Uporaba anorganskih oksida u fotokatalizi

Terzić, Marija

Master's thesis / Diplomski rad

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:182:274361

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Department of Chemistry, Osijek







Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Odjel za kemiju
Diplomski studij kemije

Marija Terzić

Uporaba anorganskih oksida u fotokatalizi

Diplomski rad

Mentorica: doc. dr. sc. Elvira Kovač - Andrić

Osijek, 2021.

ZAHVALA

„Uzmi, Gospodine, i primi svu moju slobodu, moju pamet, moj razum i svu moju volju, sve što imam i što posjedujem; Ti si mi to dao, Tebi, Gospodine sve vraćam; sve je Tvoje, raspolaži sa svime po svojoj volji; daj mi samo svoju ljubav i milost i to mi je dosta.“ (sv. Ignacije Loyola) i *„Reče mu gospodar: Valjaš, slugo dobri i vjerni! U malome si bio vjeran, nad mnogim ću te postaviti! Uđi u radost gospodara svoga!“ (Mt 25, 21)*

Hvala ti Isuse za sve što si učinio u mome životu. Hvala Ti, jer čujem ove riječi iz Matejevog evanđelja i vjerujem da ih danas upućuješ i meni. Hvala Ti što si mi uvijek slao svoje poticaje i ohrabrenja da mogu i trebam se više truditi, što si sa mnom išao na predavanja, učio, polagao ispite, što me nikada nisi napuštao. Još Ti više hvala što si me poslao na Odjel za kemiju da studiram kemiju i da te kroz nju proslavljam u životu. Zahvaljujem Ti na mojoj obitelji koja mi je uvijek bila podrška i oslonac, ne samo u lijepim trenucima, nego i u onim težim. Isto tako, hvala Ti na budućem mužu koji je kroz ove godine studiranja sve to prolazio sa mnom i trudio se ukazivat na to da će s Tvojom pomoći uvijek sve biti dobro i onako kako treba biti. I njemu jedno veliko hvala za sav uloženi trud i poseban doprinos u ovom diplomskom radu. Zahvaljujem ti Isuse na svim profesorima, docentima, asistentima, osoblju i studentima Odjela za kemiju. Blagoslovi svakoga ponaosob, proslavi se i učini velika djela po njima, po njihovoj volji, znanju i radu. Posebno se želim zahvaliti mojoj mentorici doc. dr. sc. Elviri Kovač-Andrić koja je pristala na mentorstvo iako je kao pročelnica Odjela za kemiju itekako zaposlena osoba. Hvala joj na povjerenju, potpori, susretljivosti, svakom osmijehu i toplo izgovorenoj riječi kroz sve godine studiranja. Na kraju se želim još na poseban način zahvaliti asistentici Jeleni Kojčinović na odabiru teme i pomoći tijekom sinteza, doc. dr. sc. Aleksandru Szechenyi-u na snimljenim TEM-ovima na Institutu farmaceutske tehnologije i biofarmacije Sveučilišta u Pečuhu, asistentu Daliboru Tataru za snimanje PXRD-ova za sve serije uzoraka i asistentu Milenku Korici za snimanje uzorka na PXRD-u i SEM-u na Institutu za kemiju materijala i istraživanja Sveučilišta u Beču.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA Diplomski rad

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Diplomski sveučilišni studij kemije; istraživački smjer

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

Uporaba anorganskih oksida u fotokatalizi

Marija Terzić

Rad je izrađen na: Odjel za kemiju, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Mentor: doc. dr. sc. Elvira Kovač - Andrić

Sažetak:

U današnjici, anorganski oksidi su pronašli različite primjene u industriji i zaštiti okoliša. Jedna od najzanimljivijih klasa anorganskih oksida su prijelazni metalni oksidi, zbog zanimljivih električnih i optičkih svojstava, kao i pogodnog energijskog procjepa. Kao takvi, našli su i primjenu u fotokatalizi i razgradnji organskih zagađivača u otpadnim vodama. U ovom diplomskom radu je sintetizirano sedam serija nanočestica bakrovog(II) oksida i niklova(II) oksida ultrazvučnom sintezom u ultrazvučnoj kupelji iz bakrovog(II) acetata monohidrata i niklova(II) acetata tetrahidrata – CuH, CuH1, CuH3, CuH5, CuE, NiH i NiE. Od karakterizacijskih metoda su korišteni PXRD, FT-IR, TGA, UV/VIS, UV/VIS NIR, TEM, SEM i XPS. Sličnost u veličini kristalita unutar serija uzoraka određena Sherrer-ovom i Williamson – Hall metodom je pokazala da vrijeme ultrazvučne sinteze nema utjecaj na veličinu kristalita, a time ni na veličinu energijskog procjepa kao ni na fotokatalitičku aktivnost sintetiziranih uzoraka. Najmanji optički energijski procjep ima CuH uzorak te on iznosi 1,5 eV, dok najveći energijski procjep ima CuE uzorak i on iznosi 4,025 eV. Testirana je fotokatalitička aktivnost uzoraka na razgradnju metilen plavog. Utvrđeno je da s povećanjem energijskog procjepa dolazi do smanjenja konstante brzine fotokatalitičke reakcije. Iz ovisnosti promjene apsorbancije o vremenu izračunata je učinkovitost fotokatalizatora prema kojoj najveću učinkovitost i fotokatalitičku aktivnost ima uzorak CuH s konstantom brzine reakcije od $8{,}1 \cdot 10^{-3}$ min^{-1}. S druge strane, najmanju učinkovitost i fotokatalitičku aktivnost ima uzorak CuE s konstantom brzine reakcije od $3{,}73 \cdot 10^{-3}$ min^{-1}.

Diplomski rad obuhvaća: 94 stranice, 91 sliku, 6 tablica, 102 reference

Jezik izvornika: hrvatski

Ključne riječi: anorganski oksidi, energijski procjep, fotokataliza, fotokatalitička aktivnost

Rad prihvaćen:

Stručno povjerenstvo za ocjenu:

1. izv. prof. dr. sc. Martina Medvidović-Kosanović, predsjednica
2. doc. dr. sc. Elvira Kovač-Andrić, mentor i član
3. doc. dr. sc. Tomislav Balić, član
4. doc. dr. sc. Aleksandar Szechenyi, zamjena člana

Rad je pohranjen: Knjižnica Odjela za kemiju, Kuhačeva 20, Osijek

BASIC DOCUMENTATION CARD Diploma Thesis

Josip Juraj Strossmayer University of Osijek

Department of Chemistry

Graduate Study Chemistry; Research Study

Scientific Area: Natural Sciences

Scientific field: Chemistry

Application of inorganic oxides in photocatalysis

Marija Terzić

Thesis completed at: Department of Chemistry, Josip Juraj Strossmayer University of Osijek

Supervisor: doc. dr. sc. Elvira Kovač - Andrić

Abstract:

Nowadays, inorganic oxides have found various applications in industry and environmental protection. One of the most interesting classes of inorganic oxides is transition metal oxides. High interest is due to their interesting electrical and optical properties, as well as a suitable bandgap. As such, they have been found and applied in photocatalysis and decomposition of organic pollutants in wastewater. In this master's thesis, seven series of nanoparticles of copper(II) oxide and nickel(II) oxide were synthesized by the ultrasonic synthesis in an ultrasonic bath from copper(II) acetate monohydrate and nickel(II) acetate tetrahydrate - CuH, CuH1, CuH3, CuH5, CuE, NiH i NiE. Of the characterization methods, PXRD, FT-IR, TGA, UV/VIS, UV/VIS NIR, TEM, SEM, and XPS are used. The similarity in crystal size within the series of samples, determined by the Sherrer and Williamson - Hall method, showed that the time of ultrasonic synthesis does not affect the size of the crystallite, bandgap, and photocatalytic activity as well. The smallest optical bandgap value of 1.5 eV has the CuH sample, while the largest bandgap value of 4.025 eV has the CuE sample. The photocatalytic activity of the samples was tested on the degradation of methylene blue. It was found that with an increase in the bandgap there is a decrease in the rate constant of the photocatalytic reaction. Depending on the changes in absorbances over time, the efficiency of the photocatalyst was calculated according to which the CuH sample with the reaction rate constant of $8.1 \cdot 10^{-3}$ min^{-1} has the highest efficiency and photocatalytic activity. On the other hand, the CuE sample with a reaction rate constant of $3.73 \cdot 10^{-3}$ min^{-1} has the lowest efficiency and photocatalytic activity.

Thesis includes: 94 pages, 91 pictures, 6 tables, 102 references

Original in: Croatian

Keywords: inorganic oxides, band gap, photocatalysis, photocatalytic activity

Thesis accepted:

Reviewers:

1. izv. prof. dr. sc. Martina Medvidović-Kosanović, president
2. doc. dr. sc. Elvira Kovač-Andrić, mentor and member
3. doc. dr. sc. Tomislav Balić, member
4. doc. dr. sc. Aleksandar Szechenyi, member replacement

Thesis deposited in: Department of Chemistry library, Kuhačeva 20, Osijek

SADRŽAJ

1. UVOD 1
2. LITERATURNI PREGLED 3
2.1. Oksidi prijelaznih metala 3
2.1.1. Elektronska struktura oksida prijelaznih metala 3
2.1.2. Kristalna struktura oksida prijelaznih metala 4
2.2. Model energijskih vrpci 9
2.2.1. Energijski procjep 10
2.3. Metode sinteze oksida prijelaznih metala 12
2.3.1. Sol-gel metoda 12
2.3.2. Hidrotermalna metoda 13
2.3.3. Mikrovalna metoda 15
2.4. Sonokemija – kemija zasnovana na akustičnoj kavitaciji 16
2.4.1. Glavni ultrazvučni parametri 17
2.5. Fotokataliza 19
2.5.1. Osnovni principi fotokatalitičke reakcije 19
2.5.2. Prednosti i ograničenja fotokatalize 20
2.5.3. Primjeri TMO fotokatalizatora 21
2.5.4. Fotodegradacija organskih polutanata 23
3. EKSPERIMENTALNE METODE ISTRAŽIVANJA SPOJEVA 26
3.1. UV/VIS spektroskopija 26
3.1.1. Osnovni principi UV/VIS spektroskopije 26
3.1.2. Zakon apsorpcije 27
3.1.3. UV/VIS spektrofotometri 29
3.1.4. Tauc metoda – Određivanje energijskog procjepa iz UV/VIS spektra 30
3.2. UV/VIS NIR spektroskopija 31
3.2.1. Mjerenje refleksije 31
3.3. IR spektroskopija 32
3.3.1. Osnovni principi IR spektroskopije 32
3.3.2. IR spektrometar 33
3.3.3. Spektralne linije IR spektra 34
3.4. Termogravimetrijska analiza 36
3.4.1. Osnovni principi termogravimetrijske analize 36
3.4.2. Instrumentacija za termogravimetrijsku analizu 36
3.4.3. Interpretacija termogravimetrijske krivulje 38
3.5. Rendgenska difrakcija (XRD) 39
3.5.1. Osnovni principi rendgenske difrakcije (XRD) 39
3.5.2. Rendgenska difrakcija na prahu (PXRD) 41

3.5.3. Sherrer-ova metoda 42
3.5.4. Williamson – Hall metoda 43
3.6. Transmisijska elektronska mikroskopija (TEM) 44
3.6.1. Prednosti i nedostaci TEM-a 45
3.7. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) 45
3.7.1. Prednosti i nedostaci SEM-a 47
3.8. Rendgenska fotoelektronska spektroskopija (XPS) 47
4. EKSPERIMENTALNI DIO 50
4.1. Materijali i metode za sintezu spojeva 50
4.2. Ultrazvučna sinteza spojeva i opažanja 51
4.2.1. Ultrazvučna sinteza uzorka CuH 51
4.2.2. Ultrazvučna sinteza uzoraka CuH1, CuH3 i CuH5 52
4.2.3. Ultrazvučna sinteza uzorka CuE 53
4.2.4. Ultrazvučna sinteza uzorka NiH 54
4.2.5. Ultrazvučna sinteza uzorka NiE 55
4.3. Instrumentalne metode i uređaji za analizu sintetiziranih uzoraka 56
4.3.1. PXRD analiza 56
4.3.2. Infracrvena spektroskopija 57
4.3.3. Termogravimetrijska analiza (TGA) 57
4.3.4. UV/VIS spektroskopija 58
4.3.5. UV/VIS NIR spektroskopija 58
4.3.6. TEM analiza 59
4.3.7. SEM analiza 59
4.3.8. XPS analiza 60
5. REZULTATI I RASPRAVA 61
5.1. Analiza sintetiziranih uzoraka 61
5.1.1. CuH analiza 61
5.1.2. CuH1, CuH3 i CuH5 analiza 64
5.1.3. CuE analiza 68
5.1.4. NiH analiza 72
5.1.5. NiE analiza 77
5.2. Fotokatalitička aktivnost sintetiziranih uzoraka 80
6. ZAKLJUČAK 86
7. LITERATURA 87

1. UVOD

U posljednjim desetljećima, nanostrukturni anorganski oksidi su pronašli niz tehničkih primjena zbog svoje stabilnosti, multifunkcionalnosti i zelene kemije. Kada se veličina čestice smanji na nanometarsku razinu, velika specifična površina i utjecaj kvantne veličine nanomaterijala pokazuje značajnu korist u tehnološkim primjenama. Prednosti korištenja nanostrukturnih anorganskih materijala su takve da počinju zamjenjivati konvencionalne anorganske materijale u primjenama kao što su fotokatalizatori, gorivne ćelije, solarne ćelije, baterije, nanouređaji, biosenzori, plinski senzori, itd. Jedna od najzanimljivijih klasa anorganskih oksida su prijelazni metalni oksidi. Različita popunjenost *d* orbitale dovodi do drastičnih i reverzibilnih promjena u optičkim, električnim i drugim svojstvima. Bitno svojstvo prijelaznih metalnih oksida je i povoljan energijski procjep koji kod materijala ukazuje na vodičke, poluvodičke ili izolatorske karakteristike. Zbog svega navedenog, ovi materijali su pronašli i veliku primjenu u fotokatalizi. U današnjici, zagađenje atmosfere i vodnih resursa, koji su posljedica ubrzane industrijalizacije, predstavljaju globalni problem cijelog čovječanstva te uklanjanje njihovih zagađivača putem ekološki prihvatljivih i učinkovitih metoda je od velikog značaja. Od pojave prvih fotokatalizatora, kao održive opcije za kontrolu onečišćenja okoliša, ulažu se veliki napori u poboljšanje fotokatalitičke aktivnosti materijala. Za poboljšanje fotokatalitičke aktivnosti materijala potrebna je priprava visokokvalitetnih nanomaterijala definirane i kontrolirane veličine. Jedna od potencijalnih metoda priprave takvih materijala je i ultrazvučna metoda sinteze nanočestica.

Cilj ovog diplomskog rada je sintetizirati nanočestice anorganskih oksida ultrazvučnom sintezom te ispitati njihovu uporabu u fotokatalizi. Glavna pretpostavka je da različita vremena ultrazvučne sinteze daju nanočestice različite veličine što bi trebalo rezultirati različitim energijskim procjepima kao i različitom mogućnošću fotokatalize. U ovom radu, sintetizirane su nanočestice bakrovog(II) oksida i niklova(II) oksida ultrazvučnom sintezom iz bakrovog(II) acetata monohidrata i niklova(II) acetata tetrahidrata. Od karakterizacijskih metoda su korišteni Rendgenska difrakcija na prahu (*engl. = Powder X-ray Diffraction,* PXRD), Infracrvena spektroskopija s Fourier-ovom transformacijom (*engl. = Fourier Transform Infrared Spectroscopy,* FT-IR), Termogravimetrijska analiza (*engl. = Thermogravimetric Analysis,* TGA), UV/VIS spektroskopija (*engl. = Ultraviolet-visible spectroscopy,* UV/VIS), UV/VIS NIR spektroskopija (*engl. = Ultraviolet-visible near spectroscopy,* UV/VIS NIR),

Transmisijska elektronska mikroskopija (*engl. = Transmission Electron Microscopy,* TEM), Skenirajuća elektronska mikroskopija (*engl. = Scanning Electron Microscopy,* SEM) i Rendgenska fotoelektronska spektroskopija (*engl. = X-ray photoelectron spectroscopy,* XPS). Optički energijski procjepi uzoraka su određeni iz UV/VIS spektara i spektara difuzne refleksije. Fotokatalitička aktivnost uzoraka je testirana na razgradnju organskog bojila metilen plavog.

2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Oksidi prijelaznih metala

Oksidi prijelaznih metala (*engl. = Transition metal oxides,* TMO) tvore jednu od najzanimljivijih i najvećih klasa anorganskih oksida zbog neobičnih elektronskih struktura prijelaznih metala na koje su vezani atomi kisika. Kako bi bila jasnija priroda TMO-a, potrebno je razumjeti korelaciju njihovih složenih svojstava s elektronskom i fizikalnom strukturom. Djelomično popunjena *d* orbitala prijelaznog metala je temelj za širok raspon oksida i metastabilnost u više oksidacijskih stanja. Popunjenost *d* orbitale dovodi do drastičnih i reverzibilnih promjena u optičkim, električnim i drugim svojstvima. Za razumijevanje ponašanja TMO-a vrlo je važno razumjeti njegovu kristalnu strukturu [1].

2.1.1. Elektronska struktura oksida prijelaznih metala

Za jedinstvena svojstva viđena u TMO-u zaslužni su djelomično popunjena *d* orbitala prijelaznog metala i elektron-elektron interakcije u tim orbitalama. TMO nastaje izmjenom naboja između elektronegativnijeg atoma kisika i elektropozitivnijeg atoma prijelaznog metala. Gubitkom različitog broja elektrona u orbitalama atoma kisika, prijelazni metali mogu tvoriti različite okside. Ova razmjena elektrona ne vodi samo do širokog raspona povezivanja, već i do različitih struktura i faza TMO-a [1].

Općenito, elektronska svojstva krutina proizlaze iz najudaljenijih ili valentnih elektrona. Dva teoretska razmatranja elektronskih svojstava su:

1. Situacija u kojoj su elektroni lokalizirani gotovo bez superpozicije vrpci iz susjednih atoma. Ova situacija se rješava i teorijom ligandnog polja i teorijom vrpci. Velika energija (U) je potrebna za prijenos elektrona iz jedne vrpce atoma u vrpcu drugog ekvivalentnog atoma. Elektroni su čvrsto vezani za jezgru atoma, tvoreći usku vrpcu s rasponom energije W ($W << U$).
2. Situacija u kojoj postoji znatna superpozicija vrpci te su elektroni u tim vrpcama delokalizirani. Ovu situaciju rješava teorija vrpci. Superpozicija vodi do široke vrpce W ($W >> U$).

Posebna situacija nastaje kada je W ~ U, u kojoj su elektroni jako povezani, kao u slučaju prijelaznih metala. U TMO-ima, lokalizirani i delokalizirani elektroni vanjske ljuske mogu biti prisutni istovremeno.

Shema kemijske klasifikacije temelji se na potpunom popunjavanju elektrona u valentne ljuske. Slijedeći ovo pravilo klasifikacije, periodni sustav elemenata je sastavljen od *s*, *p*, *d* i *f* blokova. Općenito, elementi s djelomično popunjenom *d* orbitalom nazivaju se prijelaznim elementima. U slobodnom prostoru, vanjske ljuske atoma prijelaznih metala nastale su od nepopunjene *d* orbitale i popunjene *s* orbitale. To mogu biti prijelazni metali sastavljeni od *3d*, *4d* i *5d* orbitala djelomično popunjenih elektronima. Djelomično popunjene orbitale ovih metala dovode do zanimljivih optičkih, električnih i magnetskih svojstava, kao i do različitih oksidacijskih stanja. TMO-i nastaju spajanjem jednog ili više prijelaznih metala s atomima kisika. Ovi oksidi posjeduju zanimljive značajke kao što su:

a) lakoća izmjene elektrona s kisikovim ionima pod umjerenom energijom aktivacije,

b) širok izbor vezanja i različite strukture, i

c) neuobičajeno visoka gustoća u određenim fazama.

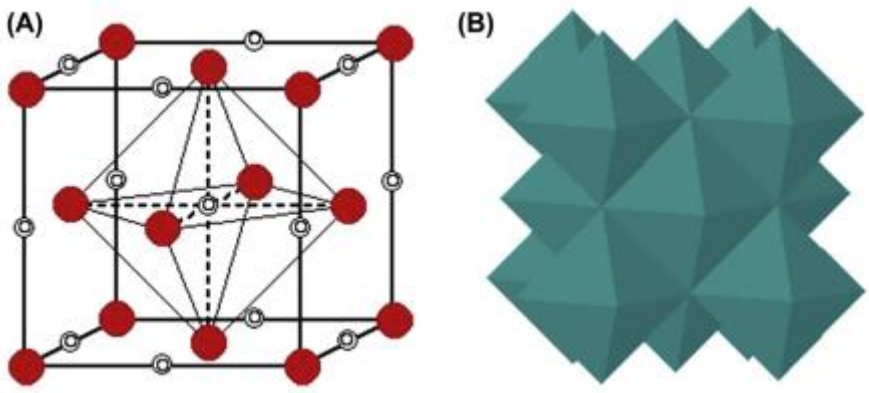
Atom kisika, kao elektronegativni element s četiri elektrona u vanjskoj 2*p* ljusci, treba dva elektrona za popunjavanje ove ljuske. Elektropozitivniji prijelazni metali, s unutarnjom nepopunjenom *d* orbitalom i vanjskom popunjenom *s* orbitalom, gube dva elektrona kako bi nastali različiti TMO-i [2]. Ovom izmjenom elektrona nastaju različiti TMO-i, od monoksida (npr. MnO), dioksida (npr. VO_2), trioksida (npr. WO_3), do viših i složenijih oksida, poput perovskita (npr. $LaMnO_3$), pri čemu prijelazni metal daje elektrone iz svoje *s* orbitale i potreban broj elektrona iz svoje *d* orbitale. Na primjer, vanadijev dioksid (VO_2), s vanadijevim atomskim brojem 23 i elektronskom konfiguracijom $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^3$, nastaje otpuštanjem dva elektrona iz 4*s* orbitale i dva elektrona iz 3*d* orbitale. Vanadijev atom tada postaje V^{4+} i svaki kisikov atom O^{2-} [1].

2.1.2. Kristalna struktura oksida prijelaznih metala

2.1.2.1. Monoksidi

Svi prijelazni metali s 3*d* orbitalama tvore monokside, osim Sc i Cr. Zatim, pet prijelaznih metala (Zr, Nb, Pd, Ag i Cd) s 4*d* orbitalama i Hg, kao prijelazni metal s 5*d* orbitalama, tvore monokside. Većina ovih monoksida ima kristalnu strukturu NaCl-a kao što

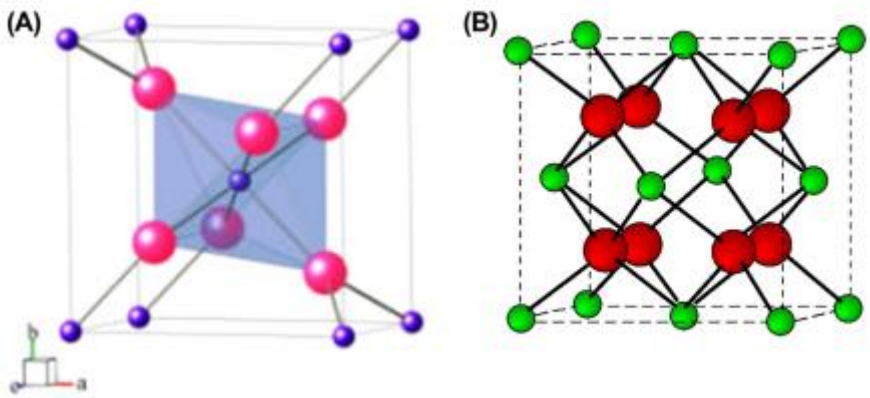
je prikazano na *Slici 1A*. zajedno s oktaedarskom jedinicom [1]. Ova struktura također se može opisati u obliku oktaedarske jedinice MO_6 koju tvore kisikovi ioni koji dijele kut i u kojima je kation prijelaznog metala (M) koji se drži u šupljini oktaedra kao na *Slici 1B*. Kod mnogih TMO-a se mogu naći velika odstupanja zbog nestehiometrije, nedostatka određenog atoma ili atoma koji se nalaze izvan svog idealnog položaja. Za primjer monoksida se može uzeti wurtzit (npr. ZnO) struktura.



Slika 1. A) Struktura NaCl-a s oktaedarskom jedinicom: crveni krugovi prikazuju kisikove atome, a dupli otvoreni krugovi prijelazne metale; B) MO_6 oktaedar nastao dijeljenjem kuta kisikovih iona [1].

2.1.2.2. Dioksidi

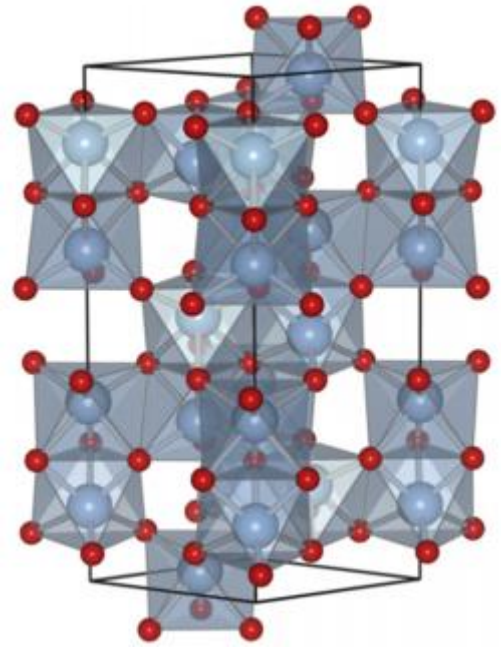
Prijelazni metali s 3*d* orbitalama koji tvore diokside su Ti, V, Cr i Mn. Gotovo svi prijelazni metali s 4*d* i 5*d* orbitalama tvore diokside osim Cd. Kristalna struktura dioksida prijelaznih metala je slična rutilu ili fluoritu čije su strukture prikazane na *Slici 2*. Na *Slici 2A*. vidljiv je oblik rutila koji se sastoji od jedinica oktaedara tipa MO_6 koji dijele jedan vrh u tetragonskoj ćeliji [1]. Manji M^{4+} kationi su okruženi heksagonski koordiniranim kisikovim anionima. Struktura fluorita se sastoji od kubično plošno centrirane ćelije s kationima prijelaznih metala koji zauzimaju vrhove i središnje plošne položaje kako je prikazano na *Slici 2B*. Kisikovi anioni se nalaze na ¼ ¼ ¼ položajima.



Slika 2. A) Struktura rutila (tip TiO_2) s M^{4+} kationom okruženim heksakoordiniranim kisikovim anionima u oktaedarskoj jedinici; B) Struktura fluorita s M^{4+} kationima koji tvore kubično plošno centriranu ćeliju s kisikovim anionima koji se nalaze u sredini svakog oktanta [1].

2.1.2.3. Seskvioksidi – tip korunda

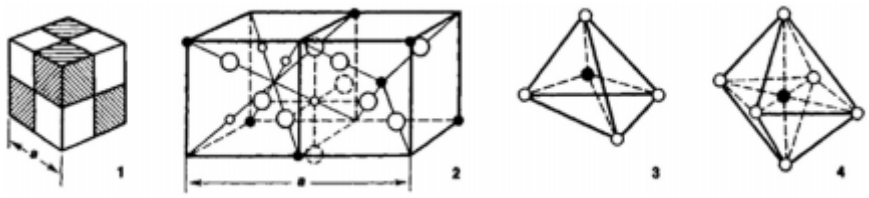
Većina 3*d* prijelaznih metala, osim Zn tvore ove okside s korund-tip strukturom (M_2O_3). Veliki M^{3+} kationi se nalaze u tetraedarskoj jedinici koju tvore kisikovi anioni kako je prikazano na *Slici 3* [3]. Kationi zauzimaju veći dio volumena unutar tetraedarske jedinice.



Slika 3. Korund (tip Al_2O_3) struktura oksida prijelaznih metala (M_2O_3) s M^{3+} kationom koji se nalazi u oktaedarskoj jedinici heksakoordiniranih kisikovih aniona [3].

2.1.2.4. Spineli – M_3O_4

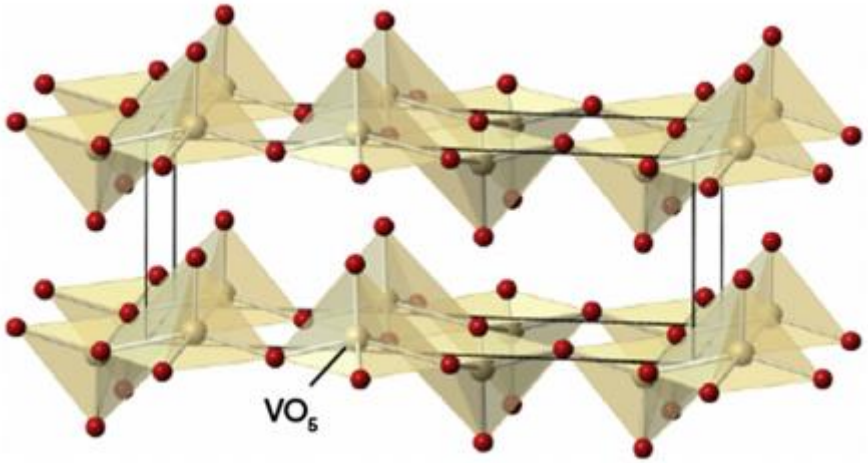
Mn, Fe i Co s 3*d* orbitalama su jedini prijelazni metali kod kojih se javljaju spineli. Zbog njihovih višestrukih oksidacijskih stanja struktura se sastoji od tetraedarske i oktaedarske jedinice kako je prikazano na *Slici 4*. Na shemi (1) su prikazani susjedni oktanti jediničnih ćelija koji se međusobno razlikuju. M* kationi te položaji i koordinacije kisikovih aniona su različiti u susjednim oktantima što je vidljivo na shemi (2). M* kationi koji se drže u tetraedarskim i oktaedarskim jedinicama prikazani su na shemama (3) i (4) [1].



Slika 4. Spinelna struktura oksida prijelaznih metala (M_3O_4) koju tvore različiti oktanti u jediničnoj ćeliji (1), pri čemu su kisik i metal vezani u tim oktantima (2) te formiraju tetraedarske (3) i oktaedarske (4) jedinice [1].

2.1.2.5. M_2O_5

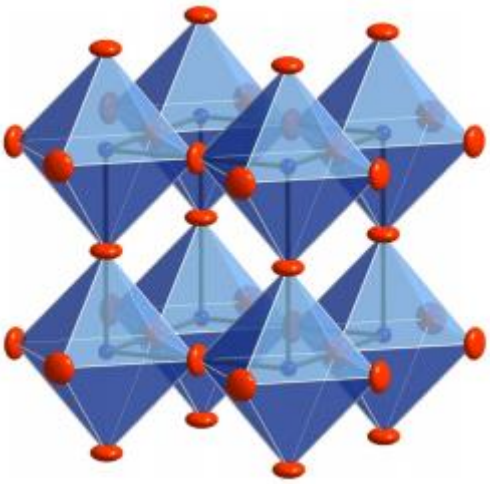
Poznato je da pentokside tvore samo prijelazni metali V, Nb i Ta. Na *Slici 5.* prikazan je vanadijev pentoksid (V_2O_5). Rompska struktura se sastoji od VO_5 kvadratnih piramida koje dijele rubove i vrhove. VO_5 kvadratne piramide su naizmjence okrenute gore i dolje. Osim 5 kvadratno piramidalnih susjeda, vanadij ima i šestog udaljenog susjeda koji tvori iskrivljeni VO_6 oktaedar. Nb_2O_5 i Ta_2O_5 pokazuju slične slojevite i lančane strukture s više kristalnih faza [4].



Slika 5. Slojevita rompska struktura vanadijevog pentoksida (V_2O_5) s gore-dolje izmjeničnim VO_5 kvadratnim piramidama [4].

2.1.2.6. MO_3

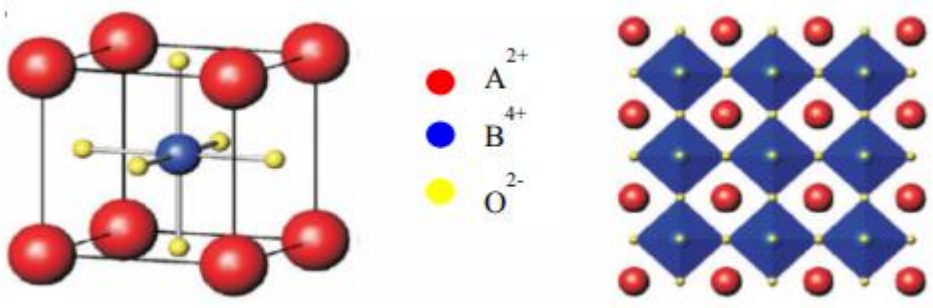
Neki od prijelazni metali koji tvore MO_3 okside su Cr, Mo, Re i W. Najjednostavnija kubična struktura ReO_3 prikazana je na *Slici 6.* Smatra se da se Re kationi nalaze u vrhovima jedinične ćelije, dok se kisikovi anioni nalaze u srednjem položaju povezivanja na rubovima između Re kationa [5].



Slika 6. Najjednostavniji predstavnik MO_3 skupine; ReO6 oktaedri se povezuju u beskonačni lanac dijeljenjem kuta u sva tri smjera [5].

2.1.2.7. Perovskitna struktura

Opća formula perovskita jest ABO_3, gdje su A i B kationi koji imaju različite veličine, a O predstavlja atome kisika. A kationi su uvijek veći od B kationa. Mjesta A i B mogu biti zamijenjeni bilo kojim metalom ili polumetalom iz periodnog sustava. U idealnom slučaju perovskitna struktura je opisana kao kubična. A kationi tvore vrhove kubične ćelije, dok su B kationi u heksakoordinatnom središtu okruženi oktaedrom kisikovih aniona što je prikazano na *Slici 7* [6].



Slika 7. Idealna kubična perovskitna struktura (ABO_3) [6].

