Fizikalna i kemijska svojstva funkcionaliziranih titanatnih nanostruktura

Plodinec, Milivoj

Doctoral thesis / Disertacija

2014

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

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:936069

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

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

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

FIZIČKI ODSJEK

MILIVOJ PLODINEC

FIZIKALNA I KEMIJSKA SVOJSTVA FUNKCIONALIZIRANIH TITANATNIH NANOSTRUKTURA

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2014.



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

FIZIČKI ODSJEK

MILIVOJ PLODINEC

FIZIKALNA I KEMIJSKA SVOJSTVA FUNKCIONALIZIRANIH TITANATNIH NANOSTRUKTURA

DOKTORSKI RAD

Mentor: dr.sc. Andreja Gajović

Zagreb, 2014.



UNIVERSITY OF ZAGREB

FACULTY OF SCIENCE

DEPARTMENT OF PHYSICS

MILIVOJ PLODINEC

PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF FUNCTIONALIZED TITANATE NANOSTRUCTURES

DOCTORAL THESIS

Supervisor: dr. sc. Andreja Gajović

Zagreb, 2014.

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Fizički odsjek

Doktorska disertacija

Fizikalna i kemijska svojstva funkcionaliziranih titanatnih nanostruktura

Milivoj Plodinec

Institut Ruđer Bošković, Zagreb

Nanostrukturni titanati (nanocjevčice, nanokristali, nanožice) pokazuju jedinstvenu kombinaciju fizikalnih i kemijskih svojstava, kao što je velika specifična površina, veliki omjer dužine i promjera, mogućnost interkalacije i ionske izmjene, protonska vodljivost, te fotokatalitička aktivnost. Cilj disertacije je bio istražiti svojstva titanata i funkcionalizirati ih za primjenu kod fotokatalize, kao ojačavala u kompozitnim polimerima, te za dobivanje feroelektričnih nanostruktura. Kako bi se postigla željena svojstva nanostruktura od ključne važnosti je bilo odrediti strukturu, temperaturnu i mehanokemijsku stabilnost i prilagoditi uvjete sinteze. Prilikom funkcionalizacije titanata za primjenu u fotokatalizi titanatne nanocjevčice su dekorirane nanočesticama srebra i grijane u vodikovoj atmosferi. Za primjenu u kompozitnim polimerima titanatne nanocjevčice su silanizirane i istražena je njihova temperaturna stabilnost i čvrstoća. Prilikom dobivanja feroelektričnog nanostrukturnog $BaTiO_3$, titanatne nanostrukture su korištene kao početni materijal za sintezu. Rezultati su pokazali koji su granični uvjeti mehanokemijske stabilnosti titanatnih nanocjevčica. Odredio se utjecaj funkcionalizacije i modifikacije titanatnih nanostruktura na njihova strukturna, kemijska i fizikalna svojstva kao što je apsorpcija Sunčevog zračenja i feroelektričnost barijevih titanatnih nanostruktura. Određivanje i poboljšanje navedenih svojstava od posebne je važnosti zbog moguće primjene navedenih nanostruktura u razgradnji otpadnih voda, solarnim ćelijama, povećanju čvrstoće i temperaturne otpornosti polimera, te moguće primjene dobivenih fotovodljivih BTO-TiO_2 heterostruktura za holografsku memoriju.

(176 stranica, 70 slika, 14 tablica, 207 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

Ključne riječi: titanatne nanostrukture, funkcionalizacija, temperaturna stabilnost, fazni prijelazi, fotokataliza, fotovodljivost.

Mentor: dr. sc. Andreja Gajović, Institut Ruder Boškovič

Povjerenstvo za obranu:

1. prof. dr. sc. Ivo Batistić, Prirodoslovno-matematički fakultet
2. dr. sc. Andreja Gajović, Institut Ruder Bošković
3. doc dr. sc. Željko Skoko, Prirodoslovno-matematički fakultet

Rad prihvaćen: 2014.

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Physics

Doctoral Thesis

Physical and chemical properties of functionalized titanate nanostructures

Milivoj Plodinec

Institut Ruđer Bošković, Zagreb

Titanate nanostructure (nanotubes, nanocrystals, nanowires) show a unique combination of physical and chemical properties, such as high specific surface area, a large aspect ratio, possibility of intercalation and ion exchange, proton conductivity and photocatalytic activity. The aim of the dissertation is to investigate the properties of titanate nanostructures and functionalize them for potential applications in photocatalysis, as strengthen in the composite polymers, and to obtain ferroelectric nanostructures. To achieve desired properties of nanostructures, it is crucial to determine the structure, temperature and mechanochemical stability and optimize the synthesis. For the application in photocatalysis, titanate nanotubes surface were decorated by silver nanoparticles and annealed in hydrogen atmosphere. The temperature stability and the strength of silanized titanate nanotubes were studied to improve their application in polymer composites. For the synthesis of nanostructured $BaTiO_3$, titanate nanostructures were used as a precursor. The obtained results showed limitation of mechanochemical stability for titanate nanostructures, the influence of functionalization and modification of titanate nanostructures to their structural, chemical and physical properties. Properties as the Sun light absorption and ferroelectricity of barium titanate was studied. Determination and improvement of mentioned properties is of main importance for possible application of nanostructures for degradation of waste water, in solar cells, for increase of strength and thermal resistivity of polymers and possible application of photoconductive BTO-TiO_2 heterostructures for holographic memories.

(176 pages, 70 figures, 14 tables, 207 references, original in Croatian)

Keywords: titanate nanostructures, functionalization, temperature stability, phase transition, photochatalysis, photoconductivity.

Supervisor: Dr. sc. Andreja Gajović, Ruder Bošković Institute

Thesis Committee:

1. Prof. dr. sc. Ivo Batistić, Faculty of Science
2. Dr. sc. Andreja Gajović, Ruder Bošković Institute
3. Doc. dr. sc. Željko Skoko, Faculty of Science

Thesis accepted: 2014.

Informacije o mentoru:

OSOBNE INFORMACIJE

Ime i prezime: Andreja Gajović (djevojački Sekulić)
Matični broj istraživača: 232882
Datum i mjesto rođenja: 30. studeni 1968, Karlovac, Hrvatska
Adresa: Laboratorij za molekulsku fiziku, Zavod za fiziku materijala, Institut Ruđer Bošković Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb, Hrvatska
E-mail: gajovic@irb.hr, telefon: +385 1 456 1106, fax: + 385 1 4680 112
Mrežna stranica: http://www.irb.hr/Ljudi/Andreja-Gajovic
Poveznica na CROSBI profil: https://bib.irb.hr/lista-radova?autor=232882

OBRAZOVANJE:

2007 - 2008 PostDoc specijalizacija, Institut Jožef Stefan, Ljubljana, Slovenija
2003 Doktorska disertacija iz fizike, Prirodoslovno-Matematički Fakultet, Sveučilište u Zagrebu
1999 Magisterij iz fizike, Prirodoslovno-Matematički Fakultet, Sveučilište u Zagrebu
1994 Diplomski rad iz fizike, Prirodoslovno-Matematički Fakultet, Sveučilište u Zagrebu

ZAPOSLENJE

2011- sada Viši znanstveni suradnik s titulom Znanstveni savjetnik, Institut Ruđer Bošković

PRETHODNA ZAPOSLENJA

2003 - 2011 - znanstveni suradnik (2006-2011 s titulom Viši znanstveni suradnik), Institut Ruđer Bošković
2003 - Viši asistent, Institut Ruđer Bošković
2000 - 2003 - Asistent, Institut Ruđer Bošković
1994 - 2000 - Mlađi asistent
1994 - 2014 - suradnik na projektima Ministarstva znanosti, obrazovanja i športa

Glavne stručnosti i aktivnosti

Nanostrukturirani metalni oksidi za napredne aplikacije (katalizatori, fotonaponske ćelije, senzori, polimerna nanopunila), multiferoici i feroelektrici pripremljeni pomoću hidrotermalne ili mehanokemijske sinteze. Strukturna karakterizacija funkcionalnih materijala pomoću 3 eksperimentalne tehnike: (i) Ramanova spektroskopija uključujući in situ eksperimente na visokim temperaturama, (ii) transmisijska elektronska mikroskopija visoke rezolucije, uključujući elektronsku difrakciju izabranog područja i spektroskopijsku analizu kemijskih elemenata (EDS), (iii) skenirajuća elektronska mikroskopija.

MENTORSTVA DOKTORSKIH STUDENATA I POSLIJEDOKTORANDA

Mentorstvo i ko-mentorstvo tri diplomanada: Ivana Jerčinović (Fizički odsjek, PMF, SvZg, 2012) i Jelena Vukajlović Pleština (Fizički odsjek, PMF, SvZg, 2010), ko-mentorstvo diplomanda: Antonio Vukov (FKIT, SvZg, 2010).
Mentorstvo i ko-mentorstvo tri doktoranda: Milivoj Plodinec (Fizički odsjek, Prirodoslovno-Matematički Fakultet (PMF), Sveučilište u Zagrebu (SvZg)), ko-mentorstvo doktorandica: Barbara Nakić-Alfirević (Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (FKIT), SvZg, PhD 2013) i Martina Skenderović Božičević (Faculty of Graphic Art, UniZg).
Šest CC članaka sa studentima i doktorandima koje su bili pod mentorstvom predlagača projekta: M. Plodinec (5 članaka), I. Friščić (2 članaka), J. Vukajlović Pleština (1 članak), M. Skenderović Božičević (1 članak).

NASTAVNE AKTIVNOSTI

2003 - 2006 Diplomski studij fizike; Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu.

ORGANIZACIJA ZNANSTVENIH SKUPOVA

2015 – Multinational Congress on Microscopy/ član Međunarodnog znanstvenog Organizacijskog odbora / znanstveni kongres / ~ 400 sudionika / Mađarska.
2013 – 8. Sastanak Hrvatskog fizikalnog društva / član Organizacijskog odbora / znanstveni skup / ~ 300 sudionika / Hrvatska.
2012 – Hrvatski mikroskopijski simpozij / potpredsjednik Organizacijskog odbora / znanstveni skup / ~ 60 sudionika / Hrvatska.
2011 – 7. Sastanak Hrvatskog fizikalnog društva / predsjednik Organizacijskog odbora znanstvenog skupa / ~ 300 sudionika / Hrvatska.
2010 Međunarodna Fizička olimpijada / član Organizacijskog odbora / natjecanje učenika srednjih škola / ~ 800 sudionika / Hrvatska.

ČLANSTVA (npr. znanstvena povjerenstva ili udruženja, odbori za vrednovanje, uredništva časopisa i sl.; navesti godinu i ustanovu)

2014-2018 član upravnog odbora (predstavnik Hrvatske) COST Akcije MP1308 "Towards Oxide-Based Electronics (TO-BE)".
2014-2018 zamjena člana upravnog odbora (predstavnika Hrvatske) COST Akcije MP1307 "Stable Next-Generation Photovoltaics: Unraveling degradation mechanisms of Organic Solar Cells by complementary characterization techniques (StableNextSol)".
2013-2017 član upravnog odbora (predstavnik Hrvatske) COST Akcije MP1301 "New Generation Biomimetic and Customized Implants for Bone Engineering, NEWGEN".
2013 član znanstvenog odbora i predsjedatelj sekcije na Microscopy conference (MC) održane 25.–30. kolovoza, 2013, Regensburg/Njemačkaa.

2013-2015 član međunarodnog znanstvenog organizacijskog odbora na Multinational Congress on Microscopy, koja će se održati 23.–28. kolovoza, Eger, Mađarska.
2013 član komisije za ocjenu i obranu doktorske disertacije Barbare Horvat, Jožef Stefan International Postgraduate School, Jožef Stefan Institute, Ljubljana, Slovenija.
2012 član vijeća za ocjenjivanje Hrvatske zaklade za znanost za program Priljev mozgova - Postdoc
2011-2014 član upravnog odbora (predstavnik Hrvatske) COST Akcije MP0904 "SIMUFER: Single- and Multiphase Ferroics and Multiferroics with Restricted Geometries".
2011 član komisije za ocjenu i obranu doktorske disertacije Kristine Žagar, Jožef Stefan International Postgraduate School, Jožef Stefan Institute, Ljubljana, Slovenija.
2006 član znanstvenog odbora 2. Hrvatskog mikroskopijekog kongresa s međunarodnim sudjelovanjem, 18.-21. svibanj 2006, Topusko, Hrvatska.
2002 – sada član Hrvatske Kristalografske udruge
1998 – sada član Hrvatskog mikroskopijjskog društva, 2011 tajnik, 2013-sada potpredsjednik
1998 – sada član European Electron Microscopy Society
1994 – sada član Hrvatskog fizikalnog društva, 2010-2012 voditelj Znanstvene sekcije i član Upravnog odbora.

ZAHVALE

Zahvaljujem mentorici dr. sc. Andreji Gajović koja mi je nakon završenog diplomskog studija omogućila znanstveni rad na Institutu Ruđer Bošković i upis poslijediplomskog studija, te na svoj pruženoj potpori i savjetima tijekom mojeg petogodišnjeg rada na institutu. Njezini komentari, ispravci i sugestije uvelike su doprinijeli kvaliteti ovog rada. Zahvaljujem se i članovima komisije za ocjenu doktorskog rada prof. dr. sc. Ivi Batistiću i doc. dr. sc. Željku Skoki, koji su svojim pozitivnim kritikama, prijedlozima, savjetima i sugestijama uvelike doprinijeli kvaliteti cjelokupnog rada.

Srdačno zahvaljujem prof. dr. sc. Miranu Čehu i dr. sc. Kristini Žagar što su mi tijekom mojeg šestomjesečnog boravka na Jožef Stefan Institutu u Ljubljani, omogućili izučavanje u području elektronske mikroskopije i sinteze titanatnih nanostruktura. Znanje i vještine koje sam stekao tamo su uvelike kasnije doprinijeli kvaliteti same disertacije ali i ukupnim mojim znanstvenim rezultatima i postignućima. Zahvaljujem se i dr. sc. Marc Willingeru koji mi je omogućio dodatno izučavanje u području elektronske mikroskopije i prijateljstvu tijekom mog boravka na Fritz-Haber Institutu u Berlinu. Prof. dr. sc. Miranu Čehu i dr. sc. Marcu Willingeru posebno se zahvaljujem što su me obučili i omogućili mi korištenje najsuvremenijih SEM i TEM instrumenata i tehnika.

Zahvaljujem se svim ostalim suradnicima koji su doprinijeli cjelokupnom radu, prof. dr. sc. Nenadu Tomašiću s Prirodoslovnog-matematičkog fakulteta na rendgenskim mjerenjima , prof. dr. sc. Jeleni Macan s Fakulteta kemijskog inženjerstva na mjerenjima dinamičkih svojstva funkcionaliziranih titanatnih nanostruktura i pristupu kugličnom mlinu, dr.sc. Ani Šantić s Instituta Ruđer Bošković na mjerenjima impedancijske spektroskopije, dipl. ing. Gregoru Jakši s Jožef Instituta na XPS mjerenjima, prof. dr. sc. Damiru Ivekoviću s Prehrambeno-tehnološkog fakulteta na pomoći oko sinteze i pripreme titanatnih nanostruktura, dipl. ing. Vedranu Đereku iz Laboratorija za molekulsku fiziku što je napravio i omogućio mi korištenje eksperimentalnog postava za anodizaciju.

Zahvaljujem se i kolegama iz Laboratorija za molekulsku spektroskopiju na svim ugodnim druženjima, savjetima i pomoći: dr. sc. Krešimiru Furiću, dr. sc. Mili Ivandi, dr. sc. Dubravku Risoviću, dr. sc. Vlasti Mohaček-Grošev, dr. sc. Davoru Kirinu, dr. sc. Stjepanu Lugomeru, dr. sc. Aleksandru Maksimoviću, dr. sc. Davoru Ristiću, dr. sc. Hrvoju Gebaviju, dipl. ing. Vedranu Đereku i dipl. ing. Lari Mikac.

Zahvaljujem se i ostalim kolegama s Instituta Ruđer Bošković, Instituta za fiziku i Prirodoslovno-matematičkog fakulteta na svom druženju, prijateljstvu, smijehu i zabavnim

događanjima: Ivici, Robertu, Marku, Lovri, Vedrani Jasni, Ivi i Ivi, Mariu, te ostalim prijateljima i kolegama s kojima sam imao priliku surađivati.

Posebno se zahvaljujem roditeljima Josipu i Katici što su mi pružili podršku tijekom cijelog mojeg obrazovanja, te bratu Božidaru i sestrama Mariji, Ani i Katarini.

SADRŽAJ

1. UVOD 1

Cilj rada i hipoteza 3

TEORIJSKI UVOD 5

1.1 TiO_2 i titanatne nanostrukture 5

1.1.1 Strukturna i fizikalna svojstva TiO_2 i titanatnih nanostruktura 5

1.1.1-1 Strukture titanovog dioksida (TiO_2) 5

Struktura anatas faze TiO_2 6

Struktura rutil faze TiO_2 7

1.1.1-2 Kristalna struktura titanatnih nanostruktura 7

1.1.1-3 Specifična površina titanatnih nanostruktura 10

1.1.1-4 Elektronska struktura titanatnih nanostruktura 11

1.1.2 Sinteze TiO_2 i titanatnih nanostruktura 14

1.1.2-1 Alkalijska hidrotermalna sinteza 17

Mehanizam rasta i kontrola morfologije u hidrotermalnim uvjetima 18

1.1.2-2 Elektrokemijska anodna oksidacija Ti-supstrata (anodizacija) 21

Mehanizam rasta anodiziranih TiO_2 nanocjevčica 23

1.1.3 Funkcionalizacija titanatnih nanostruktura 25

1.1.4 Fotoaktivnost i fotokataliza TiO_2 i titanatnih nanostruktura 29

1.1.4-1 Povećanje fotoaktivnosti funkcionaliziranih TiO_2 i titanatnih nanostruktura 34

1.1.5 Barijev titanat ($BaTiO_3$) 39

1.2 Ramanova spektroskopija 44

1.2.1 Spektar Ramanovog raspršenja 45

1.2.2 Ramanovo raspršenje na kristalima 50

1.2.3 Temperaturna ovisnost spektralnih vrpci 52

1.2.4 Ramanski spektri različitih struktura titanovog dioksida (TiO_2) i titanata 53

1.3 Elektronska mikroskopija 58

1.3.1 Transmisijska elektronska mikroskopija 58

Razlučivanje 59

1.3.2 Elektronska difrakcija – kinematički pristup 60

1.3.2-1 Određivanje razmaka kristalnih ravnina d iz difrakcijske slike 64

1.3.2-2 Indeksiranje točkaste difrakcijske slike 65

1.3.3 Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) 67

2. MATERIJALI, METODE SINTEZE I TEHNIKE ZA ANALIZU MATERIJALA 71

2.1 Materijali 71

2.2 Metode sinteze i obrade uzoraka 73

2.2.1 Hidrotermalna sinteza 73

2.2.1-1 Hidrotermalna sinteza protoniranih trititanatnih nanocjevčica (TiNT-H1) pri atmosferskom tlaku 73

2.2.1-2 Priprava TiNT-H2 nanocjevčica hidrotermalnom metodom u hermetički zatvorenom reaktoru 74

2.2.1-3 Sinteza polikristalnog $H_2Ti_3O_7$ (trititanat u protoniranom obliku) 75

2.2.2 Elektrokemijska anodna oksidacija Ti – folije za dobivanje TiO_2 nanocjevčica 75

2.2.3 Funkcionalizacija titanatnih i TiO_2 nanostruktura 76
2.2.3-1 Funkcionalizacija TiNT-H1 nanocjevčica APTMS-om (3-aminopropil-trimetoksi silanom) 76
2.2.3-2 Depozicija Ag nanočestica na površinu TiNT-H2 nanocjevčica 77
2.2.4 Sinteza $BaTiO_3$, $BaTiO_3$-TiO_2 nanostruktura 78
2.2.5 Visoko-energijsko kuglično mljevenje 78
2.2.6 Visokotemperaturne peći za grijanje uzoraka u različitim atmosferama 81
2.2.7 Priprema uzoraka polimernih nanokompozita za mjerenja elastičnosti 81

2.3 Tehnike za karakterizacije pripravljenih uzoraka 83
2.3.1 Sistem za Ramanovu spektroskopiju i ćelija za zagrijavanje 83
2.3.2 Elektronska mikroskopija 84
2.3.3 Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FT-IR) 85
2.3.4 UV/Vis/NIR spektroskopija za praćenje reakcija tijekom fotokatalize 86
2.3.5 Rendgenska difrakcija 86
2.3.6 Foto-elektronska spektroskopija pomoću rendgenskih zraka (XPS) 87
2.3.7 Mjerenja električnih svojstava BTO-TiO_2 nanostruktura 87

3. REZULTATI I DISKUSIJA 89

3.1 Mehanokemijska stabilnost titanatnih nanostruktura u protoniranom obliku 89
3.1.1 Ramanova spektroskopija kuglično mljevenog polikristalnog $H_2Ti_3O_7$ 90
3.1.2 Ramanova spektroskopija kuglično mljevenih TiNT-H1 nanocjevčica 91
3.1.3 Rendgenska difrakcija kuglično mljevenog polikristalnog $H_2Ti_3O_7$ 93
3.1.4 Rendgenska difrakcija kuglično mljevenih TiNT-H1 nanocjevčica 95
3.1.5 Elektronska mikroskopija kuglično mljevenog polikristalnog $H_2Ti_3O_7$ 95
3.1.6 Elektronska mikroskopija kuglično mljevenih TiNT-H1 nanocjevčica 97

3.2 Visoko-temperaturna hidrogenacija čistih i srebrom dekoriranih titanatnih nanocjevčica kako bi se povećala apsorpcija Sunčevog zračenja za fotokatalitičke primjene 101
3.2.1 Transmisijska elektronska mikroskopija (TEM) 102
3.2.2 Ramanova spektroskopija i rendgenska difrakcija 106
3.2.3 Foto-elektronska spektroskopija pomoću X-zraka (XPS) 109
3.2.4 UV/Vis/NIR mjerenja i fotokatalitička aktivnost 113

3.3 Proučavanje termalne stabilnosti titanatnih nanocjevčica graftiranih s 3-aminopropil trimetoksi silanom za primjene kao nanopunila u polimerima 121
3.3.1 Vibracijska spektroskopija TiNT-H1 nanocjevčica modificiranih APTMS-om 123
3.3.2 *In situ* visokotemperaturna vibracijska spektroskopija 125
3.3.3 Rendgenski difraktogrami graftiranih nanocjevčica prije i nakon grijanja 130
3.3.4 Promjene titanatnih nanocjevčica zbog površinske funkcionalizacije i nakon grijanja promatrane TEM tehnikama 132
3.3.5 Dinamičko-mehanička svojstva TiNT/epoksi nanokompozita 135

3.4 Strukturna svojstva, vodljivost i fazni prijelazi u $BaTiO_3$ i $BaTiO_3$-TiO_2 nanostrukturama 139
3.4.1 Strukturna karakterizacija i fazni prijelazi u $BaTiO_3$ nanostrukturama 140
3.4.2 Strukturna karakterizacija BTO-TiO_2 heterostruktura 144
3.4.3 Mjerenja vodljivosti preko impedancijske spektroskopije za BTO-TiO_2 145

5. ZAKLJUČAK 150

LITERATURA.....152

PRILOG 1 **157**

PRILOG 2 **163**

PRILOG 3 **165**

PRILOG 4 **169**

PRILOG 5 **174**

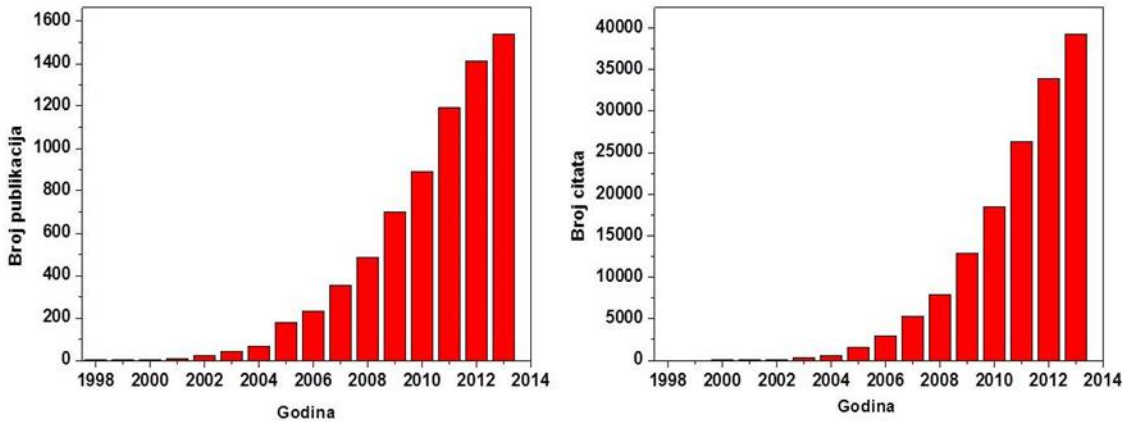
ŽIVOTOPIS **177**

1. UVOD

Naziv "nanostrukturirani materijali" odnosi se na materijale koji imaju unutrašnju ili površinsku strukturu na nanoskali. Nanoskalom nazivamo ono područje u kojem se nalaze materijali veličine čestica između 1 i 100 nm. Iako koncept nanomaterijala je relativno nov, nanomaterijali su već stoljećima u upotrebi. Zadnjih dvadesetak godina došlo je do značajnog tehnološkog napretka koji je omogućio stvaranje novih materijala i manipulaciju njima čak i na atomskoj skali omogućujući time eksponencijalan rast znanstvenih istraživanja koja se odnose na nanoznanost i nanomaterijale. Poznato je da se fizikalno–kemijska svojstva nanomaterijala mogu značajnije promijeniti u odnosu na identične volumne materijale, čime se otvara prostor za stvaranje materijala s novim, poboljšanim željenim svojstvima. Ovakve mogućnosti nanomaterijala potakle su istraživanja metoda sinteze koje bi omogućavale kontrolu veličine, oblika, kristalne strukture i površinskih svojstava za potencijalne pojedinačne primjene. Nanostrukturirani materijali su danas dostupni u širokom rasponu različitih oblika, uključujući oblike sfera, poliedara, cilindričnih cjevčica i vlakana, ili nasumičnih i uređenih pora u čvrstim tvarima. Iako se titan može u prirodi naći u relativno velikim količinama, te su većina njegovih anorganskih spojeva slabo toksični, cijena odvajanja čistog metalnog titana je velika zbog kompleksnosti Krollovog procesa taljenja soli tijekom ekstrakcije. Kako se cijena troškova odvajanja smanjivala s vremenom zbog potreba svemirske industrije za laganim materijalima s visokom temperaturom taljenja, tako su sve više u upotrebu ulazili i kemijski spojevi titanata[1]. Titan-dioksid se dugo vremena upotrebljavao kao bijeli pigment u bojama i polimerima, a otkrićem fotokatalitičnog cijepanja vode pod utjecajem UV svjetlosti u kasnim sedamdesetim godinama prošlog stoljeća došlo je do nove ere materijala baziranih na TiO_2[2]. Razvojem područja nanotehnologije, razvija se i unapređuje područje sinteze nanostrukturiranih TiO_2 materijala.

Iijima je 1991. otkrio novu klasu strukturno organiziranih materijala nanometarskih veličina, ugljične nanocjevčice. Nakon toga sintetizirane su nanocjevčice iz raznih materijala, pa tako i iz titanovog dioksida TiO_2[3]. Iste godine su M. Gratzel i suradnici napravili bojom senzitiviziranu solarnu ćeliju (DSSC)[4], čija baza je bio nanostrukturirani TiO_2 tanki film. U početku, većina nanostrukturiranih TiO_2 materijala se sintetizirala različitim sol-gel metodama, koji su se sastojali od sferičnih čestica veličine od stotinjak nanometara pa sve do nekoliko nanometara, a zatim se prešlo na ostale metode kao što su hidrotermalna, elektrokemijska anodna oksidacija Ti-supstrata i elektroforetska depozicija.

Svojstva nanostruktura TiO_2 se u zadnje vrijeme intenzivno istražuju zbog velikog potencijala mogućih primjena u solarnim ćelijama[4, 5], elektronici[6], senzorici[7], npr. senzori vodika[8], kao fotokatalizatori[9, 10], mezoporozni materijali za izmjenu iona[11, 12] i dr. Titanatne nanocjevčice su posebno interesantne zbog mogućnosti kombiniranja velikog omjera dužine i širine, te velike specifične površine, što vodi npr. k većem kapacitetu skladištenja Li nego kod kristalnog anatasa[13, 14]. 1998. god. Kasuga i sur. su po prvi upotrijebili novi način sinteze, hidrotermalnu metodu sinteze titanatnih nanocjevčica[15]. U usporedbi sa sintezom ugljičnih nanocjevčice, ova sinteza koristi znatno niže temperature (110 – 160 °C), upotrebljavajući jeftine materijale (NaOH, TiO_2). Nakon otkrića titanatnih nanocjevčica, nastavila su se istraživanja s ciljem razumijevanja mehanizma formiranja nanocjevčica, unapređenja metoda sinteze i proučavanju njihovih svojstava. Također, do danas su dobivene različite druge morfologije nanostrukturiranih titanata: nanožica, nanovlakana i nanopločica[16,17,18,19]. Od otkrića TiO_2 i titanatnih nanostruktura, pa sve do danas broj objavljenih publikacija vezan u navedene materijale eksponencijalno raste (slika 1a i b).



Slika 1. Od prve sinteze titanatnih i TiO_2 nanocjevčica: a) rast broja publikacija, b) rast broja citata (podaci preuzeti iz baze podataka Web of Science).

Objavljeni radovi o izduženim TiO_2 nanostrukturama mogu se raspodijeliti u nekoliko područja: a) Unapređenje metoda sinteze nanostruktura kako bi se bolje kontrolirati njihova morfologija, snizili troškovi proizvodnje, te izučila mehanička svojstva, b) Istraživanje fizikalnih svojstava novih materijala, s težištem na njihovim primjenama i c) upotreba izduženih titanata u širokom spektru primjena.

Cilj rada i hipoteza

Naše istraživanje titanatnih struktura je bilo fokusirano k proučavanju strukturnih i morfoloških svojstava, mehanokemijske stabilnosti, temperaturne stabilnosti, faznih prijelaza i optičkih svojstava s obzirom na strukturu, morfologiju i veličinu čestica kako bi se istražile mogućnosti daljnje primjene. Kako bi se povećala fotokatalitička aktivnost dobivenih nanostruktura u odnosu s nanocjevčice bez Ag nanočestica, na površinu titanatnih nanocjevčica deponirane su nanočestice srebra te je taj materijal grijan u reduktivnoj atmosferi vodika. Osim toga istražilo se kako funkcionalizacija titanatnih nanocjevčica 3-aminopropil-trimetoksi silanom (APTMS-om) povećava njihovu temperaturnu stabilnost, te mogućnost primjene kao nanopunila kod očvršćivanja polimera. Također su titanatne nanocjevčice korištene kao startni materijal za pripremu nanostrukturiranog feroelektričnog barijevog titanata, koji bi imao primjenu kod spremanja podataka, te kao fotokatalizatora. Proučavan je fazni prijelaz iz tetragonske u kubnu fazu, $BaTiO_3$ nanostruktura, te je opažena i analizirana fotovodljivost.

Hipoteza rada je bila da modificiranje strukture i funkcionalizacija površine titanatnih nanostruktura poboljšava fizikalna i kemijska svojstva navedenih materijala, doprinosi novim svojstvima kao što su: temperaturna stabilnost, fotokatalitička aktivnost i fotovodljivost.

U prvom dijelu rada smo kao osnovnu metodu sinteze titanatnih nanostruktura primjenjivali hidrotermalnu metodu jer je to najjeftinija, najjednostavnija sinteza titanatnih nanostruktura koja omogućuje dobivanje velike količine uzorka za daljnje procesiranje, dopiranje i funkcionalizaciju. U daljnjim koracima proučavali smo njihovu mehanokemijsku stabilnost intenzivnim kugličnim mljevenjem u planetarnom mlinu kako bi se odredili granični uvjeti za njihovo daljnje procesiranje i potencijalnu primjenu. Opaženi fazni prijelazi i promjena strukture tijekom mljevenja nanocjevčica su bili uspoređivanu s faznim prijelazima polikristalnog vodikovog trititanata ($H_2Ti_3O_7$) istog kemijskog sastava i odgovarajuće strukture.

U drugom dijelu rada smo hidrotermalno sintetizirane nanocjevčice fotokemijskim procesom dekorirali (‘’decorated’’) nanočesticama srebra veličine između 2 i 6 nm, odnosno na površinu nanocjevčica smo fotokemijskom depozicijom nanijeli nanočestice srebra. Navedena funkcionalizacija je napravljen s ciljem proširenja fotoaktivnosti u vidljivo, pa čak i

u blisko infracrveno, područje Sunčevog zračenja, obzirom da je poznato kako su nanostrukture temeljene na titanovom dioksidu (TiO_2) kao fotokatalizatori aktivne samo u UV području Sunčevog zračenja. S ciljem daljnjeg povećanja fotokatalitičke aktivnosti dekoriranih i čistih nanocjevčica (TiNT-H2), grijali smo ih na visokoj temperaturi u reduktivnoj atmosferi vodika. Nakon toga uspoređivali smo fotokatalitičku efikasnost različito pripremljenih nanostruktura kod degradacije vodene otopine kofeina.

U trećem dijelu rada smo površinu TiNT nanocjevčica funkcionalizirali s 3-aminopropil-trimetoksi silanom (APTMS-om) za moguću kasniju primjenu kod očvršćivanja polimera. Pripravili su se uzorci graftirani APTMS-om, i to tijekom različitih vremena trajanja reakcije TiNT-H1 s APTMS-om. Proučavao se utjecaj vremena reakcije APTMS-a i titanatnih nanocjevčica na temperaturnu stabilnost dobivenih funkcionaliziranih nanostruktura i primjene kao nanopunila za očvršćivanje polimera.

U četvrtom dijelu rada titanatne nanostrukture, polikristalni TiO_2 i TiO_2 nanocjevčice, te titanatne nanocjevčice, korišteni su kao startni materijal za dobivanje barijevih titanatnih nanostruktura hidrotermalnom sintezom. Na tako dobivenim nanostrukturama proučavali su se temperaturni fazni prijelaz iz feroelektrične u paraelektričnu fazu (tetragonske strukture u kubnu) i utjecaj izloženosti danjem svjetlu BTO-TiO_2 nanostruktura na njihovu vodljivost.

Rezultati ovih istraživanja su nam pokazali koji su granični uvjeti mehanokemijske stabilnosti titanatnih nanocjevčica i potencijalne primjene visoko-energijskog kugličnog mljevenja za funkcionalizaciju titanatnih nanostruktura. Odredio se utjecaj funkcionalizacije i modifikacije titanatnih nanostruktura na njihova strukturna, kemijska i fizikalna svojstva kao što je apsorpcija Sunčevog zračenja i strukturni fazni prijelaz kod feroelektričnih barijevih titanatnih nanostruktura. Određivanje i poboljšanje navedenih svojstava od posebne je važnosti zbog moguće primjene navedenih nanostruktura u razgradnji otpadnih voda, solarnim ćelijama, povećanju čvrstoće i temperaturne otpornosti polimera, te moguće primjene dobivenih fotovodljivih BTO-TiO_2 heterostruktura za holografsku memoriju.

TEORIJSKI UVOD

1.1 TiO_2 i titanatne nanostrukture

1.1.1 Strukturna i fizikalna svojstva TiO_2 i titanatnih nanostruktura

1.1.1-1 Strukture titanovog dioksida (TiO_2)

Titanov dioksid (TiO_2) se u prirodi pojavljuje u tri kristalne modifikacije: rutil, anatas i brukit. Anatas i brukit zagrijavanjem ireverzibilno prelaze u rutil. Anatas prelazi u rutil na temperaturi oko 900 °C, a brukit na temperaturi od 1000 °C. Anatas i rutil imaju tetragonsku kristalnu strukturu ali različite prostorne grupa, a brukit ima rompsku strukturu. Sve tri strukture pri visokim tlakovima prelaze u tzv. TiO_2 II, koji ima rompsku strukturu $\alpha - PbO_2$ tipa. Titanov ion je u svim navedenim strukturama okružen s distorziranim oktaedrom kisikovih iona. Osim prirodnih modifikacija poznat je čitav niz sintetiziranih kristalnih struktura titanovog dioksida kao što je prikazano u tablici 1.[20] U tablici 1. se nalaze eksperimentalne i teorijske vrijednosti parametara kristalne rešetke za svaku fazu TiO_2.

Tablica 1. Faze titanovog dioksida (TiO_2)[20]

Faze i prostorne grupe	*a(Å) exp.*	*a(Å) teo.*	*b(Å) exp.*	*b(Å) teo.*	*c(Å) exp.*	*c(Å) teo.*	*β(°) exp.*	*β (°) teo.*
Rutil	4.5937[E]	4.5866			2.9587	2.9581		
$P4_2/mnm$		4.4933				3.0087		
Anatas	3.7848[E]	3.8499			9.5124	9.0633		
$I4_1/amd$		3.7707				9.5698		
Brukit	9.1840[E]	9.1128	5.4470	5.4497	5.1450	5.1703		
Pbca		9.1469		5.3900		5.1452		
TiO_2(B)	12.163[E]	12.1502	3.7350	3.8285	6.5130	6.4309	107.29	107.61
C2/m		12.2991		3.7487		6.4815		106.49
Holandit	10.61[E]	9.9633			2.9700	2.9572		
I4/m		10.1015				3.0421		
Ramsdelit	4.9022[E]	4.7210	9.4590	9.4163	2.9585	2.9599		
Pbnm		3.5810		9.6805		3.2489		

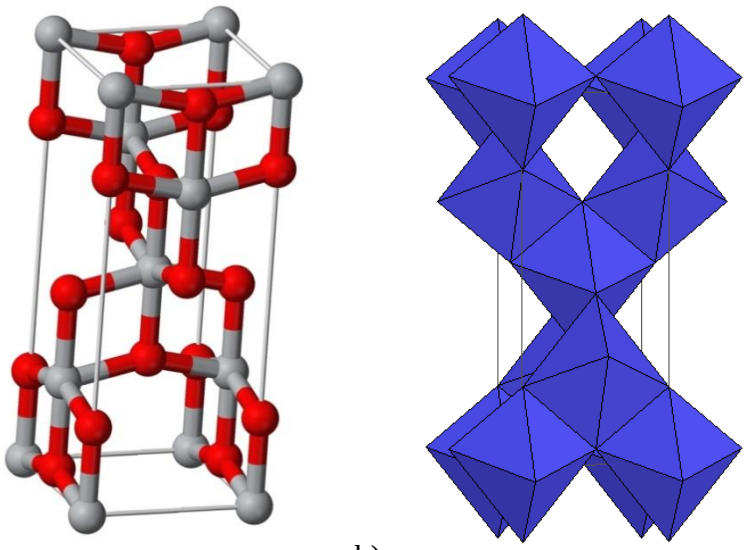
Kolumbit	4.5318[E]	4.5064	5.5019	5.5015	4.9063	4.9651		

E – eksperimentalno izmjereni podatak

S obzirom da se u ovom radu javljaju faze anatasa i rutila, njih ćemo dodatno opisati.

Struktura anatas faze TiO_2

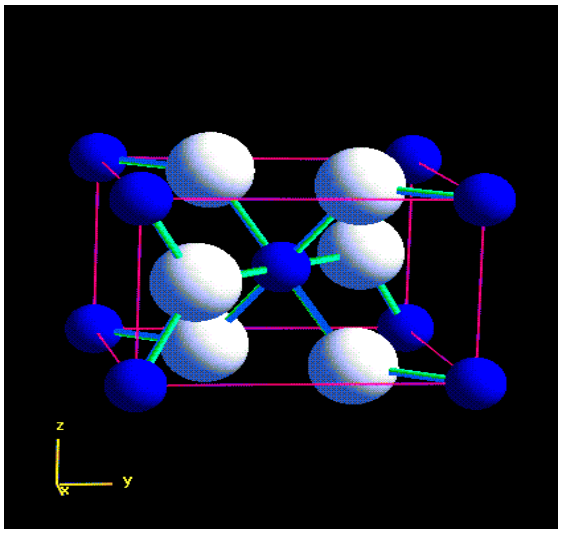
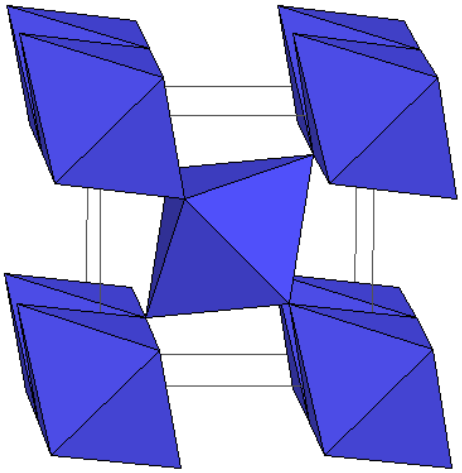
Anatas ima tetragonsku strukturu, prostorne grupe *I*4/*amd* = D_{4h}^{19} s četiri molekule TiO_2 u elementarnoj ćeliji (slika 2a). U anatasu oktaedri kisika imaju 4 brida zajednička sa susjednim oktaedrima (slika 2b).



a) b)

Slika 2. Shema kristalne strukture anatasa: a) Jedinične ćelije, sive kuglice su atomi Ti, a crvene atomi kisika, b) pomoću TiO_6 oktaedara

Struktura rutil faze TiO_2

a)  b) 

Slika 3. Shema kristalne strukture rutila: a) Jedinične ćelije, plave kuglice su atomi Ti, a bijele su atomi kisika b) pomoću TiO_6 oktaedara

Rutil ima tetragonsku strukturu prostorne grupe $P4_2/mnm$ = D_{4h}^{14} s dvije molekule TiO_2 u elementarnoj ćeliji (slika 3). Atomi titana se nalaze na (0, 0, 0) i (1/2, 1/2, 1/2) položajima, atomi kisika se nalaze na položajima (u, u, 0), (1 – u, 1 – u, 0), (1/2 – u,1/2 + u, 1/2) i (1/2 + u, 1/2 – u, 1/2), gdje u iznosi (0.304 ± 0.001) Å[21].

1.1.1-2 Kristalna struktura titanatnih nanostruktura

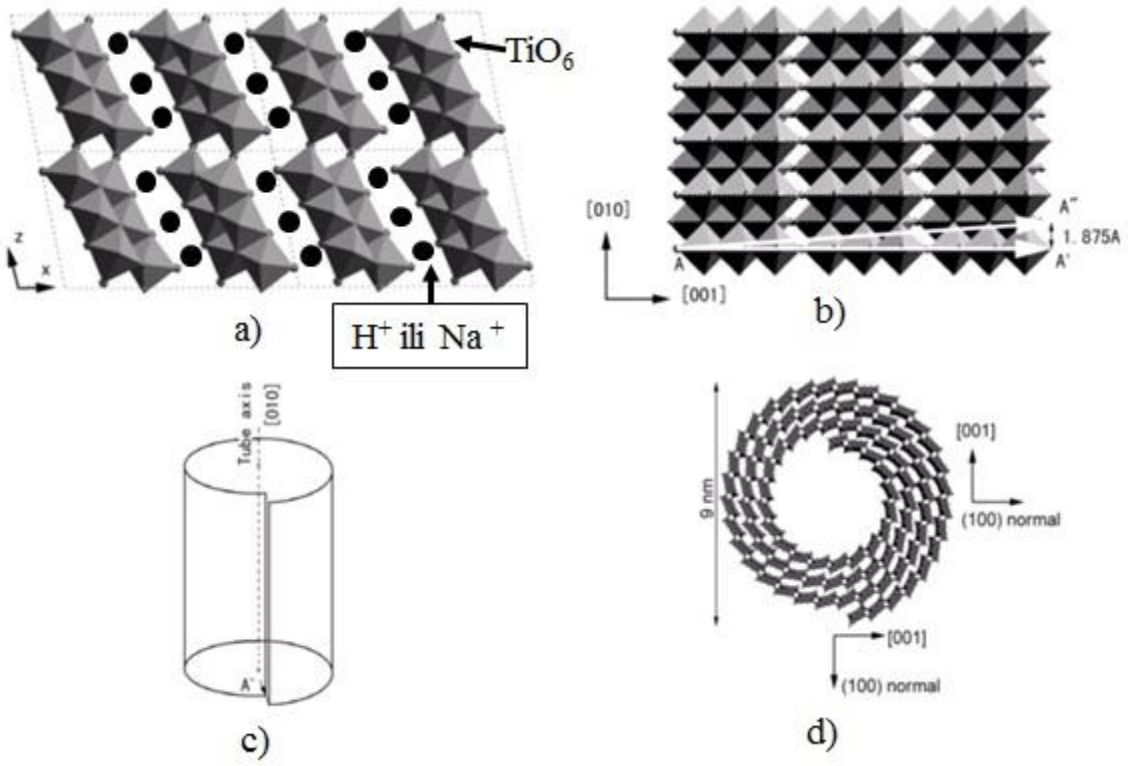
Još uvijek nije u potpunosti razjašnjena kristalna struktura titanatnih nanocjevčica i to zbog nekoliko razloga. Kao prvo, postoji nekoliko modifikacija, ne samo za TiO_2 (anatas, rutil, brukit), već također i za protonirani oblik titanata, kao npr. polititanska kiselina $H_{2m}Ti_nO_{2n+m}$. Drugo, mala veličina kristala vodi k maloj vrijednosti koherencijskog područja, rezultat toga je širenja linija u rendgenskom difraktogramu. Treće, namatanje oko određene kristalografske osi za vrijeme formiranja nanocjevčica dovodi do širenja rendgenskih linija za određeni Millerov indeks, čime interpretacija i asignacija linija postaje kompliciranija. Mala masa vodikovih iona također uzrokuje probleme kod određivanja točnog položaja unutar kristalne strukture. U početku samog istraživanja i sinteze titanatnih nanocjevčica Kasuga i sur.[15] su predložili da se kristalna struktura nanocjevčice opiše strukturom anatasa, iako se već tada znalo da je sama kristalna struktura nanocjevčica mnogo kompleksnija. Iz navedenih razloga postoji nekoliko predloženih mogućih kristalnih struktura formiranja nanocjevčica:

trititanatna ($H_2Ti_3O_7$), bititanatna ($H_2Ti_2O_4(OH)_2$), tetratitanatna ($H_2Ti_4O_9 \cdot H_2O$) i lapidokrokitna ($H_xTi_{2-x/4}\square_{x/4}O_4$) struktura (tablica 2).

Tablica 2. Predložene kristalne strukture i stehiometrije titanatnih nanocjevčica i njima pridruženi parametri kristalnih rešetki (*a*, *b*, *c*, *β* su parametri rešetke; $x \sim 0.7$; A = Na, H; □ - praznina)

Kristalna rešetka i stehiometrija	***Parametri rešetke / nm***	***Položaji maksimuma u difrakcijskoj slici***									***Ref.***
nanocjevčice		10.5	24.4	28	34	38.5	44.5	48.2		61.5	22
monoklinska $A_2Ti_3O_7$,	*a* = 1.602, *b* = 0.375, c = 0.919 *β* = 101.5°	11	24.4	29	33	38		48.4	60	62	12
rompska $A_2Ti_2O_4(OH)_2$	*a* = 1.926, *b* = 0.379, c = 0.299, *β* = 90°	9	24.3	28	34	38		48		62	23
rompska $A_xTi_{2-x/4}\square_{x/4}O_4$ (□ = praznina)	*a* = 0.378, *b* = 1.834, *c* = 0.298, *β* = 90°	9.5	24.5	28				48		62	24
monoklinska $A_2Ti_4O_9 \cdot H_2O$	*a* = 1.825, *b* = 0.379, c = 1.201 *β* = 106.4°	10	24	28				48			23

Od svih navedenih struktura autori u objavljenim člancima kristalnu strukturu nanocjevčica najčešće opisuju upravo trititanatnom monoklinskom kristalnom strukturom ($Na/H_2Ti_3O_7$). Nanocjevasta morfologija višeslojne trititanatne kiseline se dobiva namatanjem nekoliko (100) ravnina oko osi (010), tako da je os nanocjevčica paralelna s osi *b* monoklinskog $H_2Ti_3O_7$. Nanocjevčice se sastoje od nekoliko slojeva, razmaknutih za 0.7 nm. Struktura svakog sloja odgovara strukturi (100) ravnini monoklinskog titanata, koji se sastoji od gusto pakiranih TiO_6 oktaedara koji dijele zajedničke bridove (slika 4).



Slika 4. a) Kristalna struktura za $H_2Ti_3O_7$, b) Jedan sloj $H_2Ti_3O_7$ za ravninu (100), c) Namatanje ravnine oko osi (010) za formiranje nanocjevčice, i d) Struktura trititanatne $H_2Ti_3O_7$ nanocjevčice (Preuzeto iz ref. Chen i sur.)[22].

Kristalnu strukturu titanatnih nanocjevčica opisuje nekoliko karakteristika. Kao prvo, imaju dobro definiranu slojevitu strukturu s relativno velikom udaljenošću između slojeva, oko 0.7 - 0.8 nm, što je rezultat opažanja karakterističnog maksimuma (200) u rendgenskom difraktogramu na malom 2Θ kutu, oko 10°. Drugo, ionska izmjena vodikovog atoma koji se nalazi u šupljinama između slojeva s alkalijskim metalima. Treće, nanoravnina (100) se sastoji od TiO_6 oktaedara koji imaju zajedničke rubove, povezuju se u cik-cak strukturu[22].

Kristalna struktura TiO_2 filma dobivenog elektrokemijskom anodnom oksidacijom (anodizacijom) Ti folije, je amorfna ili kristalna ovisno o uvjetima same sinteze: primijenjenom potencijalu, vremenu anodizacije i sastavu elektrolita. TiO_2 nanocjevčicama dobivenim na ovaj način se najčešće pripisuje amorfna TiO_2 struktura. Na temperaturi iznad 300 °C djelomično prelaze u anatas kristalnu strukturu[25], a iznad 450 °C u mješovitu anatas i rutil kristalnu strukturu[26].

1.1.1-3 Specifična površina titanatnih nanostruktura

Zbog nanometarskih dimenzija, TiO_2 nanostrukture imaju znatan udio površinskih atoma u odnosu na volumni udio atoma. Jedinična ćelija za većinu TiO_2 kristalnih struktura ima dimenzije oko 0.3^3 nm^3, što znači da u nanometarskim kristalima linija koja povezuje dvije različite točke na površini i prolazi kroz volumen kristala sadržava samo nekoliko atoma. Takva dominacija površinskih atoma je tipična za sve nanostrukturirane materijale. Veličina koja je vrlo bitna kod svih nanometarskih materijala (nanocjevčica, nanožica, nanokristala) je specifična površina. To je površina nanomaterijala aktivna za kemijske reakcije i vezanje specifičnih kemijskih grupa kod funkcionalizacije nanostruktura za specifične primjene o čemu će biti riječi nešto kasnije. Specifična površina određenih nanostruktura (cjevastih nanostruktura) se može procijeniti računom za geometrijsku površinu (slika 5). Specifična površina nanocjevčice (S) može se izračunati kao omjer zbroja vanjske (S_{ext}) i unutrašnje (S_{int}) specifične površine i mase nanocijevi[27]:

$$S = \frac{S_{ext}+S_{int}}{\rho V_{tube}} \quad (1)$$

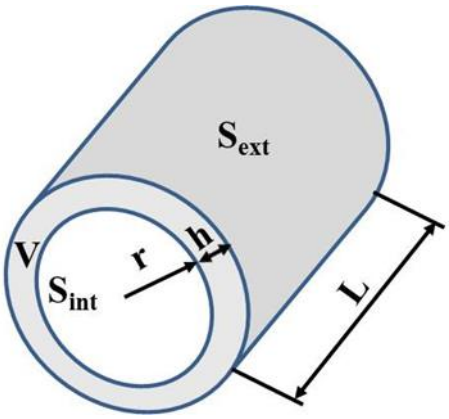
gdje su ρ gustoća, a V_{tube} volumen nanocijevi. Za cilindričnu geometriju moguće je izraziti površinu:

$$S_{ext} + S_{int} = 2\pi(r + h) \quad (2)$$

$$V_{tube} = \pi h(2r + h)L \quad (3)$$

gdje su L i r duljina i unutarnji polumjer nanocijevi, a h debljina stjenke nanocijevi. Iz formula 1, 2 i 3 se može dobiti konačan izraz za procjenu specifične površine nanocijevi:

$$S = \frac{2}{\rho h} \quad (4)$$



Slika 5. Skica geometrijskih karakteristika nanocijevi za izračun specifične površine.

U stvarnosti nanocijevi nemaju idealnu cilindričnu geometriju tako da ovo može poslužiti samo kao okvirna vrijednost za specifičnu površinu nanocijevi. Eksperimentalno se specifična površina može odrediti s više različitih adsorpcijskih metoda, jedna od najčešće korištenih je BET (Brunaer-Emmet-Teller) metoda za određivanje specifične površine, a koja se dobiva preko izoterme apsorpcije dušika na površini poroznog materijala na -195 °C. Za trititanatne nanocjevčice dobivene hidrotermalnom metodom sinteze, specifična površina iznosi od 200 – 400m^2/g[46], ovisno o efikasnosti ionske izmjene između Na^+ i H^+ iona, a za anodizirane TiO_2 nanocjevčice oko 35 m^2/g[28].

1.1.1-4 Elektronska struktura titanatnih nanostruktura

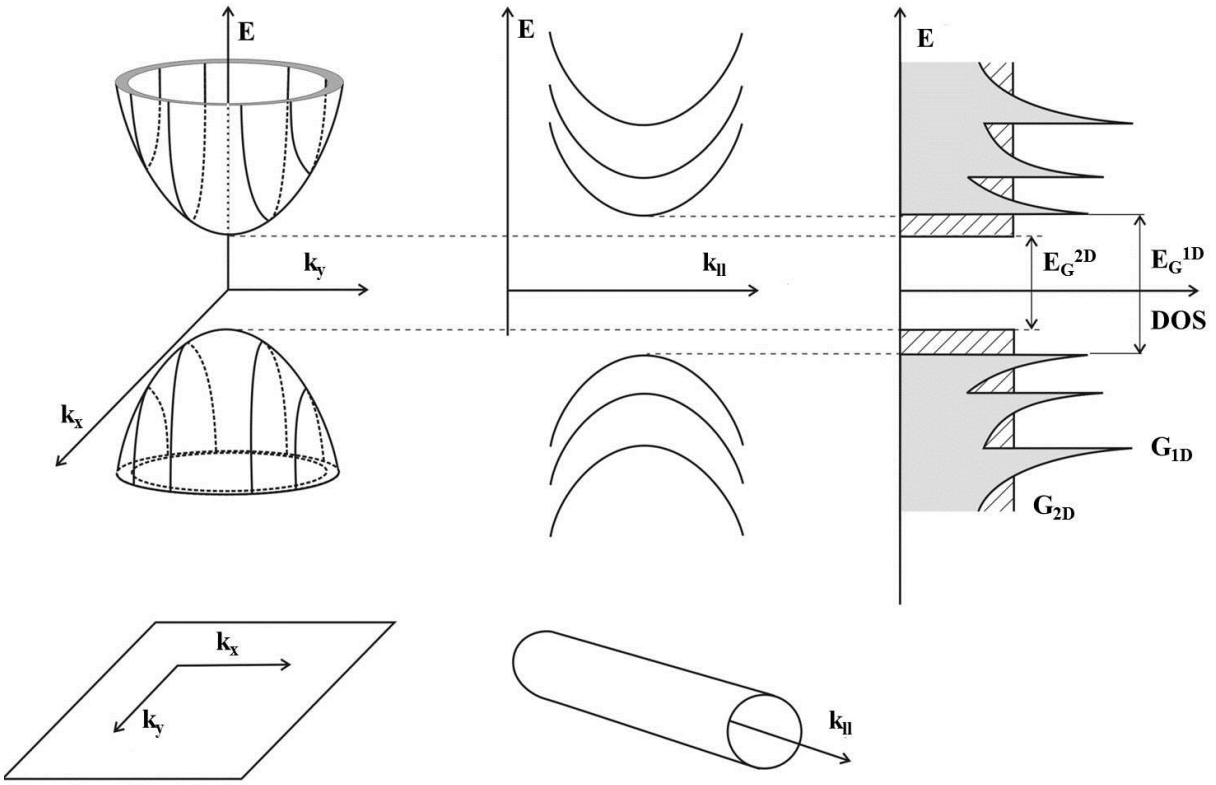
Elektronska struktura TiO_2 je bila predmet intenzivnog istraživanja zadnjih dva desetljeća, zbog potencijalne primjene u fotokatalizi, solarnim ćelijama, senzorima i elektroničkim uređajima[29]. TiO_2 je poluvodič s relativno širokim energijskim procjepom (E_g = 3.2 eV za anatas i 3.0 eV za rutil), s indirektnim energijskim prijelazom iz vodljive u valentnu vrpcu. TiO_2 sferične nanočestice (~ 2nm) pokazuje malo proširenje energijskog procjepa (tzv. "blue shift") za 0.1 - 0.2 eV. Zbog kvantnog efekta veličine čestica i promjera ekscitona u rasponu od 0.75 - 1.9 nm[30].

U slučaju 2-D TiO_2 nanoravnina s lapidokrokitnom kristalnom strukturom, elektronska struktura se znatno mijenja i energijski procjep je znatno veći u odnosu na sferične nanočestice i iznosi E_G = 3.84 eV[31], ima veći "blue shift". Razlog tome je smanjenje dimenzionalnosti, prijelaz iz 3-D u 2-D. Namatanje 2-D ravnina u 1-D nanocjevčice jako mijenja energijski spektar, što dovodi do znatne modifikacije elektronskih svojstava. Kada se 2-D nanoravnina namota u cijev, valni vektor okomit na os nanocijevi postaje kvantiziran [32]:

$$k_{\perp} = \frac{2n}{d} \tag{5}$$

gdje je *d* - promjer, *n* – prirodni broj, a vektor k_{II} duž osi cijevi je kontinuiran.

Zbog kvantizacije, energijske vrpce koje se nalaze na površini u 2-D slučaju, su reducirane u skup podvrpci. Na slici 6. su shematski prikazane valentna i vodljiva vrpca 2-D poluvodiča preko 2 paraboloida, a energijski spektri su u tom slučaju niz parabola (slika 6b). Koji su dobiveni presjecima 2-D vrpci nizom paralelnih ravnina, gdje svaki od njih odgovara različitoj kvantiziranoj vrijednosti vektora $k_{\perp}$. Razdvajanje vrpci duž $k_{\perp}$ i energijskih osi ovisi o promjeru nanocijevi i povećava se kako se *d* smanjuje.



Slika 6. Promjena elektronske strukture vrpci nanoravninskih poluvodiča popraćeno s formiranjem nanocjevčica. Sheme energijskih vrpci za a) 2-D nanoravnine, b) kvazi 1-D nanocjevčice, c) Shema prikazuje gustoću energijskih stanja za nanoravnine (G_{2D}) i nanocjevčice (G_{1D}). E_G^{1D} i E_G^{2D} energijski procjepi za 1-D, odnosno 2-D nanostrukture, a k_x i k_y valni vektori (Preuzeto iz Bavykin i sur.)[32].

Preko modela efektivne mase, energijski spektar za 2-D ravninu glasi[33]:

$$E_{2D}^{\pm} = \pm\frac{E_G}{2} \pm \frac{\hbar_p^2 k^2}{2m_{e,h}} \tag{6}$$

gdje '+' i '-' se odnose na vodljivu odnosno na valentnu vrpcu, E_G - energijski procjep, $\hbar_p$ – reducirana Planckova konstanta, a m_e i m_h efektivne mase za elektrone, odnosno šupljine. Iz relacije 6 se može izvesti elektronska struktura vrpci za TiO_2 nanocjevčice, a dana je s skupom kvazi 1-D podvrpci, s različitim indeksima *n* (slika 6b):

$$E_{n1D}^{\pm} = \pm\frac{E_G}{2} \pm \frac{\hbar_p^2}{2m_{e,h}}\left[k_{II}^2 + (\frac{2n}{d})^2\right] \quad (7)$$

Prijelaz s 2-D slučaja na 1-D slučaj u znatnoj mjeri utječe na energijsku gustoću stanja. U 2-D slučaju izraz za gustoću stanja ima konstantnu vrijednost za energijska stanja izvan energijskog procjepa (slika 6c) i glasi :

$$G_{2D} = \frac{m_{e,h}}{\pi\hbar_p^2} \quad (8)$$

a za 1-D slučaj gustoća stanja za svaku od podvrpci glasi [33]:

$$G_{n1D} = \pm\left\{\frac{m_{e,h}}{[E - E_n(0)\,]2\pi^2\hbar_p^2}\right\}^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

Na kraju se dobiva da je energijski procjep u 1-D nanostrukturama veći nego 2-D, tako npr., razlika u energijama energijskog procjepa nakon namatanja nanoravnine u nanocijev iznosi[33]:

$$\Delta E_G = E_G^{1D} - E_G^{2D} = \frac{2\hbar_p^2}{d^2}\left[\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}\right] \quad (10)$$

Jedna od eksperimentalnih metoda za određivanje energijskog procjepa nanostruktura je i UV/ViS spektroskopija. Za titanatne nanocjevčice su izmjerili jako široki spektar s nekoliko istaknutih vrhova na 250 i 285 nm. Dobivena je procijenjena vrijednost energijskog procjepa za nanocjevčice od 3.87 eV[32, 34]. Pokazalo se da, energijski procjep ne ovisi o promjeni unutrašnjeg promjera nanocjevčica, odnosno da je procjep neovisan o dimenzijama nanocjevčica.

Kao što smo već ranije spomenuli TiO_2 i titanatne nanostrukture su poluvodiči koji imaju relativno široki energijski procjep od 3 – 3.8 eV, što jasno ukazuje da su to aktivni materijali samo u UV području Sunčevog zračenja. U poluvodičima postoje dva tipa nosioca naboja elektroni i šupljine. Prilikom apsorpcije fotona iz Sunčevog zračenja, dolazi do

pobuđenja elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu, pri čemu u valentnoj vrpci tada ostaje slobodna šupljina. Nastala šupljina se može slobodno kretati kroz kristal dok ne naiđe do centra rekombinacije. U čistom kristalu koji se sastoji od samo jednog elementa ili spoja (ZnO, TiO_2, CdS i dr.), se nalazi jednaki broj vodljivih elektrona i šupljina. Poluvodič u kojem postoji takva kombinacija naboja, elektron-šupljina parova, se naziva intrinzični poluvodič. U intrinzičnom poluvodiču, dolazi do brze rekombinacije elektrona i šupljina, gdje oslobođena energija je izgubljena u obliku topline. Kako bi došlo do efikasnog generiranja struje, treba se prilagoditi vodljivost poluvodiča i struktura vrpci. To se može postići dopiranjem (uvođenjem nečistoća) ili defektima u kristalnoj rešetci (dislokacije, praznine, granice zrna u poluvodiču). Uvođenjem dopanata ili nečistoća u poluvodič dolazi do pojave novih energijskih nivoa i takav se poluvodič naziva ekstrinzični.

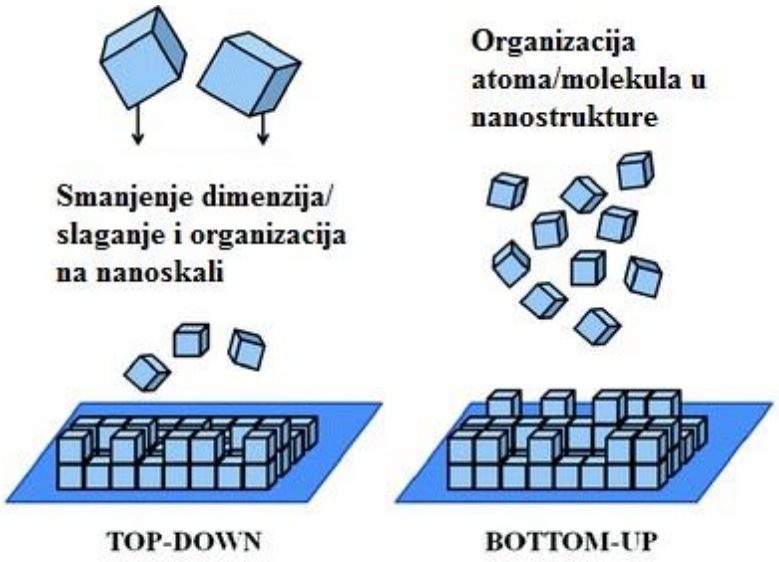
Nanostrukturirani materijali na bazi TiO_2 su n-tip poluvodiča[35], u kojima su elektroni većinski nosioci, a šupljine su manjinski. Vjerojatnost od 50% popunjenosti nekog energijskog nivoa elektronima se naziva Fermijev nivo ili Fermijeva energija. Dok kod intrinzičnih poluvodiča se Fermijev nivo nalazi točno na polovici između vrha valentne vrpce i dna vodljive vrpce u slučaju n-tipa poluvodiča on je pomaknut bliže vodljivoj vrpci zbog viška elektrona u odnosu na šupljine. Iznos energijskog procjepa za svaki poluvodič, pa tako i za TiO_2 nanomaterijale može se dobiti iz empirijske formule[36]:

$$\alpha \cdot hv = A \cdot (hv - E_G)^n \tag{11}$$

gdje su α – apsorpcijski koeficijent, A – konstanta, hv – energija fotona, n = ½ za direktan prijelaz elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu, n = 2 za indirektan prijelaz.

