*, 2019, 21–57. doi:10.1016/b978-0-12-811512-1.00002-3
- [22] Ingsel, T., Gupta, R. K.: Recent advances in MOFs for electrochemical energy storage and conversion devices, 2022, 11-13. doi:10.1016/B978-0-323-91179-5.00003-6
- [23] Chen, X., Mao, S. S.: Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. *Chemical Reviews*, 2007, 107(7), 2891–2959. doi:10.1021/cr0500535
- [24] Gupta, D., Jamwal, D., Rana, D., Katoch, A.: Microwave synthesized nanocomposites for enhancing oral bioavailability of drugs. *Applications of Nanocomposite Materials in Drug Delivery*, 2018, 619–632. doi:10.1016/b978-0-12-813741-3.00027-3
- [25] Gawande, M. B., Shelke, S. N., Zboril, R., Varma, R. S.: Microwave-Assisted Chemistry: Synthetic Applications for Rapid Assembly of Nanomaterials and Organics. *Accounts of Chemical Research*, 2014, 47(4), 1338–1348. doi:10.1021/ar400309b
- [26] Kappe, C. O.: Microwave-Assisted Chemistry. *Comprehensive Medicinal Chemistry II*, 2007, 837–860. doi:10.1016/b0-08-045044-x/00109-7
- [27] Gartshore, A., Kidd, M., Joshi, L. T.: Applications of Microwave Energy in Medicine. *Biosensors*, 2021, 11(4), 96. doi:10.3390/bios11040096
- [28] Henary, M., Kananda, C., Rotolo, L., Savino, B., Owens, E. A., Cravotto, G.: Benefits and applications of microwave-assisted synthesis of nitrogen containing heterocycles in medicinal chemistry. *RSC Advances*, 2020, 10(24), 14170–14197. doi:10.1039/d0ra01378a
- [29] Chia, S. R., Nomanbhay, S., Milano, J., Chew, K. W., Tan, C.-H., Khoo, K. S.: Microwave-Absorbing Catalysts in Catalytic Reactions of Biofuel Production. *Energies*, 2022, 15, 7984. doi:10.3390/en15217984
- [30] Gupta, D., Jamwal, D., Rana, D., Katoch, A.: Microwave synthesized nanocomposites for enhancing oral bioavailability of drugs. *Applications of Nanocomposite Materials in Drug Delivery*, 2018, 619–632. doi:10.1016/b978-0-12-813741-3.00027-3
- [31] He, B. B.: Two-dimensional X-ray Diffraction, 2018., doi:10.1002/9781119356080
- [32] Ivušić, V., Franz, M., Španiček Đ., Čurković L.: *Materijali I*, Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, 2014.
- [33] Degtjarik, O., Demo, G., Wimmerova, M., Kuta Smatanova, I.: X-Ray Crystallography. *Plant Structural Biology: Hormonal Regulations*, 2018, 203–221. doi:10.1007/978-3-319-91352-0_11

- [34] Zhao, C., Wang, B., Zhong, S., Akhtaruzzaman, M., Liang, W., Chen, H.: NDT studies of nanoscale polymeric coatings, *Polymer-Based Nanoscale Material for Surface Coating*, 2023, 234–437, doi:10.1016/B978-0-32-390778-1.00019-0
- [35] Blitz, J. P.: *Diffuse Reflectance Spectroscopy, Modern techniques in applied molecular spectroscopy*, 1998.
- [36] Sreenath, S., Sudhakar, K., Yusop, A. F.: Solar PV in the airport environment: A review of glare assessment approaches & metrics. *Solar Energy*, 2021, 216, 439–451. doi:10.1016/j.solener.2021.01.023
- [37] Liu, M., Du, S., Ai, Q., Gong, J., Shuai, Y.: Spectral Radiation Characteristic Measurements of Absorption and Scattering Semitransparent Materials—A Review. *Energies*, 2022, 15(23), 9013. doi:10.3390/en15239013
- [38] Abhinav, V., Ranjan, P., Mahapatra, A., Belwanshi, V., Kumar, V.: Core-shell oxide nanoparticles and their biomedical application, *Oxides for Medical Applications*, 2023, 197–232. doi:10.1016/B978-0-323-90538-1.00016-9
- [39] Dutta, A.: *Fourier Transform Infrared Spectroscopy. Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization*, 2017, 73–93. doi:10.1016/b978-0-323-46140-5.00004-2
- [40] Loughridge, R., Abramovitch, D. Y.: A tutorial on laser interferometry for precision measurements. 2013 American Control Conference, 2013. doi:10.1109/acc.2013.6580402
- [41] Ojeda, J. J., Dittrich, M.: Fourier Transform Infrared Spectroscopy for Molecular Analysis of Microbial Cells. *Methods in Molecular Biology*, 2012, 187–211. doi:10.1007/978-1-61779-827-6_8
- [42] Naderi, M.: Surface Area. *Progress in Filtration and Separation*, 2015, 585–608. doi:10.1016/b978-0-12-384746-1.00014-8
- [43] Zou, J., Fan, C., Liu, X.: Effects of Molecular Cross-Sectional Areas of Adsorbed Nitrogen on the Brunauer–Emmett–Teller Analysis for Carbon-Based Slit Pores. *Langmuir*, 2020, 36(48), 14656–14665. doi:10.1021/acs.langmuir.0c02514
- [44] Koderu, K., Onishi, Y. The Molecular Cross-sectional Areas for the Determination of Specific Surface Areas of Solids. I. Carbon Black. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1959, 32(4), 356–361. doi:10.1246/bcsj.32.356
- [45] Clearfield, A., Perry, H. P., Gagnon, K. J.: Porous Pillared Clays and Layered Phosphates. *Comprehensive Inorganic Chemistry II*, 2013, 169–211. doi:10.1016/b978-0-08-097774-4.00509-x

-
- [46] Sing, K. S. W.: Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Provisional). *Pure and Applied Chemistry*, 1982, 54(11), 2201–2218. doi:10.1351/pac198254112201
- [47] Wu, Q., Huang, F., Zhao, M., Xu, J., Zhou, J., Wang, Y.: Ultra-small yellow defective TiO₂ nanoparticles for co-catalyst free photocatalytic hydrogen production. *Nano Energy*, 2016, 24, 63–71. doi:10.1016/j.nanoen.2016.04.004
- [48] Chougala, L.S., Yatnatti, M.S., Linganagoudar, R. K., Kamble, R. R., Kadadevarmath, J. S.: A Simple Approach on Synthesis of TiO₂ Nanoparticles and its Application in dye Sensitized Solar Cells, *Journal of Nano - and Electronic Physics*, 2017, 9849, 04005 (6pp). doi:10.21272/jnep.9(4).04005
- [49] Zhu, X., Zhang, Y., Zhou, Y., Huang, X.: Moisture Absorption Characteristics of Nanoparticle-Doped Silicone Rubber and Its Influence Mechanism on Electrical Properties, *Polymers*, 2021, 13, 1474. doi:10.3390/polym13091474
- [50] Praveen, P., Viruthagiri, G., Mugundan, S., & Shanmugam, N.: Structural, optical and morphological analyses of pristine titanium di-oxide nanoparticles – Synthesized via sol–gel route. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2014, 117, 622–629. doi:10.1016/j.saa.2013.09.037