2.2. Model energijskih vrpci

Poznato je da elektroni u atomu zauzimaju diskretne energijske razine. Ako su dva atoma u neposrednoj blizini svaka će se energijska razina podijeliti na dva po Pauli-jevom principu isključivosti koji kaže da dva elektrona ne mogu imati iste kvantne brojeve u molekuli. U slučaju kristala, kada se u neposrednoj blizini nađe veliki broj N identičnih atoma koje tvore kristalnu rešetku, doći će do preklapanja atomskih orbitala. Budući da Pauli-jev princip isključivosti nalaže da dva elektrona u čvrstoj tvari ne mogu imati iste kvantne brojeve, svaka se atomska orbitala dijeli na N diskretnih molekulskih orbitala, gdje svaka ima različitu energiju. Budući da je broj atoma u makroskopskoj čvrstoj tvari vrlo velik ($N \sim 10^{22}$) te je broj orbitala velik, orbitale su energijski bliske u prostoru (reda 10^{-22} eV). Zbog energija susjednih razina koje su bliske, diskretne energijske razine se zamjenjuju vrpcama energijskog stanja odvojene prazninama između vrpci [7,8]. Prema tome, energijska vrpca predstavlja raspon energije koju elektron može posjedovati u atomu. Najvažnije energijske vrpce su:

1) Valentna vrpca – najviša zauzeta energijska vrpca koja uključuje energijske razine valentnih elektrona

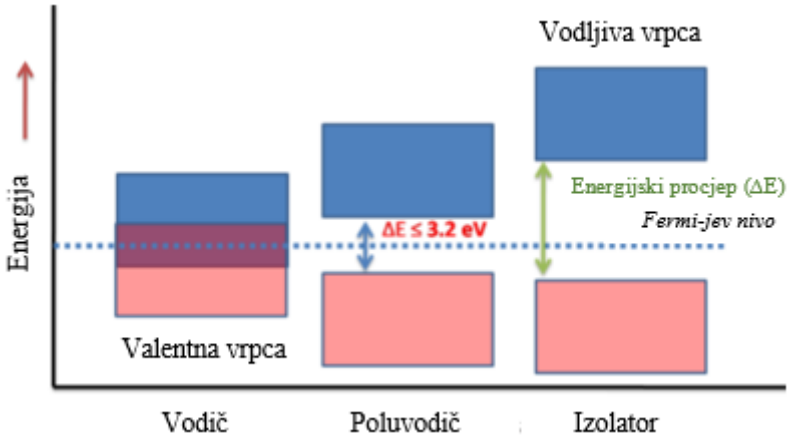
2) Vodljiva vrpca – najniža nezauzeta energijska vrpca koja uključuje energijske razine pozitivnih (šupljine) i negativnih (slobodni elektroni) nositelja naboja

3) Zabranjena vrpca – praznina između susjednih vrpci (ne sadrži elektrone) koja predstavlja energijski procjep

Valentna i vodljiva vrpca su vrpce blizu Fermi-jevog nivoa koji određuje električnu vodljivost krutine. Fermi-jev nivo je najveća zauzeta molekulska orbitala na apsolutnoj nuli (T = 0 K). Nositelji naboja u ovom nivou imaju svoja kvantna stanja i općenito ne djeluju međusobno [9].

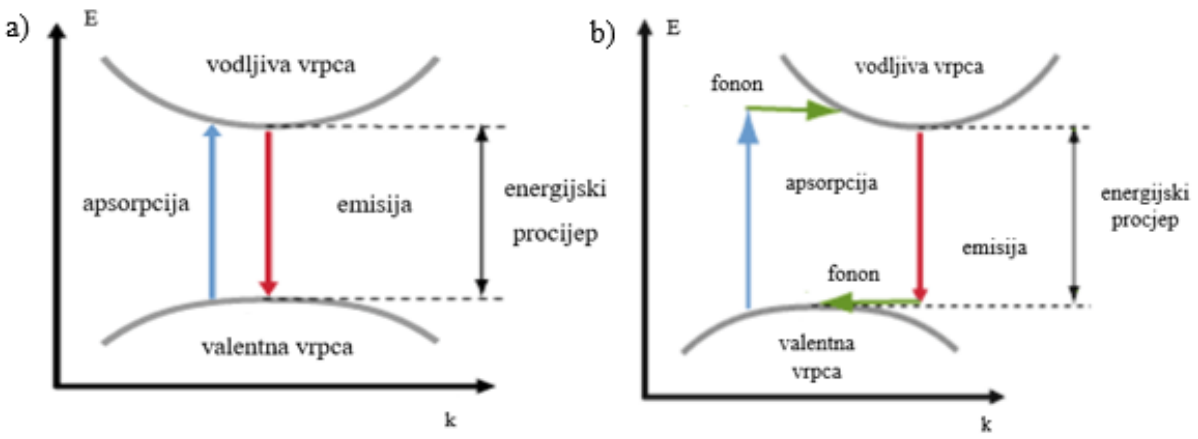
2.2.1. Energijski procjep

Energijski procjep je razlika udaljenosti/energije (ΔE) između valentne i vodljive vrpce elektrona. On predstavlja minimalnu energiju koja je potrebna za pobuđivanje elektrona iz vodljive u valentnu vrpcu. Veličina i postojanje energijskog procjepa omogućuje vizualizaciju razlike između vodiča, poluvodiča i izolatora te daje različita svojstva materijalima [10]. Na *Slici 8.* prikazana je razlika u energijskom procjepu kod vodiča, poluvodiča i izolatora [11]. Kod vodiča se valentna vrpca preklapa s vodljivom vrpcom. Ovo preklapanje uzrokuje da se valentni elektroni slobodno kreću u području vodljivosti te zbog toga vodiči provode električnu struju. Kod izolatora, elektroni u valentnoj vrpci su odvojeni od vodljive vrpce velikim energijskim procjepom. To znači da postoji velika zabranjena vrpca koja sprječava elektrone iz valentne vrpce za skok u vodljivu vrpcu. Zbog toga izolatori ne provode električnu struju. U poluvodičima je energijski procjep dovoljno malen da se može premostiti nekom vrstom pobude, kao npr. Sunčevom svjetlošću u slučaju fotonaponskih ćelija. Veličina energijskog procjepa poluvodiča je otprilike veličine između energijskog procjepa vodiča i izolatora. Ekscitacija elektrona omogućuje nastanak dodatnih procesa provođenja kao posljedica zaostajanja pozitivnih šupljina. Elektron iz atoma u blizini može zauzeti ovaj prostor, stvarajući lančanu reakciju pozitivnih šupljina i kretanje elektrona što dovodi do stvaranja električne energije. Mala količina dopirajućeg materijala može drastično povećati vodljivost ovog materijala [10]. Za materijal možemo reći da je poluvodič ako je $\Delta E \leq 3{,}2$ eV (pri T = 0 K) [11]. U današnjici, zbog zanimljivih svojstava, poluvodiči se koriste u proizvodnji različitih elektroničkih i energetskih uređajima, u optičkim senzorima, laserima, itd [12].



Slika 8. Dijagram energijskih procjepa za vodiče, poluvodiče i izolatore [10].

Energijski procjep može biti direktan i indirektan. Direktni energijski procjep se definira kao procjep u kojem je *k* vektor (ne samo njegova veličina, već i smjer) otprilike isti za najviša stanja u valentnoj vrpci kao i za najniža stanja u vodljivoj vrpci. To je važno za optičke prijelaze te uključuje samo manju promjenu veličine *k* vektora, jer je optička valna duljina mnogo veća od međuatomskih udaljenosti. Dakle, u slučajevima direktnog energijskog procjepa, minimum vodljive vrpce se podudara s maksimumom valentne vrpce. Prema *Slici 9a,* vidljivo je da će optički prijelazi biti mogući čim energija fotona premaši energiju procjepa. Takav proces dovodi do pobuđivanja elektrona iz valentne vrpce u vodljivu vrpcu ostavljajući šupljinu u valentnoj vrpci. Nadalje, emisijski procesi su također mogući te odgovaraju prijelazima iz vodljive u valentnu vrpcu. Svaki elektron u vodljivoj vrpci može pronaći šupljinu u valentnoj vrpci koja ima vrlo sličan *k* vektor. Primjeri poluvodiča s direktnim energijskim procjepom su galijev arsenid (GaAs), galijev nitrid (GaN), aluminijev nitrid (AlN), kadmijev sulfid (CdS), cinkov sulfid (ZnS), itd. S druge strane, kod indirektnog energijskog procjepa *k* vektor najnižeg stanja vodljive vrpce se znatno razlikuje od najvišeg stanja valentne vrpce. Na *Slici 9b* je vidljivo da je potrebno uključiti dodatne fonone u procese apsorpcije i emisije kako bi se osigurala potrebna promjena impulsa elektrona. Ovisnost apsorpcijskog koeficijenta o valnoj duljini kod indirektnog energijskog procjepa u blizini vrpce je slabiji u odnosu na direktne energijske procjepe. Koeficijent apsorpcije značajno ovisi o temperaturi, budući da temperatura utječe na populaciju fonona. Emisijski procesi kod indirektnog energijskog procjepa su mogući samo ako uključuju i emisiju fonona, što značajno smanjuje mogućnost emisije. Primjeri poluvodiča s indirektnim energijskim procjepom su germanij (Ge), aluminijev arsenid (AlAs), galijev fosfid (GaP), itd [13].



Slika 9. a) Direktni energijski procjep; b) Indirektni energijski procjep [13].

2.3. Metode sinteze oksida prijelaznih metala

Metode sinteze TMO-a se mogu podijeliti na visokotemperaturne (tzv. Shake'n'bake metode) i niskotemperaturne (tzv. Soft chemistry methods) metode. Najveće prednosti ovih metoda su mogućnost sinteze nanočestica (čestice veličine između 1 i 100 nm), velika čistoća i velika homogenost sintetiziranih spojeva što dovodi do poboljšanja njihovih svojstava [14]. Potencijalna tehnološka primjena nanočestica privlači istraživače iz polja kemije materijala, medicine, poljoprivrede, biomedicine, optike, elektronike, katalize, itd. Danas je naglasak na otkrivanju novih inovativnih, a opet jednostavnih metoda za sintezu čestica kontrolirane, točno određene veličine za postizanje željenih magnetskih, elektroničkih i kemijskih svojstava [15]. Najpoznatije i najčešće korištene metode sinteze su sol-gel, hidrotermalna i mikrovalna metoda te ultrazvučna sinteza koja će se posebno obraditi kroz aspekt sonokemije.

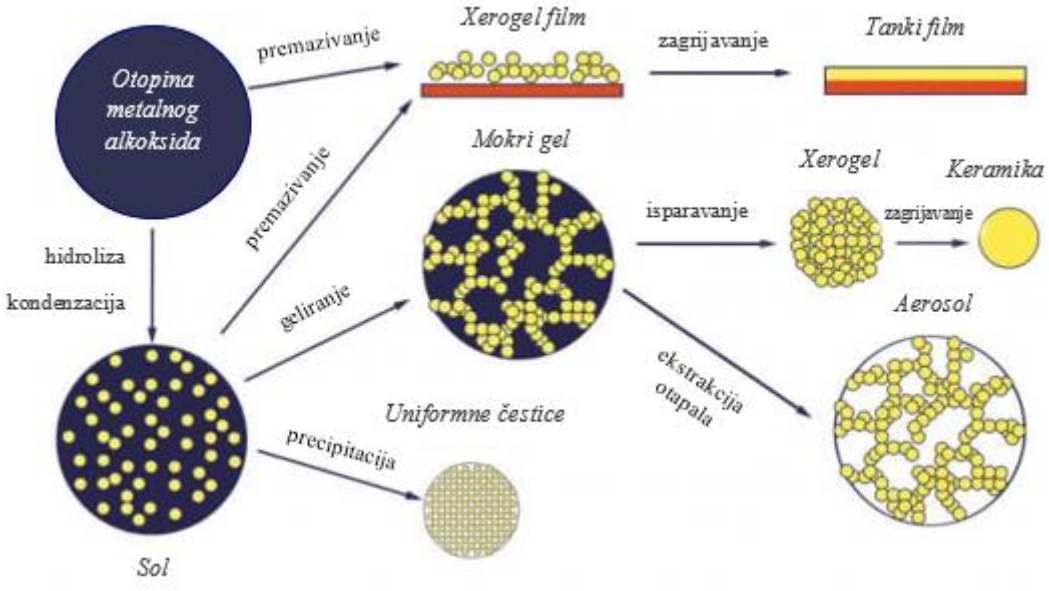
2.3.1. Sol-gel metoda

Sol-gel metoda sinteze nanočestica je metoda za pripremu anorganskih oksida hidrolizom kemijskog prekursora ili smjese prekursora koji uzastopno prolaze kroz stanje otopine i stanje gela prije nego se dehidriraju [16]. Općenito, sol-gel proces uključuje stvaranje soli iz homogeno pomiješane otopine, pretvarajući ju u gel polikondenzacijskim procesom te se na kraju toplinskom obradom prevodi u potrebni materijal. Ova metoda je niskotemperaturna, visoko kontrolirana i isplativa metoda proizvodnje homogenih i visokokvalitetnih ultrafinih nanostruktura. Sol-gel metoda je prihvatljiv način za dobivanje različitih oblika nanostruktura anorganskih oksida, kao što su nanosfere, nanošipke, nanocijevi,

nano vlakna, itd. ovisno o primjeni za koje su namijenjene te za materijale poput tankih filmova, stakla i keramike po isplativoj cijeni [16,17]. Na *Slici 10.* je prikazan shematski dijagram sol-gel procesa. Priprema anorganskih oksida korištenjem sol-gel procesa odvija se u tri osnovna koraka [16]:

1. Djelomična hidroliza metalnih alkoksida u reakcijske monomere,
2. Kondenzacija monomera u koloidne oligomere (stvaranje soli) i
3. Dodatna hidroliza za poticanje polimerizacije i umrežavanja koja dovodi do trodimenzionalnih matrica (stvaranje gela).

Parametri koji se mogu kontrolirati u sol-gel metodi uključuju koncentraciju upotrjebljenog prekursora, prirodu korištenog otapala, pH otopine, dodane aditive i njihove koncentracije, starenje otopine i prirodu polimera koji se koristi za kondenzaciju. Nanočestice nastale u gel matrici posjeduju ujednačen oblik i veličinu što poboljšava optička, električna, magnetska i druga svojstva materijala [17].

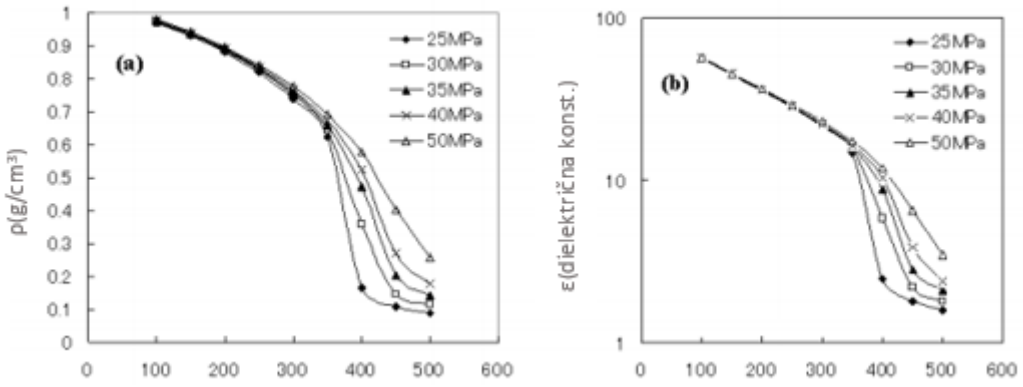


Slika 10. Shematski dijagram sol-gel procesa [16].

2.3.2. Hidrotermalna metoda

Hidrotermalna sinteza se definira kao sinteza ili rast kristala pod visokom temperaturom i uvjetima visokog vodenog tlaka tvari koje su netopive pri običnim temperaturama i tlaku (< 100 °C, < 1 atm). Budući da ionski produkt (Kw) ima najveću vrijednost na oko 250 – 300 °C,

hidrotermalna sinteza se provodi ispod 300 °C. Kritična temperatura i tlak vode su 374 °C, odnosno 22,1 MPa. Svojstva otapala, poput dielektrične konstante i topljivosti, dramatično se mijenjaju pri superkritičnim uvjetima. Gustoća vode i dielektrična konstanta su prikazani na *Slici 11.* u funkciji temperature i tlaka. Dielektrična konstanta vode je 78 na sobnoj temperaturi. Dielektrična konstanta vode opada s povećanjem temperature i smanjenjem tlaka. Pri superkritičnim uvjetima, dielektrična konstanta je ispod 10 [18].



Slika 11. a) Gustoća vode kao funkcija temperature i tlaka; b) Dielektrična konstanta kao funkcija temperature i tlaka [18].

Za hidrotermalnu sintezu se koristi zatvorena reakcijska posuda, odnosno autoklav, u kojem se nalazi vodena otopina kao reakcijski sustav za stvaranje visokotemperaturnog i visokotlačnog reakcijskog okruženja. U prvom koraku, reaktanti su otopljeni u hidrotermalnom mediju i ulaze u otopinu u obliku iona ili molekula. U drugom koraku, ioni ili molekule se odvajaju temperaturnom razlikom između gornjem i donjeg dijela autoklava te se transportiraju u područje niže temperature, gdje dolazi do rasta kristala. U trećem koraku, ioni ili molekule se adsorbiraju, razgrađuju pa desorbiraju s dodirnih faza na kojima dolazi do rasta. U četvrtom koraku, adsorbirani materijal se kreće prema mjestu rasta. Konačno, otopljena tvar kristalizira [19].

Hidrotermalna sinteza pokazuje visok potencijal za dobivanje nanostrukturiranih materijala s kontroliranim svojstvima. Glavna prednost hidrotermalnog procesa je mogućnost kontrole nukleacije i rasta u složenim sustavima koji sadrže veliki broj komponenata, bez utjecaja na strukturnu i morfološku homogenost. To dovodi do nekih važnih tehnoloških i ekoloških prednosti kao proces u jednom koraku za izravnu proizvodnju kristalnih keramičkih prahova, niska potrošnja energije, proizvodi s većom homogenošću u odnosu na klasičnu

obradu u čvrstom stanju, svestranost u proizvodnji oksida, neoksida i hibridnih materijala s različitim morfologijama, kao i mogućnost nadogradnje do proizvodne razine [20].

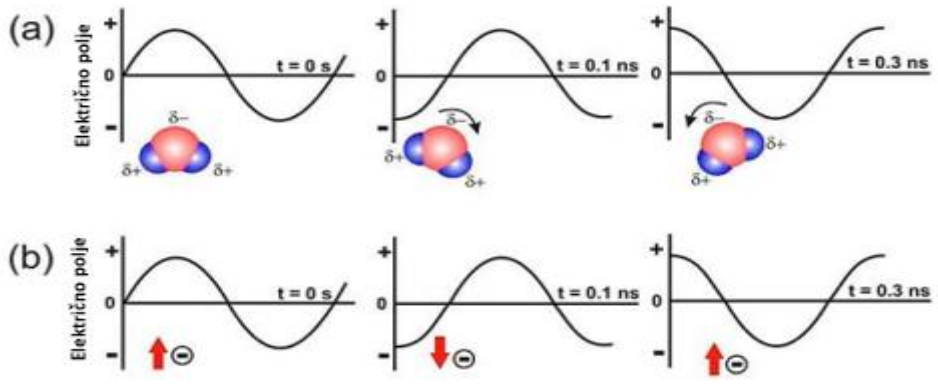
2.3.3. Mikrovalna metoda

Kemija mikrovalova je znanost o primjeni mikrovalnog zračenja u kemijskim reakcijama i temelji se na učinkovitom zagrijavanju tvari mikrovalnim dielektričnim zagrijavanjem, tj. na sposobnosti određenog materijala (npr. otapala i/ili reagensa) da apsorbira mikrovalnu energiju i da ju pretvori u toplinu [21]. Na *Slici 12.* prikazana su dva glavna mehanizma zagrijavanja mikrovalnim zračenjem [22]:

a) Dipolarna polarizacija

b) Mehanizam ionske vodljivosti

U dipolarnom mehanizmu polarizacije, prilikom mikrovalnog zračenja dipoli se pokušavaju poravnati u smjeru primijenjenog električnog polja. Kako električno polje oscilira, molekularni dipoli pokušavaju slijediti naizmjenično električno polje i u takvom se procesu kroz molekularno trenje i dielektrično zagrijavanje energija gubi u obliku topline. Količina topline koju generira ovaj proces je izravno povezan sa sposobnošću ovih dipola da se usklade s mikrovalnom frekvencijom primijenjenog polja. Ako dipol nema dovoljno vremena za poravnanje (visokofrekventno zračenje) ili se preusmjerava prebrzo (niskofrekventno zračenje) s primijenjenim poljem, neće doći do mikrovalnog zagrijavanja. S druge strane, u slučaju ionske vodljivosti, otopljene nabijene čestice u uzorku titriraju naprijed-nazad pod utjecajem mikrovalnog polja te u sudaru sa susjednim molekulama generiraju toplinu. Mehanizam ionske vodljivosti pruža jači kapacitet generiranja topline u odnosu na dipolni mehanizam polarizacije.

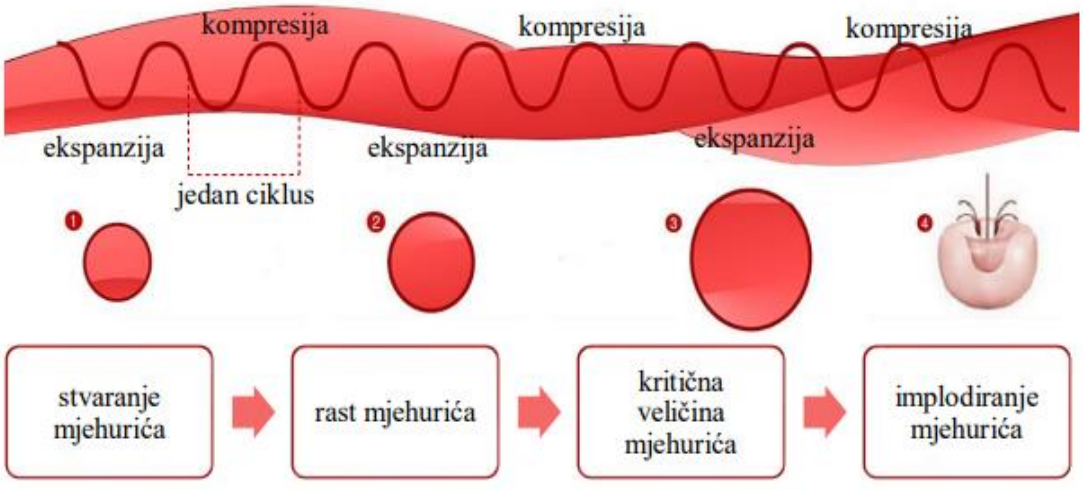


Slika 12. a) Dipolarna polarizacija; b) Mehanizam ionske vodljivosti [22].

Prednosti mikrovalne metode nad konvencionalnim su smanjenje reakcijskog vremena i potrošnje energije, suzbijanje nuspojava, a time i poboljšani prinosi proizvoda, materijali s boljim svojstvima, ponovljivost, itd. Sve prednosti mikrovalne metode se mogu pripisati učinkovitom unutarnjem zagrijavanju koje nastaje izravnom interakcijom mikrovalne energije s molekulama zbog čega je temperatura ravnomjerno raspoređena u cijelom uzorku. Jedini nedostatak mikrovalne tehnologije je visoka kapitalna cijena profesionalnog kemijskog mikrovalnog sustava [23].

2.4. Sonokemija – kemija zasnovana na akustičnoj kavitaciji

Sonokemija je grana znanosti koja se bavi proučavanjem i upotrebom kemijskih, termalnih i fizikalnih svojstava koja se javljaju u otopini prilikom djelovanja ultrazvučne energije. Upotreba ultrazvučnih valova ima široku primjenu u području medicine (ultrazvučna dijagnostika) i zaštiti okoliša (uništavanje kemijskih i bioloških onečišćenja). Ultrazvučna sinteza se zasniva na prijenosu ultrazvučnih valova u frekvencijskom rasponu od 20 kHz do 10 MHz, kroz medij koji posjeduje elastičan karakter. Svojstva koja se javljaju tijekom ultrazvučne sinteze su posljedica fenomena koji se naziva ultrazvučna kavitacija koja se definira kao stvaranje, rast i kolaps plinovitih mikro-mjehurića u tekućoj fazi prilikom djelovanja ultrazvučne energije kao što je prikazano na *Slici 13* [24].



Slika 13. Prikaz životnog vijeka mjehurića tijekom akustične kavitacije [25].

Kada na tekućinu djeluju ultrazvučni valovi visokog intenziteta, dolazi do izmjeničnih ciklusa visokog (kompresije) i niskog (ekspanzije) tlaka. Ultrazvuk visokog intenziteta je neophodan za razbijanje molekula vode tijekom faze ekspanzije, što rezultira stvaranjem mikroskopski

malih praznina u tekućini. Ove praznine postaju mjehurići ispunjeni vodenom parom ili nekim plinom [26]. Tijekom kompresije, kada mikro-mjehurić postigne volumen na kojem više ne može učinkovito apsorbirati energiju, dolazi do implodiranja mjehurića. Bez unosa energije mjehurić se više ne može sam održavati. Kolapsi mjehurića stvaraju neobično okruženje za kemijske reakcije kod kojih se oslobađaju značajne količine energije u obliku intenzivne lokalne topline, vrlo visokog tlaka i divergentnih udarnih valova u neposrednoj blizini mjehurića [24].

2.4.1. Glavni ultrazvučni parametri

Na pojavu akustične kavitacije utječu brojni čimbenici: frekvencija, akustična snaga, hidrostatski tlak, temperatura i priroda otapala, geometrija reaktora, itd. Potencijalni uspjeh ultrazvučne sinteze je izravno povezan s odabirom ultrazvučnih parametara ili eksperimentalnih uvjeta.

Frekvencija je ključni parametar sonokemijske aktivnosti. Niske frekvencije (20 do 80 kHz) prvenstveno vode do fizikalnih učinaka koji su povezani s kolapsom mjehurića velikih dimenzija, dok visoke frekvencije (150 do 2000 kHz) pogoduju stvaranju hidroksilnih radikala (HO·) kroz lokalna žarišta nastala akustičnom kavitacijom (kolaps mjehurića manjih dimenzija) te dovodi do kemijskih učinaka. Vrijeme ekspanzije i kompresije je kraće na visokim frekvencijama u odnosu na niskim frekvencijama [24].

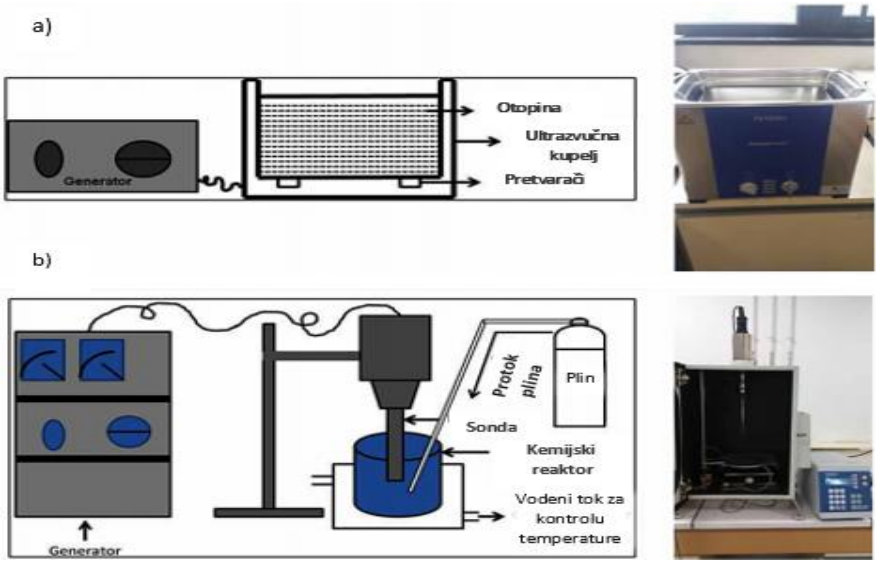
Akustična snaga je energija koja zrači u mediju u određenom vremenu ultrazvuka. Ona je izravno povezana s električnom snagom koju operator nameće generatorom. Potreban je minimum akustične snage kako bi se uočila akustična kavitacija. Akustična snaga također ovisi o akustičnoj impedanciji medija koja raste kada krene proces kavitacije. Teško je predvidjeti evoluciju kavitacije u funkciji povećanja snage te ovisi o geometriji reaktora i/ili visini ozračenog otapala [27].

Nadalje, bitan parametar sonokemijske aktivnosti je i hidrostatički tlak. Što je veći hidrostatički tlak, niža je pojava akustične kavitacije. Međutim, velika energija oslobođena kolapsom mjehurića dovodi do pojačanja sonokemijskih učinaka [28].

Temperatura otapala može imati dvostruku ulogu kada se podvrgne ultrazvuku. S jedne strane, povećanje temperature smanjuje sve interakcije (Van der Waalsove sile, vodikove veze, dipolne interakcije, itd.) i poboljšava pojavu difuzije. S druge strane, akustična kavitacija se

lakše postiže pri nižim temperaturama, kada ultrazvučna snaga generatora ostaje konstantna [29]. Kada se temperatura tekućine povećava, njezin tlak pare istodobno raste većom brzinom. U razumnom rasponu temperatura (do 80 °C) povećanje temperature medija može biti zanimljivo za poboljšanje prinosa reakcije ili sinteze materijala. Na primjer, Esmaielzadeh Kandjani i sur. su pokazali da je za smanjenje prosječne veličine čestica i agregata ultrazvučnog pripravka nanočestica ZnO (20 kHz) pogodnija temperatura od 70 °C nego temperatura od 25 °C [30]. Fenomen akustične kavitacije uzrokuje kontinuirano povećanje temperature medija ozračenog ultrazvukom.

Uzimajući u obzir i nisko slabljenje ultrazvučnih valova koji putuju kroz tekućinu, veličina i oblik reaktora može imati značajnu ulogu u topologiji ultrazvučnog polja [31]. Ispravan izbor prikladnog sonokemijskog reaktora je također ključan za uspješnu sintezu nanomaterijala s kontroliranom nanostrukturom, veličinom i morfologijom. Najjednostavniji oblik je ultrazvučna kupelj u kojoj se pretvarači nalaze na dnu reaktora. Kod ovog se reaktora ultrazvučno zračenje prenosi u sustav neizravno [32]. Zatim postoji ultrazvučna sonda od titana visokog intenziteta kojeg pokreće piezoelektrični pretvarač. Ovdje se vrh sonde izravno uvodi u postavljeni tekući medij u termostatiranom reaktoru, dok je spojen na ultrazvučni generator gdje se postavljaju radni parametri (izlazna snaga, frekvencija, ultrazvučno vrijeme, ukupno radno vrijeme). Shematski prikaz i stvarne slike najčešće korištenih sonokemijskih reaktora su prikazani na *Slici 14* [24].



Slika 14. a) Shematski prikaz i stvarna slika ultrazvučne kupelji; b) Shematski prikaz i stvarna slika ultrazvučne sonde [24].

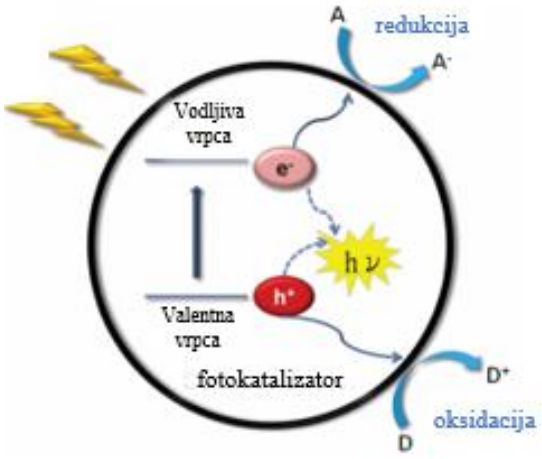
2.5. Fotokataliza

U posljednjih nekoliko godina, fotokatalizi je posvećena velika pozornost te se smatra jednim od potencijalnih rješenja za solarnu energiju kao i rješenje u suzbijanju degradacije okoliša [33]. U kemiji, fotokataliza je ubrzavanje fotoreakcije u prisutnosti katalizatora [34]. Kod fotokatalize dolazi do induciranja niza kemijskih reakcija elektromagnetskim zračenjem što uzrokuje pobuđivanje elektrona ozračenog materijala te stvaranje radikala. Fotokatalitička aktivnost (*engl. = Photocatalytic activity,* PCA) ovisi o sposobnosti katalizatora da stvara parove elektron (e^-) – šupljina (h^+) koji stvaraju slobodne radikale koji ulaze u sekundarne reakcije. Nanočestice su pokazale veliki utjecaj u fotokatalitičkim reakcijama. Postupak fotokatalize pomoću jedinstvenih svojstava nanomaterijala se široko primjenjuje u razgradnji onečišćujućih tvari iz atmosfere i vode, kao i u proizvodnji energije [35]. Poluvodički fotokatalizatori koriste solarnu svjetlost za odvijanje reakcija redukcije i oksidacije. Sama sposobnost apsorpcije svjetlosti je vrlo važna za fotokatalizatore. 45 % Sunčevog zračenja koje dospije do površine Zemlje otpada na vidljivo svjetlo ($400 < \lambda < 800$ nm), dok samo 4 % Sunčevog zračenja otpada na UV svjetlo ($\lambda < 400$ nm). Stoga se većina istraživačkih radova usredotočuje na napredak poluvodičkih fotokatalizatora s užim energijskim procjepom za učinkovitiju apsorpciju vidljive svjetlosti [33].