1.1.2 Sinteze TiO_2 i titanatnih nanostruktura

Kako bi istražili nova fizikalna svojstva i pojave, te pronašli potencijalne primjene nanostruktura i nanomaterijala potrebno je za početak dobro poznavati procese i metode njihovog dobivanja. Uglavnom postoje dva glavna pristupa za dobivanje nanomaterijala (slika 7): a) " Top-down" i b) "Bottom-up[27].



Slika 7. Prikazana su dva glavna pristupa za dobivanje nanomaterijala: a) "Top-down" i b) "Bottom-up"

"Top-down" pristup se odnosi na sukcesivno smanjenje dimenzija makroskopskog materijala vidljivog "prostim" okom na dimenzije reda veličine nm. Metode kao što su: mehaničko mljevenje, jetkanje, litografija. "Bottom-up" pristup se odnosi na metode kao što su: depozicija, samoorganizacija, sinteza pomoću predloška, precipitacija.

Tri glavne metode dobivanja TiO_2 i titanatnih nanostruktura (tablica 3):

a) Sinteza pomoću nanocjevastog predloška

b) Elektrokemijska anodna oksidacija Ti-supstrata,

c) Hidrotermalna sinteza

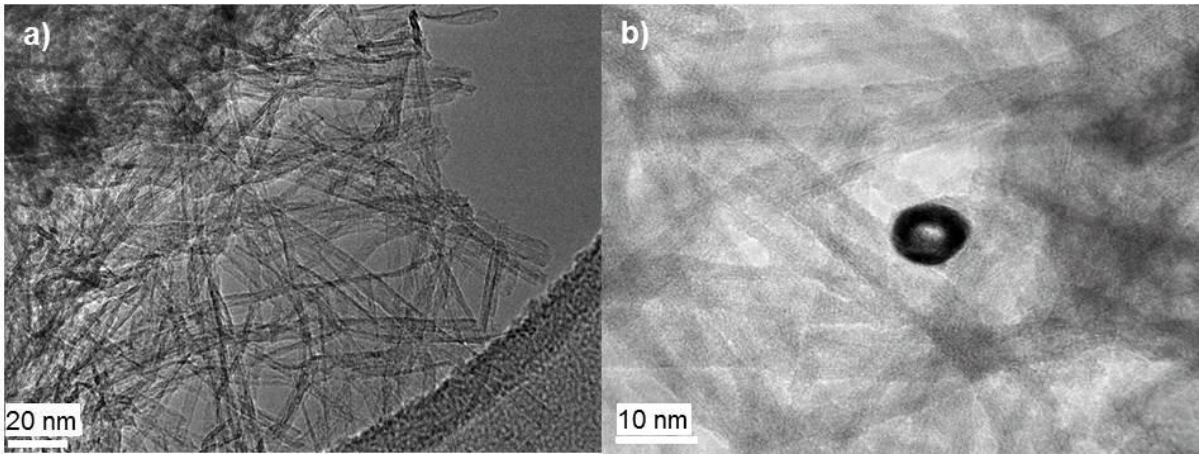
Tablica 3. Prednosti i nedostaci najčešćih sinteza titanatnih nanostruktura

Metoda dobivanja	**Prednosti**	**Nedostaci**	***Morfologija***
Pomoću nanocjevastog predloška (template)	veličina nanocjevčica može se kontrolirati ovisno o korištenom predlošku	kompliciran proces nanocjevasta morfologija se	polikristalni materijal ili uređeni skupovi nanocjevčica na

		može uništiti tijekom procesa izolacije	čvrstom supstratu (nanocjevaste matrice)
Elektrokemijska anodna oksidacija Ti-supstrata	nanocjevaste strukture s vrlo visokom ure-đenošću praktično za senzorske aplikacije mogućnost primjene tehnologija mikrolito-grafije	nemogućnost masovne proizvodnje skupa aparatura	uređeni skupovi nanocjevčica na čvrstom Ti-supstratu (nanocjevaste matrice u obliku tankog filma)
Hidrotermalna sinteza	relativno jednostavne mogućnosti manipuli-ranja morfologijom mogućnost modifikacija u cilju poboljšanja svojstava nanocjevčica mogućnost jeftine i masovne proizvodnje	dugo vrijeme reakcije (min. 20 h) koristi se otopina NaOH visoke koncentracije teško je dobiti nanocjevčice s uskom raspodjelom duljina	polikristalni materijal s nanocjevčicama koje formiraju uređene snopove

1.1.2-1 Alkalijska hidrotermalna sinteza

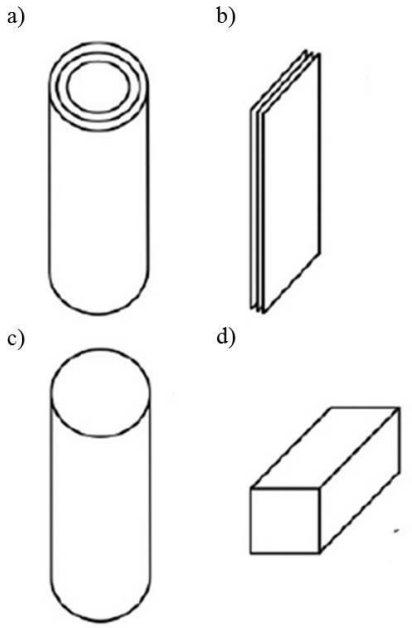
1998. god. Kasuga i sur.[15] su po prvi put izvijestili o jednostavnoj pripravi titanatnih nanocjevčica iz hidrotermalne reakcije između koncentrirane 10 M NaOH i TiO_2 nanočestica. U navedenom eksperimentu suspenzija TiO_2 i NaOH je stavljena u teflonsku posudicu, koja se nalazila u hermetički zatvorenom reaktoru, 20 h na 110 °C. Najčešće se kod hidrotermalne sinteze titanatnih nanocjevčica oko 1g TiO_2 polikristala može se pretvoriti (< 100%) u nanocjevčice na temperaturi između 110 – 150 °C, ispiranjem u deioniziranoj vodi i 0.1 M HCl. Pokazano je da se iz svih TiO_2 polimorfa (anatas, rutil, brukit, amorfan) u hidrotermalnoj sintezi mogu dobiti titanatne nanocjevčice[37, 38, 39]. Obično, nanocjevčice imaju ‘’multi-wall’morfologiju (3 - 5 slojeva). Slojevi su međusobno razmaknuti za 0.7 nm, a prostor između slojeva zauzimaju hidratizirani kationi, koji neutraliziraju negativni naboj titanatnih ravnina. Kationi su lako mobilni, pa hidrotermalno sintetizirane titanatne nanocjevčice pokazuju dobra ionsko-izmjenjivačka svojstva[40]. Unutrašnji promjer nanocjevčica je u rasponu od 2 - 12 nm a vanjski od 8 - 20 nm. Većina nanocjevčica je otvorena na oba kraja, te svaka nanocjevčica teži k tome da ima konstantan promjer duž cijele duljine (slika 8). Raspodjela nanocjevčica prema unutrašnjem promjeru u sintetiziranim uzorcima je relativno široka u usporedbi s nanocjevčicama dobivenih drugim metodama sinteze, kao što su elektrokemijska anodna oksidacija Ti-supstrata ili sinteza pomoću nanocjevastog predloška.



Slika 8. TEM slike TiNT-H nanocjevčica dobivenih hidrotermalnom sintezom: a) manje povećanje, b) veće povećanje

Mehanizam rasta i kontrola morfologije u hidrotermalnim uvjetima

Hidrotermalnom sintezom se mogu sintetizirati i druge nanostrukture osim nanocjevčica kao što su nanoravnine[41], nanožice[42, 43], nanotrake[44, 45] (slika 9).



Slika 9. Idealizirane morfologije titanatnih nanostruktura koje se mogu javiti tijekom hidrotermalne sinteze: a) višeslojne nanocijevi, b) nanoravnine, c) nanožice, d) pravokutna nanovlakna.

TiO_2 i titanatne nanostrukture tijekom sinteza se mogu dobiti u nekoliko morfologija: nanocjevčice, nanotrake, nanoštapiće, sferične nanočestice, nanožice. Titanatne nanocjevčice najčešće nastaju savijanjem nanopločica u kristalne ravnine (100), duljine i širine veće od 100 nm i debljine manje od 10 nm, mogu se opaziti u početku same hidrotermalne sinteze ili kao nečistoće nakon završetka sinteze. Nanožice koje imaju oblik dugačkog cilindra s kružnom bazom obično nemaju slojevitu unutrašnju strukturu i imaju sličan aspektni omjer kao i nanocjevčice. Mogu se dobiti grijanjem nanocjevčica iznad 400 °C. Nanotrake i nanovlakna su strukture koje obično imaju dobro definiranu kristalnost, odnos između duljine bridova koji odgovaraju svakoj određenoj kristalnoj osi se odnose na sljedeći način: $L_{001}>>L_{100}>>L_{010}$. Tijekom hidrotermalne sinteze titanatnih nanostruktura obično dolazi do aglomeracije u sekundarne veće čestice. Dobivene strukture mogu poprimiti oblike poput nanocjevastih snopova nanožica ili nanocjevčica[46], rascijepanih i hijerarhijski povezanih nanovlakana[47].

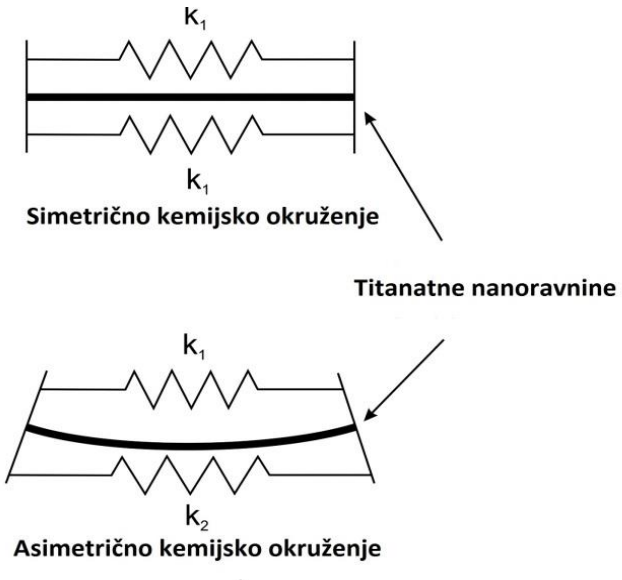
Hidrotermalnom metodom može se kontrolirati morfologija nanostruktura, prilagođavanjem količine TiO_2 u reakciji, koncentracijom NaOH, temperaturom i vremenom trajanja reakcije. Temperatura i koncentracija NaOH su faktori koji najviše utječu na formiranje nanostruktura, npr. formiranja nanoravnina se događa u temperaturnom području 60 – 100 °C i koncentracije < 5 M NaOH. U temperaturnom području od 110 – 150 °C i koncentracije > 5 M NaOH dolazi do formiranja nanocjevčica tijekom sinteze. Pokazalo se da je idealna temperatura za sintezu nanocjevčica 130 °C, pri 10 M NaOH koncentraciji. Pri navedenim uvjetima dobivene nanocjevčice imaju najveću specifičnu površinu, 400 m^2/g[48]. Za koncentracije > 15 M NaOH dolazi do formiranja amorfnih titanata. Vrijeme je također jedan od ključnih parametara sinteze, za temperaturu 180 °C i 12 M NaOH, nakon 2h sinteze dolazi do formiranja nanoravnina, nakon 4h do nanocjevčica, a nakon 12 h dolazi do transformacije nanocjevčica u nanotrake. Smanjenjem na 8 M NaOH, potrebno je 12 h sati za formiranje nanocjevčica, te više od 80 h za formiranje nanožica[49].

Od otkrića hidrotermalne metode za sintezu titanatnih nanostruktura iz TiO_2 polikristala, istraživači su tražili način da opišu mehanizam formiranja nanocjevčica. Kasuga i sur.[37] su tvrdili da se formiranje nanocjevčica događa tijekom post-hidrotermalnog ispiranja s 0.1 M HCl-om. Predložili su da tijekom hidrotermalne sinteze dolazi do razbijanja Ti-O-Ti veza u TiO_2 zbog visoke koncentracije NaOH i formiranja Ti-O-Na i Ti-OH veza u međufazi hidrotermalne reakcije za stvaranje nanocjevčica. Rekli su da međufazno uređenje strukture vodi k stvaranju nanoravnina. Tsai i sur. (2006)[50] su sugerirali da je međufaza u biti neuređena faza titanata nakon HCl i H_2O ispiranja. Ti-O-Na veze su se transformirale u Ti-OH veze, dok postupak dehidracije Ti-OH veza vodi k formiranju Ti-O-Ti veza ili Ti-O-H-O-Ti veza, rezultirajući formiranjem nanoravnina. Neki istraživači još uvijek podupiru ovu teoriju, ali većina ostalih je pokazala da nakon post-hidrotermalnog ispiranja etanolom ili acetonom isto nastaju Na-nanocjevčice. Čime su zapravo pokazali da nanocjevčice nastaju za vrijeme hidrotermalnog procesa[51, 52]. Za vrijeme ispiranja s 0.1 M otopinom HCl-a, samo dolazi do ionske izmjene $Na^+ \leftrightarrow H^+$ iona između slojeva nanoravnina, pri čemu se dobiva protonirani oblik titanatnih nanocjevčica[53, 54]. Za razliku od ugljičnih nanocjevčica koje mogu biti monoslojne i višeslojne, titanatne nanocjevčice se pojavljuju samo u višeslojnom obliku. Iako je točan redoslijed formiranja nanocjevčica još uvijek je temelj rasprave, poznato je da TiO_2 (anatas, rutil ili amorfan) pod hidrotermalnim uvjetima stvara multislojne nanoravnine koje imaju ključnu ulogu u formiranju cjevaste morfologije[46, 55].

Tablica 4: Poznati uvjeti za sintezu titanatnih nanocjevčica

Početni materijal	**Temperatura (°C)**	**Vrijeme (h)**	**Ispiranje**	**Promjer (nm)**	**Referenca**
Anatas + rutil	130	72	0.1 M HCl	9	[53]
Anatas	150	48	$HCl+H_20$	10	[24]
Rutil	150	72	0.1 M HCl	10	[56]
P25	110	20	0.1 M HCl	8	[57]
Anatas	150	12	0.1 M HNO_3	10	[58]
Anatas	120	72	0.1 M HCl	10	[59]
TiO_2	140	48	0.1 M HNO_3	8	[60]

U tablici 4. su sažeto prikazana poznata istraživanja o početnim materijalima, temperaturama, vremenu trajanja reakcije i post-hidrotermalnom ispiranju za sintezu titanatnih nanocjevčica.



Slika 10. Neravnotežno kemijsko okruženje uzrokuje razliku u površinskoj napetosti na svakoj strani nanoravnine, zbog čega dolazi do savijanja. K_1 i K_2 su konstante elastičnosti sa svake strane nanoravnina[27].

Nekoliko istraživačkih grupa tvrdi da je razlog savijanja paralelnih nanoravnina u cjevčice, utjecaj tzv. pokretačkih sila[27, 50, 61]. Pokretačka sila zbog koje dolazi do efekta namatanja nanoravnina vjerojatno uzrokuje razlika u koncentraciji Na^+ i H^+ iona na dvjema različitim stranama ravnina, odnosno asimetrično kemijsko okruženje. Zbog čega dolazi do povećanja površinske energije, što na kraju rezultira savijanjem nanoravnina (slika 10).

Kada trititanatne nanoravnine imaju neravnotežnu raspodjelu protona, tada svaka strana ima različitu slobodnu energiju površine. Kako bi se kompenzirala neravnoteža površinske napetosti. Ravnine se savijaju prema površini zbog veće slobodne površinske energije. Tijekom procesa savijanja dolazi do rasta energije naprezanja koja se suprotstavlja energiji savijanja. U pojednostavljenom pristupu višak energije pojedinog sloja (E_{sloja}) može se izraziti razlikom između dviju spomenutih energija.

$$E_{\text{sloja}} = \frac{\alpha}{r^2} - \frac{\beta}{r} \tag{12}$$

gdje je r - polumjer zakrivljenosti pojedine nanoravnine, α i β su konstante proporcionalnosti elastičnosti i neravnoteže u površinskoj napetosti[62]. Drugi predloženi razlog zbog kojeg dolazi do savijanja nanoravnina je da mehanička napetost poraste za vrijeme procesa otapanje-kristalizacije. Namatanje nanoravnina u nanocjevčice dolazi od smanjenja u višku površinske energije zbog neravnoteže u širini svakog pojedinog sloja za vrijeme kristalizacije[46].

1.1.2-2 Elektrokemijska anodna oksidacija Ti-supstrata (anodizacija)

2001. god. Grimes i sur.[63] su po prvi puta uspješno sintetizirali TiO_2 nizove nanocjevčica na površini Ti-folije, pomoću elektrokemijske anodne oksidacije (anodizacije) Ti-supstrata (folije) u H_2O–HF elektrolitu s 0.5 - 3.5 wt% HF-a, na sobnoj temperaturi. Ovaj proces može se opisati i kao jetkanje površine Ti-folije. Prednost ovako dobivenih TiO_2 nanocjevčica je uniformnost uzorka, sve nanocjevčice su orijentirane u istom smjeru, okomito na površinu elektrode (Ti-folije) formiraju kontinuirani film nanocjevčica. Debljina filma dobivena u navedenom eksperimentu je bila oko 200 nm, a unutrašnji promjer nanocjevčica je bio 20 – 65 nm i sastojale su se samo od jednog sloja za razliku od hidrotermalno pripremljenih nanocjevčica[15]. Nanocjevčice su imale jedan zatvoren kraj i to onaj koji je bio u kontaktu s Ti-folijom, dok kraj nanocjevčica u kontaktu s elektrolitom je bio otvoren. Debljina stjenke svake pojedine nanocjevčice je bila oko 10 nm. Nanocjevčice dobivene anodizacijom su građene od amorfnog TiO_2, a tek grijanjem na temperaturi od oko 500 °C

nekoliko sati, prelaze u anatas ili anatas/rutil fazu. Površina nanocjevčica dobivena na ovaj način može bila glatka ili valovita ovisno o elektrolitu koji se upotrebljava. Osim kombinacije H_2O-HF za elektrolit u anodizaciji se mogu upotrebljavati i neke druge kombinacije i spojevi za elektrolit. Neke od najčešće upotrebljavanih elektrolita i morfologijska svojstva dobivenih nanocjevčica su navedeni u tablici 5. Svaki elektrolit mora sadržavati fluoridne ione jer su upravo oni odgovorni za jetkanje površine, stvaranje oksidnog sloja, a samim time i stvaranje nanocjevčica na površini.

Tablica 5. Morfologijska svojstva TiO_2 nanocjevčica dobivenih anodizacijom Ti-folije na 25 °C[27].

Sastav elektrolita	**Potencijal između elektroda (V)**	**Unutarnji promjer (nm)**	**Duljina (μm)**
0.5-3.5 wt% HF u H_2O	3-20	25-65	0.2
0.5 wt% NH_4F u 1 mol dm^{-3} $(NH_4)_2SO_4$	20	90-110	0.5-0.8
4 wt% HF u 48 wt% DMSO, 48 wt% etanolu	20	60	2.3
0.5 wt% NH_4F u 1 mol dm^{-3} $(NH_4)H_2PO_4$, + 1 mol dm^{-3} H_3PO_4	20	40-100	0.1-4
0.5 wt% NH_4F u CH_3COOH	10-120	20	0.1-0.5
0.1-1 wt% NaF u 0.1-2 mol dm^{-3} Na_2SO_4	20	100	2.4
0.2 wt% H_2O u etilen-glikolu s 0.2 mol dm^{-3} HF	120	70-200	260
H_2O-glicerol (od 50:50 do 0:100 vol.%), 0.27 mol dm^{-3} NH_4F	2-40	20-300	0.15-3

Fluorovodična kiselina (HF) i amonijev fluorid (NH_4F) su najčešće korišteni fluoridi u procesima anodizacije zbog njihove sposobnosti da se dobije visok stupanj razgradnje oksidnog sloja u oba tipa elektrolita, vodenog i bezvodnog[64]. Na bazi organskog NH_4F elektrolita su uspješno sintetizirane nanocjevčice duljine 261 μm[65].

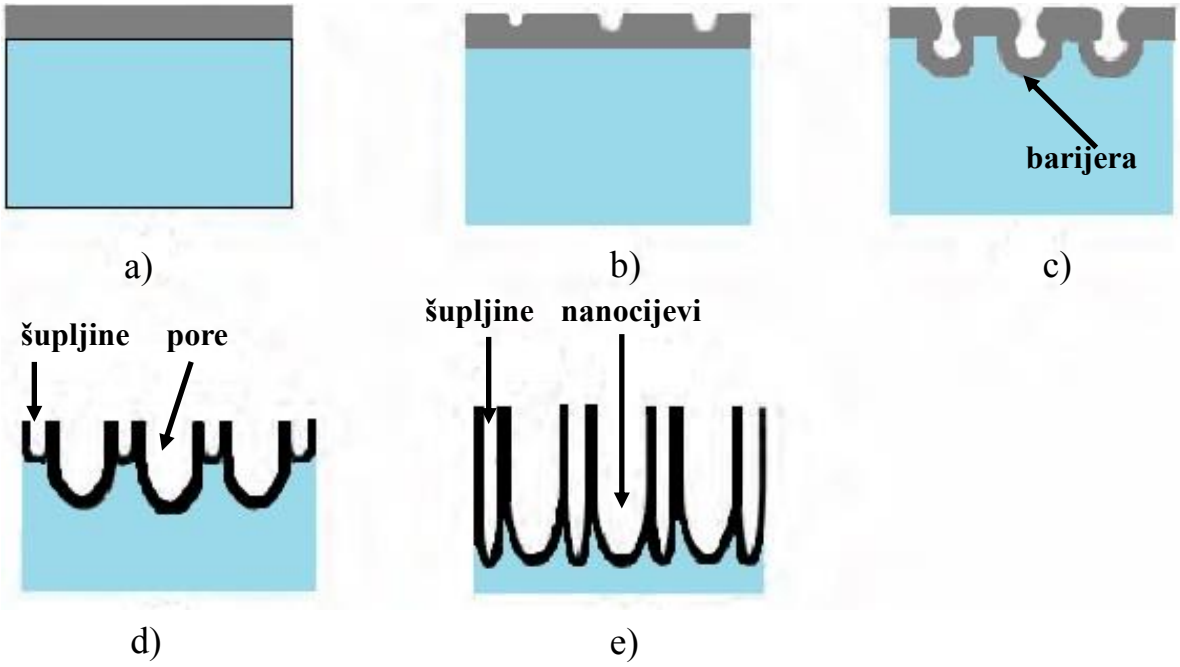
Mehanizam rasta anodiziranih TiO_2 nanocjevčica

Rast TiO_2 nanocjevčica se može opisati kao selektivno jetkanje Ti-folije, i može se pripisati "top-down" pristupu u dobivanju nanomaterijala. TiO_2 nanocjevasta površina se dobiva anodizacijom Ti-folije s elektrolitom koji sadrži fluoridne ione kao što smo prethodno naveli. Formiranja TiO_2 niza nanocjevčica na površini folije se može opisati kao "natjecanje" dva procesa, formiranje oksidnog sloja na anodi pod utjecajem električnog polja u elektrolitu (izraz 13) i kemijske reakcije potpomognute električnim poljem koja opisuje razgradnju oksidnog sloja (izraz 14) zbog prisutnosti fluoridnih iona u elektrolitu, te slabljenjem veza Ti i O uzrokovanih nametnutim električnim poljem[66]. Dokle god je reakcija stvaranja oksidnog sloja dominantna u odnosu na reakciju razgradnje, rast nanocjevčica će se odvijati prema:

$$Ti + 2H_2O \rightarrow TiO_2 + 4H^+ + 4e^- \quad (13)$$

$$TiO_2 + 6F^- + 4H^+ \rightarrow TiF_6^{2-} + 2H_2O \quad (14)$$

Mor. i sur.[67] su prvi predložili sveobuhvatan mehanizam anodizacijskog rasta TiO_2 niza nanocjevčica na površini Ti-folije (slika 11). Na početku procesa anodizacije formira se gusti i tanki oksidni sloj na površini Ti-folije (slika 11a), navedeni sloj zatim doživljava lokaliziran raspad u obliku male pore (slika 11b). Lokalizirana razgradnja oksidnog sloja čini ga tanjim, što dovodi do povećanja intenziteta električnog polja duž čitavog zaštitnog sloja, što za posljedicu ima daljnje povećanje i produbljivanje pora (slika 11c). U biti, granični sloj (na granici između oksidnog sloja i Ti-folije) djeluje kao otpor kretanju iona poput Ti^{4+} i O^{2-}, koji trebaju proći kroz anodni oksidni sloj za održavanje reakcije oksidacije. Što je otpor veći (tj. deblja barijera) potreban je veći potencijal (tj. električno polje) kako bi se proces oksidacije nastavio. Prisutnost fluoridnih iona u elektrolitu omogućuje stvaranje kanala u kojima teče struja i održava proces oksidacije aktivnim[68]. Debljina graničnog sloja ispod pore/nanocijevi se stalno smanjuje razgradnjom oksidnog sloja (izraz 14) i ponovno regenerira oksidacijom. Na slici 11 d), raspodjela električnog polja na donjoj površini pora uzrokuje širenje i produbljivanje pore. Kako pore postaju sve dublje, električno polje u metalnom području se povećava, što dovodi do povećanja rasta oksidnog sloja potpomognutog električnim poljem, te raspada oksida. Istovremeno, između pora se počinju formirati šupljine. Nakon toga, šupljine i pore rastu u ravnoteži. Duljina TiO_2 nanocjevčica se povećava dok se brzina oksidacije na metal/oksid području i brzina kemijskog raspada površine nanocjevčica ne izjednače. Nakon toga, duljina TiO_2 nanocjevčica je neovisno o vremenu oksidacije, odnosno rezultat je određene koncentracije elektrolita i primijenjenog potencijala[67].



Slika 11. Shematski prikaz formiranja TiO_2 nanocjevčica anodizacijom: a) formiranje gustog i tankog oksidnog sloja, b) formiranje pora na oksidnom sloju, c) rast pora i produbljivanje pora, d) formiranje šupljina između pora u metalnom području zbog oksidacije i razgradnje tog sloja, e) formiranje TiO_2 površinskog niza nanocjevčica[67].

U procesu anodizacije, morfologija uređenih TiO_2 niza nanocjevčica se može podešavati mijenjanjem uvjeta anodizacije, o kojima ovise duljina, promjer pora, debljina stjenke, te hrapavost površine. Električni napon između dviju elektroda definira intenzitet električnog polja duž oksidnog sloja i djelomično utječe na promjer nanocjevčica, nanocjevčice s većim promjerom su dobivene pri većim naponima. Bauer i sur. su pokazali da se mijenjanjem potencijala od 1 V do 25 V u elektrolitu (1 M H_3PO_4 + 0.3 wt% HF) mogu dobiti nanocjevčice u promjeru od 15 do 120 nm i duljine od 20 nm do 1 μm, gdje promjer i duljina linearno ovise o naponu[69].

Vrsta elektrolita u reakciji anodizacije također utječe na morfologiju nanocjevčica. Tako da anodizacija provedena u elektrolitu koji se sastoji od mješavine etilen-glikola ili glicerola i vode daje uređenije nanocjevčice, površina nanocjevčica je glatka duž cijele duljine i nanocjevčice u takvim elektrolitima imaju znatno veće duljine. Razlog tome je znatno veća viskoznost u odnosu na vodeni elektrolit. U vodenim elektrolitima s niskom viskoznošću, događa se oscilacija struje, gdje frekvencija prijelazne struje je blisko povezana s varijacijama

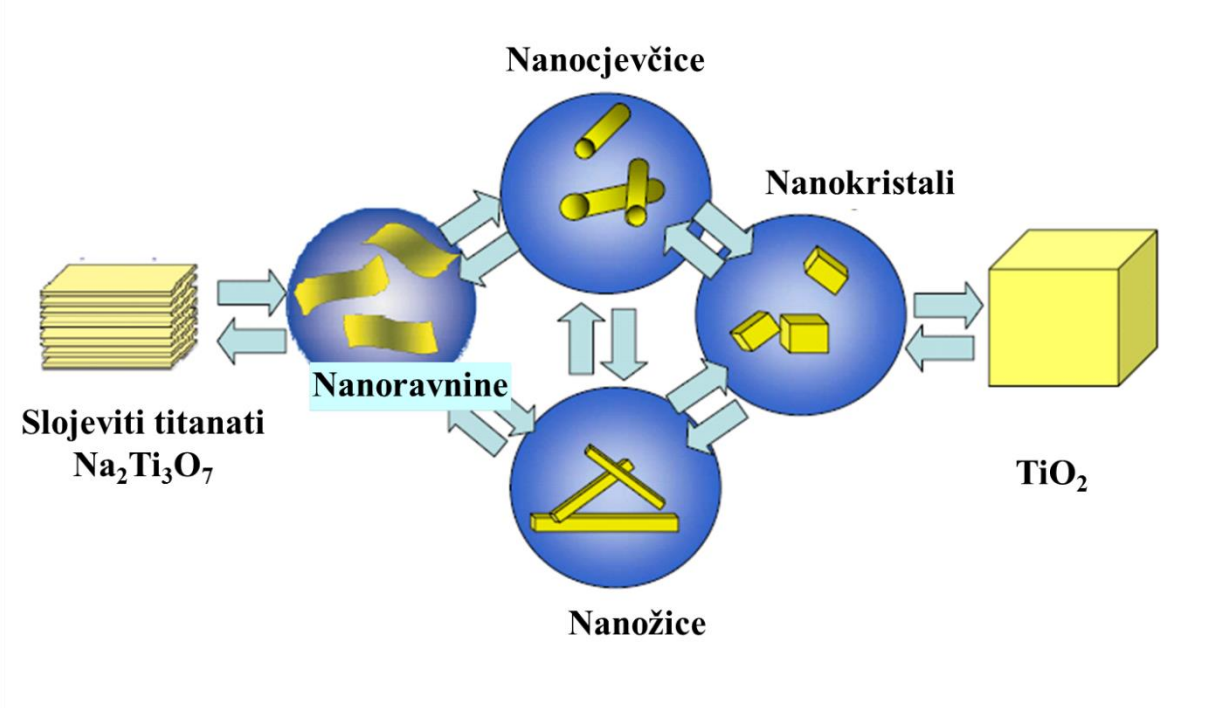
u debljini stjenke nanocjevčica i hrapavosti površine[70]. U bezvodnim elektrolitima, prijelazna struja ima manju gustoću u odnosu na vodeni elektrolit. Razlog tome je manja difuzijska konstanta elektrolita. Odnosno, veća difuzijska konstanta čuva kiselo okruženje na vrhu pora, čime se sprečava razlaganje stjenke nanocjevčica i potiskuje oscilacije struje. H^+ i O^{2-} ioni iz vode u elektrolitu imaju važnu ulogu kod formiranja i razlaganja oksidnog sloja na površine Ti-folije. Povećanje H^+ iona koje dolazi od povećanja udjela vode u elektrolitu rezultira razlaganjem oksidnog sloja u topljivi TiF_6^{2-} (izraz 14)[71]. Odnosno, elektroliti bez vode ili s jako malom količinom vode drastično povećavaju duljinu TiO_2 nanocjevčica, do maksimalne dosad dobivene duljine od 261 μm u etilen-glikol elektrolitu s 0.3 wt % H_2O[64]. Temperatura elektrolita je još jedan od ključnih parametara koji utječu na izgled i rast TiO_2 nanocjevčica. Rast nanocjevčica je kontroliran i transportom iona pod utjecajem električnog polja i kemijske reakcije razgradnje oksidnog sloja preko F^- iona. Transport iona se može izraziti preko Stokes-Einsteinove formule:

$$D = k_B T/6\pi\eta r \tag{15}$$

gdje je D – difuzijska konstanta, T – apsolutna temperatura elektrolita, k_B – Boltzmanova konstanta, η – viskoznost, r – polumjer sferične čestice. Difuzijska konstanta je proporcionalna temperaturi, odnosno viskoznost elektrolita opada s rastom temperature. Chen i sur.[72] su pokazali da se promjer pora TiO_2 nanocjevčica može kontrolirati s temperaturom elektrolita. Naime, na niskim temperaturama (< 15 °C) promjer je reduciran zbog smanjene difuzije F^- iona, što rezultira sporijom razgradnjom oksidnog sloja.

1.1.3 Funkcionalizacija titanatnih nanostruktura

Funkcionalizacija je proces kojim se na površinu materijala ugrađuje neka funkcionalna grupa kako bi mu se poboljšala kemijska i fizikalna svojstva. Titanatne i TiO_2 nanostrukture se mogu vrlo jednostavnim kemijsko-fizikalnim procesima kao što su: namakanje u kiselini, pa u H_2O, grijanje, mljevenje, prebacivati iz jednog oblika u drugi. Na taj način se mogu dobivati različite 1D, 2D i 3D nanostrukture, kao što je prikazano na slici 12.



Slika 12. Shematski prikaz transformacije titanatnih i TiO_2 struktura jednostavnim kemijsko-fizikalnim procesima iz jedne morfologije u drugu.

Slojevi titanatnih nanocjevčica su međusobno razmaknuti za 0.7 nm, a prostor između slojeva zauzimaju hidratizirani kationi, koji neutraliziraju negativni naboj titanatnih ravnina. Po svojoj elektronskoj strukturi titanatne nanocjevčice pokazuju sličnost s TiO_2, pa se ponašaju kao poluvodič n-tipa s relativno širokom zabranjenom zonom. Bitna im je karakteristika i vrlo velika specifična površina (250-400 m^2/g), te visoka koncentracija površinskih OH-skupina[27, 40]. Velika prednost titanatnih nanocjevčica, koja obećava njihovu raznovrsnu primjenu u budućnosti, jest lakoća kojom ih je moguće modificirati ili transformirati u druge nanostrukture, pri čemu morfologija dobivenih nanočestica može varirati od sferičnih čestica, preko nanoštapića, do nanotraka. Ionskom izmjenom umjesto Na^+ i H^+ iona u strukturu titanatnih nanocjevčica moguće je ugraditi raznovrsne metalne ili organske katione[73, 74], čime se mogu po želji prilagođavati njihova optička, elektrokemijska i katalitička svojstva. Sun i Li su pokazali mogućnost ionske izmjene i promjenu svojstava TiNT nanocjevčica interkalacijom iona prijelaznih metala[60]. Interkalacija iona prijelaznih metala u kristalnu rešetku TiNT-a se opisuje elektrostatskim međudjelovanjem između negativno nabijene rešetke i pozitivno nabijenih kationa. Redukcijom ugrađenih metalnih iona dobivaju se titanatne nanocjevčice površinski dekorirane s nanočesticama metala, koje pokazuju izuzetno dobra katalitička svojstva.

Ugradnja iona Co^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+} preko ionske izmjene može proširiti apsorpcijski rub u vidljivo područje koji se inače za protonirani oblik TiNT–H nalazi u dubokom UV području. Naglasak u dosadašnjim istraživanjima katalitičke aktivnosti hidrotermalno sintetiziranih titanatnih nanocjevčica uglavnom je bio stavljen na njihovu uporabu u fotokatalizi. Primjerice, kod uklanjanja propilena i 4-klorfenola iz otpadnih voda, titanatne nanocjevčice grijane pri 300 °C pokazale su veću katalitičku aktivnost od klasičnog fotokatalizatora TiO_2-P25. Komercijalno dostupne smjese anatasa i rutila[75]. Titanatne nanocjevčice pokazale su vrlo dobra svojstva i pri katalitičkoj degradaciji trimetilamina[76].

TiNT su se pokazale obećavajući materijal kod fotokatalitične degradacije formaldehida u vodenoj otopini. Njihova velika specifična površina doprinijela je stvaranju većeg broja aktivnih područja za fotokatalitičke reakcije[23]. Yu i sur.[75] su pokazali da grijanjem TiNT-a dolazi do poboljšanja kod razgradnje acetona. Grijanje TiNT na temperaturi između 400 i 500 °C je pokazalo veću aktivnost nego standardizirani polikristalni TiO_2 P25, zbog veće specifične površine i poroznosti, ali zato grijanje do 700 °C dovodi do smanjenja efikasnosti zbog formiranja rutil faze i smanjenja specifične površine[75]. Slično istraživanje su proveli Sreekantan i Wei (2010)[77], koje je također pokazalo pojačanu fotokatalitičku degradaciju metil-orangea pomoću TiNT-a, a koje su prethodno bile zagrijane na 400 °C. Pokazali su da upravo temperatura od 400 °C daje maksimalni utjecaj anatas faze i specifične površine na fotoaktivnost.

Jedna od najjednostavnijih metoda za dopiranje i modificiranje materijala je mehanokemijska obrada (visoko-energijsko kuglično mljevenje, sonificiranje i sl.). Svojstva i aktivnost TiNT-a se mogu promijeniti i poboljšati dopiranjem ili modificiranjem s kationima kao što su, Pt, Eu, Ru, Fe, Zn, Ni i drugi metali[78, 79]. Ova metoda najčešće služi za sintezu naprednih keramika ali isto tako može poslužiti i kod pripreme katalitičkih materijala[80, 81, 82, 83].

Utjecaj grijanja na stabilnost TiNT-a privukao je značajno veći interes od bilo kojeg drugog postsintetskog procesiranja navedenog nanomaterijala za moguće primjene. Pokazalo se da na fazne prijelaze pod utjecajem temperature najviše utječe udio Na atoma preostao u strukturi nakon postsintetskog ispiranja s otopinom HCl–a[11]. Yoshida i sur.[59]su opazili slično ponašanje, da nanocjevčice transformiraju u nanočestice anatasa na temperaturama većim od 350 °C, dok u onima s većim udjelom Na atoma morfologija ostaje nepromijenjena i kristaliziraju u strukture koje sadrže Na. E. Morgado Jr. i sur.[84] su TGA metodom grijanja od 100 ºC do 500 ºC dobili da nanocjevčice gube 7,5% mase zbog isparavanja međuslojne vode. Navedena vrijednost je bliska teorijskoj vrijednosti gubitka mase od 7% kod termalnog

raspada: $H_2Ti_3O_7 \rightarrow 3TiO_2 + H_2O$. Time su E. Morgado Jr. i sur. potvrdili da se nanocjevčice sastoje od $H_2Ti_3O_7$. Rendgenskom analizom je dobiveno da je sastav $H_2Ti_3O_7$ nanocjevčica na temperaturi od 400 ºC 51,8% TiO_2 (B) faze i 48,2% anatas faze, a na temperaturi 550 ºC 10% TiO_2 (B) faze i 90% anatas faze. TiO_2 (B) faza jedna je od metastabilnih TiO_2 faza, čija kristalna struktura se sastoji od oktaedara koji dijele kutove i rubove, a povećanjem temperature raspada se u anatas. Y. Suzuki i sur.[85] u rendgenskom difraktogramu grijanih nanocjevčica su opazili početak stvaranjaTiO_2 (B) faze tek na 700 ºC, uz koju je na 800 ºC prisutna bila i rutil faza. Za TiNT nanocjevčice koje su još uvijek sadržale određen udio Na atoma, grijanjem na 600 °C prelaze u $Na_2Ti_6O_{13}$ nanožice, a na 800 °C u TiO_2[60]. Na temperaturama grijanja oko 300 °C može se opaziti amorfna faza, koja se objašnjava dehidracijom OH skupina koje se nalaze između slojeva[86]. Specifična površina i poroznost TiNT nanocjevčica se smanjuju s povećanjem temperature grijanja, što se pripisuje kolapsu cjevaste morfologije.

Hidratacija i nanodimenzionalni efekti cjevaste morfologije uzrokuju plavi pomak ("blue shift") apsorpcijskog ruba kod TiNT-a na oko 340 nm, dok je u slučaju TiO_2 polikristala on na 385 nm, čime se smanjuje područje apsorpcije Sunčevog zračenja za fotokatalitičke reakcije. Najbolji utjecaj na fotokatalitičku degradaciju propilena od svih termalno obrađenih TiNT se pokazalo prethodno grijanje nanocjevčica na temperaturi od 300 °C, međutim to i dalje bilo dosta lošije nego za polikristalni P25 TiO_2 [52]. Yu i sur. su također proučavali ovisnost fotokatalitičke oksidacije acetona pomoću TiNT nanocjevčica, prethodno termalno obrađenih u temperaturnom području 300 - 700 °C, gdje su se dobiveni uzorci pokazali bolja svojstva nego P25[75]. Isto tako pokazalo se da grijanje TiNT nanocjevčica iznad 700 °C ne daje gotovo nikakva fotokatalitička svojstva, zbog nestanka anatas faze, te smanjenja poroznosti i specifične površine materijala.

Zbog velike gustoće OH-grupa na površini nanocjevčica (u prosjeku 5.8 OH-grupa po nm^2 [27]), TiNT nanocjevčice su se pokazale obećavajućim materijalima za površinsku funkcionalizaciju s alkoksilanima, $(RO)_3Si{-}R'X$ predstavlja alkilni lanac s X kao funkcionalnom grupom. Ovisno o prirodi funkcionalne grupe X, u širokom rasponu se mogu mijenjati fizikalna i kemijska površinska svojstva TINT-a, samim time povećava se broj mogućih područja za potencijalne primjene[27]. Iako se time otvaraju mnoga područja u kojima se TiNT mogu primjenjivati, postoji nekoliko ograničavajućih faktora za tehnologijske primjene[87]. Najozbiljnije probleme kod primjena bi mogle uzrokovati njihova slaba otpornost na jake anorganske kiseline[87], nestabilnost pod uvjetima velikog mehaničkog stresa[88, 89], te temperaturna nestabilnost[90, 91]. Titanatne nanocjevčice modificirane alkoksilanima su

obećavajući materijal za nanopunila (eng. "nanofillers") kompozitnih polimernih materijala. Modul elastičnosti im je usporediv s ugljičnim nanocjevčicama, mogu se dobiti u velikim količinama, a kemija kod površinskih modifikacija je ista kao i kod konvencionalnih anorganskih punila[92, 93].

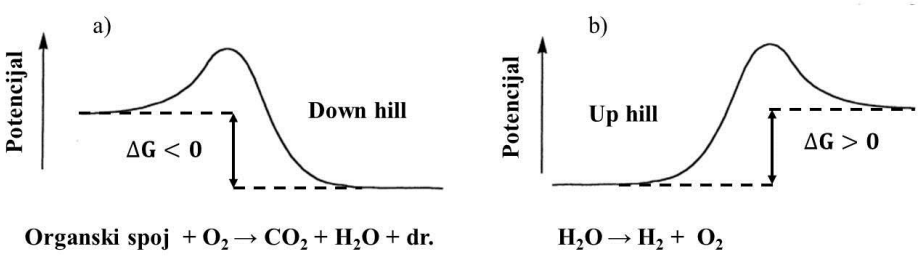
U posljednjih nekoliko godina znatnu pažnju i interes istraživača su privukle reducirane TiO_2 nanostrukture u vodiku. Usporedbom između standardnih TiO_2 nanostruktura s reduciranim, pokazalo se da je reducirani TiO_2 bolji i efikasniji u primjeni kod DSSC solarnih ćelija, fotokatalize i razdvajanja vode za dobivanje vodika[94, 95]. Razlog tome je sužen energijski procjep (manji od 3 eV), čime je omogućena fotokatalitička aktivnost u vidljivom području Sunčevog zračenja, što na kraju daje bolju efikasnost TiO_2 nanostruktura[96]. Naldoni i sur.[97] su sintetizirali TiO_2 nanokompozite s "core-shell" strukturom, s kristalnom jezgrom te ljuskom koja je amorfna, debljine do 2 nm i sadrži defekte kao što su kisikove praznine i Ti^{3+}. Tao i sur.[98] su isto uspjeli dobiti TiO_2 nanočestice na malo drugačiji način s suženim energijskim procjepom od svega 2.1 eV. Tako što su sintetizirali čistu TiO_2 fazu na površini (011) ravnine rutila, oksidacijom intersticijskog Ti u volumenu tvari. Chen i sur.[94] sintetizirali su crne TiO_2 nanočestice s optičkim procjepom od svega ~ 1 eV. Oni su nanočestični polikristalni TiO_2 držali 5 dana u vodikovoj atmosferi na 200 °C i tlaku od 20 Bara. Proširenje fotokatalitične aktivnosti u vidljivo područje se isto može postići samodopiranjem TiO_2 s Ti^{3+} kroz proces grijanja TiO_2 u reduktivnoj atmosferi CO ili NO[99].

1.1.4 Fotoaktivnost i fotokataliza TiO_2 i titanatnih nanostruktura

Svaka fotokatalitička reakcija započinje pobuđenjem materijala svjetlosnom energijom većom ili jednakom energijskom procjepu (E_G), pri čemu dolazi do stvaranja para elektron šupljina (e-h). Minimalna valna duljina (λ_G) potrebna za pobuđenja para e–h je funkcija od E_G i glasi:

$$\lambda_G\,(nm) = 1240/E_G\,(eV) \tag{16}$$

Postoje dva tipa reakcije pod utjecajem svjetlosnog zračenja koji su prikazani na slici 13.[100].

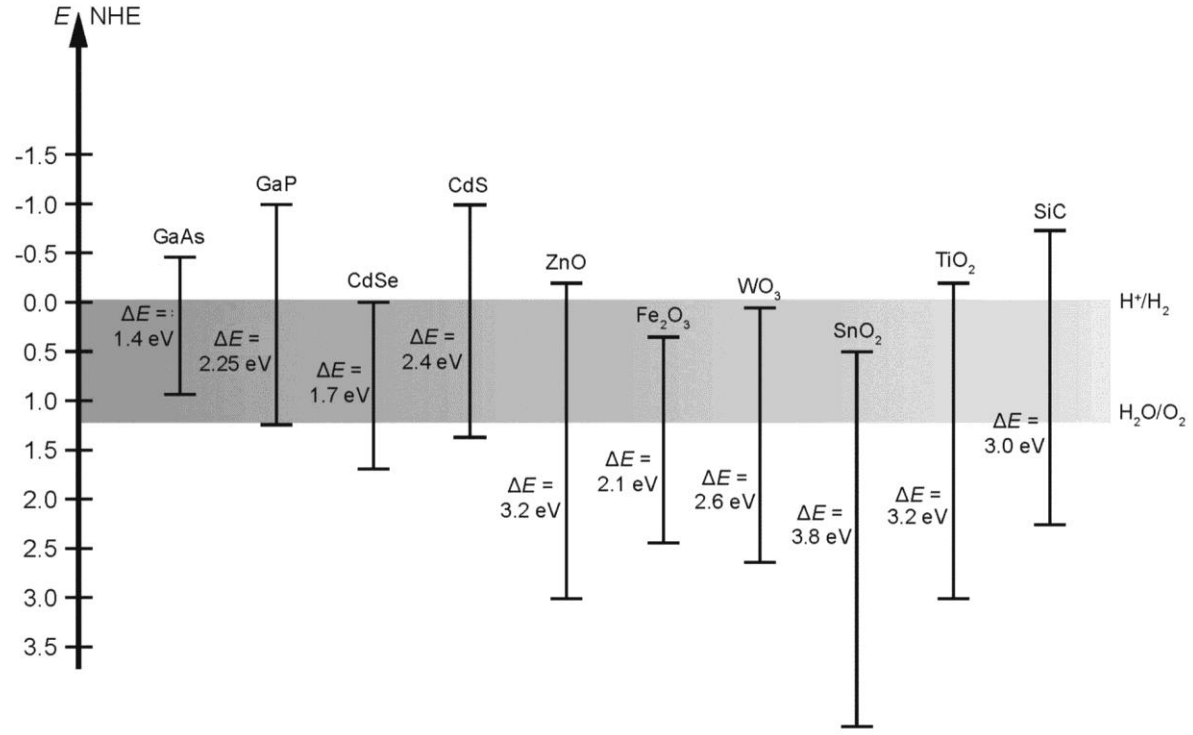


Slika 13.Vrste fotokatalitičkih reakcija: a) Fotoinducirana reakcija (degradacija), b) Konverzija energije fotona ("water splitting")[100].

Slika 13 a) prikazuje egzoterman ("down-hill") proces u kojem je Gibbsova slobodna energija negativna, što je posljedica fotokatalitičke degradacije. Slika 13 b) prikazuje endoterman ("up-hill") proces gdje je Gibbsova slobodna energija pozitivna, energija fotona se pretvara u kemijsku energiju, kao u slučaju razdvajanje vode na H_2 i O_2. Ovakve vrijednosti slobodne energije za ova dva procesa znače da je proces fotokatalitičke degradacije preferirani proces u odnosu na proces razdvajanja vode koji zahtijeva više energije[101].

Kada dođe do apsorpcije dovoljno energije elektroni su pobuđeni iz valentne u vodljivu vrpcu pri čemu ostaje šupljina u valentnoj vrpci. Elektroni i šupljine se mogu kretati difuzijom kroz kristal, a pri tome može doći do nekoliko procesa. Elektroni mogu biti transferirani na površinu poluvodiča, te pri tome reducirati akceptore elektrona koji su apsorbirani na površini. U isto vrijeme pozitivno nabijene šupljine mogu oksidirati donore elektrona. Osim ovih procesa može doći i do rekombinacije elektron-šupljina para unutar ili na površini poluvodiča[102]. Može se reći da se oksidacijsko-redukcijski procesi na površini "natječu" s procesima rekombinacije. Jednom kad se elektron i šupljine nađu na površini, dolazi do redoks reakcije za degradaciju organskih spojeva ili do razdvajanja vode. Vjerojatnost ova dva procesa ovisi o poziciji energijskog procjepa (E_G) u odnosu na redoks potencijal apsorbera. Valentna vrpca poluvodiča mora biti ispod donorskog nivoa potencijala (dovoljno pozitivan za oksidacijske reakcije), dok vodljiva vrpca mora biti iznad akceptorskog nivoa potencijala (dovoljno negativan za redukciju). Nakon fotoaktivacije površine poluvodiča, šupljine oksidiraju hidroksilne grupe apsorbirane na površini, te nastaju hidroksilni radikali ($OH^{\bullet}$)[103]. Hidroksilni radikali imaju veliki oksidativni potencijal (+2.8 eV) i zbog toga su visokoaktivni u oksidaciji organskih spojeva. Kisikove molekule (O_2) koje se isto nalaze apsorbirane na površini mogu biti reducirane preko elektrona iz vodljive vrpce, tvoreći tako superoksidne radikale (O_2^-). Ako do redukcije molekula kisika i oksidacije

organskih spojeva ne dođe istovremeno, može doći do gomilanja elektrona i šupljina, te naknadno do njihove rekombinacije i gubitka efikasnosti. Da bi uopće došlo do procesa stvaranja $OH^{\bullet}$, redoks potencijal valentne vrpce poluvodiča mora biti dovoljno pozitivan, kako bi mogao oksidirati organske spojeve. Isto tako, redoks potencijal vodljive vrpce mora biti dovoljno negativan da reducira O_2 molekule u O_2^-.

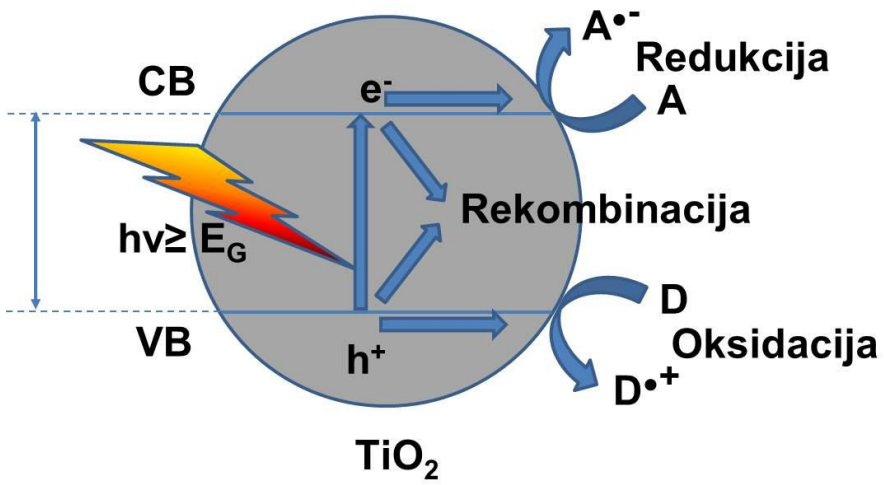


Slika 14. Položaji vrpci nekolicine poluvodiča u kontaktu s vodenom otopinom vrijednosti pH = 1 i njihove vrijednosti energijskih procjepa. Energijska skala je iskazana u eV u odnosu na normalnu vodikovu elektrodu (NHE)[104].

U slučaju fotokatalitičkih reakcija u vodenim otopinama to znači da dno vodljive vrpce mora biti negativnije od redukcijskog potencijala H^+/H_2 (0 V, NHE – "normal hydrogen electrode"), dok vrh valentne vrpce mora biti pozitivniji od oksidacijskog potencijala O_2/H_2O (1.23 V) (slika 14)[101].

Slika 14. prikazuje položaje vrpci različitih poluvodiča u vodenim otopinama elektrolita. Uspoređujući ostale poluvodiče s TiO_2, može se primijetiti da redoks potencijal $H_2O/^{\bullet}OH$ para leži unutar relativnih položaja vrpci TiO_2. Ovo svojstvo čini TiO_2 idealnim fotokatalizatorom za brojne primjene u kojima se koriste redoks procesi. Do sada su napravljena mnoga istraživanja na temu TiO_2 fotokatalitičke degradacije organskih spojeva kao potencijalne primjene u pročišćavanju vode i zraka. Uspoređujući konvencionalne tehnike za pročišćavanje, napredan oksidacijski proces koji upotrebljava heterogenu fotokatalizu

pomoću TiO_2 omogućava kompletnu razgradnju (mineralizaciju) većine zagađivača na H_2O, CO_2 i anorganske kiseline u blagim uvjetima[102, 105, 106].



Slika 15. Shematski prikaz heterogene fotokatalize na čestici TiO_2 pod utjecajem svjetlosnog zračenja[106]. *A* – akceptori, *D* – donori.

Na slici 15. je prikazan shematski prikaz procesa heterogene fotokatalize pomoću TiO_2. TiO_2 je opisan preko elektronske strukture, vodljive (*CB*) i valentne (*VB*) vrpce između kojih se nalazi energijski procjep karakterističan za navedeni materijal. Kada foton energije veće ili jednake energiji energijskog procjepa udari na površini TiO_2 nanočestice, dolazi do pobuđenja elektrona iz valentne u vodljivu vrpci, pri čemu ostaje pozitivno nabijena šupljina u valentnoj vrpci. Nastali elektroni i šupljine imaju glavnu ulogu u fotokatalitičkim procesima. Elektroni u vodljivoj vrpci i šupljine u valentnoj vrpci mogu se rekombinirati na površini ili unutar volumena same TiO_2 čestice emisijom topline, smanjujući time efikasnost fotokataličkog procesa. Elektroni i šupljine koji ostaju zarobljeni (npr. defekti, oksidne praznine i sl.) na površini TiO_2 mogu reagirati s donorima (*D*) ili akceptorima (*A*) koji su apsorbirani na površini čestice[36]. Mogu se pokrenuti i naknadne redoks reakcije.

Redukcijski potencijal elektrona stvorenih svjetlošću je određen energijskim nivoom dna vodljive vrpce, a oksidacijski potencijal stvorenih šupljina je određen vrhom valentne vrpce. S termodinamičke točke gledišta, apsorbirani spojevi na površini mogu se fotokatalitički reducirati preko elektrona iz vodljive vrpce ako imaju redoks potencijal pozitivniji od nivoa vodljive vrpce poluvodiča, odnosno mogu se oksidirati preko šupljina iz valentne vrpce ako je redoks potencijal negativniji od ruba valentne vrpce poluvodiča[107].

Fotokatalitička oksidacija organskih zagađivača se može odvijati kroz dva mehanizma: indirektnu i direktnu oksidaciju[108]. Indirektna oksidacija ukazuje na to da šupljine nastale pod utjecajem svjetlosnog zračenja primarno reagiraju s apsorbiranim molekulama H_2O i površinski vezanim hidroksilnim grupama (-OH) na TiO_2 nanočesticama, stvarajući OH radikale i kisikove skupine ($^{\bullet}OH$, $O_2^{\bullet-}$, $HO_2^{\bullet}$, H_2O_2, i HO_2^-), koje zatim mogu reagirati s organskim molekulama[109, 110]. Kod direktnog oksidacijskog mehanizma, šupljine iz valentne vrpce direktno reagiraju s organskim spojevima. Dokazano je da nastale šupljine direktno razgrađuju ugljične kiseline kao što su: klorobenzoidna kiselina, oksalna kiselina i triklorooctena kiselina[111]. Glavni koraci tijekom fotodegradacije se mogu ukratko sumirati preko sljedeće reakcije:

$$\text{Organski zagađivači} + TiO_2 + h\nu \rightarrow CO_2 + H_2O + \text{anorganske kiseline} \quad (17)$$

Razumijevanje fotodegradacijskog procesa se može postići proučavanjem ionskih radikala koji imaju ulogu u nekoliko procesa degradacije. Kod površinskih reakcija, ionski radikali mogu reagirati kemijski sami sa sobom ili s organskim zagađivačima apsorbiranim na površini. Također, mogu difundirati kroz površinu TiO_2 i doprinijeti kemijskim procesima u samom volumenu otopina. U nekim slučajevima, radikali se mogu rekombinirati kroz proces povratne reakcije transfera elektrona, posebno kad se nalaze zarobljeni blizu površine nanočestica, bilo zbog usporene vanjske difuzije ili hidrofobnosti[112]. Radikali nastaju i rekombiniraju se kroz površinske reakcije koje uključuju elektrone i šupljine, a mogu se opisati sljedećim relacijama:

1) Stvaranje nosioca naboja:

$$TiO_2 + h\nu \rightarrow h_{VB}^+ + e_{CB}^- \quad (18)$$

2) Uhvat nosioca naboja:

$$h_{VB}^+ + Ti^{IV}OH \rightarrow \{>Ti^{IV}OH^{\bullet}\}^+ \quad (19)$$

$$e_{CB}^- + > Ti^{IV}OH \leftrightarrow >Ti^{III}OH \quad (20)$$

3) Rekombinacija nosioca naboja:

$$h_{VB}^+ + > Ti^{III}OH \rightarrow > Ti^{IV}OH \quad (21)$$

$$e_{CB}^- + \{>Ti^{IV}OH^{\bullet}\}^+ \rightarrow > Ti^{III}OH \quad (22)$$

4) Površinski prijenos naboja:

$$\{>Ti^{IV}OH^{\bullet}\}^{+} + D \rightarrow > Ti^{IV}OH + D^{\bullet +} \quad (23)$$

$$e_{CB}^{-} + A \rightarrow > Ti^{IV}OH + A^{\bullet -} \quad (24)$$

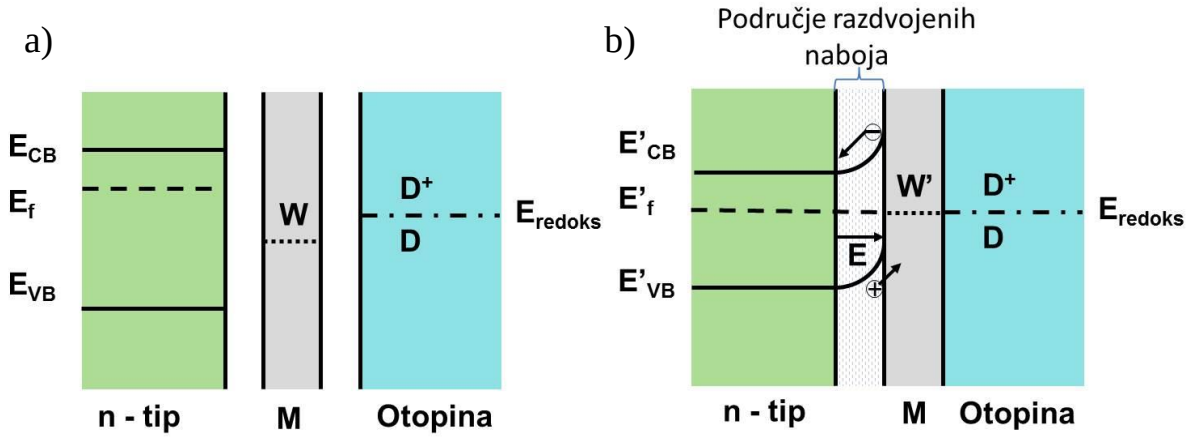
$>Ti^{IV}OH$ predstavlja hidratiziranu površinsku funkcionalnost TiO_2, $\{>Ti^{IV}OH^{\bullet}\}^{+}$ je površinski zarobljena šupljina iz valentne vrpce (odnosno, hidroksilni radikal vezan na površini) i ($>Ti^{III}OH$) površinski zarobljen elektron iz vodljive vrpce[113].

1.1.4-1 Povećanje fotoaktivnosti funkcionaliziranih TiO_2 i titanatnih nanostruktura

Ključno svojstvo za primjene titanatnih nanostruktura u solarnim ćelijama i fotokatalitičkim reakcijama leži u elektronskoj strukturi materijala s širokim energijskim procjepom ~ 3 eV, povoljnim položajem vrha valentne i dna vodljive vrpce za redoks reakcije u vodenim otopinama, dovoljno dugo vrijeme života nosioca naboja, te otpornost na fotokoroziju. Dok je u jednom slučaju široki energijski procjep nužan za fotokatalitičke reakcije u vodenim otopinama, u drugom slučaju je ograničavajući faktor za primjene u reakcijama u kojima se koristi Sunčevo zračenje (samo 7% zračenja se nalazi < 400 nm). Zbog toga, uloženo je mnogo istraživačkog truda k modificiranju elektronske strukture titanatnih nanostruktura s ciljem suženja energijskog procjepa. Dopiranjem (nizom metala i nemetala), dekoriranjem površine nanostruktura bojom, te stvaranjem Schotty–jevog spojišta (metal-poluvodič) da se dobije apsorpcija u vidljivom području.

Jedna od mogućnosti za povećanje fotokatalitičke efikasnosti je stvaranje Ti^{3+} iona. Tretiranje titanatnih nanostruktura visokom temperaturom bez prisutnosti kisika, u vakuumu, inertnim i reduktivnim atmosferama obično dovodi do otpuštanja O_2 i formiranja Ti^{3+} (najčešće na površini materijala)[114]. Novonastali reducirani materijal pokazuje apsorpciju u vidljivom području, te bolju vodljivost. Ovaj efekt se može promatrati kao dopiranje vrpce, odnosno dolazi do pojave velike gustoće lokaliziranih donorskih stanja, koja su nastala u TiO_2 zbog formiranjaTi^{3+}. Ti^{3+} zapravo predstavlja elektron donor koji se nalazi blizu vodljive vrpce TiO_2 i drugih titanatnih nanostruktura. Na ovaj način se može postići da 1% iona Ti^{4+} prijeđe u Ti^{3+}, a da ne dođe do kolapsa kristalne strukture. Isto tako ovaj proces je reverzibilan, jer već samo izlaganje zraku ili atmosferi O_2 dovodi do oksidacije. Kisikove praznine također djeluju kao centri koji povećavaju apsorpciju u vidljivom području.