2.5.1. Osnovni principi fotokatalitičke reakcije

Na *Slici 15.* je prikazan fotokatalitički proces koji se sastoji od tri glavna koraka. U prvom koraku, poluvodički fotokatalizator apsorbira svjetlosno zračenje iz izvora svjetlosti. Elektroni u valentnoj vrpci fotokatalizatora se pobuđuju te prelaze u vodljivu vrpcu. U isto vrijeme, jednak broj slobodnih mjesta (pozitivnih šupljina) zaostaje u valentnoj vrpci, tvoreći parove e^- - h^+,. Fotoni mogu uspješno pobuditi elektrone koji se nalaze u valentnoj vrpci poluvodiča samo ako je njihova energija veća od energijskog procjepa. Ova faza se naziva „fotoekscitirajuće“ stanje. U drugom koraku, pobuđeni elektroni i pozitivne šupljine se odvajaju od glavnine fotokatalizatora te migriraju na njegovu površinu. U trećem koraku, pobuđeni elektroni reagiraju s elektron akceptorima (A), a pozitivne šupljine s elektron donorima (D). Elektroni djeluju kao jaki reducensi (elektron akceptor $A\text{-}A^-$), a pozitivne šupljine kao oksidansi (elektron donor $D\text{-}D^+$), za redoks reakcije s vodom, CO_2, organskim zagađivačima, itd. Struktura energijskog procjepa poluvodiča određuje apsorpciju upadne

svjetlosti, fotoekscitaciju parova e^- - h^+, mobilnost fotoekscitirajućih nosača i redoks sposobnosti fotoekscitiranih elektrona i pozitivnih šupljina [33].



Slika 15. Fotokatalitički proces [33].

2.5.2. Prednosti i ograničenja fotokatalize

Prednosti fotokatalize su sljedeće [36]:

a) Fotokataliza nudi dobru zamjenu za energetski intenzivne konvencionalne metode obrade (adsorpcija na aktivnom ugljenu, ultrafiltracija, reverzna osmoza, koagulacija kemijskim sredstvima, ionska izmjena na sintetičkim adsorpcijskim smolama) sa sposobnošću korištenja obnovljivih izvora,
b) Fotokataliza dovodi do stvaranja bezopasnih produkata, za razliku od konvencionalnih metoda kod kojih se onečišćujuća tvar prevodi iz jedne faze u drugu,
c) Fotokatalitički postupak može se koristiti za uništavanje raznih vrsta opasnih spojeva u različitim tokovima otpadnih voda,
d) Reakcijski uvjeti za fotokatalizu su blagi, vrijeme reakcije je kraće te je potreban znatno manji unos kemikalija,
e) Minimalno stvaranje sekundarnog otpada i
f) Može se primijeniti na uzorke plinovite i tekuće faze te i u određenoj mjeri na uzorke čvrste faze (npr. tlo).

Fotokatalitička aktivnost ovisi o sljedećim ograničenjima:

a) Prijenos međufaznog naboja

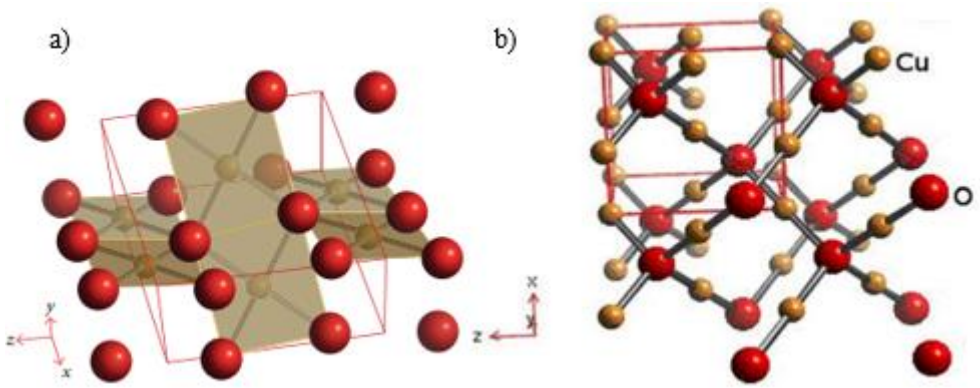
b) Razdvajanje naboja i
c) Inhibicija rekombinacije nosača naboja.

2.5.3. Primjeri TMO fotokatalizatora

TMO je jedna od najzanimljivijih kategorija poluvodičkih fotokatalizatora. Niska cijena, kemijska stabilnost, povoljna termodinamika, dobra transportna svojstva elektrona, snažna oksidacijska moć, netoksičnost i dr. čine TMO obećavajućim fotokatalizatorima. Svoju primjenu nalaze u različitim područjima kao npr. fotodegradacija organskih polutanata, fotokatalitičko smanjenje CO_2, itd [37].

2.5.3.1. Bakrov oksid

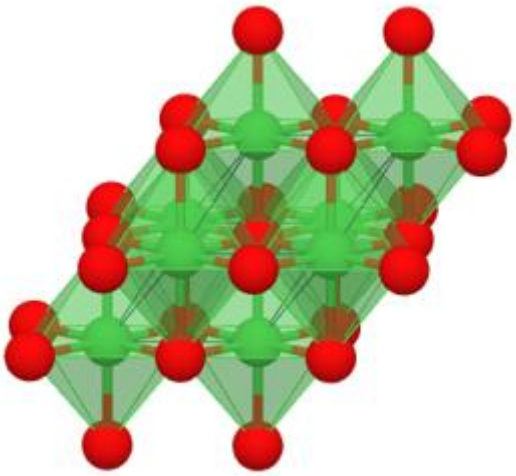
Dva stabilna oblika bakrovog oksida su CuO i Cu_2O. CuO kristalizira u monoklinskom kristalnom sustavu što je prikazano na *Slici 16a* te ima direktni energijski procjep u rasponu od 1,2 do 1,9 eV [37,38]. Simbol i broj prostorne grupe je C2/c (15) [39]. CuO ima četiri formulske jedinice po jedinici ćelije. Koordinacijski broj Cu atoma je 4, što znači da je povezan s četiri susjedna O atoma u ravnini (110). Dužine Cu-O veza u ovoj ravnini su 1,88 i 1,96 Å. Sljedeće dvije duljine Cu-O veza su okomite na ravninu te su mnogo veće, pa se isključuje oktaedarski tip koordinacije. O atom je koordiniran s četiri Cu atoma u obliku iskrivljenog tetraedra. Parametri CuO kristalne rešetke su a = 4,6837 Å, b = 3,4226 Å, c = 5,1288 Å, β = 99,54º i α = γ = 90º [38]. CuO može poprimiti različite nanostrukturne oblike kao što su nanošipke, nanosfere, nanocjevčice, itd. CuO spojevi su tehnološki poznati materijali koji imaju svoje primjene u područjima kao što su materijali za solarnu energiju, elektronički materijali, plinski senzori, optički uređaji, baterije i katalizatori. Optičko ponašanje CuO materijala uglavnom se procjenjuje pomoću UV/VIS spektroskopije i fotoluminiscencijskih tehnika [40]. S druge strane, Cu_2O kristalizira u kubičnom kristalnom sustavu s parametrima rešetke od 4, 27 Å što je prikazano na *Slici 16b* te ima indirektni energijski procjep u rasponu od 2,1 do 2,6 eV [37,41,42]. Simbol i broj prostorne grupe je Pn3m (224) [39]. Jedinična ćelija Cu_2O sastoji se od četiri Cu atoma linearno koordiniranih na dva O atoma. Cu_2O je obećavajući materijal za fotokatalizu, mjerenje antibakterijske aktivnosti, plinske senzore, litij-ionske baterije, itd [41].



Slika 16. a) Kristalna struktura CuO; b) Kristalna struktura Cu_2O [38,42].

2.5.3.2. Niklov(II) oksid

Niklov(II) oksid (NiO) kristalizira u kubičnom kristalnom sustavu što je prikazano na *Slici 17*. Simbol i broj prostorne grupe je Fm3m (225) [43]. Ni^{2+} ioni u strukturi imaju oktaedarsko okruženje (NaCl tip strukture) [44]. NiO nanočestice su kemijski stabilne i pokazuju dobru električnu vodljivost, kao i magnetska i optička svojstva, što ga čini obećavajućim materijalom u tehnološkim primjenama za antiferomagnetske materijale, elektrokemijske superkondenzatore, elektrodni materijal za litij-ionske baterije, fotonaponske uređaje, optičke uređaje, itd [45]. Postoji i potencijalna primjena nanočestica NiO kao fotokatalizatora u reakcijama fotodegradacije organskih polutanata te za pročišćavanje otpadnih voda. Nanočestice NiO pokazuju visoku fotokatalitičku aktivnost i stabilnost te nisku toksičnost [46].



Slika 17. Kristalna struktura NiO [43].

2.5.4. Fotodegradacija organskih polutanata

Danas se voda i zrak smatraju najvrjednijim ljudskim resursima te su sve više narušeni industrijom, velikim količinama otpadnih voda i plinova koji se izravno ispuštaju u rijeke i atmosferu [35]. U usporedbi s konvencionalnim tehnikama razgradnje onečišćujućih tvari, fotokatalitičko uklanjanje polutanata dobiva sve veću pozornost zbog svoje ekološke prihvatljivosti. U fotokatalitičkom uklanjanju polutanata, elektroni, pozitivne šupljine i reaktivni radikali poput $HO\cdot$, $HO_2\cdot$ i $O_2\cdot^-$ reagiraju s površinski adsorbiranim zagađivačima i razgrađuju ih. Pobuđeni elektroni u vodljivoj vrpci fotokatalizatora reagiraju s molekulom kisika te tvore superoksidni radikal ($O_2\cdot^-$) i dolazi do oksidacije organskih molekula. Superoksidni radikal se može kombinirati s H^+ ionima za proizvodnju vodikovog peroksida (H_2O_2). Osim toga pozitivne šupljine reagiraju s molekulama vode i tvore hidroksilne radikale ($HO\cdot$). Hidroksilni radikali, vodikov peroksid i superoksidni radikali oksidiraju onečišćujuće tvari. Mehanizam je sažet na sljedeći način [37]:

$$Fotokatalizator + hv \rightarrow e^- + h^+ \quad (1)$$

$$H^+ + H_2O/OH \rightarrow H^+ + HO\cdot \quad (2)$$

$$O_2 + e^- \rightarrow O_2\cdot^- \quad (3)$$

$$O_2\cdot^- + H^+ \rightarrow HO_2\cdot \quad (4)$$

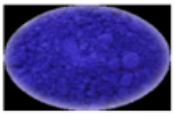
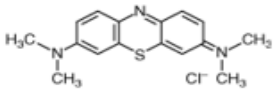
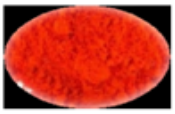
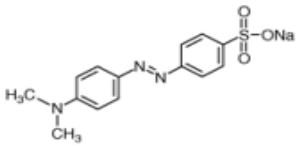
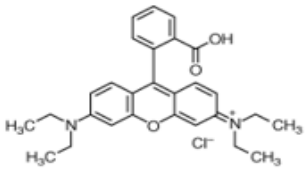
$$2HO_2\cdot + 2H^+ \rightarrow H_2O_2 + 2\,HO\cdot \quad (5)$$

$$HO\cdot / H_2O_2 / O_2\cdot^- + polutant \rightarrow produkti\ degradacije \quad (6)$$

Organske boje su među najvećom skupinom otrovnih organskih spojeva koje predstavljaju opasnost po okoliš i ljudska bića. Fotokatalitička degradacija organskih boja je od velike važnosti u pročišćavanju voda. Sintetičke boje kao npr. metilen plavo, metiloranž i rodamin B koje su prikazane u *Tablici 1.* se naširoko koriste u papirnoj i tekstilnoj industriji. Otpadne vode koje sadrže ove boje se moraju adekvatno pročistiti prije ispuštanja u okoliš. Posljednjih godina, mnoga su istraživanja posvetila pozornost razgradnji bojila u vodi od strane fotokatalizatora. Iako većina boja se može razgraditi fotokatalizom, brzina razgradnje ovisi o obitelji kojoj bojilo pripada te o rabljenom poluvodičkom fotokatalizatoru. Molekule boje se mogu lako pobuditi UV zračenjem ili vidljivom svjetlošću kako bi se omogućio prijenos elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu fotokatalizatora, ostavljajući pozitivne šupljine iza sebe.

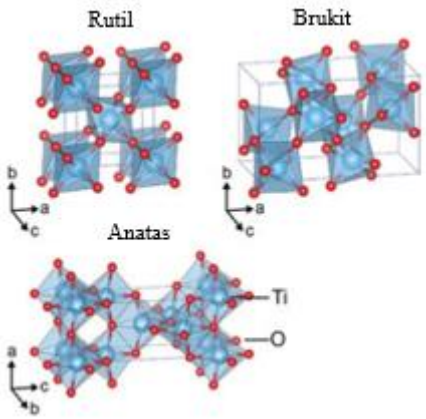
Ovi parovi e^- - h^+ prelaze na površinu fotokatalizatora gdje pokreću oksidacijsko-redukcijske reakcije s adsorbiranim zagađivačima [35].

Tablica 1. Kemijska struktura široko korištenih bojila i njihovi apsorpcijski maksimumi (λ_{max}) [35].

Boja	Kemijska struktura	λ_{max}(nm)
Metilen plavo 		660
Metiloranž 		520 (Crveni oblik) 440 (Žuti oblik
Rodamin B 		551

<u>*2.5.4.1. Utjecaj različitih parametara na degradaciju polutanata*</u>

Brzina degradacije organskih spojeva metodom fotokatalize prvenstveno će ovisi o sljedećim parametrima: strukturi, obliku, veličini i aktivnoj površini fotokatalizatora, reakcijskoj temperaturi, intenzitetu svjetlosti, koncentraciji katalizatora i vremenu kalcinacije fotokatalizatora. Struktura fotokatalizatora igra ključnu ulogu u postizanju vrhunske fotokatalitičke aktivnosti kao i njegova prosječna veličina koja je izravno povezana s njegovom specifičnom površinom što poboljšava učinkovitost katalizatora [36]. Na primjer, TiO_2 se pojavljuje u tri mineralne faze: anatas, rutil i brukit (*Slika 18*).



Slika 18. TiO_2 u različitim fazama: rutil, brukit i anatas [37].

Od ove tri faze, najveću fotokatalitičku aktivnost pokazuje anatas zbog veće specifične površine, poboljšanih adsorpcijskih karakteristika, povećanog broja aktivnih reakcijskih mjesta i većeg broja kisikovih vakancija , što dovodi do učinkovitog odvajanja naboja [37]. Energijski procjep anatasa je 3,19 eV, dok je rutila i brukita 3,0 eV i 3,11 eV. Zbog toga, e^- - h^+ par anatasa ima više pozitivan ili negativan potencijal, poboljšavajući oksidacijsku sposobnost. Površina anatasa ima jaču adsorpcijsku sposobnost za H_2O i O_2 što dovodi do veće fotokatalitičke aktivnosti. Drugi faktor koji ima značajan doprinos fotokatalitičkoj degradaciji organskih spojeva i bojila je temperatura. Promjena temperature uzrokuje promjenu postotka otopljenog kisika u uzorku i time mijenja brzinu razgradnje. Nadalje, više temperature uzrokuju desorpciju organskih spojeva s površine fotokatalizatora. Zbog činjenice da je fotokatalitička razgradnja organskih spojeva površinski fenomen, desorpcija polutanata prije reakcije s elektronima ili pozitivnim šupljina zbog visoke temperature rezultira smanjenjem brzine reakcije [47]. Isto tako, brzina razgradnje fotokatalitičke reakcije ovisi i o intenzitetu svjetlosti. Kvanti svjetlosti apsorbirani bilo kojim fotokatalizatorom ili reaktantom su dani pomoću kvantnog prinosa koji je omjer brzine reakcije i brzine apsorpcije zračenja. Brzina reakcije raste s povećanjem intenziteta svjetlosti u rasponu od 0 do 20 mW/cm^2. U slučaju prekomjernog intenziteta svjetlosti dolazi do e^- - h^+ rekombinacije i smanjena brzine reakcije [36]. Zadnji navedeni parametar je koncentracija fotokatalizatora te se temelji na početnoj koncentraciji polutanta i volumenu ispitivane otopine. Općenito je primijećeno da je razgradnja bojila i onečišćenja na površini fotokatalizatora veća s povećanjem koncentracije fotokatalizatora, zbog većeg broja aktivnih mjesta što utječe na stvaranje većeg broja hidroksilnih vrsta. Ako dođe do povećanja koncentracije iznad optimalne vrijednosti, stopa degradacije opada zbog zamućenja otopine što vodi blokiranju i smanjenju raspršenja svjetlosti unutar uzorka. Isto tako, pri visokim koncentracijama fotokatalizatora, šanse za aglomeraciju čestica se povećavaju. Aglomeracija rezultira smanjenjem specifične površine i vodi smanjenom stvaranju fotoekscitirajućih elektrona i pozitivnih šupljina te padu fotoaktivnosti [47].

3. EKSPERIMENTALNE METODE ISTRAŽIVANJA SPOJEVA

3.1. UV/VIS spektroskopija

3.1.1. Osnovni principi UV/VIS spektroskopije

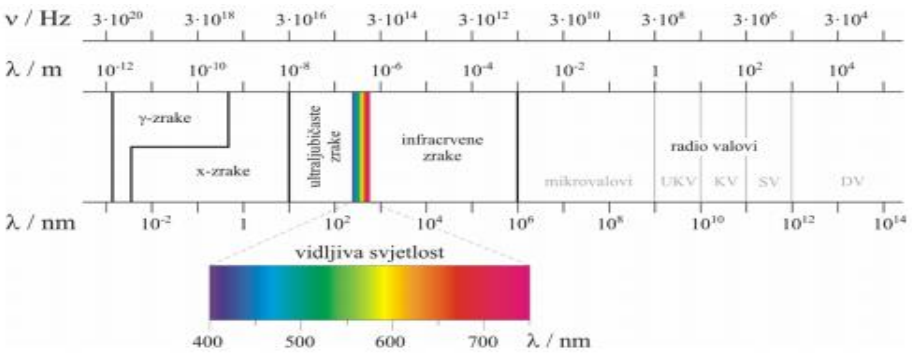
UV/VIS područje je područje od 180 nm do 1100 nm odnosno od bližeg dijela ultraljubičastog do područja bližeg infracrvenog područja. Ovo područje sadrži zračenje uočljivo ljudskom oku. UV/VIS spektar se uobičajeno dijeli na poddomene [48]:

a) Bliže UV (185-400 nm)

b) Vidljiva svjetlost (400-750 nm)

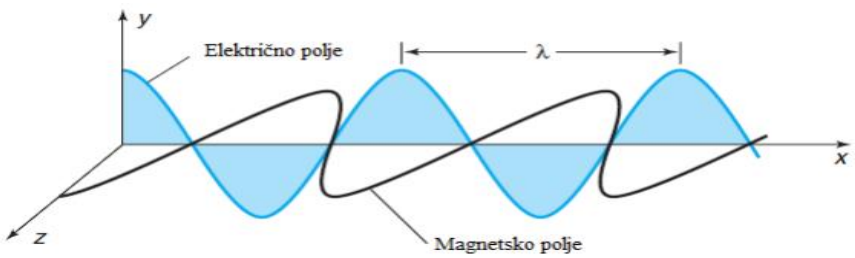
c) Bliže infracrveno (750-1100 nm)

Na *Slici 19.* prikazan je spektar elektromagnetskog zračenja s istaknutim područjem vidljive svjetlosti [49].



Slika 19. Spektar elektromagnetskog zračenja s istaknutim područjem vidljive svjetlosti [49].

Elektromagnetsko zračenje je val energije koja se širi iz izvora u prostoru te sadrži dvije komponente odnosno oscilirajuće električno i magnetsko polje pod točno određenim kutom (*Slika 20.*) [50].



Slika 20. Prikaz elektromagnetskog zračenja s označenim oscilirajućim električnim i magnetskim poljem [50].

Elektromagnetsko zračenje se može okarakterizirati valnom duljinom (λ), ili frekvencijom (v) ili valnim brojem ($\tilde{\nu}$). Emisija ili apsorpcija elektromagnetskog zračenja je kvantizirana odnosno energija se može mijenjati samo u određenim diskretnim iznosima (kvantima). Kvant svjetlosti naziva se fotonom. Prema Planck-ovom zakonu energija (E) fotona iznosi:

$$E = hv \tag{7}$$

gdje je h Planck-ova konstanta, a v frekvencija zračenja [48].

3.1.2. Zakon apsorpcije

Dva su zakona povezana s apsorpcijom svjetlosti [48]:

1) Lambertov zakon
2) Beerov zakon

Lambertov zakon kaže da kada snop monokromatskog zračenja prođe kroz homogeni apsorpcijski medij stopa smanjenja intenziteta zračenja s debljinom apsorpcijskog medija je proporcionalna intenzitetu propuštenog zračenja. Matematički se zakon prikazuje kao

$$-\frac{dI}{dx} \propto I \tag{8}$$

gdje je I intenzitet zračenja nakon prolaska kroz debljinu sloja x. dI predstavlja infinitezimalno malo smanjenje u intenzitetu zračenja pri prolasku kroz infinitezimalno malu debljinu medija dx. $-\frac{dI}{dx}$ predstavlja stopu smanjenja intenziteta zračenja s debljinom apsorpcijskog medija. Beerov zakon kaže da kada snop monokromatskog zračenja prođe kroz otopinu neke apsorpcijske tvari, stopa smanjenja intenziteta zračenja s debljinom apsorpcijske otopine je proporcionalna koncentraciji te otopine. Matematički, zakon se prikazuje kao

$$-\frac{dI}{dx} \propto C \tag{9}$$

gdje je C koncentracija otopine u mol/L. Kombinirajući te dvije jednadžbe dobije se

$$-\frac{dI}{dx} \propto CI \tag{10}$$

Jednadžba je poznata kao Beer-Lambertov zakon. Beer-Lambertov zakon kaže da kada snop monokromatskog zračenja prođe kroz otopinu neke apsorpcijske tvari, stopa smanjenja intenziteta zračenja s debljinom apsorpcijske otopine proporcionalna je intenzitetu propuštenog zračenja, kao i koncentraciji otopine. Matematički, zakon se prikazuje kao

$$-\frac{dI}{dx} = kCI \tag{11}$$

gdje je k konstanta proporcionalnosti ili apsorpcijski koeficijent. Njegova vrijednost ovisi o prirodi apsorpcijskog medija. Ako je I_0 intenzitet zračenja prije prolaska kroz apsorpcijski medij ($x = 0$), tada je I intenzitet zračenja nakon prolaska kroz sloj medija x te vrijede relacije:

$$\int_{I_0}^{I} \frac{dI}{I} = -\int_{x=0}^{x=x} kCdx \quad (12)$$

$$ln\frac{I}{I_0} = -kCx \quad (13)$$

$$\frac{I}{I_0} = e^{-kcx} \quad (14)$$

Jednadžbe (6)-(8) se mogu napisati i na sljedeći način:

$$\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\frac{k}{2.303}Cx = \varepsilon Cx \quad (15)$$

$$log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon Cx \quad (16)$$

$$A = \epsilon Cx \quad (17)$$

gdje je molarni apsorpcijski koeficijent $\varepsilon = \frac{k}{2.303}$ te apsorbancija $A = log\frac{I_0}{I}$. Apsorpcijski spektar se proučava prateći intenzitet upadnog (I_0) i propuštenog zračenja (I). Ako je C množinska koncentracija (mol/L), tada se apsorpcija UV ili vidljivog zračenja prikazuje pomoću Lambert-Beerovog zakona:

$$A = log\frac{I_0}{I} = \epsilon Cx \quad (18)$$

gdje je A apsorbancija ili optička gustoća, ε molarna apsorptivnost ili molarni apsorpcijski koeficijent medija te x debljina apsorpcijskog medija (dužina puta). Dužina puta se može izraziti kao l tako da je $A = \epsilon Cl$. Omjer $\frac{I_0}{I}$ se naziva transmitancijom, T i $\frac{I_0}{I} \times 100$ naziva se postotkom transmitancije, $\%T$. Postoji veza između apsorbancije, A, transmitancije, T i molarnog apsorpcijskog koeficijenta ϵ što je definirano relacijom:

$$A = \epsilon Cx = log\frac{1}{T} = -logT \quad (19)$$

$$\%T = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad (20)$$

$$log\%T = log\frac{I}{I_0} + log100 \quad (21)$$

$$log\%T = -log\frac{I_0}{I} + 2 \quad (22)$$

$$log\%T = -A + 2 \quad (23)$$

$$A = 2 - log\%T \quad (24)$$

3.1.3. UV/VIS spektrofotometri

Instrument za mjerenje apsorpcije u UV/VIS području naziva se UV/VIS spektrofotometar. Glavni dijelovi UV/VIS spektrofotometra su [48]:

a) Izvor zračenja – žarulja s wolframovom niti (vidljivo područje); deuterijeva lampa, ksenonova žarulja i živin luk (UV područje)

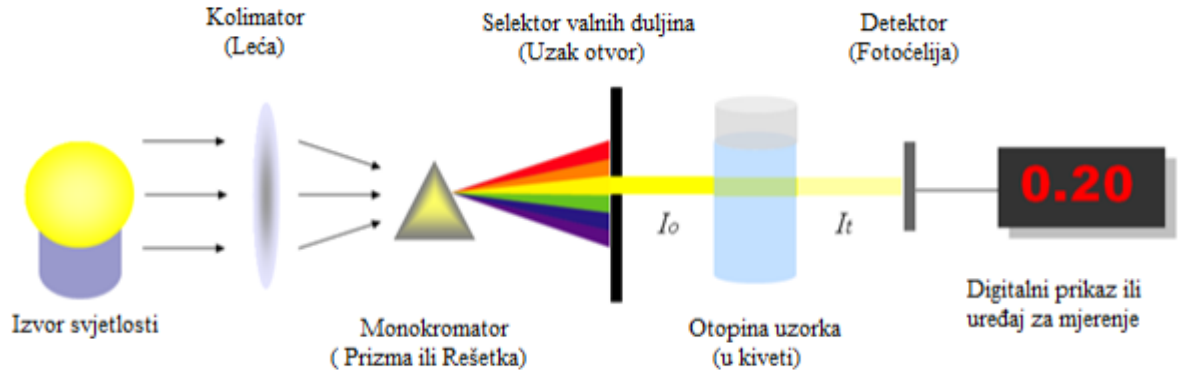
b) Monokromatski sustav (za kontrolu valne duljine) – ulazni otvor, kolimirajuće leće ili konkavno zrcalo, prizma (staklo – vidljivo područje; kvarc, kondenzirani silicij – UV područje) ili difrakcijska rešetka), objektiv za izoštravanje i izlazni otvor

c) Ćelije za uzorke – pravokutne ćelije izrađene od kvarca ili kondenziranog silicija (dužina puta od 1 cm)

d) Detektor zračenja – fotonaponska i fotoemisijska ćelija

e) Procesor signala i sustav za snimanje

Osnovni dijelovi UV/VIS spektrofotometra su prikazani na *Slici 21* [51].



Slika 21. Osnovni dijelovi UV/VIS spektrofotometra [51].

Spektrofotometri se dijele na jednosnopne i dvosnopne spektrofotometre. Kod jednosnopnog spektrofotometra, zračenje prvo prolazi kroz otopinu koja se analizira, dok je kod dvosnopnog spektrofotometra, zračenje podijeljeno u dva jednaka dijela: prvi dio prolazi kroz ćeliju s uzorkom, dok drugi dio zračenja prolazi kroz referentnu ćeliju koja sadrži otapalo. Dvosnopni spektrofotometri mogu imati dva podudarna detektora ili se svjetlost može prenijeti alternativno preko dva svjetlosna puta do detektora [48].

3.1.4. Tauc metoda – Određivanje energijskog procjepa iz UV/VIS spektra

Kao što je i prije navedeno, energijski procjep označava razliku u energiji između vrha valentne vrpce ispunjene elektronima i dna vodljive vrpce bez elektrona te je povezan s električnom vodljivošću materijala. Općenito, u vodičima dolazi do preklapanja vrpci te nema energijskog procjepa, u izolatorima je vrijednost energijskog procjepa velika, dok je za poluvodiče uobičajena međuvrijednost vodiča i izolatora [52]. Točno određivanje energijskog procjepa je ključna za predviđanje fotofizičkih i fotokemijskih svojstava materijala. Posebno, ovaj se parametar često povezuje s fotokatalitičkim svojstvima poluvodiča. Godine 1966. Tauc je predložio metodu za procjenu energijskog procjepa amorfnih poluvodiča pomoću optičkog apsorpcijskog spektra. Tauc metoda se temelji na pretpostavki da se energijski-ovisan apsorpcijski koeficijent α može izraziti sljedećom jednadžbom (25) [53]:

$$(\alpha \cdot h\nu)^{\frac{1}{\gamma}} = B(h\nu - E_g) \tag{25}$$

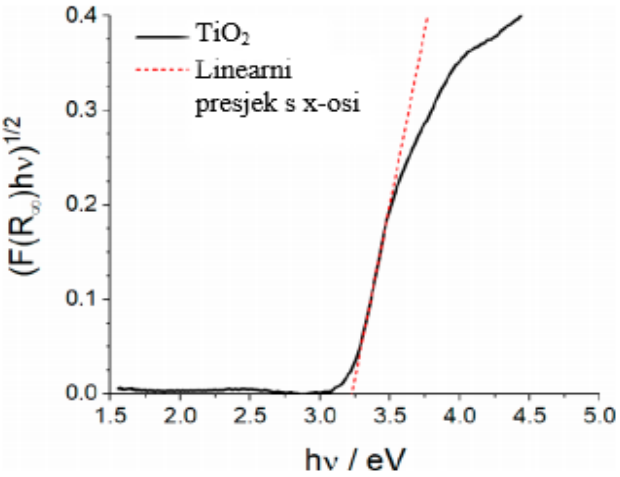
gdje je h Planck-ova konstanta, ν frekvencija zračenja, E_g energijski procjep i B konstanta. Faktor γ ovisi o prirodi prijelaza elektrona i jednak je ½ ili 2 za direktne i indirektne energijske procjepe [54]. Energijski se procjep obično određuje iz spektra difuzne refleksije. Prema teoriji P. Kubelka i F. Munk-a, koja je predstavljena 1931. godine, spektar refleksije može se transformirati u odgovarajući apsorpcijski spektar primjenom Kubelka – Munk funkcije ($F(R_\infty)$, jednadžba (26)):

$$F(R_\infty) = \frac{K}{S} = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} \tag{26}$$

gdje $R_\infty = \frac{R_{uzorak}}{R_{standard}}$ je refleksija beskonačno debelog uzorka, dok su K i S apsorpcijski koeficijent i koeficijent raspršenja. Zamjenom α s $F(R_\infty)$ u jednadžbi (25) dobije se jednadžba (27):

$$(F(R_\infty) \cdot h\nu)^{\frac{1}{\gamma}} = B(h\nu - E_g) \tag{27}$$

Na *Slici 22.* prikazan je spektar refleksije TiO_2 (poluvodič s indirektnim energijskim procjepom) promijenjen prema jednadžbi (25) u odnosu na energiju zračenja. Regija pokazuje strmo, linearno povećanje apsorpcije svjetlosti s povećanjem energije. Točka linearnog presjeka x osi daje procjenu energijskog procjepa [53].



Slika 22. Metoda određivanja energijskog procjepa (E_g) iz Tauc dijagrama. Linearni dio grafikona je ekstrapoliran na os x [53].

3.2. UV/VIS NIR spektroskopija

UV/VIS/NIR spektroskopija je moćna analitička tehnika za određivanje optičkih svojstava (transmitancija, refleksija i apsorbancija) tekućih i krutih tvari. Može se primijeniti za karakterizaciju poluvodičkih materijala, premaza, stakala i drugih istraživačkih i proizvodnih materijala. UV/VIS/NIR uređaj radi u optičkom području od 175 nm do 3300 nm [55]. U ovom uređaju se koristi integracijska sfera kod koje je unutarnja površina sfernog oblika te izrađena od materijala koji raspršuje svjetlost poput barijevog sulfata s visokim stupnjem refleksije. Zahvaljujući integracijskoj sferi, svjetlosni snop koji ulazi u sferu se ravnomjerno raspršuje. Integracijske sfere imaju otvor na položaju na kojem zrači mjerna svjetlost. Prilikom mjerenja snopa svjetlosti, koja prolazi kroz uzorak i ulazi u sferu, uzorak se postavlja na ovaj otvor. Detektor se uglavnom postavlja na dno ili vrh integracijske sfere, gdje nije izravno ozračen mjernom svjetlošću [56].

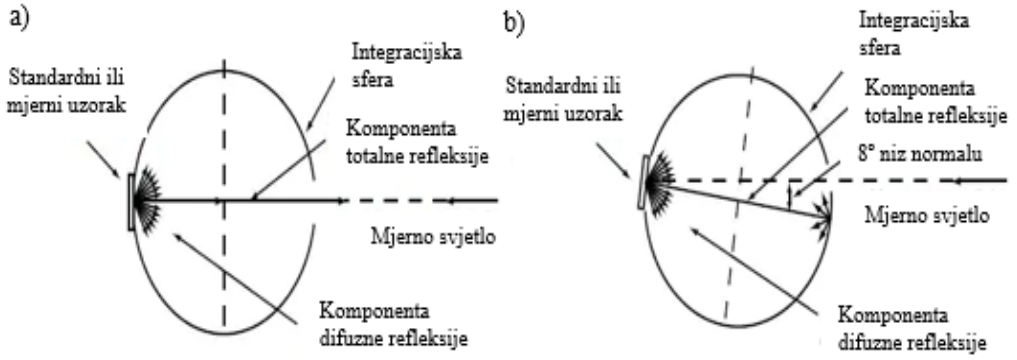
3.2.1. Mjerenje refleksije

Mjerenje refleksije pomoću integracijske sfere se naziva mjerenje relativne refleksije, jer se mjeri refleksija u odnosu na standardni uzorak. Sukladno tome, promjene refleksije standardnog uzorka utječu na mjernu vrijednost uzorka. Također, refleksija se mijenja promjenom standardnog uzorka. Postoje dvije vrste mjerenja refleksije:

1) Difuzna refleksija

2) Totalna refleksija

Kod mjerenja difuzne svjetlosti, mjerna svjetlost se zrači na uzorku kao što je prikazano na *Slici 23a*. Komponenta difuzne refleksije se raspršuje unutar integracijske sfere, a komponenta zrcalne refleksije izlazi van integracijske sfere kroz otvor u koje je ušla mjerna svjetlost. Stoga, mjerenje difuzne refleksije uključuje samo komponentu difuzne refleksije. Kod mjerenja totalne refleksije, mjerna svjetlost se zrači nagnuta 8º od normale uzorka, kao što je prikazano na *Slici 23b*. Ovom metodom mjerenja, komponenta difuzne refleksije se raspršuje unutar integracijske sfere, na isti način kao i kod mjerenja difuzne refleksije, a komponenta zrcalne refleksije se difundira unutar integracijske sfere, jer udara u unutarnju stjenku integracijske sfere. Stoga, mjerenje totalne refleksije uključuje komponentu zrcalne refleksije i komponentu difuzne refleksije [56].