Osim stvaranjem kisikovih praznina i Ti^{3+} iona, apsorpciju u vidljivom području je moguće poboljšati dopiranjem i dekoriranjem titanatnih nanostruktura nanočesticama plemenitih metala kao što su Pt, Ag i Au. Materijali koji se dobivaju na ovaj način i koriste u fotokatalizi se nazivaju plazmonski fotokatalizatori[115]. Plazmonski fotokatalizatori su se nedavno pokazali kao obećavajuća tehnologija za visoko-efikasne fotokatalizatore. Nastaju tako da se ravnomjerno jednom od kemijskih metoda, nanočestice od Au, Ag ili Pt veličine od svega nekoliko nm pa do nekoliko stotina nanometara nanesu na površinu poluvodičkih fotokatalizatora. Na taj način se postiže povećanje fotoaktivnosti pod utjecajem UV-a i vidljivog Sunčevog zračenja. Primjena nanočestica plemenitih metala daje mnoge prednosti kao što: e/h razdvajanje, brzi transfer nosioca naboja na površinu poluvodiča, apsorpcija u vidljivom području, smanjenje difuzijskog puta e/h, povećanje lokalnog električnog polja, te LSPR efekt (lokalna rezonancija površinskih plazmona)[115].



Slika 16. Energijski dijagrami plazmonskih fotokatalizatora (plemeniti metal-poluvodič) u različitim stanjima; a) Prije kontakta s n – tipom poluvodičkog fotokatalizatora, b) Nakon kontakta s *n* – tipom poluvodičkog fotokatalizatora. E_{CB}, E_{VB}, E_f – su energijski položaji vodljive, valentne vrpce i Fermijevog nivoa, W – izlazni rad metala, E_{redoks} – elektrokemijski potencijal redoks grupe D/D^+ u otopini. Pretpostavlja se da vrijedi $E_f > E_{redoks} > W$[115].

Uspoređujući s poluvodičkim fotokatalizatorima, plazmonski posjeduje dva izdvojena svojstva: Schotty-jevo spojište i LSPR, koji svaki zasebno doprinose povećanju efikasnosti. Schotty-jevo spojište se u ovom slučaju sastoji od direktnog kontakta plemenitog metala i poluvodiča. Stvarajući unutarnje lokalno električno polje, unutar fotokatalizatora, ali blizu granice spojišta metal-poluvodič. Električno polje djeluje na elektrone i šupljine nastale blizu spojišta, tjerajući ih da se kreću u suprotnim smjerovima (slika 16). Slični dijagram se može

nacrtati i za slučaj gdje na površini fotokatalizatora nema nanočestica metala, odnosno postoji direktni kontakt između fotokatalizatora i otopine (ako vrijedi $E_f \neq E_{redoks}$). Metalne nanočestice omogućuju brži prijenos naboja, istovremeno njihove površine služe kao zamke za nosioce naboja stvarajući više aktivnih područja za fotoreakcije.

Najznačajniji efekt od svih navedenih je LSPR. Ovaj efekt predstavlja snažnu oscilaciju u fazi slobodnih elektrona u metalu i električnog polja od svjetlosnog zračenja. Rezonancijska valna duljina Au i Ag nanočestica se može prilagoditi da pada u vidljivo ili blisko infracrveno područje, ovisno o njihovoj veličini, obliku, te okolini u kojoj se nalaze. Snažna apsorpcija uzrokuje da se većina upadnog zračenja apsorbira blizu površine, unutar čestice (~ 10 nm), omogućujući time malu udaljenost pobuđenih elektrona i šupljina do površine poluvodiča. LSPR efekt zapravo stvara intenzivno lokalno električno polje koje omogućuje pobuđenje većeg broja elektrona i šupljina, zagrijava okolno područje povećavajući time kinetiku iona, odnosno brzinu redoks reakcija, te polarizira nepolarne molekule za bolju apsorpciju. Do zagrijavanja lokalnog područja dolazi zbog elektron-fononskih relaksacija i dvofononske relaksacije. Naime, elektron–fononska relaksacija se odnosi na sudaranje elektrona s ionskom rešetkom metalnih nanočestica (s vremenskom konstantom $0.7 \cdot 10^{-12}$ s), što uzrokuje povećanje temperature metalne nanočestice ($\Delta T \sim 40$ K). Dvofononska relaksacija sparuje vibracije rešetke metala i poluvodiča, zagrijavajući pri tome poluvodič i okolno područje. U nekim slučajevima temperatura okolnog područja može ići toliko visoko da dođe do lokalnog isparavanja otopine (> 100 °C)[115].

Prema Drudeovom modelu dielektrična funkcija $\varepsilon(\omega)$ za metale se može izraziti kao:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \tag{25}$$

gdje su ε_1 i ε_2 realni i imaginarni dio dielektrične konstante, $\gamma = 1/\tau$, τ – relaksacijsko vrijeme slobodnih elektrona, $\omega_p = (n_e e^2/\varepsilon_0 m)^{1/2}$ – frekvencija plazme slobodnog elektronskog plina, n_e - gustoća elektrona, ε_0 – električna permitivnost vakuuma, m-masa elektrona, a e - naboj elektrona

Iz relacije (25) se dalje može dobiti rezonantna frekvencija oscilacije plazmona u metalu (detaljni izvod u prilogu 1):

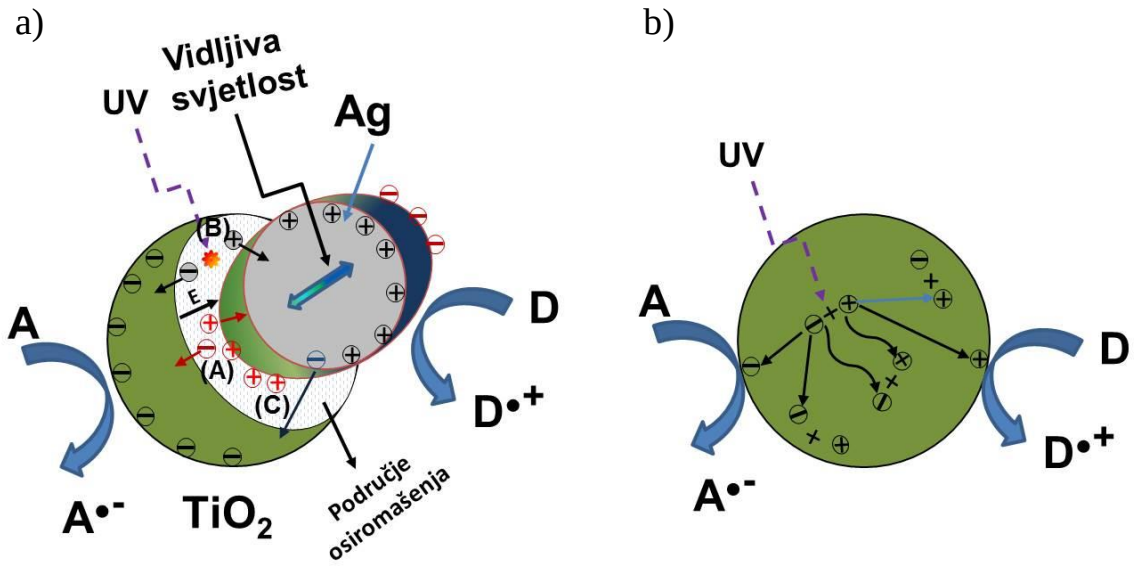
$$\omega_{LSPR} = \omega_p \sqrt{\frac{1}{1+2\varepsilon_m} - \frac{1}{\omega_p^2 \tau}} \approx \frac{\omega_p}{\sqrt{1+2\varepsilon_m}} \tag{26}$$

Ova aproksimacija vrijedi

samo u slučajevima kada je $\omega_p^2\tau >> (1+2\varepsilon_m)$. Iz relacije (26) proizlazi da rezonantna valna duljina ima crveni pomak za Au u slučaju kada okolni medij ima veću dielektričnu konstantu. Kada su okolni mediji vakuum, voda ili TiO_2, λ_{LSPR} = 0.238, 0.294, 0.6 μm. Za srebrne nanočestice vrijede slični odnosi. Kada su rezonantne frekvencije iznad $3\cdot10^{14}$ Hz, odnosno rezonantne valne duljine ispod 1 μm, model prema relaciji (26) nije sasvim točan jer ne uključuje prijelaze unutar vrpci, veličinu čestica, te isključuje mogućnost postojanja multipola, ali se može dobiti kvalitativna ocjena frekvencije. Nanočestice plemenitih metala koje se nalaze daleko od površine, unutar čestice samog poluvodiča, te nemaju kontakt s otopinom zapravo daju kontraefekt jer služe kao centri za rekombinaciju e/h.

Na slici 17 a) su prikazani glavni procesi u plazmonskoj fotokatalizi. Pretpostavili smo da je srebrna nanočestica vezana na n–tip TiO_2 poluvodiča, zbog toga što TiO_2 obično u strukturi sadrži praznine, pa to dovodi do toga da su elektroni većinski nosioci naboja. Za usporedbu na slici 17 b) prikazan je proces konvencionalne heterogene fotokatalize. Dok se na čestici srebra događa apsorpcija vidljive svjetlosti, neovisno o tome procesu TiO_2 apsorbira UV svjetlost. Zbog pojave LSPR efekta kao odgovora na elektromagnetsko polje upadne svjetlosti, dolazi do kolektivnih oscilacija elektrona u nanočestici Ag-a, što ima za posljedicu pobuđenje većeg broja elektrona i šupljina označeno kao područje (A) na slici 17 a). Prisutnost Ag nanočestica na n–tipu poluvodiča TiO_2 inducira područje razdvajanja naboja u čestici TiO_2, te se javlja električno polje usmjereno od TiO_2 prema Ag–u. Zbog toga sile koje dolaze od induciranog unutarnjeg polja utječu na razdvajanje elektrona i šupljina, potiskujući njihovu rekombinaciju. Što je u suprotnosti sa slučajem kada nisu prisutne Ag–nanočestice na površini TiO_2, gdje rekombinacija znatno utječe na efikasnost fotokatalizatora. Glavna prednost plazmonskih fotokatalizatora je upravo mogućnost apsorpcije vidljive svjetlosti, te kolektivne oscilacije elektrona, što na kraju ima za rezultat stvaranje većeg broja elektrona i šupljina za fotokatalitičke reakcije, uz smanjenje rekombinacije.

U stanju ravnoteže jednaki broj elektrona se nalazi zarobljen i na susjednoj Ag površini. Čime se stvara unutarnje električno polje (prikazano s E na slici 17 a) koje je usmjereno od TiO_2 prema Ag strani, sprečavajući time daljnje kretanje nosioca naboja. Pobuđenjem parova e-h unutar ili blizu područja osiromašenja zbog upadnog UV zračenja (područje B na slici 17 a), unutarnje inducirano električno polje tjera elektrone da se kreću u smjeru TiO_2, a šupljine prema Ag-u, sprečavajući njihovu rekombinaciju. Drugi mogući kanal za transfer elektrona je preko LSPR efekta, kada pobuđeni elektroni u Ag imaju dovoljnu energiju da prijeđu preko područja razdvajanja naboja, te direktno uđu u vodljivu vrpcu TiO_2 (proces (C) na slici 17 a)[115].

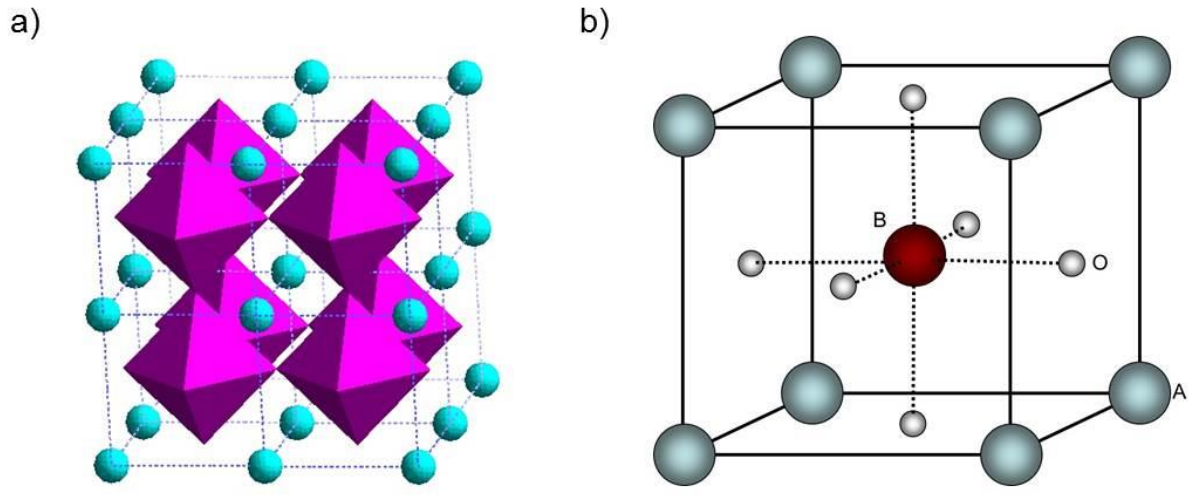


Slika 17. Shematski prikaz a) glavnih mehanizama u plazmonskoj fotokatalizi uspoređeno s b) konvencionalnom fotokatalizom[115].

1.1.5 Barijev titanat ($BaTiO_3$)

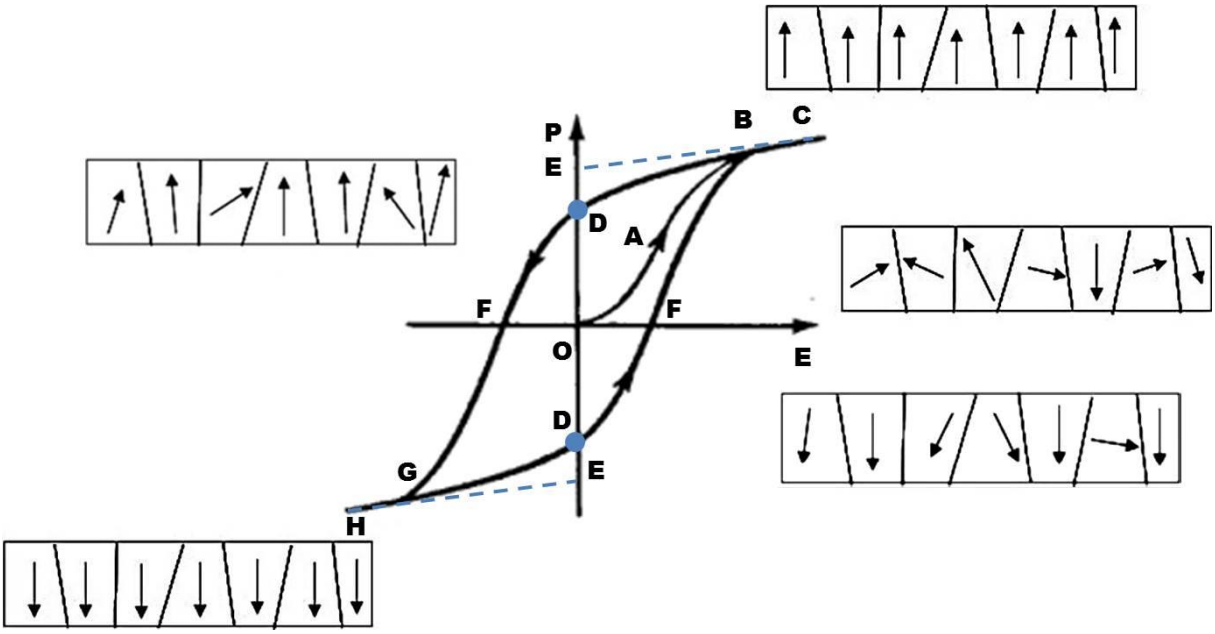
Barijev titanat se intenzivno istražuje već više od 60 godina, zbog svojih poželjnih svojstava. Kao prvo, zato što je kemijski i mehanički vrlo stabilan, pokazuje feroelektrična svojstva na i iznad sobne temperature, relativno se lako sintetizira i ima mogućnost upotrebe u obliku keramičke polikristalne strukture[116]. Zbog svoje velike dielektrične konstante i malih gubitaka, $BaTiO_3$ se pokazao uspješnim materijalom za primjene kao što su: kondenzatori i multislojni kondenzatori (MLCs). Dopirani $BaTiO_3$ se primjenjuje kod poluvodiča, PTC termistorima, piezoelektričnim uređajima, te je postao jedan od najznačajnijih feroelektričnih materijala, odnosno keramika.

Barijev titanat strukturno pripada "obitelji" perovskitnih materijala. Perovskitna struktura se pripisuje spojevima koji imaju kemijsku formulu ABO_3. Kristalna struktura za perovskite, je kubna, s A – kao velikim kationom u vrhu i s B - kao manjim kationom u središtu kocke, te anionom, obično kisikom, u centru ploha kocke (slika 18). A - kation je jedno, dvo ili trovalentni metal a B - kation petero, četvero ili trovalentni element. Perovskitna struktura se može predstaviti kao 3D okvir sastavljen od BO_6 oktaedara (slika 18a), ali isto tako može se smatrati gusto pakiranim kubnim uređenjem A i O iona, s B ionima koji popunjavaju intersticijalne položaje (slika 18b)[116]. Može se primijetiti da je koordinacijski broj kationa A 12 a B 6 u strukturi. U perovskite se ne ubrajaju samo spojevi s idealnom kubnom perovskitnom rešetkom, već isto tako i spojevi sa strukturama koje proizlaze iz idealne s malom distorzijom rešetke ili izostankom nekih atoma[116].



Slika 18. Kubni perovskitni tip strukture ABO_3 a) Prostorna struktura, b) Jedinična ćelija

Fenomen feroelektričnosti je po prvi puta otkriven 1921 god. u monokristalnom materijalu koji se naziva Rochelleova sol ($NaKC_4H_4O_6 \bullet 4H_2O$). Svaki materijal koji je ujedno i feroelektrik mora imati ova dva svojstva : a) postojanje spontane polarizacije, b) mogućnost promjene orijentacije polarizacije[117]. Spontano polarizirana područja u materijalu, s jednosmjernom polarizacijom se nazivaju domenama. Odnos među orijentacijama pojedinih domena je određen simetrijom kristala. Značajno svojstvo feroelektričnih keramika je histereza (ovisnost polarizacije ***P*** o električnom polju ***E***).

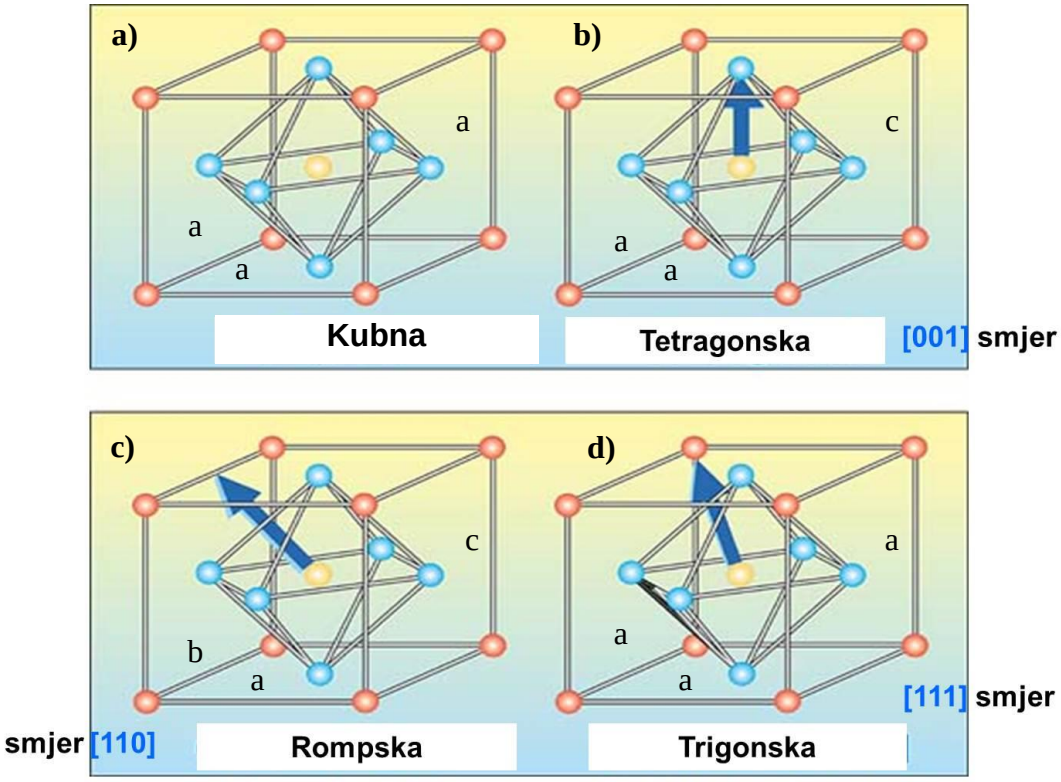


Slika 19. Histereza **P – E** kod feroelektrika

Kada se primjeni električno polje, dipoli koje se već nalaze orijentirani u smjeru polja, i dalje ostaju u istom stanju, a oni koji su orijentirani u suprotnome smjeru imati će tendenciju da promjene svoju orijentaciju. Na histerezi (slika 19) je prikazan odnos između ***P*** i ***E*** u kristalu, ponašanja za normalni dielektrik ($BaTiO_3$). Kristali barijevog titanata se obično sastoje od višestrukih identičnih feroelektričnih domena (‘’ferroelectric domain twins’’). Ako razmotrimo najjednostavniji slučaj u kristalu, ispod Tc-a (temperature faznog prijelaza iz feroelektričnog stanja u paraelektrično), koji se sastoji od jednakog broja pozitivnih (paralelnih) i negativnih (antiparalelnih) domena. Kada se primjeni električno polje ***E*** (u pozitivnom smjeru), pozitivne domene počinju rasti na teret negativnih domena. Polarizacija ***P***, se vrlo brzo povećava (OA) (slika 19) i postiže vrijednost saturacije u (BC). Na toj vrijednosti polja ***E***, sve domene su okrenute u smjeru polja. Što znači da kristal ima jednodomensku strukturu na saturacijskoj vrijednosti polja. Ekstrapolacijom linearnog dijela histereze (BC) na os ***P***, dobiva se vrijednost spontane polarizacije P_s (OE). Dobivena

vrijednost polarizacije odgovara saturacijskoj vrijednosti, sa svim dipolima usmjerenima paralelno s poljem ***E***. Kada se polje ***E*** ponovno vrati na vrijednost nula, neke domene i dalje ostaju usmjerene. Na vrijednosti polja $E = 0$ i ispod *Tc* temperature, može se izmjeriti konačna vrijednost polarizacije koja se naziva P_r (zaostala polarizacija, OD na slici 19). Polje potrebno za poništenje P_r polarizacije se naziva koercitivno polje *Ec* (OF). Daljnjim povećanjem polja u negativnom smjeru, može se ponovno postići poravnavanje dipola (GH), ali ovaj put u suprotnome smjeru s negativnom vrijednošću polarizacije, $-P_s$ (OE, ekstrapolacijom GH na os ***P***, slika 19)[118].

Barijev titanat je prvi otkriveni feroelektrični perovskitni materijal[116]. $BaTiO_3$, kao feroelektriku, se Curieva temperatura faznog prijelaza iz feroelektrične, tetragonske, strukture u paraelektričnu, kubnu, nalazi na 132 °C (u slučaju idealnog monokristala)[119]. Kubna kristalna rešetka je stabilna do 1460 °C, a iznad navedene temperature $BaTiO_3$ prelazi u heksagonsku fazu [120].



Slika 20. Slika 20. Kristalne rešetke četiriju kristalnih faza koje se javljaju u $BaTiO_3$, te pridruženi smjerovi polarizacija za svaku od faza: a) kubna faza, stabilna iznad 132 °C, b) tetragonska, stabilna između 5 i 132 °C, c) rompska, stabilna između -90 i 5 °C, d) trigonska, stabilna ispod - 90 °C[116], a, b i c – su parametri kristalnih rešetki.

Slika 20. prikazuje strukture $BaTiO_3$, a vrijednosti temperaturnih područja u kojima su stabilne (navedene u naslovu slike) se odnose na idealan monokristal. Međutim, zbog intrinzičnih razlika uzrokovanih razlikama u morfologiji $BaTiO_3$, temperature faznih prijelaza variraju u odnosu na one za idealni monokristalni $BaTiO_3$. Tako, temperature faznih prijelaza ovise o naprezanju, veličini kristalita u polikristalu ili veličini zrna u keramikama[121, 122]. Curieva temperatura T_C varira između 112 i 150 °C, dok se na temperaturama ispod T_C događa sljedeći niz strukturnih prijelaza, između 6 i 12 °C dolazi do faznog prijelaza iz tetragonske u rompsku fazu, između -69 i (-90) °C dolazi do faznog prijelaza u trigonsku fazu.

Glavni fokus istraživača je upravo stavljen na najzanimljiviji fazni prijelaz u $BaTiO_3$-u, a to je prijelaz iz feroelektrika → paraelektrik. U navedenim istraživanjima pokazalo se da stabilnost feroelektrične faze u $BaTiO_3$-u ne ovisi samo o temperaturi, već i ostalim svojstvima kao što su: veličina kristalita, dopiranje, koncentraciji nečistoća i strukturnih defekata[122, 123, 124, 125].

Feroelektrična tetragonska faza BTO-a ima *P4mm* simetriju s omjerom kristalnih osi $c/a \approx 1$. U materijalima gdje je razlika u parametrima ćelije između dviju faza mala, zbog proširenja difrakcijskih linija kod konvencionalnih rendgenskih mjerenja ne može se uočiti razlika između tetragonske i kubne faze. U usporedbi s $PbTiO_3$ koji ima vrlo veliku tetragonsku distorziju rešetke $\delta = (c-a)/a$ od oko 6%. ta vrijednost kod $BaTiO_3$ je puno manja i iznosi svega 1%. Zbog toga je kutna razlučivost za razlučivanje rendgenskih linija ograničena, posebno kod nanokristalnih materijala. Suprotno od navedenog, vibracijska spektroskopija je dovoljno osjetljiva tehnika za detekciju takve promjene. Posebno se to ističe u slučaju Ramanove spektroskopije koja je u mogućnosti detektirati lokalne distorzije rešetke i kristalografske defekte. Stoga se Ramanova spektroskopija (RS) pokazala vrlo dobrom metodom za određivanje strukturnih faznih prijelaza u feroelektričnom BTO-u, te za određivanje T_C u feroelektričnim keramikama, tankim filmovima, te nanočesticama[121, 122, 123 126].

Od mnogih poznatih kemijskih sinteza za pripremu praha i nanočestica $BaTiO_3$, hidrotermalna metoda se pokazala najboljom i najjednostavnijom za dobivanje velike količine uzorka. Ujedno se pokazala vrlo efikasnom metodom jer kombinira utjecaj otapala, temperature i tlaka na ionsku ravnotežu koji mogu stabilizirati stvaranje poželjnih produkata, a potisnuti stvaranje nepoželjnih. Hidrotermalna sinteza isto tako omogućava pripremanje polikristalnog $BaTiO_3$ u jednom procesnom koraku, te ne zahtjeva složenu opremu i skupe reagense[127]. Citfci i sur.[128] su sintetizirali polikristalni $BaTiO_3$ pomoću hidrotermalne metode

na temperaturama između 100 i 200 °C, reakcijom finih TiO_2 nanočestica s jakom lužnatom otopinom (ph > 12, $Ba(OH)_2$). $TiCl_4$, titanov alkoksid i TiO_2 su korišteni kao izvori titana u reakcijama na temperaturama između 100 i 200 °C[128]. Dobiveni hidrotermalnom metodom, $BaTiO_3$ polikristali su imali raspodjelu čestica od 50 – 400 nm, čime ovi polikristali postaju visoko-sinterabilni i atraktivni za izradu tankih dielektričnih slojeva. Boulos i sur.[129] su sintetizirali polikristalni $BaTiO_3$ hidrotermalnom metodom upotrebljavajući dva različita izvora: $TiCl_3$ i TiO_2. Izvor Ba je bio $BaCl_2 \cdot 2H_2O$. Sinteze su provedene na dvjema temperaturama, 150 °C i 250 °C. Dobivene barijeve titanatne nanočestice su imale sferični oblik s visokokristalnim zrnima, veličine 40 – 70 nm, za uzorke pripremljene iz $TiCl_3$ na 150 °C, te 80 – 120 nm na 250 °C. Prosječna veličina čestica u uzorcima dobivenih iz TiO_2, te temperaturama sinteze od 150 °C i 250 °C bile su rasponu od 40 – 70 nm.

1.2 Ramanova spektroskopija

Općenito, spektroskopija je znanost koja proučava međudjelovanje elektromagnetskog zračenja i materije. U slučaju molekularne spektroskopije spektralne linije nastaju emisijom i apsorpcijom fotona, odnosno neelastičnim raspršenjem fotona pri čemu se promjeni energija molekule ili kristala. Zbog promjene energije u tvari, događaju se elektronski prijelazi, zatim promjene vibracijskih i rotacijskih stanja kod plinovitih molekula i promjene samo vibracijskih stanja kod tvari u čvrstom stanju. Spektar koji dobivamo nam daje informaciju o strukturi i sastavu kristala i molekule, a posredno može dati informacije njihovoj temperaturi, jakosti veza, distorziji kristalne rešetke u kristalima.

Ako se npr. molekula nalazi u polju elektromagnetskog zračenja, transfer energije između molekule i elektromagnetskog zračenja je moguć ako je razlika energije raspršenog fotona i energije dolazećeg fotona jednaka razlici energijskih nivoa molekule E' i E (Bohrov uvjet)[130]:

$$\hbar\omega = E' - E \tag{27}$$

Frekvencija ω je povezana s valnim brojem $\bar{\nu}$ na sljedeći način:

$$\omega = 2\pi c\,\bar{\nu} = \frac{2\pi c}{\lambda} \tag{28}$$

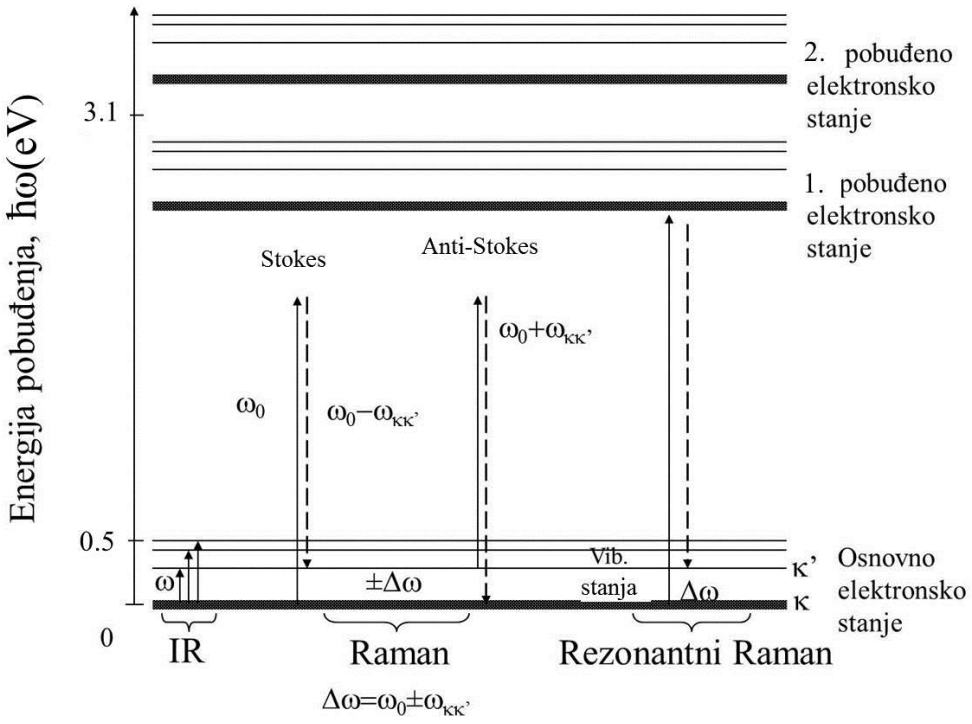
Ako isključimo izvor zračenja, molekula koja se nalazi u stanju $E' > E$ emitirati će zračenje frekvencije ω i pri tome će se vratiti u stanje energije E. Prijelazi između rotacijskih nivoa odgovaraju području valnih brojeva od 1 do 10^2 cm^{-1}, prijelazi između vibracijskih nivoa odgovaraju području valnih brojeva od 10^2 do 10^4 cm^{-1}, a elektronskim prijelazima odgovaraju području valnih brojeva od 10^4 do 10^6 cm^{-1}. U daljnjem tekstu razmatrati ćemo samo vibracijske prijelaze koji se događaju u kondenziranoj materiji. Simetrija molekula i kristala određuje izborna pravila koja nam govore koji prijelazi su dozvoljeni, pa problem vibracijskog spektra pojedinog kristala ili molekule možemo riješiti koristeći teoriju grupa (prilog 4).

Među trenutačno dostupnim tehnikama, Ramanova spektroskopija (RS) ima jedinstvene prednosti: i to da je nedestruktivna analitička laboratorijska tehnika, s vrlo jednostavnim postupkom pripreme uzoraka. Može dati informacije o fazama, kristalnoj orijentaciji i naprezanju ispitivanog materijal. Ujedno je i vibracijsko-spektroskopska tehnika

i kao takva je osjetljiva na male razlike u fazama koje utječu na feroično ponašanje (npr. tetragonska faza/feroelektrično i kubna faza/paraelektrično). Ramanova spektroskopija je osobito korisna u otkrivanju faznih prijelaza u ovisnosti o temperaturi, tlaku i sastavu materijala. Unatoč tome što je optička tehnika koja koristi monokromatski izvor zračenja u vidljivom području (laser), informacije koje daje mogu biti na dimenzijama jedinične ćelije uzorka. Prostorna rezolucija tipičnih ramanskih spektrometara je reda veličine mikrometra. Rezultati dobiveni Ramanovom spektroskopijom su komplementarni rezultatima dobivenim drugim tehnikama, kao što: rendgenska difrakcija, difrakcija rendgenskih zraka na sinkrotronu, neutronska difrakcija.

Nedostaci ove tehnike su: slaba osjetljivost, problemi kod malih koncentracija tvari, nemogućnost istraživanja metala i slitina, fluorescencija kod nekih materijal daje jako pozadinsko zračenje.

1.2.1 Spektar Ramanovog raspršenja



Slika 21. Stokes i anti-Stokes prijelazi u materijalu[130].

Vibracije u molekulama ili kristalima su u infracrvenom dijelu spektra elektromagnetskog zračenja, a opažaju se infracrvenom (IR) i Ramanovom spektroskopijom. Kako bi se vibracije opazile IR spektroskopijom (infracrveno aktivne) moraju uzrokovati

promjenu dipolnog momenta molekule, dok je kod Ramanove spektroskopije dovoljno da vibracije uzrokuju promjenu polarizabilnosti kako bi bile Raman aktivne. Ramanski spektar dobivamo tako da kristal ili molekulu osvijetlimo monokromatskom svjetlošću frekvencije ω_0, pri čemu će se raspršena svjetlost sastojati od dijela upadne svjetlosti frekvencije ω_0 (Rayleighovo raspršenje) i dijela svjetlosti frekvencije $\omega_0 \pm \omega_{k'k}$ (Ramanovo raspršenje)[130].

Ramanovo raspršenje je 10^3 do 10^4 puta slabije od Rayleighovog raspršenja. Stoga se kao izvor svjetlosti koristi laser velike snage, a za prikupljanje i analizu raspršenog zračenja koristi se spektrometar s dobrim razlučivanjem i velikom osjetljivošću detektora. Vrpce sa frekvencijom $\omega_0 - \omega_{k'k}$ se zovu Stokesove vrpce (slika 21) i one nastaju kada se molekula ili kristal iz osnovnog stanja E_k pobudi u više vibracijsko stanje $E_{k'}$. Linije s frekvencijom $\omega_0 + \omega_{k'k}$ se zovu anti–Stokesove vrpce (slika 21) i one nastaju kada molekula ili kristala iz višeg vibracijskog stanja $E_{k'}$ prelazi u osnovno vibracijsko stanje E_k. Pri tome je frekvencija koja odgovara razlici nivoa dana s[130]:

$$\omega_{k'k} = \frac{E_{k'} - E_k}{\hbar} \tag{29}$$

Intenzitet vrpce nastao prijelazom molekule s nivoa energije E_k u $E_{k'}$ ovisi o naseljenosti tog nivoa $n(E_k)$, tj. o broju molekula u stanju E_k. Naseljenost nivoa $n(E_k)$ opisana je Bose-Einsteinovom raspodjelom:

$$n(E_k) = \frac{1}{e^{\frac{E_k}{k_B T}} - 1} \tag{30}$$

gdje je k_B – Boltzmanova konstanta. a T - temperatura na kojoj se nalaze molekule. Stokes i anti-Stokes intenziteti vrpci preko Bose-Einsteinove raspodjele definiraju se[130]:

$$I_s = const(\omega_0 - \omega_{kk'})^4 \frac{\hbar^2}{2\omega_{kk'}} \alpha^2_{\beta\varphi,\, \omega_{kk'}} (1 + n_{kk'})$$

$$I_{AS} = const(\omega_0 - \omega_{kk'})^4 \frac{\hbar^2}{2\omega_{kk'}} \alpha^2_{\beta\varphi,\, \omega_{kk'}} n_{kk'} \tag{31}$$

gdje su $\alpha_{\beta\varphi}$ – matrični element tenzora polarizabilnosti kod prijelaza, $n_{kk'}$ – raspodjela vjerojatnosti prijelaza između stanja k i k'.

Omjer intenziteta između Stokesovih i anti-Stokesovih vrpci je:

$$\frac{I_S}{I_{AS}} = \underbrace{\left(\frac{\omega_0 - \omega_{kk'}}{\omega_0 + \omega_{kk'}}\right)^4 e^{-\frac{E_k - E_{k'}}{kT}}}_{>1}; \qquad E_{k'} > E_k, \tag{32}$$

Iz jednadžbe (32) vidimo da su Stokesove linije intenzivnije od anti–Stokesovih linija.

U klasičnoj teoriji Ramanovog raspršenja međudjelovanje molekula s vanjskim električnim poljem možemo promatrati na sljedeći način, vanjsko polje ***E*** može se promatrati kao smetnju električnog polja molekule, koje inducira električnu polarizaciju. Inducirani električni dipolni moment je povezan s vanjskim električnim poljem (***E***) preko relacije (27)[130]:

$$\boldsymbol{p} = \boldsymbol{p}^{(1)} + \boldsymbol{p}^{(2)} + \boldsymbol{p}^{(3)} + \ldots \tag{33}$$

gdje je:

$$\begin{aligned} \boldsymbol{p}^{(1)} &= \boldsymbol{\alpha E} \\ \boldsymbol{p}^{(2)} &= 1/2\ \beta\boldsymbol{:EE} \\ \boldsymbol{p}^{(3)} &= 1/6\ \boldsymbol{\gamma:EEE} \end{aligned} \tag{34}$$

p i ***E*** – su vektori, ***α***, ***β***, ***γ*** su realni i simetrični tenzori polarizabilnosti:

α – tenzor polarizabilnosti drugog reda

β – tenzor hiperpolarizabilnosti trećeg reda

γ – tenzor hiperpolarizabilnosti četvrtog reda

Tipični redovi veličine komponenata su $\alpha \approx 10^{-40}\ \mathrm{CV^{-1}m^2}$, $\beta \approx 10^{-50}\ \mathrm{CV^{-2}m^3}$, $\gamma \approx 10^{-61}\ \mathrm{CV^{-3}m^4}$, iz čega slijedi da je doprinos od člana $\boldsymbol{p}^{(2)}$ samo 1% doprinosa člana $\boldsymbol{p}^{(1)}$. Stoga za objašnjenje Rayleigh-ovog i Ramanovog raspršenja uzimamo samo linearno inducirani dipol[130]:

$$\boldsymbol{p}^{(1)} = \boldsymbol{\alpha E} \tag{35}$$

Raspisom po komponentama dobivamo:

$$\begin{bmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \tag{36}$$

Dalje, promatramo međudjelovanje molekularnog sistema (ili kristala) koji ima samo vibracijske stupnjeve slobode s harmoničnim oscilirajućem električnim poljem frekvencije ω_0. Za jednostavniji matematički prikaz vibracija, definiramo normalne koordinate koje predstavljaju normalne modove vibracija (detaljno objašnjenje normalnih modova dano je u prilogu 2). Normalni mod je sinkronizirano vibracijsko gibanje grupe atoma u molekuli ili kolektivno gibanje atoma (fonona) u kristalnoj rešetci i na taj način izražava rezonantnu frekvenciju sustava (molekula ili kristala). Svaki normalni mod može biti pobuđen bez pobuđenja nekog drugog normalnog moda. Odnosno, svaki normalni mod predstavlja jedan nezavisni harmonični oscilator. Vibracijska energija k-tog normalnog moda je :

$$E = \hbar\omega_k\,(n_k + 1/2) \tag{37}$$

gdje je n_k - vibracijski kvantni broj, ω_k – frekvencija normalnog moda.

Promjena polarizabilnosti prilikom vibracija molekule može se prikazati tako da se svaka komponenta tenzora polarizabilnosti razvije u Taylorov red po normalnim koordinatama vibracija (fonona u kristalima):

$$\alpha_{ij} = \left(\alpha_{ij}\right)_0 + \sum_k \left(\frac{\partial\alpha_{ij}}{\partial Q_k}\right)_0 Q_k + \frac{1}{2}\sum_{k,l}\left(\frac{\partial^2\alpha_{ij}}{\partial Q_k \partial Q_l}\right)_0 Q_k Q_l \tag{38}$$

gdje su $(\alpha_{ij})_0$ – polarizabilnost u ravnotežnom položaju, Q_k i Q_l (skalarne vrijednosti) su normalne koordinate vibracija povezanih s vibracijama ω_k, ω_l, …..i sumacija je po svim normalnim koordinatama[130]. Derivacije su uzete na ravnotežnom položaju. Za modove vibracija osnovnog prijelaza, uzimamo samo prva dva člana relacije (38) i proučavamo samo k-ti mod vibracija Q_k (Ramanovo raspršenje prvog reda). S obzirom da, druga derivacija opisuje raspršenje drugog reda (vezani modovi, viših harmonika i kombinacije modova). Ovakva aproksimacija se često naziva harmoničnom aproksimacijom.

Za normalni mod vibracija Q_k, tenzori polarizabilnosti $\boldsymbol{\alpha_k}$ i $\boldsymbol{\alpha_0}$ mogu se definirati preko komponenti $(\alpha_{ij})_k$ i $(\alpha_{ij})_0$, dok derivacija tenzora polarizabilnosti ima komponente:

$$\left(\alpha'_{ij}\right)_k = \left(\frac{\partial\alpha_{ij}}{\partial Q_k}\right)_0 \tag{39}$$

U harmoničnoj aproksimaciji tenzor polarizabilnosti za k-ti mod vibracija je: $\boldsymbol{\alpha}_k = \boldsymbol{\alpha}_o + \boldsymbol{\alpha}'_k Q_k$. Q_k su skalarne vrijednosti koje množe svaku komponentu derivacije tenzora polarizabilnosti $\boldsymbol{\alpha}'_k$. Dakle, da bi k-ti mod vibracije bio Raman aktivan, odnosno da bi se pojavile ramanske vrpce na spektru, mora postojati derivacija komponente tenzora polarizabilnosti koja je različita od nule:

$$\left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k}\right)_0 \neq 0 \tag{40}$$

Ako pretpostavimo harmonične vibracije molekula (fonona u kristalu), normalni modovi vibracija se mogu prikazati kao:

$$Q_k = Q_{k0}\cos(\omega_k t + \delta_k) \tag{41}$$

gdje je Q_{k0} amplituda normalnog moda vibracija, ω_k – frekvencija normalnog moda, δ_k - fazni faktor. Tada je tenzor polarizibilnosti za k-ti mod vibracija:

$$\boldsymbol{\alpha_k} = \boldsymbol{\alpha_0} + \boldsymbol{\alpha'_k} Q_{k0}\cos(\omega_k t + \delta_k) \tag{42}$$

Ako se primjeni vanjsko harmonično električno polje (svjetlo) s frekvencijom ω_0 na sustav:

$$\boldsymbol{E} = \boldsymbol{E_0}\cos\omega_0 t \tag{43}$$

S obzirom da je $\omega_k << \omega_0$ kašnjenje (retardacija) električnog polja se može zanemariti.

Tada, linearni inducirani dipolni moment za k-ti mod vibracije ima oblik:

$$\boldsymbol{p}^{(1)} = \boldsymbol{\alpha_k E} = \boldsymbol{\alpha_k E_0}\cos\omega_0 t = \tag{44}$$

$$= \boldsymbol{\alpha_0 E_0}\cos\omega_0 t + \boldsymbol{\alpha'_k E_0} Q_{k0}\cos\omega_0 t\cos(\omega_k t + \delta_k)$$

Primjenom trigonometrijskog identiteta na (44) dobiva se izraz za inducirani dipolni moment prvog reda:

$$\boldsymbol{p}^{(1)} = \boldsymbol{\alpha_0 E_0}\cos\omega_0 t + \frac{1}{2}\boldsymbol{\alpha'_k E_0} Q_{k0}\cos((\omega_0 - \omega_k)t - \delta_k) + \frac{1}{2}\boldsymbol{\alpha'_k E_0} Q_{k0}$$

$$\cos((\omega_0 + \omega_k)t + \delta_k) \tag{45}$$

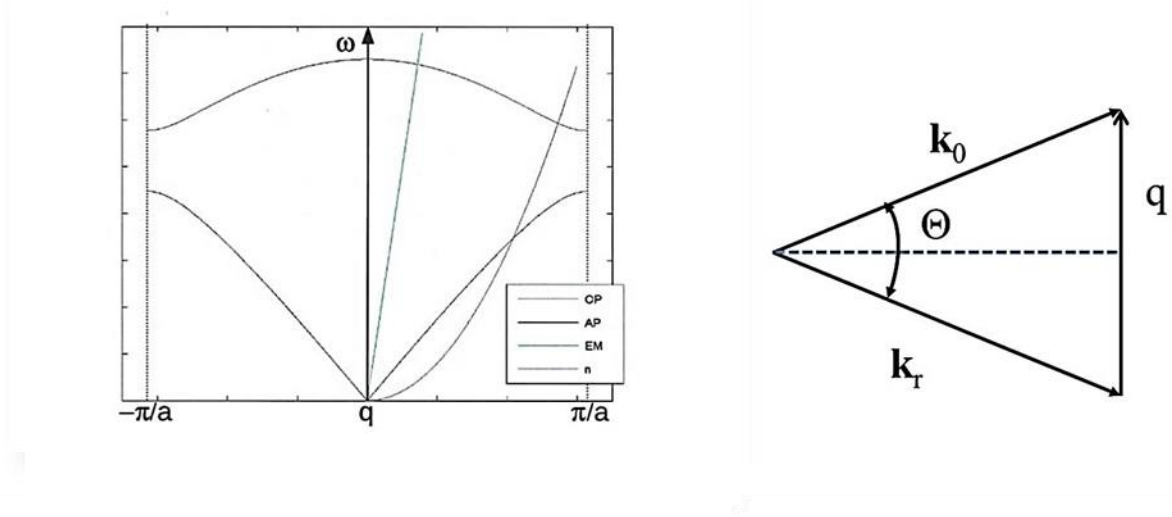
ili

$$\boldsymbol{p}^{(1)} = \boldsymbol{p}^{(1)}(\omega_0) + \boldsymbol{p}^{(1)}(\omega_0 - \omega_k) + \boldsymbol{p}^{(1)}(\omega_0 + \omega_k) \tag{46}$$

Prvi član u relaciji (46) predstavlja elastično (Rayleighovo) raspršenje frekvencije jednake frekvenciji upadne svjetlosti (ω_0), dok drugi i treći član predstavljaju neelastično (Ramanovo) raspršenje frekvencije $\omega_0 - \omega_k$ (Stokesove vrpce) i $\omega_0 + \omega_k$ (anti-Stokesove vrpce), gdje je ω_k frekvencija k-tog normalnog moda vibracije (fonona) molekule i kristala.

1.2.2 Ramanovo raspršenje na kristalima

Vibracije u kristalu uzrokuju grupno gibanje atoma i to gibanje opisano je kvantima vibracija, tj. fononima. Slika 22. prikazuje disperzivnu krivulju optičkih i akustičnih fonona u 1D kristalu. Vidimo, da je elektromagnetsko zračenje (EM) pogodno za proučavanje, samo optičkih fonona (OP). Za proučavanje i optičkih (OP) i akustičnih fonona (AP) pogodni su termalni neutroni (n)[130].



Slika 22. a) Disperzivna krivulja optičkih (OP) i akustičnih (AP) fonona u ovisnosti o valnom boju *q*, b) Valni vektori upadnog ($\boldsymbol{k_0}$) i izlaznog vala ($\boldsymbol{k_r}$).

Klasično, u harmoničnoj aproksimaciji, inducirani dipolni moment (44) zapisan preko tenzora polarizabilnosti $\boldsymbol{\alpha}$ je:

$$\boldsymbol{p} = (\boldsymbol{\alpha}_0 + \boldsymbol{\alpha}'_k Q_k)\boldsymbol{E} \tag{47}$$

Ako se normalna koordinata mijenja s frekvencijom $\omega(q)$, drugim riječima frekvencijom fonona, a polje pobudnog zračenja s frekvencijom ω_0, tada će dipolni moment i raspršeno zračenje imati sljedeće komponente frekvencije[130]:

$$\omega_k = \omega_0 \pm \omega_k(\mathrm{q}) \tag{48}$$

Drugi uvjet za konstruktivnu interferenciju raspršenog zračenja (slika 22 b):

$$k_0 - k_r = q, \tag{49}$$

gdje je $\boldsymbol{k_0}$ valni vektor pobudnog zračenja, $\boldsymbol{k_r}$ je valni vektor raspršenog zračenja, a $\boldsymbol{q}$ je valni vektor fonona. S obzirom da je:

$$\omega_k(\mathrm{q}) << \omega_0, \tag{50}$$

slijedi:

$$k_r \approx k_0, \tag{51}$$

pa za iznos valnog vektora rešetke (fonona) dobivamo:

$$q = 2k_0 sin\left(\frac{\theta}{2}\right). \tag{52}$$

Za maksimalni iznos valnog vektora fonona, $q_{max} = 2k_0$ radi se o raspršenju unatrag (θ = 180º). S obzirom da je λ_0 (UV, Vis, IR) ~ $10^3 - 10^5$Å, iz čega slijedi da je k_0 ~$10^{-5} - 10^{-3}$ Å^{-1} ≈ q_{max}, $q_{max} << \pi/a$ (a ~ 10 Å). Kako je k_0 mali jasno je da se elektromagnetsko zračenje iz vidljivog spektra raspršuje samo na fononima s $q \approx 0$, a promjena frekvencije praktički ne ovisi o kutu raspršenja, jer se $\omega_k(q)$ optičkih modova vrlo malo mijenja za male q-ove. Svi optički modovi za $q \approx 0$ nisu Raman aktivni, a aktivnost pojedinog optičkog moda se može odrediti iz simetrije elementarne ćelije kristala, upotrebom teorije grupa. Ograničenje na $q \approx 0$ znači da je valna duljina pobuđenog fonona (λ_{ph}) reda veličine mnogo elementarnih ćelija. Dakle, može se reći da susjedne elementarne ćelije titraju u fazi i faza se promjeni nakon mnogo ćelija. To nam omogućava da se pri određivanju simetrije normalnih modova ograničimo na elementarnu ćeliju i tretiramo je kao molekulu, tj. radimo s točkastom grupom jedinične ćelije koja je izomorfna faktorskoj grupi prostorne grupe kristala. Molekula koja ima N atoma, ima ukupno $3N$ stupnjeva slobode (broj koordinata koje specificiraju molekulu). Položaj centra mase molekule opisan je s tri stupanja slobode, koji se odnose na translaciju centra mase; i još tri stupnja slobode koji opisuju orijentaciju u prostoru, odnosno rotaciju. Dakle, $3N - 6$ stupnjeva slobode opisuje relativne pomake atoma i to su vibracijski stupnjevi slobode. Međutim kristali nemaju potpunu slobodu rotacije i translacije pa treba obje reprezentacije uzeti u obzir. Translacijski, odnosno akustički modovi imaju energiju jednaku nuli $q = 0$ (beskonačne valne duljine), pa se ne mogu opaziti u neelastičnom raspršenju svjetlosti kod eksperimenata u kojima se promatra

Ramanovo raspršenje. Dakle, potrebno je od ukupne ireducibilne reprezentacije *3N* modova oduzeti tri reprezentacije translacija T_x, T_y i T_z, tako da ostane 3*N* - 3 optičkih modova.

Izborna pravila za Ramanovo raspršenje, zahtijevaju da se komponente tenzora polarizabilnosti (α_{ij}) i normalne koordinate transformiraju na isti način, odnosno da pripadaju istoj ireducibilnoj reprezentaciji. Zato će od 3*N* – 3 optičkih modova Raman aktivni biti samo modovi vibracije koji se transformiraju kao produkt *ij* (*i,j* = *x, y, z*) i samo ti modovi će davati linije u spektru. Objašnjenje navedenih izbornih pravila dano je u prilogu 3 u poluklasičnom razmatranju vibracionog Ramanovog raspršenja. Kod infracrvenog raspršenja (IR) biti će aktivni samo oni modovi koji se transformiraju kao *x, y* ili *z* komponente (tj. T_x, T_y i T_z), pa tako kod molekule ili kristala koji imaju centar simetrije ne postoje modovi koji bi bili i Raman i IR aktivni. U tome smislu su Raman aktivnost i IR aktivnost komplementarne u kristalima s centrom simetrije.

Pošto je određivanje normalnih modova sistema i njihovih frekvencija često dosta naporan posao, naročito kad se radi o sistemima s mnogo atoma, koristi se teorija grupa, koja olakšava nalaženje i klasifikaciju normalnih modova vibrirajućeg sustava (prilog 4).

1.2.3 Temperaturna ovisnost spektralnih vrpci

Opažane frekvencije ω osnovnih prijelaza i širine vrpci ovise o temperaturi. Faktor gušenja γ, koji predstavlja anharmoničnost i nelinearnu prirodu dielektričnosti ovisan je o temperaturi, a uvodi se fenomenološki. On uzrokuje konačnu širinu vrpci i definira se kao širina vrpce na pola visine maksimalnog intenziteta (''Full width at half maximum'', FWHM) na sljedeći način[130]:

$$\Delta\omega = \gamma \tag{53}$$

Iz eksperimenata je dobiveno da γ raste s porastom temperature. Temperaturna ovisnost γ može se objasniti uzimanjem u obzir različitih kubičnih i kvadratičnih članova u potencijalnoj energiji kristala i može varirati s temperaturom kao T, $T^{3/2}$ ili T^2. Na temperaturnu ovisnost frekvencije osnovnog prijelaza ω, tj. na položaj vrpce, najviše utječe pseudo–harmoničnost. Pod izrazom pseudo–harmoničnost ili kvazi–harmoničnost podrazumijeva se da harmonična aproksimacija do neke mjere dobro opisuje promjenu frekvencije osnovnog prijelaza s temperaturom, premda taj opis nije egzaktan. Povećanjem temperature međusobni razmak atoma u kristalu se povećava, pa se time povećava i volumen kristala. Ako sile među atomima aproksimiramo s harmoničnim silama, tada će se povećanjem temperature sila među atomima

smanjiti, pa će se tako smanjiti i frekvencije vibracija ω. Faktori koji utječu na širinu i temperaturnu ovisnost osnovnog prijelaza, također, utječu i na multifononske vrpce, iako i veći broj fonona vodi na veću širinu vrpce zbog povećane mogućnosti dvofononskog vezanja. Vjerojatnost određenog multifononskog procesa je temperaturno ovisna. Do multifononskih procesa lakše dolazi na višim temperaturama jer je prisutan veći broj termalnih fonona u kristalu, čime je povećana vjerojatnost dvofononskog međudjelovanja. Prosječni broj fonona frekvencije ω je dan s Bose–Einsteinovom raspodjelom:

$$\bar{n} = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} \tag{54}$$

Ako gledamo prijelaz u kojima se stvara foton, tj. prijelaz iz stanja $\psi(n)$ u stanje $\psi(n+1)$, tada je matrični element vjerojatnosti prijelaza dan s[130]:

$$\left\langle \psi(\bar{n}+1) \middle| a^{+} \middle| \psi(\bar{n}) \right\rangle = (\bar{n}+1)^{\frac{1}{2}}, \tag{55}$$

gdje je a^+ operator stvaranja fotona. Također se foton može i apsorbirati, pri čemu on nestaje, tj. imamo prijelaz iz stanja $\psi(n)$ u stanje $\psi(n-1)$, pa je tada matrični element dan s[130]:

$$\left\langle \psi(\bar{n}-1) \middle| a^{-} \middle| \psi(\bar{n}) \right\rangle = (\bar{n})^{\frac{1}{2}}, \tag{56}$$

gdje je a^- operator poništenja.

Kod Ramanovog raspršenja vjerojatnost osnovnog prijelaza za Stokesovo raspršenje biti će proporcionalna s (n + 1), a za anti–Stokesovo raspršenje s n.

1.2.4 Ramanski spektri različitih struktura titanovog dioksida (TiO_2) i titanata

Anatas s dvije molekule u primitivnoj ćeliji prostorne grupe $I4_1/amd$ izomorfne točkastoj grupi D_{4h}, ima 15 optičkih vibracijskih stupnjeva slobode koji su sadržani u 10 optički aktivnih modova vibracije. U ireducibilnoj reprezentaciji se ovi modovi zapisuju kao: $\Gamma_{opt} = A_{1g} + A_{2u} + 2B_{1g} + B_{2u} + 2E_u + 3E_g$ (prilog 5), gdje su E_u i E_g modovi dvostruko degenerirani. Od toga je 6 Raman aktivnih modova $\Gamma_{Raman} = A_{1g} + 2B_{1g} + 3Eg$ i 3 infracrveno

aktivna moda $\Gamma_{IR} = A_{2u} + 2Eu$. B_{2u} je neaktivan mod. Na ramanskom spektru anatasa se opaža svih 6 raman aktivnih modova, s time što se vrpce na 513 i 519 cm^{-1} mogu razlučiti na temperaturi ispod 73 K[131]. U tablici 6. su zapisani položaji vrpci ramanskih modova i njihova odgovarajuća simetrija.

Tablica 6. Položaji ramanskih vrpci anatasa			
Anatas prirodni kristal[131]		Anatas laboratorijski čisti prah (cm^{-1})[132]	
Valni broj (cm^{-1})	Simetrija	Valni broj (cm^{-1})	Simetrija
144	E_g	144	E_g
197	E_g	198	Eg
		320	Kombinacija više modova
399	B_{1g}	397	B_{1g}
513 519	A_{1g} B_{1g}	516	A_{1g}, B_{1g}
639	E_g	639	E_g
		695	Kombinacija više modova
		795 B_{1g}	Viši harmonik, B_{1g}

Rutil s dvije molekule TiO_2 u primitivnoj ćeliji i tetragonskom kristalnom strukturom prostorne grupe $P4_2/mnm$ izomorfne točkastoj grupi D_{4h}, ima 15 optičkih vibracijskih stupnjeva slobode, koji su sadržani u 11 optički aktivnih modova vibracije. U ireducibilnoj reprezentaciji se mogu zapisati kao: $\Gamma_{opt} = A_{1g} + A_{2g} + A_{2u} + B_{1g} + 2B_{1u} + B_{2g} + 3E_u + E_g$ (prilog 5), gdje su modovi E_u i E_g dvostruko degenerirani. Od 15 optički aktivnih modova, 4 moda su raman aktivni modovi $\Gamma_{Raman} = A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g$, a 4 su infracrveno aktivni modovi $\Gamma_{IR} = A_{2u} + 3E_u$. A_{2g} i $2B_{1u}$ su neaktivni modovi. U tablici 7. se nalaze prikazani položaji ramanskih vrpci rutila zajedno s pripadajućom simetrijom vibracijskih modova[133].

Tablica 7. Položaji ramanskih vrpci rutila (cm^{-1})[133]	
Valni broj (cm^{-1})	Simetrija
143	B_{1g}
235	Kombinacija više modova različite simetrije
447	E_g
612	A_{1g}
826	B_{2g}

Kristalni $H_2Ti_3O_7$ na sobnoj temperaturi ima monoklinsku strukturu, prostorne grupe C2/m izomorfne točkastoj grupi C_{2h}, s dvije molekule u primitivnoj ćeliji. Teorija grupa predviđa da takav sustav ima ukupno 69 optički aktivnih vibracijskih stupnjeva slobode i isto toliko optičkih vibracijskih modova, koji se u ireducibilnoj reprezentaciji zapisuju kao: $\Gamma_{opt} = 15\ A_g + 20\ A_u + 15\ B_g + 19\ B_u$. Raman aktivni modovi su simetrije A_g i B_g, a IR aktivni su modovi simetrije A_u i B_u (prilog 5).

Tablica 8. Predložene asignacije položaja ramanskih vrpci TiNT nanocjevčica (''*s*-strong'', ''*m*-medium'', ''*w*-weak'', *vw*- very weak, *sh*- ''shoulder'')[46, 55, 91]	
$H_2Ti_3O_7$ nanocjevčice	Predložena asignacija
146 *s*	anatas, E_g
193	anatas, Eg
285 *m*	Ti–O ili Na–O–Ti mod istezanja
445, 656	Ti–O–Ti vibracije u TiO_6 oktaedrima
612 *m*	rutil, A_{1g}
703 *m*	Površinski vibracijski mod, Ti-O-H ili Ti–O–Ti istezanja
823 *sh*	Ti–O–H
910	Ti-O simetričan mod u slojevima

Kod titanatnih nanocjevčica s istom kristalnom strukturom opažen je znatno manji broj Raman aktivnih modova zbog cjevaste morfologije, slabe kristalnosti, velikog broja defekata u kristalnoj strukturi i različitih dimenzija (promjera od 8 – 20 nm i duljine do nekoliko μm). Zbog kompleksnosti sustava $H_2Ti_3O_7$ nanocjevčice nemaju jasno definirane operacije simetrija. Stoga, ni asignacija ramanskih vrpci titanatnih nanocjevčica nije još uvijek u potpunosti poznata (tablica 8).

$BaTiO_3$ u kubnoj fazi prostorne grupe *Pm-3m* izomorfne točkastoj grupi O_h ima jednu molekulu u jediničnoj ćeliji, što mu daje ukupno 15 vibracijskih stupnjeva slobode, od čega je 12 optičkih vibracijskih stupnjeva slobode. Koji se u ireducibilnoj reprezentaciji mogu zapisati kao: $\Gamma_{opt} = F_{2u} + 3F_{1u}$ (prilog 5). Modovi s F_{1u} i F_{2u} su trostruko degenerirani i nisu Raman aktivni. Za kubičnu fazu $BaTiO_3$ u principu se ne očekuje opažanje Ramanovog efekta prvog reda.

Barijev titanat u tetragonskoj kristalnoj strukturi, prostorne grupe *P4mm* izomorfne točkastoj grupi C_{4v} ima jednu molekulu u primitivnoj ćeliji i prema tome 15 vibracijskih stupnjeva slobode Od toga 12 optičkih vibracijskih stupnjeva slobode uključenih u 8 optičkih vibracijskih modova. Ireducibilna reprezentacija optičkih vibracijskih modova barijevog titanata glasi: $\Gamma_{opt} = 3A_1 + B_1 + 4E$ (prilog 5). Od čega su $3A_1$ i $4E$, IR i Raman aktivni modovi, a B_1 samo Raman aktivan mod. Zbog dugodosežnih elektrostatskih sila koje potječu od iona u kristalnoj rešetci, A_1 i E optički modovi se cijepaju na transverzalne (TO) i longitudinalne (LO) modove, iako to nije predviđeno teorijom grupa. Sada se njihova ireducibilna reprezentacija može zapisati kao: $\Gamma_{OP} = 3[A_1(TO) + A_1(LO)] + B_1 + 4[E(TO) + E(LO)]$. Detaljnija asignacija svakog pojedinog moda s pridruženim valnim brojem nalazi se u tablici 9.[134].

Tablica 9. Položaji ramanskih vrpci $BaTiO_3$ (cm^{-1})[134]

Valni broj (cm^{-1})	Simetrija
250	A_1 (TO)
307	B_1, E(LO) +E(TO)
515	E(TO), A_1(TO)
715	E(LO), A_1 (LO)

Opaženim ramanskim vrpcama su pridružene simetrije više fononona, jer se neki A_1 i E modovi nalaze vrlo blizu. Zbog toga dolazi do njihovog međusobnog prekrivanja kod polikristalnih i nanokristalnih materijala.

Osim karakterističnih vrpci, ramanski spektar tetragonske faze može sadržavati dvije dodatne vrpce, jednu na 185 cm^{-1}, te druga na 180 cm^{-1} koja se pojavljuje kao negativna vrpca. Negativna vrpca (''negative dip'') se objašnjava kao posljedica antirezonancije između uskog $A_1(TO_1)$ i širokog $A_1(TO_2)$ moda[135]. Drugo moguće objašnjenje je da se pojavljuje zbog anharmoničnog vezanje tri A_1 fonona[136]. Vrpce na 185 i 250 cm^{-1} pridružene su osnovnom TO modu simetrije A_1[122]. Oštar vrh na 307 cm^{-1} je upravo karakteristika tetragonske faze kod $BaTiO_3$ nanostruktura i odgovara modu B_1 simetrije koji ukazuje na pojavu asimetrije u TiO_6 oktaedru[122]. Taj mod se naziva mekim (engl. ''soft mode'') i njegovo postojanje je karakteristika strukturnog faznog prijelaza. Vrpca slabog intenziteta na 715 cm^{-1} odgovara osnovnom LO modu najviše frekvencije simetrije A_1[134]. Kubna faza koja se javlja na temperaturama iznad 130 °C, kao što smo ranije naveli *u poglavlju 1.1.5* Iako kubna faza prema teoriji grupa nema ramanski aktivnih modova, u eksperimentalnim mjerenjima vrpce se ipak pojavljuju u spektru.

Ramanski spektri obično sadrže vrlo široke vrpce slabog intenziteta na oko 250 i 520 cm^{-1}. Prisutnost ramanskog signala u mjerenjima kubnog $BaTiO_3$ se može objasniti narušenjem simetrije, zbog kratkodosežnih (lokalnih) pomaka atoma Ti u kristalnoj strukturi, zbog čega dolazi do raspršenja na fononima izvan centra Brillouinove zone[137]. Isto tako ove vrpce se opažaju kod snimanja nanočestičnog polikristala $BaTiO_3$, kao i pobuđenja koja su kombinacija vibracija fonona kubne i tetragonske rešetke na: 297, 523 i 723 cm^{-1} [134]. Poznato je također da su rompska i tetragonska faza vrlo slične, glavna razlika je u pojavljivanju intenzivne vrpce na 190 cm^{-1}, umjesto negativne vrpce tetragonske faze na 180 cm^{-1}. O strukturi nekog uzorka BTO-a moguće je zaključivati iz intenziteta i širine preostale tri tetragonske vrpce.

1.3 Elektronska mikroskopija

1.3.1 Transmisijska elektronska mikroskopija

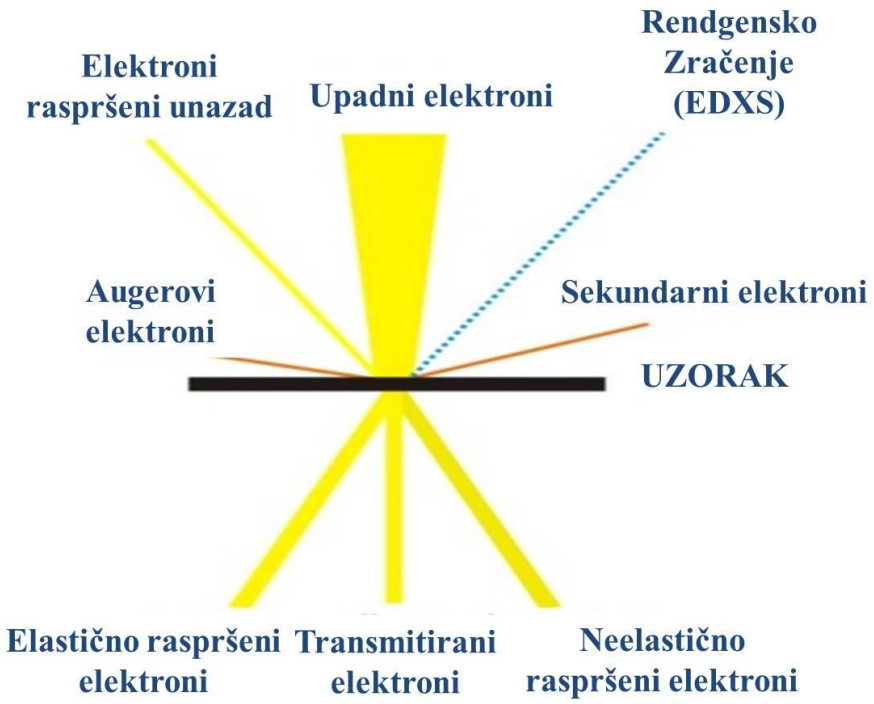
Za razumijevanje rada elektronskog mikroskopa i informacija koje on predočava potrebno je razumjeti moguće međudjelovanje između visokoenergijskih elektrona i uzorka koji istražujemo, te upoznati rad različitih dijelova mikroskopa. Procesi koji se javljaju pri međudjelovanju upadnih elektrona s uzorkom[138], shematski su prikazani na slici 23. U transmisijskoj elektronskoj mikroskopiji koriste se transmitirani i difraktirani elektroni za dobivanje slike uzorka (mikrografija) i difrakcijskih slika. Tri karakteristična procesa relaksacije pobuđenih atoma – katodoluminiscencija (kad se emitira foton vidljive svjetlosti jer je pobuđen elektron vanjske ljuske), karakteristično rendgensko zračenje i emitiranje karakterističnog Augerovog zračenja (kada se relaksira elektron unutrašnje ljuske), koriste se u analitičkoj elektronskoj mikroskopiji. Od analitičkih metoda najpoznatija je primjena emitiranog rendgenskog zračenje za kemijsku analizu po elementima (engl. energy dispersive X-ray spectroscopy, EDXS). U transmisijskoj elektronskoj mikroskopiji koriste se transmitirani i difraktirani elektroni za dobivanje mikrografija difrakcijskih slika, a emitirano zračenje za kemijsku analizu. Elektronska mikroskopska ispitivanja, posebno mikroskopija visokog razlučivanja (HRTEM) su od velikog interesa u fizici čvrstog stanja, kemiji, fizici materijala, i to zbog važnosti ispitivanja odnosa mikrostrukture i svojstava čvrstog tijela posebno utjecaj defekata strukture na makroskopska svojstva i ponašanje čvrstog tijela. Kristalna struktura određuje se primjenom elektronske kristalografije, metodama HRTEM i elektronske difrakcije izabranog područja (SAED). Elektronska kristalografija ima dvije važne prednosti pred rendgenskom strukturnom analizom[139]:

1. kada se određuju atomski položaji u kristalnoj strukturi: kristalografske faze se mogu direktno odrediti iz HRTEM slike
2. kristalni uzorci veličine 0.1 μm^3 se mogu analizirati i određivati čak do veličine od samo 10 jediničnih ćelija, dok za rendgensku strukturnu analizu kristali trebaju biti veći od (100) μm^3. Stoga se HRTEM-om dobiva znatno detaljnija i preciznija analiza samog uzorka u određenim slučajevima.

Nedostaci ove tehnike u odnosu rendgensku difrakciju su:

1. dugotrajnija i složenija priprema uzorka koja zahtjeva posebna znanja i vještine
2. znatno veća cijena instrumenta

3. mala količina uzorka koji se promatra, pa se dobiva samo informacija o jednom vrlo malom dijelu uzorka
4. potrebno je posebno znanje za rad i obradu dobivenih podataka na tako složenom instrumentu.



Slika 23. Procesi koji nastaju pri upadu snopa elektrona na uzorak.

Razlučivanje

Kada govorimo o razlučivanju razlikujemo[139]:

a) točkasto razlučivanje ili razlučivanje slike strukture - to je mjera sposobnosti odgovarajućeg mikroskopa da vjerno reproducira strukturu uzorka koja je projicirana u smjeru upadnog snopa
b) pod linijskim razlučivanjem (razlučivanje pruga), smatra se najmanji razlučiv razmak između pravilno razmaknutih pruga.

Općeniti izraz za razlučivanje d_s, za točkasto razlučivanje na slici svijetlog polja je:

$$d_s = 0.67\,\lambda^{3/4} C_s^{1/4} \qquad (57)$$

gdje je λ valna duljina elektrona, a C_s je koeficijent sferne aberacije leće objektiva. Poboljšanje razlučivanja može se postići smanjivanjem valne duljine i sfernih aberacija, dakle C_s. Povećanjem napona ubrzanja, smanjuje se valna duljina λ, ali to može uzrokovati druge

probleme povezane s izvorom napona i njegovom nestabilnošću, te oštećuje uzorke. Stoga, kod modernih TEM mikroskopa se ugrađuju korektori astigmatizma kako bi se povećalo razlučivanje.

1.3.2 Elektronska difrakcija – kinematički pristup

Difrakcije se javlja kada neki objekt uzrokuje promjenu faze ili amplitude upadnog vala elektrona[140]. Da bi se mogla opisati dobivena difrakcijska slika, potrebno je izračunati amplitude i faze difraktiranih elektrona na izlazu iz uzorka, odnosno njihove intenzitete i kutnu distribuciju. Difraktirani elektroni sadrže informaciju o uzorku – informacije o strukturi i orijentaciji kristalnog uzorka. Kada snop elektrona upada na uzorak, bit će difraktiran u smjerovima za koje vrijedi točno određeni odnos između smjerova upadnog snopa i zakrenutog snopa, te orijentacije kristalne ravnine. Valni vektor $\boldsymbol{k}$ upadnog i $\boldsymbol{k}'$ raspršenog snopa moraju zadovoljavati Braggov zakon:

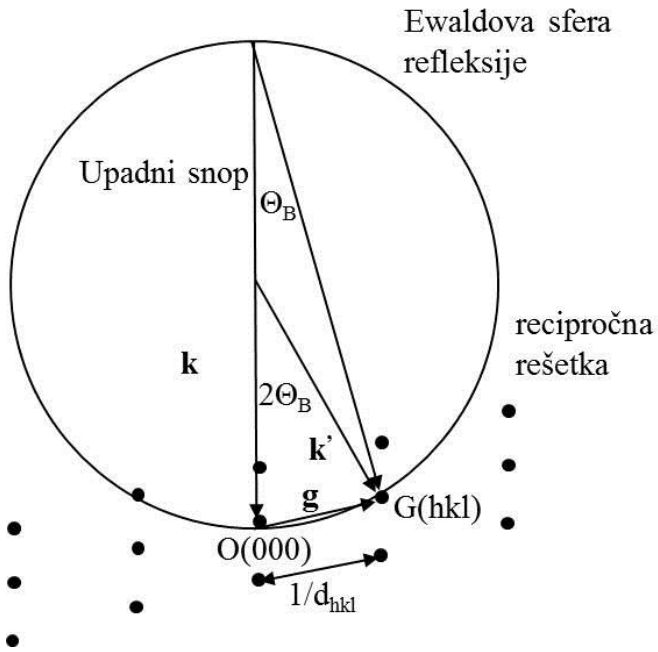
$$\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}' = \boldsymbol{g} \tag{58}$$

gdje je $\boldsymbol{g}$ vektor recipročne rešetke kristala uzorka,

$$|\boldsymbol{k}| = |\boldsymbol{k}'| = 2\pi/\lambda \tag{59}$$

a λ je valna duljina upadnih elektrona.

Kinematička teorija vodi do Braggova uvjeta i do pristupa kako jedinična ćelija i vanjski oblik kristala utječe na difrakcijske amplitude. Braggov zakon geometrijski se interpretira pomoću Ewaldove sfere refleksije polumjera *k* (slika 24). Kristal u kojem dolazi do difrakcije, opisuje se recipročnom rešetkom. Elektronski snop ima smjer *k*, a završava u ishodištu recipročne rešetke O. Centar sfere C postavljen je tako da je CO = $|\boldsymbol{k}|$[140].



Slika 24. Konstrukcija Ewaldove sfere

Difrakcija će se dogoditi kada Ewaldova sfera siječe neki čvor recipročne rešetke (npr. G). Kut između $\boldsymbol{k}$ i $\boldsymbol{k}'$ je $2\theta_B$. Iz relacije (58) lako je izračunati uobičajeni oblik Braggovog zakona:

$$2d_{hkl}\sin\theta_B = n\lambda \tag{60}$$

gdje je n - prirodni broj koji označava red difrakcije, a d_{hkl} razmak kristalnih ravnina kristala obrnuto proporcionalan iznos vektora recipročne rešetke $\boldsymbol{g}$,

$$|\boldsymbol{g}| = 2\pi/d_{hkl}. \tag{61}$$

U prvoj aproksimaciji, za male kutove difrakcije, dio Ewaldove sfere se može opisati ravninom, pa se difrakcijska slika može promatrati kao presjek kroz recipročnu rešetku[139].

1) DIFRAKCIJSKI ILI OGIBNI KONTRAST - ogibni elektroni koji napuštaju izlaznu površinu kristalnog uzorka su zaustavljeni objektivnom aperturom i ne doprinose stvaranju slike. Samo neki ogibni snopovi stvaraju sliku. Kontrast slike je proizveden promjenom apsorpcijskog koeficijenta od jednog do drugog dijela uzorka.
2) FAZNI KONTRAST - neki ogibni snopovi napuštajući uzorak interferiraju i stvaraju sliku, tako da razlika faza prisutna na izlazu iz uzorka, prenosi u razliku intenziteta na slici. Fazni kontrast proizlazi iz interferencije valova uključenih u objektivnu aperturu, a

ravnine koje njima odgovaraju mogu se kontrolirati preciznim fokusiranjem kako bi proizveli kontrast[141]. Difrakcijski kontrast je dominantan mehanizam koji oslikava detalje objekta većih od 1.5 nm u kristalnim uzorcima. Mnogo se koristi za istraživanje kristalnih defekata[142]. Fazni kontrast je dominantan mehanizam za detalje objekta manje od 1 nm i interesantan za visoko razlučivanje, u ranom stadiju ispitivanja uređenja kratkog dosega, te amorfnih materijala. Fazni kontrast je osnovni mehanizam koji opisuje stvaranje slike u mikroskopiji visokog razlučivanja[141, 142].

Za visoko razlučivanje potrebno je dobiti što je moguće više informacija o uzorku (iz elektronske difrakcije odgovarajuće HRTEM slike). To znači dozvoliti što većem broju difraktiranih snopova da prođu u leću objektiva, kako bi stvarali sliku u ravnini slike leće objektiva, stoga se u tom slučaju ne primjenjuje objektivna apertura prilikom snimanja. U procesu stvaranja slike, kada elektronski snop prolazi mikroskopom, razlikujemo sljedeće fenomene :

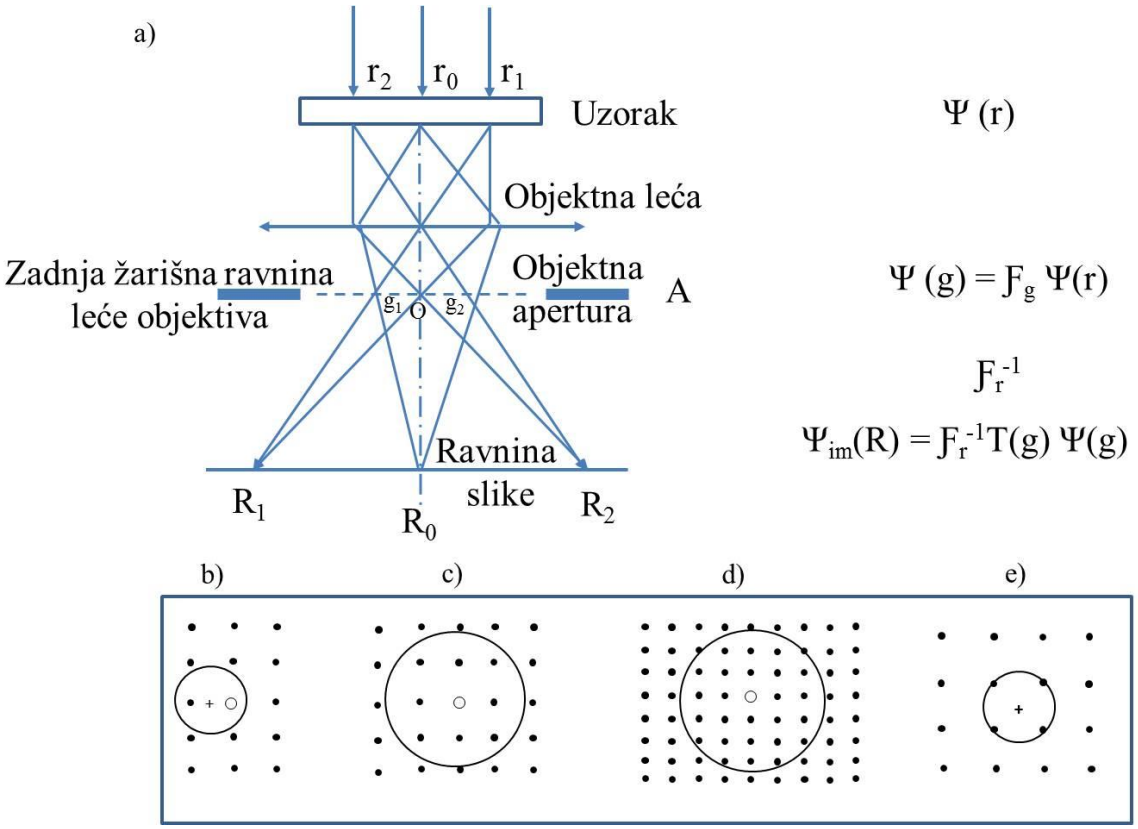
a) fenomen difrakcije u ravnini objekta
b) stvaranje difrakcijske slike u zadnjoj žarišnoj ravnini leće objektiva
c) interferencija difraktiranih snopova u ravnini slike leće objektiva.

Valna funkcija elektrona, na izlasku iz uzorka se razmatra kao planarni izvor sfernih valova, prema Huygensovom principu, a dana je kao rješenje Schrödingerove jednadžbe. Amplitude difraktiranih valova u smjeru danim recipročnim vektorom $\boldsymbol{g}$, povezane su s funkcijom objekta $\psi(\mathbf{r})$ (uzorka) Fourierovim transformatom (FT) funkcije objekta:

$$\Psi(\boldsymbol{g}) = F_g\, \psi(\boldsymbol{r}) \tag{62}$$

Distribucija intenziteta u difrakcijskom uzorku bit će dana kao $|\Psi(g)|^2$ u zadnjoj žarišnoj ravnini leće objektiva. Imamo li periodičan objekt, difrakcijski uzorak (kvadrat FT valne funkcije objekta) će se sastojati od oštrih točaka. U drugom stupnju procesa stvaranja slike zadnja žarišna ravnina djeluje kao skup Huygensovih sfernih valova (difrakcijski uzorak) koji interferiraju kroz sistem leća u ravninu slike. Ovaj stupanj procesa stvaranja slike je opisan inverznim Fourierovim transformatom koji rekonstruira povećanu valnu funkciju objekta $\Psi(\boldsymbol{r})$:

$$\Psi_{im}(R) = F_r^{-1} T(\boldsymbol{g})\ \Psi(\boldsymbol{g}) \tag{63}$$



Slika 25. a) Stvaranje slike u elektronskom mikroskopu; (b, c, d, e) shematski prikaz difrakcijskog uzorka i aperture *A* pri stvaranju raznih modova slike u EM, (+) – optička os, *o* – nedifraktirani snop, *O* – objektivna apertura[139].

U drugom stupnju formiranja slike koji je opisan inverznim Fourierovim transformatom, elektronski snop, valna funkcija elektrona dobiva pomak u fazi u odnosu na transmitirani snop. Fazni pomak je uzrokovan sfernim aberacijama i defokusom. Postoji također prigušenje zbog kromatske i sferne aberacije. Glavne eksperimentalne tehnike, koje se općenito koriste na polju konvencionalne elektronske mikroskopije, u faznom kontrastu, su dane slikama 25 a), b), c), d), e). Ogibni elektroni tvore sliku, koja se opisuje Fourierovim transformatom produkta valne funkcije difrakcijske slike i transfer funkcije. Razni modovi stvaranja slike su određeni veličinom i geometrijskim položajem objektivne aperture u zadnjoj žarišnoj ravnini leće objektiva. Dobivaju se pruge rešetke, ako samo jedan ili nekoliko difraktiranih snopova međudjeluje s neraspršenim snopom 25 b). Period pruga odgovara razmaku mrežnih ravnina pobuđenih snopova. Korištenjem tipa aperture 25 c), opaža se slika mnogo snopova. Za tanke kristale koji imaju veliku jediničnu ćeliju, pod eksperimentalnim uvjetima korištenja tipa 25 d) aperture, može se dobiti slika strukture. Tada se mikrografija može direktno interpretirat kao projekcija atomskog rasporeda kristalne strukture. Slika

tamnog polja pruga kristalne rešetke se dobiva ako određeni ogibni snop od interesa, interferira a ostali su isključeni; tipa apertura 25 e).

1.3.2-1 Određivanje razmaka kristalnih ravnina d iz difrakcijske slike

Elektronska difrakcija se događa samo na ravninama kristala koje su gotovo paralelne upadnom snopu elektrona. Naime, za elektrone energije 200 keV valna duljina iznosi λ = 0.0062 nm i uzmimo da udaljenost između nekih kristalnih ravnina u kristalnoj rešetci (npr. aluminija) iznosi d = 0.2 nm. Iz Braggovog uvjeta, $2d_{hkl}\sin\theta = \lambda$ navedenog kao jednadžba (60) se dobiva da je $\sin\theta$ = 0.0155, odnosno da kut θ = 0.88°. Iz čega proizlazi ranije spomenuta tvrdnja da se difraktiraju samo elektroni koji upadaju paralelno na ravnine kristala.

Dio elektrona kroz uzorak prolazi bez međudjelovanja, a dio, koji zadovoljava Braggov uvjet, difraktiran je za kut θ. U elektronskoj difrakciji se najčešće uzima samo član n = 1. Izračun viših redova difrakcije se vrši preko Millerovih indeksa koji određuju kristalne ravnine. Tako da, npr. drugi red difrakcije na ravnini (1 3 1) se definira kao prvi red difrakcije na ravnini (2 6 2). Razmak kristalnih ravnina povezan je s vektorom recipročne rešetke, $d_{hkl} = 2\pi/|g_{hkl}|$.

Pri promatranju geometrije difrakcije u elektronskom mikroskopu, utjecaj projektorskih leća može se zanemariti, jer one samo uvećavaju difrakcijsku sliku dobivenu na uzorku. Pojednostavljeni prikaz formiranja difrakcijske slike dan je na slici 26. Elektroni koji se ne ogibaju formiraju centralni refleks O, na zaslonu ili fotografskom filmu na udaljenosti L od uzorka, a oni koji su zakrenuti za kut θ, na udaljenosti R od centralnog refleksa. Za male kutove difrakcije 2θ, kakvi se i koriste u elektronskoj mikroskopiji, dobiva se relacija:

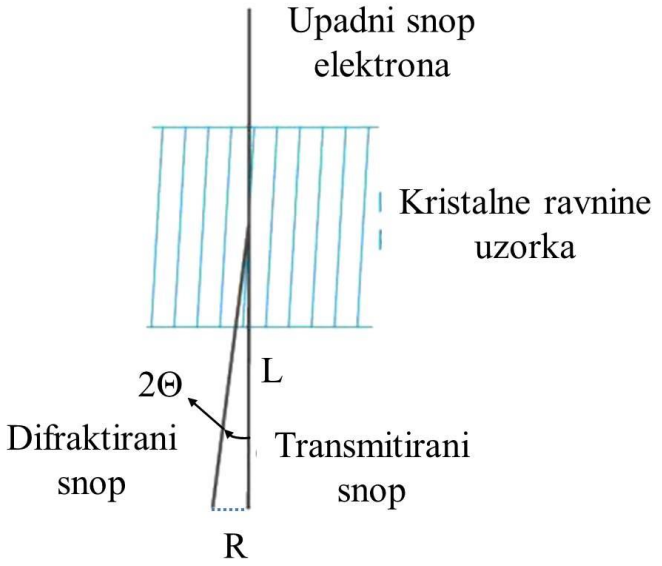
$$R/L = \lambda/d \tag{64}$$

gdje je λ valna duljina upadnih elektrona, a L udaljenost koja ovisi o upotrijebljenom povećanju leće korištenog mikroskopa.

Uobičajeno je da se, umjesto R, mjeri udaljenost centralno simetričnih refleksa $D = 2R$, pa se razmak mrežnih ravnina d računa prema relaciji:

$$d = 2\lambda L/D \tag{65}$$

jednostavno izračunati iz razmaka refleksa D izmjerenog na difrakcijskoj slici. Produkt λL naziva se konstanta kamere.



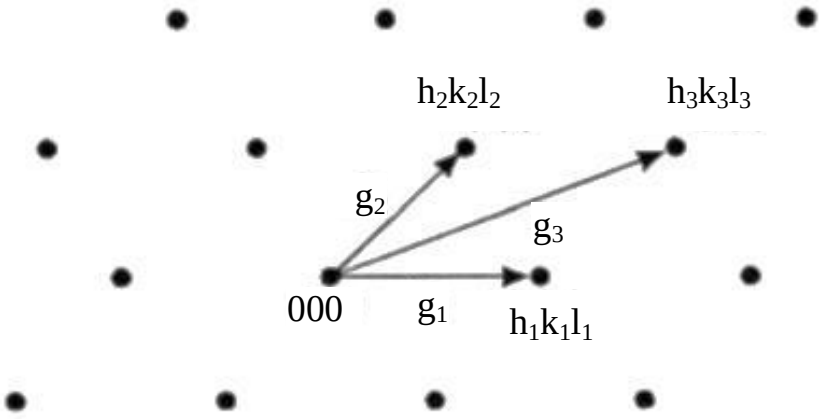
Slika 26. Geometrija formiranja difrakcijske slike[139].

1.3.2-2 Indeksiranje točkaste difrakcijske slike

U opisu difrakcijske slike koriste se Millerovi indeksi - formalni sustav koji opisuje točke, ravnine i smjerove u kristalu. Svakoj porodici kristalnih ravnina s razmakom *d* odgovaraju određeni Millerovi indeksi, kojima su određeni orijentacija površine kristala i kristalne ravnine promatranog uzorka. Izračunati d-ovi za određenu difrakcijsku sliku se uspoređuju s odgovarajućim tabličnim vrijednostima za promatrani uzorak poznate strukture i parametra rešetke. U toj je fazi, mnogo ekvivalentnih načina indeksiranja svakog refleksa. Daljnji postupak je slijedeći, odaberu se tri refleksa, koji zajedno s centralnim refleksom (000), formiraju paralelogram (slika 27). Millerovi indeksi dobiveni iz usporedbe mjerenih i tabličnih *d*-ova se, u skladu s dozvoljenim permutiranjem indeksa i mijenjanjem njihovih predznaka (što je određeno strukturom uzorka), određuju se tako da zadovoljavaju uvjet vektorskog zbrajanja[139]:

$$(h_3k_3l_3) = (h_1k_1k_1) + (h_2k_2l_2) \qquad (66)$$

Nakon što se odrede indeksi prva tri refleksa, svi ostali indeksiraju se jednostavnim vektorskim zbrajanjem. Iz difrakcijskih točaka, odnosno Debye-Scherrerovih prstena u slučaju manjih čestica, se može osim o strukturi, posredno zaključivati o veličini i kristalnosti čestica polikristalnih uzoraka.



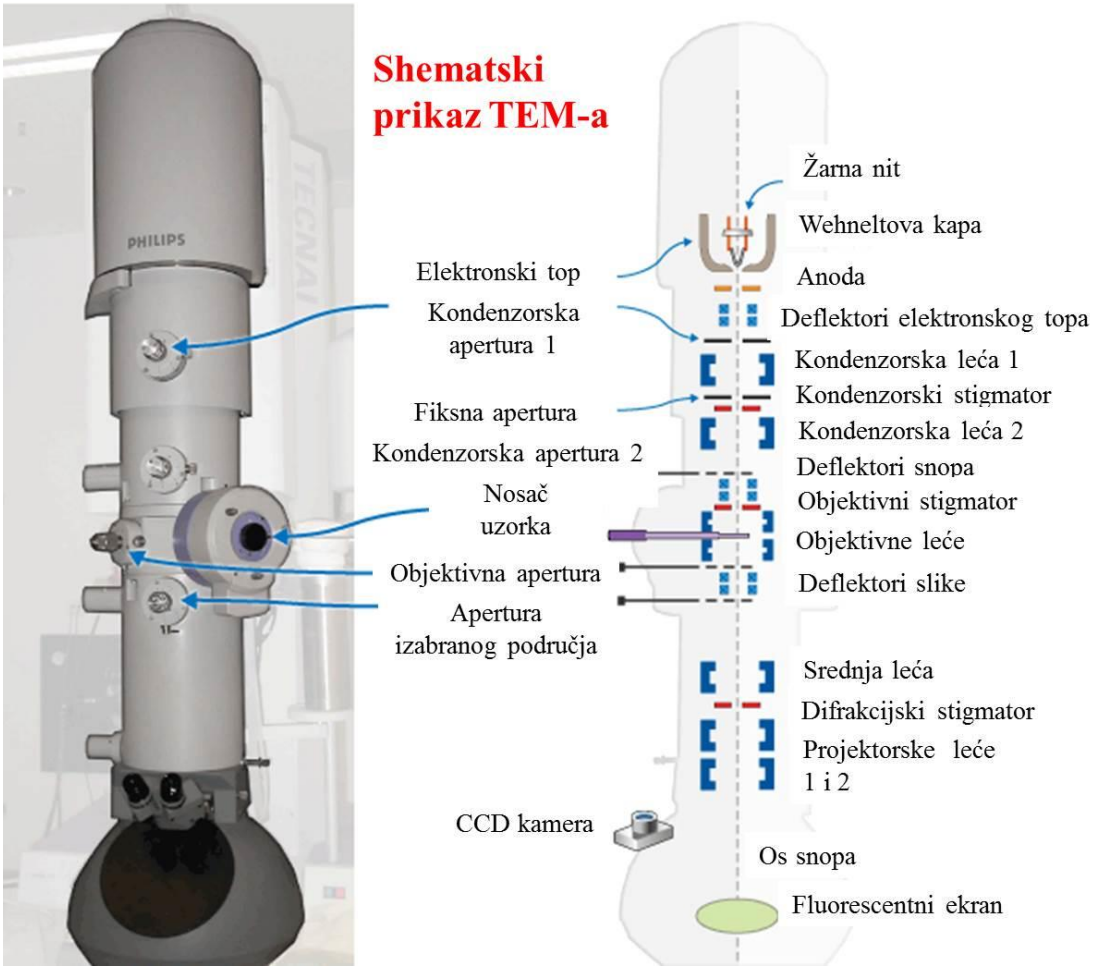
Slika 27. Indeksiranje difrakcijske slike[139].

Kad su čestice uzorka krupne, u izabranom području za elektronsku difrakciju (SAED) nalazi se manji broj kristala, pa su vidljive odvojene difrakcijske točke (Laue-ove točke) na difrakcijskom snimku. Sitnije čestice povećavaju broj difrakcijskih točaka, koje se koncentriraju u Debye-Scherrerove prstenove, koji postaju sve bolje naglašeni kako se smanjuje veličina čestica. Ukoliko su samo Debye-Scherrerovi prstenovi prisutni na difrakcijskom snimku, veličine čestica su male, a ako su i difuzni radi se o amorfnom uzorku.

Na slici 28. se nalazi prikazana shema modernog transmisijskog elektronskog mikroskopa. Elektroni koji nastaju na katodi (volfram, LaB_6 ili FEG -''Field emission gun'') su ubrzani razlikom potencijala između katode (nalazi se na negativnom potencijalu) i anode od 60 – 300 kV. Stabilan rad elektronskog topa postiže se kad filament postigne struju zasićenja, odnosna kada je struja filamenta $I > I_C$ kritične vrijednosti struje filamenta. Najveću rezoluciju mikroskopa daje FEG filament, jer ima najmanji rasap energije elektrona od svega 0.5 eV u odnosu na LaB_6, kojima ima rasap energije elektrona od 1.5 eV.

Dalje se elektroni fokusiraju i usmjeravaju prema uzorku sistemom od dvije ili više kondenzorskih leća (slika 28), s pripadajućim aperturama. Kod elektronskog mikroskopa sve su leće elektromagnetske. One su napravljene tako da magnetsko polje djeluje samo na kratkoj udaljenosti duž optičke osi mikroskopa. Zbog toga se leća ponaša kao "tanka" i za nju vrijede zakoni geometrijske optike. Promjenom struje kroz zavojnicu, mijenja se jakost magnetskog polja, a time i fokalna duljina, odnosno, jakost leće. Dakle, promjenom jakosti struje elektromagnetske leće mogu jednostavno kontinuirano mijenjati svoje karakteristike. Uzorak se nalazi smješten na nosač koji se nalazi između polova leće objektiva. Slika ili difrakcijska slika uzorka dobivaju se na fluorescentnom ekranu pomoću leća za stvaranje slike: objektne, intermedijalne i projektorske leće (slika 28). Kontrast slike se može poboljšati

pomoću objektivne aperture, a određeni dio slike se može izdvojiti pomoću aperture za selektivnu difrakciju.



Slika 28. Shematski prikaz modernog transmisijskog elektronskog mikroskopa (TEM)[143].

1.3.3 Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)

Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) jedna je od najviše korištenih metoda u karakterizaciji površine materijala. SEM uređaji rade na uvećanjima od 10 do preko 500 000 puta, a osim morfologije ispitivanog materijala (topografija) u mogućnosti su da pruže preciznu informaciju o kemijskom sastavu materijala. U tipičnom SEM eksperimentu stvara se snop primarnih elektrona fokusiran u malu točku (tzv. "spot") promjera oko 5 nm, s energijama elektrona koje variraju od 100 eV do 30 keV. U slučaju neelastičnog sudara elektrona iz snopa i uzorka dolazi do izbijanje elektrona iz elektronskog omotača atoma uzorka. Izbijene elektrone nazivamo sekundarni elektroni (SE) i najčešće imaju energiju < 50

keV. SEI detektor prikazuje površinu uzorka u velikoj rezoluciji, pa je posebno pogodan za proučavanje morfologije. Sekundarni elektroni se najlakše se detektiraju jer su vrlo brojni i malih energija.

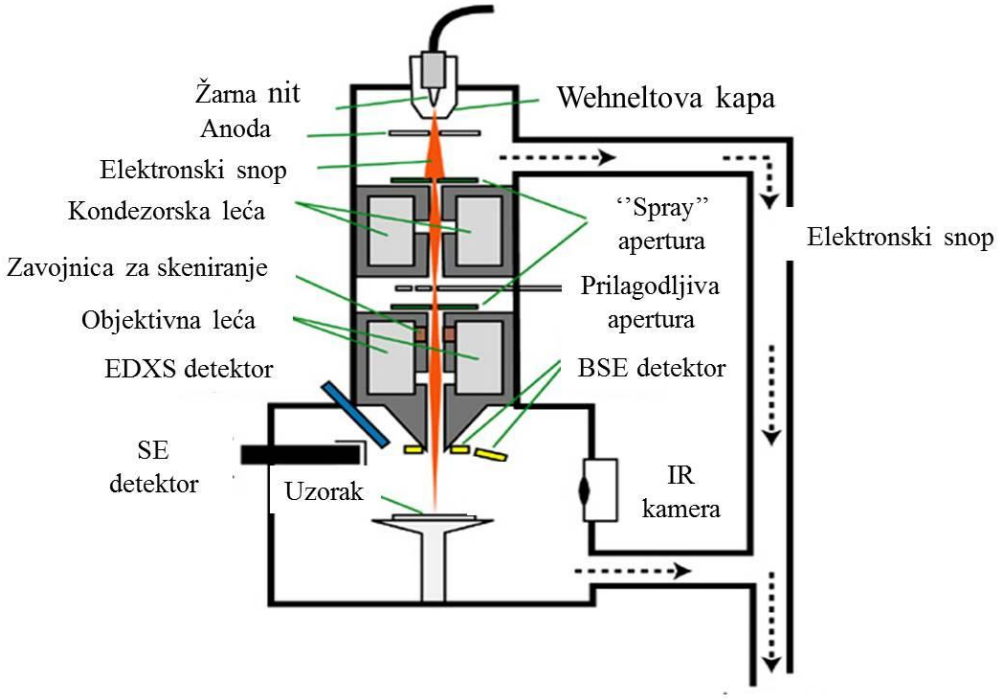
Prilikom sudara s atomskom jezgrom atoma koji grade uzorak, elektron iz elektronskog snopa mikroskopa se može odbiti natrag. Takve elastično odbijene elektrone nazivamo elektroni povratnog raspršenja ili BSE (‘’Back Scatter Electrons’’). Njih detektiramo pomoću BSE detektora povratnog raspršenja. BSE prikazuje uzorak u nijansama sive boje koje odgovaraju atomskim težinama atoma koji izgrađuju uzorak. S obzirom da udarni presjek ovisi o meti, kemijski elementi različitog atomskog broja uzrokovati će različiti kontrast na detektoru omogućujući elementarnu (kemijsku) analizu materijala. BSE detektor koristi se za proučavanje razlika u kemijskom sastavu uzoraka, a ujedno smanjuje efekte izazvane nakupljanjem elektrona na površini uzorka (nabijanje), pa se uz njegovu upotrebu mogu snimati i uzorci koji nisu električki vodljivi. Ako snop pretražuje površinu, podaci se mogu pretvoriti u vidljivu pretražnu sliku i time napraviti bilo analizu reljefa površine (topografija), bilo kemijski sastav, što se modernim tehnikama jako jednostavno uočava na ekranu, ako se svakom elementu pridruži druga boja.

Kod izbijanja elektrona iz elektronskog omotača atoma, ostaje prazno mjesto, koje se popunjava elektronom iz druge elektronske ljuske više energije. Prilikom tog skoka elektrona atom emitira jedan kvant energije, odnosno rendgensku zraku. Energija ovako nastalog zračenja karakteristična je za svaki kemijski element. Ovu vrstu zračenja detektira treća vrsta detektora, EDXS detektor (‘’Energy Dispersive X- ray Spectrometer’’). Ovaj detektor služi za određivanje kemijskog sastava uzorka na temelju rendgenskog zračenja koje emitira uzorak pod elektronskim snopom mikroskopa. Nakon pobuđivanja elektrona iz elektronskih ljuski atoma neelastično predanom energijom primarnih elektrona, pobuđeni atomi se u osnovno stanje relaksiraju ne samo emisijom fotona karakterističnog rendgenskog zračenja već i emisijom Augerovih elektrona.

SEM sistem formira sliku detekcijom spomenutih oblika zračenja koji se javljaju kao rezultat međudjelovanja primarnog elektronskog snopa s materijalom. Detektori sekundarnih elektrona (SE), povratno raspršenih elektrona (BSE) i emitiranih x-zraka s površine uzorka (EDXS) su standardna oprema skenirajućih elektronskih mikroskopa.

U tipičnom SEM-u elektroni (slika 29) se uz pomoć termionske emisije izbacuju iz elektronskog topa koji sadrži katodu od volframa. Volfram je pogodan zbog niske cijene i zato što ima najvišu točku topljenja od svih metala pa se može zagrijati tako da emitira

elektrone. Kod FE-SEM-a umjesto klasične katode, emisija elektrona se postiže pomoću jakih električnih polja.



Slika 29. Skica pretražnog elektronskog mikroskopa (SEM-a)[143].

Elektronski snop energije 0.2 keV - 40 keV se fokusira uz pomoć kondenzorske leće na spot dijametra 0.4 - 5 nm. Takav fokusirani snop prolazi kroz parove skenirajućih namotaja (zavojnica) koji se nalaze u zadnjoj leći mikroskopa. Zavojnice otklanjaju elektronski snop u *x* i *y* smjeru od osi, tako da mogu skenirati duž kvadratnog područja uzorka. Skeniranje površine se ostvaruje prelaženjem tog uskog snopa (primarnih) elektrona preko površine uzorka. U svakoj točki uzorka međudjelovanje elektrona primarnog snopa i molekula (atoma) uzorka dolazi do stvaranja signala koji se detektira. Signal se mapira na video ekranu – svaka točka međudjelovanja odgovara jednoj točki na ekranu. Oštrina slike zavisi od jačine signala s uzorka (energija sekundarnih elektrona), a proporcionalna je energiji elektrona iz snopa.

Prednosti SEM-a pri karakterizaciji čvrstih materijala su: jednostavnost za upotrebu, većina snimanja zahtijeva minimalnu pripremu uzoraka, prihvat podataka je brz (manje od 1 minute/po slici za SEI, BSE i EDXS analize). Daje podatke u digitalnoj formi što je od velike važnosti za prijenos i manipulaciju podatcima. Skenirajući elektronski mikroskop ima prednost nad svjetlosnim mikroskopima za proučavanje površine uzorka u nekoliko područja. Jedna od najuvjerljivijih definitivno je rezolucija sposobnost da se "vide" veoma mali objekti. Zatim, dubina polja – sposobnost da objekti različite "visine" na uzorkovanoj površini ostanu

u fokusu, te mikroanaliza – sposobnost da se analizira sastav uzorka. Razlučivanje (ispod nm) i dubina prodiranja (do 1 μm) ovise o naponu, materijalu uzorka i veličini spota (presjek snopa na mjestu dodira s uzorkom). Tipični promjer fokusirajućeg elektronskog snopa je promjera 1-2 nm i struja snopa oko 100 pA.

Nedostaci SEM analiza su: uzorci moraju biti čvrsti i moraju stati u mikroskopsku komoru, maksimalna veličina (horizontalna) je obično 10 cm, a vertikalna 40 mm, uzorak mora biti stabilan u vakuumu reda veličine 10^{-2} do 10^{-8} Pa. Tekući uzorci i materijali koji sadrže vodu ne mogu se ispitivati u konvencionalnom SEM-u, za to se koriste specijalizirani SEM-ovi. Praškasti uzorci moraju se fiksirati na supstrat držača tako da ne onečiste SEM komoru. Materijali koji nisu vodljivi moraju se montirati na vodljivi nosač i napariti tankim vodljivim filmom kao npr. Au, Pt, Pd i dr. EDXS detektori na SEM-u ne mogu detektirati lake elemente (H, He, i Li) kao i neke druge eksperimentalne tehnike (npr. rendgenska difrakcija i fotoelektronska spektroskopija pomoću rendgenskih zraka).

2. MATERIJALI, METODE SINTEZE I TEHNIKE ZA ANALIZU MATERIJALA

Za pripremu TiNT nanocjevčica u protoniranom obliku upotrijebili smo dva 2 načina hidrotermalne sinteze iz polikristalnog TiO_2 (anatasa i P25 Degussa): hermetički zatvorenu i otvorenu na atmosferskom tlaku. Za dobivanje TiO_2 nanocjevčica koristili smo klasičnu metodu anodizacije koja je detaljnije opisana u *poglavlju1.1.2-2.* TiNT nanocjevčice su kasnije funkcionalizirane silanima s ciljem očvršćivanja polimera, Ag-nanočesticama za dobivanje veće fotokataličke efikasnosti. Za dobivanje $BaTiO_3$ u hidrotermalnoj sintezi koristili smo kao startne materijale: nanočestični prah TiO_2, TiNT nanocjevčice i TiO_2 nanocjevčice.

Za strukturnu analizu (morfologije, faza, oblika i veličine čestica) sintetiziranih gore navedenih materijala korišteno je više različitih tehnika i metoda karakterizacije. Tehnike konvencionalne i visokorezolucijske elektronske mikroskopije (TEM i HRTEM) koristili smo za određivanje morfologije, oblika, površine, veličine nanočestica i nanocjevčica. Elektronsku difrakciju izabranog područja (SAED) i rendgensku difrakciju (XRD) primijenili smo za određivanje promjena faza i kristalnih rešetki promatranog uzorka. EDXS tehniku za analizu kemijskog sastava materijala na nano i mikro skali veličina. Ramanovu spektroskopiju (RS) smo upotrijebili za određivanje faznih prijelaza i kemijskog sastava uzoraka. UV/Vis spektroskopijom smo analizirali fotokatalitičku aktivnost i određivali energijski procjep.

2.1 Materijali

Za hidrotermalnu sintezu titanatnih nanocjevčica korišteni su: polikristalni TiO_2 anatas (dimenzija nanočestica do 100 nm, čistoće > 99.5%, Sigma Aldrich), Aeroxide Degussa P-25 TiO_2 (mješavina 80% anatas i 20% rutil faze, čistoće > 99.5%, Sigma Aldrich), natrijev hidroksid (NaOH peleti, čistoće > 99.6%, Sigma Aldrich), kloridna kiselina (HCl, koncentracije 37%), deionizirana voda (H_20, otpornosti 18 MΩcm), Za pripremu TiO_2 nanocjevčica elektrokemijskom anodnom oksidacijom Ti-supstrata koristili smo: Ti – foliju (čistoće 99.5%, dimenzija 15mm x 15 mm x 0.25 mm, Alpha Aesar), amonijev fluorid (NH_4F, čistoće 99%, Sigma Aldrich), etilen-glikol (čistoće 99.5%, Sigma Aldrich), deionizirana voda (H_20, otpornosti 18 MΩcm). Funkcionalizaciju titanatnih nanocjevčica srebrnim nanočesticama smo proveli pomoć srebrovog nitrata ($AgNO_3$, čistoće > 99%, Sigma Aldrich). Graftiranje površine nanocjevčica smo proveli 3-aminopropil-trimetoksisilanom (APTMS,

čistoće 99.7%, Sigma Aldrich) suspendiranog u kloroformu ($CHCl_3$, čistoće 98%, Sigma Aldrich). Graftiranje je kemijski proces kojim se vežu reaktivne skupine na površinu nanostruktura kako bi mogle ugrađivati u polimere, radi poboljšanja svojstava.

Sintezu $BaTiO_3$ smo proveli pomoću barijevog klorida ($BaCl_2$, čistoće 97%, Alpha Aesar).

Za dobivanje epoksi smole upotrijebljeni su sljedeći reagensi, diglicidil eter biofenol A (DGEBA, Epikote 828 EL, Shell Chemicals) s epoksi ekvivalentom masom od 190 g/mol, i poli(oksopropilen) diamin (Jeffamine D230, Huntsman Corporation) reagens za stvrdnjavanje epoksi smole. Za pripremu uredno premreženog epoksija, DGEBA je homogenizirana s stehiometrijskom količinom diamina, 30 phr (1:100 težinski udio DGBA prema udjelu smole).

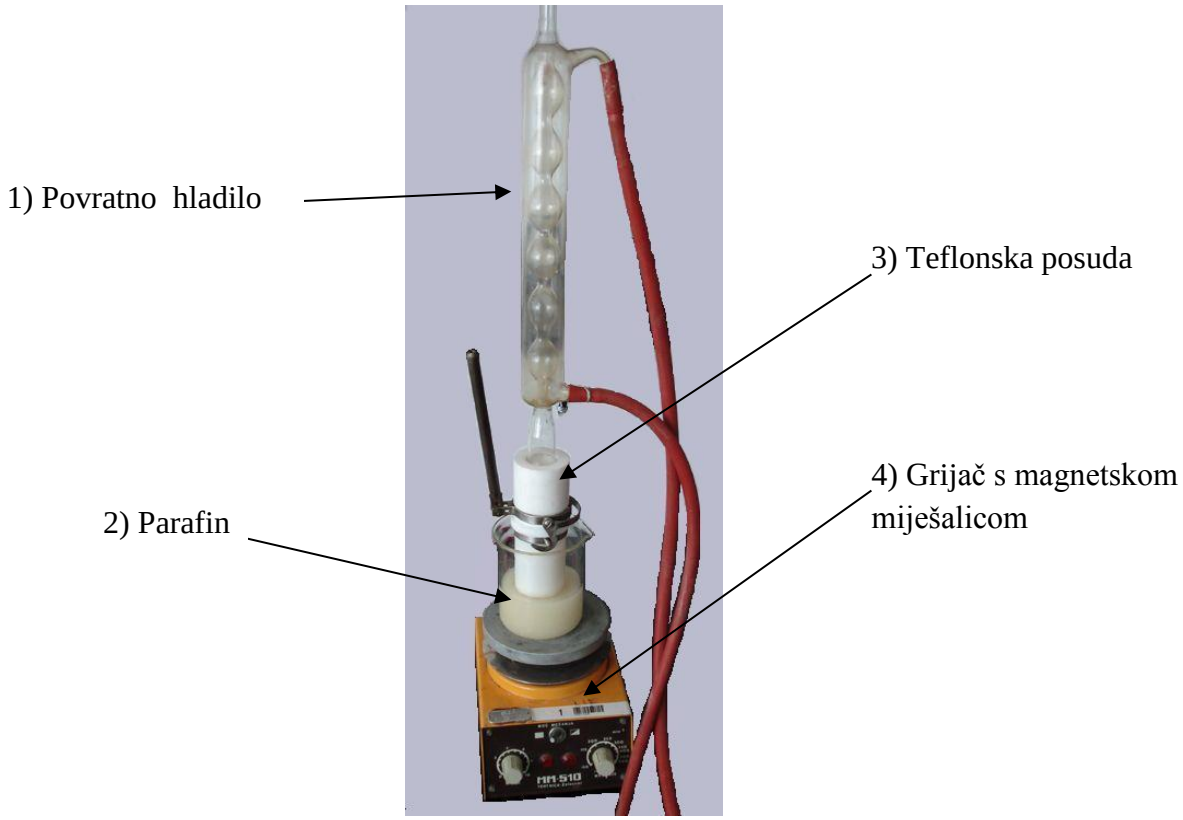
Za čišćenje i sonificiranje kod pripreme svih uzoraka smo koristili: etanol (CH_3CH_2OH, čistoće 98%, Sigma Aldrich) i aceton (CH_3COCH_3, čistoće 98%, Sigma Aldrich).

Kod pripreme uzoraka za analizu na elektronskim mikroskopima koristili smo: ugljičnu traku za pretražnu elektronsku mikroskopiju (SPI Supplies), bakrene mrežice za transmisijsku elektronsku mikroskopiju (SPI Supplies) i etanol (čistoće > 99.9, Sigma Aldrich) za pripremu suspenzije.

2.2 Metode sinteze i obrade uzoraka

2.2.1 Hidrotermalna sinteza

2.2.1-1 Hidrotermalna sinteza protoniranih trititanatnih nanocjevčica (TiNT-H1) pri atmosferskom tlaku



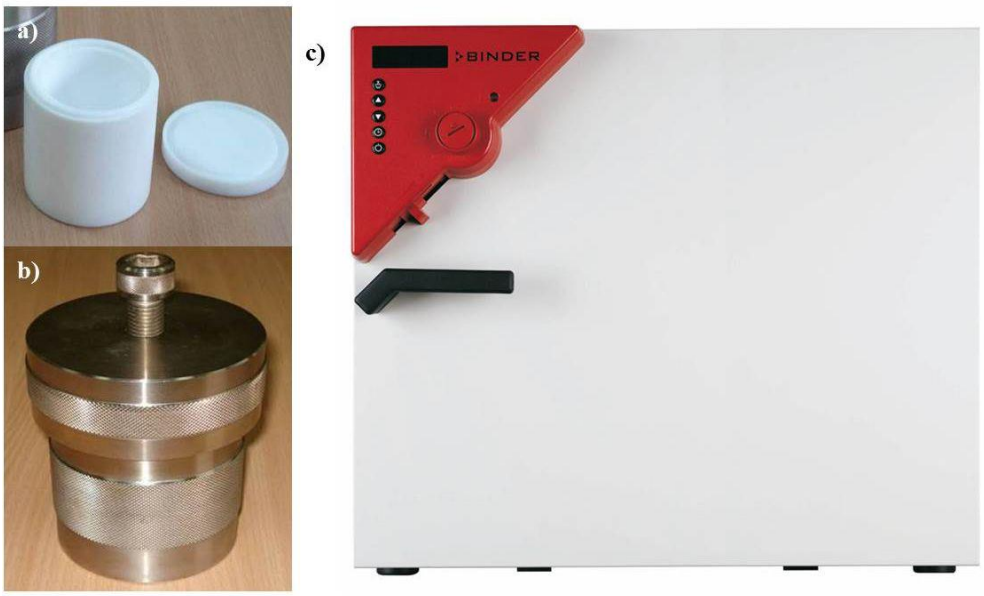
Slika 30. Postav za hidrotermalni postupak na atmosferskom tlaku.

Titanatne nanocjevčice sintetizirane su hidrotermalnom metodom. Približno 1 g polikristalnog anatasa stavljeno je u teflonski reaktor i suspendirano u 75 mL svježe pripremljenog NaOH, masenog udjela w(NaOH) = 0.30. Reaktor je zatvoren povratnim vodenim hladilom i smjesa je miješana tijekom 20 sati na temperaturi od 130 °C, uz neprestani povrat isparene tekućine natrag u reaktor zbog povratnog hladila (slika 30). Nakon sinteze, titanatne nanocjevčice su iz reaktora prebačene u 100 mL deionizirane vode i filtrirane vakuumskom filtracijom. Kako bi se dobile titanatne nanocjevčice u protoniranom obliku (označene kao TiNT-H1), ispiranje je nastavljeno deioniziranom vodom, sve dok pH filtrata nije bio manji od 8. Nakon toga su nanocjevčice suspendirane u 100 mL otopine HCl, koncentracije c(HCl) = 0,1 mol/L, te su tri sata namakane u otopini HCl (uz povremeno miješanje). Potom su nanocjevčice vakuumski filtrirane i nastavljene ispirati deioniziranom

vodom dok pH filtrata nije iznosio približno 5. Svi su uzorci nakon ispiranja su sušeni na 80 °C preko noći.

2.2.1-2 Priprava TiNT-H2 nanocjevčica hidrotermalnom metodom u hermetički zatvorenom reaktoru

Titanatne nanocjevčice sintetizirane su hidrotermalnom metodom. Približno 1 g komercijalnog TiO_2 (P25 Degussa) je stavljeno u teflonski reaktor i suspendirano u 90 mL 10 M NaOH. Reaktor je hermetički zatvoren i grijan u sušioniku, 48 sati na temperaturi od 130 °C (slika 31). Nakon sinteze, titanatne nanocjevčice su iz reaktora prebačene u 500 mL deionizirane vode i filtrirane vakuumskom filtracijom. Da se dobiju titanatne nanocjevčice u protoniranom obliku (označene kao TiNT-H2), ispiranje je nastavljeno deioniziranom vodom, sve dok pH filtrata nije bio manji od 8. Nakon toga su nanocjevčice suspendirane u 100 mL otopine HCl-a, koncentracije c(HCl) = 0,1 mol/L. Nakon tri sata miješanja u otopini HCl-a, nanocjevčice su vakuumski filtrirane i ispirane deioniziranom vodom, dok pH filtrata nije iznosio ≈ 5. TiNT-H2 nanocjevčice su nakon ispiranja sušene na 80 °C preko noći.



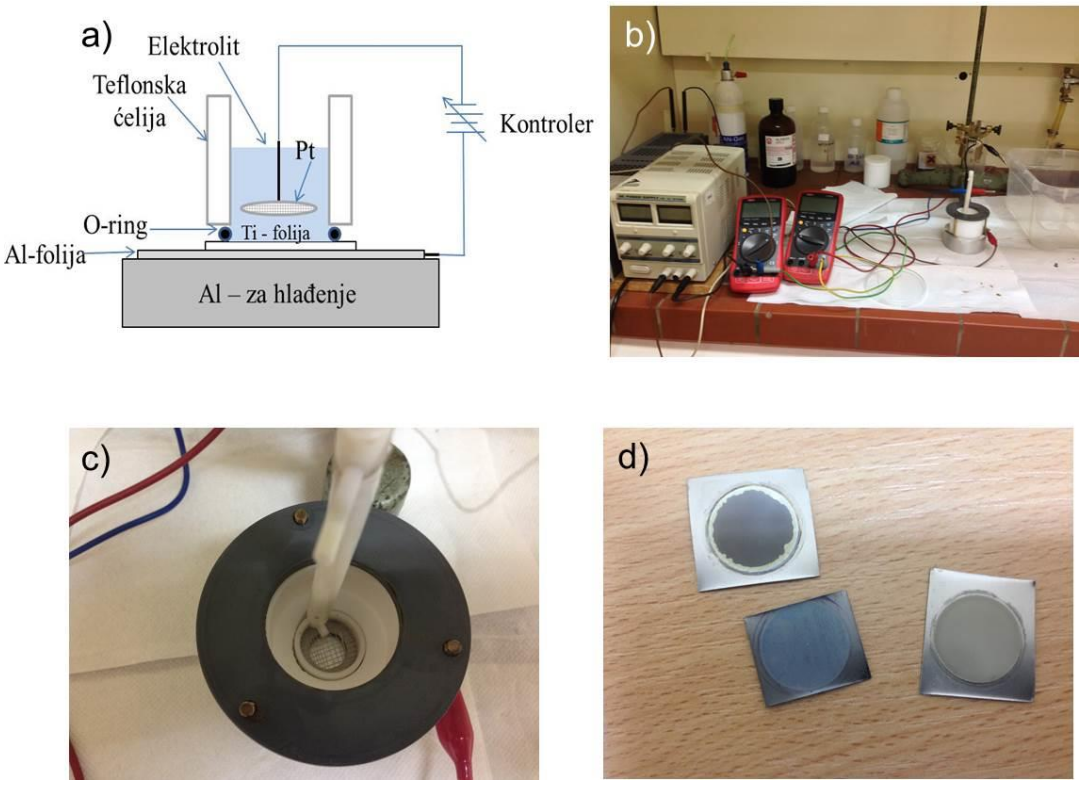
Slika 31. Hermetički zatvoren sustav za hidrotermalnu sintezu: a) teflonska posuda 100 mL, b) autoklav – za hermetičko zatvaranje, c) sušionik Binder model APT. Line^{TM} s R3.1 kontrolerom temperature.

2.2.1-3 Sinteza polikristalnog $H_2Ti_3O_7$ (trititanat u protoniranom obliku)

Polikristalni natrijev trititanat ($Na_2Ti_3O_7$) je sintetiziran konvencionalnom reakcijom u čvrstom stanju između polikristalnog anatasa i bezvodnog Na_2CO_3. Reaktanti su prethodno sušeni na 150 °C preko noći kako bi isparila sva voda. Zatim su pomiješani u stehiometrijskom omjeru $n(Na_2CO_3):n(TiO_2)$ = 1:3, dobivena smjesa je žarena na 900 °C, 24 h. Nakon grijanja, smjesa je usitnjena u tarioniku i ponovno žarena na 900 °C, sljedećih 24 h kako bi se postigla veća homogenost uzorka i bolja kristalizacija. Da bi se dobio protonirani oblik $Na_2Ti_3O_7$ od prethodno dobivenog praha, provela se metoda ionske izmjene u vodenoj otopini 0.1 M otopinom HCl-a u trajanju od 7 dana. Dobiveni polikristalni $H_2Ti_3O_7$ je zatim temeljito ispran u deioniziranoj vodi i sušen na 105 °C preko noći.

2.2.2 Elektrokemijska anodna oksidacija Ti – folije za dobivanje TiO_2 nanocjevčica

Nizovi TiO_2 nanocjevčica na površini Ti-folije su dobiveni elektrokemijskom anodnom oksidacijom Ti-supstrata (folije). Prije anodizacije Ti-folije su obrađene u ultrazvučnoj kupelji acetona 15 minuta na sobnoj temperaturi, kako bi se uklonile površinske nečistoće. Elektrolit je pripremljen kao smjesa 0.3 wt% NH_4F, 2 vol% H_2O i etilen-glikola. Najprije se u staklenoj čaši od 100 mL pripremila mješavina etilen-glikola i 2 vol.% H_2O pomoću magnetske miješalice (15 min, 600 RPM). Zatim se tako dobivenu mješavinu dodalo 0.3 wt% NH_4F i miješalo sljedećih 30 minuta istom brzinom kako bi se NH_4F u potpunosti otopio. Za anodizaciju je pripremljen postav prikazan na slici 32 a) i b). Ti-folija je postavljena na površinu Al-bloka i priključena na pozitivan smjer DC struje, a katoda koja se sastojala od platinske mrežice, na negativan smjer DC struje. Na Ti-foliju je čvrsto pričvršćena teflonska ćelija od 100 mL, a kako ne bi došlo do curenja elektrolita za vrijeme sinteze između ćelije i folije se nalazio gumeni O-ring. Prilikom svake sinteze u ćeliju je stavljeno približno 50 mL elektrolita koji je prethodno pripremljen. Sinteza TiO_2 niza nanocjevčica na površini folije se odvijala pri konstantnom naponu od 60 V, sobnoj temperaturi i vremenu trajanja od 3h. Skica postava, eksperimentalni postav i anodizirane folije nakon reakcije su prikazani na slici 32 b) i c). Dobiveni tanki filmovi TiO_2 nanocjevčica su se zatim u cijevnoj peći grijali na 450 °C u zraku 1h (grijanje i hlađenje je bilo 2 °C/min), kako bi se postigla potpuna kristalizacija nanocjevčica u anatas fazu (slika 32 d).

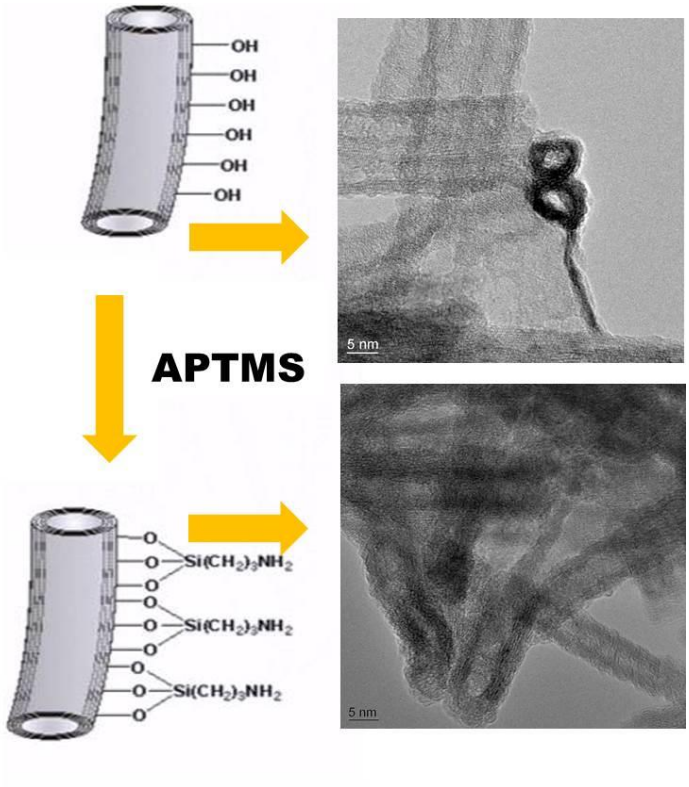


Slika 32. a) skica eksperimentalnog postava za anodizaciju, b) eksperimentalni postav na IRB-u, c) ćelija u tijeku reakcije, d) dobiveni filmovi TiO_2 nanocjevčica na površini folije.

2.2.3 Funkcionalizacija titanatnih i TiO_2 nanostruktura

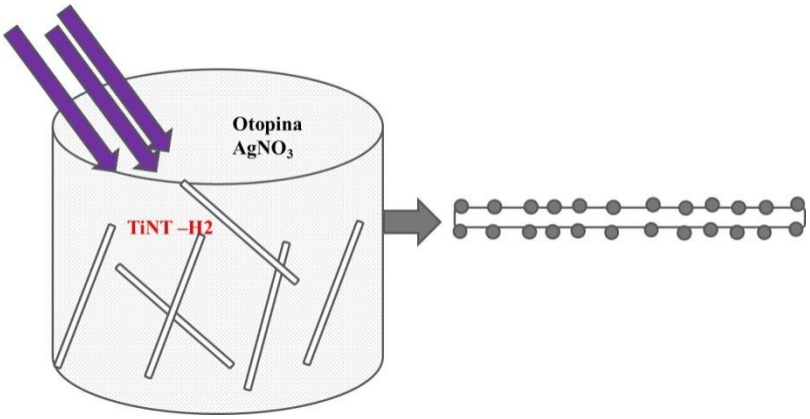
2.2.3-1 Funkcionalizacija TiNT-H1 nanocjevčica APTMS-om (3-aminopropil-trimetoksi silanom)

Za sintezu je upotrijebljeno 250 mg TiNT-H1 nanocjevčica (pripremljenih kao što je opisano u poglavlju 2.2.1-1) i suspendirano u 25 mL bezvodnog kloroforma. U suspenziju je zatim dodano 0.5 mL APTMS-a (3-aminopropil-trimetoksisilana) i reakcijska smjesa je hermetički zatvorena. Reakcijska smjesa je miješana tijekom određenog vremena (25, 45, 90 ili 180 minuta), nakon čega su nanocjevčice od otapala odijeljene vakuumskom filtracijom i isprane tri puta s po 10 mL kloroforma, te tri puta s po 10 mL bezvodnog etanola. Na slici 33. shematski je prikazana modifikacija TiNT-H1 i morfologija početnih i modificiranih nanocjevčica, opažena TEM-om. Modificirane nanocjevčice sušene su 3 sata na 70 °C. Uzorci titanatnih nanocjevčica modificiranih s APTMS-om (silanizirane nanocjevčice) označeni su kao TiNT-NH_2-x, gdje x = 20, 45, 90 i 180 označava vrijeme sinteze u minutama.