Slika 23. a) Mjerenje difuzne refleksije; b) Mjerenje totalne refleksije [56].

3.3. IR spektroskopija

3.3.1. Osnovni principi IR spektroskopije

Atomi u molekuli nikada nisu u stalnoj poziciji već vibriraju oko ravnotežnih položaja, čak i u čvrstom stanju blizu apsolutne nule. Osim što vibriraju, atomi također i rotiraju. Dakle, molekula ima elektronsku, vibracijsku i rotacijsku energiju. Kada molekula apsorbira infracrveno zračenje, mijenjaju se samo rotacijska i vibracijska energija što uzrokuje vibracijske i rotacijske prijelaze. Do elektronskih prijelaza u ovom slučaju ne dolazi budući da to zahtijeva veću energiju koja odgovara UV-VIS području. Stoga je infracrveni apsorpcijski spektar molekule rezultat prijelaza između vibracijskih i rotacijskih energetskih razina, što se prikazuje pomoću veza koje se nazivaju vibracijsko-rotacijske veze, odnosno IR spektralne veze [48]. IR područje elektromagnetskog zračenja nalazi se između vidljivog i mikrovalnog

područja (*Slika 19.)*, unutar velikog raspona valnih duljina od 1 μm do 1000 μm. Raspon tog spektra podijeljen je na tri manja područja:

a) bliski IR (1,0-2,5 μm),

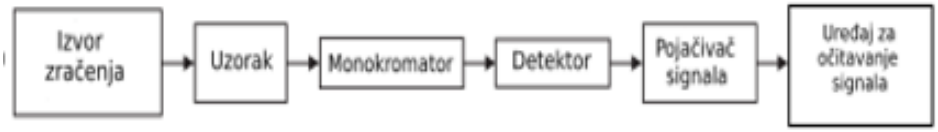
b) srednji IR (2,5-50,0 μm) te

c) daleki IR (iznad 25,0 μm) [57].

Sposobnost molekula da apsorbiraju zračenje karakterističnih valnih duljina IR spektra je snažan alat za objašnjavanje molekulskih struktura. Samo molekule koje imaju promjenu dipolnog momenta tijekom vibracijskih i rotacijskih gibanja mogu apsorbirati IR zračenje. Molekulske vibracije klasificiramo kao vibracije istezanja i savijanja. Istezanje je rezultat kontinuirane izmjene duljine veze između dva atoma. Savijanje se odnosi na promjenu kuta kojeg zatvaraju dvije veze. Promjena duljine veze može biti simetrična (u fazi) i asimetrična (izvan faze), dok promjena kuta veze uključuje njihanje u ravnini (ljuljanje, sjeckanje) i njihanje izvan ravnine (klanjanje i uvrtanje) [58].

3.3.2. IR spektrometar

IR spektrometar je uređaj za mjerenje IR spektra, a sastoji se od izvora zračenja, monokromatora, uzorka, detektora, pojačivača signala i uređaja za očitavanje signala kako je prikazano na *Slici 24*.



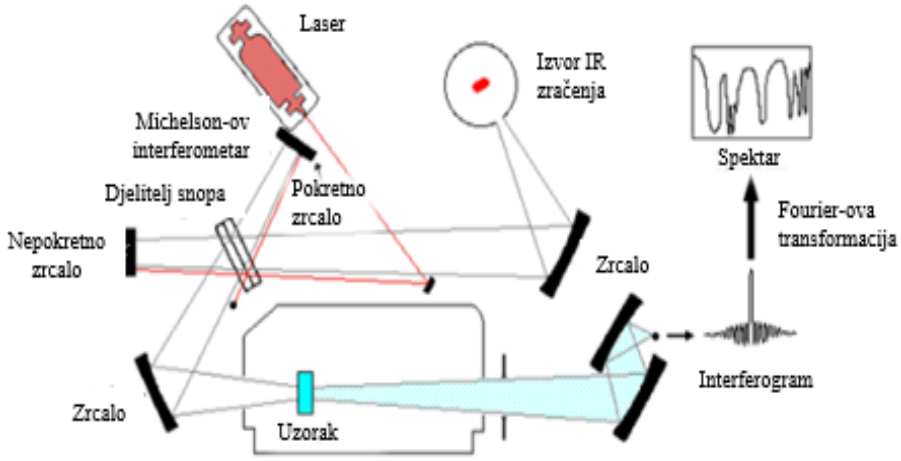
Slika 24. Shemtaski prikaz dijelova IR spektrometra [48].

Izvor zračenja je najčešće Nernstov štapić, Globarov štapić ili žica sa žarnom niti. Kao monokromator se koristi prizma ili rešetka. Staklo ili kvarc se ne mogu upotrebljavati kao prizma budući da jako apsorbiraju IR zračenje. Većina IR spektrometara upotrebljava prizmu od alkalijskih halogenida. Litijev fluorid se koristi za blisko IR područje, kristalni natrijev klorid (kamena sol) za srednje IR područje te kristalni kalijev bromid ili cezijev klorid za veliko IR područje. Kada je riječ o uzorku, IR spektar se može snimiti za plinove, tekućine i krutine. Za IR spektroskopiju većinom se koriste toplinski detektori, primjerice termoelektrična baterija

i bolometar. Detektor pretvara IR energiju u električnu energiju, a potom se signal pojačava uz pomoć pojačivača signala [48].

3.3.2.1. FT-IR spektrometar

Suvremeni spektrometri su nastali razvojem IR spektroskopije s Fourier-ovom transformacijom (*engl. = Fourier Transform Infrared Spectroscopy,* FT-IR) uz primjenu Michelson-ovog interferometra. Interferometar omogućuje snimanje svih frekvencija odjednom. Na *Slici 25.* prikazan je FT-IR spektrometar koji se sastoji od izvora zračenja, djelitelja snopa (napola posrebreno zrcalo), translacijskog zrcala, detektora i optičkog sustava (nepokretno zrcalo). FT-IR spektrometrija se danas koristi u istraživanjima i u industriji kao rutinska metoda i pouzdana tehnika za kontrolu kvalitete, određivanje molekulske strukture, itd [59].



Slika 25. Shematski prikaz modernog FT-IR spektrofotometra [59].

3.3.3. Spektralne linije IR spektra

Identifikacija spoja IR tehnikom uključuje sustavno ispitivanje pojedinih područja IR spektra u svrhu dobivanja informacija kako bi se utvrdila prisutnost ili odsutnost pojedinih frekvencijskih skupina. Jedne od najvažnijih skupina su upravo:

a) Područje istezanja vodika u području od 3700 cm^{-1} do 2700 cm^{-1}

b) Trostruka veza u području od 2700 cm^{-1} do 1850 cm^{-1}

c) Dvostruka veza u području od 1950 cm^{-1} do 1550 cm^{-1}

d) Područje „otiska prsta“ između 1500 cm^{-1} i 700 cm^{-1}

Apsorpcijski vrhovi u području od 3700 cm^{-1} do 3100 cm^{-1} su uglavnom rezultat različitih O-H i N-H vibracijskih istezanja. Alifatske C-H vibracije spadaju u područje između 3000 cm^{-1} i 2850 cm^{-1}. Acetilenske C-H veze su jake i pokazuju apsorpcijske vrpce pri 3300 cm^{-1}. Vodik karbonilne skupine aldehida obično proizvodi različit vrh u području od 2745 cm^{-1} do 2710 cm^{-1}.

U području od 2700 cm^{-1} do 1850 cm^{-1} zračenje apsorbira ograničen broj skupina, stoga je njihova prisutnost odmah vidljiva. Istezanje trostruke veze rezultira vrhom između 2250 cm^{-1} i 2225 cm^{-1} za C≡N vezu te 2260 cm^{-1} i 2190 cm^{-1} za – C≡C – vezu.

U području od 1950 cm^{-1} do 1550 cm^{-1} karakteristične su vibracije istezanja karbonilne skupine. Ketoni, aldehidi, kiseline, amidi i karbonati imaju apsorpcijski vrh pri oko 1700 cm^{-1}. Esteri, kiselinski kloridi i anhidridi kiselina imaju tendenciju apsorpcije pri malo višim valnim brojevima, odnosno od 1770 cm^{-1} do 1725 cm^{-1}. Konjugacija ima tendenciju smanjenja apsorpcijskog vrha za oko 20 cm^{-1}. Esteri imaju izražen C – O – R vrh istezanja pri otprilike 1200 cm^{-1}, dok aldehidi imaju karakterističan vrh istezanja vodika pri otprilike 2700 cm^{-1}. Apsorpcijski vrhovi koji proizlaze iz C = C i C = N vibracija istezanja nalaze se u području od 1690 cm^{-1} i 1600 cm^{-1}. Područje između 1650 cm^{-1} i 1450 cm^{-1} daje bitne informacije o aromatskim prstenovima. Aromatski spojevi s niskim stupnjem supstitucije imaju četiri vrha pri 1600 cm^{-1}, 1580 cm^{-1}, 1500 cm^{-1} i 1460 cm^{-1}.

Područje od 1500 cm^{-1} do 700 cm^{-1} koje odgovara skeletnim vibracijama naziva se područjem „otiska prsta“ (*engl. = fingerprint region*). IR vrpce u tom području nazivaju se vrpcama otiska prsta. Većina jednostrukih veza uzrokuje apsorpcijske vrpce pri ovim frekvencijama jer su njihove energije prilično jednake te dolazi do jakih interakcija između susjednih veza. Nekoliko važnih grupnih frekvencija se nalazi u ovom području, primjerice C – O – C vibracije istezanja kod etera i estera pri otprilike 1200 cm^{-1} i C – Cl vibracije istezanja pri 700 cm^{-1} do 800 cm^{-1} [48].

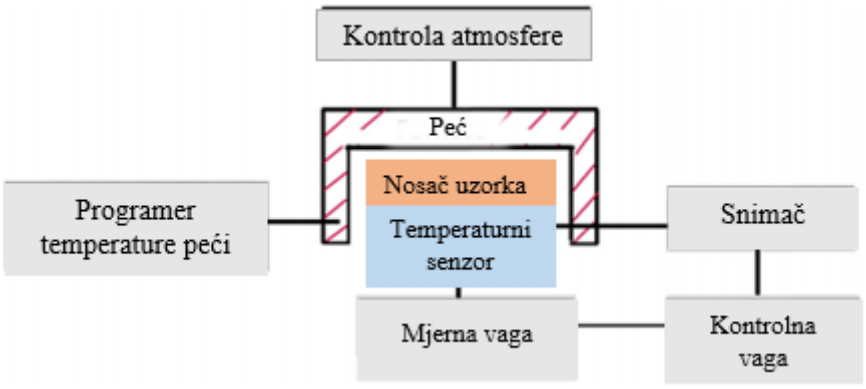
3.4. Termogravimetrijska analiza

3.4.1. Osnovni principi termogravimetrijske analize

Termogravimetrijska analiza (*engl. = Thermogravimetric analysis,* TGA) je tehnika u kojoj se masa tvari prati kao funkcija temperature ili vremena. U ovoj se analizi uzorak podvrgava programu kontrolirane temperature u kontroliranoj atmosferi. TGA može mjeriti širok raspon svojstava, kao što su toplinska stabilnost, oksidativna stabilnost, utjecaji različitih atmosfera, vlaga i sadržaj hlapivih tvari, a ponekad i sastav višekomponentnih sustava [60]. Uz predviđanje toplinske stabilnosti uzorka, također je moguće proučavati kinetiku kemijskih reakcija u različitim uvjetima pomoću TGA. Za istraživanje kinetike postaje bitno optimizirati čimbenike ili uvjete koji utječu na promjenu mase uzorka tijekom eksperimentalnog razdoblja. Čimbenici koji utječu na promjenu mase uključuju težinu i volumen uzorka uzetog za analizu, fizikalni oblik uzorka, oblik kao i priroda držača uzorka, priroda atmosfere u kojoj se analiza vrši, tlak atmosfere u komori za uzorke tijekom analize i brzina zagrijavanja ili hlađenja [61].

3.4.2. Instrumentacija za termogravimetrijsku analizu

Na *Slici 26.* prikazana je termovaga. Ona se smatra srcem TGA jedinice. Sastoji se od nekoliko podjedinica, kao što su električna mikrovaga, držač uzorka, peć, programer temperature i snimač.



Slika 26. Shematski prikaz termovage [61].

Mikrovaga je najznačajnija komponenta termovage. Glavna svrha mikrovage je bilježenje promjena povezanih s masom uzorka. Važne karakteristike koje idealna mikrovaga treba posjedovati su sljedeće:

a) Promjenu mase uzorka treba zabilježiti točno i na ponovljiv način u različitim atmosferskim uvjetima temperature.

b) Treba prikladno osigurati elektroničke signale kako bi se precizno zabilježila promjena mase.

c) Elektronički signal treba osigurati neposredan i brz odgovor na promjenu mase.

d) Treba imati mogućnost automatske regulacije mase.

e) Mora postojati visok raspon mehaničke i električne stabilnosti.

f) Na mikrovagu ne smiju utjecati vibracije.

g) Rad mikrovage trebao bi biti prilagođen korisniku.

Kod TGA analize, nosači uzorka ili lončići se razlikuju po obliku, veličini i materiju. Glavni materijali za izradu lončića su aluminij, platina i kvarc. Povremeno se koristi i nekoliko drugih materijala, poput nehrđajućeg čelika, stakla i grafita. Upotreba lončića u TGA izrađenih od različitih materijala ovisi o rasponu temperatura potrebnih za izvođenje pokusa. Potrebno je da lončić ima najmanje 100 °C veću toplinsku stabilnost u usporedbi s eksperimentalnim temperaturnim uvjetima. Također, lončić odabran za određeni eksperiment treba učinkovito i ravnomjerno prenositi toplinu na uzorak.

Nadalje, peć kod TGA analize treba biti projektirana tako da se može postići linearna brzina zagrijavanja. Ona se sastoji od vruće zone u kojoj se nalaze i lončić i uzorak. Ovdje treba uzeti u obzir da temperatura lonca kao i uzorka odgovara temperaturi peći. Različite vrste materijala se koriste za izradu grijaćih zavojnica prisutnih u peći. Treba osigurati da nema magnetske interakcije između uzorka i grijaćih zavojnica, jer to može dovesti do promjene težine uzorka. Osim toga, veličina peći također igra važnu ulogu u točnosti mjerenja. Peć velike mase može izdržati pojačani temperaturni režim i osigurati jednoliku vruću zonu, ali je potrebna veća vremenska skala za postizanje ciljane temperature. S druge strane, peć male mase može osigurati brzo zagrijavanje, ali postoje poteškoće u kontroli brzine porasta temperature.

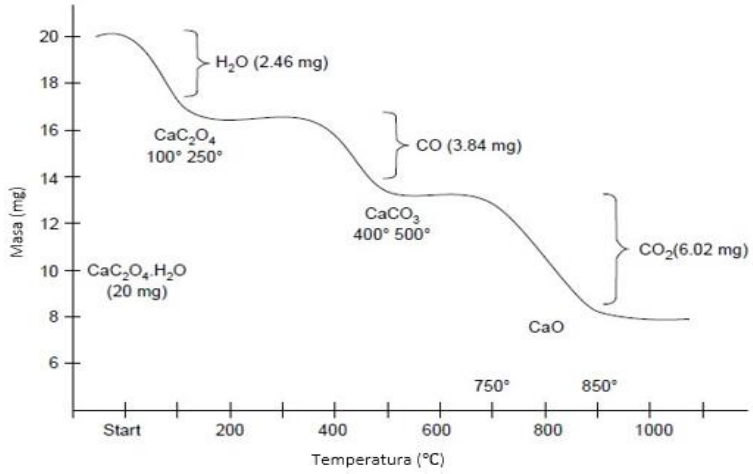
Za mjerenje temperature koristi se termoelement. Razne vrste materijala se koriste za izradu termoelementa kao npr. legure volframa ili platine. Za temperaturne uvjete ispod 1100 °C se koriste aluminijske legure, dok za temperaturne uvjete iznad 1100 °C materijali od volframa. Sam položaj termoelementa ima vodeću ulogu u preciznom mjerenju tijekom analize.

Programer temperature se u osnovi koristi za kontrolu brzine zagrijavanja kada temperature tijekom analize nastoji porasti. Brzina zagrijavanja je prilagođena za bilježenje u stupnjevima po minuti. Ona se može smatrati konstantnom kada je krivulja temperature u odnosu na vrijeme linearna.

Jedinica za snimanje podataka je u osnovi mikroračunalo koje se koristi za snimanje izlazne vrijednosti koju pruža vaga i peć. Mikroračunalo omogućuje spremanje i iscrtavanje krivulje gubitka temperature u odnosu na težinu pomoću unaprijed instaliranog softvera [61].

3.4.3. Interpretacija termogravimetrijske krivulje

Termogravimetrijska krivulja obično predstavlja grafikon promjene mase u funkciji temperature ili vremena. Prema pozitivnoj ili negativnoj varijaciji mase očitane iz termogravimetrijske krivulje moguće je klasificirati toplinske procese. Pozitivna varijacija mase odgovara adsorpciji, oksidaciji i redukciji, dok negativna varijacija mase odgovara desorpciji, toplinskom razlaganju (uz stvaranje hlapivih tvari), oksidaciji (izgaranje), isparavanju i sublimaciji [62]. Na *Slici 27.* prikazana je termogravimetrijska krivulja za kalcijev oksalat monohidrat. U prvom se koraku kristalna voda iz kalcijeva oksalata monohidrata gubi što odgovara masi od 2,46 mg, odnosno 1 molu H_2O u temperaturnom rasponu od 100-250 °C. Nakon gubitka mase ostaje bezvodni oksalat. U drugom koraku, 1 mol ugljikova monoksida se razvija iz kalcijeva oksalata, što odgovara masi od 3,84 mg u temperaturnom rasponu od 400-500 °C. Nakon gubitka mase ostaje kalcijev karbonat. U trećem koraku, 1 mol CO_2 se razvija iz kalcijeva karbonata što odgovara masi od 6,02 mg u temperaturnom rasponu od 700-850 °C. Nakon gubitka mase nastaje kalcijev oksid [63].



Slika 27. Termogravimetrijska krivulja kalcijeva oksalata monohidrata [63].

3.5. Rendgenska difrakcija (XRD)

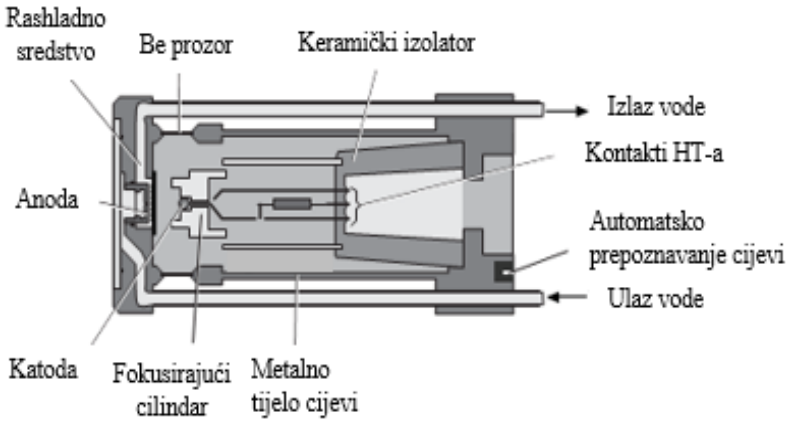
3.5.1. Osnovni principi rendgenske difrakcije (XRD)

X-zrake su elektromagnetski valovi s pripadajućim valnim duljinama ili snopovi fotona s povezanim energijama. Valne duljine X-zraka nalaze se u rasponu od 0,01 nm do 10 nm, što odgovara energijama u rasponu od 0,125 do 125 keV. Postoji nekoliko metoda za dobivanje X-zraka dovoljnog intenziteta za rendgensku difrakciju. Najčešće metode su:

1) Bombardiranje mete prikladnog materijala (anoda) s fokusiranim snopom elektrona – maksimalni postignuti intenzitet X-zraka ograničen je najvećom snagom, koju ograničava sustav hlađenja stacionarne anode. Ti izvori rendgenskih zraka nazivaju se zatvorenim rendgenskim cijevima.

2) Odstupanje elektrona velike energije elektromagnetskim poljima, što dovodi do emisije rendgenskih zraka – koriste se u sinkrotronima koji daju jak intenzitet rendgenskih zraka, ali su veliki i skupi te zbog toga dostupni samo u velikim istraživačkim centrima.

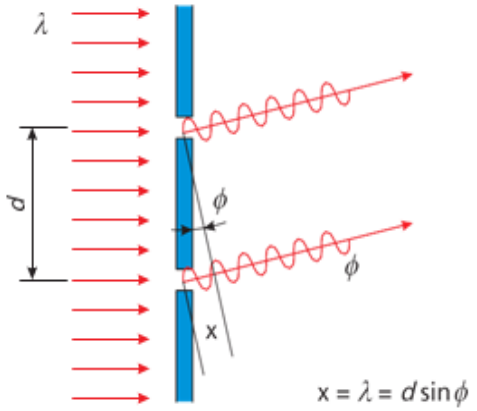
Na *Slici 28.* prikazana je zatvorena rendgenska cijev kod koje elektrone emitira vruća nit, katoda. Razlika visokog napona (U) između katode i anode ubrzava elektrone velikom brzinom prema anodi, što rezultira linijskom slikom niti na anodi. Kinetička energija elektrona pretvara se uglavnom u toplinu (99%) i rendgensko zračenje (1%). Stoga se anoda mora učinkovito hladiti. X-zrake se emitiraju iz anodne cijevi kroz tanke prozore od berilija [65].



Slika 28. Shematski prikaz zatvorene rendgenske cijevi [65].

Kao posljedica pravilnog rasporeda atoma u krutoj tvari, koherentno raspršenje x-zraka na atomima dovodi do konstruktivnih interferencija pod određenim, dobro definiranim kutovima. Taj efekt je sličan difrakciji vidljive svjetlosti na rešetkama s nm skalom razmaka

blizu valne duljine svjetlosti što je prikazano na *Slici 29*. Kristal se može promatrati kao trodimenzionalna rešetka s razmakom od nekoliko Å, a efekti difrakcije se mogu primijetiti kada je valna duljina dolaznog rendgenskog fotona slične veličine.

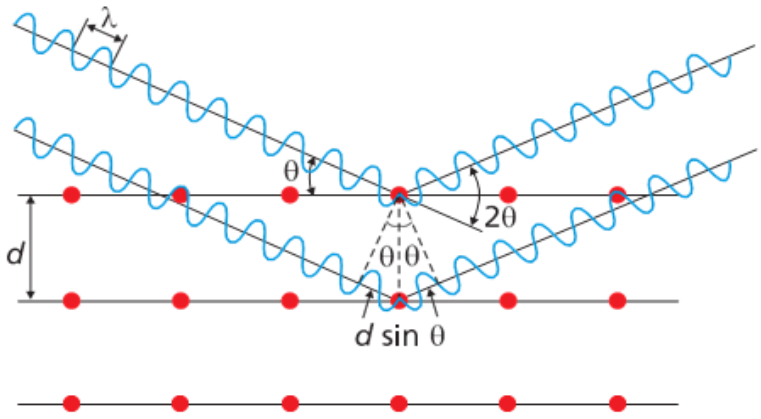


Slika 29. Konstruktivna interferencija na rešetki (vidljivo svjetlo) [64].

Godine 1913. W. H. Bragg i W. L. Bragg su opisali difrakciju i interferenciju X-zraka u kristalu kao refleksije na atomskim ravninama kristalne rešetke. Položaji refleksija se izračunavaju pomoću razlike optičkog puta 2s, gdje je $s = d \sin \theta$, između dvije reflektirane zrake na susjednim međuplanarnim razmacima. Kao i u optici vidljivog svjetla, maksimumi se proizvode za cjelobrojne višekratnike λ. Prema tome, Bragg-ov zakon je dan jednadžbom (28):

$$2d \sin \theta = n\lambda \tag{28}$$

gdje je d međuplanarni razmak d_{hkl} (hkl: Millerovi indeksi), θ Bragg-ov kut θ_B, 2θ kut između upadnog i odbijenog snopa, n redoslijed interferencija gdje je n = 1,2,3…, normalno n = 1 i λ valna duljina. Na *Slici 30.* grafički je prikazan Bragg-ov zakon.



Slika 30. Grafički prikazan Bragg-ovog zakona [64].

Intenzitet refleksije uglavnom je određen sljedećim parametrima:

a) Faktor strukture – određen simetrijom kristala, položajem atoma u jediničnoj ćeliji i brojem elektrona atoma (amplituda difrakcijskog vala kvadratno ovisi o tom broju)
b) Količina materijala
c) Apsorpcija u materijalu

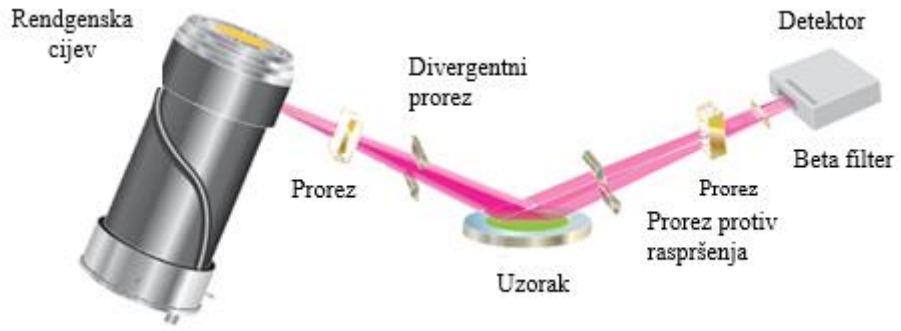
Samo one refleksije koje poštuju pravilo $h + k + l = 2n$ su vidljivi. Zbog toga se refleksije (100) i (111) ne opažaju te difraktogram počinje refleksijom (110).

Čimbenici koji utječu na širinu i ukupni oblik refleksije mogu biti podijeljeni u dvije glavne kategorije [64]:

a) Učinci povezani s instrumentima – geometrija difraktometra, posebne optičke komponente X-zraka i njihove postavke i sustav detekcije
b) Učinci povezani s uzorkom – prosječna veličina kristalita, mikro-naprezanje nastalo uslijed nedostataka u kristalnoj rešetki

3.5.2. Rendgenska difrakcija na prahu (PXRD)

Rendgenska difrakcija na prahu (*engl. = Powder X-Ray Diffraction,* PXRD) je brza analitička tehnika koja se koristi za identifikaciju kristalnih materijala iz koje se mogu izvući informacije o dimenzijama jedinične ćelije. Metoda se zasniva na konstruktivnim interferencijama monokromatskog rendgenskog zračenja i kristalnog uzorka [65]. U difraktometru praha rendgenske zrake koje proizvodi cijev prolaze kroz primarne optičke komponente, ozračuju uzorak, difraktiraju se, prolaze kroz sekundarne optičke komponente i ulaze u detektor. Promjenom kuta difrakcije bilježe se intenziteti za stvaranje difraktograma koji prikazuju intenzitet u odnosu na kut difrakcije. Na *Slici 31.* prikazan je klasični difraktometar praha u Bragg-Brentano geometriji ili refleksijskoj geometriji s komponentama za mjerenje refleksije. Ova geometrija je najčešće korištena geometrija za faznu analizu. Žarišna točka cijevi, površina uzorka i otvor detektora postavljeni su na takozvani krug fokusiranja. U Bragg-Brentano geometriji, difrakcijski kut je uvijek dvostruki upadni kut [64].



Slika 31. Klasični difraktometar praha u Bragg-Brentano geometriji ili refleksijskoj geometriji s komponentama za mjerenje refleksije [64].

Skeniranjem uzorka kroz raspon 2θ kutova daje sve moguće difrakcijske smjerove rešetke budući da su u praškastom materijalu rešetke nasumično orijentirane. Prevođenje difrakcijskih maksimuma u udaljenost između ploha kristalne rešetke omogućuje identifikaciju uzorka, budući da svaki uzorak ima set jedinstvenih udaljenosti između ploha kristalne rešetke, a time i difrakcijskih maksimuma. Uzorak se identificira usporedbom difrakcijskih maksimuma uzorka s difrakcijskim maksimumima poznatog materijala ili difrakcijskim maksimumima iz baza podataka [65]. Analizom difrakcijskih maksimuma mogu se odrediti veličine kristalita i unutarnja deformacija koristeći Sherrer-ovu i Williamson – Hall metodu.

3.5.3. Sherrer-ova metoda

Difrakcijski maksimumi u nanokristalima se proširuju zbog efekta veličine kristalita i efekta unutarnje deformacije. Proširenje se nadalje sastoji od dva dijela, a to su fizikalno proširenje i instrumentalno proširenje. Instrumentalno proširenje se korigira tako da se od mjerenog proširenja oduzme instrumentalno proširenje. Snimanjem kristalnog silicija koji se koristi kao standardni referentni materijal i nosač uzoraka odrađuje se kalibracija pozicije maksimuma i računa se instrumentalno proširenje. Fizikalno i instrumentalno proširenje se mjeri kao širina linije na polovici visine (*engl. = Full Width at Half Maximum,* FWHM). Koristeći korigirano fizikalno proširenje i Sherrer-ovu jednadžbu, danu jednadžbom (29). može se izračunati prosječna veličina kristalita.

$$D = \frac{0{,}9\,\lambda}{\beta}\,\frac{1}{\cos\theta} \qquad (29)$$

U jednadžbi (29) λ je valna duljina zračenja, vrijednost 0,9 je geometrijski faktor, β je FWHM a θ je difrakcijski kut.

3.5.4. Williamson – Hall metoda

Sherrer-ova formula uzima u obzir samo veličinu kristalita kao efekt koji utječe na proširenje difrakcijskog maksimuma, ali ne uzima u obzir unutarnje deformacije strukture rešetke. Deformacije strukture nastaju zbog mogućih točkastih defekata, granica zrna, dodirnih točaka više zrna i grešaka u slijedu slaganja mrežnih ravnina. Postoje brojne metode koje uzimaju u obzir i deformacije kao uzrok proširenja maksimuma, a među njima je najlakša i najjednostavnija Williamson – Hall metoda. Prema toj metodi proširenje difrakcijskog maksimuma je rezultat proširenja zbog veličine i deformacije kristalita te se ukupno proširenje računa kao zbroj pojedinih proširenja. Postoji nekoliko različitih modela Williamson – Hall metode, a u ovom radu je korišten najjednostavniji model – Model uniformne deformacije.

3.5.4.1. Model uniformne deformacije

Model uniformne deformacije (*engl. = Uniform Deformation Model,* UDM) pretpostavlja, kao što mu samo ime kaže, uniformu deformaciju kroz kristalnu rešetku. Drugim riječima rečeno, UDM model pretpostavlja izotropnu deformaciju. Ova deformacija uzrokuje proširenje difrakcijskog maksimuma koje možemo opisati jednadžbom (30):

$$\beta_{deformacija} = 4\varepsilon \tan\theta \tag{30}$$

U jednadžbi $\beta_{deformacija}$ je proširenje uzrokovano deformacijom, ε je unutarnja deformacija, a θ je kut difrakcijskog maksimuma. Williamson – Hall metoda ukupno proširenje definira kao zbroj proširenja uzrokovanog deformacijom i proširenja zbog veličine kako je napisano u jednadžbi (31):

$$\beta_{ukupno} = \beta_{veličina} + \beta_{deformacija} \tag{31}$$

U jednadžbu (31) se može uvrstiti jednadžba za proširenje uzrokovano deformacijom i Sherrer-ova jednadžba te se dobije jednadžba ukupnog proširenja difrakcijskog maksimuma prema modelu uniformne deformacije koja je iskazana u jednadžbi (32):

$$\beta_{ukupno} = \frac{0{,}9\,\lambda}{D}\,\frac{1}{\cos\theta} + 4\varepsilon \tan\theta \tag{32}$$

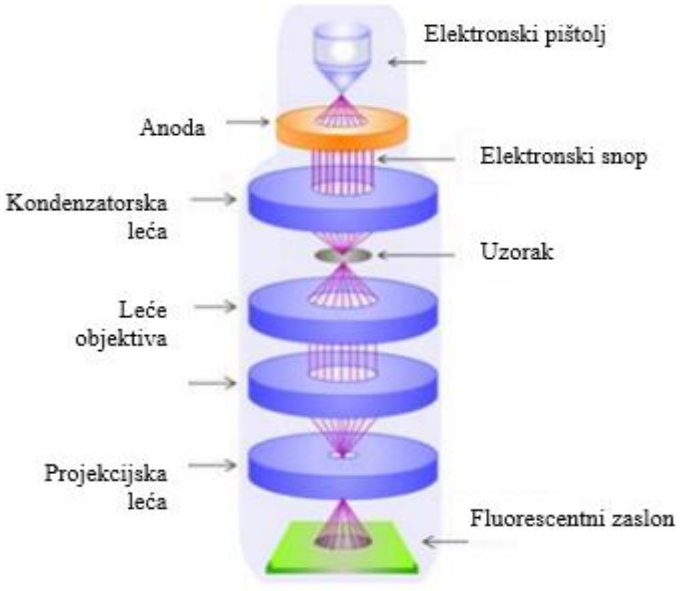
Preuređenjem jednadžbe (32) dobivamo jednadžbu (33) koja se naziva i jednadžba modela uniformne deformacije:

$$\beta_{ukupno} \cos\theta = \frac{0{,}9\,\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin\theta \qquad (33)$$

Jednadžba (33) je jednadžba pravca pri čemu je nagib pravca $4\varepsilon \sin\theta$ i iz njega se može izračunati deformacija, a odsječak na osi y je $\frac{0{,}9\,\lambda}{D}$ i iz njega se može izračunati deformacija [66].