Slika 33. Shematski prikaz i TEM slike prije i nakon silanizacije TiNT-H1 s APTMS-om.

2.2.3-2 Depozicija Ag nanočestica na površinu TiNT-H2 nanocjevčica



Slika 34. Skica depozicije Ag nanočestica iz suspenzije 0.05 M $AgNO_3$ i TiNT-H2 nanocjevčica pod UV svjetlošću

Depozicija nanočesticama srebra je provedena tako da je 200 mg TiNT-H2 nanocjevčica stavljeno u 0.05 M otopinu $AgNO_3$ i miješano 3h, pod UV zračenjem (slika 34). Tijekom procesa miješanja došlo je do redukcije Ag^+ iona na površini nanocjevčica. Tako dobivene modificirane nanocjevčice su zatim prebačene u 100 mL deionizirane vode i

vakuumski filtrirane i ispirane s deioniziranom vodom dok pH nije bio iznad 6. Nakon toga su sušene 12 h na temperaturi 80 °C.

2.2.4 Sinteza $BaTiO_3$, $BaTiO_3$-TiO_2 nanostruktura

Za sintezu različitih $BaTiO_3$ nanostruktura, upotrijebili smo identičan postupak kao i kod hidrotermalne sinteze titanatnih nanocjevčica u autoklavu (poglavlje 2.2.1-2), razlike su jedino bile u temperaturi i vremenu trajanja sinteze. Za sintezu je korišten sušionik sličan sušioniku koji se nalazi prikazan na slici 31 c), a koji se nalazio smješten u Zavodu za kemiju materijala, na Institutu Ruđer Bošković. Za pripremu $BaTiO_3$ nanočestica otopili smo 1.3 g $BaCl_2$ u 60 mL 10 M NaOH u otopini smo dispergirali 0.5 g TiO_2 nanočestica (komercijalni P25) ili TiNT-H1 nanocjevčica. Tako pripremljenu suspenziju stavili smo u teflonsku posudu i sve zajedno prebacili u hermetički zatvoren autoklav. $BaTiO_3$ nanočestice dobivene iz TiO_2 smo dalje označavali s BTO-1, a nanočestice dobivene iz TiNT-H1 s BTO-2 (tablica 10). Kod sinteze $BaTiO_3$–TiO_2 (BTO-TiO_2) heterostruktura primijenili smo gotovo identičan postupak hidrotermalne sinteze, jedina razlika je bila u perkusoru, koji je umjesto praha bio tanki film TiO_2 nanocjevčica na površini Ti-folije (priprema opisana u poglavlju 2.2.2)

Tablica 10. Eksperimentalni uvjeti kod pripreme uzoraka $BaTiO_3$

Uzorci	**Sinteza**
BTO-1	*Hidrotermalna sinteza, 170 °C, 24 h, 0.5 g TiO_2 u 60 mL 10 M NaOH i 1.3 g $BaCl_2$*
BTO-2	*Hidrotermalna sinteza, 170 °C, 24 h, 0.5 g TiNT-H1 u 60 mL 10 M NaOH i 1.3 g $BaCl_2$*
BTO-TiO_2	*Hidrotermalna sinteza, 170 °C, 24 h, tanki film TiO_2* nanocjevčica *u 60 mL 10 M NaOH i 1.3 g $BaCl_2$*

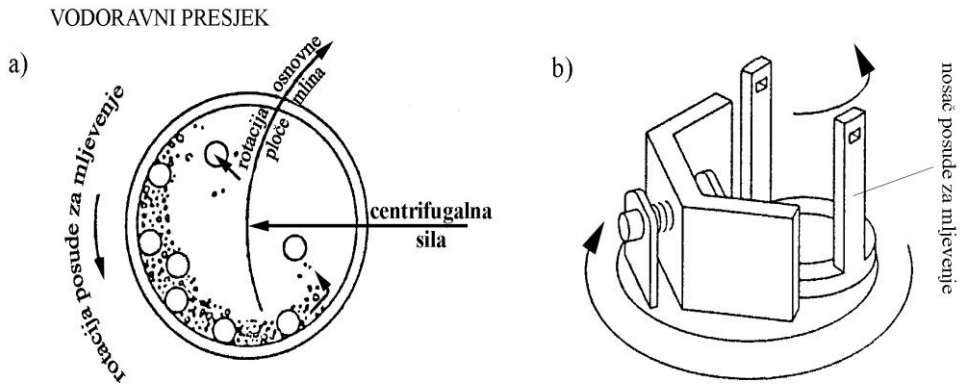
2.2.5 Visoko-energijsko kuglično mljevenje

Postupak kugličnog mljevenja je izveden na Fritschovom planetarnom mono mlinu "Pulverisette 6" (slika 35). Maksimalna brzina rotacije koju postiže ovaj mlin je 600 okretaja u minuti. Kuglično mljevenje, mokro ili suho, je uspješan postupak za poticanje raznih strukturnih promjena u materijalu kao što su strukturne transformacije, kemijske reakcije,

reakcije posmaka, povećanje topljivosti u čvrstoj fazi, nastajanje novih nanostrukturnih materijala nastajanje visokotemperaturnih i visokotlačnih kristalnih faza. Uvjeti mljevenja (brzina rotacije i vrijeme mljevenja) i materijal posude u kojoj se izvodi intenzivno kuglično mljevenje utječu na kemijski sastav materijala koji se melju, zbog habanja posuda i kugli za mljevenje. Materijal od kojeg su načinjene posude i kugle za mljevenje ulazi u sastav produkata mljevenja, te može doći do nastajanja novih materijala, pa su posude i kuglice za mlin napravljene od čvršćeg materijala (keramika, čelik, volfram karbid, ahat i sl.)[144]. Kako bi se minimiziralo onečišćenje uzorka prilikom priprave važno je izabrati odgovarajuće parametre mljevenja[145].



Slika 35. Planetarni mlin "Pulverisette 6".



Slika 36. a) Posuda za mljevenje. Obilježen je smjer centrifugalne sile, te kretanje osnovne ploče mlina, posude za mljevenje i kugli u posudi. b) Osnovna ploča mlina.

Tijekom mljevenja kuglice u posudi za mljevenje mijenjaju unutarnju energiju uzorka tako što udaraju o čestice uzorka te ih pri tome lome i usitnjavaju materijal koji se melje, a osim toga tijekom mljevenja dolazi do zagrijavanja uzorka. Na kuglice djeluje centrifugalna sila koja je nastala rotacijom posude za mljevenje i rotacijom osnovne ploče mlina (slika 36 a i b), pri čemu ploča i posuda rotiraju u suprotnim smjerovima. Rezultat suprotnih rotacija je djelovanje kugli na materijal trenjem dok se kugle kreću uz unutarnje stjenke posude, a udarno djelovanje kad kugle udaraju u suprotnu stjenku posude (slika 36 a). Kako bi se uravnotežila masa na osnovnoj ploči mlina, postavlja se uteg kao protuteža posudi za mljevenje (slika 35).

Kao polazni materijali u eksperimentu kugličnog mljevenja su upotrijebljeni polikristalni $H_2Ti_3O_7$ (protonirani trititanat) i nanocjevčice (TiNT-H1) istog kemijskog sastava. Proces mljevenja za sve uzorke odvijao se u posudi volumena 80 ml načinjenoj od ZrO_2 (94%) i s kuglicama od istog materijala. Izabrane su male kuglice s polumjerom od oko 1 cm jer one ubrzavaju mljevenje sitnog materijala[145]. Brzina rotacije mlina za sve eksperimente mljevenja je bila ista i iznosila je 500 okr/min, a mljevenje je izvedeno u zraku. Omjer težine materijala i kuglica (R) iznosio je R = 1:10 , a u mljevenju oba uzorka je upotrijebljeno 5 kuglica. Prilikom mljevenja dolazi do habanja pribora za mljevenje, koje se bitno smanjuje primjenom omjera težine praha prema kuglicama R = 1:10. Kod omjera R = 1:10 prah već nakon nekoliko minuta mljevenja obloži kugle i posudu za mljevenje pa je habanje usporeno ili onemogućeno. Vremena mljevenja za oba uzorka bila su od 10 min do 10 h.

2.2.6 Visokotemperaturne peći za grijanje uzoraka u različitim atmosferama

Za temperaturnu obradu dobivenih uzoraka TiNT-H2 i TiNT-H2@Ag (*poglavlje 2.2.1*) su korištene dvije peći smještene na Zavodu za nanostrukturne materijale, Jožef Stefan Instituta– IJS, Ljubljana, Slovenija.

Visoko-temperaturna peć Astro koja omogućuje grijanje i sinteriranje materijala na jako visokim temperaturama (do 2650 °C). Ograničavajuće dimenzije uzorka su 76 x 152 mm. Također, ima mogućnost grijanja u reduktivnim i inertnim atmosferama do tlaka 103 kPa, te u vakuumu. Sadrži još i cijev od alumijevog oksida za grijanje u zraku i oksidacijskim atmosferama s maksimalnom temperaturom zagrijavanja do 1850 °C. Može se regulirati brzina zagrijavanja (maksimalna brzina grijanja je 80 °C/min) i protok plinova od 0.1 do 1.0 L/min.

Druga peć koja se koristila je Carbolite CTF cjevna peć s maksimalnom temperaturom grijanja 1200 °C. Mogu se koristiti cijevi različitih dimenzija, promjera od 65 mm – 95 mm i duljine od 650 - 950 mm. Brzina grijanja se može mijenjati od 1 do 50 °C u minuti. Cijevi su napravljene od kvarcnog stakla. Kvarc podnosi jako velike razlike u temperaturi, što omogućuje peći vrlo brzo zagrijavanja (50 °C/min) i hlađenje uzoraka. Ima i mogućnost grijanja u različitim ne oksidirajućim plinovima te vakuumu do 10^{-5} mB.

Titanatne nanocjevčice (TiNT-H2) i uzorci TiNT-H2@Ag su zagrijavani u reduktivnoj atmosferi Ar/H_2 na temperaturi od 550 °C, 3h. Brzina podizanja temperature u oba slučaja je bila 5 °C/min, tijekom hlađenja i grijanja.

2.2.7 Priprema uzoraka polimernih nanokompozita za mjerenja elastičnosti

Za dobivanje epoksi smole upotrijebljeni su sljedeći reagensi, diglicidil eter biofenol A (DGEBA, Epikote 828 EL, Shell Chemicals) s epoksi ekvivalentom masom od 190 g/mol, i poli(oksopropilen) diamin (Jeffamine D230, Huntsman Corporation) reagens za stvrdnjavanje smole. Za pripremu uredno premreženog epoksija, DGEBA je homogenizirana s stehiometrijskom količinom diamina, 30 phr (1:100 težinski udio, wt%, DGBA prema udjelu smole), u magnetskoj miješalici 90 minuta na sobnoj temperaturi. Dobivena mješavina je zatim pretočena u kalup i ostavljena na tjedan dana da se stvrdne. Za pripremu nanokompozita, DGEBA je pomiješana s 0.38 wt% s jednim od TiNT-NH_2 – (20, 60, 120,

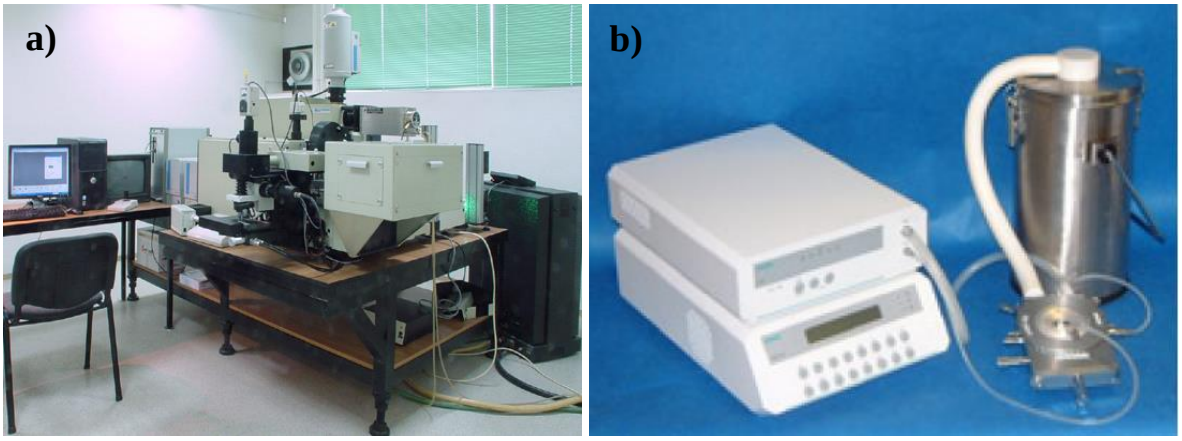
180) uzoraka u 75 minuta na 80 °C u uljnoj kupelji. Kako bi se osigurala dobra disperzija nanopunila, smjesa je dodatno sonificirana 15 minuta, u grijanoj ultrazvučnoj kupci. Nakon hlađenja na sobnu temperaturu u smjesu je dodan diamin, te sve zajedno još jednom homogenizirano sa smolom i nanopunilima, 60 minuta.

Dobivena smjesa je zatim pretočena u kalup, kao što je ranije navedeno. Premreženi epoksi polimer i nanokompozit su zatim narezani za termomehanička mjerenja (15 mm x 3.05 mm x 2.43 mm) za premreženi epoksi i (15 mm x 3.10 mm x 2.13 mm) za nanokompozite, te dodatno tretirani na 120 °C, 24 h. Tako pripremljeni uzorci su analizirani pomoću dinamičke mehaničke analize (DMA) na TTDMA TRITON Technology uređaju, u modu za mjerenje čvrstoće uzoraka. Udaljenost između držača je bila 7.5 mm, brzina mijenjanja temperature 2 °C/min, amplituda modulacije sile 0.015 μm i frekvencija od 1 Hz. Izmjerena su po tri primjerka od svakog pripremljenog uzorka s vrlo visokom ponovljivošću rezultata.

2.3 Tehnike za karakterizacije pripravljenih uzoraka

Za karakterizaciju sintetiziranih i funkcionaliziranih titanatnih nanostruktura materijala koristili smo razne tehnike i metode za proučavanje fizikalnih, kemijskih i strukturnih svojstava dobivenih materijala: Ramanova spektroskopija (RS), visoko rezolucijska i konvencionalna transmisijska elektronska mikroskopija (HRTEM i CTEM), elektronska difrakcija lokalnog područja (SAED), analiza po kemijskim elementima (EDXS), rendgenska difrakcija (XRD), UV/Vis/NIR spektroskopija u kombinaciji s fotokatalitičkim reaktorom, infracrvena spektroskopija Fourierovom transformacijom (FT-IR), foto-elektronska spektroskopija pomoću X-zraka (XPS), te impedancijska spektroskopija za mjerenja električnih svojstava BTO-TiO_2 nanostruktura.

2.3.1 Sistem za Ramanovu spektroskopiju i ćelija za zagrijavanje



Slika 37. a) Sistem za Ramanovu spektroskopiju Jobin Yvon T64000 u Laboratoriju za molekulsku fiziku, na Institutu Ruđer Bošković, b) "Linkam" sistem THMS600 za grijanje i hlađenje uzoraka (-196 °C – 600 °C).

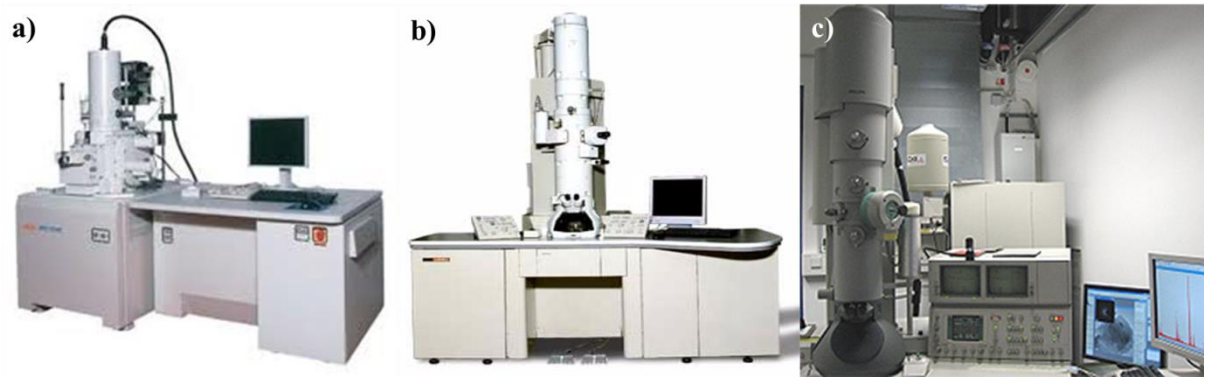
Mjerenja su izvođena sistemom za Ramanovu spektroskopiju Laboratorija za molekulsku fiziku, na Institutu Ruđer Bošković (slika 37 a). Za pobudu ramanskih modova korišten je argonski laser Coherent INNOVA 400 na valnoj duljini 514.5 nm. Ramanski sistem (Jobin Yvon T64000) radio je u mikro-Raman modu. Raspršeno zračenje analizirano je trostrukim monokromatorom i to u oduzimajućoj ("subtractive") konfiguraciji. Položaji spektrometra i tijek spektralnog zapisa kontroliran je programskim paketom LabSpec. Pri snimanju Ramanskih spektara za sve uzorke na svim temperaturama odabrani su parametri snimanja koji su najviše odgovarali navedenom eksperimentu, zbog dobivanja idealnog

omjera signal/šum. Za snimanje uzoraka na sobnoj temperaturi su se koristili objektivi Olympus mikroskopa s normalnom radnom udaljenošću, povećanja 50 i 100 puta. Za visoko-temperaturna mjerenja odabran je objektiv povećanja 50 puta s velikom radnom udaljenošću (LWD) i snaga lasera na uzorku od 20 mW.

Za visoko-temperaturna mjerenja koristili smo "Linkam" THMS600 sistem (slika 37 b) koji je bio postavljen na stolić za mikroskop u mikro-Raman konfiguraciji. Sistem se sastoji od THM-LNP94/2 digitalnog temperaturnog kontrolera koji omogućava podizanje i spuštanje temperature s preciznošću od 0.1 °C, u temperaturnom području od -196 °C do 600 °C.

2.3.2 Elektronska mikroskopija

Strukturna i morfološka analiza pripremljenih uzoraka (SEM, HRTEM, SAED, EDXS) je napravljena na SEM i TEM instrumentima na Jožef Stefan Institutu u Ljubljani, Slovenija i na Fritz-Haber Institutu u Berlinu, Njemačka (slika 38). TEM i HRTEM, SAED i EDXS nanostrukturne analize sintetiziranih uzoraka su izvedene pomoću transmisijskog elektronskog mikroskopa JEOL 2100 - LaB6 i FEG Philips CM 200 (slika 38 b i c) s energijom elektrona od 200 keV. Za TEM mjerenja, uzorci su bili suspendirani u kloroformu ili etanolu i 1 minutu sonificirani u ultrazvučnoj kupelji male snage. Tako pripremljena suspenzija je stavljena na ugljikom obloženu bakrenu ili niklovu mrežicu i ostavljena na zraku da ishlapi.



Slika 38. Elektronski mikroskopi za određivanje morfologije i elementarne analize uzoraka; a) FE-SEM JEOL JSM-7610F (Jožef Stefan Institut, Ljubljana, Slovenija), b) HRTEM JEOL 2100 LaB6 (Jožef Stefan Institut, Ljubljana, Slovenija), c) HRTEM FEG Philips CM 200 (Fritz Haber Institut, Berlin, Njemačka)

Na osnovu dosadašnjeg iskustva sa sličnim uzorcima, kratka sonifikacija suspendiranih titanatnih nanocjevčica i nanočestica u kloroformu ili etanolu nema nikakav utjecaj na strukturu i morfologiju nanocijevi.

Uzorci za snimanje na pretražnom elektronskom mikroskopu (SEM) su bili pripremljeni na sličan način kao i za TEM, jedina razlika je da umjesto na mrežicu pomoću kapaljke, 1 kapljica sonificirane suspenzije je nanesena na komadić ugljikove trake koja se nalazila na površini metalnog nosača. Nakon što je otapalo isparilo, uzorak zajedno s nosačem smo stavili u naparivač i nanijeli nekoliko nanometara Au ili Pt, kako bi površinu uzoraka učinili vodljivom i spriječili električno nabijanje uzoraka.

HRTEM slike su obrađene, tako što je napravljen brzi Fourierov transformat HRTEM slike (Fast Fourier transform, FFT), uz pomoć "Digital Micrograph" programa. FFT omogućava prijelaz u recipročni prostor kristalne rešetke, pa se udaljenosti kristalnih ravnina (d) opaženih kristalita određuju mjerenjem razmaka parova točaka na FFT slici. Ovakav način analize HRTEM slika omogućava znatno preciznije mjerenje d udaljenosti kristalnih ravnina te stoga lakše određivanje Millerovih indeksa kristalnih ravnina kristalita opaženih na HRTEM slici.

2.3.3 Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FT-IR)

FT-IR spektroskopija je napravljena u Laboratoriju za molekulsku spektroskopiju, na Institut Ruđer Bošković. Upotrijebljen je instrument FT-IR spektrometar ABB Bomem MB102 opremljen s cezijev jodid optikom i deuterijevim triglicin sulfat detektorom, te spektralnom rezolucijom 4 cm^{-1} i rasponom mjerenja 5000 – 200 cm^{-1}. Ima dodatak za snimanje FT-IR spektara uzoraka na temperaturama do 250 °C. Transmisijski spektri su snimljeni mjerenjem uzoraka u kalijev bromidnim pastilama. Pastile su snimljene i bez uzorka, te je kasnije od spektara uzoraka oduzeta pozadina. Strukturne promjene uzrokovane termalnim postupkom grafitiziranih nanocjevčica s APTMS-om su snimljene u mikrokomori smještenoj u specijalnog odjeljku spektrometra do temperature od 250 °C , te temperaturnim razmacima od 50 °C. Temperatura se podizala brzinom 10 °C/min i na svakoj temperaturi se čekalo 10 min prije snimanja spektra kako bi došlo do termalizacije uzoraka.

2.3.4 UV/Vis/NIR spektroskopija za praćenje reakcija tijekom fotokatalize

Mjerenje apsorpcije u UV/Vis/NIR području je izvedeno pomoću UV/Vis/NIR spektrometra s integrirajućom sferom od 150 mm Perkin–Elmer Lambda 950 visokih performansi, smještenog u Odjelu za nanostrukturne materijale na IJS–u. Može raditi u valnom području od 175 nm do 3300 nm. Za izvore svjetlosti se mogu koristiti volframova, halogena i deuterijeva žarulja. Mjerenja apsorpcije svjetlosti su izvedena za sve uzorke u refleksijskom modu. Za poticanje degradacije organskih spojeva (u našem slučaju kofeina) tijekom fotokatalitičke reakcije, koja se odvijala uz pomoć titanatnih nanostruktura kao katalizatora, upotrijebljen je još sterilizator I-265 C KUV Cambic. Ovaj sterilizator ima izvor svjetlosti Ultra-Vitalux (300W) koji simulira Sunčev spektar zračenja, a u njemu se može regulirati temperature od -10 do 100 °C. Fotokatalitička mjerenja su napravljena na otopini kofeina u destiliranoj vodi koncentracije 100 ppm. U čaši od 10 mL pripremljena je suspenzija: 8 mg uzorka titanatnih nanostruktura u 8 mL prethodno pripremljene otopine kofeina. Tako pripremljena suspenzija je stavljena pod simulirani izvor Sunčevog zračenja (Ultra Vitalux žarulju od 300 W, simulator Sunčevog zračenja). Udaljenost između žarulje i uzoraka je bila 20 cm. Prije zračenja, suspenzija zajedno s nanočesticama je kontinuirano miješana u mraku brzinom 700 rpm-a, 30 minuta kako bi se osigurala apsorpcijsko-resorpcijska ravnoteža. Svaki eksperiment je trajao ukupno 2h, pri čemu su uzorci od 200 μL uzimani u sljedećim vremenskim intervalima: 0, 15, 30, 60 i 120 min. Dobiveni uzorci su zatim centrifugirani brzinom od 13 000 rpm-a, 10 minuta kako bi se prah uspješno odvojio od otopine kofeina. Zatim se pomoću UV spektrometra promatrala koncentracija preostalog kofeina u otopini, uzimajući deioniziranu vodu kao referentnu točku. Koncentracija kofeina se izračunavala kao površina ispod krivulje dobivene na spektrometru.

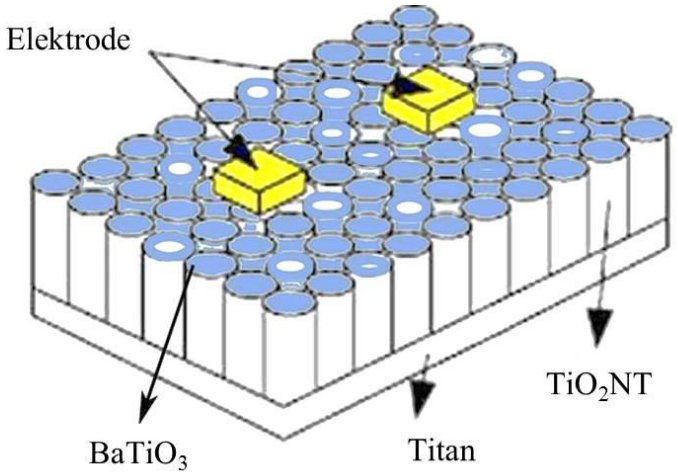
2.3.5 Rendgenska difrakcija

Rendgenski difraktogrami za sve uzorke su snimljeni na Philips PW 3040/60 X'PERT Pro difraktometru za prah, upotrebljavajući Cu *K*α (λ=1.54178 Å) zračenje na 45 kV i 40 mA. Upadni snop prolazi rendgenskim zrcalom koje pretvara divergentni snop u paralelni i uklanja 65% β zračenje, te divergencijsku pukotinu širine 0.5 °. Zakrenuti snop se dalje dovodi do detektora kroz paralelni pločasti kolimator s ekvatorijalnim kutom upada od 0.18 °. Jedinični korak snimanja je bio 0.02 °, s vremenom mjerenja od 10s/koraku.

2.3.6 Foto-elektronska spektroskopija pomoću rendgenskih zraka (XPS)

Analiza uzoraka (TiNT-H2-HA i TiNT-H2@Ag-Ha) tehnikom foto-elektronske spektroskopije pomoću rendgenskih zraka su napravljene na PHI-TFA XPS spektrometru (Jožef Stefan Institut, Ljubljana, Slovenija), površina uzoraka se pobuđuje rendgenskim zrakama koje dolaze iz Al - monokromatskog izvora. Polikristalni uzorci su za mjerenja bili utisnuti za dvostranu adhezijsku traku. Površina uzorka na kojoj se radila analiza je bila približno 0.4 mm u promjeru i dubine 3 - 5 nm. Energijska rezolucija tijekom snimanja je bila 0.6 eV određena kod mjerenja energijskog spektra jezgre Ag $3d_{5/2}$. "Nabijanje" uzoraka tijekom snimanja je djelomično kompenzirano upotrebom neutralizacijskog topa za elektrone na niskim energijama. Kalibracijska ljestvica energije vezanja je napravljena pomoću karakteristične C-C veze na C 1s spektra, koja se nalazi na 284.8 eV i obično dolazi od površinske kontaminacije. Relativna pogreška mjerenja je bila 20% u slučaju izraženih koncentracija pojedinih elemenata, a pogreška u slučaju izmjerenih energija vezanja je bila 0.3 eV. Tlak unutar komore za XPS mjerenja je bio $8x10^{-10}$ mBar.

2.3.7 Mjerenja električnih svojstava BTO-TiO_2 nanostruktura



Slika 39. Skica izvedbe kontakata kod mjerenja impedancijske spektroskopije na površini BTO-TiO_2.

Električna mjerenja na uzorku BTO-TiO_2 su izvedena u Laboratoriju za istraživanje stakala na Institutu Ruđer Bošković. Mjerenja na navedenom uzorku su provedena primjenom impedancijske spektroskopije (Novocontrol Alpha-N dielektrični analizator) u

frekvencijskom području od 0.01 Hz do 1 MHz od sobne temperature do 200 °C. Mjerenja površinske vodljivosti su izvođena u mraku i danjem svjetlu. Vremenska promjena fotovodljivosti je mjerena na frekvenciji od 1Hz nakon jednog sata izloženosti danjem svjetlu. Za električne točkaste kontakte, upotrijebljena je srebrna pasta. Kontakti su bili dimenzija 1.7 mm × 1.2 mm, s razmakom između točaka 2.5 mm na površini (slika 39).

3. REZULTATI I DISKUSIJA

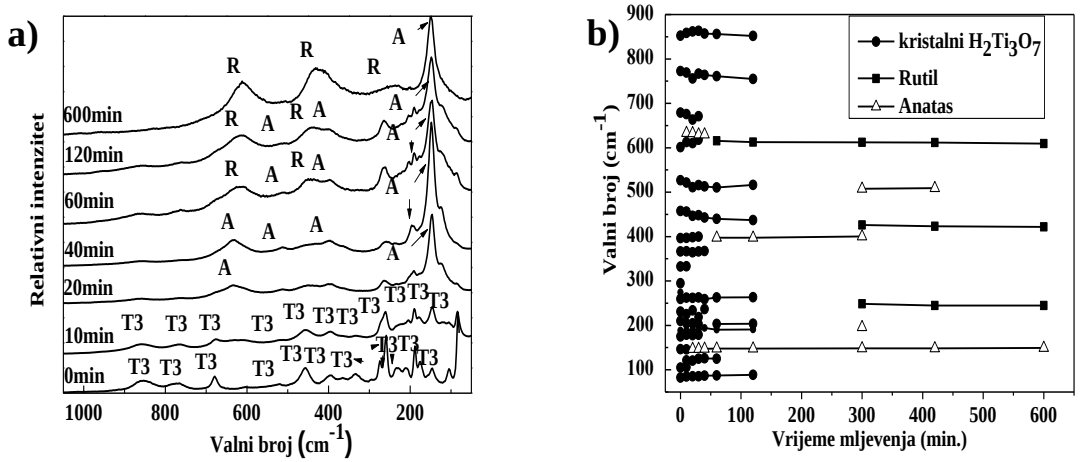
3.1 Mehanokemijska stabilnost titanatnih nanostruktura u protoniranom obliku

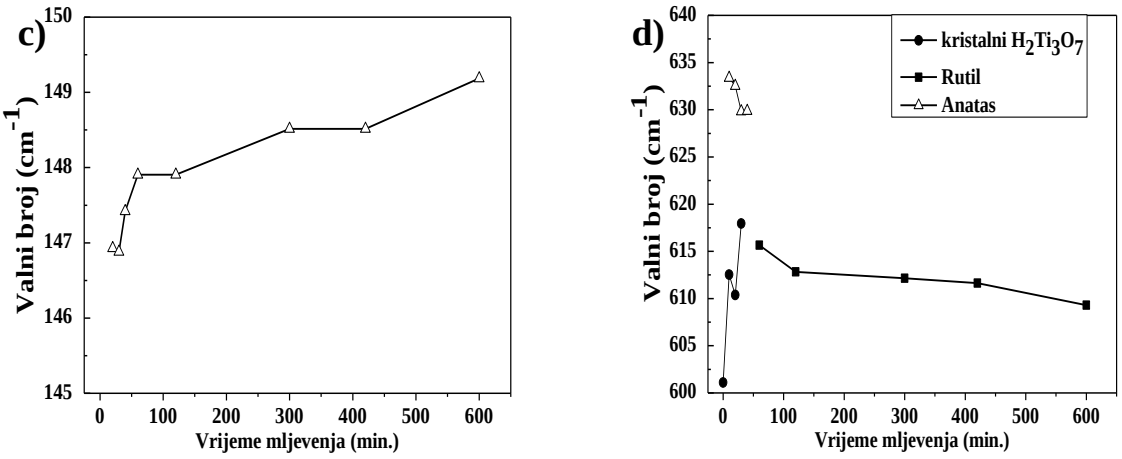
Kao što smo već naveli u uvodu, svojstva protoniranih titanatnih nanostruktura (nanocjevčice, nanočestica, nanožice) mogu se poboljšati dopiranjem, depozicijom ili modificiranjem preko ionske izmjene metalnim kationima kao što su: Pt, Ru, Fe, Zn, Ni, te nekim drugim metalima[78, 146, 147, 148, 149, 150, 151]. Mehanokemijska metoda je jedna od najjednostavnijih metoda za dopiranje materijala i dobivanje metalnih slitina[152, 153]. Tijekom dopiranja ili legiranja materijala mehanokemijskim postupkom, fazni prijelazi koji bi se inače odvijali u slijedu, često se događaju istovremeno. Na primjeru visoko-energijske mehanokemijske obrade TiO_2, pokazalo se da visoke energije kod mljevenja TiO_2 polikristala u visokoenergijskom kugličnom mlinu ("high-energy ball-mill") mogu potaknuti fazni prijelaz iz anatas faze u visoko-tlačnu TiO_2 II fazu[153]. Ako se proces mljevenja produži za određeno vrijeme dolazi do faznog prijelaza iz visoko-tlačne TiO_2 faze u rutil fazu. Visoko-tlačna TiO_2 II faza s α-PbO_2 strukturom (prostorne grupe *Pbcn*) se ireverzibilno formira iz anatas ili rutil faze na tlaku većem od 2.56 GPa[154], odnosno 6 GPa[155]. U navedenim radovima visoko-tlačna faza je opažena pomoću rendgenske difrakcije (XRD) i Ramanove spektroskopije.

U ovom istraživanju smo ispitivali potencijalnu primjenu metode visokoenergijskog kugličnog mljevenja kao jedne od mogućnosti za dopiranje protoniranih titanatnih nanostruktura (TiNT–H1 nanocjevčica i $H_2Ti_3O_7$ nanočestica). Glavna tema istraživanja je bilo proučavanje strukturne stabilnosti i faznih prijelaza u nanostrukturama pod utjecajem visoko-energijskog kugličnog mljevenja. Strukturni fazni prijelazi i morfologijske promjene pod utjecajem visoko-energijskog kugličnog mljevenja su proučavani pomoću: Ramanove spektroskopije, rendgenske difrakcije (XRD) i transmisijske elektronske mikroskopije (TEM).

3.1.1 Ramanova spektroskopija kuglično mljevenog polikristalnog $H_2Ti_3O_7$

Za početni materijal uzet je polikristalni $H_2Ti_3O_7$ prah s monoklinskom kristalnom strukturom prostorne grupe *C2/m* (a = 0.1603 nm, b = 0.375 nm, c = 0.918 nm, β = 101.45 °). Ramanski spektar polikristalnog $H_2Ti_3O_7$ prije mljevenja ima 18 raman aktivnih modova (slika 40 a i b), koji se pripisuju monoklinskoj $H_2Ti_3O_7$ strukturi[156, 157]. Nakon 20 minuta mljevenja, opažene su karakteristične anatas vrpce na 144, 191 i 632 cm^{-1} [131, 132]. Daljnjim mljevenjem, intenzitet vrpci monoklinskog $H_2Ti_3O_7$ se smanjuje, dok se istovremeno povećava intenzitet anatasa i rutila. Rutil vrpce na 437 i 615 cm^{-1} postaju vidljive već nakon 60 minuta mljevenja. Nakon 600 minuta mljevenja vrpce polikristalnog $H_2Ti_3O_7$ više se ne opažaju na ramanskome spektru. Na ramanskome spektru (slika 40 a) nakon 600 minuta mljevenja opaža se najintenzivnija vrpca anatasa na 151 cm^{-1} i vrpce rutila na 238, 437 i 608 cm^{-1}, ukazujući pri tome da je došlo gotovo do potpunog faznog prijelaza u rutil fazu. Većina ramanskih vrpci je s porastom vremena mljevenja pomaknuta k nižim valnim brojevima, osim najintenzivnije vrpce anatasa koja se kod monokristala anatasa nalazi 144 cm^{-1}, a u našem eksperimentu se pomiče k višim valnim brojevima (slika 40 c). Takav efekt pomaka vrpce anatasa k višim valnim brojevima, suprotan od očekivanog, se može objasniti smanjenjem veličine čestica anatasa[158, 159] i lomljenjem stehiometrije u TiO_2 strukturi[160, 161].

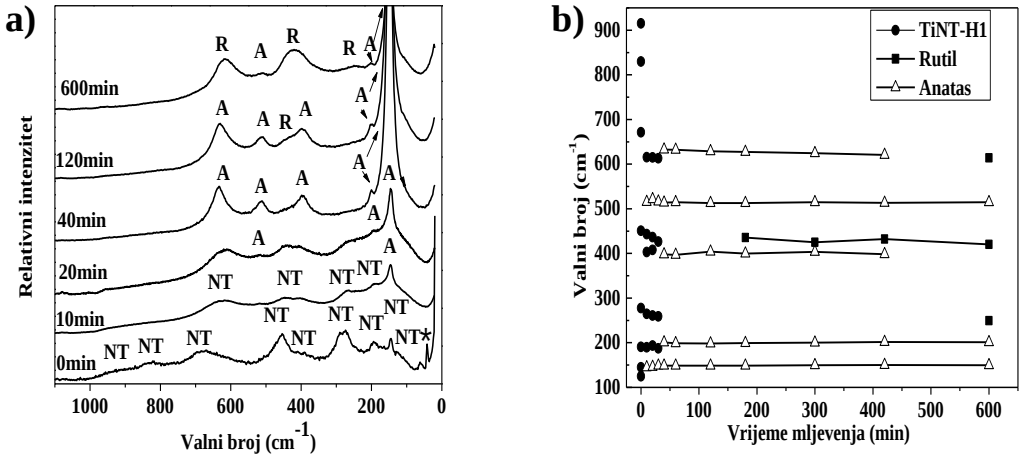


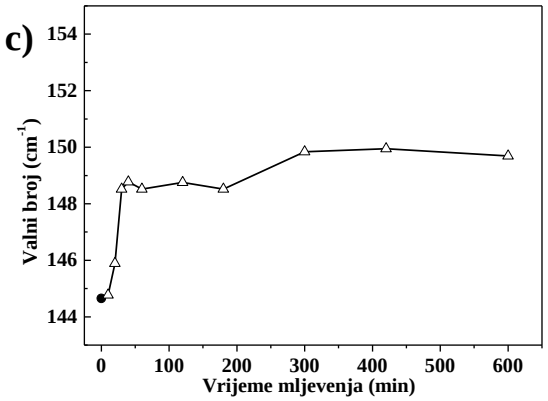


Slika 40. a) Ramanski spektri polikristalnog $H_2Ti_3O_7$ mljevenog ZrO_2 kuglicama. b) Položaji ramanski vrpci kristalnog $H_2Ti_3O_7$ u ovisnosti o vremenu mljevenja. c) Ovisnost položaja najintenzivnije vrpce anatasa o vremenu mljevenja. d) Ovisnost položaja vrpce anatasa na 632 cm^{-1} i vrpce rutila na 611 cm^{-1} o vremenu mljevenja *T3* – monoklinski $H_2Ti_3O_7$, *A* - anatas, *R* – rutil (Preuzeto iz M. Plodinec et al. / Journal of Alloys and Compounds 499 (2010) 113 – 120)[89].

Tijekom procesa mljevenja, vrpca anatasa na 632 cm^{-1} se preklapa s vrpcom rutila na 611 cm^{-1}, pa je ukupna vrpca koja je zapravo njihova superpozicija, pomaknuta k manjem valnom broju. Nakon 60 minuta mljevenja, anatas vrpca na 632 cm^{-1} je u potpunosti nestala i u navedenom području jasno se opaža samo vrpca rutila na 611 cm^{-1} (slika 40 d).

3.1.2 Ramanova spektroskopija kuglično mljevenih TiNT-H1 nanocjevčica





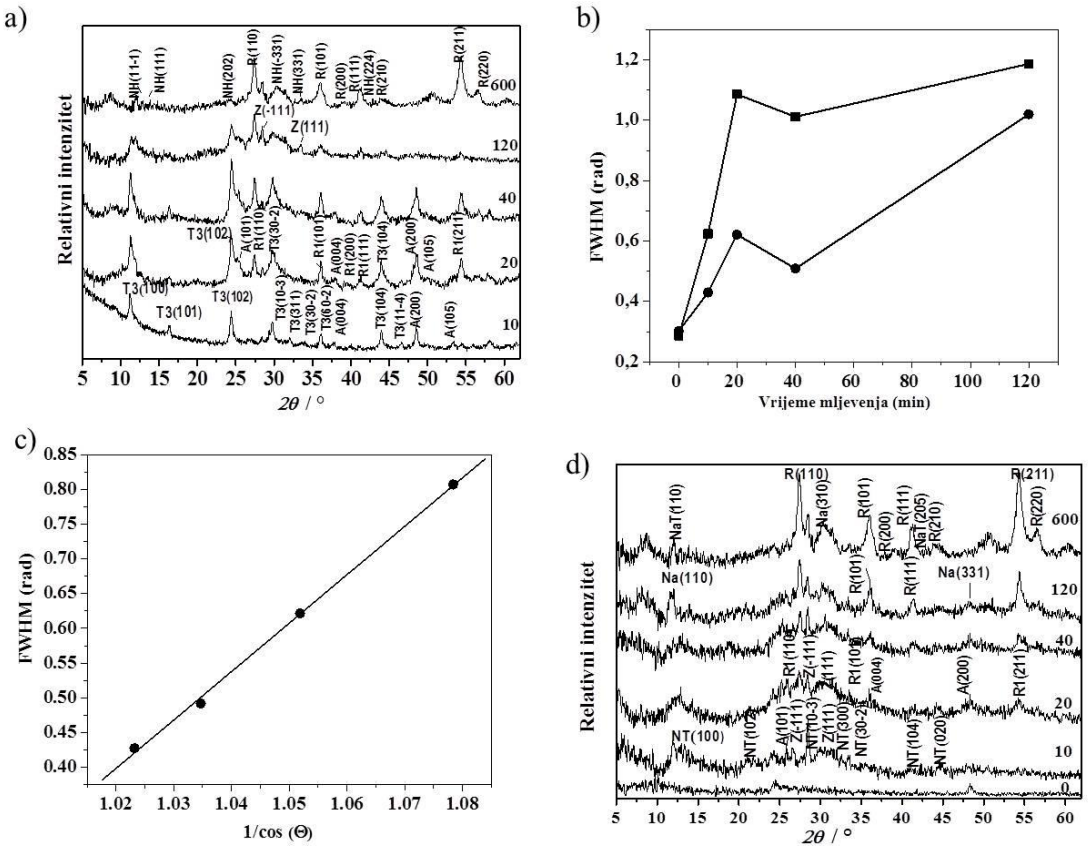
Slika 41. a) Ramanski spektri TiNT-H1 nanocjevčica mljevenog ZrO_2 kuglicama. b) Položaji ramanskih vrpci TiNT-H1 nanocjevčica u ovisnosti o vremenu mljevenja. c) Ovisnost položaja najintenzivnije vrpce anatasa o vremenu mljevenja. * je parazitska linija laserske plazme, *NT* – označava TiNT-H1 nanocjevčice, *A* - anatas, *R* – rutil, (Preuzeto iz M. Plodinec et al. / Journal of Alloys and Compounds 499 (2010) 113 – 120)[89].

Ramanski spektar TiNT-H1 nanocjevčica sadrži znatno manji broj vrpci od polikristalnog $H_2Ti_3O_7$ zato što, iako imaju istu kristalnu strukturu, drugačija im je simetrija i morfologija. Početni ramanski spektar prije mljevenja pokazuje 9 ramanski aktivnih modova (slika 41 a i b). Opažene ramanske vrpce na 125, 145, 190, 277, 396, 450, 671, 830 i 915 cm^{-1} dobro se slažu s prethodno objavljenim rezultatima[10, 11, 12, 91,162].

Ramanski spektar TiNT-H1 nanocjevčica već nakon 20 minuta visoko-energijskog kugličnog mljevenja sadrži karakteristične vrpce anatasa na 144, 190, 399, 515 i 639 cm^{-1}, ukazujući na to da su TiNT-H1 nanocjevčice prešle u anatas fazu. Fazni prijelaz TiNT-H1 nanocjevčica u anatas fazu je dovršen nakon 40 minuta mljevenja. Daljnjim mljevenjem, nakon 120 minuta mljevenja, započinje fazni prijelaz iz anatas u rutil fazu. Nakon 600 minuta mljevenja, vrpce rutila postaju izraženije od vrpci anatasa, pri čemu se još uvijek opažaju vrpce anatasa na 150, 199 i 510 cm^{-1}. Pomak ramanskih vrpci TiNT-H1 s porastom vremena mljevenja bio je analogan pomacima opaženih kod polikristalnog $H_2Ti_3O_7$, k nižim valnim brojevima. Jedina iznimka je i u ovom slučaju bila vrpca anatasa na 144 cm^{-1} koja se pomicala k većim valnim brojevima s povećanjem vremena mljevenja (slika 41 c).

3.1.3 Rendgenska difrakcija kuglično mljevenog polikristalnog $H_2Ti_3O_7$

Rendgenski difraktogram polikristalnog $H_2Ti_3O_7$ se dobro slaže s difraktogramom monoklinskog $H_2Ti_3O_7$ (JCPDS file 00-36-0654). Nakon 10 minuta mljevenja, difraktogram uzorka još uvijek pokazuje trititanatnu monoklinsku strukturu (slika 42 a). Intenzivne i uske difrakcijske linije kristalnog $H_2Ti_3O_7$ ukazuju na još uvijek uređenu kristalnu rešetku. Tijekom daljnjeg procesa mljevenja dolazi do smanjenja intenziteta i širenja difrakcijskih linija, kao što je prikazano na slici 42 b) u slučaju linija na 24 ° (●) i 36 ° (■) (ostale linije nisu uzete u obzir jer su bile slabog intenziteta i jer su sadržavale doprinos od više faza), što upućuje na smanjenje veličine kristala i deformacije kristalne rešetke. Pri tome se može zaključiti da do deformacije uglavnom dolazi na površini čestica[153]. Proširenje difrakcijskih linija zbog smanjenja veličine kristala je proporcionalno s $1/\cos\Theta$, dok proširenje linija zbog deformacije rešetke proporcionalno s $\tan\Theta$ (Θ – Braggov kut)[163, 164]. Na manjim kutovima rendgenskog difraktograma (slika 42 a) je efekt veličine čestica izraženiji. Navedena proporcionalnost $1/\cos\Theta$ je i potvrđena na slici 42 c). Nakon 20 minuta mljevenja u rendgenskom difraktogramu su još uvijek prisutne linije monoklinskog $H_2Ti_3O_7$, pri čemu su se po prvi puta pojavile i linije od anatas faze (JCPDS file 078-2486) i rutil faze (slika 42 a). Opažanje nestehiometrijske rutil strukture $TiO_{1.892}(OH)_{0.108}$ (JCPDS file 86-0146), upućuje na to da su u strukturi još uvijek prisutne OH grupe između titanatnih slojeva. Nakon 40 minuta mljevenja na difraktogramu se opaža samo stehiometrijska rutil struktura (JCPDS 87-0710). Zbog prekrivanja nekih linija na difraktogramu nije ih bilo moguće savršeno razlučiti, tako da se linije koje potječu od $H_2Ti_3O_7$ (3 0 -2) i (2 1 -2) ravnina preklapaju s linijom od rutil ravnine (1 0 1), dok se linije od ravnina (3 0 1), (2 1 2) i (1 0 4) kristalni $H_2Ti_3O_7$ preklapaju s linijom od (0 0 4) ravnine anatasa i linijama od ravnina (1 1 1) i (2 1 0) rutila. Daljnjim mljevenjem intenzitet linija od kristalni $H_2Ti_3O_7$ se smanjuje, a povećava se kod linija koje potječu od rutil i anatas TiO_2 strukture. Nakon 600 minuta mljevenja linije kristalnog $H_2Ti_3O_7$ se više ne opažaju na difraktograma, te se pojavljuju samo linije od rutil strukture i nestehiometrijskog $Na_{0.8}H_{1.2}Ti_3O_7$ (JCPDS 48-0693).



Slika 42. a) Rendgenski difraktogram visoko-energijski kuglično mljevenog kristalnog $H_2Ti_3O_7$, b) proširenje linija *T3(102)* i *T3(60-2)* na položaju polovice maksimuma intenziteta (*FWHM – širina linije na polovici maksimuma intenziteta korigirana za instrumentalno proširenje*) u radijanima u ovisnosti o vremenu mljevenja za polikristalni $H_2Ti_3O_7$, c) proširenje linije *T3(102)* polikristalnog $H_2Ti_3O_7$ nakon 10 minuta mljevenja na položaju polovice maksimuma intenziteta u radijanima u ovisnosti o *1/cosΘ* (*Θ* Braggov kut), d) rendgenski difraktogram visoko-energijski kuglično mljevenih titanatnih nanocjevčica (TiNT-H1). *T3* – označava kristalni monoklinski $H_2Ti_3O_7$, *A* - anatas, *R1* - rutil, $TiO_{1.892}$ $(OH)_{0.108}$, *NH* - $Na_{0.8}H_{1.2}Ti_3O_7$, *Na* - $Na_{0.5}H_2Ti_2O_4$, *NaT* - $Na_2Ti_4O_9$, i *Z* - ZrO_2 (Preuzeto iz M. Plodinec et al. / Journal of Alloys and Compounds 499 (2010) 113 – 120)[89].

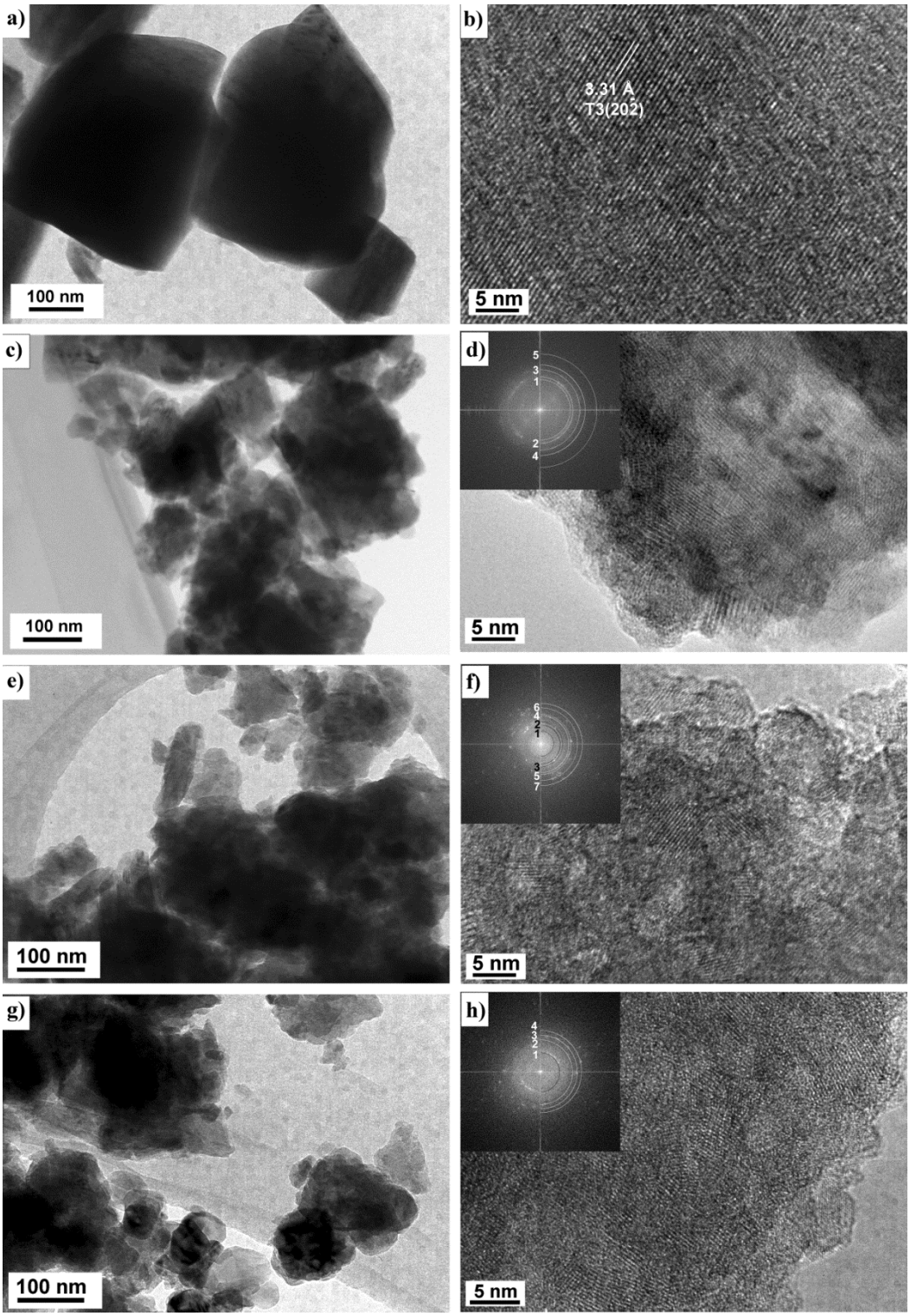
Na rendgenskom difraktogramu uzorka mljevenog 20 minuta i duže, opažene su dvije linije na *2Θ* ≈ 28.4 ° i druga manje intenzivna na *2Θ* ≈ 31.5 °, koje se mogu pripisati ZrO_2 (JCPDS file 80-0966) zbog kontaminacije tijekom mljevenja uzrokovanog habanjem kuglica i posude za mljevenje.

3.1.4 Rendgenska difrakcija kuglično mljevenih TiNT-H1 nanocjevčica

Rendgenski difraktogram TiNT-H1 nanocjevčica prije mljevenja (Slika 42 d) je u dobrom slaganju s prethodno objavljenim rezultatima od Qian i sur.[162]. Difraktogram nanocjevčica ima vrlo široke linije, slabog intenziteta zbog njihove cjevaste morfologije i slabe kristalnosti s mnogim prisutnim strukturnim defektima[162]. Nakon 10 minuta kugličnog mljevenja, na difraktogramu (slika 42 d) se pojavljuju linije anatas strukture vrlo slabog intenziteta, pri čemu su i dalje prisutne linije koje se pripisuju $H_2Ti_3O_7$ nanocjevčicama s monoklinskom kristalnom strukturom. Nakon 20 minuta kugličnog mljevenja, pojavila se nestehiometrijska rutil struktura $Ti_{0.912}O_2$ (JCPDS 89-0553), kao i kod kristalnog $H_2Ti_3O_7$ uzorka. Daljnjim mljevenjem, intenzitet linija koje potječu od anatas i rutil strukture se povećava, a istovremeno se smanjuje intenzitet linija od TiNT-H1 nanocjevčica. Nakon 600 minuta mljevenja, vidljivo je na difraktograma uzorka prevladavanje rutil strukture, što je slično ponašanju kod polikristalnog $H_2Ti_3O_7$. U uzorku su također opažene linije ZrO_2 i natrijevog titanata, iako prema rezultatima Ramanove spektroskopije ovakva opažanja nisu bila predviđena.

3.1.5 Elektronska mikroskopija kuglično mljevenog polikristalnog $H_2Ti_3O_7$

Promjene u veličini čestica polikristalnog $H_2Ti_3O_7$ izazvanih visoko-energijskim kugličnim mljevenjem proučavali smo konvencionalnom i visoko-rezolucijskom transmisijskom elektronskom mikroskopijom (CTEM i HRTEM). Vremenska evolucija promjena u veličini i obliku čestica polikristalnog $H_2Ti_3O_7$ u ovisnosti o vremenu mljevenja je prikazana na slici 43. Početni uzorak se sastojao od kristalnih čestica veličine oko 300 nm s dobro definiranim i oštrim rubovima (slika 43 a). Opaženi oblici nanočestica s oštrim i pravilnim vrhovima ukazuju da su čestice u početnome prahu monokristalne strukture, što se slaže s HRTEM slikom malog područja čestice (slika 43 b). Nakon 10 minuta mljevenja, dolazi smanjenja veličine čestica na veličinu manju od 100 nm (slika 43 c). Na slici 43 d) nalazi se prikazana HRTEM slika uzorka nakon 10 minuta mljevenja i FFT ("Fast Fourier Transform") označenog dijela. Prstenovi opaženi u FFT-u slike (umetnuto na slici 41 d) su pridruženi ravninama (1 - 3.7 Å: $H_2Ti_3O_7$ (1 0 2), 2 - 3.5 Å: anatas (1 0 1), 3 - 3.0 Å: $H_2Ti_3O_7$ (1 0 -3), 4 - 2.5 Å: $H_2Ti_3O_7$ (3 0 -2), 5-2.1 Å: $H_2Ti_3O_7$ (1 0 4)).



Slika 43. TEM i HRTEM polikristalnog $H_2Ti_3O_7$. Fourierovi transformati (FFT) od HRTEM slika su umetnuti i označeni prstenovima. a) TEM i b) HRTEM polikristalnog $H_2Ti_3O_7$ prije mljevenja;, *T3* - oznaka za polikristalni $H_2Ti_3O_7$; c) TEM i d) HRTEM nakon 10 minuta mljevenja; e) TEM i f) HRTEM nakon 20 minuta mljevenja; g) TEM i h) HRTEM nakon 40 minuta mljevenja (Preuzeto iz M. Plodinec et al. / Journal of Alloys and Compounds 499 (2010) 113 – 120)[89].

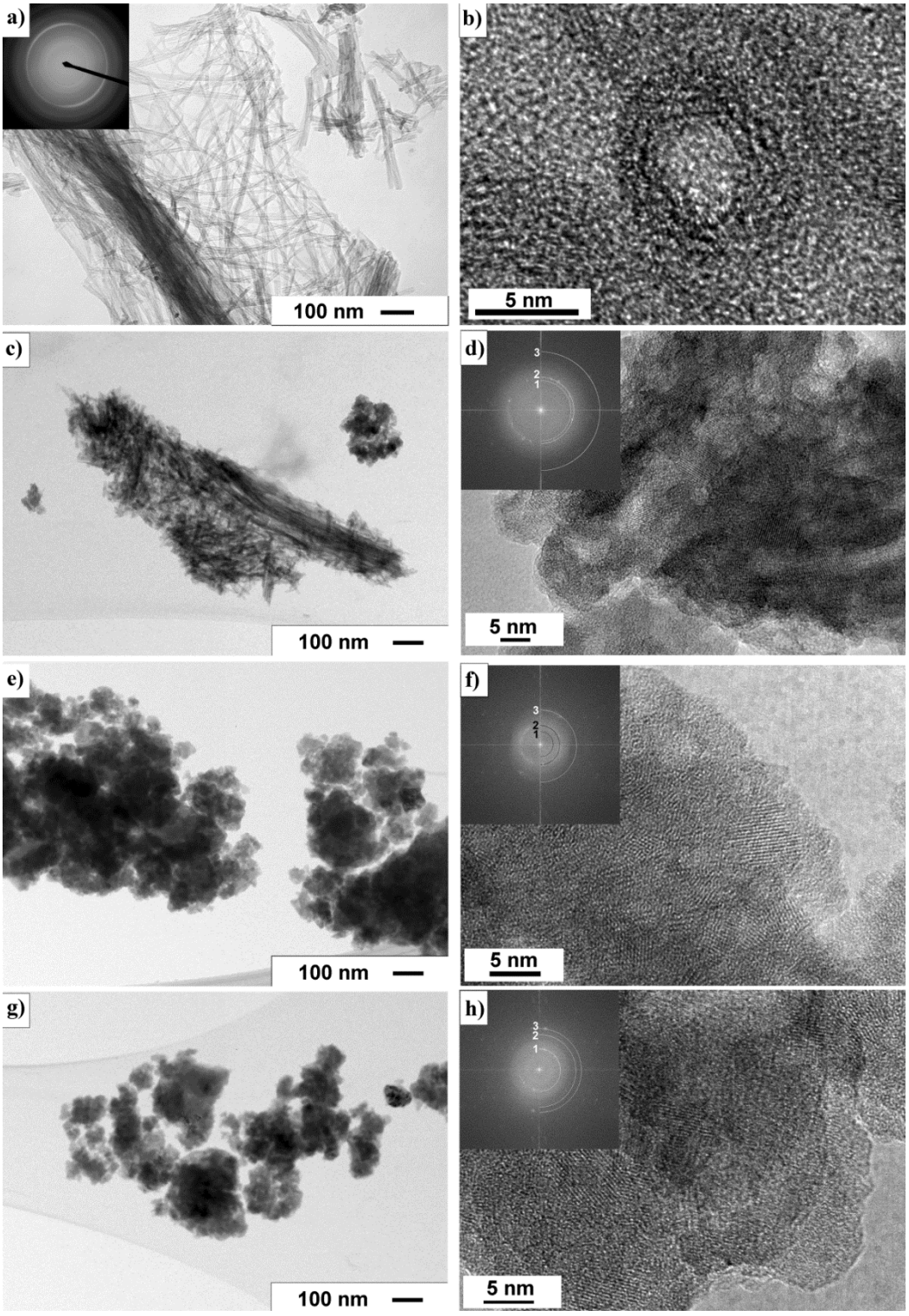
Na HRTEM slici (slika 43 d) opaža se lokalizirani fazni prijelaz iz kristalne $H_2Ti_3O_7$ faze u anatas fazu na površini kristala. Lokalizirani fazni prijelaz je potaknut nasumičnim udarcima kuglica na površinu $H_2Ti_3O_7$ kristala. Anatas faza nije opažena nakon 10 minuta intenzivnog kugličnog mljevenja Ramanovom spektroskopija.

Nakon 20 minuta mljevenja dolazi do daljnjeg smanjena veličine čestica pod utjecajem sila od udaraca kuglica od stjenke posude (slika 43 e), te se nastavlja fazni prijelaz iz $H_2Ti_3O_7$ monoklinske faze u anatas i rutil fazu. Navedeni fazni prijelazi su jasno opaženi na FFT slici koja umetnuta u sliku 43 f). Označena mjesta na FFT-u su pridružena sljedećim ravninama: 1 - 5.4 Å: $H_2Ti_3O_7$ (1 0 1), 2 - 3.5 Å: anatas (1 0 1), 3 - 3.0 Å: $H_2Ti_3O_7$ (1 0 -3), 4 - 2.4 Å: $H_2Ti_3O_7$ (3 0 -2), anatas (1 0 3), rutil (1 0 1), 5 - 2.2 Å: rutil (1 1 1), $H_2Ti_3O_7$ (2 1 2), 6 - 1.9 Å: $H_2Ti_3O_7$ (0 2 0), anatas (2 0 0), 7 - 1.7 Å: anatas (1 0 5), (2 1 1), rutil (2 1 1). Nakon 40 minuta mljevenja anatas i rutil postaju prevladavajuće faze na površini nanočestica, s označenim mjestima na FFT-u umetnome na sliku 43h) su pridružene sljedeće ravnine: 1 - 3.5 Å: anatas (1 0 1), 2 - 2.2 Å: rutil (1 1 1), 3 - 1.9 Å: $H_2Ti_3O_7$ (0 2 0), anatas (2 0 0), 4 - 1.7 Å: anatas (105), rutil (2 1 1). Opažanje parova točaka koje u FFT-u odgovaraju ravninama kristalnog $H_2Ti_3O_7$, ukazuje na postojanje područja na površini nanočestica koja nisu bila zahvaćena udarcima kuglica tijekom postupka mljevenja (slika 43 h).

3.1.6 Elektronska mikroskopija kuglično mljevenih TiNT-H1 nanocjevčica

TEM slike titanatnih nanocjevčica, prije mljevenja, pokazuju čestice s cjevastom morfologijom, s unutrašnjim radijusom oko 5 nm i vanjskim oko 7 nm, koje se često nalaze spojene zajedno u snopove (slika 44 a). HRTEM slika poprečnog presjeka nanocjevčica pokazuje da su titanatni slojevi namataju 3 – 5 puta tijekom formiranja nanocjevčica (slika 44 b), kao što je *poglavlju 1.1.1-2* bilo objašnjeno.

Nakon 10 minuta mljevenja na slici 44 c), može se opaziti da je cjevasta struktura još uvijek djelomično prisutna u uzorku, dok su neke nanocjevčice transformirale u aglomerate koji se sastoje od manjih nanočestica. HRTEM i FFT pokazuju da se aglomerati sastoje od kristalita $H_2Ti_3O_7$ i anatasa. Prstenovi opaženi na FFT–u (umetnuti na slici 44 d) su označeni s 1 – 3.7 Å: $H_2Ti_3O_7$ (1 0 2), 2 – 3.5 Å: anatas (1 0 1), 3 – 1.9 Å: $H_2Ti_3O_7$ (0 2 0). Daljnjim mljevenjem dolazi do potpune destrukcije cjevaste strukture i prijelaza u aglomerirane čestice dimenzija manjih od 20 nm (slika 44 e). Ove čestice se sastoje od $H_2Ti_3O_7$ i anatas kristalita veličine približno 5nm (slika 44 f).



Slika 44. TEM i HRTEM hidrogen titanatnih nanocjevčica: a) TEM i b) HRTEM poprečnog presjeka nanocjevčica prije mljevenja; c) TEM i d) HRTEM nakon 10 minuta mljevenja; e) TEM i f) HRTEM nakon 20 minuta mljevenja; g) TEM i h) HRTEM nakon 40 minuta

mljevenja (Preuzeto iz M. Plodinec et al. / Journal of Alloys and Compounds 499 (2010) 113 – 120)[89].

FFT prstenovi na slici 44 f) su označeni s: 1 – 5.4 Å: $H_2Ti_3O_7$ (1 0 1), 2 – 3.5 Å: anatas (1 0 1), 3 – 1.9 Å: $H_2Ti_3O_7$ (0 2 0). Veličina čestica se i dalje smanjivala mljevenjem, te u uzorku nakon 40 minuta mljevenja su opaženi kristaliti rutila zajedno s kristalitima anatasa kao što se vidi na HRTEM mikrografiji i pridruženom FFT-u na slici 44 h), a točke su označene s: 1 – 3.2 Å: rutil (1 1 0), 2 – 2.4 Å: $H_2Ti_3O_7$ (3 0 -2), anatas (1 0 3), rutil (1 0 1), 3 – 1. 7 Å: anatas (1 0 5), (2 1 1), rutil (2 1 1). U ovom uzorku kristaliti rutila su opaženi zajedno s kristalitima anatasa kao što je prikazano na HRTEM i FFT slici 44 h).

U ovom radu istraživali smo stabilnost polikristalnog $H_2Ti_3O_7$ i TiNT-H1 nanocjevčica tijekom mehanokemijskog procesa i pokazali da visoko-energijsko kuglično mljevenje uzrokuje fazne prijelaze iz početnih struktura monoklinskog $H_2Ti_3O_7$ u anatas, a daljnjim mljevenjem i u rutil fazu.

Trititanatna struktura polikristalnog $H_2Ti_3O_7$ je otpornija na mehanokemijski proces kugličnog mljevenja u odnosu na TiNT-H1 nanocjevčice, jer polikristal sadrži veće čestice u početku i ima uređeniju kristalnu strukturu. Međutim, za direktan prijelaz iz anatas u rutil TiO_2 fazu trebalo je duže mljeti TiNT-H1 uzorak, nego kristalni $H_2Ti_3O_7$.

Uspoređeni su rendgenski difraktogrami s ramanskim spektrima i HRTEM slikama kako bi se dobila kompletna informacija o faznim prijelazima. Došlo se do zaključka da fazni prijelaz iz anatas faze u rutil, prvo započinje unutar volumena samih čestica, a zatim na njihovoj površini.

Visoko-tlačna TiO_2 II faza nije opažena tijekom mljevenja ijednog od dva proučavana uzorka u ovom istraživanju, iako se inače opaža tijekom kugličnog mljevenja anatas kristala[153]. Ne opažanje navedene faze se može objasniti gubitkom dijela udarne snage kuglica na dehidraciju protoniranih titanatnih struktura, odnosno smanjenog tlaka koji nastaje kao posljedica udarne sile kuglica na površinu čestica ili nanocjevčica.

Iako su parametri mljevenja i materijal od kojeg su načinje kuglice i posuda za mljevenje pažljivo odabrani kako ne bi došlo do kontaminacije, ipak se djelomično dogodila zbog habanja materijala od kojeg su kuglice i posuda za mljevenje napravljene. S obzirom da stabilizirani ZrO_2 spada među jedan od najtvrđih materijala, ovakvo ponašanje upućuje na zaključak da čestice s protoniranom trititanatnom strukturom imaju veliku tvrdoću.

Nestehiometrijski natrijev trititanat koji se formira tijekom mljevenja uzoraka zbog prisutnosti Na^+ iona u početnim uzorcima. S obzirom da je količina ovakvih

nestehiometrijskih Na struktura bila manja u slučaju TiNT-H1 nanocjevčica nego kod kristalnoga $H_2Ti_3O_7$, može se reći da je proces ionske izmjene bio učinkovitiji kod uzorka TiNT-H1.

3.2 Visoko-temperaturna hidrogenacija čistih i srebrom dekoriranih titanatnih nanocjevčica kako bi se povećala apsorpcija Sunčevog zračenja za fotokatalitičke primjene

Kao što smo pokazali u prethodnom poglavlju, metoda visoko-energijskog kugličnog mljevenja, možda jest vrlo jednostavna i praktična metoda, ali nije zadovoljavajuća za dopiranje 2-dimenzionalnih nanocjevastih uzoraka. Nedostaci primijenjene metode u dopiranju su slijedeći: prebrzi fazni prijelazi iz jedne faze u drugu, potpuna degradacija cjevaste strukture već nakon 10 minuta mljevenja, nehomogenost kristalnih faza unutar dobivenih uzoraka tijekom mljevenja, te neujednačenost veličine čestica. Uz sve navedene nedostatke ove metode za dopiranje titanatnih nanocjevčica (TiNT-H1), najveći problem je bio velika aglomeracija nanočestica zbog zbijanja praha u veće aglomerate, pod utjecajem udaranja kuglica o prah i sabijanje praha uz stjenke posude za mljevenje. Ova metoda je prikladna za dobivanje finog praha, koji se zatim sinteriranjem na visokim temperaturama sprovode u razne keramičke oblike (pelete, pločice i sl.), ali nije prikladna za dobivanje funkcionaliziranih nanočestica za fotokatalitičke primjene.

Zbog svega gore navedenog u daljnjem istraživanju primijenili smo malo drugačiji pristup za dopiranje i povećanje apsorpcije Sunčevog zračenja titanatnih nanostruktura. U uvodu u *poglavlju 1.1.3* objasnili smo kako se može povećati fotokatalitička efikasnost TiO_2 nanostruktura grijanjem u reduktivnim atmosferama (Ar/H_2). Isti princip smo upotrijebili i u ovom istraživanju kako bi dobili veću efikasnost TiNT-H2 (titanatnih nanocjevčica u protoniranom obliku, $H_2Ti_3O_7$) i TiNT-H2@Ag materijala kod fotokatalitičkih procesa.

U ovom istraživanju smo proučavali utjecaj grijanja u reduktivnoj atmosferi Ar/H_2 na hidrotermalno sintetizirane titanatne nanocjevčice (TiNT-H2) i nanocjevčice dekorirane srebrnim nanočesticama (TiNT-H2@Ag), na njihovu strukturu, morfologiju, fazne prijelaze, UV/Vis/NIR svojstva, te na kraju fotokatalitičku efikasnost. Priprema materijala u ovom dijelu istraživanja je ukratko opisana u tablici 11.

Tablica 11. Eksperimentalni uvjeti za pripremu svakog uzoraka

Uzorci	**Sinteza**
TiNT-H2	*Hidrotermalna sinteza, 130 °C, 48 h, 1g TiO_2 u 75 mL 10 M NaOH*

TiNT-H2-HA	*Hidrotermalno pripremljene TiNT-H2 grijane na 550 °C u reduktivnoj atmosferi (Ar/H_2), 3 h.*
TiNT-H2@Ag	*250 mg TiNT-H2 suspendirano u 0.05 M $AgNO_3$, kontinuirano miješano 3h na 80 °C, pod utjecajem UV svjetlosti.*
TiNT-H2@Ag- HA	*TiNT-H2@Ag grijane na 550 °C u reduktivnoj atmosferi (Ar/H_2), 3 h.*

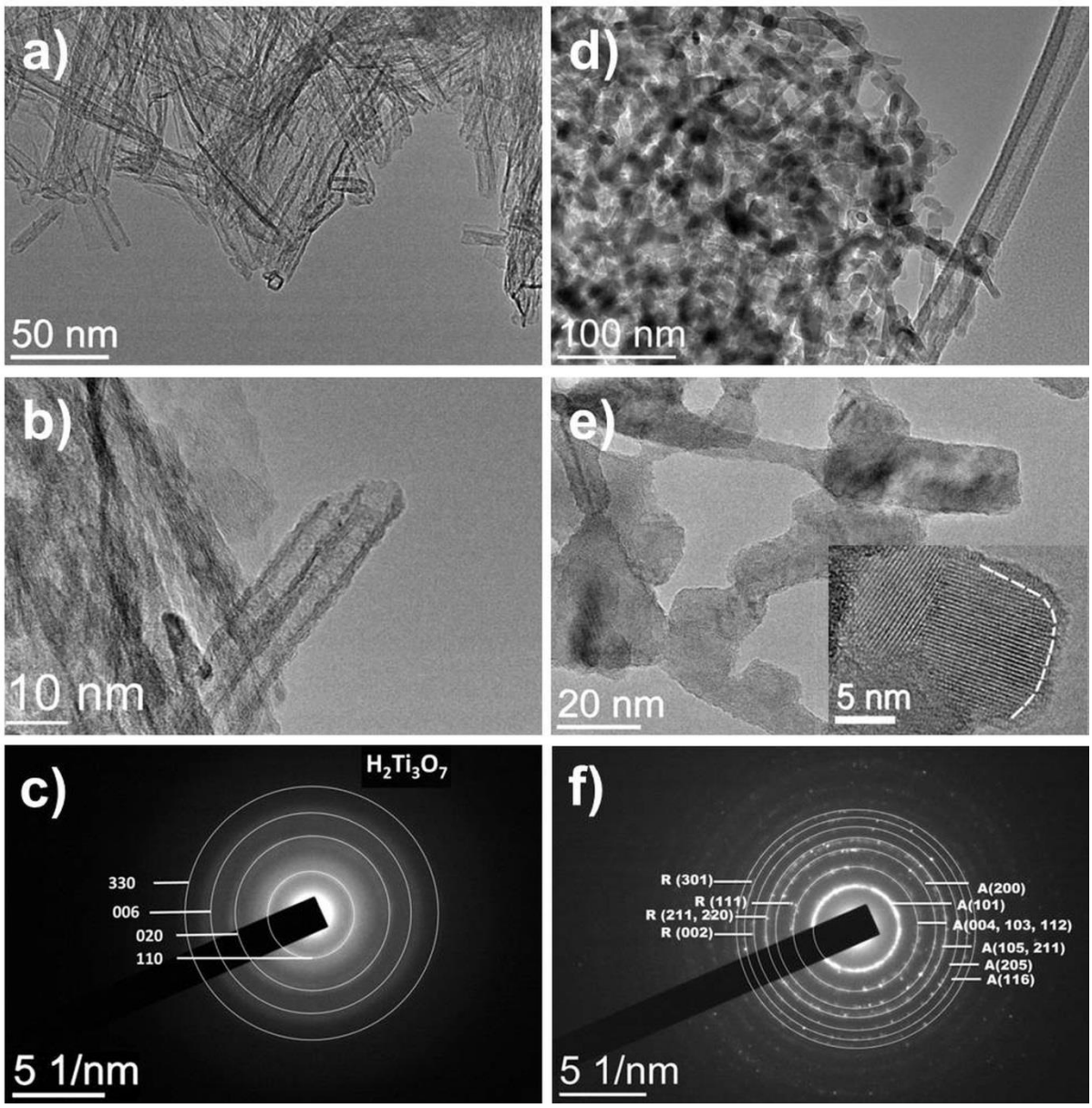
Za hidrotermalnu sintezu titanatnih nanocjevčica upotrijebili smo metodu opisanu u *poglavlju 2.2.1-2.* S obzirom da TiNT nanocjevčice imaju nisku fotoefikasnost zbog velikog energijskog procjepa (3.6 – 3.8 eV) i brze rekombinacije nastalih parova elektron-šupljina pod utjecajem UV svjetlosti, upotreba TiNT nanocjevčica kao efikasnog fotokatalizatora je ograničena. Nakon grijanja TiNT-H2 na visokoj temperaturi u reduktivnoj atmosferi opaženo je povećanje fotokatalitičke aktivnosti novonastalih izduženih titanatnih nanočestica i nanožica. Kako bi dalje povećali efikasnost titanatnih nanostruktura, dekorirane su srebrnim nanočesticama pomoću UV depozicije iz $AgNO_3$ otopine (TiNT-H2@Ag), prije grijanja u reduktivnoj atmosferi. Depozicijom Ag nanočestica na površinu TiNT-H2 nanocjevčica i grijanjem u reduktivnoj atmosferi (TiNT-H2@Ag-HA) dobilo se povećanje fotokatalitičke aktivnosti u odnosu na TiNT-H2-HA uzorak. U slučaju TiNT-H2@Ag-HA uzorka apsorpcija u vidljivom području je bila veća nego u UV području. Dobiveno svojstvo dosada nije opaženo za bilo koju od modificiranih TiO_2 nanostruktura. Može se objasniti kao sinergijski efekt strukture, neuređene (amorfne) ljuske u tzv. "core-shell" strukturi TiO_2 nanočestica, utjecaj točkastih defekata na površini nanočestica i efekta lokalne površinske rezonancije plazmona (tzv. "LSPR") Ag nanočestica na površini.

3.2.1 Transmisijska elektronska mikroskopija (TEM)

Strukturne i morfološke promjene TiNT-H2 i TiNT-H2@Ag uzoraka prije i nakon grijanja u reduktivnoj atmosferi prikazani su na slici 45. TiNT-H2 nanocjevčice dobivene hidrotermalnom sintezom (postupak opisan u *poglavlju 2.2.1-2*) imaju unutrašnji promjer 4 - 5 nm, a vanjski od 9 - 11 nm, te su duljine od 100 nm do 1 μm (slika 45 a i b). Svaka nanocjevčica se sastoji od 3 - 5 slojeva koji su građeni od TiO_6 oktaedara s udaljenošću između slojeva 0.7 nm. SAED (elektronska difrakcija izabranog područja), slika 45 c)

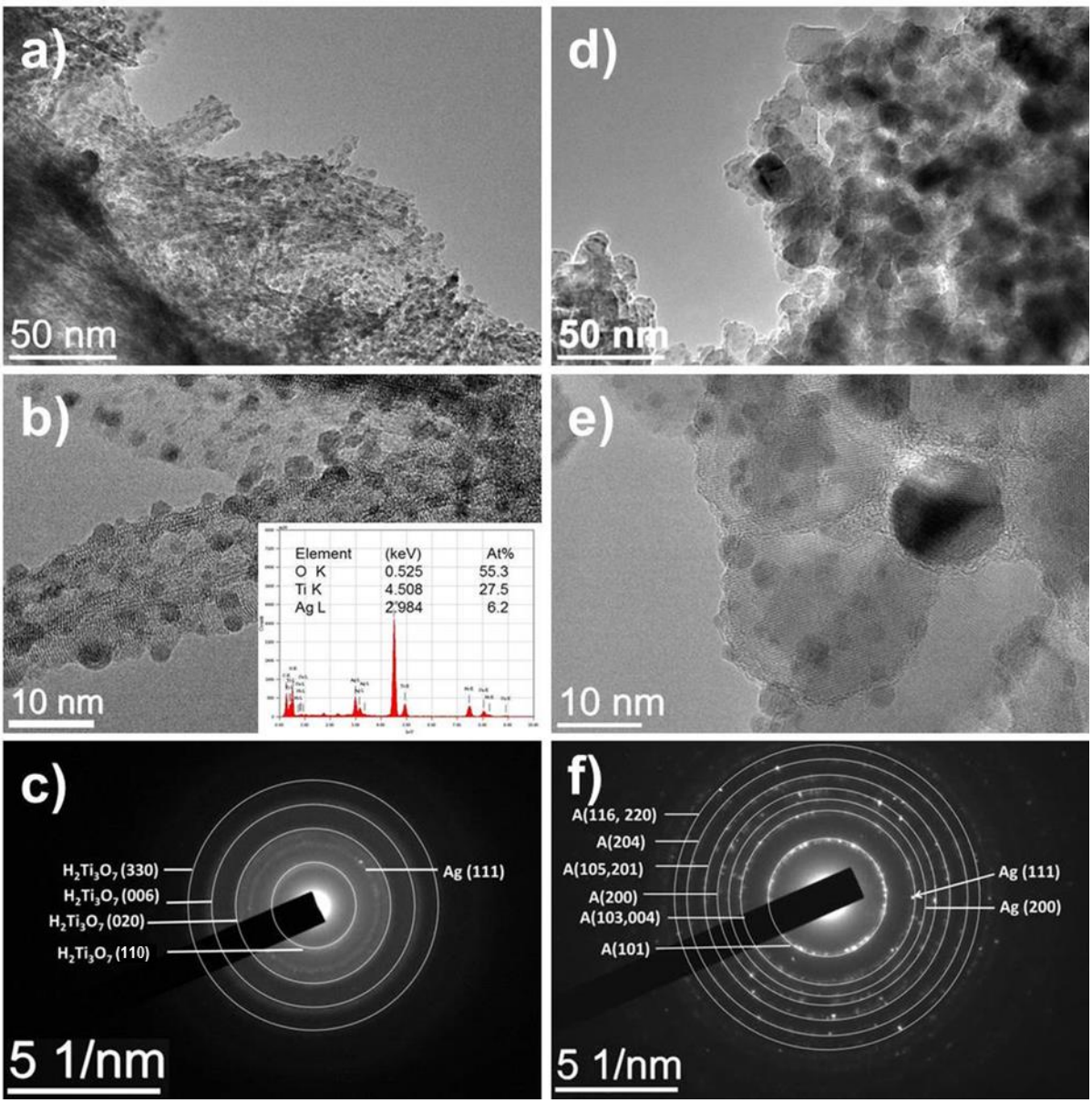
dokazuje da hidrotermalno sintetizirane TiNT-H2 nanocjevčice imaju slabu kristalnost strukture, što će se u nastavku i potvrditi rezultatima dobivenim Ramanovom spektroskopijom i rendgenskom difrakcijom. Na SAED slici su vidljivi difuzni prstenovi, koji se inače pripisuju amorfnoj strukturi, no u našem slučaju je vidljivo da u cjevčicama postoji određena niska razina uređenosti, opaženi prstenovi na slici se tako mogu pridružiti monoklinskoj $H_2Ti_3O_7$ strukturi (slika 45 c). Ovakva analiza strukture je po prvi puta predložena od Kasuge i sur.[15]. Nakon grijanja 3h u reduktivnoj atmosferi na 550 °C, TiNT-H2 nanocjevčice su se transformirale u crni prah koji se sastojao od TiO_2 nanožica i nanočestica (slika 45 d i e) s dominantnom anatas fazom i manjinskim udjelom rutil faze (slika 45 f). TEM i SAED analiza je pokazala da dolazi do potpune degradacije cjevaste strukture nakon grijanja u reduktivnoj atmosferi TiNT-H2 nanocjevčica.

Dobiveni rezultati se slažu s ranije objavljenim rezultatima o grijanju $H_2Ti_3O_7$ nanocjevčica na visokoj temperaturi (višoj od 300 °C) u zraku[59, 84, 86, 91]. Što rezultira potpunom dehidracijom nanocjevčica i degradacijom cjevaste strukture i transformacijom u TiO_2 nanožice i nanočestice[22, 91]. Iako su strukturne i fazne promjene analogne promjenama pri grijanju titanatnih nanocjevčica na zraku, kod grijanja u reduktivnoj atmosferi formirala se neuređena (amorfna) faza na površini nanočestica. Pojavljivanje amorfne faze na površini nanočestica nije zabilježeno kod ranijih grijanja titanatnih nanostruktura na zraku. Neuređena faza je označena na slici umetnoj u sliku 45 e), s bijelom isprekidanom linijom, koja razdvaja potpunu kristalnu unutrašnjost (jezgru) nanočestice od neuređene (amorfne površine) nanočestica. Debljina neuređenog površinskog dijela nanočestica je između 1 - 1.5 nm. Opažanje ovakve "core-shell" strukture tijekom grijanja u reduktivnoj atmosferi je u skladu s ranije objavljenim istraživanjima o grijanju TiO_2 nanočestica u reduktivnim atmosferama[94, 95, 96, 97]. Chen i sur.[94] su pokazali da grijanje TiO_2 nanočestica u reduktivnoj atmosferi dovodi do formiranja točkastih defekata, zbog redukcije T^{4+} u Ti^{3+} i stvaranja kisikovih praznina u kristalnoj strukturi nanočestica.



Slika 45. TEM karakterizacija TiNT-H2 nanocjevčica prije i nakon grijanja u Ar/H_2 reduktivnoj atmosferi metodom svijetlog polja. a) CTEM (konvencionalni TEM) slika, b) HRTEM, c) SAED TiNT-H2 prije grijanja u reduktivnoj atmosferi, d) CTEM, e) HRTEM, i f) SAED TiNT-H2-HA, nakon grijanja u reduktivnoj atmosferi na 550 °C, 3h. *R* - rutil (JCPDS 87-0710), *A* - anatas (JCPDS 78-2486), $H_2Ti_3O_7$ - TiNT-H2 (JCPDS 36-0654), (Preuzeto iz M. Plodinec et al. / Journal of Alloys and Compounds 591 (2014) 147 –155)[165].

Kako bi povećali fotokatalitičku aktivnost titanatnih nanostruktura, na površinu TiNT-H2 nanocjevčica smo fotokemijskim procesom deponirali nanočestice srebra (TiNT-H2@Ag).



Slika 46. TEM i HRTEM karakterizacija TiNT-H2@Ag nanocjevčica prije i nakon grijanja u Ar/H_2 reduktivnoj atmosferi metodom svijetlog polja. a) CTEM (konvencionalni TEM) "bright-field" slika, b) HRTEM, i c) SAED TiNT-H2@Ag prije grijanja u reduktivnoj atmosferi, d) CTEM, e) HRTEM, i f) SAED TiNT-H2@Ag-HA, nakon grijanja u reduktivnoj atmosferi na 550 °C, 3h. *A* - anatas (JCPDS 78-2486), $H_2Ti_3O_7$ – TiNT-H2 (JCPDS 36-0654), *Ag* - elementarno srebro (JCPDS 04-0783), (Preuzeto iz M. Plodinec et al. / Journal of Alloys and Compounds 591 (2014) 147 – 155)[165].

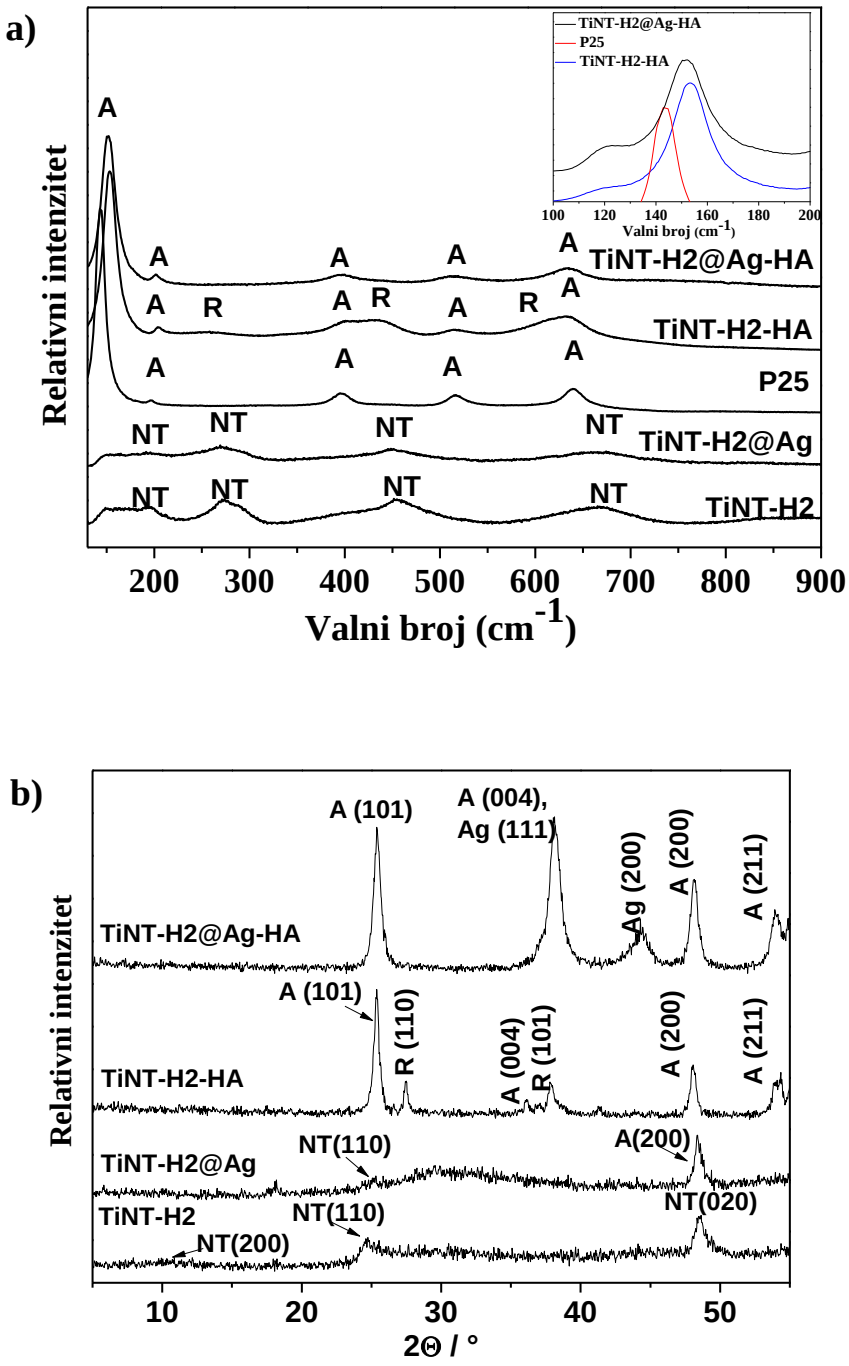
Primjećuje se uniformna raspodjela nanočestica srebra na površini titanatnih nanocjevčica (slika 46). Srebrne nanočestice na površini su uglavnom veličine između 2 - 5 nm (slike 46 a i b). Kako bi provjerili koliki je udio srebra uspješno deponiran na površinu

nanocjevčica napravili smo EDXS ("electron dispersive X-ray spectroscopy") analizu po elementima (umetnuta na sliku 46 b). Iz EDXS spektra je vidljivo da je uspješno deponirano oko 6 at% elementarnog srebra. U EDXS spektru još se vidi prisutnost ostalih elemenata kao što su: C, Ni, Cu, kojima je izvor mrežica na koju je postavljen uzorak za TEM snimanje. Kako bismo dokazali da se radi o elementarnom srebru a ne o srebrovom – oksidu ili nekom drugom srebrovom spoju, napravljena je elektronska difrakcija izabranog područja (slika 46 c). Opaža se kao i kod TiNT-H2 nanocjevčica prisutnost difuznih prstenova koji se pripisuju $H_2Ti_3O_7$ strukturi nanocjevčica. Osim vrlo difuznih prstenova, mogu se uočiti svjetlije točkice koje formiraju prsten koji pripisujemo najintenzivnijoj liniji elementarnog srebra Ag (111).

Opažanje elementarnog srebra je također potvrđeno SAED analizom i nakon grijanja TiNT-H2@Ag u reduktivnoj atmosferi na 550 °C, 3h (slika 46 f). TiNT-H2@Ag nanocjevčice nakon grijanja prelaze u anatas nanočestice (TiNT-H2@Ag-HA) veličine između 20 – 30 nm. Može se opet primijetiti pojava amorfnog sloja na površini nanočestica anatasa nakon grijanja (slika 46 e). Rutil faza nije uočena nakon grijanja na 550 °C kao kod TiNT-H2-HA nanostruktura. Kao što smo i kod prethodnog uzorka vidjeli na ramanskom spektru nakon grijanja u reduktivnoj atmosferi i ovdje također dolazi do stvaranja točkastih defekata zbog grijanja u reduktivnoj atmosferi, a pokazalo se da upravo grijanje u reduktivnoj atmosferi omogućuje povećanje fotokatalitičke aktivnosti[94, 97].

3.2.2 Ramanova spektroskopija i rendgenska difrakcija

Strukturna i kemijska svojstva pripremljenih materijala su također proučavana Ramanovom spektroskopijom i rendgenskom difrakcijom, kako bi se dobile detaljnije informacije o sintetiziranim materijalima. Snimljeni su ramanski spektri za TiNT-H2 i TiNT-H2@Ag prije i nakon grijanja u reduktivnoj atmosferi Ar/H_2 (slika 47 a), te za P25 koji smo uzeli kao referentni materijal. Ramanski spektri uzoraka TiNT-H2 i TiNT-H2@Ag su vrlo slični i sastoje se od 4 vrlo široke vrpce koje se nalaze na 192, 277, 463 i 674 cm^{-1} mogu se pripisati karakterističnim i poznatim vrpcama za protonirani oblik titanatnih nanocjevčica ($H_2Ti_3O_7$ nanocjevčice)[10, 91]. Nakon grijanja u reduktivnoj atmosferi (Ar/H_2) (slika 47 a), spektri TiNT-H2-HA i TiNT-H2@Ag-HA), Ramanovom spektroskopijom su potvrđeni fazni prijelazi u anatas fazu, u slučaju uzorka TiNT-H2@Ag-HA, a u slučaju uzorka TiNT-H2-HA u anatas i rutil fazu.



Slika 47. a) Ramanski spektri TiNT-H2 i TiNT-H2@Ag prije i nakon grijanja u reduktivnoj (Ar/H_2) atmosferi na 550 °C, 3h, te spektar komercijalnog P25 TiO_2 polikristala za usporedbu, *NT* – označava TiNT-H vrpce, *A* – anatas fazu, *R* – rutil fazu. b) Rendgenski difraktogrami za TiNT-H2, TiNT-H2@Ag, TiNT-H2-HA i TiNT-H2@Ag. *NT* - $H_2Ti_3O_7$ nanocjevčice (JCPDS 36-0654), *A* – anatas (JCPDS 78-24586), *R* – rutil (JCPDS 87-0710), *Ag* - elementarno srebro (JCPDS 04-0783) (Preuzeto iz M. Plodinec et al. / Journal of Alloys and Compounds 591 (2014) 147 – 155)[165].

Rezultati dobiveni Ramanovom spektroskopijom su konzistentni s rezultatima TEM i HRTEM analize uzoraka, odnosno opaženim strukturnim i faznim prijelazima. Na ramanskim spektrima (TiNT-H2-HA i TiNT-H2@Ag) nakon grijanja u reduktivnoj atmosferi na 550 °C, 3h, opažaju se karakteristične vrpce za anatas fazu na 154, 203, 399, 516 i 637 cm^{-1} u slučaju TiNT-H2-HA uzorka, te 151, 201, 399, 516 i 636 cm^{-1} za uzorak TiNT-H2@Ag. Dobiveni rezultati su konzistentni s literaturnim vrijednostima za položaje Raman aktivnih modova anatasa[132]. U slučaju uzorka TiNT-H2-HA se također opažaju ramanske vrpce rutila na 243, 434 i 608 cm^{-1} [133] (slika 47 a). U ramanskim spektrima TiNT-H2-HA i TiNT-H2@Ag-HA javlja se pomak anatas vrpci koje se inače nalaze na položajima 144 i 197 cm^{-1}. Vidimo da u našim uzorcima nakon grijanja u reduktivnoj atmosferi dolazi do pomaka najintenzivnije vrpce anatas k većim valnim brojevima, i to za 10 cm^{-1} za uzorak TiNT-H2-HA, odnosno 8 cm^{-1} kod TiNT-H2@Ag-HA uzorka. Nešto manji pomak se opaža za vrpcu na 197 cm^{-1} kod oba uzorka. Taj pomak se jasno vidi kada se usporede spektri grijanih uzoraka s spektrom komercijalnog P25, gdje se prve dvije vrpce anatasa nalaze na 144 i 197 cm^{-1} (slika 47 a). Pomak najintenzivnije vrpce za 10, odnosno 8 cm^{-1} ukazuje na defekte na površini i u kristalnoj strukturi TiO_2 nanočestica[97, 166, 167]. Razlog tome je lomljenje simetrije u TiO_2 kristalima i stvaranje $TiO_{2-x}H_x$ strukture zbog ugradnje vodikovih atoma na površinu kristala. Ovakav zaključak je u skladu s rezultatima dobivenima na HRTEM slikama (slike 45 e i 46 e).

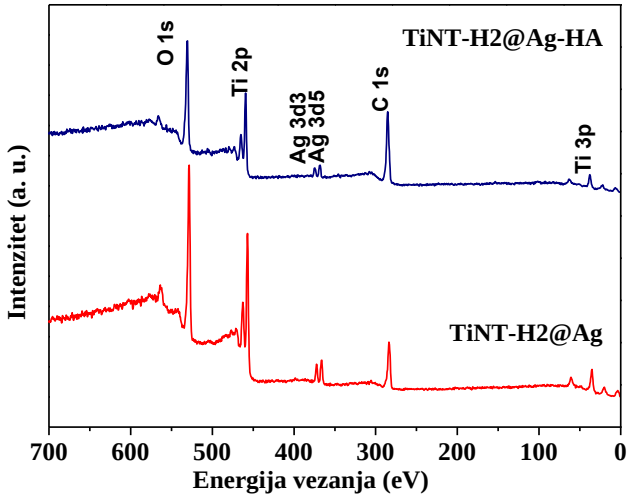
Rendgenski difraktogrami za uzorke TiNT-H2 i TiNT-H2@Ag su u dobrom slaganju (slika 47 b) s prethodno objavljenim rezultatima za TiNT nanocjevčice[22, 51, 61]. Rendgenski difraktogrami prije grijanja pokazuju vrlo slabe, široke i asimetrične linije zbog cjevaste strukture i vrlo slabe kristalnosti. Nakon grijanja, rendgenski difraktogrami TiNT-H2-HA i TiNT-H2@Ag-HA (slika 47 b) imaju relativno široke linije (zbog nanočestičnog karaktera uzoraka) koje se mogu pridružiti linijama od anatas faze. Rendgenski difraktogram TiNT-H2 uzorka sadrži i linije rutil faze, što je u dobrom slaganju s ramanskim spektrom i SAED slikom navedenog uzorka. Za TiNT-H2@Ag-HA dobivene su i linije od elementarnog srebra. Široke linije najintenzivnijih linija srebra Ag (200) i Ag (111) ukazuju na malu veličinu kristalita srebra. Veličina kristalita srebra deponiranih na površini nanocjevčica se može aproksimativno izračunati pomoću Scherrerove formule:

$$D = \frac{0.94\lambda}{\beta(2\theta)\cos\theta} \tag{66}$$

gdje je *D* - veličina kristala, λ - valna duljina rendgenske zrake, θ - difrakcijski kut, $\beta(2\theta)$ - FWHM difrakcijske linije. Rezultat dobiven upotrebljavajući Scherrerove formule za izračun veličine kristalita srebra iz linija Ag (200) i Ag (111) iznosi 6 nm (±30%), što približno odgovara vrijednostima dobivenim HRTEM slikama 46 b) i 46 e).

3.2.3 Foto-elektronska spektroskopija pomoću X-zraka (XPS)

Foto-elektronska spektroskopija pomoću X-zraka (XPS) je tehnika koja je u ovom istraživanju upotrijebljena s ciljem da se istraže promjene u površinskom kemijskom vezanju kod TiNT-H2@Ag uzorka uzrokovane grijanjem u reduktivnoj atmosferi (Ar/H_2). Ova metoda se često upotrebljava za proučavanja površinske kemije materijala, pa tako i materijala na bazi TiO_2[168, 169]. Dva polikristalna uzorka su analizirana, TiNT-H2@Ag i TiNT-H2@Ag-HA, te se njihovi ukupni XPS spektri nalaze prikazani na slici 48., prikazujući prisutnost Ti 2p, O1s, C 1s i Ag 3d rubova.



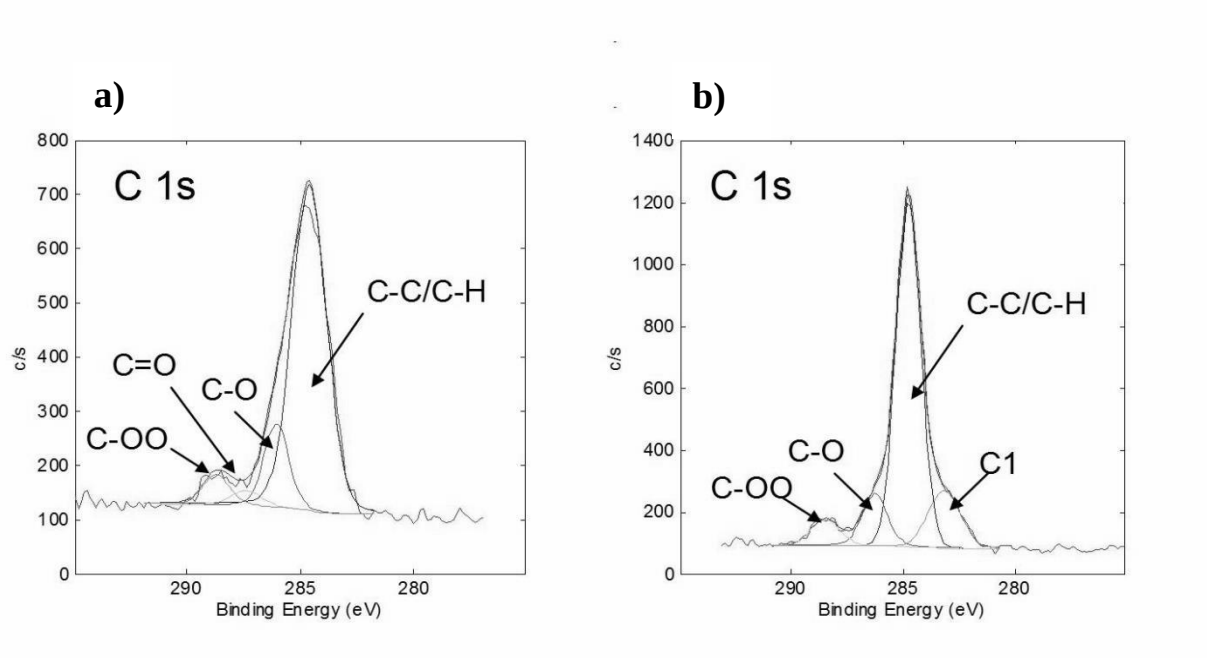
Slika 48. XPS spektri s površine TiNT-H2@Ag i TiNT-H2@Ag-HA uzoraka (Preuzeto iz M. Plodinec et al. / Journal of Alloys and Compounds 591 (2014) 147 – 155)[165].

Na slici 48. je prikazana raspodjela kemijskih elemenata na površini snimljenih uzorka, a u tablici 12. se nalaze izračunati njihovi atomski udjeli. Atomski omjer O/Ti je sličan kod oba uzorka (≈ 2.6). Činjenica, da se omjer razlikuje od uobičajenih 2.0 za TiO_2 pripisujemo sistematskoj pogrešci XPS metode mjerenja.

Tablica 12. Površinski kemijski sastav u at% za TiNT-H2@Ag i TiNT-H2@Ag-HA dobiven XPS metodom.

Uzorak	C	O	Ti	Ag
TiNT@Ag	28.3	50.6	19.7	1.4
TiNT@Ag-HA	46.9	38.0	14.1	1.0

Položaj i oblik Ag vrhova ukazuje na vezanje Ag atoma na površini promatranih uzoraka, u oksidna i metalna stanja. Osim očekivanih elemenata na površini uzoraka, pojavila se i znatna količina ugljika. Prisutnost ugljika na površini XPS metodom je opažena i kod ostalih sličnih istraživanja, grijanja TiO_2 nanočestica u reduktivnim atmosferama (H_2, Ar/H_2)[94, 95].

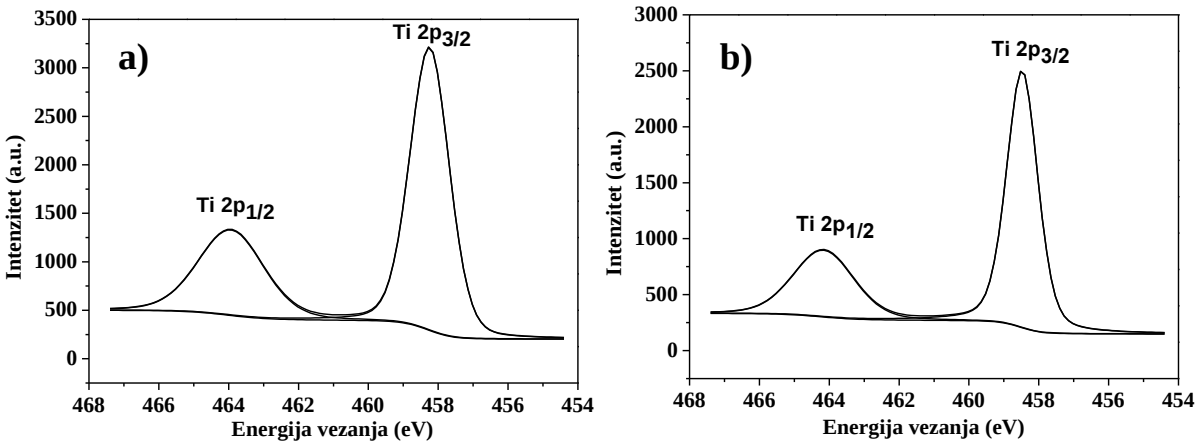


Slika 49. XPS spektri za C 1s vrh za a) TiNT-H2@Ag, b) TiNT-H2@Ag-HA (Preuzeto iz M. Plodinec et al. / Journal of Alloys and Compounds 591 (2014) 147 – 155)[165].

Jedan od razlog prisutnosti molekula povezanih s ugljikom na površini uzoraka može biti od kontaminacije iz zraka tijekom obrade i pripreme uzoraka. Relativna koncentracija oksidiranih ugljikovih atoma je veća na površini TiNT-H2@Ag-HA nego kod TiNT-H2@Ag. Povećana koncentracija ugljika na površini kod TiNT-H2@Ag-HA je posljedica veće koncentracije defekata koji su nastali uslijed grijanja u reduktivnoj atmosferi, a veći broj defekata upravo povećava broj mjesta za apsorpciju molekula na bazi ugljika. Prema položaju ugljičnih vrhova može se zaključiti da ugljik nije ugrađen u TiO_2 kristalnu rešetku. Ugljik ugrađen u rešetku imao bi ugljik-ionske karakteristike s XPS vrhom na 281.8 eV, što u našem istraživanju nije bio slučaj. U našem slučaju ugljikovi vrhovi se nalaze na 284.7, 286.0-286.4,

287.3 i 288.4-288.7 eV. Vrijednosti su dobivene dekonvolucijom visoko rezolucijskog energijskog spektra C 1s stanja mjerenih uzoraka (slika 49). Dobiveni rezultat je u slaganju s načinom pripreme uzoraka, u kojem nismo upotrebljavali materijale na bazi ugljikovih spojeva.

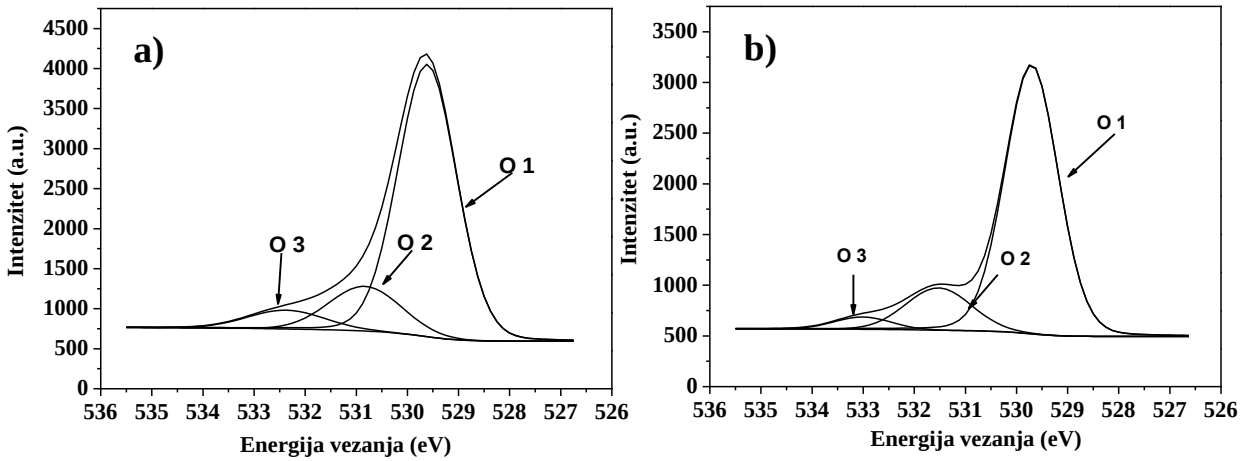
Visoko rezolucijski spektri stanja jezgre Ti 2p za oba uzorka su prikazani na slici 50. Svaki spektar se sastoji Ti $2p_{3/2}$ i Ti $2p_{1/2}$ dubleta, gdje je razlika u energijskim stanjima iznosi 5.4 eV. Ti $2p_{3/2}$ vrh se nalazi na (458.3 ± 0.4) eV, koje odgovara Ti^{4+} valentnom stanju. Na spektrima oba uzorka nisu opažena druga valentna stanja Ti, uzevši u obzir osjetljivost XPS metode. Koja u slučaju mjerenja polikristalnih nanometarskih uzoraka iznosi oko 5%. Izmjereni rubovi za Ti 2p stanja imaju uske vrhove, koji upućuju na dobro definirano kemijsko okruženje Ti atoma. Svi Ti 2p signali imaju simetričan oblik krivulje, bez dodatnih izbočenja na nižim energijskim položajima, pokazujući da titanatne nanostrukture nisu dopirane ugljikom ili nekim drugim nečistoćama. Slični rezultati mjerenja, opažanja jedino Ti^{4+} valentnih stanja XPS metodom, su dobiveni i u ranijim istraživanjima u kojima je proučavano grijanje TiO_2 nanostruktura u reduktivnoj atmosferi (H_2)[94, 95, 97]. Iako su Naldoni i sur.[97] ukazali na postojanje Ti^{3+} u crnom TiO_2 upotrebljavajući spektroskopije gubitka energija elektrona (EELS) i elekronsku paramagnetsku rezonanciju (EPR). Tvrdeći da Ti^{3+} valentno stanje postoji samo unutar volumena materijala, što nije moguće opaziti površinskim metodama, poput XPS-a.



Slika 50. XPS spektri za Ti 2p vrh za a) TiNT-H2@Ag, b) TiNT-H2@Ag-HA (Preuzeto iz M. Plodinec et al. / Journal of Alloys and Compounds 591 (2014) 147 – 155)[165].

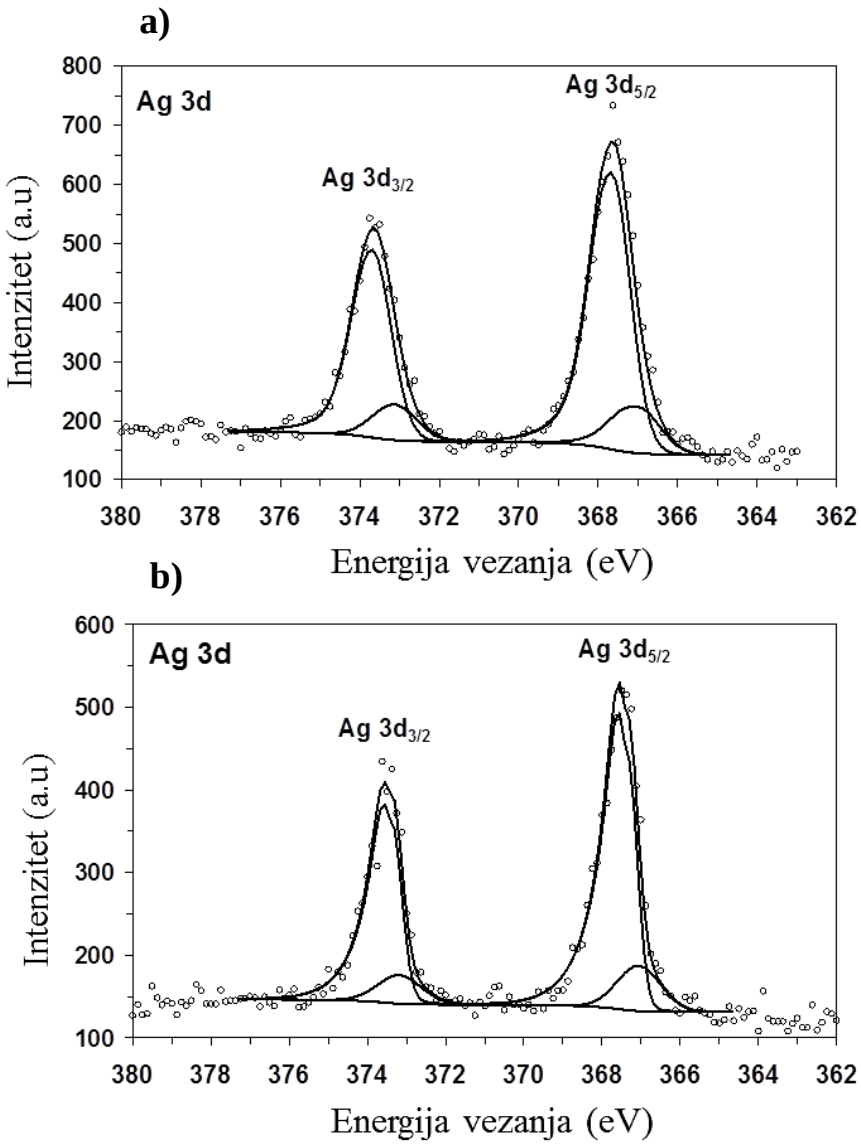
Visoko rezolucijski spektri stanja jezgre O 1s dobivenih s površine oba prethodno navedena uzorka su prikazani na slici 51. Dekonvolucijom spektra O 1s su dobivena 3 vrha.

Prvi vrh O 1 koji se nalazi na energiji vezanja od (529.7 ± 0.3) eV odgovara vezanju u molekuli TiO_2, dok drugi vrh O 2 stanja se nalazi na energiji vezanja (531.0 ± 0.3) eV. U literaturi se ovaj vrh povezuje s hidroksidima (OH skupinama) i defektima povezanim s kisikovim stanjima u TiO_2 kristalnoj rešetci[94, 95, 168, 169]. Ovo potvrđuje formiranje hidroksilnih skupina na površini TiO_2 nakon tretiranja u vodikovoj atmosferi. Relativni intenzitet, drugog O 2 vrha je veći kod drugog uzorka TiNT-H2@Ag-HA, što upućuje na njegovu veću površinsku reaktivnost. Treći vrh dobiven dekonvolucijom, O3 na energiji vezanja (532.1 ±0 .3) eV najvjerojatnije odgovara vezanja u molekulama H_2O ili drugim molekula koje sadrže kisik, a nalaze se apsorbirane na površini nanočestica, kao npr. C-O.



Slika 51. XPS spektri za O 1s vrh za a) TiNT-H2@Ag, b) TiNT-H2@Ag-HA (Preuzeto iz M. Plodinec et al. / Journal of Alloys and Compounds 591 (2014) 147 – 155)[165].

Energijski spektri energije vezanja za stanje jezgre srebra Ag 3d je prikazan na slici 52. Sastoje se od dubletnog stanja, Ag $3d_{5/2}$ i Ag $3d_{3/2}$, razdvojena za 6 eV. Dekonvolucijom eksperimentalno izmjerenih krivulja, dobivaju se dubletna stanja za svaki vrh (slike 52 a i b). Prvi dubletni vrh Ag $3d_{5/2}$ se nalazi na energiji (367.6 ± 0.3) eV, te je djelomično asimetričan. Spomenuti vrh se najčešće povezuje s metalnim stanjem Ag atoma u Ag klasterima. Drugi dubletni vrh Ag $3d_{5/2}$ se nalazi na (367.0 ± 0.3) eV, najčešće se povezuje s Ag atomima u oksidima ili nekim drugim vezama površinskih Ag atoma.



Slika 52. XPS spektri za Ag 3d vrh, a) TiNT-H2@Ag, b) TiNT-H2@Ag-HA (Preuzeto iz M. Plodinec et al. / Journal of Alloys and Compounds 591 (2014) 147 – 155)[165].

3.2.4 UV/Vis/NIR mjerenja i fotokatalitička aktivnost

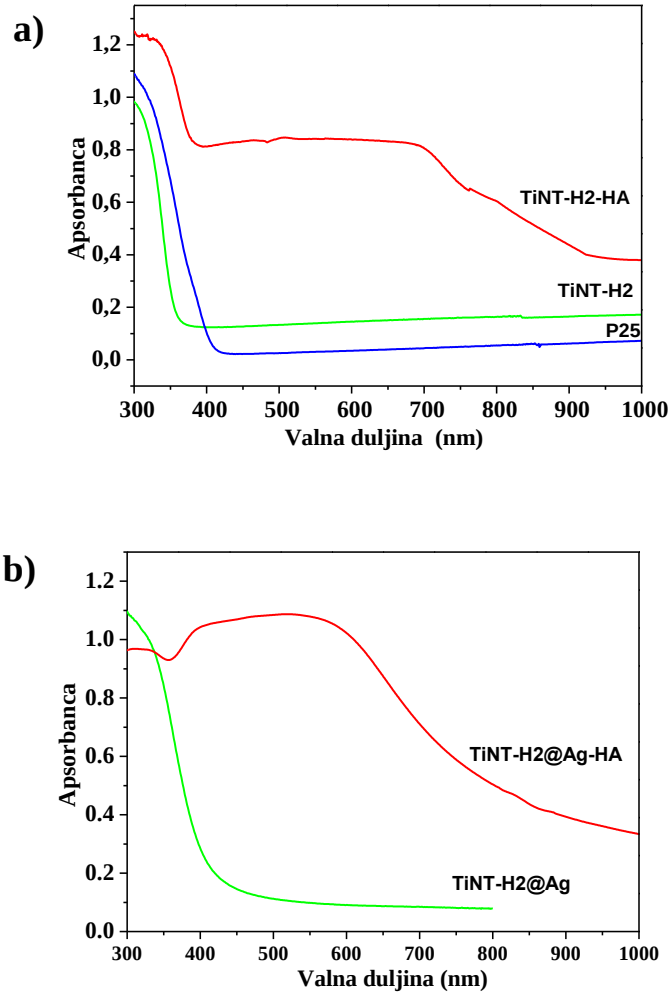
Jedna od najvažnijih karakteristika svakog materijala za primjene u fotokatalitičkim reakcijama je njegova apsorpcija u UV i vidljivom području Sunčevog zračenja. Iz tog razloga mjerili smo apsorbancu sintetiziranih uzoraka prije i nakon grijanja u reduktivnoj atmosferi (Ar/H_2) (slika 53). UV/Vis/NIR spektroskopija je pokazala da najveću apsorpciju imaju TiNT-H2-HA i TiNT-H2@ Ag-HA (slike 53 a i b). U slučaju prethodno navedenih uzoraka apsorpcija je proširena u vidljivo i blisko-infracrveno područje. Ovo proširenje apsorpcijskog područja nije zabilježeno u slučaju komercijalno dostupnog praškastog uzorka P25, koji je aktivan samo u UV području Sunčevog zračenja. Za grijanje TiO_2 u reduktivnoj

atmosferi drugi autori su pokazali slične rezultate onima dobivenim za uzorak TiNT-H2-HA [94, 95, 97]. Vrijednosti energijskog procjepa su izračunate za sve uzorke za koje je snimljen UV/Vis/NIR spektri (slike 53 a i b). Apsorbanca koja je mjerena kod UV/Vis/NIR spektroskopije uzoraka se može izraziti preko Beer-Lambertovog zakona:

$$A = -log(\frac{I}{I_0}), \text{ pri čemu vrijedi } T = I/I_0 = e^{-\alpha l} \quad (67)$$

gdje je *A* - Apsorbanca, *I* - intenzitet transmitirane svjetlosti, I_0 - intenzitet upadne svjetlosti, *T* - koeficijent transmisije, α - apsorpcijski koeficijent, *l* - debljina uzorka kroz koju svjetlost prolazi.

U slučaju uzorka TiNT-H2@Ag-HA dobiven je pomalo iznenađujući rezultat koji je pokazao da uzorak ima veću apsorpciju u vidljivom nego u UV području, što do sada nije bilo opaženo za nemodificirane i modificirane titanatne i TiO_2 nanostrukture. Chen i sur.[94] su pokazali da tijekom grijanja TiO_2 nanočestica u reduktivnoj atmosferi (Ar/H_2) dolazi do površinske neuređenosti u kristalnoj strukturi nanočestica TiO_2, odnosno stvaranja tzv. "core-shell" strukture. Slična opažanja su pokazali i Naldoni i sur.[97] koji su objasnili da u kristalnoj jezgri dolazi do stvaranja točkastih defekata (kisikovih praznina i Ti^{3+}), dok je vanjska ljuska debljine do 1.5 nm neuređena (amorfna), s neuređenom strukturom slojeva nestehiometrijske strukture $TiO_{2-x}H_x$ ili TiO_x. Amorfna neuređena struktura na površini nanočestica TiO_2 je potvrđena i kod naših uzoraka (umetnuta HRTEM mikrografija na slici 45.e). Nakon grijanja u vodikovoj atmosferi naši uzorci su pokazali promjene u optičkim svojstvima (pokazali su apsorpciju u vidljivom i bliskom infracrvenom području). Dobiveni rezultati promjene optičkih svojstava i opažene promjene u strukturi, slični su rezultatima prethodnih istraživanja materijala na bazi TiO_2[94, 95, 97]. Navedeni autori su u svojim istraživanjima dobivene rezultate objasnili prisutnošću točkastih defekata u strukturi materijala, kao što su kisikove praznine i pojava Ti^{3+} valentnog stanja, te neuređenom "core-shell" strukturom. Ova neuređenost kristalne rešetke može generirati međustanja u energijskom procjepu TiO_2 materijala, čija se energijska raspodjela razlikuje od one za jedinični defekt u kristalu[94]. Iako svi autori spomenutih članaka opažaju neuređenost površine TiO_2 nanočestica u svojim istraživanjima, prisutnost Ti^{3+} su u svojem radu dokazali samo Naldoni i sur.[97], pomoću EELS i EPR tehnike. Na snimljenim XPS spektrima naših uzoraka ne opaža se prisutnost Ti^{3+}, kao što smo pokazali u *poglavlju 3.2.3* s XPS rezultatima.



Slika 53. UV/Vis/NIR spektri za: a) TiNT-H2 prije i nakon grijanja u H_2 atmosferi (TiNT-H2-Ha), b) TiNT-H2@Ag prije i nakon grijanja u Ar/H_2 atmosferi (TiNT-H2@Ag-HA), (Preuzeto iz M. Plodinec et al. / Journal of Alloys and Compounds 591 (2014) 147 – 155)[165].

Vrijednosti energijskog procjepa iz navedenih krivulja su dobivene tako da se ravnom linijom napravila ekstrapolacija padajućeg dijela krivulje $(\alpha hv)^{1/2}$ [eV cm^{-1}] u ovisnosti o *hv*[eV]. Tamo gdje je pravac sjekao os *hv*, je označeno kao procijenjena vrijednost energijskog procjepa za svaki proučavani uzorak. Pokazalo se da reducirana struktura TiO_2 nanočestica smanjuje energijski procjep (E_g) između valentne i vodljive vrpce[94, 95, 97]. Energijski procjep za pripremljene uzorke u ovom istraživanju prije i nakon grijanja u reduktivnoj atmosferi izračunali smo upotrebljavajući apsorpcijski koeficijent preko empirijske formule [170, 171, 172]:

$$\alpha hv = const\ (hv - Eg)^n \qquad (68)$$

gdje je α - apsorpcijski koeficijent, hv - energija upadnog fotona, n = ½ za direktan energijski procjep, n = 2 za indirektan energijski procjep. Mi smo koristili n = 2 jer TiO_2 ima indirektan energijski procjep.

Preko apsorpcijskog koeficijenta izračunat je energijski procjep, pokazalo se da je znatno sužen u odnosu na P25 (3.1 eV), te iznosi svega 1.23 eV u slučaju TiNT-H2-HA uzorka, odnosno 1.6 eV u slučaju uzorka TiNT-H2@Ag-Ha. Za sve uzorke izračunati su energijski procjepi prema empirijskoj formuli (68) se nalaze u tablici 13.

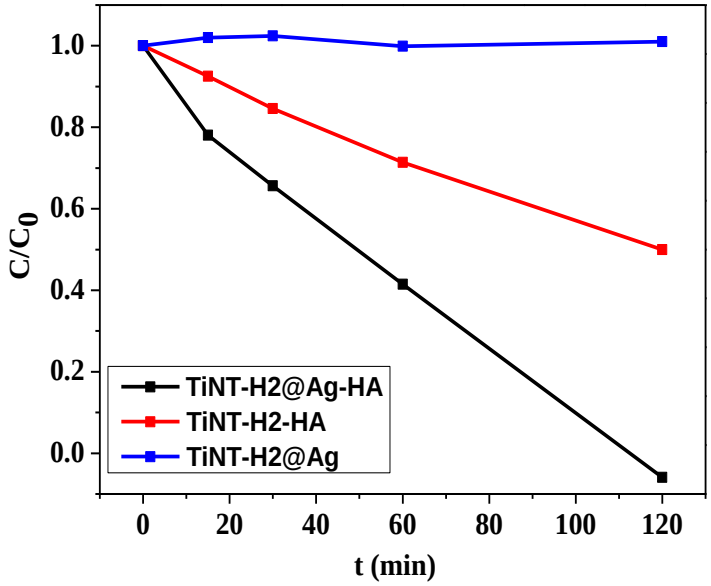
Table 13. Procijenjeni energijski procjepi istraživanih uzoraka iz UV/Vis/NIR spektara

Uzorak	TiNT-H2	P25	TiNT-H2-HA	TiNT-H2@Ag	TiNT-H2@Ag-HA
E_g (eV)	3.67	3.11	1.23	2.96	1.6

Naldoni i sur. su smanjenje E_g objasnili pojavom lokaliziranih stanja uzrokovanih kisikovim prazninama (*Vo*), koja se nalaze 0.7 – 1.0 eV ispod vodljive vrpce. Tijekom apsorpcije dolazi do višestrukih pobuđenja, elektroni su pobuđeni iz osnovnog stanja valentne vrpce u lokalizirana *Vo* stanja i zatim iz *Vo* u slobodna stanja u vodljivoj vrpci TiO_2[97]. Pojava navedenih lokaliziranih *Vo* stanja između energijskog procjepa u TiO_2, ne može se isključiti u slučaju naši uzoraka. S obzirom, da se zna iz prethodnih istraživanja da grijanje u reduktivnoj atmosferi stvara defekte u kristalnoj strukturi TiO_2, zbog međudjelovanja između TiO_2 matrice i vrućeg H_2 plina[97]. Prisutnost *Vo* stanja u uzorcima TiNT-H2-HA i TiNT-H2@Ag-HA se može pretpostaviti iz rezultata Ramanove spektroskopije i HRTEM-a. U literaturi je poznato da srebro ima svojstvo tzv. lokalne površinske plazmonske rezonancije (eng. "LSPR), pri čemu dolazi do kolektivnih pobuđenja elektrona koje je potaknuto vidljivom svjetlošću. Kao rezultat LSPR efekta površinski elektroni u Ag-u se mogu pobuditi u kontinuirana stanja i prijeći u vodljivu vrpcu TiO_2 (slika 17). Istovremeno je moguće odvijanje procesa, pobuđenja elektrona u TiO_2 iz valentne u vodljive vrpcu. Pobuđeni elektroni imaju dovoljno energije da prijeđu iz vodljive vrpce TiO_2 u slobodna stanja Ag nanočestica zbog nižeg Fermijevog nivoa, a šupljine iz Ag-a nastale zbog LSPR efekta u valentnu vrpcu TiO_2 (slika 16)[73, 74, 113, 114, 115,]. Zbog navedena dva procesa dolazi do odgađanja procesa rekombinacije elektrona i povećanja fotokatalitičke efikasnosti. Pretpostavljamo da je upravo LSPR efekt utjecao na jaču apsorpciju u vidljivom u odnosu na UV područje kod uzorka TiNT-H2@Ag-HA.