3.6. Transmisijska elektronska mikroskopija (TEM)

Transmisijska elektronska mikroskopija (*engl. = Transmission electron microscopy,* TEM) je tehnika u kojoj se uzorak osvjetljava snopom elektrona u visokom vakuumu te se ti isti elektroni detektiraju nakon prolaska kroz uzorak. Transmisijski elektronski mikroskop je analitički uređaj koji omogućuje vizualizaciju i analizu uzoraka u području od mikrometra do nanometra. Fokusirani snop elektrona velike energije omogućuje detaljno mikrostrukturno ispitivanje pomoću snimanja visoke rezolucije i velikog povećanja [67]. Elektronski pištolj na vrhu uređaja emitira elektrone koji putuju kroz vakuumsku cijev mikroskopa. Za razliku od svjetlosnog mikroskopa, koji koristi staklene leće za fokusiranje svjetlosti, transmisijski elektronski mikroskop koristi elektromagnetske leće koje fokusiraju elektrone u vrlo fini snop. Taj snop zatim prolazi kroz uzorak, koji je vrlo tanak, a elektroni se raspršuju ili udaraju u fluorescentni zaslon na dnu mikroskopa. Na ekranu se pojavljuje slika uzorka s različitim dijelovima prikazanim u različitim nijansama ovisno o gustoći [68]. Na *Slici 32.* prikazani su dijelovi transmisijskog elektronskog mikroskopa [69].



Slika 32. Dijelovi transmisijskog elektronskog mikroskopa [69].

Osim što se TEM koristi u proučavanju bioloških i medicinskih materijala, ona ima značaj utjecaj u područjima kao što su: znanost o materijalima, geologiji, znanosti o okolišu, itd [67].

3.6.1. Prednosti i nedostaci TEM-a

Prednosti TEM-a su [70]:

a) Značajno povećanje rezolucije
b) Širok raspon primjene u različitim znanstvenim, obrazovnim i industrijskim područjima
c) Pružanje informacija o složenosti strukture
d) Uvid u površinske značajke, oblik i veličinu
e) Jednostavno rukovanje

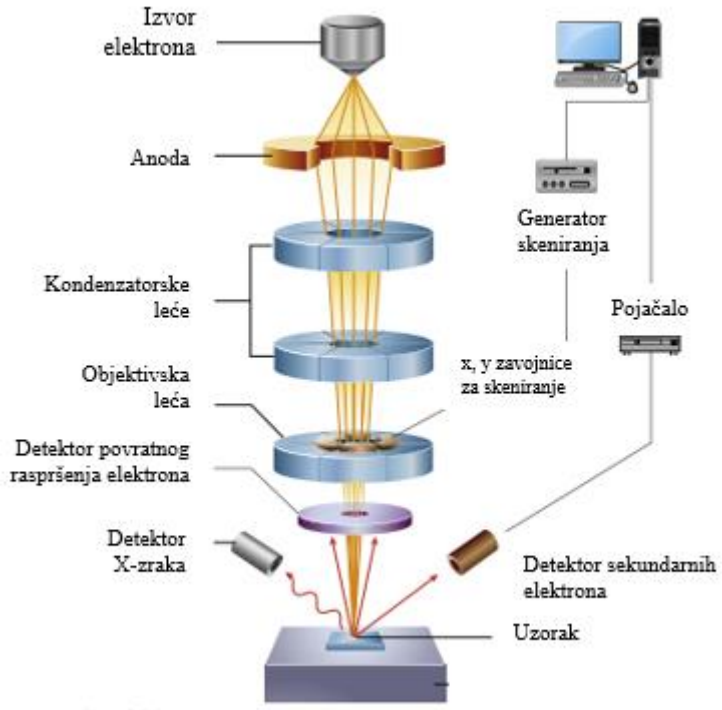
Nedostaci TEM-a su:

a) Uređaji su vrlo skupi
b) Mukotrpna priprema uzorka
c) Ograničenje uzoraka na one koji su propusni za elektrone i sposobni podnijeti visoki vakuum
d) Prikazi su crno-bijele boje
e) Elektronski mikroskopi su osjetljivi na vibracijska i elektromagnetska polja te bi trebali biti smješteni u područje koje ih izolira od moguće izloženosti

3.7. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

U skenirajućoj elektronskoj mikroskopiji (*engl. = Scanning Electron Microscopy,* SEM) elektronski snop skenira cijelu površinu uzorka. U svakoj točki signali se emitiraju iz uzorka te se prikupljaju u detektoru. Signal detektora je sinkroniziran s poznatim položajem snopa na uzorku, a intenzitet signala se koristi za modeliranje odgovarajućeg prikaza površine uzorka. Signali, prikupljeni u seriji, se kombiniraju u sliku čija dimenzija/raspodjela piksela ovisi o odabranom uzorku skeniranja. Na *Slici 33.* prikazani su dijelovi skenirajućeg elektronskog mikroskopa. Elektronski pištolj u SEM-u obično ubrzava elektrone naponom 1 – 30 kV. Tlak unutar komore je obično niski vakuum, 0,1 – 10^{-4} Pa. Elektromagnetske leće se

koriste za fokusiranje elektronskog snopa i pomicanje snopa preko uzorka za stvaranje slike. U modernim uređajima, niz različitih uzoraka skeniranja je unaprijed programirano za korisnika, uključujući podesive dimenzije skeniranja, brzina skeniranja, vrijeme zadržavanja na jednom mjestu i ponavljanje postupka. Ovi parametri omogućuju korisniku visok stupanj kontrole procesa snimanja [71].



Slika 33. Dijelovi skenirajućeg elektronskog mikroskopa [71].

SEM ima različite primjene u brojnim znanstvenim i industrijskim poljima, osobito tamo gdje je karakterizacije čvrstih materijala korisna. Osim topografskih, morfoloških i informacija o sastavu, skenirajući elektronski mikroskop može detektirati i analizirati površinske prijelome, pružiti informacije o mikrostrukturi, ispitati površinu onečišćenja, otkriti prostorne varijacije u kemijskom sastavu, pružiti kvalitetne kemijske analize i identificirati kristalnu strukturu. Osim toga, ima praktične industrijske i tehnološke primjene poput pregleda poluvodiča i različitih minijaturnih proizvoda kao mikročipova [72].

3.7.1. Prednosti i nedostaci SEM-a

Prednosti SEM-a su [72,73]:

a) Brzo snimanje
b) Detaljno trodimenzionalno i topografsko snimanje uzorka
c) Jednostavno za rukovanje
d) Generiranje podataka u digitalnom obliku
e) Minimalan zahtjev pripreme uzoraka

Nedostaci SEM-a su:

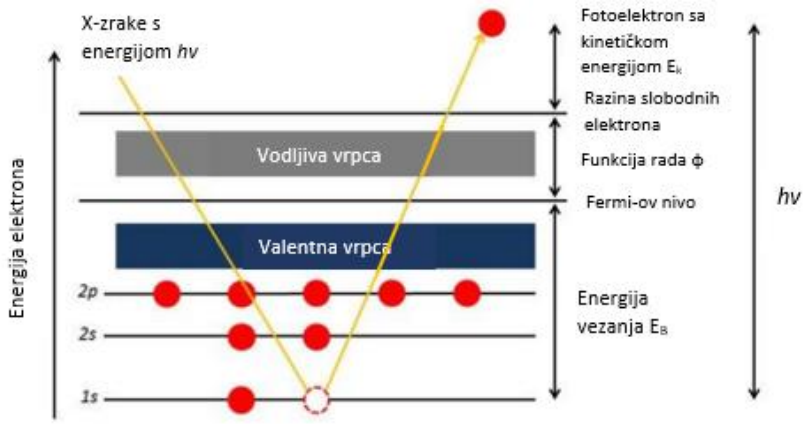
a) Uređaji su veliki i skupi
b) Uređaj se treba nalaziti u području bez ikakvih mogućih električnih, magnetskih ili vibracijskih smetnji
c) Potrebna je posebna obuka za rad
d) Snimanje je ograničeno na čvrste i dovoljno male uzorke koji mogu da stanu unutar vakuumske komore

3.8. Rendgenska fotoelektronska spektroskopija (XPS)

Rendgenska fotoelektronska spektroskopija (*engl. = X-ray Photoelectron Spectroscopy,* XPS) ili elektronska spektroskopija za kemijsku analizu (*engl. = Electron Spectroscopy for Chemical Analysis,* ESCA) je tehnika koja analizira elemente koji čine površinu uzorka, njegov sastav i kemijsko vezanje zračenjem x-zraka na površini uzorka i mjerenjem kinetičke energije fotoelektrona emitiranih s površine uzorka [74]. Ova tehnika se temelji na fotoelektričnom efektu. Kada snop rendgenskih zraka udari u površinu uzorka, elektroni u površini mogu apsorbirati energiju fotona i biti ekscitirani. U nekim slučajevima, ovi elektroni mogu izaći iz materijala domaćina (ionizacija) (*Slika 34.*) Mjerenjem kinetičke energije odbjeglih elektrona može se odrediti energija vezanja elektrona pomoću Einstein-ove fotoelektrične jednadžbe:

$$E_k = hv - E_B - \varphi \quad (34)$$

gdje je E_k kinetička energija fotoelektrona, hv energija X-zraka, E_B energija vezanja fotoelektrona i φ funkcija rada (konstanta s prosječnom vrijednošću između 3 i 5 eV). E_B pokazuje vrstu i valenciju elemenata u ispitivanom uzorku. Iako X-zrake mogu lako prodrijeti u uzorak, samo fotoelektroni blizu površine uzorka (~ 10 nm debljine) mogu izaći iz uzorka bez značajnog gubitka energije [75].



Slika 34. Fotoelektrični efekt [75].

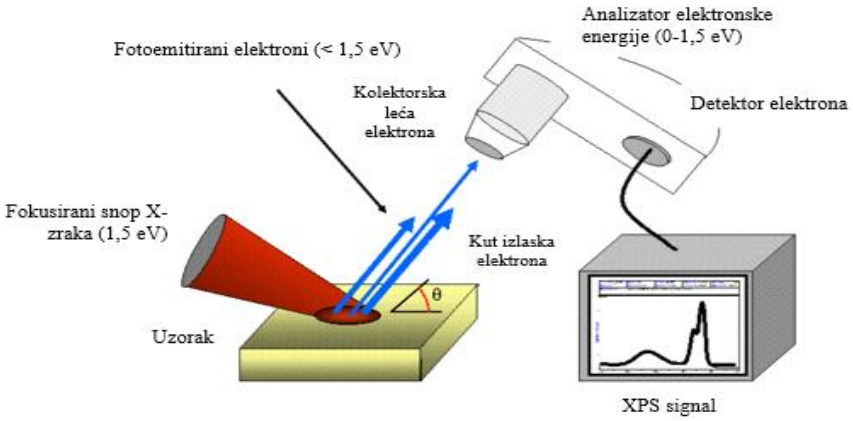
Glavne komponente XPS sustava (*Slika 35.*) [76] su:

a) Izvor zračenja – Al Kα (1486,6 eV) ili Mg Kα (1253,6 eV) X-zrake

b) Nosač uzorka

c) Analizator – elektroni različitih energija se identificiraju primjenom električnog i magnetskog polja; hemisferni analizatori

d) Detektor i procesor signala



Slika 35. Glavne komponente XPS sustava [77].

Uobičajeni XPS spektar je graf/dijagram broja otkrivenih elektrona pri određenoj energiji vezanja. Svaki element proizvodi skup karakterističnih vrhova. Ti vrhovi odgovaraju konfiguraciji elektrona unutar atoma, npr. 1*s*, 2*s*, 2*p*, 3*s*, itd. Broj otkrivenih elektrona u svakom piku je izravno povezan s količinom elementa unutar volumena uzorkovanja XPS-a. Za generiranje atomskih postotnih vrijednosti, svaki XPS signal se korigira dijeljenjem intenziteta s faktorom relativne osjetljivosti (*engl. = Relative sensitivity factor,* RSF) i normalizira se na sve otkrivene elemente [77]. Podaci koje XPS pruža o površinskim slojevima i strukturama materijala važni su za različite industrijske i istraživačke primjene. XPS se najčešće koristi kod istraživanja nanomaterijala i u proizvodnji elektroničkih uređaja, kao i u površinskim obradama materijala [78].

4. EKSPERIMENTALNI DIO

4.1. Materijali i metode za sintezu spojeva

Za sintezu anorganskih oksida (odabrani su TMO spojevi) pod oznakama CuH, CuH1, CuH3, CuH5, CuE, NiE i NiH od kemikalija je korišteno:

- bakrov(II) acetat monohidrat, $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$
- niklov(II) acetat tetrahidrat, $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$
- natrijev hidroksid (NaOH)
- histidin
- etilendiamin tetraoctena kiselina (EDTA)
- deionizirana voda

Za ultrazvučnu sintezu anorganskih oksida, tj. TMO spojeva korištena je Bandelin Sonorex ultrazvučna kupelj koja je prikazana na *Slici 36*.



Slika 36. Bandelin Sonorex ultrazvučna kupelj.

4.2. Ultrazvučna sinteza spojeva i opažanja

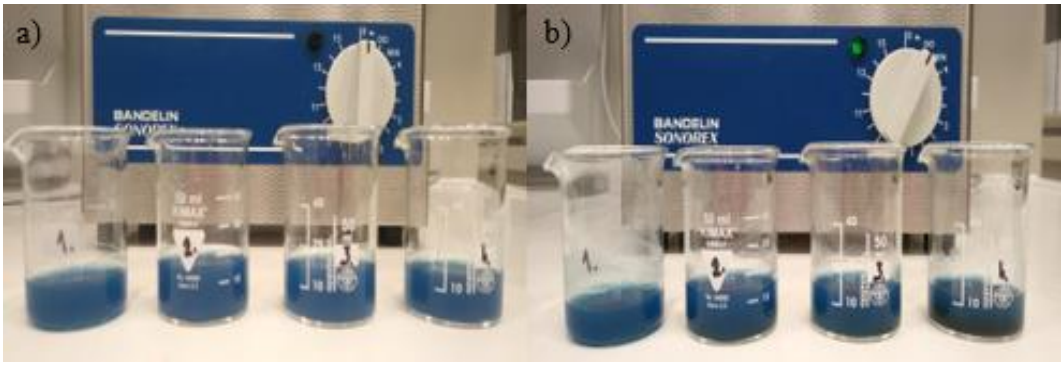
U *Tablici 2.* su prikazani polazni reagensi koji su korišteni u ultrazvučnoj sintezi te njihovi molarni odnosi za uzorke CuH, CuH1, CuH3, CuH5, CuE, NiH i NiE.

Tablica 2. Polazni reagensi i njihovi molarni odnosi za uzorke CuH, CuH1, CuH3, CuH5, CuE, NiH i NiE.

Oznaka	Polazni reagensi	Molarni odnosi (acetat : histidin/EDTA)
CuH	$Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$, Histidin NaOH	3:1
CuH1		1:2
CuH3		1:2
CuH5		1:1
CuE	$Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ EDTA NaOH	3:1
NiH	$Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ Histidin NaOH	1:2
NiE	$Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ EDTA NaOH	3:1

4.2.1. Ultrazvučna sinteza uzorka CuH

U 50 mL deionizirane vode je otopljeno 0,6 g (3 mmol) $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ i 0,16 g (1 mmol) histidina. Otopina poprima bistru svijetlo plavu boju. 1 M NaOH i pH metar su korišteni za podešavanje otopine na pH 9. Postepenim dodatkom 1M NaOH dolazi do zamućenja otopine sa stvaranjem taloga te promjene boje iz svijetlo plave u tamno plavu boju. Pripremljena je serija podijeljena u 4 čaše (*Slika 37a.*) te stavljena u ultrazvučnu kupelj na 100, 150, 200 i 250 min. Povećanjem vremena ultrazvučne sinteze, dolazi do postepenog stvaranja tamno zelenog taloga (*Slika 37b.*). Samo u otopini koja je bila u ultrazvučnoj kupelji 250 min nastala je dovoljna količina taloga za daljnju analizu.



Slika 37. a) Serija otopina prije ultrazvučne sinteze; b) Otopine nakon ultrazvučne sinteze od 100, 150, 200 i 250 min.

4.2.2. Ultrazvučna sinteza uzoraka CuH1, CuH3 i CuH5

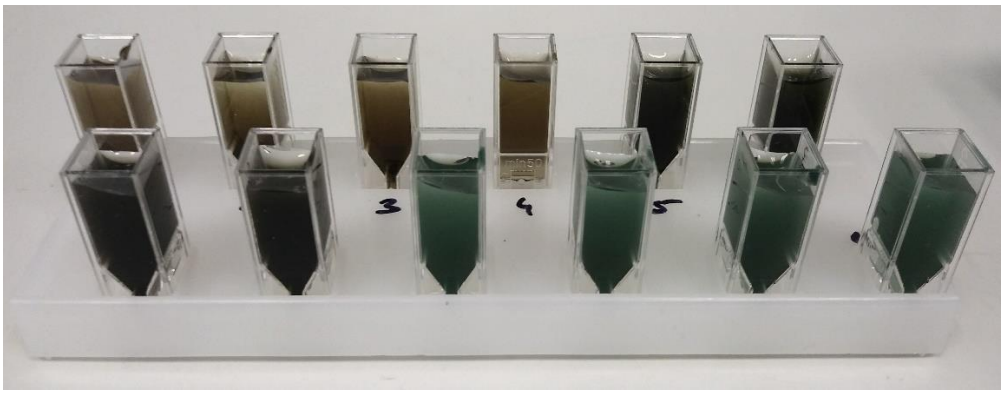
Za ultrazvučnu sintezu uzorka CuH1 otopljeno je 1 g $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$, 0,2 g NaOH i 1,5 g histidina u tri zasebne čaše s 50 mL deionizirane vode. Miješanjem vodenih otopina histidina i NaOH dolazi do otapanja histidina, a daljnjim dodatkom vodene otopine $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ do ljubičastog obojenja otopine. Otopina je podijeljena na 4 čaše koje su stavljene na ultrazvučnu kupelj na 75, 90, 105 i 120 min. Povećanjem vremena ultrazvučne sinteze, otopine postupno mijenjaju boju iz ljubičaste u tamno modru-crnu boju.

Postupak ultrazvučne sinteze kod uzorka CuH3 se ponavlja. Za ultrazvučnu sintezu CuH3 otopljeno je 3g $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$, 0,6 g NaOH i 4,6 g histidina u tri zasebne čaše s 50 mL deionizirane vode. Povećanjem vremena ultrazvučne sinteze, otopine postupno mijenjaju boju iz ljubičaste u tamno modru-crnu boju.

Kod uzoraka CuH1 i CuH3 je korišten molarni omjer 1:2, dok kod uzorka CuH5 je molarni omjer jednak. Za ultrazvučnu sintezu CuH5 otopljeno je 5 g $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$, 1 g NaOH i 3,9 g histidina u tri zasebne čaše s 50 mL deionizirane vode. Miješanjem vodenih otopina histidina i NaOH dolazi do otapanja histidina, a daljnjim dodatkom vodene otopine $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ do ljubičastog obojenja otopine. Otopina je podijeljena na 4 čaše koje su stavljene na ultrazvučnu kupelj na 15, 30, 45 i 60 min. Povećanjem vremena ultrazvučne sinteze dolazi do postupnog mijenjanja boje iz ljubičaste u tamno modru-crnu boju.

Slike prije i poslije sinteze nisu prikazane, zbog sličnosti u obojenju sve tri serije uzoraka. Međutim, prilikom jednakog razrjeđenja otopina od 20 puta za snimanje UV/VIS spektara uočena je vidljiva razlika u obojenju. Na *Slici 38.* prikazane su sve tri serije uzoraka. Uzorci CuH1 od 75, 90, 105 i 120 min vidljivi su kao tamno smeđe otopine, zatim uzorci CuH3

od 75, 90, 105 i 120 min kao crne otopine, a uzorci CuH5 od 15, 30, 45, 60 min kao tamno zelene otopine.



Slika 38. Uzorci CuH1, CuH3 i CuH5 nakon sinteze i razrjeđenja od 20 puta.

Talozi, koji su nastali tijekom sinteze u svim uzorcima, su odvojeni pomoću Hettich Rotina 380 R centrifuge (*Slika 39.*) tijekom 5 min na 10 000 obrtaja/min.

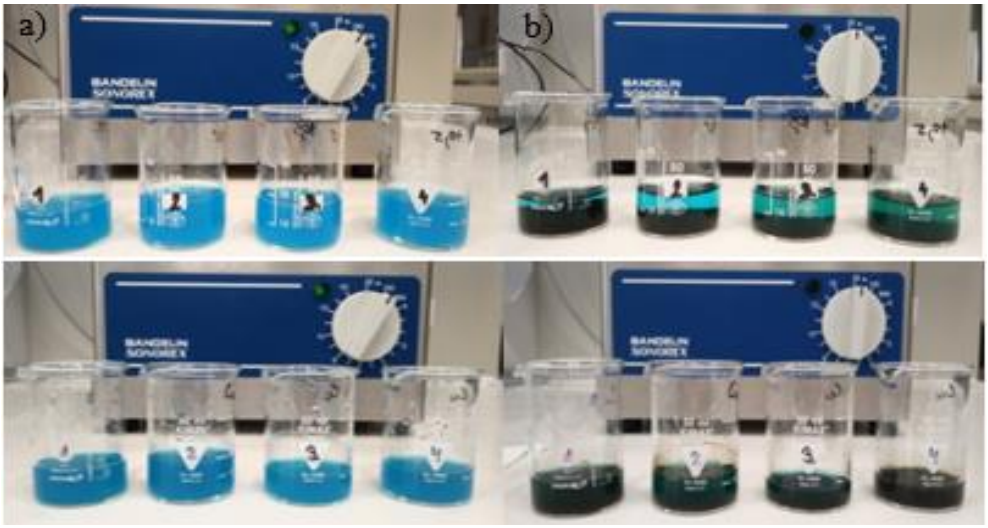


Slika 39. Hettich Rotina 380 R centrifuga.

4.2.3. Ultrazvučna sinteza uzorka CuE

U 50 mL deionizirane vode je otopljeno 0,6 g (3 mmol) $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ i 0,3 g (1 mmol) EDTA. Otopina poprima bistru svijetlo plavu boju. 1 M NaOH i pH metar su korišteni za podešavanje otopine na pH 10,5. Postepenim dodatkom 1M NaOH dolazi do zamućenja otopine sa stvaranjem taloga. Pripremljene su dvije takve serije (*Slika 40a.*) koje su podijeljene u 8 čaša te stavljene u ultrazvučnu kupelj na 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120 min. Već nakon 5

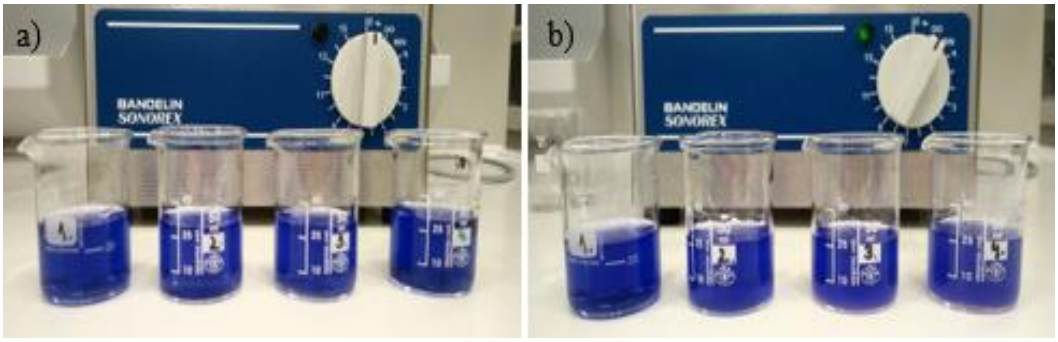
min dolazi do zamućenja otopina, a nakon 10 min do nastanka crnog taloga. Povećanjem vremena ultrazvučne sinteze otopine postupno mijenjaju boju preko tamno zelene do tamno smeđe boje što je vidljivo na *Slici 40b.* Talozi, koji su nastali tijekom sinteze u svim uzorcima, su odvojeni pomoću Hettich Rotina 380 R centrifuge (*Slika 39.*) tijekom 5 min na 10 000 obrtaja/min.



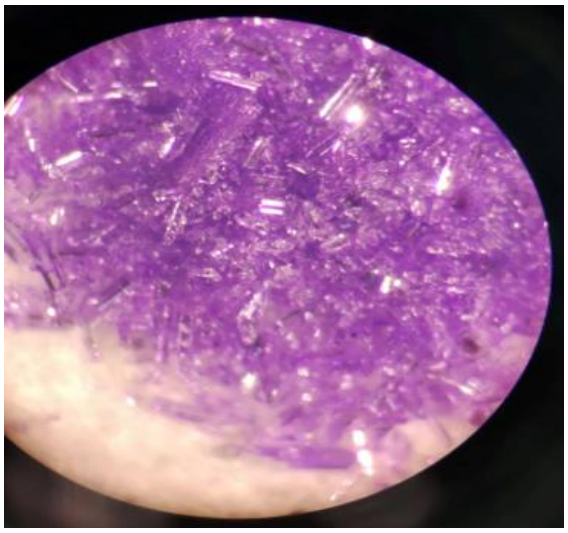
Slika 40. a) Dvije serije otopina prije ultrazvučne sinteze; b) Otopine nakon ultrazvučne sinteze od 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105 i 120 min.

4.2.4. Ultrazvučna sinteza uzorka NiH

Za ultrazvučnu sintezu uzorka NiH otopljeno je 3,73 g $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, 0,6 g NaOH i 4,64 g histidina u tri zasebne čaše s 50 mL deionizirane vode. Miješanjem vodenih otopina histidina i NaOH dolazi do otapanja histidina, a daljnjim dodatkom vodene otopine $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ do ljubičastog obojenja otopine. Otopina je podijeljena na 4 čaše (*Slika 41a.*) koje su stavljene na ultrazvučnu kupelj na 75, 90, 105 i 120 min. Povećanjem vremena ultrazvučne sinteze dolazi do stvaranja ružičastog taloga (*Slika 41b.*), a daljnjim stajanjem na sobnoj temperaturi dolazi do stvaranja ljubičastih kristala fino raspršenih u otopini. Nakon odvajanja kristala iz otopine Hettich Rotina 380 R centrifugom (*Slika 39.*), oni su slikani pod mikroskopom što je prikazano na *Slici 42*.



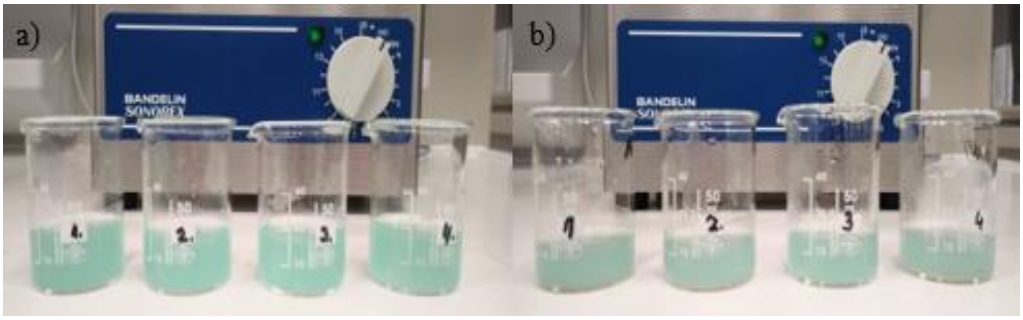
Slika 41. a) Serija otopina prije ultrazvučne sinteze; b) Otopine nakon ultrazvučne sinteze od 75, 90, 105 i 120 min.



Slika 42. NiH kristali uvećani pod mikroskopom..

4.2.5. Ultrazvučna sinteza uzorka NiE

U 50 mL deionizirane vode je otopljeno 0,73 g (3 mmol) $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ i 0,29 g (1 mmol) EDTA. Otopina poprima bistru svijetlo zelenu boju. 1 M NaOH i pH metar su korišteni za podešavanje otopine na pH 9,5. Postepenim dodatkom 1M NaOH dolazi do zamućenja otopine sa stvaranjem zelenog taloga. Otopina je podijeljena na 4 čaše (*Slika 43a.*) koje su stavljene na ultrazvučnu kupelj na 75, 90, 105 i 120 min. Tijekom sinteze je došlo do zamućivanja otopina i stvaranja sirastog taloga (*Slika 43b.*). Nakon sušenja uzoraka, dovoljnu količinu praha se moglo dobiti samo od uzoraka od 90 i 105 minuta te su oni korišteni u daljnjoj analizi.



Slika 43. a) Serija otopina prije ultrazvučne sinteze; b) Otopine nakon ultrazvučne sinteze od 75, 90, 105 i 120 min.

4.3. Instrumentalne metode i uređaji za analizu sintetiziranih uzoraka

4.3.1. PXRD analiza

PXRD prikazi sintetiziranih uzoraka su snimljeni na Malvern PANalytical Aeris Research 2020 instrumentu na Odjelu za kemiju u Osijeku te na Malvern PANalytical Empyrean instrumentu na Institutu za kemiju materijala i istraživanje Sveučilišta u Beču (*Slika 44a* i *b*). Difraktogrami su snimani u rasponu od $10°<2\theta<90°$ i $10°<2\theta<100°$ s korakom od 0,02° koristeći CuKα1 zračenje valne duljine 1,5406 Å. Naponi rendgenskih cijevi u instrumentima su 40 i 60 kV, s jakosti struje 15 mA, a geometrija snimanja je bila $\theta - \theta$. Iz difrakcijskih podataka određene su veličina kristalita i unutarnja deformacija koristeći Sherrer-ovu i Williamson – Hall metodu.



Slika 44. a) Malvern PANalytical Aeris Research 2020 instrument; b) Malvern Panalytical Empyrean instrument.

4.3.2. Infracrvena spektroskopija

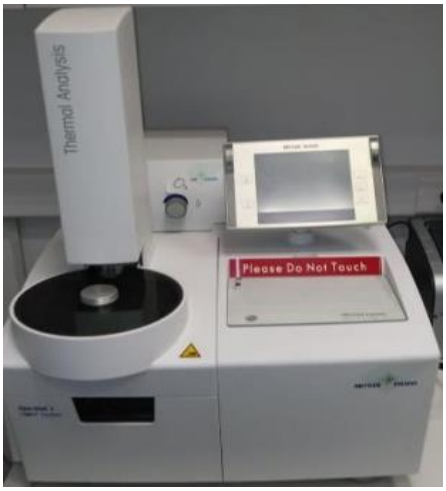
IR spektri sintetiziranih spojeva su snimljeni na Shimadzu FT-IR 8400S spektrometru (*Slika 45.*) u rasponu od 4000 – 400 cm^{-1} na Odjelu za kemiju u Osijeku. Za snimanje uzoraka korištena je DRIFT (*engl. = Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform*) metoda. Prije snimanja uzoraka snimljena je pozadinska slika (*engl. = background*). Uzorci se pojedinačno usitnjavaju s KBr-om (3 mg uzorka na 100 mg KBr) te se postavljaju na poseban nosač u IR spektrometru te se snima spektar. Program Origin 8.2. korišten je za obradu podataka.



Slika 45. Shimadzu FT-IR 8400S spektrometar.

4.3.3. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termogravimetrijska analiza sintetiziranih spojeva je odrađena na Mettler Toledo TGA/DSC uređaju (*Slika 46.*) na Odjelu za kemiju u Osijeku. Sintetizirani su spojevi ispitivani u struji zraka u temperaturnim intervalima od 30 °C do 500 °C (uzorci CuH, CuE, NiH i NiE) te od 30 °C do 1000 °C (uzorak CuH3) brzinom zagrijavanja uzorka od 10 °C/min. Korištene su posudice od aluminijeva oksida. Program STARe SW 9.30. korišten je za obrađivanje dobivenih rezultata.



Slika 46. Mettler Toledo TGA/DSC uređaj.

4.3.4. UV/VIS spektroskopija

Apsorpcijski spektri sintetiziranih spojeva snimljeni su pomoću Shimadzu UV 1900 UV/VIS spektrofotometra (*Slika 47.*) u području od 200 do 800 nm. Tauc metoda je korištena za mjerenje energijskih procjepa iz UV/VIS spektara.



Slika 47. Shimadzu UV 1900 UV/VIS spektrofotometar.

4.3.5. UV/VIS NIR spektroskopija

Spektri difuzne refleksije uzoraka za mjerenje energijskih procjepa su dobiveni pomoću Shimadzu UV-3600 Plus UV/VIS NIR spektrofotometra (*Slika 48a.*) na Odjelu za kemiju u Osijeku u rasponu od 200 do 1200 nm. UV/VIS NIR spektrofotometar posjeduje integracijsku sferu (*Slika 48b.*) koja ravnomjerno raspršuje svjetlost visokim stupnjem refleksije. Spektri

difuzne refleksije su transformirani u odgovarajuće apsorpcijske spektre primjenom Kubelka – Munk funkcije.



Slika 48. a) Shimadzu UV-3600 Plus UV/VIS NIR spektrofotometar; b) Integracijska sfera.

4.3.6. TEM analiza

Za morfološku karakterizaciju uzoraka korišten je JEOL JEM 1200EX II TEM (*Slika 49.)* koji se nalazi na Institutu farmaceutske tehnologije i biofarmacije sveučilišta u Pečuhu. Korišteno je ubrzanje od 80 kV. Uređaj koristi trostupanjski sustav snimanja sa 6 leća. Njegove ključne značajke su mogućnost ubrzavanja od 40 – 120 kV, W-filament, nagib +/- 25º, držač s dvije rešetke, širokokutni BioScan 600W 1x1K digitalni fotoaparat (Gatan) i softver za prikupljanje digitalne mikrografije (Gatan) [79].



Slika 49. JEOL JEM 1200EX II TEM uređaj [79].

4.3.7. SEM analiza

Za morfološku karakterizaciju NiH kristala korišten je Zeiss Supra 55 VP SEM uređaj (*Slika 50.*) koji se nalazi na fakultetskom centru za nanostrukturna istraživanja Sveučilišta u

Beču. Specifikacije ovog uređaja su rezolucija od 1 nm na 15 kV i 4 nm na 0,1 kV, ubrzavajući napon od 0,1 do 30 kV, promjenjivi tlak (od 2 - 133 Pa), mogućnost uvećanja od 12 – 900000 x i Gatan MonoCL3 katodoluminiscencijski sustav za stvaranje spektara i karti za valne duljine u rasponu od 200 – 1000 nm (PMT detektor), i 1000 – 1700 nm (InGaAs detektor) [80].