Apsorpcija fotona dovoljne energije (veće od energijskog procjepa osvjetljavanog materijala) omogućava stvaranja parova elektron-šupljina, te naknadno formiranje slobodnih hidroksilnih radikala ($^{\bullet}OH$, iona s nesparenim valentnim elektronom), koji zatim djeluju kao

glavni aktivni elementi odgovorni za fotokatalitičku razgradnju organskih onečišćivača. Radikali obično imaju kratko vrijeme života (obično oko 10^{-9} s) i visoku reaktivnost, pa je njihovo direktno opažanje vrlo teško, odnosno gotovo nemoguće. Kako bi se provjerila fotokatalitička aktivnost uzoraka, razvijene su indirektne tehnike za određivanje efikasnosti katalizatora, kao što su elektronska paramagnetska rezonancija (EPR), UV/Vis/NIR spektroskopija, luminiscencija[173]. Ove metode upotrebljavaju probne molekule koje reagiraju s •OH radikalima stvarajući signal koji se može detektirati.



Slika 54. Fotokatalitička aktivnost uzoraka: TiNT-H2@Ag, TiNT-H2-HA, TiNT-H2@Ag-HA (Preuzeto iz M. Plodinec et al. / Journal of Alloys and Compounds 591 (2014) 147 – 155)[165]. *t* – vrijeme, C_0 – početna koncentracija kofeina u otopini, *C* – konačna koncentracija kofeina u otopini.

Kako bi provjerili fotokatalitičku aktivnost pripremljenih uzoraka napravili smo vodenu otopinu koncentracije 100 ppm kofeina i promatrali smanjenje koncentracije pod utjecajem simuliranog Sunčevog zračenja u vremenu (slika 54). Može se primijetiti da najveću fotokatalitičku aktivnost ima uzorak TiNT-H2@Ag-HA, dok uzorak TiNT-H2@Ag nije pokazao neku značajniju aktivnost. Mogući razlozi ovako slabe i loše fotoefikasnosti TiNT-H2@Ag-a je veliki energijski procjep od 2.96 eV koji u znatno manjoj mjeri apsorbira Sunčevo zračenje u odnosu na preostala dva uzorka, zatim vezane OH skupine koje se nalaze na površini samih nanocjevčica i sprečavaju fotokatalitičke reakcije. Isto tako, na lošu fotoefikasnost utječe i slaba kristalnost samih nanocjevčica dobivenih hidrotermalnom

sintezom koja znatno povećava rekombinaciju elektrona, te onemogućavaju dolazak elektrona i šupljina na površinu nanocjevčica. Iako je energijski procjep TiNT-H2-HA manji od TiNT-H2@Ag-HA, TiNT-H2@Ag-HA je pokazao dvostruko veću fotoefikasnost kod razgradnje kofeina (slika 54). Pretpostavljamo da su razlog dvostruko povećanoj aktivnosti u odnosu na TiNT-H2-HA, upravo nanočestice srebra koje se nalaze na površini nanočestica TiO_2 nanočestica. Naime, nanočestice srebra na površini TiO_2 nanostruktura mogu djelovati kao dodatni separatori parova elektrona i šupljina koji nastaju pod utjecajem Sunčeve svjetlosti na TiO_2[174]. Detaljni mehanizam procesa odgovornih za povećanje fotokatalitičke efikasnosti kod Ag-TiO_2 materijala su opisali Xiang i sur.[175], koji su proučavali fotokatalitičku razgradnju Rodamina B (RhB) u vodenoj otopini upotrebljavajući za katalizator Ag-TiO_2 nanokompozitne sferične nanočestice. Oni tvrde da pobuđeni elektroni u srebru mogu prijeći u vodljivu vrpcu TiO_2 pri tome ostavljajući Ag^+ ione, zbog formiranja Schottky-jeve barijere na osiromašenom području između TiO_2 i Ag-a. Električno polje u osiromašenom području preferira transport elektrona s Ag-TiO_2 spojišta u volumen tvari TiO_2, sprečavajući time rekombinaciju između Ag^+ iona i pobuđenih elektrona. Pobuđeni elektroni mogu biti transportirani na površinu i reagirati s molekulama kisika, stvarajući pri tome superoksidne radikale, O_2^-. Zatim se protoniranjem stvaraju $HOO^\bullet$ radikali koji dalje reagiraju s zarobljenim elektronima i stvaraju H_2O_2, te na kraju stvaraju $HO^\bullet$ radikale za fotokatalitičke reakcije oksidacije.

Nedavna istraživanja na kompozitima anodiziranih nizova nanocjevčica TiO_2 na koje su nataložene Ag nanočestice su pokazala da je veličina Ag nanočestica ključan parametar koji znatno utječe na efikasnost fotokatalizatora[176]. Za male Ag nanočestice, 20 - 40 nm, LSPR efektu je dominantan proces apsorpcije fotona, dok za čestice veće od 40 nm, LSPR je u značajnoj mjeri potaknut raspršenjem fotona upadne svjetlosti na površini Ag nanočestica. Rezultat toga je slabo povećanje fotoelektrokemijskih svojstava. Kod naših uzoraka veličina čestica na površini uzoraka je uglavnom varirala između 2 i 5 nm, što je znatno manje predviđene veličine od 40 nm za dominantan proces raspršenja fotona upadne svjetlosti. Kod TiNT-H2@Ag ovaj efekt nije donio neko znatno povećanje efikasnosti. Kod uzoraka TiNT-H2-HA i TiNT-H2@Ag-HA, nakon grijanja u atmosferi vodika, se pokazalo znatno povećanje efikasnosti. Veća efikasnost kod TiNT-H2@Ag-Ha uzorka se može objasniti sinergijskim efektima između srebrnih nanočestica i formiranja neuređene-uređene "core-shell" strukture kod nanočestica TiO_2, povećavajući transport elektrona na površinu nanočestica i povećavajući vrijeme rekombinacije.

U ovom radu su istovremeno primijenjene dvije različite funkcionalizacije titanatnih nanostruktura na bazi TiO_2 ($H_2Ti_3O_7$ nanocjevčice) s ciljem povećanja apsorpcije Sunčevog zračenja i povećanja fotokatalitičke efikasnosti.

Prvo su hidrotermalnom sintezom pripremljene TiNT-H2 nanocjevčice. Zatim na nanocjevčice jednostavnim procesom fotodepozicije su homogeno istaložene srebrne nanočestice veličine 2 - 5 nm (TiNT-H2@Ag). Za drugu metodu funkcionalizacije odabrano je grijanje u reduktivnoj atmosferi na 550 °C, 3h oba uzorka (TiNT-H2, TiNT-H2@Ag). Tijekom procesa grijanja oba uzorka su prešla iz cjevaste morfologije u nanočestićnu, TiNT-H2-HA se sastojao od mješovite anatas i rutil faze, a TiNT-H2@Ag-HA uzorak samo od anatas faze, s i dalje relativno dobro raspršenim česticama srebra na površini TiO_2-a.

TiO_2 nanočestice nakon termalne obrade u reduktivnoj (H_2) TiNT-H2-HA i TiNT-H2@Ag-HA imaju jedinstvenu "core-shell" strukturu; pri čemu je jezgra kristalna, a ljuska se sastoji tankog amorfnog sloja debljine do 1.5 nm. Prisutnost amorfnog sloja očituje se u pomaku najintenzivnije Ramanove vrpce na 144 cm^{-1}, prema većim valnim brojevima i asimetričnom obliku vrha vrpce kod oba uzorka, što upućuje na prisutnost kisikovih praznina u strukturi.

XPS rezultati su pokazali visoku reaktivnost površine TiNT-H2@Ag-HA uzorka. Na površini uzorka je pronađena veća količina ugljika nego u slučaju uzorka TiNT-H2@Ag, što upućuje na veću koncentraciju površinskih defekata s mjestima za apsorpciju molekula na bazi ugljika. Ti atomi u kristalnoj strukturi su, unutar limita detekcije XPS tehnike, u Ti^{4+} valentnim stanjima, te nisu opažena nikakva druga stanja Ti atoma. Kisikovi atomi na površini oba uzorka su vezani u oksidne (TiO_2) strukture, te vjerojatno i u neke druge spojeve kao što su OH, H_2O, te C-O. Relativni intenzitet kisikovih vrhova upućuje na povećanu površinsku reaktivnost TiNT-H2@Ag-HA uzorka.

Opažen je crveni pomak vidljivog područja apsorpcijskih valnih duljina za TINT-H2-HA uzorku na UV/Vis/NIR spektru, zbog neuređenog sloja u "core-shell" strukturi TiO_2 nanočestica i točkastih defekata u jezgri, najvjerojatnije potaknutih od strane kisikovih praznina. TiNT-H2@Ag-HA uzorak je također pokazao znatnu apsorpciju u vidljivom području, čak štoviše apsorpcija u njegovom slučaju je bila intenzivnija u vidljivom nego u UV području. Ovakvo ponašanje se može objasniti sinergijski efektima koji dolaze od LSPR efekta Ag nanočestica na površini TiO_2 nanočestica koji djeluju kao dodatni centri za razdvajanje parova elektron-šupljina, te stvaranja "core-shell" strukture u TiO_2 kao i kod uzorka bez Ag nanočestica.

Proučavali smo i utjecaj grijanja u vodikovoj atmosferi na fotokatalitičku efikasnost degradacije kofeina pomoću TiNT-H2-HA i TiNT-H2@Ag-HA uzoraka. Pokazalo se da grijanje u vodikovoj atmosferi znatno povećava fotokatalitičku efikasnost. Uzorak TiNT@Ag nije pokazao gotovo nikakvu degradaciju kofeina u otopini koncentracije 100 ppm ni nakon 120 minuta. Uzorci TiNT-H2-HA i TiNT-H2@Ag-HA su pokazali znatno povećanje efikasnosti. Kod uzorka TiNT-H2-HA došlo je polovičnog smanjenja koncentracije kofeina u otopini nakon 120 minuta, a kod TiNT-H2@Ag-HA do potpunog nestanka kofeina iz otopine.

Chuang i sur.[177] su također proučavali fotokatalitičku efikasnost TiO_2 polikristala sintetiziranih precipitacijskog metodom na niskoj temperaturi. Za otopine kofeina koncentracije 20 ppm dobili su potpunu degradaciju tek nakon 360 min.

Marques i sur.[178] su isto proučavali degradaciju kofeina u otopini pomoću TiO_2 polikristala (SG) dobivenih sol-gel metodom. Dobivene rezultate fotokatalitičke efikasnosti za degradaciju kofeina su uspoređivali s komercijalno dostupnim polikristalima TiO_2 (proizvođač Sigma-Aldrich). Pokazalo se da komercijalno dostupne nanočestice imaju znatno veću efikasnost. Potpuna fotokatalitička degradacija kofeina u vodenoj otopini (50 ppm) pomoću komercijalnog P25 TiO_2 je nastupila nakon 45 minuta, odnosno za SA TiO_2 nakon 120 minuta. Dok u slučaju SG TiO_2 sintetiziranog sol-gel metodom, ni nakon 180 min nije došlo do potpune degradacije kofeina u otopini. Preostala je gotovo polovica početne koncentracije kofeina u otopini.

Uspoređujući naše rezultate s rezultatima iz literature može se zaključiti da su uzorci TiNT-H2-HA i TiNT-H2@Ag-HA znatno efikasniji od uzoraka proučavanih u prethodno navedenim istraživanjima, ali još uvijek manje efikasni u odnosu na komercijalno najzastupljeniji P25.

3.3 Proučavanje termalne stabilnosti titanatnih nanocjevčica graftiranih s 3-aminopropil trimetoksi silanom za primjene kao nanopunila u polimerima

U mnogim tehnološki važnim primjenama, titanatne nanocjevčice su izložene agresivnim medijima ili fizikalnim zahtjevima okoline (visoka temperatura, tlak), koja mogu utjecati na njihovu stabilnost. Zbog toga je važno poznavati područje operativnih uvjeta titanatnih nanocjevčica unutar kojih su stabilne i promjene u nanocjevčicama do kojih dolazi izvan područja optimalnih operativnih uvjeta. Termalna stabilnost TiNT-H1 nanocjevčica funkcionaliziranih 3-aminopropil-trimetoksi silanom (APTMS-om) je jedan od ključnih parametara, s obzirom da određene primjene i manipulacije zahtijevaju povišene temperaturne uvjete. Na povišenoj temperaturi kod protoniranog oblika $H_2Ti_3O_7$ dolazi do odvijanja najmanje tri procesa: dehidracije, promjene kristalne strukture i transformacije morfologije. Sva tri procesa se odvijaju simultano, te svaki od njih ima temperaturne područje u kojem dolazi do pojave pojedinog od navedenih procesa. Titanatne nanocjevčice kao takve su obećavajuća nanopunila za kompozitne polimerne materijale. Njihov modul elastičnosti je usporediv s modulom elastičnosti ugljičnih nanocjevčica, mogu se proizvoditi u velikim količinama, te je njihova kemija površinske modifikacije ista kao kod konvencionalnih anorganskih punila[92, 179].

Protonirani oblik titanatnih nanocjevčica (TiNT-H1) dobiven je hidrotermalnom metodom ranije opisanom u *poglavlju 2.2.1-1.* TiNT-H1 su zatim površinski modificirane s 3-aminopropil-trimetoksi silanom (APTMS-om). Proučavala se mogućnost primjene površinski modificiranih nanocjevčica APTMS-om za očvršćivanje polimera, te strukturne i morfološke promjene tijekom procesa modifikacije i temperaturna stabilnost modificiranih nanocjevčica. Temperaturnu stabilnost smo proučavali *in situ* Ramanovom i FT-IR spektroskopijom.

Opažen je fazni prijelaz u anatas fazu, tijekom grijanja bez degradacije cjevaste morfologije. Kako bi se istražila njihova potencijalna primjena kao nanopunila za polimere, modificirane TiNT-H1 nanocjevčice, koje su pokazale najveću temperaturnu otpornost upotrijebljene su za pripremu nanokompozitnog materijala na bazi epoksi smole. Koristile su se APTMS-om modificirane titanatne nanocjevčice, s obzirom da amino skupine na površini TiNT-H1 nanocjevčica mogu reagirati s epoksi skupinama i stvoriti kovalentne veze između matrice i nanopunila. Kako bi se odredila fizikalna i kemijska svojstva modifikacije matrice, uvođenjem nanocjevčica, proučavana su termomehanička svojstva oba materijala, nanokompozita i čiste epoksi smole.

Pripremljena su četiri različita uzorka površinski modificiranih TiNT-H1 nanocjevčica s APTMS-om. Udio graftiranog silana na površini TiNT-H1 nanocjevčica je određen pomoću spektro-fotometrijske ninhidrin metode, razvijene primarno za određivanje amino skupina kod APTMS-om modificiranog silicij-dioksida[180], upotrebljavajući APTMS kao standard. Sve analize su tri puta ponovljene, kako bi se što preciznije odredila količina silana na površini. Graftiranjem je deponiran različiti udio silana na površinu nanocjevčica, variranjem vremena reakcije između APTMS-a i nanocjevčica od 20 do 180 min. Ovisno o vremenu reakcije udio APTMS-a na površini nanocjevčica je varirao između 0.606 i 0.829 mmol/g silaniziranih nanocjevčica (tablica 13).

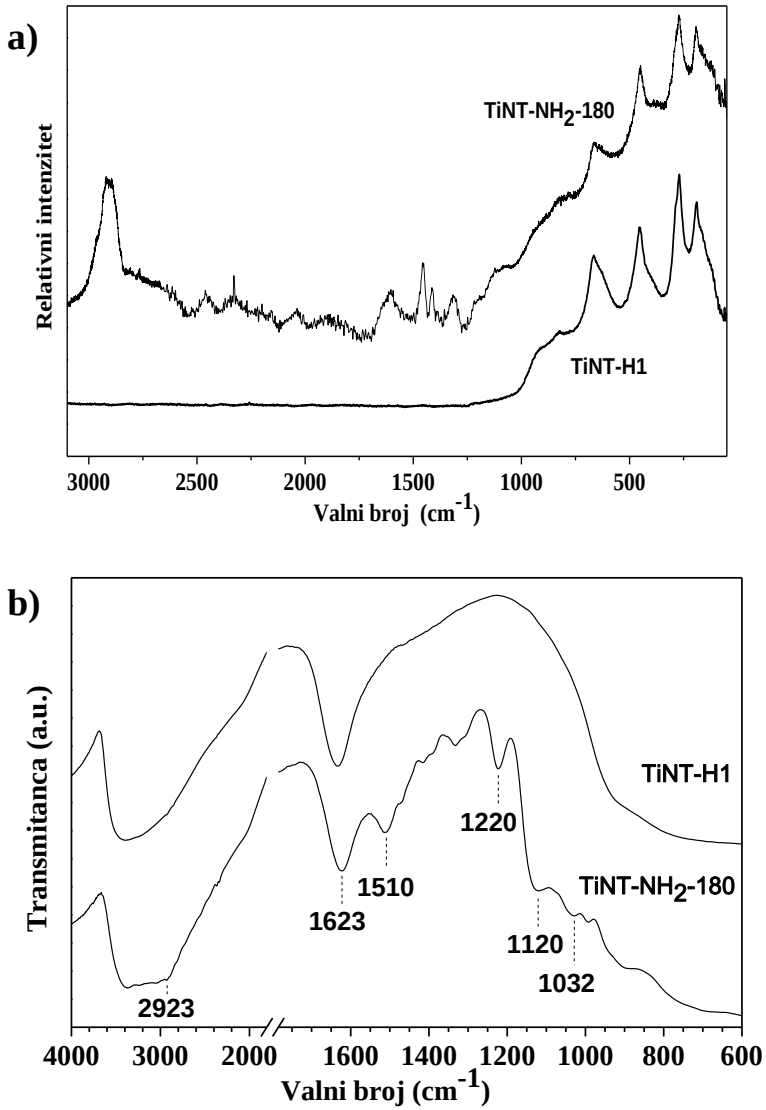
Tablica 13. Utjecaj vremena silanizacije na udio APTMS-a (Q_t) graftiranog na površinu TiNT-H1 (N = 3). N-broj mjerenja svakog uzorka

Uzorak	***t*/min**	**Q_t / mmol g^{-1}**
TiNT-NH_2-20	20	0,606 ± 0,006
TiNT-NH_2-45	45	0,681 ± 0,011
TiNT-NH_2-90	90	0,782 ± 0,009
TiNT-NH_2-180	180	0,829 ± 0,008

U ovo dijelu istraživanja proučavali smo utjecaj funkcionalizacije i strukturne promjene APTMS-om površinski modificiranih nanocjevčica pomoću dviju *in-situ* komplementarnih vibracijskih spektroskopija na visokim temperaturama, Ramanove i FT-IR spektroskopije. Promjene u strukturi i morfologiji nanocjevčica prije i nakon grijanja su također praćene pomoću rendgenske difrakcije i TEM tehnika .

3.3.1 Vibracijska spektroskopija TiNT-H1 nanocjevčica modificiranih APTMS-om

S ciljem određivanja utjecaja graftiranja površine TiNT-H1 nanocjevčica APTMS-om, snimljeni su ramanski spektri svih funkcionaliziranih uzoraka (TiNT-NH_2-x, x = 20, 45, 90 i 180min), na sobnoj temperaturi u frekvencijskom području 50 - 3100 cm^{-1}, te su uspoređeni s ramanskim spektrom nemodificiranih TiNT-H1 nanocjevčica. Mjerenja su pokazala da svi ramanski spektri graftiranih nanocjevčica na sobnoj temperaturi imaju sličan spektar, za usporedbu u analizi rezultata odabrani su samo spektri od TiNT-NH_2-180 i TiNT-H1 (slika 55 a).



Slika 55. Vibracijski spektri titanatnih nanocjevčica prije (TiNT-H1) i nakon funkcionalizacije s APTMS-om (TiNT-NH_2-180), a) ramanski spektri i b) FT-IR spektri[181].

Ramanski spektar TiNT-H1 uzorka sadrži vrpce na 195, 269, 452, 665, 831 cm^{-1}, koje su ujedno i karakteristične vrpce za protonirani oblik titanatnih nanocjevčica, kao što smo već ranije pokazali, te potvrđuju da nanocjevčice pripremljene u ovom eksperimentu također imaju monoklinsku $H_2Ti_3O_7$ strukturu[91]. Identične vrpce se pojavljuju na spektru TiNT-NH_2-180 uzorka, ukazujući da graftiranje površine TiNT-H1 nanocjevčica ne utječe na njihovu kristalnu strukturu. Na ramanskom spektru TiNT-NH_2-180 u području 1000 - 3100 cm^{-1}, vidljive su vrpce koje opisuju karakteristične vibracije organskih skupina. Navedene vrpce se mogu pripisati upravo vibracijama APTMS molekula na površini nanocjevčica.

FT-IR spektri TiNT-H1 i TiNT-NH_2-180 nanocjevčica prikazani na slici 55 b). Dvije najistaknutije široke vrpce kod oba uzorka u frekvencijskom području od 2600 - 3700 cm^{-1}, se pripisuju O-H vibracijama istezanja površinskih OH grupa i H_2O/H_3O^+ molekula. Intenzivna vrpca na 1623 cm^{-1}, se pripisuje H-O-H modu vibracijskog modu savijanja u molekuli vode. Silanizirane nanocjevčice (TiNT-NH_2-180) sadrže vrpcu na 1510 cm^{-1}, karakterističnu simetričnom savijanju veze u NH_3^+ [182]. Višestruke slabije intenzivne vrpce se pojavljuju u frekvencijskom području od 1450 - 1300 cm^{-1}, koje se pripisuju CH_2 vibracijama, a dolaze od APTMS molekula[183, 184, 185]. Vrpca na 1120 cm^{-1} je karakteristična za Si-O-Si vibracije, oštra vrpca na 1032 cm^{-1} dogovara vibracijama kraćeg linearnog lanca Si-O-Si[183, 184, 185]. Pojava amino, metilen i siloksan vrpci u FT-IR spektrima TiNT-NH_2-180 jasno pokazuje da je površina nanocjevčica uspješno graftirana s APTMS-om. Detaljna analiza vibracijskih vrpci Raman i FT-IR spektra TiNT-NH_2-180 uzorka je prikazana u tablici 14.

Tablica 14. Analiza karakterističnih vibracijski vrpci (Raman and FT-IR) spektra za TiNT-NH_2-180. Asignacija ramanskih vrpci je preuzeta iz ref. [91, 183], a FT-IR vrpci iz ref.[183, 184, 185, 186].

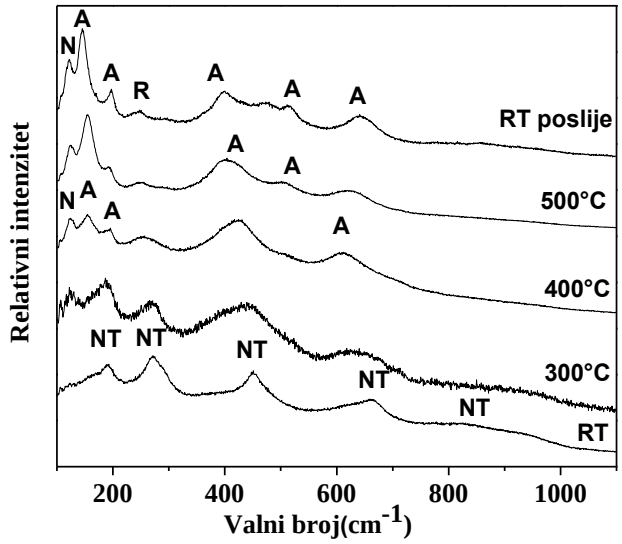
Položaj vrpce /cm^{-1}	Asignacija vrpci vibracijskih modova
Raman	
< 1000	Vibracije trititanatne rešetke
1250 - 1450	CH_2 modovi savijanja (aminopropil član, višestruke vrpce)
1603	asimetrični NH_2 modovi savijanja
2897 (sh)	
2910	C–H modovi istezanja (aminopropil član)

2960 (sh)	
FT-IR	
900	SiO_3 modovi istezanja
942 (sh)	Si–O–Ti modovi istezanja
1032	Si–O–Si modovi istezanja (kratki linearni lanci)
1120	Si–O–Si modovi istezanja (poliksiloksan mreža)
1220	Si–C–H modovi simetričnog savijanja
1300 - 1450	CH_2 modovi savijanja (aminopropil član, višestruke vrpce)
1510	NH_3^+ modovi simetričnog savijanja
1623	H–O–H modovi savijanja
2923, 2860	C–H modovi istezanja (aminopropil član)
2600 - 3700 (široka)	O–H modovi istezanja (H_2O i površinske OH skupine)

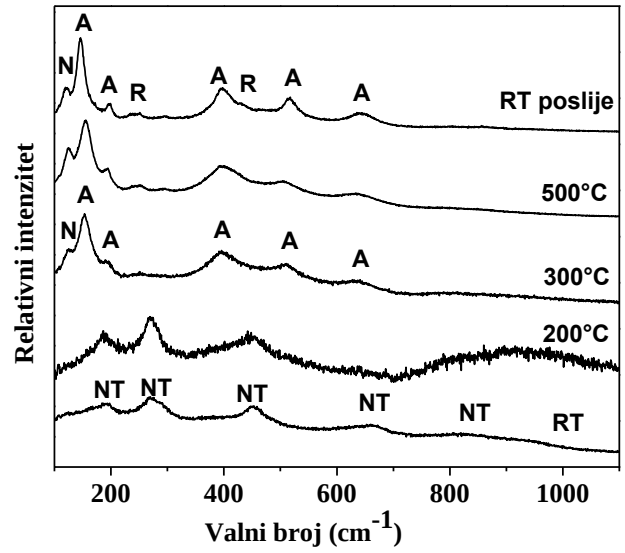
3.3.2 *In situ* visokotemperaturna vibracijska spektroskopija

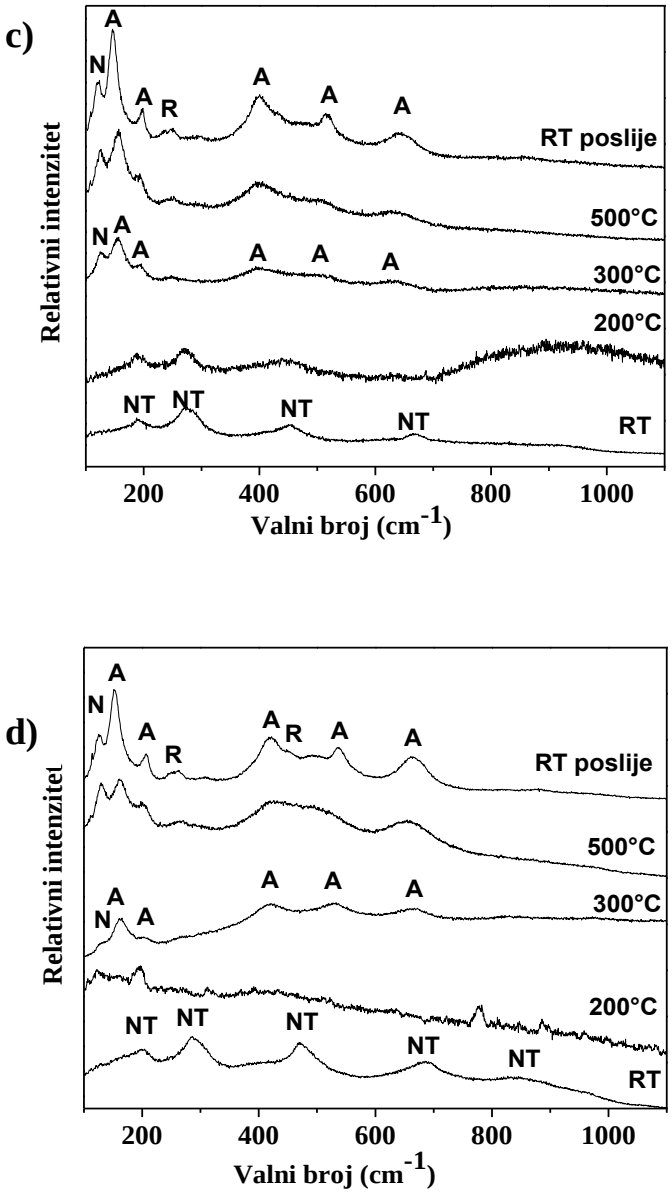
Za proučavanje temperaturne stabilnosti TiNT-H1 uzoraka funkcionaliziranih APTMS-om koristili smo dvije komplementarne tehnike, Ramanovu i FT-IR spektroskopiju. Ramanovu spektroskopiju smo koristili za proučavanje temperaturne stabilnosti protoniranog trititanatnog dijela funkcionaliziranih titanatnih nanocjevčica (slika 56), s obzirom da se fononi nastali zbog vibracija kristalne rešetke mogu opaziti u području niskih frekvencija (<1000 cm^{-1}) promatranog vibracijskog spektra. Dobivene ramanske vrpce u tom području su jakog intenziteta i dobro razlučene. Dobiveni rezultati za termalnu stabilnost površinski vezanog APTMS sloja *in situ* Ramanovom spektroskopijom nisu bili u potpunom slaganju s rezultatima opaženim na FT-IR spektrima (slika 57), jer FT-IR spektri funkcionaliziranih uzoraka s APTMS-om detaljnije prikazuju promjene u području 1000 – 3100 cm^{-1}. Isto tako, vibracijske vrpce zbog vibracijskih modova APTMS-a su intenzivnije i bolje razlučene od vibracijskih vrpci APTMS-a koje se pojavljuju na odgovarajućim ramanskim spektrima.

a)

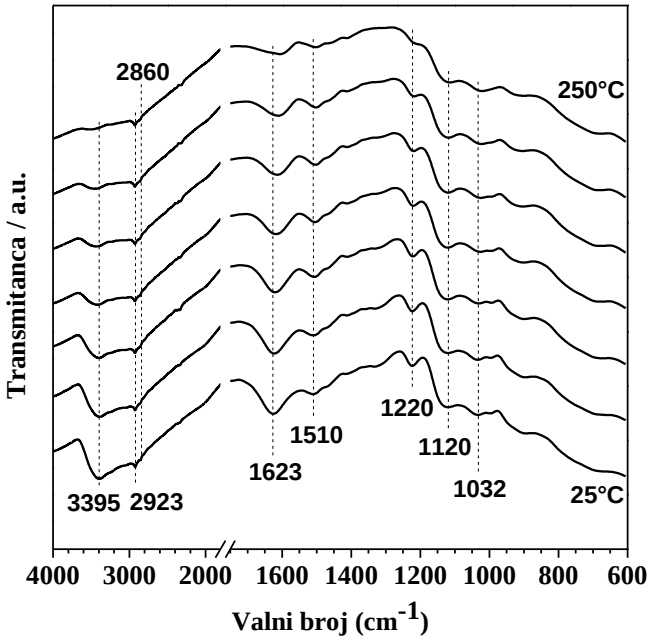

A
N
A
R
A
A
A
RT poslije
A
A
500°C
N
A
A
A
400°C
NT
NT
NT
NT
300°C
NT
RT
Relativni intenzitet
200
400
600
800
1000
Valni broj(cm-1)

b)


A
N
A
R
A
R
A
A
RT poslije
500°C
A
N
A
A
A
A
300°C
200°C
NT
NT
NT
NT
NT
RT
Relativni intenzitet
200
400
600
800
1000
Valni broj (cm-1)



Slika 56. *In situ* visoko temperaturna Ramamova spektroskopija površinski modificiranih nanocjevčica; Ramanove vrpce u području 50 - 1200 cm^{-1}, a) TiNT-NH_2-20, b) TiNT-NH_2-45, c) TiNT-NH_2-90, d) TiNT-NH_2-180. *RT* - sobna temperatura, *NT* - vrpce od TiNT-H1, *A* - anatas, *N* - natrijev titanat[181].



Slika 57. FT-IR spektri snimljeni tijekom grijanja uzorka TiNT-NH_2-180 od sobne temperature do 250 °C. Snimljeni spektri su prikazani (od dna prema vrhu) za 25, 50, 100, 150, 175, 200 i 250 °C[181].

Četiri uzorka TiNT-NH_2-x, x=20, 45, 90 i 180 min, su grijani u "Linkam" krio/term. mikro ćeliji od sobne temperature do 500 °C i snimani u micro-Raman modu. Strukturni fazni prijelazi titanatnih nanocjevčica su bili očekivani u navedenom temperaturnom području, u skladu s našim prethodnim istraživanjima temperaturne stabilnosti titanatnih nanocjevčica u protoniranom obliku[91].

Slike 56 a) - d) prikazuju ramanske spektre svih uzoraka snimljenih *in situ* na temperaturama naznačenim iznad spektra. Tijekom grijanja uzorka TiNT-NH_2-20 na temperature iznad 400 °C opažen je fazni prijelaz u anatas fazu. Navedena promjena faze je očita zbog pojave najintenzivnije vrpce anatasa na 156 cm^{-1}. Daljnjim grijanjem na temperaturu od 500 °C, opažaju se i ostale vrpce karakteristične za anatas fazu na 186, 399, 497 i 639 cm^{-1}. Nakon ponovnog hlađenja uzoraka na sobnu temperaturu, opaža se djelomični fazni prijelaz iz anatasa u rutil fazu, što se očituje u pojavljivanju vrpce rutila na 246 cm^{-1}. Tijekom procesa grijanja, osim pojave očekivanih vrpci anatas faze, na temperaturi 300 °C pojavljuje se vrpca na 120 cm^{-1}, koja se može pridružiti vrpci natrijevog trititanata $Na_2Ti_3O_7$ (vrpci Na-O-Ti vibracija)[187], koji je preostao u uzorku, jer tijekom ionske izmjene nije došlo

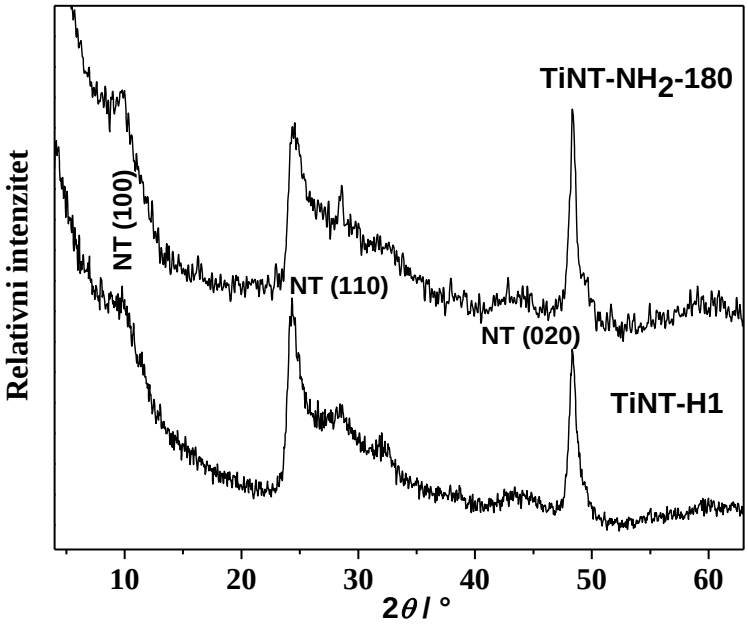
do potpune zamjene Na^+ iona s H^+ ionima. Ova vrpcu koju mi *in situ* opažamo na 120 cm^{-1} i temperaturi od 300 °C, u literaturi se opaža na 104 cm^{-1} na sobnoj temperaturi. Navedena vrpca je pomaknuta k većim valnim brojevima zbog povišene temperature[187].

Na spektru uzorka TiNT-NH_2-45 snimljenog na 300 °C (slika 56 b) opaža se fazni prijelaz u anatas fazu, gdje se anatas vrpce nalaze na 150, 192, 397, 510 i 635 cm^{-1}. Slično kao i kod prethodnog uzorka opaža se vrpca na 127 cm^{-1}, koju je kao i kod prethodnog uzorka pridružuje Na-O-Ti vibracijama u strukturi $Na_2Ti_3O_7$[187]. Nakon hlađenja na sobnu temperaturu, opažaju se vrpce rutil faze na 240 i 431 cm^{-1}. Kod spektara ostala dva uzorka TiNT-NH_2-90 i TiNT-NH_2-180 (slike 56 c i d) opaža se slično ponašanje s temperaturom kao i kod uzorka s vremenom silanizacije od 45 minuta. Opažaju se iste anatas vrpce na 152, 195, 392, 507 i 644 cm^{-1}, s jednom razlikom da je kod TiNT-NH_2-180 uzorka došlo do faznog prijelaza već iznad 200 °C.

Usporedbom ramanskih spektara svih uzoraka, očito je da je temperaturno najstabilniji uzorak s najkraćim vremenom silanizacije od 20 minuta (TiNT-NH_2-20). Kod ovog uzorka fazni prijelaz je započeo tek na temperaturi od 400 °C, dok je kod drugih uzoraka s dužim vremenom silanizacije započeo na 300 °C ili niže. Temperatura faznog prijelaza od čak 400 °C za fazni prijelaz TiNT-H1 oblika nanocjevčica u anatas fazu, je značajno viša od prijašnjeg istraživanja, gdje je bila 175 °C[91]. Jedino u uzorku najdužeg vremena silanizacije (TiNT-NH_2-180) je opažen fazni prijelaz u anatas fazu na sličnoj vrijednosti temperature.

Za proučavanje stabilnosti graftiranog APTMS-a, uzorak TiNT-NH_2-180 je podvrgnut grijanju do 250 °C, istovremeno s podizanjem temperature je sniman FT-IR spektar u određenim temperaturnim intervalima (slika 57). Najznačajnije promjene u FT-IR spektru opažene tijekom grijanja uzorka su: gotovo kompletan nestanak vrpce na 3395 cm^{-1}, te znatno smanjenje intenziteta vrpce na 1623 cm^{-1}. Ovakve promjene na spektru ukazuju da graftirane nanocjevčice APTMS-om gube značajnu količinu vode, grijanjem do 250 °C. S obzirom da proces dehidracije titanatnih nanocjevčica prethodi procesu faznog prijelaza u anatas fazu, opaženo ponašanje uzorka TiNT-NH_2-180 je u skladu s zaključcima o termalnoj stabilnosti silaniziranih nanocjevčica dobivenih pomoću *in situ* visoko temperaturne Ramanove spektroskopije. Osim malog širenja vrpci na višim temperaturama, vrpce koje se odnose na molekule APTMS-a graftirane na površini nanocjevčica ostaju nepromijenjene u cijelom provjerenom temperaturnom području jasno dokazujući da je površinski sloj APTMS-a stabilan do temperature od 250 °C.

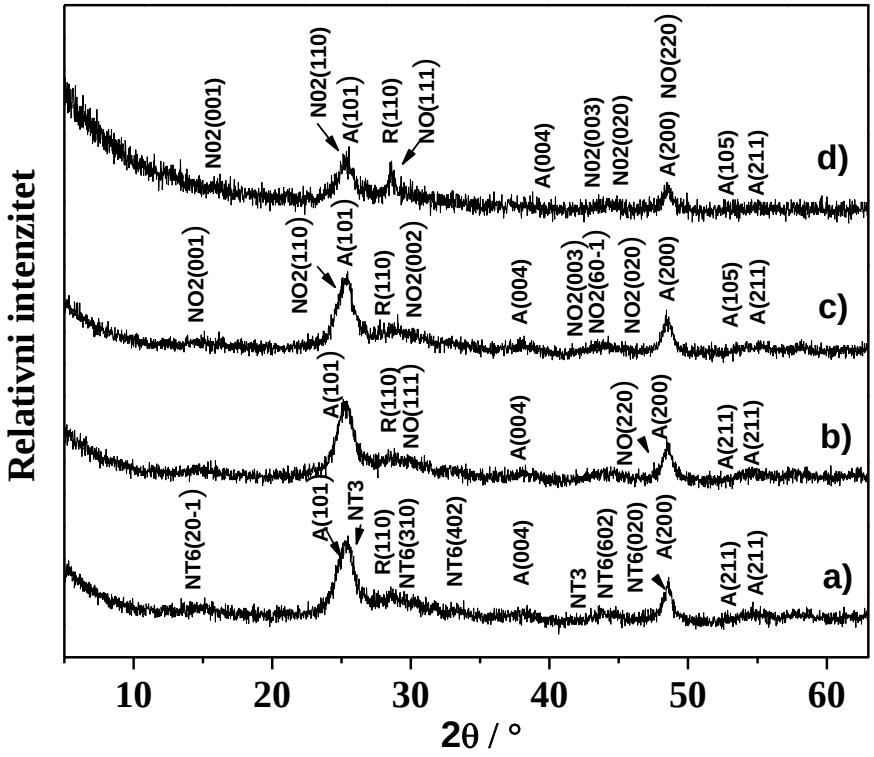
3.3.3 Rendgenski difraktogrami graftiranih nanocjevčica prije i nakon grijanja



Slika 58. Rendgenski difraktogrami na sobnoj temperature prije grijanja za protonirani oblik nanocjevčica (TINT-H1) i za TiNT-NH_2-180 nanocjevčice modificirane APTMS-om[181].

Slika 58. prikazuje rendgenske difraktograme za nemodificirane nanocjevčice (TiNT-H1) i APTMS-om graftirane nanocjevčice TiNT-NH_2-180. Rendgenski difraktogram TiNT-H1 nanocjevčica kao što smo već ranije u prijašnjim poglavljima navodili se može pripisati monoklinskoj kristalnoj strukturi ($H_2Ti_3O_7$) s parametrima rešetke koji se nalaze navedeni u tablici 2 (*poglavlje 1.1.1-2*). Usporedbom difraktograma od uzoraka TiNT-H1 i TiNT-NH_2-180 prikazanih na slici 58., evidentno je da su rendgenski difraktogrami gotovo identični,TiNT-NH_2-180 uzorak je za nijansu kristalniji. Ovaj rezultat potvrđuje da graftiranje nanocjevčica APTMS-om ne utječe na njihovu kristalnu strukturu, kao što je opaženo i kod ramanskih spektara. Rendgenski difraktogrami od TiNT-NH_2-20, 45, 90 i 180 uzoraka nakon grijanja na 500 °C i hlađenja na sobnu temperaturu su prikazani na slici 59. Nakon grijanja, opažen je fazni prijelaz iz površinski modificiranih titanatnih nanocjevčica TiNT-NH_2-x u anatas i djelomično u rutil fazu. Osim očekivanih linija anatasa i rutila, na difraktogramima su još opažene linije od nekoliko struktura natrijevih titanata: $Na_2Ti_6O_{13,}$ $Na_2Ti_6O_{13}$, $Na_2O_7Ti_3$, $Na_{0.80}O_{6.4}0Ti_3$, $Na_{0.23}O_2Ti$. Usporedbom difraktograma od svih uzoraka, očito je da intenziteti najintenzivnijih linija polako opadaju s povećanjem vremena površinske modifikacije

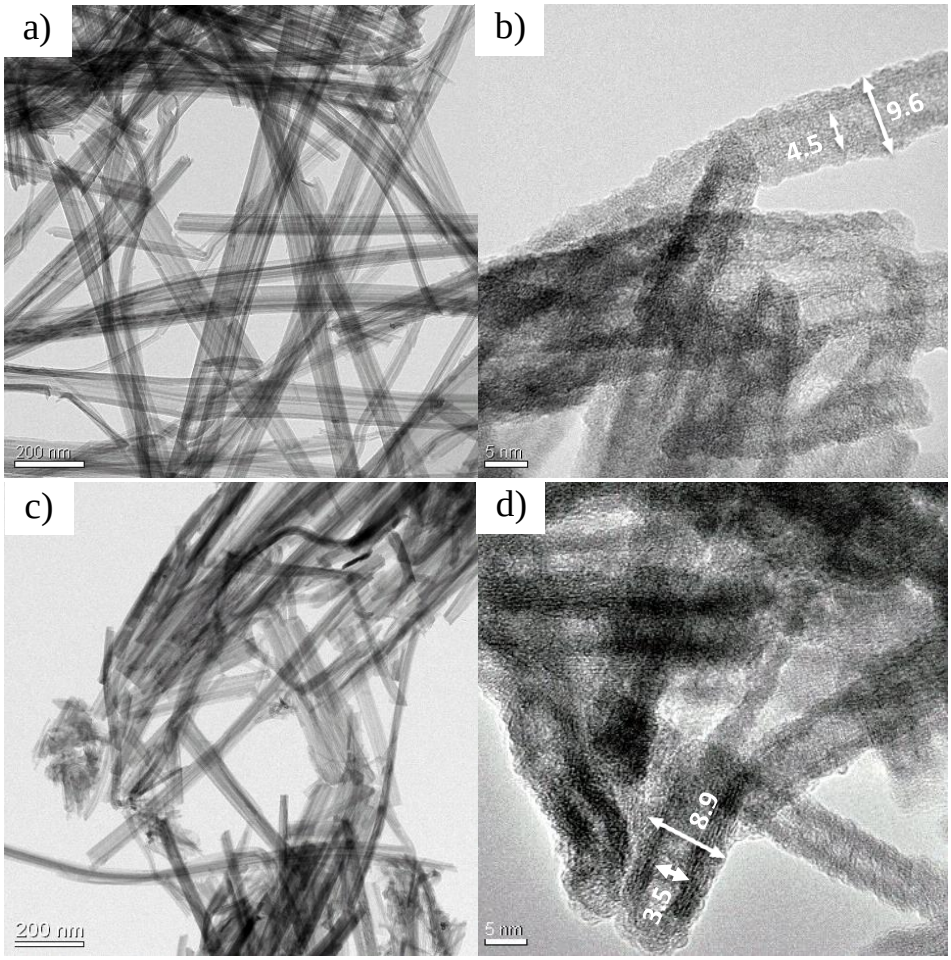
nanocjevčica, te su također linije najšire kod uzorka TiNT-NH_2-180. Dobiveni rezultati na rendgenskim difraktogramima svih promatranih uzoraka konzistentni su s rezultatima dobivenim Ramanovom spektroskopijom. S time da je rendgenska analiza dala detaljan uvid u pojavu dodatnih faza i struktura u uzorcima. Pojava natrij-titanatnih struktura i faza nakon grijanja na 500 °C, je posljedica nezavršene ionske izmjene Na^+ i H^+ iona koji se nalaze između TiO_6 slojeva.



Slika 59. Rendgenski difraktogrami površinski modificiranih nanocjevčica nakon grijanja na 500 °C: a) TiNT-NH_2-20, b) TiNT-NH_2-45, c) TiNT-NH_2-90, d) TiNT-NH_2-180; gdje je *R* - rutil (JCPDS 88-1173), *A* – anatas (JCPDS 084-1286), *NT6* - $Na_2Ti_6O_{13}$ (JCPDS 014-0277), *NT3* - $Na_2O_7Ti_3$ (JCPDS 011-0290), *NO* - $Na_{0.80}O_{6.40}Ti_3$ i *NO2* - $Na_{0.23}O_2Ti$ (JCPDS 080-0018, 047-0562)[181].

3.3.4 Promjene titanatnih nanocjevčica zbog površinske funkcionalizacije i nakon grijanja promatrane TEM tehnikama

Funkcionalizirane nanocjevčice TiNT-NH_2-20, 45, 90 i 180 su karakterizirane TEM, HRTEM i SAED mikroskopijskim tehnikama prije i nakon površinske modifikacije (slike 60 i 61). Prije grijanja unutrašnji promjer nanocjevčica je bio 3.5 - 4.5 nm, vanjski 9 - 11 nm, dok distribucija duljina varirala od 300 nm pa sve do nekoliko μm (slike 60 a - d).

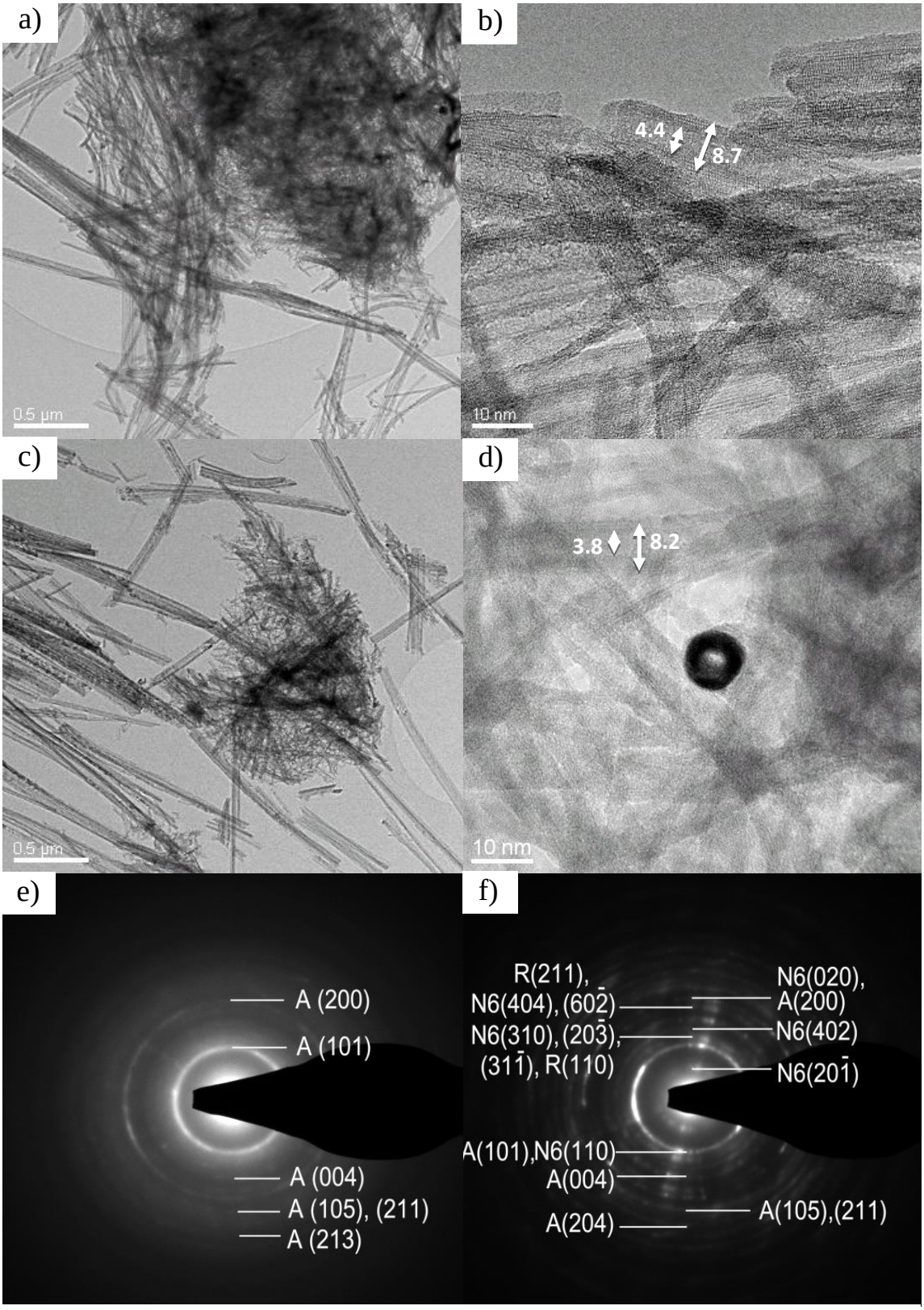


Slika 60. TEM slike površinski modificirani TiNT-H1 nanocjevčica prije grijanja: a) i b) TiNT-NH_2-20, c) i d) TiNT-NH_2-180[181].

Nakon termalne obrade na 500 °C vanjski promjer se smanjio na 7 - 9 nm, ali unutarnji je ostao gotovo nepromijenjen (slike 61 a - d). Razlog tome je fazni prijelaz iz trititanatne strukture u anatas, i izlaska H^+ iona koji su se nalazili između slojeva. Dvije različite morfologije su opažene prije i nakon grijanja (slike 60 i 61), područja s nanocjevčicama i područja sa snopovima nanocjevčica. Fazni prijelaz u anatas fazu je

evidentiran i elektronskom difrakcijom izabranog područja nanocjevčica (slika 61 e). Iako se fazna promjena u anatas strukturu očekivala nakon grijanja TiNT-NH_2-x nanocjevčica, iznenađujući rezultat je bio zadržavanje cjevaste morfologije, što nije bio slučaj kod uzoraka nemodificiranih TiNT-H2 *(poglavlju 3.2.1).* Također, u prethodno poznatim podacima u literaturi se navodi da TiNT-H1 nanocjevčice gube cjevastu morfologiju na temperaturama iznad 300 °C, te prelaze u nanožice, nanotrake ili nanočestice[48, 60, 77, 91]. Do sada u dostupnoj literaturi nije bilo opaženo ovakvo ponašanje TiNT-H1 nanocjevčica na temperaturama iznad 400 °C, odnosno da grijanjem prijeđu u TiO_2 nanocjevčice. Ranije smo također pokazali na svim proučavanim uzorcima, pomoću rendgenske difrakcije i Ramanove spektroskopije, da nakon grijanja na 500 °C prelaze u anatas fazu. Ovim istraživanjem, odnosno funkcionalizacijom TiNT-H1 nanocjevčica s APTMS-om smo zapravo pronašli novi način pripreme anatas TiO_2 nanocjevčica. SAED slika snopova nanocjevčica (slika 61 f), također je pokazala prisutnost natrij-titanatnih struktura.

Opažanje promjene struktura trima različitim tehnikama (rendgenskom difrakcijom, Ramanovom spektroskopijom i SAED-om), jasno potvrđuju da ionska izmjena nije bila potpuna u cijelom uzorku. SAED analiza je također pokazala da je struktura natrijevog titanata prisutna samo u velikim snopovima APTMS-om modificiranih nanocjevčica, dok u manjim snopovima i raspršenim nanocjevčicama ionska izmjena je u potpunosti bila uspješna.

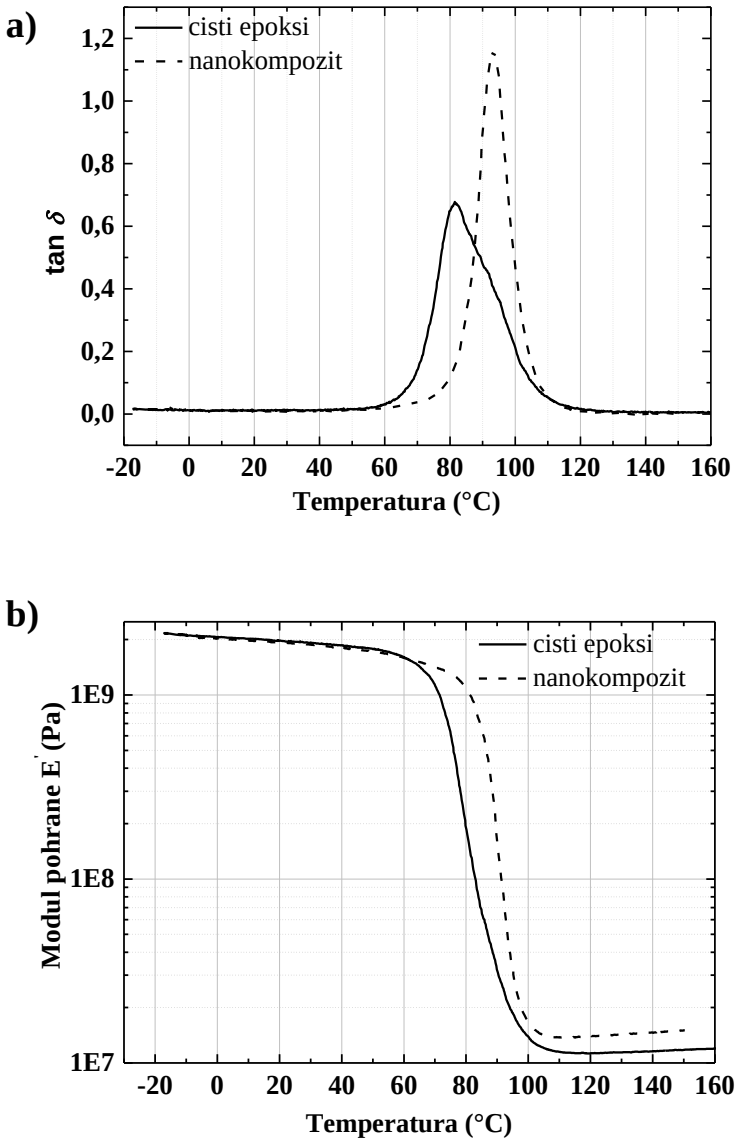


Slika 61. TEM i SAED slike površinski APTMS-om modificiranih TiNT-H1 nanocjevčica nakon grijanja: a) i b) TiNT-NH_2-20, c) i d) TiNT-NH_2-180, e) SAED slika TiNT-NH_2-20 nanocjevčica, f) SAED slika TiNT-NH_2-20 snopova nanocjevčica[181].

3.3.5 Dinamičko-mehanička svojstva TiNT/epoksi nanokompozita

Dinamičkom mehaničkom analizom (DMA) se mjeri kompleksan elastični modul polimernih materijala. Kompleksan modul elastičnosti se sastoji od modula pohrane E', (energija koja se može spremiti, "storage modulus"), predstavlja elastično ponašanje materijala i modula gubitka, E'', (izgubljena energiju, npr. disipacija kroz toplinu), predstavlja viskozno ponašanje. Gubitci se mogu tada definirati kao $tan\ \delta = E''/E'$, te postižu maksimum u prijelaznom području između amorfnog stanja (staklastog stanja) u kojem su gibanja polimernih dijelova smrznuta i gumeno visokoelastično (tzv. "rubbery" state) stanje u kojem se segmenti polimera gibaju slobodno. Stoga se vrijednost $tan\delta$ odnosi na staklasti prijelaz u polimerima, ali isto tako na gubitak energije, trenje i kvašenje. Ugradnja nanopunila uzrokuje promjene u termo-mehaničkom spektru koji daje informacije o adheziji između sastavnih dijelova polimera[188]. U međufazi, koja se formira između nanopunila i polimerne matrice, mobilnost polimera je spriječena zbog prisutnosti punila, tako da je potrebna viša temperatura kako bi segmenti polimera bili mobilni. U slučaju nanopunila, međufaza je značajno veća zbog veće specifične površine, tako da i samo mala količina nanopunila (u našem slučaju 0.38 wt% u konačnom materijalu) ima vidljiv utjecaj na termomehanička svojstva. Za pripremu nanokompozita odabran je temperaturno najstabilniji uzorak TiNT-NH_2-20.

Slika 62. prikazuje $tan\ \delta$ i E' za dva uzorka, nanokompozit i čistu epoksi smolu. Maksimum funkcije $tan\ \delta$, se odnosi na staklasti prijelaz koji je pomaknut k većim temperaturama. Ako temperaturu staklastog prijelaza definiramo kao T_g, na kojoj se nalazi maksimum vrha, pokazuje se da je pri dodatku nanopunila on pomaknut za 12 °C u odnosu na čisti polimer. Ovako veliki utjecaj relativno malog udjela nanopunila je dokaz jako dobrog međudjelovanja između punila i matrice. Razlog takvog ponašanja leži u formiranju kovalentnih veza kroz reakcije amino skupina vezanih na površini TiNT-H1 nanocjevčica i epoksi skupina od kojih je građena smola. Širina na polovici maksimuma vrha $tan\ \delta$ je smanjena na pola vrijednosti u odnosu na onu za epoksi smolu. Ovakvo ponašanje je posljedica zbog bolje homogenosti uzorka, što zapravo znači da nanokompozit od nanocjevčica i smole ima uređeniju strukturu od čistog epoksi polimera. Pretpostavljamo da je stvrdnjavanje polimera povezano s prisutnošću TiNT-NH_2-20 nanocjevčica, koje mogu djelovati kao katalizatori ili točke nukleacije za rast epoksi mreže. S druge pak strane, povećanje u visini relaksacijskog vrha može biti povezano s većom udaljenošću između točke koja povezuje dva polimera (tzv. "cross-linking") u epoksi mreži[93].



Slika 62. Temperaturna ovisnosti tangente gubitka a) i modula pohrane energije b) za čisti epoksi polimer i za TiNT/epoksi nanokompozite[181].

Pomak staklastog prijelaza prema višim temperaturama je također vidljiv iz E' krivulje (slika 62 b). Učinkovitost punila na module nanokompozita može se izraziti preko koeficijenta *C*[189]:

$$C = \frac{(E'_g/E'_r)comp}{(E'_g/E'_r)resin} \tag{69}$$

gdje su E'_g i E'_r vrijednosti modula pohrane u staklastom i gumenom području. *C* je zapravo omjer pada modula pohrane nanokompozita i smole tijekom staklastog prijelaza. Što je manja vrijednost koeficijenta *C*, veća je efikasnost nanopunila. Mjerenja *E'* na 20 i 150 °C su

označena s E'_g i E'_r, te izračunati koeficijent iznosi C = 0.76, što dokazuje znatan utjecaj punila. U staklastom stanju modul je primarno definiran preko jakosti međumolekularnih sila i načina na koji su polimerni lanci pakirani. Iako je dosad već objavljeno poboljšanje mehaničkih svojstava sistema nano-TiO_2/polimer, u navedenim istraživanjima nije bilo dokaza povećanja modula elastičnosti ispod T_g [92, 179, 190, 191]. TiNT nanocjevčice imaju znatno veći efekt u gumenom stanju, gdje se povećanje modula elastičnosti može objasniti utjecajem nanočestica kao ‘’crosslinks’’ između polimernih lanaca[93]. Stalan porast modula u gumenom stanju s temperaturom je zbog dodatnog stvrdnjavanja na temperaturi iznad one koja predstavlja konačnu temperaturnu točku, 120 °C. Modul pohrane energije nanokompozita u gumenom stanju raste brže od modula za čisti epoksi, tako da se opaža razlika između porasta od 24% na 120 °C do 27% na 150 °C.

Brnardić i sur.[179] su proučavali utjecaj na termička i mehanička svojstva u polimernim nanokompozitima dobivenih ugradnjom natrijevog oblika titanatnih nanocjevčica (NaTiNT, $Na_2Ti_3O_7$) funkcionaliziranih s aminopropil-trietoksi silanom, koji su upotrijebljeni kao nanopunila u različitim masenim udjelima (1, 2 i 3 wt%). Rezultati mjerenja su pokazali pomak staklastog prijelaza s 72 na 79 °C i modula pohrane za 10.4% (E') kod najvećeg udjela funkcionaliziranih nanocjevčica kao nanopunila u polimeru od 3 wt%. Povećanje temperature prijelaza T_g je bilo manje nego u našim nanokompozitima.

Patra i sur.[192] su proučavali termo-mehanička svojstva nanokompozita dobivenih miješanjem polimetil metakrilatne (PMMA) matrice s TiO_2 anatas nanožicama. Pokazalo se da najveće vrijednosti modula pohrane i gubitka postižu kod najmanje koncentracije TiO_2 anatas nanožica od 2 wt%. Veći udjeli TiO_2 anatas nanožica od 4 i 8 wt% su također pokazali povećanje modula pohrane i gubitka (E' i E'') polimernih nanokompozita, ali je bilo manje nego u slučaju 2 wt% udjela anatas nanožica. Zato se temperatura staklastog prijelaza (T_g) povećala za nekoliko stupnjeva kod veće koncentracije anatas nanožica (4 i 8 wt%), što je suprotno od našeg opažanja gdje je za malu količinu funkcionaliziranih nanocjevčica (0.38 wt%) došlo do povećanja modula elastičnosti i temperature staklastog prijelaza.

Bryne i sur.[193] su uspješno ugradili titanatne nanocjevčice funkcionalizirane propil 3-etoksi silanom kao nanopunilima u polistiren. Jako mali maseni udio od svega 0.25 wt% povećao je Youngov modul elastičnosti za 18% i izdržljivost polimera za 30% u odnosu na čisti polimer. Istovremeno je opaženo smanjenje temperature staklastog prijelaza s 118 °C na 112 °C, što je suprotnosti s našim i svim ranije navedenim istraživanjima. Smanjenje su objasnili redukcijom mobilnosti među polimernim lancima zbog dodatka nanocjevčica i međusobne interakcije nanocjevčica s polimernim lancima.