Slika 50. Zeiss Supra 55 VP SEM uređaj.

4.3.8. XPS analiza

Thermo Scientific Nexsa XPS uređaj (*Slika 51.*), koji se nalazi na Institutu za kemiju materijala i istraživanje Sveučilišta u Beču, korišten je za određivanje elemenata, njihovih udjela i energija vezanja u NiH kristalu. Specifikacije ovog uređaja su monokromatsko i fokusirano 12 kV AlKα rendgensko zračenje, optički sustav s tri kamere, nagibni modul za mjerenje XPS razlučivog kuta (*engl. = Angle resolved XPS,* ARXPS) [81].



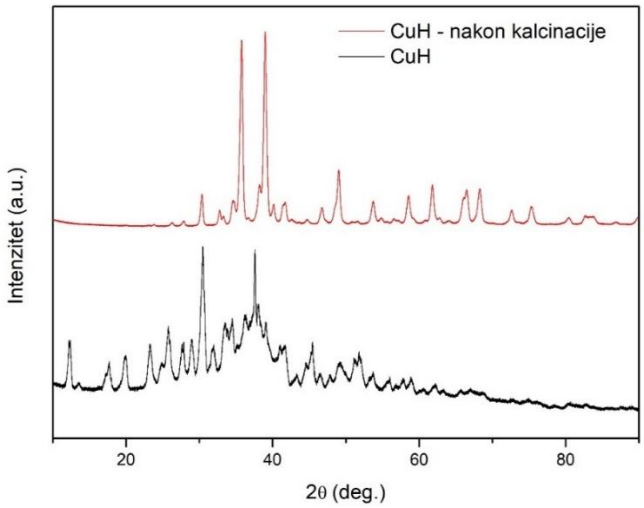
Slika 51. Thermo Scientific Nexsa XPS uređaj.

5. REZULTATI I RASPRAVA

5.1. Analiza sintetiziranih uzoraka

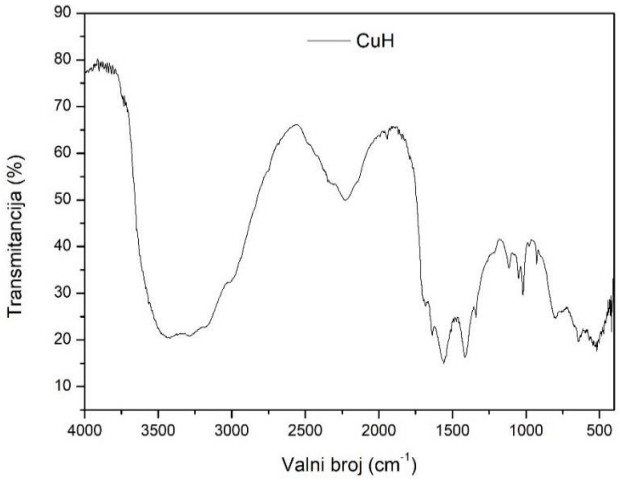
5.1.1. CuH analiza

Na *Slici 52.* prikazan je difraktogram CuH uzorka. Iz difraktograma je vidljivo kako uzorak nije fazno čist te da ima primjesa, najviše $Cu(OH)_2$ i Cu_2O. Pikovi na vrijednostima 2θ od 16,15º, 23,2º, 34,45º, 39,04º te 53,68º mogu se pripisati (020), (021), (002), (130) te (150) ravninama rompskog $Cu(OH)_2$ [82]. Pikovi na vrijednostima 2θ od 28,89°, 36,14°, 41,76° te 60,59° odgovaraju (110), (111), (200) i (220) ravninama kristalnog Cu_2O [83]. Difraktogram CuH uzorka nakon kalcinacije pokazuje kako sintetizirani uzorak još uvijek nije fazno čist, ali u ovom slučaju najveći udio zauzima CuO s pikovima na vrijednostima 2θ od 35,77°, 38,98°, 48,98°, 53,6°, 62,7°, 66,5° i 68,3° koji odgovaraju (002), (111), (-202), (020), (-113), (-311) i (220) ravninama monoklinskog CuO [84]. Sherrer-ovom metodom je određena veličina kristalita i ona iznosi 15,9 nm, dok je veličina kristalita određena Williamson-Hall metodom 21,9 nm, a deformacija $\varepsilon = 1{,}1 \cdot 10^{-3}$.



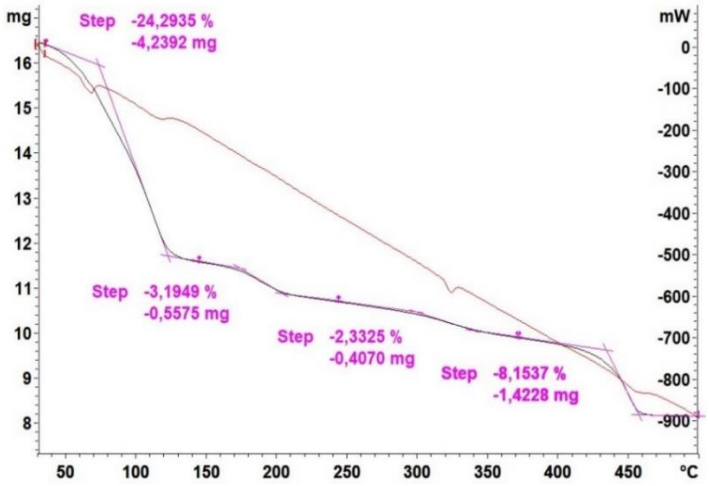
Slika 52. Difraktogram uzorka CuH prije i poslije kalcinacije.

Prisutnost primjesa potvrđena je i IR spektrom koji je prikazan na *Slici 53*. Pik na 516 cm^{-1} odgovara C(II) – O vezi, dok pik na 644 cm^{-1} odgovara Cu(I) – O vezi što potvrđuje prisutnost Cu_2O u uzorku. Pikovi na 1020 cm^{-1} i 929 cm^{-1} odgovaraju vibracijama i savijanjima Cu-OH veze što ukazuje na prisutnost $Cu(OH)_2$ u uzorku. Pikovi na 1400 cm^{-1} i 1630 cm^{-1} odgovaraju simetričnom i asimetričnom istezanju C=O veze, a široki pik na 3400 cm^{-1} odgovara istezanju -OH veze što ukazuje na prisutnost vode na površini [85].



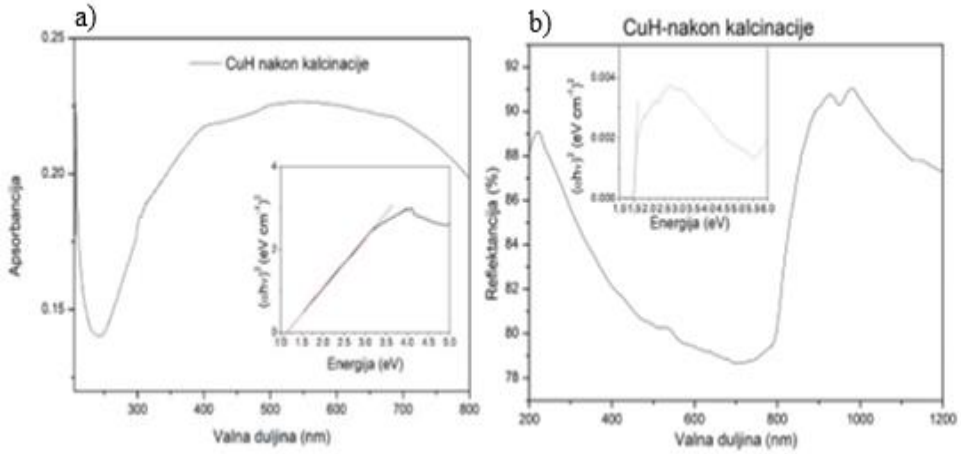
Slika 53. IR spektar uzorka CuH.

Termogravimetrijskom analizom je određen postotak gubitka mase na različitim temperaturama. Osim toga, utvrđeno je na kojoj temperaturi više ne dolazi do promjene mase što bi značilo da više nema primjesa i da je zaostao čisti CuO. Na grafu ovisnosti mase o temperaturi koji je prikazan na *Slici 54.* vidljiva su četiri koraka gubitka mase. U prvom koraku, na temperaturi od 50 °C - 100 °C dolazi do gubitka 4,2392 mg, odnosno 24,2935 % mase početnog uzorka. Za prvi korak pretpostavljen je gubitak fizikalno adsorbirane vode. Budući da je $Cu(OH)_2$ metastabilan vrlo lako prelazi u CuO koji je stabilniji. U čvrstom stanju se taj prijelaz događa na relativno niskoj temperaturi od oko 150 °C [86]. Zbog toga se pretpostavlja da gubitak mase od 0,5575 mg, odnosno 3,1949 % uzorka na temperaturi od 150 °C - 200 °C odgovara gubitku mase zbog prijelaza $Cu(OH)_2 \rightarrow CuO$. U trećem koraku, na temperaturi od 200 °C - 350 °C dolazi do gubitka 0,4070 mg, odnosno 2,3325 % mase uzorka. Za treći korak pretpostavljen je gubitak mase zbog odlaska CO_2 iz adsorbiranog u više slojeve uzorka. Ovaj korak bi bio i veći, ali u tom koraku dolazi i do blagog povećanja mase zbog oksidacije Cu_2O u CuO [87]. U posljednjem koraku, na temperaturi od oko 450 °C dolazi do gubitka mase od 1,4228 mg, odnosno 8,1537 % uzorka te je pretpostavljeno da odlazi CO_2 koji je adsorbiran u monosloju na površini čestica. Nakon 450 °C više nema promjena u masi te se pretpostavlja da je preostala masa od čistog CuO. Zbog toga je temperatura od 500 °C uzeta kao temperatura za kalcinaciju uzorka CuH.



Slika 54. Graf termogravimetrijske analize uzorka CuH prije kalcinacije.

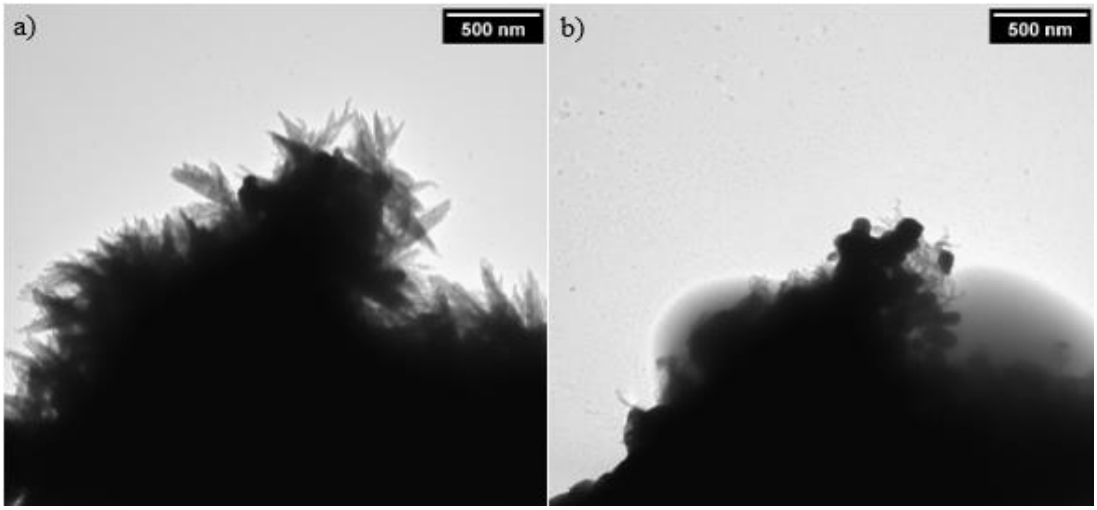
Određena je i optička karakterizacija CuH nakon kalcinacije UV/VIS spektrofotometrijom, a graf ovisnosti apsorbancije o valnoj duljini prikazan je na *Slici 55a.* Na UV/VIS spektru vidljiv je jedan široki pik u rasponu od 200 – 800 nm. Široki pik se može pripisati *d* – *d* prijelazima Cu atoma u oktaedarskom CuO okruženju [88]. Tauc-ovom metodom određen je energijski procjep CuH uzorka nakon kalcinacije i on iznosi oko 1,1 eV. Naknadno je snimljen i spektar difuzne refleksije (*Slika 55b.*) u rasponu od 200 – 1200 nm. Na spektru difuzne refleksije uočen je i pik na 880 nm. Transformacijom spektra difuzne refleksije CuH uzorka u odgovarajući apsorpcijski spektar primjenom Kubelka – Munk funkcije određen je energijski procjep te je on iznosio 1,5 eV.



Slika 55. a) UV/VIS spektar CuH uzorka nakon kalcinacije; b) Spektar difuzne refleksije CuH uzorka nakon kalcinacije.

Na *Slici 56*. vidljivi su TEM prikazi CuH uzorka nakon kalcinacije. Vidljive su kristalične formacije igličaste morfologije, vrlo vjerojatno organskog porijekla (*Slika 56a*) koje

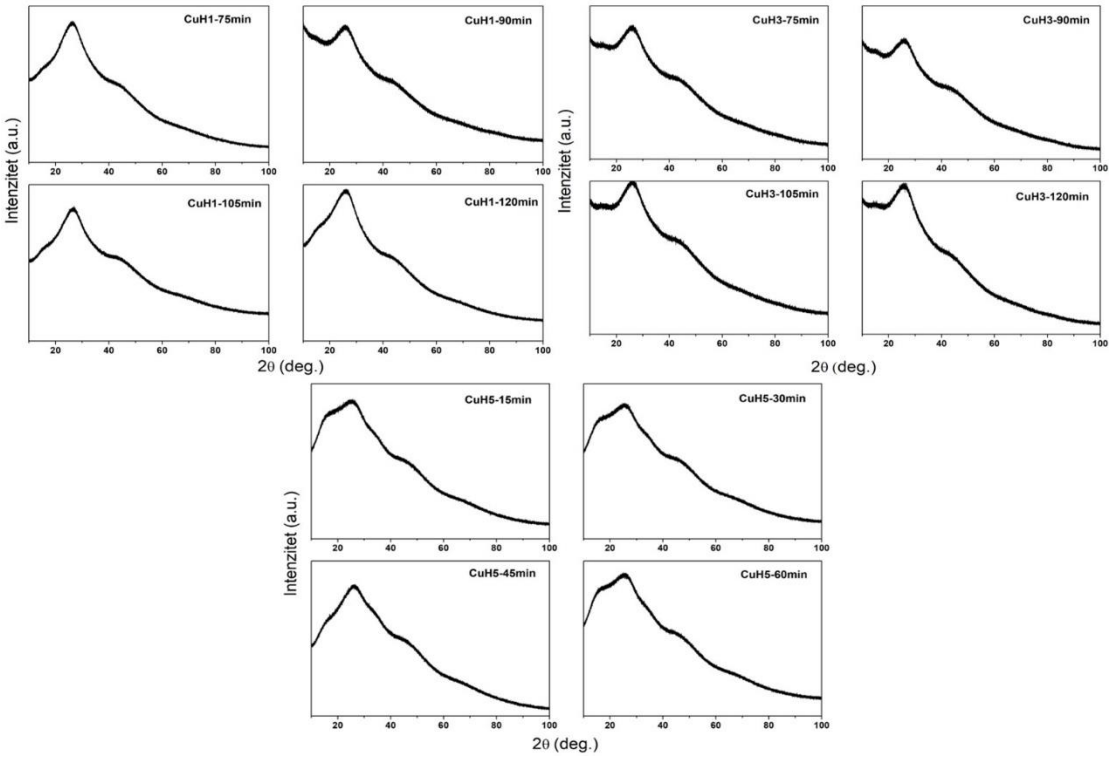
je elektronska zraka uništila i otkrila aglomerate CuO sferične morfologije prosječne veličine od oko 80 nm (*Slika 56b.*). Organski kristali na površini sferičnih čestica CuO povećavaju specifičnu površinu CuH uzorka.



Slika 56. a) TEM prikaz kristaličnih formacija igličaste morfologije CuH uzorka; b) TEM prikaz CuO aglomerata sferične morfologije.

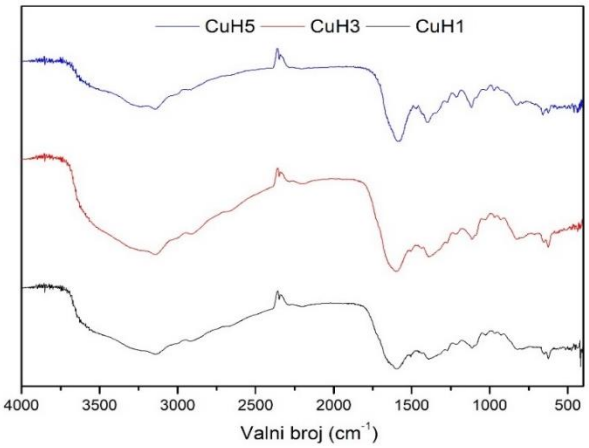
5.1.2. CuH1, CuH3 i CuH5 analiza

Difraktogrami uzoraka CuH1, CuH3 i CuH5 prikazani su na *Slici 57*. Na difraktogramu su vidljiva dva široka pika malog intenziteta na vrijednostima 2θ od 29º i 41º. Ti pikovi ukazuju na prisutnost ugljika u uzorku, a odgovaraju (002) i (001) ravninama ugljika [89]. Pretpostavka je da je tijekom sinteze uzoraka CuH1, CuH3 i CuH5 došlo do formiranja nanokompozita CuO/C. Mali intenziteti pikova ukazuju na to da su tijekom sinteze nastale nanočestice ugljika koje su se nepravilno poslagale i aglomerirale u nanokompozitu. Također, smanjenju intenziteta je moglo doprinijeti i činjenica da je volumen uzorka koji difraktira (u ovom slučaju nanočestice ugljika) puno manji od volumena nastalog kompozita. Na difraktogramu nisu vidljivi pikovi koji bi odgovarali karakterističnim CuO pikovima. Moguće objašnjenje za to je da su u uzorku prisutne vrlo male čestice CuO s vrlo malim stupnjem kristalizacije budući da prisutnost funkcionalnih grupa kao što su karboksilna i hidroksilna u nanokompozitu inhibira difuziju, kristalizaciju i rast CuO kristalita [90]. Pikovi na difraktogramu su previše široki i malog intenziteta te zbog toga nije moguće odrediti veličinu kristalita Sherrer-ovom i Williamson – Hall metodom.



Slika 57. Difraktogrami uzoraka CuH1, CuH3 i CuH5 sintetizirani u ultrazvučnoj kupelji na različitim vremenima (75,90,105,120 min).

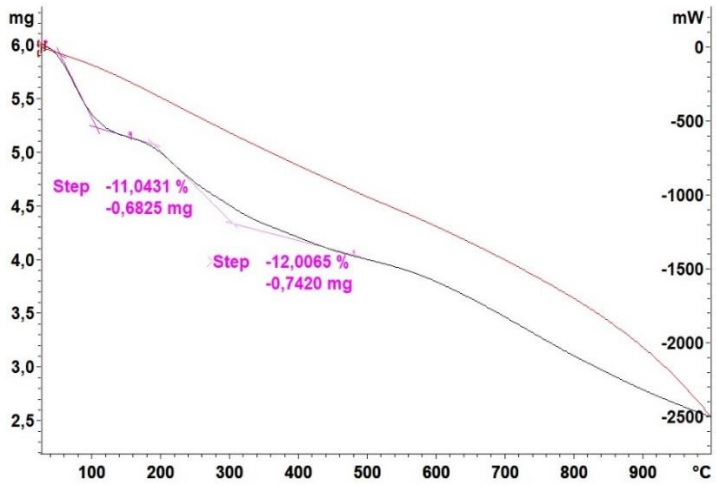
Na *Slici 58.* prikazani su IR spektri uzoraka CuH1, CuH3 i CuH5. Pikovi na 430 cm^{-1} i 624 cm^{-1} odgovaraju CuO. Pik na 827 cm^{-1} odgovara deformaciji ugljikovih prstenova. Deformaciji i istezanju O – H veze odgovaraju pikovi na 1402 cm^{-1} i 3150 cm^{-1}. Istezanju C – O i C=O veze odgovaraju pikovi na 1114 cm^{-1} i 1589 cm^{-1}. Široki pik na 3500 cm^{-1} odgovara istezanju -OH veze što ukazuje na prisutnu vodu na površini, dok pik na 2900 cm^{-1} odgovara istezanju -CH_2- veze. Na površini, osim vode, vrlo vjerojatno je vezan i CO_2 budući da se kompozit CuO/C pokazao kao dobar adsorbens za CO_2 [91].



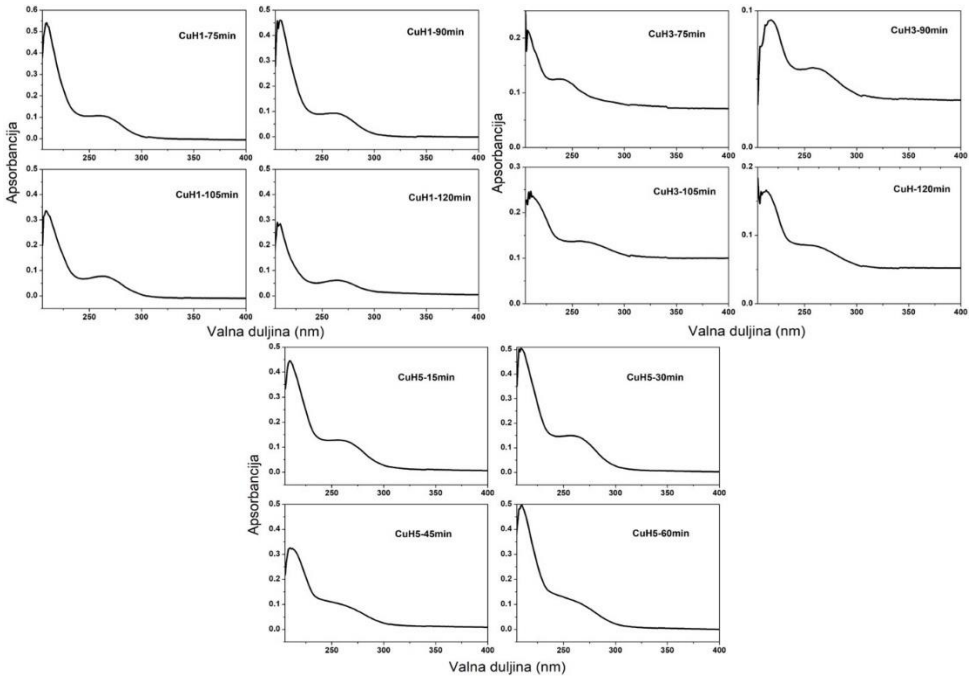
Slika 58. IR spektri uzoraka CuH1, CuH3 i CuH5.

Termogravimetrijskom analizom je vidljiv gubitak mase u tri koraka što je prikazano na *Slici 59.* Prvi korak gubitka mase je uzrokovan isparavanjem vode na 100 °C. Gubitak mase u koraku iznad 100 °C je uzrokovan raspadom funkcionalnih skupina pri čemu izlaze CO_2 i voda. Treći korak koji se odvija na temperaturi od 600 °C - 1000 °C odgovara gubitku mase zbog izgaranja ugljikovog materijala [90]. Prema termogravimetrijskoj analizi može se zaključiti da je ugljikov materijal u CuO/C nanokompozitu termalno stabilniji budući da do izgaranja ugljikovog materijala inače dolazi na temperaturi do 500 °C [92].

Na UV/VIS spektrima prikazanima na *Slici 60.* vidljiva su dva pika od kojih jedan intenzivniji na 220 nm koji se može pripisati CuO nanočesticama, i drugi manjeg intenziteta na 265 nm koji odgovara π→π* prijelazu C=C veze grafena [93]. Treći pik na 660 nm, koji nije toliko izražen, odgovara *d – d* prijelazima Cu atoma u oktaedarskom okruženju CuO. Energijski procjep određen Tauc-ovom metodom na tom piku iznosi 1,81 eV, što je nešto viša vrijednost u odnosu na uzorak CuH koji je imao energijski procjep od 1,5 eV.

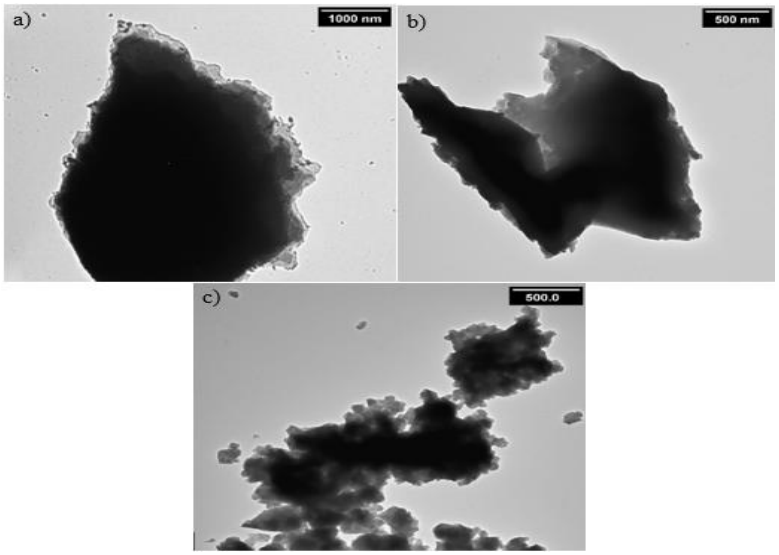


Slika 59. Termogravimetrijska analiza uzorka CuH3.



Slika 60. UV/VIS spektri uzoraka CuH1, CuH3 i CuH5 sintetizirani u ultrazvučnoj kupelji na različitim vremenima (75, 90, 105 i 120 min).

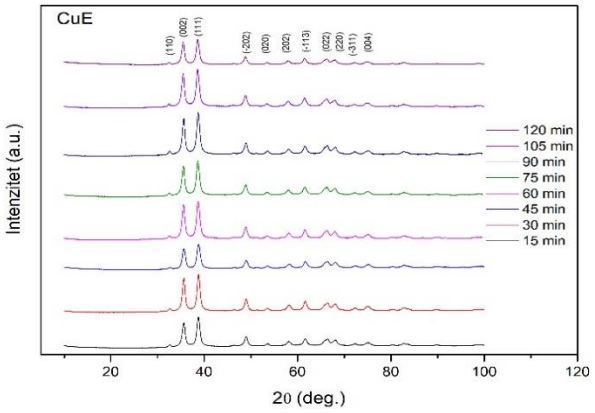
Na TEM prikazu uzorka CuH1 (*Slika 61a.*) vidljiv je veliki amorfni aglomerat na kojem se može razlučiti kako je sastavljen od manjih domena prosječne veličina 80 nm, dok se na TEM prikazu uzorka CuH3 (*Slika 61b.*) ne mogu razlučiti manje domene od kojih se amorfni aglomerat sastoji. Na TEM prikazu uzorka CuH5 (*Slika 61c.*) također se vidi kako je sastavljen od manjih domena prosječna veličine 60 nm, ali je uzorak CuH5 puno porozniji i veće specifične površine od uzorka CuH1 te je također amorfan.



Slika 61. a) TEM prikaz CuH1 uzorka; b) TEM prikaz CuH3 uzorka; c) TEM prikaz CuH5 uzorka.

5.1.3. CuE analiza

Na *Slici 62.* prikazani su difraktogrami CuE uzoraka sintetiziranih u ultrazvučnoj kupelji na različitim vremenima (15, 30, 45, 60, 75, 90, 105 i 120 min). Svi pikovi na difraktogramima se podudaraju s difraktogramom JCPDS (*engl. = Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) baze podataka (broj 48 – 1548) [84] za monoklinski CuO. Nisu vidljivi karakteristični pikovi mogućih nečistoća kao što su $Cu(OH)_2$, Cu_2O ili prekursora što ukazuje na fazno čisti CuO.



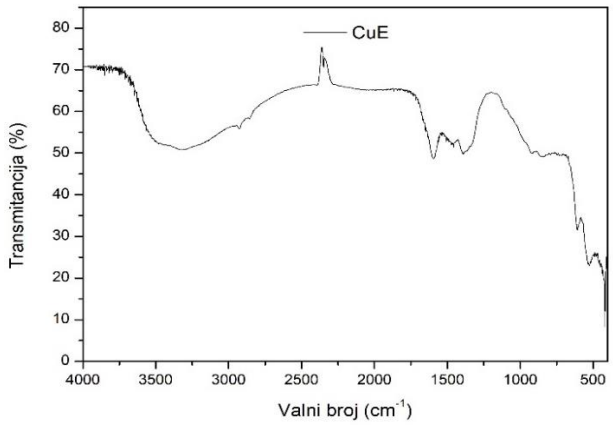
Slika 62. Difraktogrami CuE uzoraka sintetiziranih u ultrazvučnoj kupelji na različitim vremenima (15, 30, 45, 60, 75, 90, 105 i 120 min).

Prosječna veličina kristalita određena je Sherrer-ovom i Williamson – Hall metodom, odnosno modelom uniformne deformacije. Isto tako, modelom uniformne deformacije su određene i vrijednosti deformacija ε. Dobivene vrijednosti se nalaze u *Tablici 3*. Prema dobivenim vrijednostima može se zaključiti da vrijeme sinteze u ultrazvučnoj kupelji nema utjecaj na veličinu nastalih čestica.

Tablica 3. Vrijednosti veličina D (nm) i deformacije ε (10^{-3}) za CuE uzorke dobivene Sherrer-ovom i Williamson – Hall metodom.

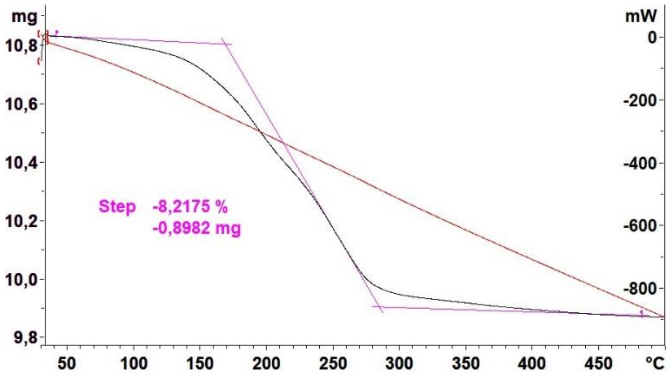
Uzorak	Sherrer-ova metoda	Williamson-Hall metoda	
	Veličina D (nm)	Veličina D (nm)	Deformacija ε (10^{-3})
CuE – 15 min	9,17	10,56	1,17
CuE – 30 min	8,41	14,11	3,95
CuE – 45 min	9,26	13,51	2,65
CuE – 60 min	8,20	15,64	4,49
CuE – 75 min	9,13	11,59	1,83
CuE – 90 min	8,76	12,36	2,51
CuE – 105 min	7,37	17,98	6,04
CuE – 120 min	8,83	15,15	3,49

Na IR spektru CuE uzorka prikazanom na *Slici 63.* vidljiva su tri pika na 426 cm^{-1}, 524 cm^{-1}, 609 cm^{-1} koja su karakteristična za monoklinski CuO. Pikovi na 426 cm^{-1} i 524 cm^{-1} odgovaraju istezanju Cu – O veze dok pik na 609 cm^{-1} odgovara istezanju Cu – O veze u monoklinskoj fazi [94]. Pikovi na 922 cm^{-1}, 1393 cm^{-1}, 1450 cm^{-1}, 2856 cm^{-1} i 2926 cm^{-1} odgovaraju savijanju C – H veze, -CH3 i C – H istezanju, C – H simetričnom i C – H asimetričnom istezanju. Široka vrpca na 3000 – 3600 cm^{-1} odgovara istezanju -OH veze dok pik na 1595 cm^{-1} odgovara savijanju H – O – H veze i asimetričnom istezanju C=O veze. Izostanak pika na 615 – 660 cm^{-1} dokazuje da u uzorku CuE nema primjesa Cu_2O [95].



Slika 63. IR spektar CuE uzorka.

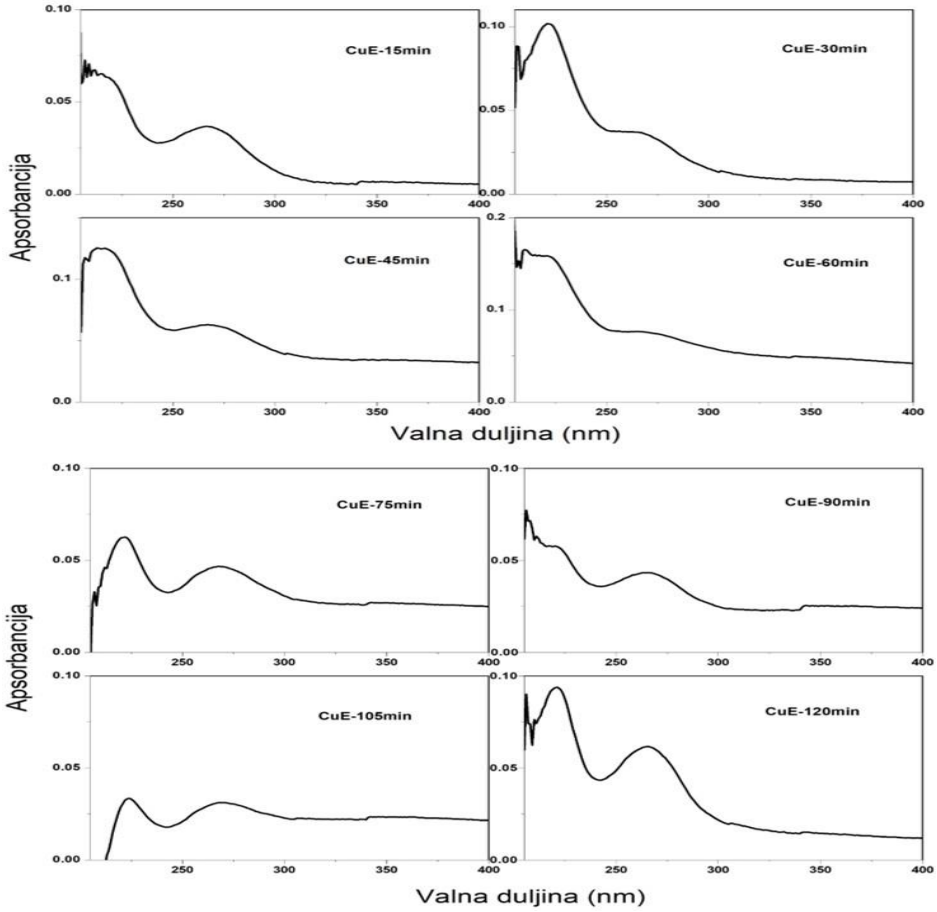
Termogravimetrijskom analizom CuE uzorka, prikazano na *Slici 64.*, utvrđen je gubitak mase uzorka u temperaturnom rasponu od 100 °C - 250 °C od 0,8982 mg, odnosno 8,2175 %. Pretpostavlja se da gubitak mase potječe od isparavanja površinske vode i odlaska CO_2. Budući da su čestice vrlo male i imaju specifičnu površinu vrlo lako na sebe vežu vodenu paru i CO_2 prisute u zraku. Nakon 400 °C nema promjene u masi te preostala masa odgovara čistom CuO.



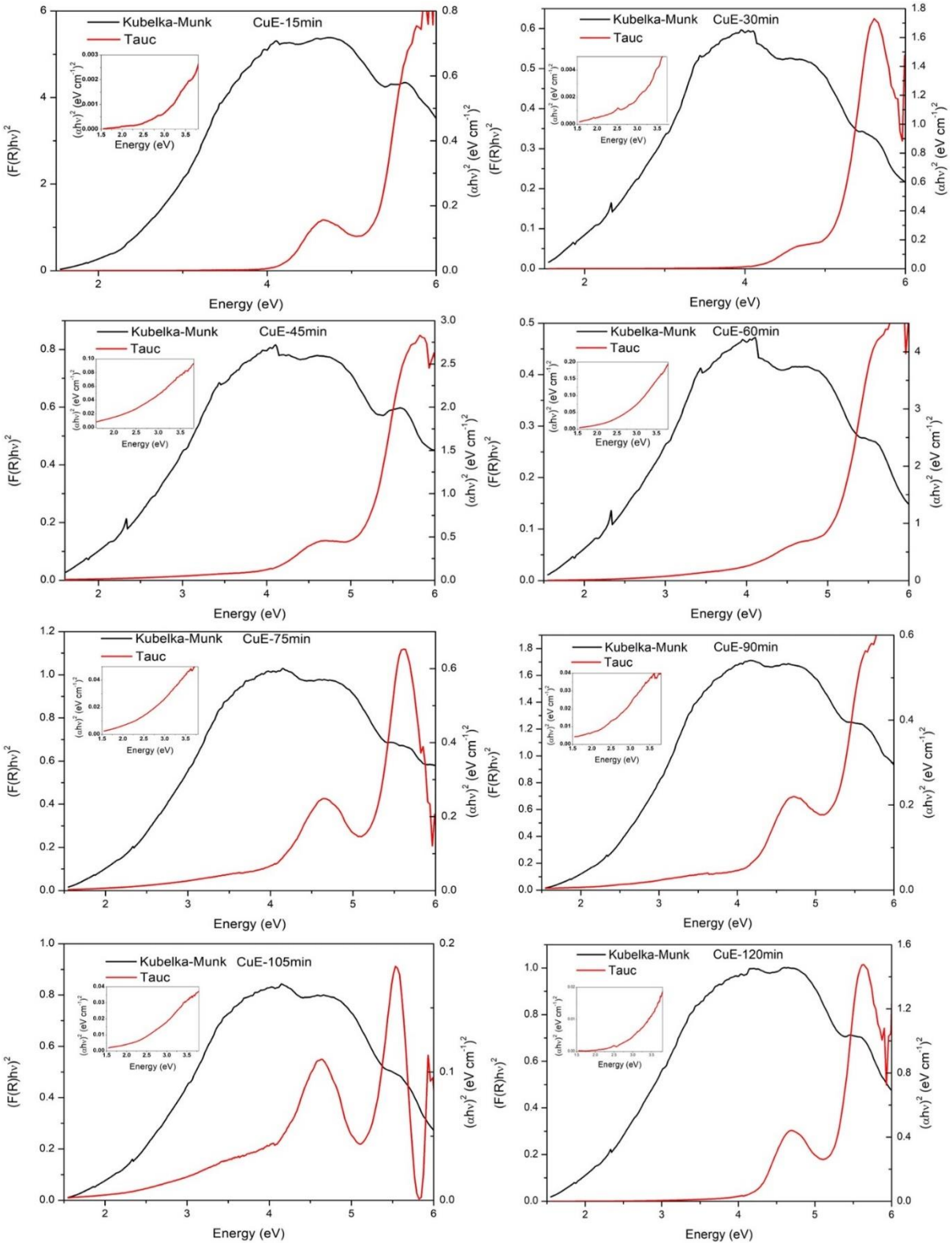
Slika 64. Termogravimetrijska analiza CuE uzorka.

Na UV/VIS spektrima CuE uzoraka koji su prikazani na *Slici 65.* vidljiva su dva pika na 220 i 270 nm. Treći pik koji nije toliko vidljiv, a koji je odgovoran za povećanje vrijednosti Tauc-ove funkcije, što je vidljivo na umetnutim grafovima na *Slici 66.*, je proširen sa središtem na 670 nm. Pik na 220 nm se pripisuje CuO nanočesticama [96]. Pik na 270 nm pripisuje se prijelazima prijenosa naboja s O_2^- na Cu^{2+}, dok široki pik na 670 nm (široki u rasponu od 350 do 700 nm kod CuH uzorka nakon kalcinacije) se pripisuje *d – d* prijelazima Cu atoma u oktaedarskom CuO okruženju [88].

Energijski procjepi CuE uzoraka sintetiziranih u ultrazvučnoj kupelji na različitim vremenima (15, 30, 45, 60, 75, 90, 105 i 120 min) određeni su Kubelka – Munk funkcijom iz spektara difuzne refleksije te Tauc-ovom metodom iz UV/VIS spektara što je prikazano na *Slici 66.* Iz grafova je vidljivo da vrijeme sinteze u ultrazvučnoj kupelji nema utjecaj na veličinu energijskog procjepa te je on gotovo identičan za sve CuE uzorke. Budući da vrijeme sinteze u ultrazvučnoj kupelji nije imalo utjecaja na veličinu kristalita kao i na energijski procjep cijela serija CuE uzoraka tretirana je kao jedan uzorak prilikom testiranja fotokatalitičke aktivnosti.

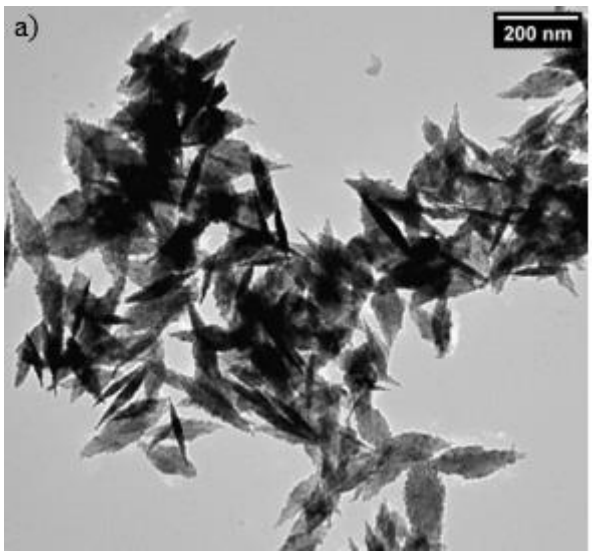


Slika 65. UV/VIS spektri CuE uzoraka sintetiziranih u ultrazvučnoj kupelji na različitim vremenima (15, 30, 45, 60, 75, 90, 105 i 120 min).



Slika 66. Određivanje energijskog procjepa CuE uzoraka sintetiziranih u ultrazvučnoj kupelji na različitim vremenima (15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120 min) Kubelka Munk-ovom i Tauc metodom.

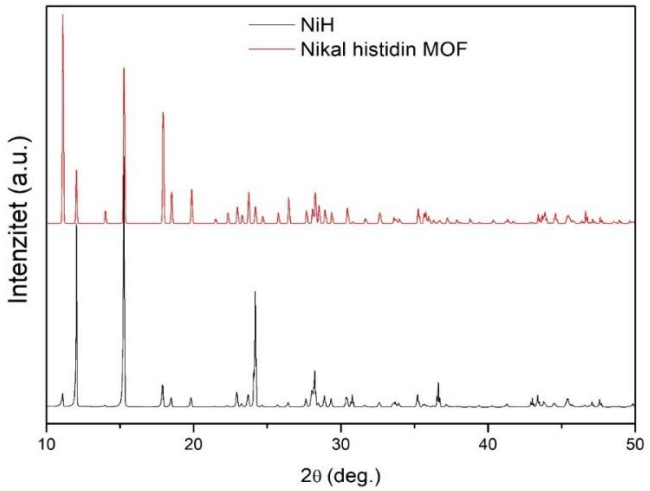
Na TEM prikazu CuE uzorka (*Slika 67.*) vidljivi su porozni kristali CuO, morfologije nanoflekica koje izgledom podsjećaju na listove. Prosječna dužina kristala je 190 nm i širina 35 nm. CuO kristali morfologije nanoflekica s relativno velikom specifičnom površinom već su prije opisane u literaturi [97].



Slika 67. TEM prikaz CuE uzorka.

5.1.4. NiH analiza

Sintetizirani uzorak NiH strukturno je karakteriziran PXRD-om. Difraktogram uzorka NiH prikazan je na *Slici 68.* crvenom bojom. Svi pikovi na difraktogramu poklapaju se s pikovima difraktograma prikazanog na *Slici 68.* crnom bojom te ukazuju na nikal(II) histidin metalo-organsku mrežu (Ni – histidin MOF). Difraktogram i kristalografski podaci mogu se pronaći u CCDC (*engl. = Cambridge Crystallographic Data Centre*) bazi podataka pod brojem 920634. Prema difraktogramu se vidi da je tijekom sinteze NiH nastao Ni – histidin MOF koji kristalizira u monoklinskom kristalnom sustavu, a kristalografski podaci su navedeni u *Tablici 4* [98].

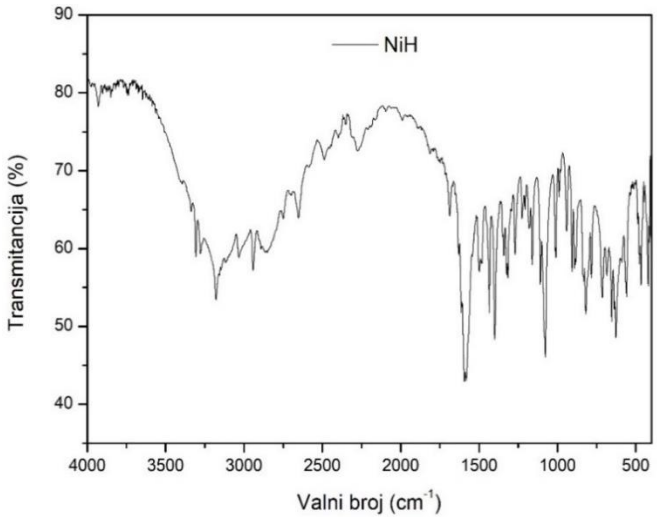


Slika 68. Difraktogrami uzorka NiH (–) i nikal – histidin MOF-a (–).

Tablica 4. Kristalografski podaci Ni – histidin MOF-a [95].

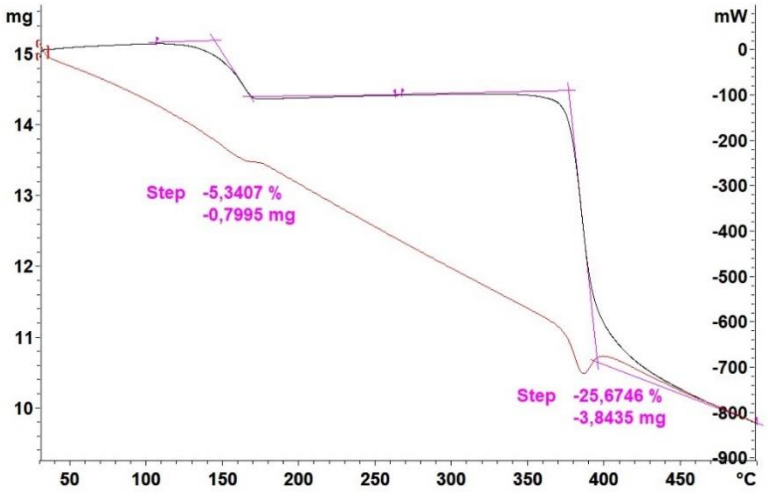
Empirijska formula	$C_{12}H_{18}NiN_6O_5$
Molarna masa	384,69
Prostorna grupa	C2
Kristalni sustav	Monoklinski
a (Å)	29,42
b (Å)	8,27
c (Å)	6,31
α (stupnjevi)	90,00
β (stupnjevi)	90,066
γ (stupnjevi)	90,00
V (Å^3)	1535,3
Z	4

Na *Slici 69.* prikazan je IR spektar NiH uzorka u rasponu od 4000 do 400 cm^{-1}. Pikovi na 1070 cm^{-1} i 1398 cm^{-1} odgovaraju N – H istezanju i C – H savijanju. Pomak vrijednosti valnog broja na N – H istezanje s 1145 cm^{-1} kod čistog histidina na 1070 cm^{-1} kod NiH uzorka dokazuje koordinaciju dušika iz imidazolnog prstena histidina s Ni^{2+} ionima. Također, pik na 3178 cm^{-1} odgovara istezanju N – H veze što dokazuje koordinaciju dušika amino kraja histidina s Ni^{2+} ionom. Ovo je dodatno dokazano pikom na 1580 cm^{-1} koji odgovara savijanju N – H veze. Široki pik na oko 2800 cm^{-1} dokazuje prisutnost karboksilne skupine.



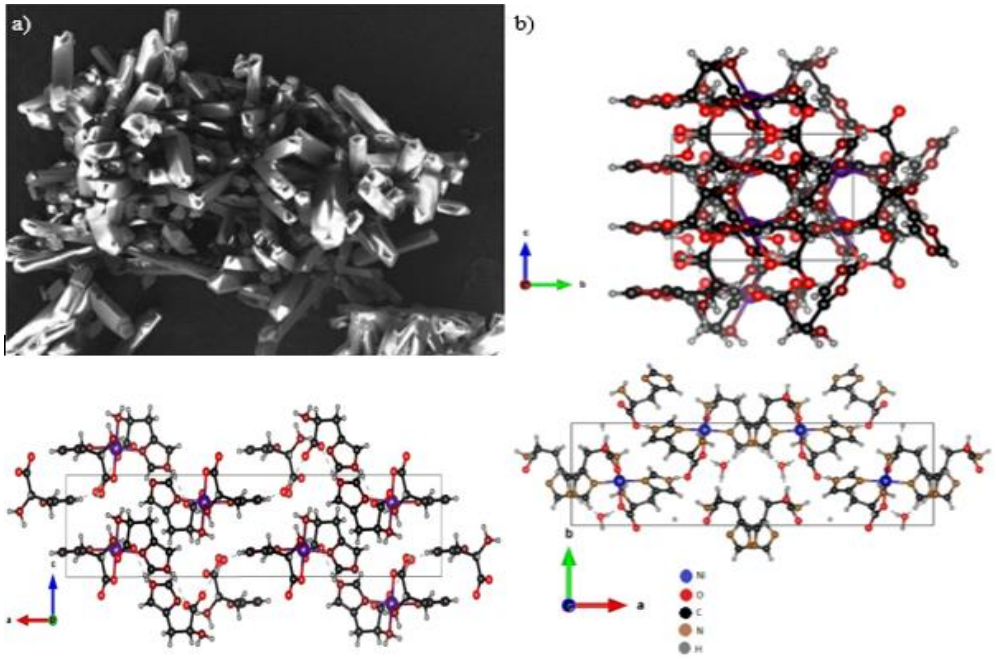
Slika 69. IR spektar NiH uzorka.

Na *Slici 70.* prikazan je graf gubitka mase tijekom termogravimetrijske analize NiH uzorka. Na grafu su vidljiva dva gubitka mase. Prvi odgovara gubitku adsorbirane vode do temperature od 150 °C nakon čega je uzorak NiH termalno stabilan do temperature od 400 °C. Nakon temperature od 400 °C dolazi do termalnog raspada NiH uzorka gdje vjerojatno dolazi do izlaska CO_2 i H_2O što odgovara promjeni mase od 3,8435 mg, odnosno 25,6746 % uzorka. Daljnjim raspadom na većim temperaturama dolazi do potpunog raspada sintetiziranog NiH pri čemu odlaze dušikovi oksidi dok naposljetku ne ostane čisti NiO [98].



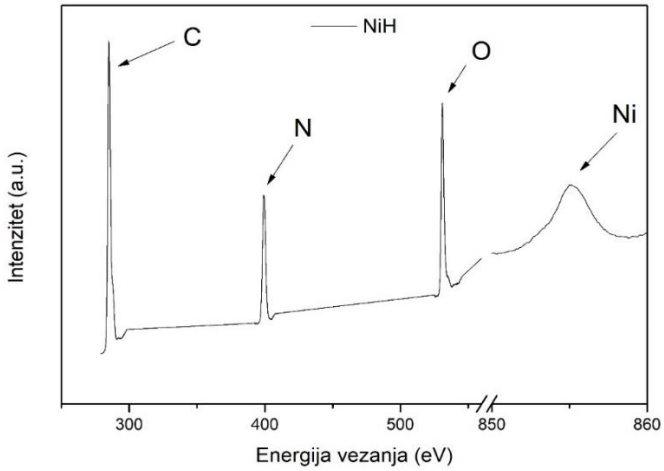
Slika 70. Termogravimetrijska analiza NiH uzorka.

NiH je morfološki karakteriziran SEM-om što je prikazano na *Slici 71a.*, dok je na *Slici 71b.* prikazana vizualizacija kristalne strukture Ni – histidin MOF-a po *a b c* osi napravljena u programu VESTA. Na SEM prikazu vidljivi su kristalići u obliku štapića što odgovara kristalizaciji u monoklinskom kristalnom sustavu.



Slika 71. a) SEM prikaz NiH uzorka; b) Vizualizacija kristalne strukture Ni – histidin MOF-a po a b c osi.

Napravljena je i XPS analiza NiH kristala. Dobiveni spektar prikazan je na *Slici 72.*, a vrijednosti dobivene analizom spektra su prikazane u *Tablici 5.*

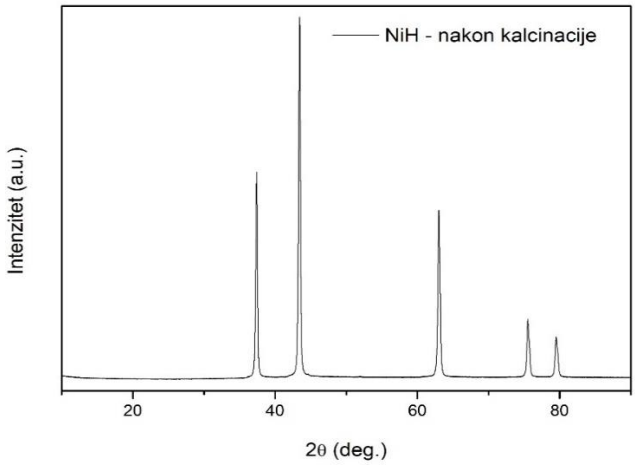


Slika 72. XPS karakterizacija NiH uzorka.

Tablica 5. Vrijednosti dobivene XPS-om za uzorak NiH.

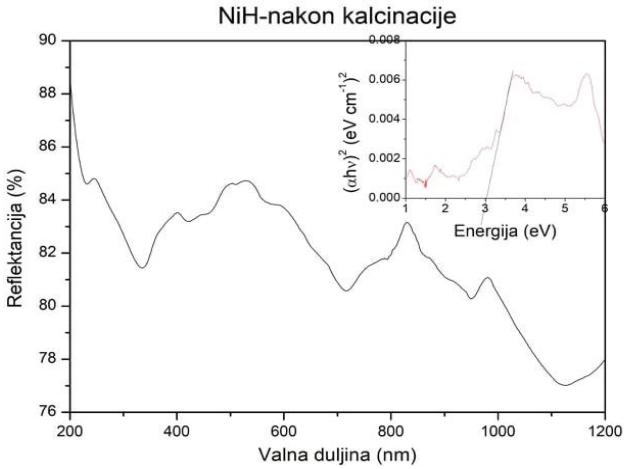
Element	Energija vezanja (eV)	FWHM (eV)	Udio elementa iz XPS-a (%)	Teorijski udio elementa (%)
Ni	855,28	2,99	16	15
O	531,3	2,25	23	21
N	399,42	2,86	26	22
C	285,4	2,69	35	37

Kako bi se iz NiH dobio NiO, uzorak je stavljen na kalcinaciju na temperaturu od 500 °C, a vrijeme kalcinacije je bilo 1 sat. Nakon kalcinacije snimljen je PXRD, a difraktogram je prikazan na *Slici 73.* Na difraktogramu su vidljivi 5 karakterističnih pikova na vrijednostima 2θ od 37,4º, 43,4º, 62,99º, 75,5º i 79,5º koji odgovaraju (111), (200), (311) i (222) ravninama NiO [99]. Iz difraktograma je vidljivo kako je uzorak fazno čist. Sherrer-ovom metodom je određena veličina kristalita i ona iznosi oko 25 nm, dok je veličina određena Williamson – Hall metodom 37,5 nm, a deformacija $\varepsilon = 0{,}9 \cdot 10^{-3}$.



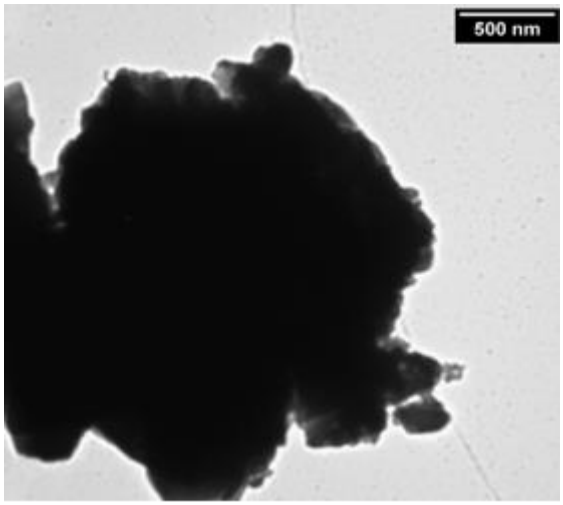
Slika 73. Difraktogram NiH uzorka nakon kalcinacije.

Nakon kalcinacije napravljena je i UV/VIS NIR karakterizacija uzorka NiH. Spektar difuzne refleksije je prikazan na *Slici 74.* Transformacijom spektra difuzne refleksije NiH uzorka u odgovarajući apsorpcijski spektar primjenom Kubelka – Munk funkcije određen je energijski procjep te je on iznosio 3,1 eV.



Slika 74. Spektar difuzne refleksije uzorka NiH nakon kalcinacije.

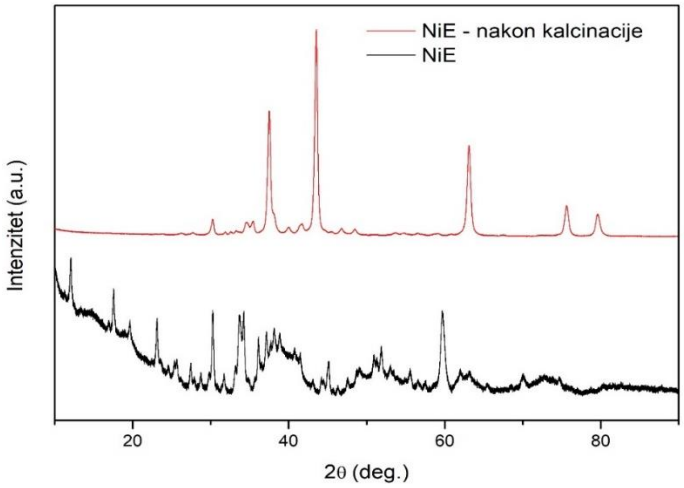
Na TEM prikazu NiH uzorka (*Slika 75.*) nakon kalcinacije vidljiv je veliki amorfni aglomerat mikrometarske veličine na kojem je teško uočiti manje domene od kojih se sastoji. Prema TEM prikazu aglomerat nije porozan i ima relativno malu specifičnu površinu.



Slika 75. TEM prikaz NiH uzorka nakon kalcinacije.

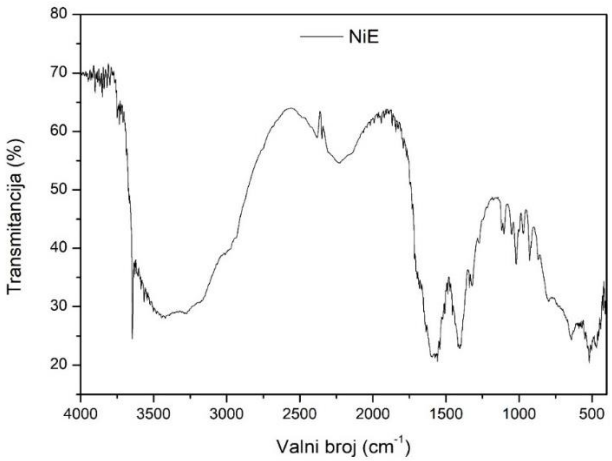
5.1.5. NiE analiza

Difraktogram uzorka NiE prije i nakon kalcinacije je prikazan na *Slici 76.* Prije kalcinacije uzorak nije bio fazno čist te uz NiO u uzorku su bili prisutni još i $Ni(OH)_2$ te Ni_2O_3. Pikovi karakteristični za $Ni(OH)_2$ nalaze se na vrijednostima 2θ 19,65°, 33,69°, 38,13°, 51,86°, 59,76° i 62°, a odgovaraju (001), (100), (101) , (102), (110) te (111) ravninama $Ni(OH)_2$, dok se pikovi karakteristični za Ni_2O_3 nalaze na vrijednostima 2θ 27,34°, 31,73°, 45,15°, 56,57° i 66,66°, a odgovaraju (101), (002), (111), (202) te (004) ravninama Ni_2O_3. Nakon kalcinacije je u uzorku prisutan u većini NiO što se vidi iz difraktograma po pikovima karakterističnim za NiO. Osim karakterističnih pikova za NiO prisutni su i drugi pikovi manjeg intenziteta što ukazuje na to da i nakon kalcinacije uzorak nije fazno čist [100]. Veličina kristalita određena Sherrer-ovom metodom iznosi 17,46 nm, dok veličina kristalita određena Williamson – Hall metodom iznosi 18,99 nm, a deformacija $\varepsilon = 0{,}3 \cdot 10^{-3}$.



Slika 76. Difraktogrami NiE uzorka prije kalcinacije (–) i nakon kalcinacije (–).

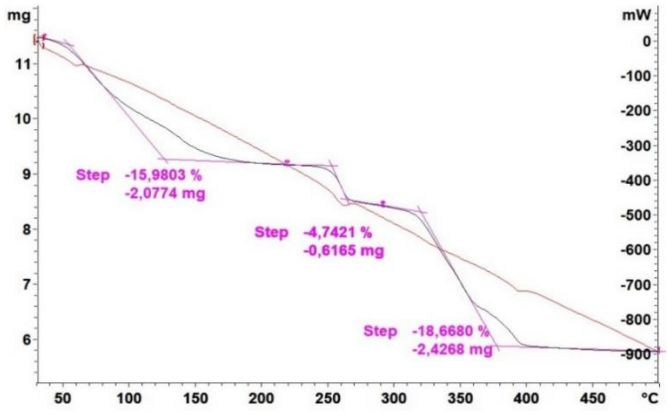
Za NiE uzorak prije kalcinacije napravljen je i IR spektar koji je prikazan na *Slici 77.* Na IR spektru vidljiv je oštar pik na 3645 cm^{-1} koji odgovara istezanju – OH veze iz $Ni(OH)_2$. Istezanju – OH veze odgovara široki pik na 3400 cm^{-1}. Pikovi na 1600 cm^{-1} i 1400 cm^{-1} odgovaraju simetričnom i asimetričnom istezanju C=O veze. Također pik na 1600 cm^{-1} odgovara savijanju H – O – H veze. Pikovi na 640 cm^{-1}, 518 cm^{-1} i 468 cm^{-1} odgovaraju istezanju Ni – OH veze i Ni – O veze [101].



Slika 77. IR spektar NiE uzorka prije kalcinacije.

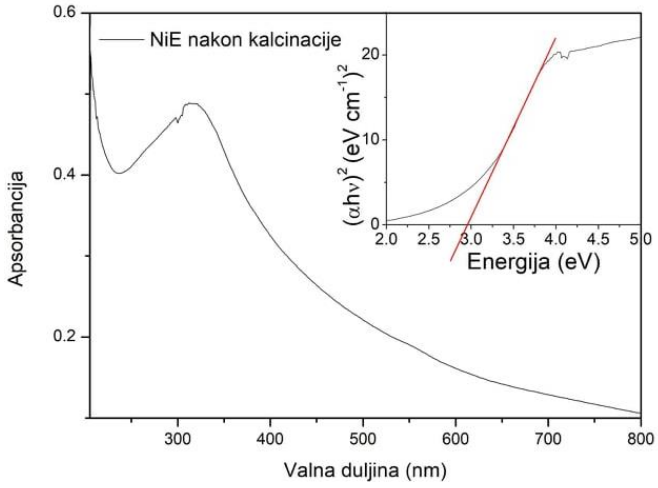
Za NiE uzorak prije kalcinacije napravljena je i termogravimetrijska analiza kako bi se odredila temperatura za kalcinaciju. Graf ovisnosti mase o temperaturi prikazan je na *Slici xx.* Na grafu su vidljiva tri koraka u kojima dolazi do gubitka mase. U prvom koraku, do temperature od 150 °C dolazi do isparavana vode i gubitka 2,0774 mg, odnosno 15,9803 % uzorka. U drugom koraku, na temperaturi od 270 °C odlazi CO_2 te dolazi do gubitka 0,6165

mg, odnosno 4,7421 % uzorka. U trećem koraku dolazi do prelaska $Ni(OH)_2$ u NiO i pirolize zaostalih neizreagiranih prekursora te gubitka 2,4268 mg, odnosno 18,6680 % uzorka.



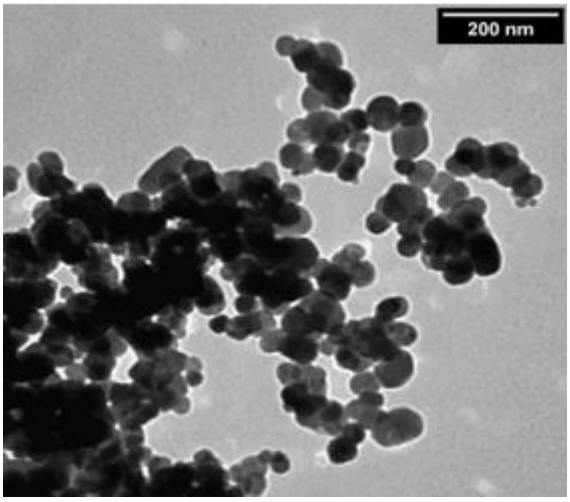
Slika 78. Termogravimetrijska analiza NiE uzorka prije kalcinacije.

Za kalcinaciju NiE uzorka uzeta je temperatura od 500 °C u trajanju od 1 sat. Nakon kalcinacije napravljena je i UV/VIS karakterizacija NiE uzorka, a spektar je prikazan na *Slici 79.* Na UV/VIS spektru vidljiv je jedan apsorpcijski pik na 317 nm koji odgovara *d – d* prijelazu Ni^{2+} iona [102]. Iz UV/VIS spektra Tauc-ovom metodom određen je energijski procjep i on iznosi 2,80 eV.



Slika 79. UV/VIS spektar NiE uzorka nakon kalcinacije.

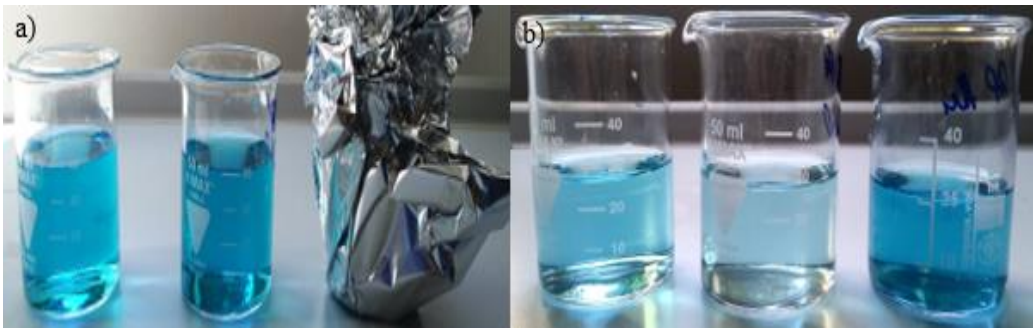
Na TEM prikazu NiE uzorka nakon kalcinacije (*Slika 80.*) vidljivi su sferični NiO kristali prosječne veličine 23 nm.



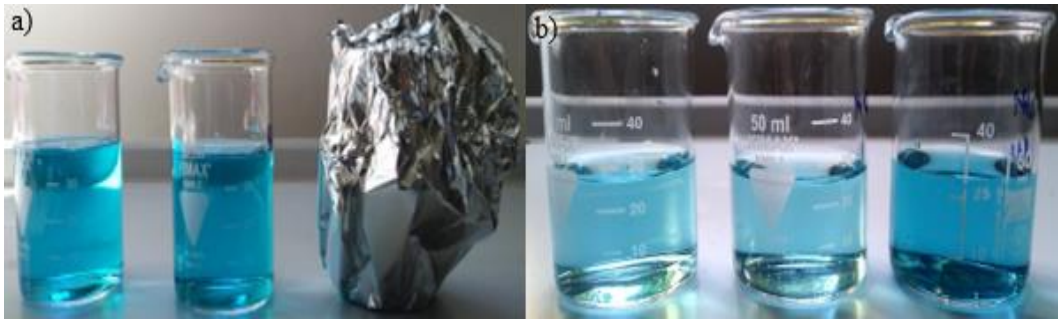
Slika 80. TEM prikaz NiE uzorka nakon kalcinacije.

5.2. Fotokatalitička aktivnost sintetiziranih uzoraka

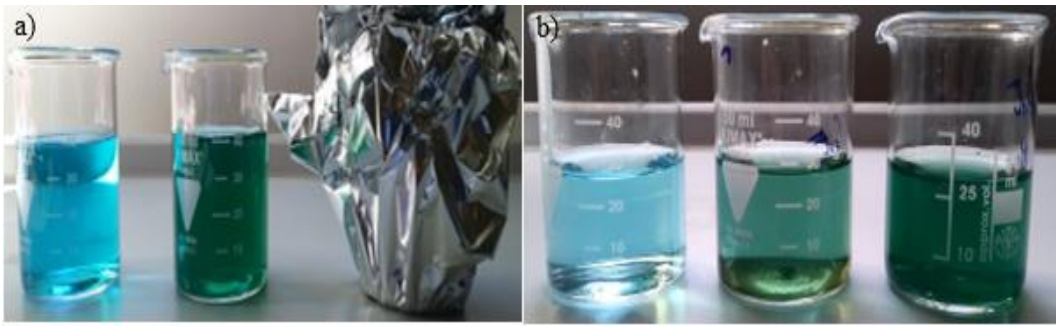
Fotokatalitička aktivnost sintetiziranih uzoraka testirana je na razgradnju organskog bojila metilen plavog. Na *Slikama 81., 82., 83., 84.* i *85.* pod a) prikazane su serije otopina metilen plavog podijeljenog u tri čaše. U dvije čaše svake serije dodana je ista količina jednog fotokatalizatora (CuH, CuH1, CuE, NiH i NiE) te su stavljene na sunce pri čemu je jedna od njih umotana u aluminijsku foliju. Treća čaša je stavljena na sunce bez dodatka fotokatalizatora kako bi se pratila fotoliza metilen plavog. Prije stavljanja na sunce otopina metilen plavog s uzorcima ostavljena je da stoji pola sata u mraku kako bi došlo do adsorpcijske ravnoteže. Svakih pola sata iz svake čaše je uzet uzorak te je praćena promjena apsorbancije na 664 nm. Na *Slikama 81., 82., 83., 84.* i *85.* pod b) prikazane su otopine nakon 150 min.



Slika 81. a) Serija otopina metilen plavog s dodatkom CuH uzorka prije mjerenja fotokatalitičke aktivnosti; b) Serija otopina metilen plavog s dodatkom CuH uzorka nakon mjerenja fotokatalitičke aktivnosti u trajanju od 150 min.



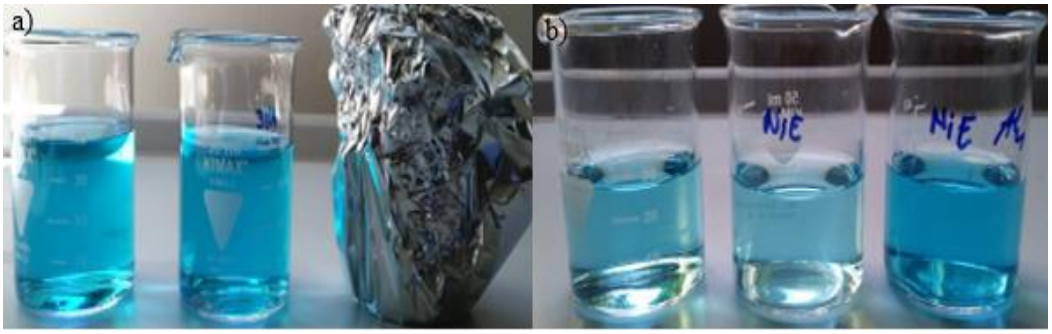
Slika 82. a) Serija otopina metilen plavog s dodatkom CuH1 uzorka prije mjerenja fotokatalitičke aktivnosti; b) Serija otopina metilen plavog s dodatkom CuH1 uzorka nakon mjerenja fotokatalitičke aktivnosti u trajanju od 150 min.



Slika 83. a) Serija otopina metilen plavog s dodatkom CuE uzorka prije mjerenja fotokatalitičke aktivnosti; b) Serija otopina metilen plavog s dodatkom CuE uzorka nakon mjerenja fotokatalitičke aktivnosti u trajanju od 150 min.

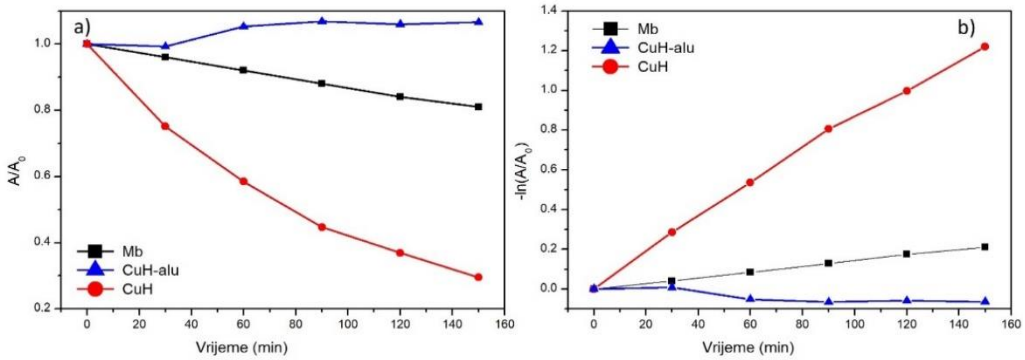


Slika 84. a) Serija otopina metilen plavog s dodatkom NiH uzorka prije mjerenja fotokatalitičke aktivnosti; b) Serija otopina metilen plavog s dodatkom NiH uzorka nakon mjerenja fotokatalitičke aktivnosti u trajanju od 150 min.

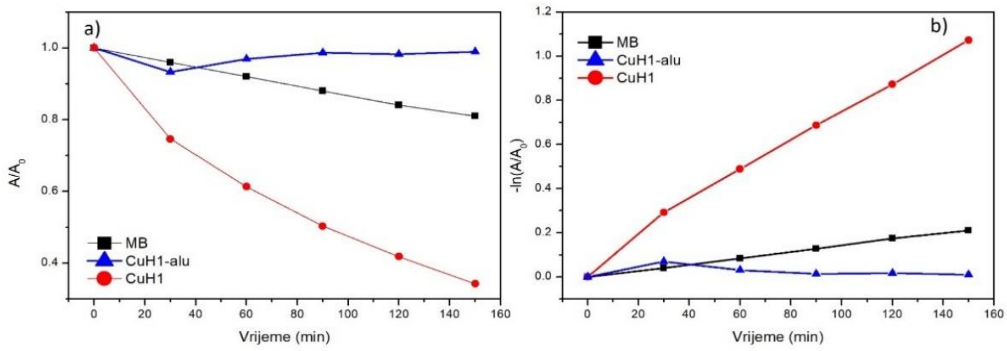


Slika 85. a) Serija otopina metilen plavog s dodatkom NiE uzorka prije mjerenja fotokatalitičke aktivnosti; b) Serija otopina metilen plavog s dodatkom NiE uzorka nakon mjerenja fotokatalitičke aktivnosti u trajanju od 150 min.

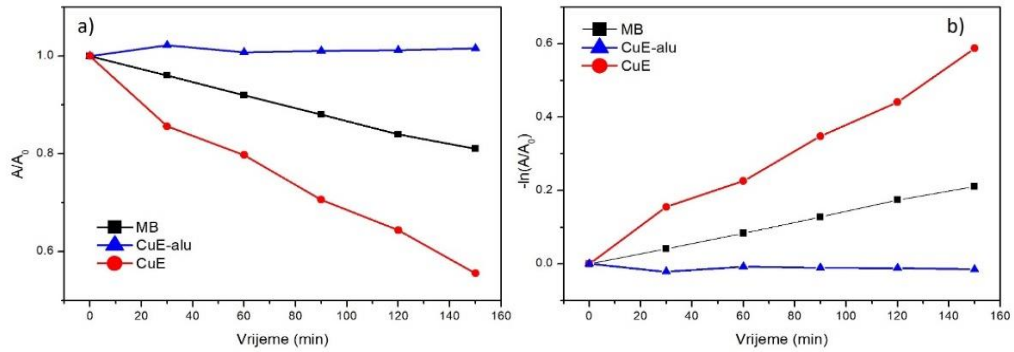
Na *Slikama 86., 87., 88., 89.* i *90.* pod a) prikazana je vremenska ovisnost promjene apsorbancije za fotolizu metilen plavog sa i bez dodanog uzorka CuH, CuH1, CuE, NiH i NiE te s dodanim uzorkom i umotano u aluminijsku foliju. Pod b) je prikazan graf kinetike prvog reda fotolize metilen plavog sa i bez dodanih uzoraka. Iz grafa kinetike prvog reda izračunata je konstanta brzine reakcije za sintetizirane uzorke, a dobivene vrijednosti su navedene u *Tablici 6*.



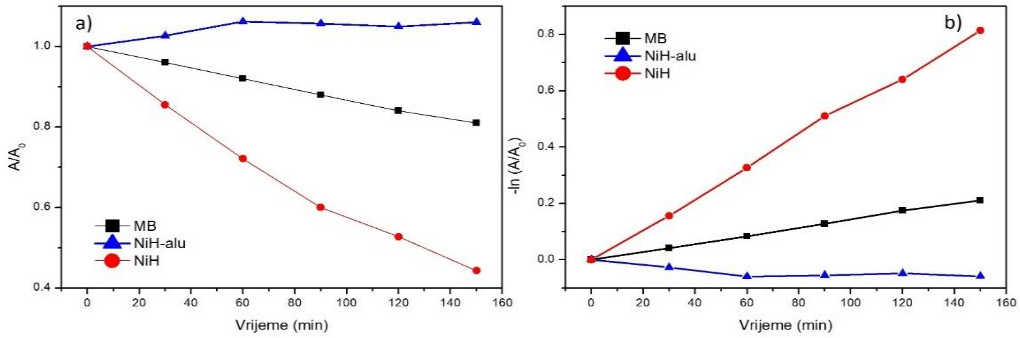
Slika 86. a) Ovisnost promjene apsorbancije u vremenu za fotolizu metilen plavog (–), uz dodani uzorak CuH na svjetlu (–), uz dodani uzorak CuH u foliji (–) b) graf kinetike prvog reda za fotolizu metilen plavog (–), uz dodani uzorak CuH na svjetlu (–), uz dodani uzorak CuH u foliji (–).



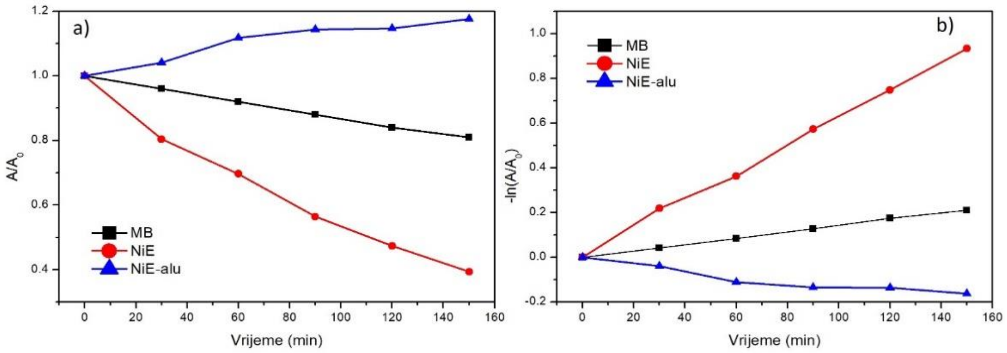
Slika 87. a) Ovisnost promjene apsorbancije u vremenu za fotolizu metilen plavog (–), uz dodani uzorak CuH1 na svjetlu (–), uz dodani uzorak CuH1 u foliji (–) b) graf kinetike prvog reda za fotolizu metilen plavog (–), uz dodani uzorak CuH1 na svjetlu (–), uz dodani uzorak CuH u foliji (–).



Slika 88. a) Ovisnost promjene apsorbancije u vremenu za fotolizu metilen plavog (–), uz dodani uzorak CuE na svjetlu (–), uz dodani uzorak CuE u foliji (–) b) graf kinetike prvog reda za fotolizu metilen plavog (–), uz dodani uzorak CuE na svjetlu (–), uz dodani uzorak CuE u foliji (–).



Slika 89. a) Ovisnost promjene apsorbancije u vremenu za fotolizu metilen plavog (–), uz dodani uzorak NiH na svjetlu (–), uz dodani uzorak NiH u foliji (–) b) graf kinetike prvog reda za fotolizu metilen plavog (–), uz dodani uzorak NiH na svjetlu (–), uz dodani uzorak NiH u foliji (–).

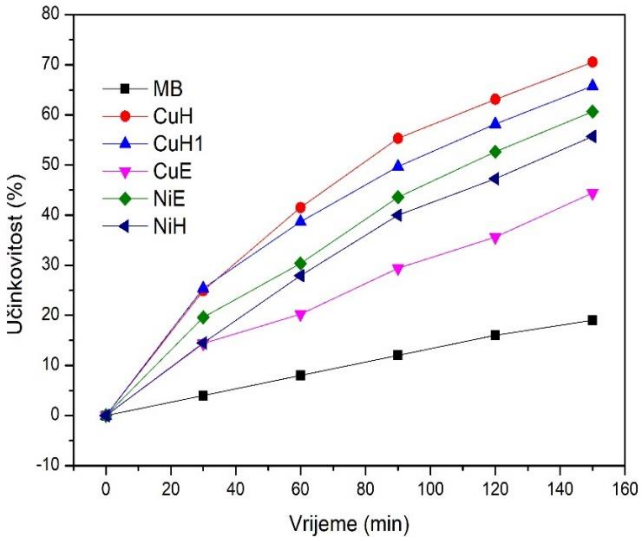


Slika 90. a) Ovisnost promjene apsorbancije u vremenu za fotolizu metilen plavog (–), uz dodani uzorak NiE na svjetlu (–), uz dodani uzorak NiE u foliji (–) b) graf kinetike prvog reda za fotolizu metilen plavog (–), uz dodani uzorak NiE na svjetlu (–), uz dodani uzorak NiE u foliji (–).

Tablica 6. Vrijednosti veličine kristalita, deformacije, energijskog procijepa i konstante brzine reakcije za sintetizirane uzorke.

Uzorak	Veličina kristalita		Deformacija ε ($\cdot 10^{-3}$)	Energijski procijep (eV)	Konstanta brzine reakcije ($\cdot 10^{-3}$ min^{-1})
	Scherrer (nm)	Williamson – Hall (nm)			
CuH	15,9	21,9	1,1	1,5	8,1
CuH1	-	-	-	1,81	6,95
CuE	8,64	13,86	3,26	4,025	3,73
NiH	17,46	18,99	0,3	3,1	5,43
NiE	25	37,5	0,9	2,80	6,16

Iz ovisnosti promjene apsorbancije o vremenu izračunata je učinkovitost fotokatalizatora koja je prikazana na *Slici 91.* Prema učinkovitosti najveću fotokatalitičku aktivnost ima uzorak CuH. Također, uzorak CuH ima najveću konstantu brzine reakcije ($8,1 \cdot 10^{-3}$ min^{-1}) i najmanji energijski procjep (1,5 eV). S druge strane, najmanju učinkovitost i fotokatalitičku aktivnost ima uzorak CuE. Također, uzorak CuE ima najmanju konstantu brzine reakcije ($3,73 \cdot 10^{-3}$ min^{-1}) i najveći energijski procjep (4,025 eV).



Slika 91. Ovisnost učinkovitosti fotokatalitičke aktivnosti sintetiziranih uzoraka o vremenu.

6. ZAKLJUČAK

U ovom diplomskom radu su uspješno sintetizirane nanočestice anorganskih oksida ultrazvučnom sintezom te je ispitana njihova uporaba u fotokatalizi. Sintetizirano je sedam serija nanočestica bakrovog(II) oksida i niklova(II) oksida ultrazvučnom sintezom u ultrazvučnoj kupelji iz bakrovog(II) acetata monohidrata i niklova(II) acetata tetrahidrata – CuH, CuH1, CuH3, CuH5, CuE, NiH i NiE. Od karakterizacijskih metoda su korišteni PXRD, FT-IR, TGA, UV/VIS, UV/VIS NIR, TEM, SEM i XPS. Nakon određivanja veličine kristalita Sherrer-ovom i Williamson – Hall metodom utvrđeno je da vrijeme ultrazvučne sinteze nema utjecaj na veličinu kristalita unutar serije uzoraka, a time ni na veličinu energijskog procjepa kao ni na fotokatalitičku aktivnost sintetiziranih uzoraka. Optički energijski procjepi uzoraka su određeni iz UV/VIS spektara i spektara difuzne refleksije. Najmanji optički energijski procjep ima CuH uzorak te on iznosi 1,5 eV, dok najveći energijski procjep ima CuE uzorak i on iznosi 4,025 eV. Testirana je i fotokatalitička aktivnost uzoraka na razgradnju metilen plavog. Iz ovisnosti promjene apsorbancije o vremenu izračunata je učinkovitost fotokatalizatora prema kojoj najveću učinkovitost i fotokatalitičku aktivnost ima uzorak CuH s konstantom brzine reakcije od $8{,}1 \cdot 10^{-3}$ min^{-1}. S druge strane, najmanju učinkovitost i fotokatalitičku aktivnost ima uzorak CuE s konstantom brzine reakcije od $3{,}73 \cdot 10^{-3}$ min^{-1}. Isto tako, uočena je i korelacija između vrijednosti energijskog procjepa i konstante brzine reakcije. Što je vrijednost energijskog procjepa manja to je konstanta brzine reakcije veća, odnosno što je energijski procjep manji elektronima u valentnoj vrpci će biti potrebno manje vremena za prelazak u vodljivu vrpcu te će se reakcija odvijati brže. Ultrazvučna kupelj se nije pokazala kao najbolja opcija za ovu vrstu sinteze. Kao bolja zamjena bi se mogla iskoristiti ultrazvučna sonda, gdje bi se moglo, osim vremena, podešavati više parametara same sinteze.

7. LITERATURA

1. Ashrit P. (2017). Transition Metal Oxide Thin Film-Based Chromogenics and Devices, *Elsevier*
2. Dang H.T. (2013). The Study of Transition Metal Oxides Using Dynamical Mean Field Theory, *Doctoral thesis submitted to Columbia University*.
3. https://www.iycr2014.org/learn/crystallography365/articles/20140701 (1.9.2021.)
4. https://www.chemtube3d.com/ss-v2o5/ (1.9.2021.)
5. Rodriguez E. E., Llobet A., Proffen T., & all (2009.) The role of static disorder in negative thermal expansion in ReO_3, *Journal of Applied Physics 105,* 114901
6. Assirey E. A. R. (2019). Perovskite synthesis, properties and their related biochemical and industrial application, *Saudi Pharmaceutical Journal*
7. Hu C. (2009). Electrons and Holes in Semiconductors
8. https://en.wikipedia.org/wiki/Electronic_band_structure (21.9.2021.)
9. http://www.jiwaji.edu/pdf/ecourse/physics/Semiconductor-Band%20Structure.pdf (21.9.2021.)
10. https://energyeducation.ca/encyclopedia/Band_gap (21.9.2021.)
11. https://nirajchawake.wordpress.com/2014/10/20/semiconductors-why-%E2%88%86e%E2%89%A43-2-ev/ (21.9.2021.)
12. https://www.britannica.com/science/semiconductor (21.9.2021.)
13. https://www.rp-photonics.com/band_gap.html (21.9.2021.)
14. West A. R. (2014). Solid State Chemistry, *Wiley & Sons*, New York
15. Chavali M. S., Nikolova M. P. (2019). Metal oxide nanoparticles and their applications in nanotechnology, *SN Applied Sciences*
16. https://www.gelest.com/applications/sol-gel-applications/ (2.9.2021.)
17. Thiagarajan S., Sanmugam A. & Vikraman D. (2017). Facile Methodology of Sol-Gel Synthesis for Metal Oxide Nanostructures, *InTech Open Science*

18. Hayashi H. & Hakuta Y. (2010). Hydrothermal Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles in Supercritical Water, *Materials*, 3, 3794-3817

19. Yang G. & Park S. (2019). Conventional and Microwave Hydrothermal Synthesis and Application of Functional Materials: A Review, *Materials*, 12, 1177

20. Piticescu R., Motoc A. M. Tudor A. I. & all (2015). Hydrothermal Synthesis of Nanostructured Materials for Energy Harvesting Applications, *International Journal of Materials Chemistry and Physics*, Vol. 1, pp. 31-42

21. Majeed S., Bhushan B. & Nayak A. (2017). Principles and Advantages of Microwave-Assisted Methods for the Synthesis of Nanomaterials for Water Purification, *ResearchGate*

22. Bilecka I. & Niederberger M. (2010). Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis, *Nanoscale* Vol. 2, pp. 1358-1374

23. Mitar I., Guć L., Soldin Ž. & all (2021). Rapid Microwave Method for Synthesis of Iron Oxide Particles under Psecific Conditions, *Crystals*, 11, 383.

24. Valange S., Chatel G., Amaniampong P., Behling R. (2018). Ultrasound-Assisted Synthesis of Nanostructured Oxide Materials: Basic Concepts and Applications to Energy, *Advances in Chemical and Materials Engineering*

25. https://sonicat-systems.com/products/ (24.8.2021.)

26. https://ultrawaves.de/technology/ultrasonic-disintegration (24.8.2021.)

27. De La Rochebrochard, S., Suptil, J., Blais, J.-F., & Naffrechoux, E. (2012). Sonochemical efficiency dependence on liquid height and frequency in an improved sonochemical reactor. *Ultrasonics Sonochemistry*, 19(2), 280–285.

28. Mason, T. J., & Peters, D. (2002). Practical Sonochemistry: Power Ultrasound Uses and Applications. *Woodhead Publishing*.

29. Mason, T. J. (1999). Sonochemistry. *Oxford University Press.*

30. Esmaielzadeh Kandjani, A., Farzalipour Tabriz, M., & Pourabbas, B. (2008). Process and properties of electroless Ni–Cu–P–ZrO2 nanocomposite coatings. *Materials Research Bulletin*, 43, 645–654.

31. Nikitenko, S. I., Le Naour, C., & Moisy, P. (2007). Comparative study of sonochemical reactors with different geometry using thermal and chemical probes. *Ultrasonics Sonochemistry*, 14(3), 330–336.

32. Asgharzadehahmadi, S., Abdul Raman, A. A., Parthasarathy, R., & Sajjadi, B. (2016). Sonochemical reactors: Review on features, advantages and limitations. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 63(1), 302–314.

33. Jiao W., Shen W., Rahman Z. U. & Wang D. (2016). Recent progress in red semiconductor photocatalysts for solar energy conversion and utilization, *De Gruyter*

34. https://en.wikipedia.org/wiki/Photocatalysis (22.9.2021.)

35. Chaudhery Mustansar H. & Ajay Kumar M. (2018). Nanotechnology in Environmental Science, *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*

36. Khan M. M. & al. (2017). Nanocomposites for Visible Light-induced Photocatalysis, *Springer International Publishing AG*

37. Pillai S. C. & Kumaravel V. (2021). Photocatalysis, *DeGruyter*

38. Tran T. H. & Nguyen V. T. (2014). Copper Oxide Nanomaterials Prepared by Solution Methods, Some Properties, and Potential Applications: A Brief Review, *Hindwai Publishing Corporation*, 14 str.

39. Mehl M. J., Hicks D, Toher C. & al. The AFLOW Library of Crystallographic Prototypes, *U.S. Naval Research Laboratory's*

40. Dhineshbabu N. R., Rajendran V., Nithyavathy N. & Vetumperumal R. (2015). Study of structural and optical properties of cupric oxide nanoparticles, *Applied Nanoscience 6, 933-939*

41. Toe C. Y., Scott J., Amal R. & Ng Y. H. (2018). Recent Advances in Suppressing the Photocorrosion of Cuprous Oxide for Photocatalytic and Photoelectrochemical Energy Conversion, *Journal of Photochemistry and Photobiology, C: Photochemistry Reviews*

42. Rajčić-Vujasinović M., Stevic Z. & Grekulovi V. (2011). Cuprous Oxide as an Active Material for Solar Cells, *ResearchGate*

43. https://materialsproject.org/materials/mp-19009/ (26.9.2021.)

44. Mikhail K. & Antti K. (2018). Crystal Structure Prediction of Magnetic Transition-Metal Oxides by Using Evolutionary Algorithm and Hybrid DFT Methods, *Journal of Physical Chemistry C*

45. Diallo A., Kaviyarasu K., Ndiaye S. & al. (2018).) Structural, optical and photocatalytic applications of biosynthesized NiO nanocrystals, *Green Chemistry Letters and Reviews*, 11:2, 166-175

46. Haider A. J., Al-Anbari R., Sami H. M. & Haider M. J. (2019). Photocatalytic Activity of Nickel Oxide, *Journal of Materials Research and Technology*

47. Zhang J., Tian B., Wang L., Xing M. & Lei J. (2018). Photocatalysis – Fundamentals, Materials and Applications, *Springer Nature Singapore Pte Ltd.,* Volume 100

48. Dash D. C. (2011). Analytical Chemistry, *PHI Learning Private Limited,* New Delhi

49. https://glossary.periodni.com/rjecnik.php?hr=elektromagnetski+spektar (6.9.2021.)

50. Harris D. C. (2010.) Quantitative chemical analysis. 8th ed., *W. H. Freeman Custom Publishing*, New York

51. Bajt P. (2018). Lambert – Beerov zakon, Završni rad

52. Shimadzu. Measurements of band gap in Compound semiconductors, band gap determination from the diffuse reflectant spectra, *Spectrometric analysis No. A428*

53. Makuła P., Pacia M. & MacyK W. (2018). How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra*, The Journal of Physical Chemistry Letters, 9(23), 6814–6817.*

54. Pankove J. I. (1971). Optical Processes in Semiconductors, *Courier Corporation*

55. https://www.eag.com/techniques/spectroscopy/uv-vis-spectroscopy/ (14.9.2021.)

56. https://www.shimadzu.com/an/service-support/technical-support/analysis-basics/fundamentals-uv/integratingspheres.html (14.9.2021.)

57. Rouessac F. & Rouessac A. (2007). Chemical Analysis: Modern Instrumentation Methods and Techniques, *John Wiles and Sons,* England

58. Tyner T. & Francis. J. (2017). Infrared Spectroscopy, *ACS Reagent Chemicals (Specifications and Procedures for Reagents and Standard-Grade Reference Materials)*

59. Theophanides T. (2014). Introduction to Infrared Spectroscopy, *ResearchGate*

60. Xu W., Li S., Whitely N. & Pan W. Fundamentals of TGA and SDT, *Western Kentucky University*

61. Sravanthi L. (2017). Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization, *Elsevier*

62. De Blasio C. (2019). Fundamentals of Biofuels Engineering and Technology, *Springer Nature Switzerland AG,* pp. 91-102

63. https://www.brainkart.com/article/Thermogravimetric-Analysis-(TGA)_30856/ (15.9.2021.)

64. Ermrich M. & Opper D. (2011). XRD for the analyst - Getting acquainted with the principles, *PANalytical*

65. https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html (27.9.2021.)

66. Nath D., Singh F. & Das R. (2020). X-ray diffraction analysis by strain plot methods of CdSe nanoparticles-a comparative study, *Materials Chemistry and Physics*, 239

67. https://www.ammrf.org.au/myscope/pdfs/tem.pdf (27.9.2021.)

68. https://www.ccber.ucsb.edu/ucsb-natural-history-collections-botanical-plant-anatomy/transmission-electron-microscope (27.9.2021.)

69. Escalante C. F. (2019). Fundamentals of transmission electron microscopy, the technique with the best resolution in the world, *ResearchGate*

70. Choudhary P. & Choudhary O. P. (2018). Uses of Transmission Electron Microscope in Microscopy and its Advantages and Disadvantages, *Internation Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*

71. Inkson B. J. (2016). 2 – Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization, *Woodhead publishing*, 17-43

72. Choudhary O. P & Priyanka (2017). Scanning Electron Microscope: Advantages and Disadvantages in Imaging Components, *International Joournal of Current Microbiologx and Applied Sciences,* Volume 6(5), pp. 1877-1882

73. https://www.biosciencenotes.com/scanning-electron-microscope-sem/ (27.9.2021.)

74. https://www.ulvac-phi.com/en/surface-analysis/xps/ (27.9.2021.)

75. Liu T. (2020). Fundamentals of X-ray Photoelectron Spectrosopy (XPS), *ResearchGate*

76. Sudhanshu R. (2020). X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Technology, *ResearchGate*

77. https://en.wikipedia.org/wiki/X-ray_photoelectron_spectroscopy (27.9.2021.)

78. https://www.phi.com/surface-analysis-techniques/xps-esca.html (27.9.2021.)

79. https://eicn.cnsi.ucla.edu/project/jeol-jem-1200-ex/ (9.10.2021.)

80. https://warwick.ac.uk/fac/sci/physics/research/condensedmatt/microscopy/em-rtp/instruments/zeiss_supra_55/ (5.10.2021.)

81. https://www.polyu.edu.hk/umf/facility/mrc/176-xps-thermo-scientific-nexsa/ (5.10.2021.)

82. Zhang Y. X., Huang M., Li F. & Wen Z. Q. (2013). Controlled Synthesis of Hierarchical CuO Nanostructures for Electrochemical Capacitor Electrodes, *Int. J. Electrochem. Sci.,* 8, 8645 – 8661

83. Kouti M. & Matouri L. (2010). Fabrication of Nanosized Cuprous Oxide using Fehling's Solution, *Scientia Iranica,* Vol. 17(1), 73 – 78

84. Zhu D., Wang L., Yu W. & Xie H. (2018). Intriguingly high thermal conductivity increment for CuO nanowires contained nanofluids with low viscosity, *Scientific Reports,* 8(5282)

85. Awwad A. & Albiss B. (2015). Biosynthesis of Colloidal Coššer Hydroxide Nanowires Using Pistachio Leaf Extract, *Advanced Materials Letters,* 6(1), 51-54

86. Cudennec Y. & Lecerf A. (2003). The Transformation of $Cu(OH)_2$ into CuO, revisited, *Solid State Sciences,* Vol. 5, 1471 – 1474

87. Messaoudi O., Elgharbi S., Bougoffa A. & al. (2020). Annealing temperature investigation on electrodeposited Cu_2O properties, *Phase Transitions,* Vol. 93, 1089 – 1099

88. Sohrabnezhad S. & Takas M. E. (2019). Synthesis and characterization of porous clay heterostructure intercalated with CuO nanoparticles as a visible light-driven photocatalyst, *Journal of the Iranian Chemical Society,* 16, 45 - 55

89. Zhao Y., Song X., Song Q. & Yin Z. (2012). A facile route to the synthesis copper oxide/reduced graphene oxide nanocomposites and electrochemical detection of catechol organic pollutant, *CrystEngComm,* 14, 6710 – 6719

90. Bhavyasree P. G. & Xavier T. S. (2020). Green synthesis of Copper Oxide/Carbon nanocomposites using the leaf extract of *Adhatoda vasica* Nees, their characterization and antimicrobial activity, *Heliyon,* Vol. 6(2),

91. Chen G., Wang S., Wang F. & Ji C. (2021). Facile fabrication of copper oxide modified activated carbon composite for efficient CO2 adsorption, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 38(1), 46 – 54

92. Fathy M., Moghny T. A., Mousa M. A. & al. (2016). Absorption of calcium ions on oxidized graphene sheets and study its dynamic behavior by kinetic and isothermal models, *Applied Nanoscience* 6, 1105 – 1117

93. Johra F. T., Lee J-W. & Jung W-G. (2014). Facile and safe graphene preparation on solution based platform, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry,* Vol. 20, 2883 – 2887

94. Jayaprakash J., Srinivasan N. & Chandrasekaran P. (2014). Surface modifications of CuO nanoparticles using Ethylene diamine tetra acetic acid as a capping agent by sol–gel routine, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy,* Vol. 123, 363-368

95. Jadhav M. S., Kulkarni S., Raikar P. & al. (2018). Green biosynthesis of CuO & Ag–CuO nanoparticles from *Malus domestica* leaf extract and evaluation of antibacterial, antioxidant and DNA cleavage activities, *New Journal of Chemistry*, 42, 204-213

96. Sivaray R., Rahman P. K. S. M. & al. (2014). Biosynthesis and characterization of Acalypha indica mediated copper oxide nanoparticles and evaluation of its antimicrobial and anticancer activity, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy,* 129, 255-8

97. Deng Z., Ma Z., Li Y. & al. (2018). Boosting Lithium-Ion Storage Capability in CuO nanosheets via Synergistic Engineering of Defects and Pores, *Front. Chem.*

98. Ke S-Y., Wang C-C., Lee G-H., Chuang Y-C. & Lu K-L. (2013). Highly Thermal-Stable Supramolecular Assembly of a Hydrogen-Bonded Mononuclear Nickel(II) Histidine Compound, *Journal of the Chinese Chemical Society,* Vol. 60(7), 807-812

99. Qiao H., Wei Z., Yang H., Zhu L. & Yan X. (2009). Preparation and Characterization of NiO Nanoparticles by Anodic Arc Plasma Method, *Journal of Nanomaterials,* Vol. 2009

100. Sreenavya A., Baskaran T., Ganesh V. & al. (2018). Framework of ruthenium-containing nickel hydrotalcite-type material: preparation, characterisation, and its catalytic application, *RSC Advances,* 8(44), 25248-25257

101. Tientong J., Garcia S., Thurber C. R. & Golden T. D. (2014). Synthesis of Nickel and Nickel Hydroxide Nanopowders by Simplified Chemical Reduction, *Journal of Nanotechnology*

102. Thakur P., Kool A., Hogue N. A. & al. (2016). Improving the thermal stability, electroactive β phase crystallization and dielectric constant of NiO nanoparticle/C–NiO nanocomposite embedded flexible poly(vinylidene fluoride) thin films, *RSC Advances,* 6(31), 26288-26299.