U ovom dijelu smo proučavali temperaturnu stabilnost površinski funkcionaliziranih titanatnih nanocjevčica u protoniranom obliku (TiNT- H1) s APTMS-om s ciljem da se pronađe odgovarajući materijal koji bi se dalje upotrebljavao kao nanopunilo u kompozitima. *In situ* Ramanovom spektroskopijom na visokim temperaturama smo odredili da je područje temperaturne stabilnosti graftiranih TiNT-H1 nanocjevčica APTMS-om između 200 i 400 °C. Najstabilnijim uzorkom se pokazao uzorak s najkraćim vremenom funkcionalizacije (20minuta), TiNT-NH_2-20. Nakon hlađenja na sobnu temperaturu osim ramanskih vrpci anatas i rutil faze opažene su vrpce koje se pripisuju natrij-titanatnoj formi nanocjevčica i pojavljuju se samo u slučaju snopova nanocjevčica kao što je pokazano SAED analizom.

U slučaju raspršenih nanocjevčica, samo anatas i rutil faze su opažene nakon grijanja, što je dokazano SAED analizom, dok je HRTEM analiza pokazala da titanatne nanocjevčice zadržavaju cjevastu morfologiju tijekom faznog prijelaza u anatas fazu. Ovakvo i slično ponašanje nije opaženo u dosad poznatoj literaturi za protonirani oblik titanatnih nanocjevčica. Cjevasta morfologija može biti od ključne važnosti za bolja svojstva titanatnih nanocjevčica u daljnjem procesiranju.

Amino skupine na površini TiNT nanocjevčica mogu reagirati s epoksi skupinama i formirati kovalentne veze između polimerne matrice i nanopunila. Stoga se detaljno proučavala primjenjivost silaniziranih titanatnih nanocjevčica (TiNT-NH_2-x) kao nanopunila za pripremu epoksi nanokompozita. Silanizirane nanocjevčice pokazale su se kao obećavajuća nanopunila za pripremu epoksi nanokompozita, s obzirom da vrlo mali udio (0.38 wt%) nanopunila znatno povećava temperaturu staklastog prijelaza i elastičnog modula u gumenom stanju.

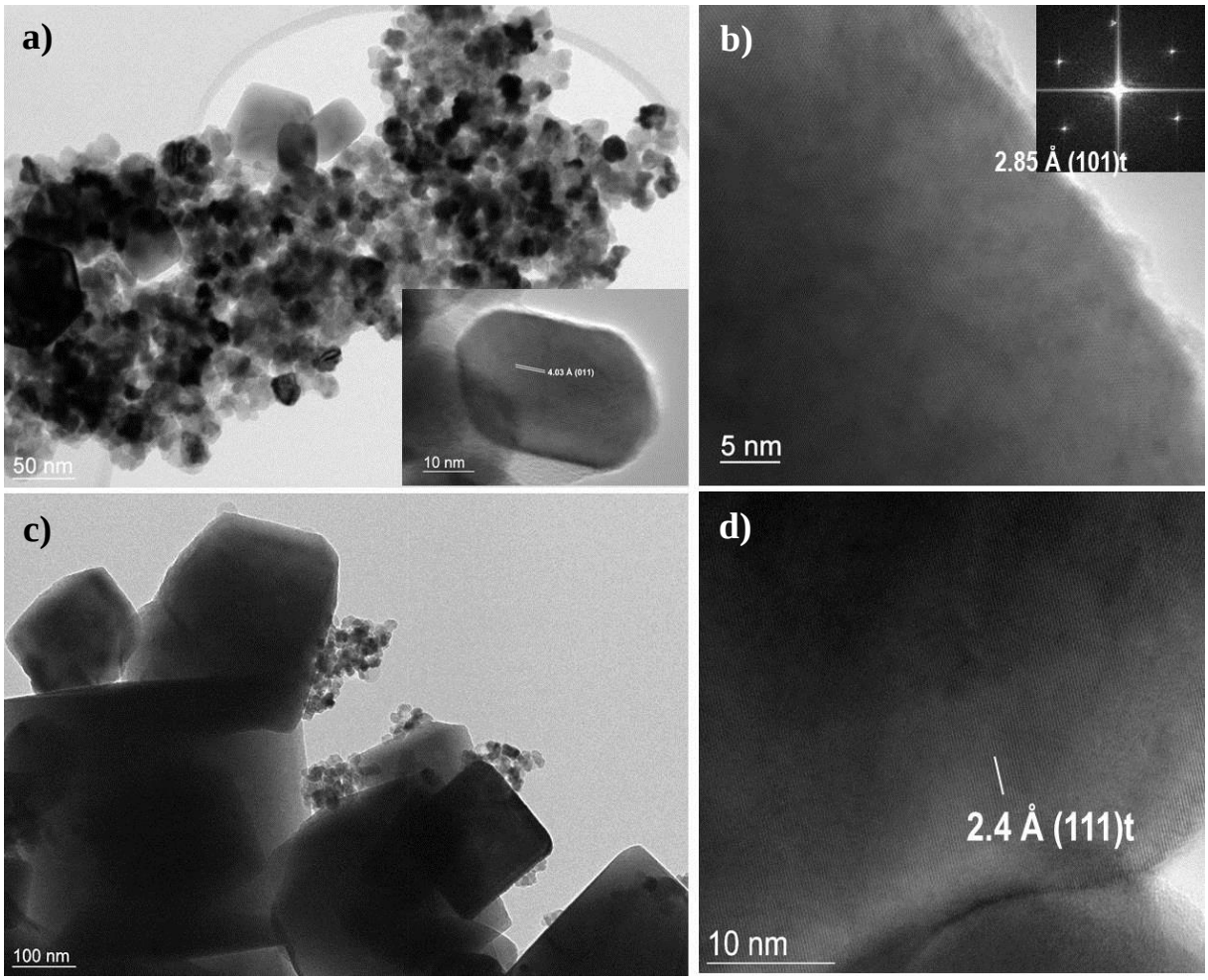
3.4 Strukturna svojstva, vodljivost i fazni prijelazi u $BaTiO_3$ i $BaTiO_3$-TiO_2 nanostrukturama

Proučavali smo strukturne fazne prijelaze u $BaTiO_3$ (BTO), i to prvenstveno fazni prijelaz iz tetragonske u kubnu fazu, odnosno iz feroelektrične u paraelektričnu fazu. U tu svrhu pripremljena su tri različita uzorka BTO-1, BTO-2 i BTO-TiO_2. Prva dva uzorka su bila nanočestični $BaTiO_3$ dobiven hidrotermalnom metodom iz TiO_2 polikristala, odnosno TiNT-H1 polikristala. Treći uzorak BTO-TiO_2 je dobiven iz TiO_2 niza nanocjevčica, također hidrotermalnom metodom. Spomenuti niz TiO_2 nanocjevčica je dobiven elektrokemijskom anodnom oksidacijom Ti-supstrata. Kod tako pripremljenih uzoraka proučavali smo strukturne fazne prijelaze *in situ* visokotemperaturnom Ramanovom spektroskopijom, a struktura i morfologija nanočestica određeni su rendgenskom difrakcijom, te transmisijskom i pretražnom elektronskom mikroskopijom.

Kao što smo već u uvodu napomenuli fazni prijelaz iz tetragonske u kubičnu kristalnu strukturu u $BaTiO_3$ ovisi o dosta parametara kao što su: veličina čestica, dopiranje, nečistoće prisutne u kristalnoj rešetci i drugi strukturni defekti. U ovom istraživanju uzoraka smo *in situ* Ramanovom spektroskopijom određivali fazne prijelaze u nanostrukturiranim uzorcima (BTO-1, BTO-2, BTO-TiO_2) jer je to jedinstvena tehnika koja može detektirati distorziju rešetke i kristalografske defekte na lokalnoj i molekularnoj razini. U odnosu na rendgensku difrakciju, Ramanova spektroskopija je znatno osjetljivija tehnika na lokalne i površinske promjene. Dok je rendgenska difrakcija limitirana za kristolografsku karakterizaciju vrlo malih kristala zbog jakog širenja Braggovih refleksa. Prema nekim autorima tetragonska faza u $BaTiO_3$ postoji samo iznad neke određene granične veličine kristalita $BaTiO_3$[121, 122]. Međutim, ispod granične veličine kristalita i dalje je prisutna deformacija u rešetci koja se opaža kao tetragonska faza na ramanskim spektrima ali ne postoji dovoljna 3-D uređenost u materijalu za pojavu makroskopske tetragonske distorzije, već je ona samo prisutna lokalno. Na tako malim dimenzijama (< 30 nm) feroelektrična faza postaje nestabilna na sobnoj temperaturi zbog intrinzičnog faznog prijelaza koji se događa kod čestica čije su dimenzije manje od granične vrijednosti[194].

3.4.1 Strukturna karakterizacija i fazni prijelazi u $BaTiO_3$ nanostrukturama

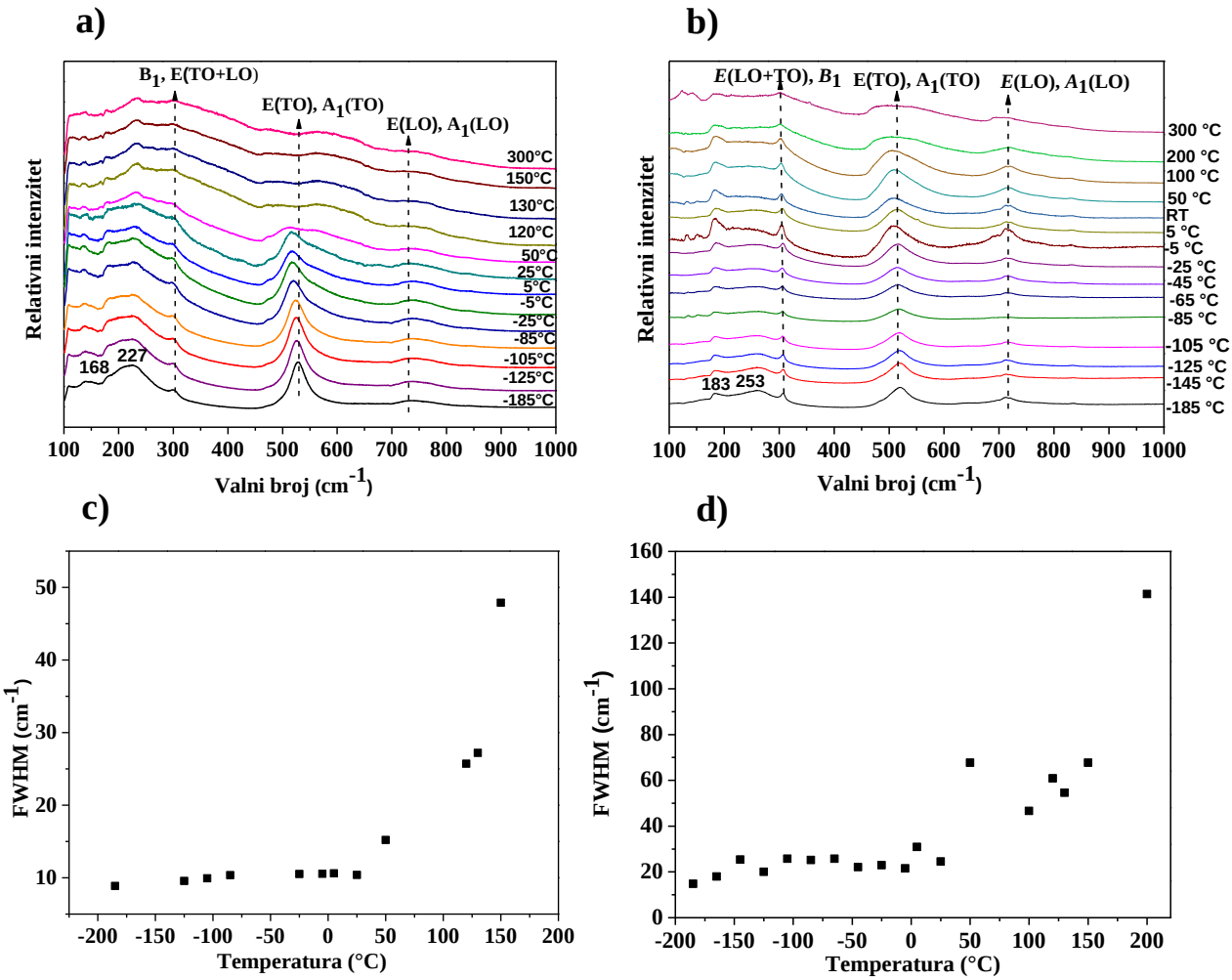
Na TEM i HRTEM slikama 63 a) - d) uzoraka BTO-1 i BTO-2 mogu se primijetiti veličine kristalita od 30 - 50 nm, s time da se lokalno pojavljuju neke veće čestice veličine i do 500 nm. Pojava većih čestica je znatno izraženija kod uzorka BTO-2. Manje i veće nanočestice su monokristalne, tetragonske strukture $BaTiO_3$, s time da se na njihovu rubu primjećuje djelomična neuređenost (amorfizacija) kristalne rešetke (slika 63 b).



Slika 63. a) TEM slika i umetnuti HRTEM BTO-1 uzorka, b) HRTEM i pridruženi FFT c) TEM slika BTO-2 uzorka, d) HRTEM BTO-2 uzorka

Može se primijetiti da sinteza iz TiO_2 polikristala daje znatno homogeniji uzorak s uniformnijom raspodjelom veličine čestica u odnosu na sintezu $BaTiO_3$ iz TiNT-H1 nanocjevčica. Kod oba uzorka su dobiveni monokristali u tetragonskoj fazi kao što se može primijetiti iz pridružene indeksacije na slikama 63 b) i d).

Dalje smo Ramanovom spektroskopijom proučavali temperaturnu ovisnost i stabilnost tetragonske faze u ovisnosti o temperaturi. Kod uzorka BTO-1 i BTO-2 na sobnoj temperaturi (slike 64 a i c) opažene su četiri karakteristične ramanske vrpce za tetragonsku fazu na 247, 305,521,719 cm^{-1} kod BTO-1 uzorka, te na 229, 303, 515 i 715 cm^{-1} BTO-2 uzorka. Može se primijetiti da su vrpce intenzivnije i uže u slučaju BTO-1 uzorka, što je u skladu s rezultatima koji su opaženi u prethodnim istraživanjima, gdje se gledala širina i intenzitet vrpci tetragonske faze[121, 122]. Smith i sur.[121] su pokazali da smanjenjem veličine čestica dolazi do smanjenja omjera parametara rešetke c/a, te do izražaja počinje dolaziti pojavljivanje kubne faze već na sobnoj temperaturi. Utvrdili su da je kritična veličina čestica $BaTiO_3$ 30 nm za početak difuznog faznog prijelaza iz tetragonske u kubnu rešetku na sobnoj temperaturi. Uglavnom, feroelektrični materijali su osjetljivi na granične uvjete zbog dugodosežnog elektrostatskog međudjelovanja i korelacije između polarizacije i deformacije. Tako da se intrinzični fazni prijelaz u nanočesticama $BaTiO_3$ može objasniti kroz paralelne mehanizme, elastičnog limita, depolarizacijskih polja i izostajanja dugodosežnog međusobnog međudjelovanja[122]. U većim kristalitima transformacija iz kubne u tetragonsku strukturu inducira polidomene unutar zrnate strukture koje minimiziraju elektrostatsku i elastičnu energiju, te kompenziraju deformaciju koja bi se inače pojavila u materijalu, dok u slučaju nanometarskih kristalita formiranje polidomenskih struktura postaje energijski nepovoljno, tako da su uvjeti za prijelaz iz kubne u tetragonsku fazu potisnuti. Drugo objašnjenje za intrinzični fazni prijelaz je da depolarizacijsko polje postaje bitno kada je feroelektrični materijal spontano polariziran i njegova slobodna površina akumulira kompenzacijski naboj. Tako da se depolarizacijsko polje (suprotne orijentacije s obzirom na polarizaciju) pojavljuje na slobodnoj površini i feroelektrično stanje postaje termodinamički nestabilno[122]. Treći razlog utjecaja nanometarskih zrna na strukturu $BaTiO_3$ je smanjenje dugodosežnog međudjelovanja. Sva tri faktora utječu na tetragonsku strukturu s smanjenjem veličine zrna, s time da glavni utjecaj imaju prva dva faktora.

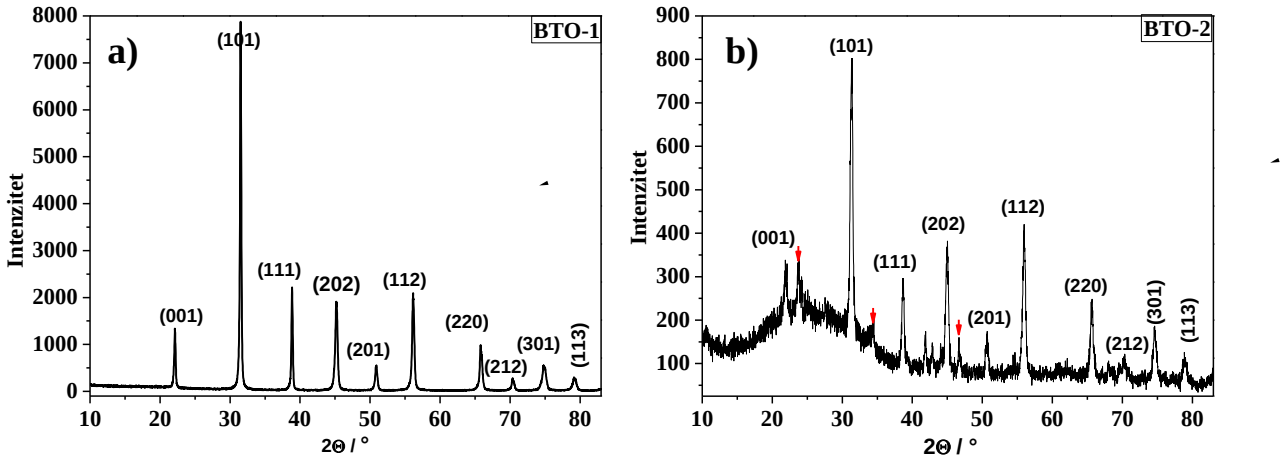


Slika 64. Evolucija ramanskih spektara u ovisnosti o temperaturi za a) BTO-1 i b) BTO-2, te ovisnost širine karakteristične vrpce tetragonske faze $BaTiO_3$ u ovisnosti o temperaturi za c) BTO-1 i d) BTO-2.

Dekonvolucijom spektra pratila se temperaturna ovisnost karakteristične vrpce za tetragonsku fazu na 305, odnosno 303 cm^{-1}. Smanjenje intenziteta i širenje vrpce na 305 i 303 cm^{-1} (slike 64 b i d) tijekom *in situ* visokotemperaturnih mjerenja Ramanovom spektroskopijom uzorka BTO-1 i BTO2 upućuju na difuzni fazni prijelaz iz tetragonske u kubnu fazu, što je u skladu s rezultatima opaženim u poznatim istraživanjima[121]. Fazni prijelaz počinje već na 50 °C što se jasno vidi iz proširenja vrpce na 306 cm^{-1}. Navedena vrpca je još uvijek prisutna na spektru i iznad 200 °C, gdje se očekivalo da fazni prijelaz bude u potpunosti završen. Može se primijetiti da je karakteristična vrpca tetragonsku faze kod BTO-2 uzorka dvostruko šira na polovici intenziteta što ukazuje na veću neuređenost tetragonske strukture u odnosu na uzorak BTO-1 i smanjenu koherentnost strukture.

Ispod 200 cm^{-1} vide se vrpce relativno manjeg intenziteta koje se mogu pripisati nečistoćama od $BaCO_3$. Ukazujući na prisutnost ugljikovih spojeva tijekom same pripreme

uzoraka. Pri čemu je taj efekt znatno izraženiji kod uzorka BTO-2. Vjerojatno zbog već ranije apsorbiranih ugljikovih spojeva na površini TiNT-H1 nanocjevčica. Kod uzorka BTO-1 još se opaža negativna vrpca na 183 cm^{-1} za BTO-1, odnosno 168 cm^{-1} za BTO-2, a koja se inače opaža na 180 cm^{-1} i objašnjava kao anharmonično sparivanje zbog interferencije tri A_1 (TO) fonona[136] ili kao posljedica antirezonancije između uskog $A_1(TO_1)$ i širokog $A_1(TO_2)$ moda[135].

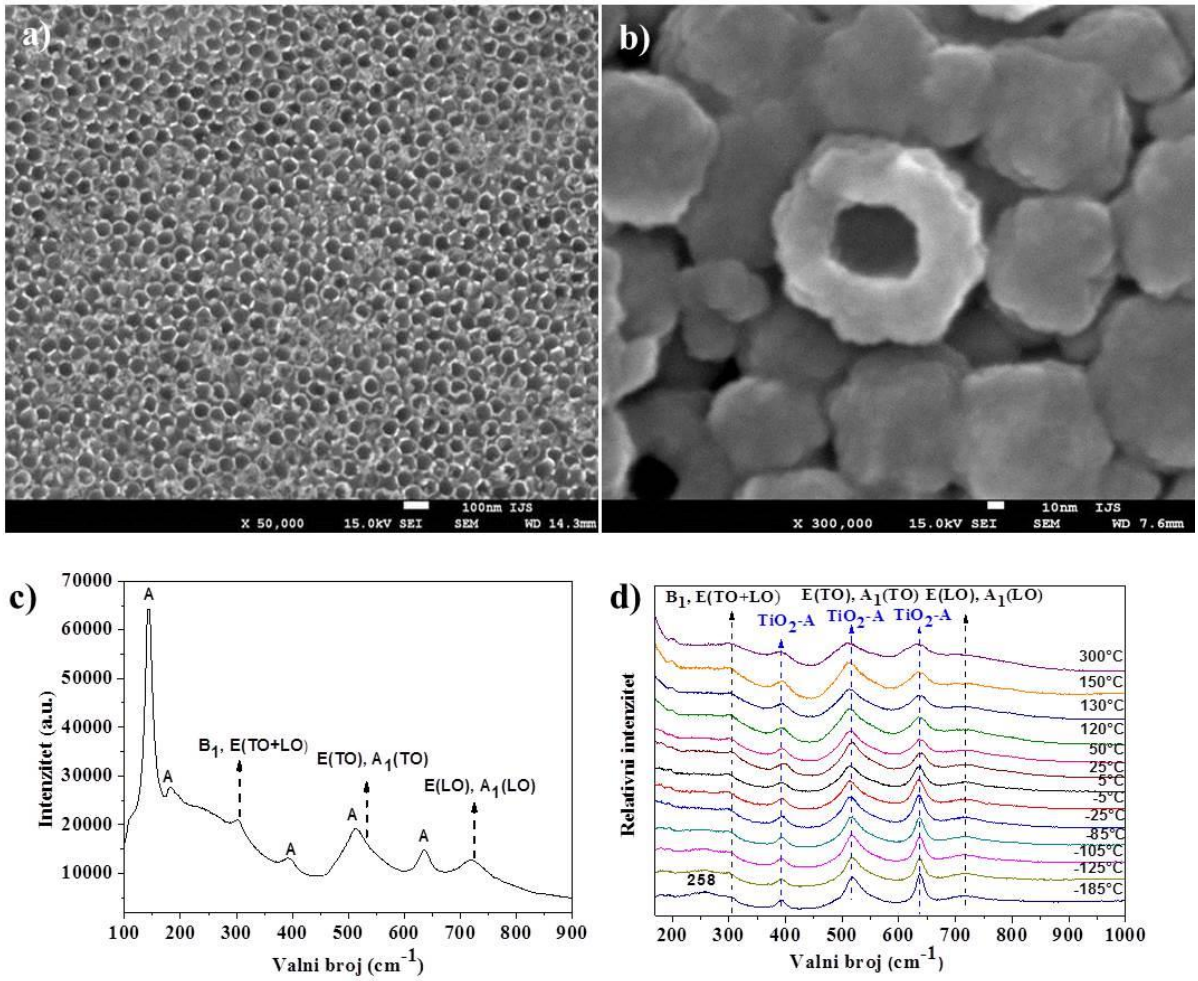


Slika 65. Rendgenski difraktogrami snimljeni na sobnoj temperaturi za a) BTO-1 i b) BTO-2

Na slici 65 a) i b) su prikazani rendgenski difraktogrami za BTO-1, odnosno BTO-2 uzorak. Rendgenski difraktogrami pokazuju dobro slaganje s difraktogramom za tetragonsku strukturu $BaTiO_3$ (JCPDS 05-0626). Iako nije opaženo cijepanje vrha na 45° koje odgovara Millerovim indeksima (002) i (200) tetragonske strukture $BaTiO_3$. Razlog tome je vjerojatno premala veličina čestica iz koje proizlazi mali omjer c/a osi u tetragonskoj strukturi $BaTiO_3$, da bi bilo moguće razlučiti (002) i (200) difrakcijske linije karakteristične za tu fazu. Dobiveni rezultat je u skladu s rezultatima dobivenim Ramanovom spektroskopijom (65 a i c) za navedene uzorke, da im je tetragonska faza dominantna u strukturi na sobnoj temperaturi. Osim navedene faze kod uzorka BTO-2 opažene su još i slabo intenzivne linije koje se mogu pripisati nečistoćama od $BaCO_3$ (JCPDS 05-0378), a označene su crvenim strelicama na slici 65 b). Isto tako opaža se široka linija na približno 25° koju možemo pripisati nekoj od amorfnih organskih nečistoća koje su ušle u uzorak tijekom njegove same pripreme.

3.4.2 Strukturna karakterizacija BTO-TiO_2 heterostruktura

Kod uzorka BTO-TiO_2 je opaženo postojanje dugotrajno povećane fotovodljivosti uzrokovane osvjetljavanjem s dnevnom svjetlošću (eng. "Persistent photoconductivity", PPC). Efekt je zabilježen tijekom električnih mjerenja, točnije mjerenja impedancijske spektroskopije. Opaženo je povećanje vodljivosti od 6 redova veličine tijekom osvjetljavanja s dnevnom svjetlošću, te spora vremenska relaksacija od 3 sata u mraku.



Slika 66 a) FEG-SEM slika TiO_2 niza nanocjevčica na površini Ti pločice, b) FEG-SEM BTO-TiO_2, c) Ramanova spektroskopija BTO-TiO_2 d) i*n situ* Ramanova spektroskopija BTO-TiO_2[195].

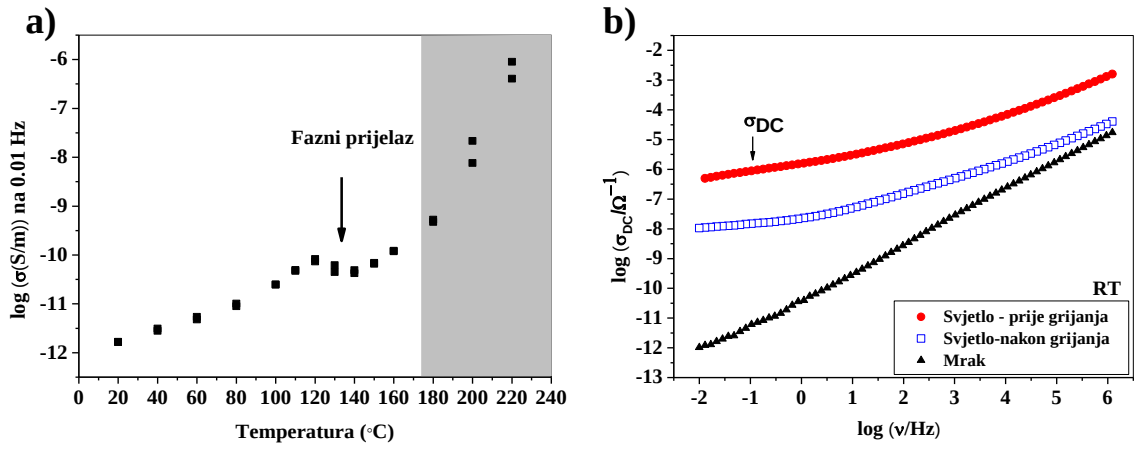
Strukturna karakterizacija pomoću FEG-SEM-om pokazuje da je unutarnji promjer nemodificiranih TiO_2 nanocjevčica 80 nm a vanjski 100 nm, te da nanocjevčice imaju debljinu stjenke od 10 nm. Nakon transformacije hidrotermalnim postupkom u BTO-TiO_2 heterostrukturu, nanocjevčice koje su još uvijek otvorene imaju unutrašnji promjer približno

50 nm i vanjski 130 nm. Što znači da se $BaTiO_3$ formira s unutrašnje i vanjske stjenke nanocjevčica.

Na slici 66 c) je prikazan ramanski spektar BTO-TiO_2 uzorka. Opažene su karakteristične vrpce tetragonske faze za $BaTiO_3$ na 305, 537 i 715 cm^{-1}, te vrpce anatas TiO_2 faze na 144, 189, 397, 509 i 637 cm^{-1}. *In situ* Ramanovom spektroskopijom (slika 66 d) praćena je vremenska evolucija spektra u ovisnosti o temperaturi. Vidimo da hlađenjem i grijanjem ne dolazi do znatne promjene karakteristične vrpce tetragonske faze $BaTiO_3$ na 305 cm^{-1}, što ukazuje na to da je fazni prijelaz iz tetragonske u kubičnu fazu difuzan. Može se uočiti da je tetragonska faza još uvijek prisutna u uzorku i na 300 °C. Opaženi rezultati su slični onima koji su opaženi kod uzoraka BTO-1 i BTO-2.

3.4.3 Mjerenja vodljivosti preko impedancijske spektroskopije za BTO-TiO_2

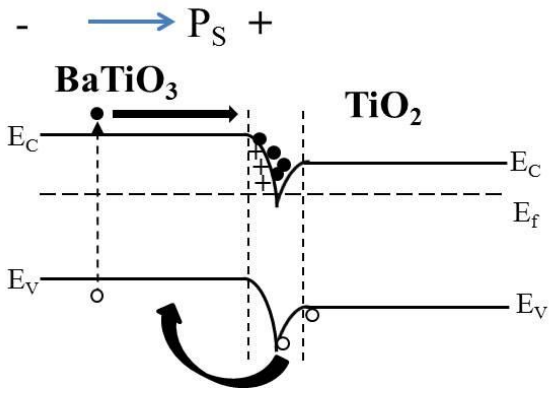
Na slici 67 a) je prikazana ovisnost DC vodljivosti na frekvenciji 0.01 Hz o temperaturi. Pokazuje se da je fazni prijelaz na nižoj temperaturi 120 °C, nego u slučaju rezultata Ramanove spektroskopije, gdje je opažena prisutnost tetragonske faze u uzorku sve do 300 °C. Navedeni fazni prijelaz u vodljivosti nije oštar već dosta proširen, kao što se vidjelo i na ramanskim spektrima koji ukazuju na koegzistenciju tetragonske i kubne faze na višim temperaturama.



Slika 67. a) Vodljivost na frekvenciji 0.01 Hz u ovisnosti od temperaturi, b) spektar DC vodljivosti BTO-TiO_2 heterostrukture na sobnoj temperaturi (RT) na danjem svjetlu (prije i nakon grijanja), te mraku u ovisnosti o frekvenciji[195].

S obzirom da je tijekom električnih mjerenja opažen efekt značajnog povećanja vodljivosti u slučaju uzorka BTO-TiO_2, provedena su dodatna mjerenja na navedenom uzorku. BTO-TiO_2 heterostrukture su osjetljive na danju svjetlost, što se očituje u velikome porastu DC vodljivosti tijekom osvjetljavanja uzorka danjom svjetlosti za vrijeme mjerenja. Nakon što je uzorak postavljen u tamnu komoru, vodljivost je počela lagano opadati tijekom idućih nekoliko sati, na kraju pokazujući oko 6 redova veličine manju vrijednost DC vodljivosti, σ_{DC} (slika 67 b).

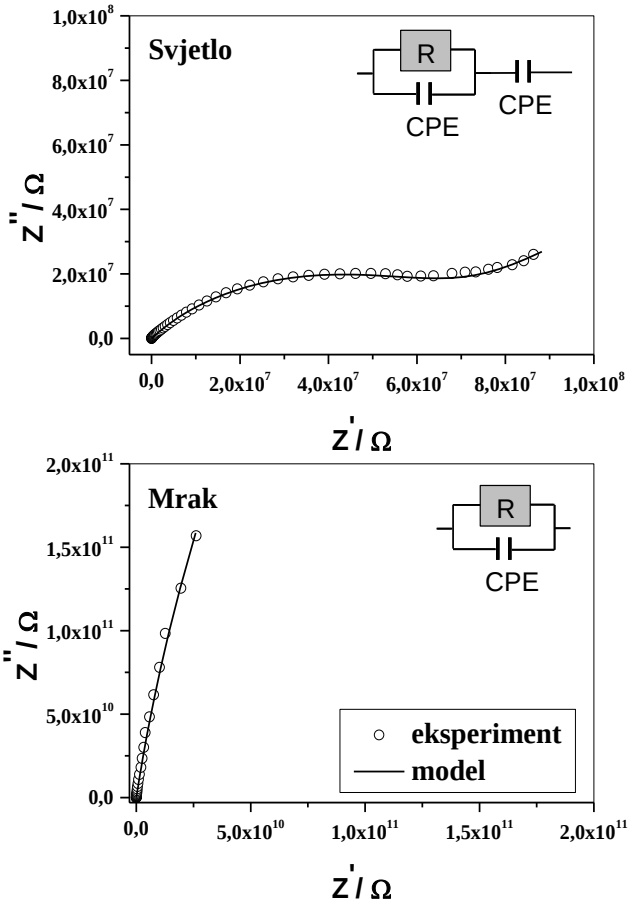
Izmjereni PPC (eng. Persistent photoconductivity) efekt je značajno veći nego u slučaju prethodno objavljenih istraživanja jednofaznih poluvodiča. Dosada, povećanje fotovodljivosti za tri reda veličine je opaženo kod p-tipa Si nanomembrana[196], In_2O_3[197] i $SrTiO_3$[198], dok je povećanje od jednog reda veličine opaženo kod GaN nanožica[199]. Osim toga, gigantski PPC efekt s povećanjem fotovodljivosti od 5 redova veličine je opažen kod heterostruktura kao što su: STO/LAO[200], SiNW/TiO_2NP[201], pokazujući da je zapravo PPC efekt izraženiji kod heterostruktura.



Slika 68. Pojednostavljeni shematski prikaz energijskih položaja vrpci za BTO-TiO_2 spojišta uz prisutnu pozitivnu polarizaciju, E_C, E_f, E_V – energijski položaji vodljive vrpce, Fermijevog nivoa, valentne vrpce navedenih materijala, P_S – spontana polarizacija[195].

U slučaju BTO-TiO_2 heterostruktura, vodljiva vrpca (CB) i valentna vrpca (VB) $BaTiO_3$ se nalaze na višim energijskim položajima nego kod TiO_2[202]. Zbog različitog položaja Fermijevih nivoa (E_f) na spojištu kod navedenih materijala, dolazi do transporta elektrona iz vodljive vrpce $BaTiO_3$ (zbog višeg energijskog položaja) u vodljivu vrpcu TiO_2 (nižeg energijskog položaja), a nastale šupljine se kreću iz valentne vrpce TiO_2 u valentnu vrpcu $BaTiO_3$ zbog višeg energijskog položaja valentne vrpce u $BaTiO_3$. Ovaj transport nosioca

naboja se odvija zbog stvaranja ravnoteže i izjednačavanja Fermijevih nivoa oba materijala. Viši energijski položaj vodljive i valentne vrpce i Fermijevog nivoa kod $BaTiO_3$ nego kod TiO_2 uzrokuje stvaranje tzv. "band-bending efekta" na spojištu. Stvarajući višak pozitivnog naboja na površini $BaTiO_3$ u području osiromašenja naboja, dok se u slučaju TiO_2 se stvara višak negativnog naboja (slika 68). Zbog akumulacije elektrona u potencijalnoj jami nastaje višak pozitivnih iona na površini $BaTiO_3$, koji doprinose ionskoj vodljivosti uzorka. Sličan proces se odvija i na površini TiO_2, jedina razlika je u tome što se u području osiromašenja TiO_2 javlja višak negativnih iona. Krivulja kompleksne impedancije za BTO-TiO_2 heterostrukture mjerena na danjem svjetlu pokazuje nisko-frekventnu pobudu zbog polarizacije elektrode uzrokovanu blokiranjem iona na površini elektrode (slika 69). Najvjerojatnije se navedeni dio spektra odnosi na nakupljanje kisikovih atoma, koji odražavaju mehanizam postojanja kisikovih praznina u uzorku. Krivulja kompleksne impedancije u mraku sadrži samo kružni luk i mnogo veće vrijednosti impedancije, što ukazuje na drastično smanjenje vodljivosti.



Slika 69. Krivulje prikazuju kompleksnu vrijednost impedancije na svjetlu i mraku, te odgovarajući ekvivalentni strujni krugovi. Za uzorak mjeren na danjem svjetlu, krivulja prikazuje polukrug i nisko-frekventnu pobudu povezanu s polarizacijom elektrode. Može se aproksimirati ekvivalentnim strujnim krugom koji sadrži paralelnu kombinaciju otpornika R i konstantnog faznog elementa (CPE) u seriji s CPE elementom[195].

S ciljem dobivanja više informacija o mehanizmu vodljivosti odgovornog za PPC efekt u našem uzorku, uzorak je zagrijan na 160 °C brzinom 2 °C/min, držan 2 h na navedenoj temperaturi, te zatim ohlađen ponovno na sobnu temperaturu. Očekivalo se smanjenje koncentracije kisikovih praznina s grijanjem, što rezultira nižom električnom vodljivosti. Efekt fotovodljivosti je bio 2 reda veličine manji na frekvenciji 1 Hz nakon postupka grijanja, što potvrđuje našu raniju tvrdnju da je upravo mehanizam postojanja kisikovih praznina u prostoru osiromašenja naboja odgovoran za PPC efekt u našem uzorku (slika 67 b).

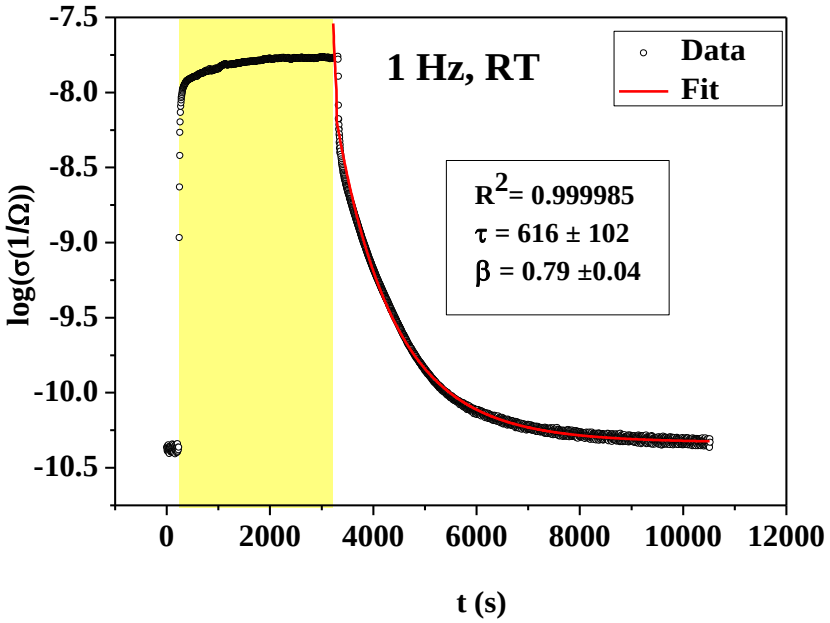
Nadalje, mehanizam PPC efekta u promatranoj BTO-TiO_2 heterostrukturi može se objasniti na sljedeći način. Na sobnoj temperaturi $BaTiO_3$ obično ima manjak kisika, te se zbog toga ponaša kao n-tip poluvodiča[203]. Energijski procjep $BaTiO_3$ je području 3 – 3.2 eV ovisno o morfologiji i veličini čestica, slično ponašanje kao i kod TiO_2[204]. TiO_2 je također n-tip poluvodiča, uglavnom s donorskim tipom defekata, koji uključuju kisikove praznine i intersticijalni Ti, koji su upravo odgovorni za električnu vodljivost. Nastali elektroni pod utjecajem svjetla postaju zarobljeni u potencijalnoj jami područja osiromašenja, koja nastaje zbog postojanja defekata na navedenom spojištu dva materijala[205]. Nakon isključenja izvora svjetlosti (slika 68). Zarobljavanje elektrona u defektima vodi k formiranju 2D elektronskog plina na spojištu[206]. Zarobljeni nosioci naboja u potencijalnoj jami na području osiromašenja povećavaju vrijeme rekombinacije nosioca naboja elekrona i šupljina, zbog energijske barijere između, što rezultira s povećanjem vremena raspada fotovodljivosti (PPC).

Dalje smo proučavali vremensku ovisnost raspada fotovodljivosti nakon osvjetljavanja uzorka BTO-TiO_2 danjom svjetlošću. Raspad nastale fotostruje je spor i može se opisati "stretch" eksponencijalnom funkcijom raspada [207]:

$$\sigma = \sigma_0 + A \cdot exp\left(-\left(\frac{t}{\tau}\right)^{\beta}\right) \tag{70}$$

gdje je β konstanta raspada $0<\beta<1$, σ_0 - vodljivost u mraku, A - konstanta, τ - vremenska konstanta raspada inducirane fotovodljivosti. Prilagodbom krivulje raspada fotovodljivosti (slika 70) na "stretch" eksponencijalnu funkciju (relacija 70), dobiva se vrijednosti za β = (0.79±0.04) i τ = (616±102). Vrijednost β = 0.79 upućuje na postojanje distribucije

relaksacijskih vremena τ vrijednosti kod proučavanog uzorka, koji se sastoji od nekoliko brzih i sporih komponenti raspada fotovodljivosti. Pretpostavljavamo da su kisikove praznine na spojištu BTO-TiO_2 uzorka odgovorne za spore komponente konstante raspada. Dok, brze komponente raspada povezujemo s rekombinacijskim centrima na površini uzorka (apsorbirane nečistoće i defekti).



Slika 70. Opadanje fotovodljivosti na frekvenciji od 1 Hz nakon 60 minuta izloženosti danjem svjetlu. Crvena linija prikazuje prilagodbu krivulje prikazane (o) formuli 70, kvaliteta i parametri prilagodbe se nalaze na grafu[195].

Opažena je gigantski vremenski postojana fotovodljivost (PPC) u BTO-TiO_2 heterostrukturi koji je bila šest redova veličine veća od fotovodljivosti u mraku. Ovaj efekt dosada nije bio opažen kod $BaTiO_3$ i TiO_2, te njihovim srodnim materijalima. Nadalje, PPC efekt ostaje mjerljiv u materijalu 3 sata nakon izloženosti izvoru svjetlosti. Predloženi mehanizam za PPC se može opisati kao posljedica postojanja kisikovih praznine koji služe kao zamka elektrona na BTO-TiO_2 spojištu, koji zbog energijske barijere između elektrona i šupljina produžuju vrijeme rekombinacije. Iz izmjerene vrijednosti za β (β = 0.79), može se zaključiti da su brzi i spori elementi vremena opadanja fotovodljivosti uključeni u smanjenje fotovodljivosti. Spora rekombinacija elektrona i šupljina se odvija na spojištu uzorka, a brza na površini uzorka.

5. ZAKLJUČAK

Proučavali smo mehanokemijsku stabilnost polikristalnog $H_2Ti_3O_7$ i titanatnih nanocjevčica u protoniranom obliku (TiNT-H1) pomoću visoko-energijskog kugličnog mljevenja s mogućnošću primjene navedene metode za dobivanje naprednih karakteristika titanatnih nanostruktura, kao i poboljšanja njihovih svojstava, kao npr. povećanje katalitičke aktivnosti, dobivanje feroelektričnih materijala kugličnim mljevenjem titanatnih nanocjevčica i BaO. Opaženo je da mehanokemijski postupak dovodi do potpune degradacije cjevaste strukture i morfologije, te dodatne aglomeracije uzorka uzrokovane sabijanjem materijala uz stjenke posude u kojoj se odvija mljevenje. Tako da navedena metoda s obzirom na relativno kratko vrijeme mljevenja (20 minuta) potrebnog za potpunu degradaciju cjevaste strukture, nije najpogodnija metoda za dopiranje i funkcionaliziranje titanatnih nanocjevčica u protoniranom obliku. Trititanatna struktura polikristalnog $H_2Ti_3O_7$ je otpornija na mehanokemijski proces kugličnog mljevenja u odnosu na TiNT-H1 nanocjevčice, jer polikristalni $H_2Ti_3O_7$ sadrži veće čestice u početku i ima uredniju kristalnu strukturu. Također, za direktan prijelaz iz anatas u rutil TiO_2 fazu trebalo je duže mljeti TiNT-H1 uzorak nego polikristalni $H_2Ti_3O_7$.

Kao najpogodniji način funkcionalizacije titanatnih nanostruktura pokazali su se kemijski postupci. Funkcionaliziranje titanatnih nanocjevčica (TiNT-H2) postiglo se dekoriranjem njihove površine Ag nanočesticama, te naknadno, grijanjem u reduktivnoj atmosferi Ar/H_2 s ciljem povećanja fotokatalitičke aktivnosti. Pokazalo se da već samim grijanjem u atmosferi Ar/H_2 dolazi do pojave znatnog povećanja apsorpcije Sunčevog zračenja zbog stvaranja "core-shell' strukture koja se sastoji od izduženih TiO_2 nanočestica i amorfne ljuske. Ova struktura povećava apsorpciju, jer se u amorfnoj ljusci nalaze defekti kao što su kisikove praznine i Ti^{3+} koji su zapravo donorska stanja elektrona blizu površine. Međutim, zbog amorfnog okruženja koje onemogućava direktan transport elektrona na površinu, postoji znatno veća vjerojatnost njihove rekombinacije i zatočenja, nego u kristalnom uzorku. Odnosno, smanjuje se mogućnost dolaska elektrona na samu površinu nanočestica kako bi sudjelovali u fotokatalitičkim redoks reakcijama. Navedena pojava rekombinacije se prvenstveno odnosi na elektrone koji se nalaze dublje u uzorku. Kako bi smanjili doprinos rekombinacije stvorenih parova elektron-šupljina, dekorirali smo površinu nanocjevčica s Ag nanočesticama. Srebro kao i ostali plemeniti metali ima svojstvo lokalne površinske rezonancije plazmona (LSPR) koje povećava broj nosioca naboja (elektrona), te se na spojištu između metala i poluvodiča stvara električno polje koje sprečava rekombinaciju

elektrona i šupljina. Sinergijski efekti od stvaranja veće koncentracije slobodnih nosioca naboja (elektrona) u amorfnoj ljusci TiO_2 nanočestica i doprinosa lokalne površinske rezonancije plazmona Ag nanočestica, odgovorni su za znatno povećanje fotokatalitičke aktivnosti ovako funkcionaliziranih uzoraka (TiNT-H2@Ag-HA). Dobiveni rezultat otvara daljnji put k istraživanju ovih materijala za potencijalnu primjenu u solarnim ćelijama i katalizatorima za pročišćavanje otpadnih voda zagađenih organskim spojevima, koji bi bili u mogućnosti u potpunosti iskoristiti spektar Sunčevog zračenja u odnosu na TiO_2 materijale koji su aktivni samo u UV području.

Drugi način funkcionalizacije titanatnih nanocjevčica (TiNT-H1) izvodio se s ciljem postizanja veće temperaturne stabilnosti. Nanocjevčice smo graftirali 3-aminopropil-trimetoksi silanom (APTMS-om) da bi povećali njihovu temperaturnu stabilnost i reaktivnost, a samim time omogućili njihovo korištenje na višim temperaturama i u drugim procesima. Pokazalo se da upravo graftiranje površine nanocjevčica povećava njihovu temperaturnu stabilnost, a znatno povećanje temperaturne stabilnosti se pokazalo u slučaju najkraćeg vremena graftiranja uzorka TiNT-NH_2-20. Graftiranjem se uspjelo sačuvati cjevastu morfologiju nanocjevčica i nakon grijanja na 500 °C. Tako graftirane nanocjevčice pokazale su se jako dobrim nanopunilima za očvršćivanje polimera. Upotrijebljene su kao nanopunila za pripremu epoksi nanokompozita, s obzirom da mali udio (0.38 wt%) nanopunila znatno povećava temperaturu staklastog prijelaza i modul elastičnog prijelaza.

Titanatne nanocjevčice (TiNT-H1) i TiO_2 nanocjevčice smo upotrijebili za dobivanje $BaTiO_3$ nanostruktura. Pokazalo se da dobiveni nanočestični $BaTiO_3$ pokazuje difuzni fazni prijelaz iz tetragonske u kubičnu strukturu. Dokazali smo prisutnost vremenski postojane fotovodljivosti (PPC) u heterostrukturi barijevog titanata i titan dioksida. DC vodljivost se povećala za 6 redova veličine već pri izloženosti izvoru danjeg svjetla na sobnoj temperaturi i frekvenciji 0.01 Hz, u odnosu na mjerenja u mraku. Ovo otkriće gigantske postojane fotovodljivosti može se primijeniti kod senzora, aktuatora i holografske memorije. Naime, kod standardnog računala informacije se spremaju na površini kompjuterskog čipa ili tvrdog diska. Dok uređaj koji bi koristio efekt dugotrajno postojane fotovodljivosti bio bi u mogućnosti spremati informacije kroz cijeli volumen materijala.

Literatura

[1] R. I. Jaffee, N. E. Promisel, The science, technology, and application of titanium: Proceedings of the 1st International Conference on Titanium, London, Pergamon Press (1970).
[2] A. Fujishima , K. Honda, Nature (1972), 238, 37.
[3] S. Iijima, Nature (1991), 354, 56.
[4] B. O'Regan, M. Gratzel, Nature (1991), 353, 737.
[5] C. J.Barbe, F. Arendse, P. Comte, M. Jirousek, F. Lenzmann, V. Shklover, M. Gratzel, J. Am. Ceram. Soc. (1997), 80, 3157.
[6] F. Croce, G. B. Appetecchi, L. Persi, B. Scrosati, Nature (1998), 394, 456.
[7] G. K. Mor, M. A. Carvalho, O. K. Varghese, M. V. Pishko, C. A. Grimes, J. Mater. Res. (2004), 19, 628.
[8] O. K. Vardhese, D. Gong, M. Paulose, K. O. Ong, E. C. Dickey, C. A. Grimes, Adv. Mater, (2003), 15(7–8), 624.
[9] S. L. Zhang, J. F. Zhou, Z. J. Zhang, Z. L. Du, A. V. Vorontsov, Z. S. Jin, Chin. Sci. Bull. (2000), 45(16), 1533.
[10] M. Hodos, E. Horvath, H. Haspel, A. Kukovecz, Z. Konya, I. Kiricsi, Chem. Phys. Lett. (2004), 399, 512.
[11] X. Sun,Y. Li, Chem. Eur. J. (2003), 9, 2229.
[12] J. J. Yang, Z. S. Jin, X. D. Wang, W. Li, J. W. Zhang, S. L. Zhang, X. Y. Guo, Z. J. Zhang, Dalton Trans. (2003), 20, 3898.
[13] L. Kavan, M. Kalbac, M. Zukalova, I. Exnar, V. Lorenzen, R. Nesper, M. Graetzel, Chem. Mater. (2004), 16, 47.
[14] H. Zhang, G. R. Li, L. P. An, T. Y. Yan, X. P. Gao, H. Y. Zhu, J. Phys. Chem. C (2007) 111, 6143.
[15] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, Langmuir (1998) 14, 3160.
[16] X. Chen, S. S. Mao, Chem. Rev. (2007), 107, 2891.
[17] D. V. Bavykin, J. M. Friedrich, F. C. Walsh, Adv. Mater. (2006), 18, 2807.
[18] Q. Chen, L. M. Peng, Int. J. Nanotechnol. (2007), 4, 44.
[19] H. H. Ou, S. L. Lo, Sep. Purif. Technol. (2007), 58, 179.
[20] V. Swamy, J. D. Gale, L. S. Dubrovinsky, J.Phys. Chem.Solids (2001), 62 887 i reference unutar članka.
[21] C. Lee, P. Ghosez, X. Gonze, Phys. Rev. B (1994), 50, 13379 .
[22] Q. Chen, G. H. Du, S. Zhang and L. M. Peng, Acta Crystallogr., Sect B: Struct. Sci. (2002), 58, 587.
[23] A. Nakahira, W. Kato, M. Tamai, T. Isshiki, K. Nishio, H. Aritani, J. Mater. Sci. (2004), 39, 4239.
[24] R. Ma, Y. Bando, T. Sasaki, Chem. Phys. Lett. (2003), 380, 577.
[25] J. Zhao, X. Wang, T. Sun, L. Li, Nanotechnology (2005), 16, 2450.
[26] O. K. Varghese, D. Gong, M. Paulose, C. A. Grimes, E. C. Dickey, J. Mater. Res. (2003), 18, 156.
[27] D. V. Bavykin, F. C. Walsh,"Titanate and Titania Nanotubes'', RSC Nanoscience & Nanotechnology, (2009).
[28] N. Wang, X. Li, Y. Wang, X. Quan and G. Chen, Chem. Eng. J. (2009), 146, 30.
[29] A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe, "TiO_2 photocatalysis: Fundamentals and Applications", Bks, Inc., USA, (1999).
[30] C. Kormann, D. W. Bahnemann, M. R. Hoffmann, J. Phys. Chem. (1988), 92, 5196.
[31] N. Sakai, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, J. Am. Chem. Soc. (2004), 126, 5851.
[32] D. V. Bavykin, S. N. Gordeev, A. V. Moskalenko, A. A. Lapkin, F. C. Walsh, J. Phys. Chem., B (2005), 109, 8565.
[33] C. Kittel, "Introduction to Solid State Physics", Wiley, New York, 8th edition, (2005).
[34] J. Hong, J. Cao, J. Sun, H. Li, H. Chen, M. Wang, Chem. Phys. Lett. (2003), 380, 366.
[35] A. Mills, S. Le Hunte, J. Photoch. Photobio. A, (1997), 108, 1.
[36] A. Hagfeldt, M. Graetzel, Chem. Rev. (1995), 95, 49.
[37] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, Adv.Mater. (1999), 11, 1307.
[38] Y. Lan, X. Gao, H. Zhu, Z. Zheng, T. Yan, F. Wu, S. P. Ringer, D. Song, Adv. Funct. Mater. (2005), 15, 1310.
[39] X. D. Meng, D. Z. Wang, J. H. Liu, S. Y. Zhang, Mater. Res. Bull. (2004), 39, 2163.
[40] S. Xiaoming, L.Yadong, , Chem. Eur. J. (2003), 9, 2229.
[41] A. Nakahira, T. Kubo, C. Numako, Inorg. Chem. (2010), 49, 5845.
[42] X. D. Meng, D. Z. Wang, J. H. Liu, S. Y. Zhang, Mater. Res. Bull. (2004) 39, 2163.
[43] C. Y. Xu, Q. Zhang, H. Zhang, L. Zhen, J. Tang, L. C. Qin, J. Am. Chem. Soc. (2005) 127, 11584.
[44] K. Kiatkittipong, C. Ye, J. Scott, R. Amal, Cryst. Growth Des. (2010), 10, 3618.
[45] D. L. Morgan, H. W. Liu, R. L. Frost, E. R. Waclawik, J. Phys. Chem. C (2010) 114, 101.
[46] D. V. Bavykin, V. N. Parmon, A. A. Lapkin, F. C. Walsh, J. Mater. Chem. (2004), 14, 3370.
[47] Z. Y. Yuan, W. Zhou, B. L. Su, Chem. Commun. (2002), 11, 1202.
[48] C. C. Tsai, H. Teng, Chem. Mat. (2004), 16, 4352.
[49] J. Huang, Y. Cao, Z. Deng, H. Tong, J. Solid State Chem. (2011), 184, 712.
[50] C. C. Tsai, H. Teng, Chem. Mat. (2006), 18,367.

[51] Q. Chen, W. Zhou, G. Du, L. M. Peng, Adv. Mater, (2002), 14, 1208.
[52] M. Zhang, Z. Jin, J. Zhang, X. Guo, J. Yang, W. Li, X. Wang, Z. Zhang, J. Mol. Catal. A: Chem. (2004), 217, 203.
[53] G. H. Du, Q. Chen, R. C. Che, Z. Y. Yuan, L. M. Peng, App. Phys. Lett. (2001), 79, 3702.
[54] Y. Lan, X. Gao, H. Zhu, Z. Zheng, T. Yan, F. Wu, S. P. Ringer, D. Song, Advanced Funct. Mat. (2005), 15, 1310-1318.
[55] R. Ma, Y. Bando, T. Sasaki, J. Phys. Chem. B (2004), 108, 2115.
[56] A. Thorne, A. Kruth, D. Tunstall, J. T. S. Irvine, W. Zhou, J. Phys. Chem. B, (2005), 109, 5439.
[57] T. Kasuga, Thin Solid Films (2006), 496, 141.
[58] B. D. Yao, Y. F. Chan, X. Y. Zhang, W. F. Zhang, Z. Y. Yang, N. Wang, Appl. Phys. Lett., (2003), 82, 281.
[59] R. Yoshida, Y. Suzuki, S. Yoshikawa, Mat. Chem. Phys. (2005), 91, 409.
[60] X. Sun, Y. Li, Chem. Eur. J. (2003), 9, 2229.
[61] S. Zhang, L. M. Peng, Q. Chen, G. H. Du, G. Dawson, W. Z. Zhou, Phys. Rev. Lett., (2003), 91, 2561031.
[62] S. Zhang, Q. Chen and L. M. Peng, Phys. Rev. B, (2005), 71, 014104.
[63] D. Gong, C. A. Grimes, O. K. Varghese, W. Hu, R. S. Singh, Z. Chen, E. C. Dickey, J. Mater. Res. (2001), 16, 3331.
[64] J. M. Macák, H. Tsuchiya, P. Schmuki, Angew. Chem. Int. Ed. (2005), 44, 2100.
[65] S. P. Albu, A. Ghicov, J. M. Macák, P. Schmuki, Phys. Status Solidi RRL (2007), 1, R65.
[66] H. E. Prakasam, K. Shankar, M. Paulose, O. K. Varghese, C.A. Grimes, J. Phys. Chem. C (2007), 111, 7235.
[67] G. K. Mor, O. K. Varghese, M. Paulose, K. Shankar, C. A. Grimes, Sol. Energ. Mat. Sol. (2006), 90, 2011.
[68] L. V. Taveira, J. M. Macak, H. Tsuchiya, L. F. P. Dick, P. Schmuki, J. Electrochem. Soc. (2005), 152, B405.
[69] S. Bauer, S. Kleber, P. Schmuki, Electrochem. Comm. (2006), 8 1321.
[70] R. Beranek, H. Hildebrand, P. Schmuki, Electrochem. Sol.State Lett. (2003), 6, B12.
[71] H. Yin, H. Liu, W. Z. Shen, Nanotechnology (2010), 21 035601.
[72] J. Chen, J. Lin, X. Chen, J. Nanomat. (2010), 2010, 1.
[73] L. Torrente-Murciano, A. A. Lapkin, D. V. Bavykin, F. C. Walsh, K. Wilson, J.Catal. (2007), 245, 272.
[74] S.H. Chien, Y. C. Liou, M. C. Kuo, Synth. Met. (2005), 152, 333.
[75] J. Yu, H. Yu, B. Cheng, X. Zhao, Q. Zhang, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. (2006), 182, 12.
[76] M. A. Khan, H.T. Jung, O. B. Yang, J. Phys. Chem.B (2006), 110, 6626.
[77] S. Sreekantan, L. C. Wei, J. Alloy.Compd. (2010), 490, 436.
[78] J. Xu, J. Yu, M. Zhou, H. Yu, J. Phys. Chem. Solids (2010), 71, 527.
[79] H.H. Ou, S. L. LO, Sep. Purif. Technol. (2007), 58, 179.
[80] A.M. Bolarin, F. Sanchez, S. Palomares, J.A. Aguilar, G. Torres-Villasenor, J. Alloys Compd. (2007), 436, 335.
[81] A. Gajovic, K. Furić, S. Musić, I. Đerđ, D.S. Su, A. Tonejc, A.M. Tonejc, R. Schlögl, J. Am. Ceram. Soc. (2006), 89, 2196.
[82] S. Isobea, T. Ichikawab, N. Hanadaa, H.Y. Lenga, M. Fichtnerc, O. Fuhrc, H. Fujiib, J. Alloys Compd. (2005), 404–406, 439.
[83] D. Habel, J.B. Stelzer, E. Feike, C. Schröder, A. Hösch, C. Hess, A. Knop-Gericke, J. Caro, H. Schubert, J. Eur. Ceram. Soc. (2006), 26, 3287.
[84] E. Morgado Jr., M. A. S. de Abreu, O. R. C. Pravia, B. A. Marinkovic, P. M. Jardim, F. C. Rizzo, A. S. Araújo, Solid State Sci. (2006), 8, 888.
[85] Y. Suzuki, S. Pavasupree, S.Yoshikawa, R. Kawahata, J. Mater. Res. (2005), 20, 4.
[86] S. Zhang, W. Li, Z. Jin, J. Yang, J. Zhang, Z. Du, Z. Zhang, J. Solid State Chem. (2004), 1, 1365.
[87] D. V. Bavykin, A. A. Lapkin, P. K. Plucinski, J. M. Friedrich, F. C.Walsh, J. Phys. Chem., B (2005), 109, 19422.
[88] D. V. Bavykin and F. C. Walsh, J. Phys. Chem. C, (2007), 111, 14644.
[89] M. Plodinec, I. Friščić, D. Iveković, N.Tomašić, D. S. Su, J. Zhang, J. Alloy. Compd. (2010), 499(1), 113.
[90] E. Morgado Jr, M. A. S. Abreu, G. T. Moure, B. A. Marinkovic, P. M. Jardim and A. S. Araujo, Mater. Res. Bull. (2007), 42, 1748.
[91] A. Gajović, I. Friščić, M. Plodinec, D. Iveković, J. Mol. Struct. (2009), 924-926,183-191 i reference unutar članka.
[92] N. Patra, M. Salerno, D. P. Cozzoli, C. A. Barone, L. Ceseracciu , F. Pignatelli, R. Carzino , L. Marini, A. Athanassiou , Composites B (2012), 43, 3114.
[93] F. F. De Nograro, R. Llano-Ponte, I. Mondragon, Polymer (1996), 37, 1589.
[94] X. Chen, L. Liu, Y.P. Yu, S.S. Mao, Science (2011), 331, 746.
[95] G. Wang, H. Wamg, Y. Ling, Y. Tang, X. Yang, C.R. Fitzmorris, C. Wang, J.Z. Zhang, Y. Li, Nano Lett. (2011), 11, 3026.
[96] W.Q. Han, Y. Zhang, Appl. Phys. Lett. (2008), 92, 203117

[97] A. Naldoni, M. Allieta, S. Santangelo, M. Marelli, F. Fabbri, S. Capelli, C.L. Bianchi, R. Psaro, V.D. Santo, J. Am. Chem. Soc. (2012), 134, 7600. i reference unutar članka.
[98] J. Tao, T. Luttrell, M. Batzill, Nat. Chem. (2011), 3, 296.
[99] F. Zuo, L. Wang, T. Wu, Z. Zhang, D. Borchardt, P. Feng, J. Am. Chem. Soc. (2010), 132, 11856.
[100] A. Kudo, Catal. Sur. Asia (2003), 7, 31.
[101] A. Kudo, Y. Miseki, Chem. Soc. Rev., (2009), 38, 253.
[102] A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates Jr., Chem. Rev. (1995), 95, 735.
[103] D. Chatterjee, S. Dasgupta, J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev. (2005), 6, 186.
[104] M. Grätzel, Nature (2001), 414, 338.
[105] V. Augugliaro, M. Litter, L. Palmisano, J. Soria, J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev. (2006), 7, 127.
[106] A. Mills, R. H. Davies, D. Worsley, Chem. Soc. Rev. (1993), 22, 417.
[107] L. Marta, Appl. Catal. B: Environ. (1999), 23, 89.
[108] N. Serpone, D. Lawless, R. Khairutdinov, J. Phys. Chem. (1995), 99, 16646.
[109] K.H. Wang, Y.H. Hsieh, M.Y. Chou, C.Y. Chang, Appl. Catal. B: Environ. (1999), 21, 1.
[110] T. Hirakawa, Y. Nosaka, Langmuir (2002), 18, 3247.
[111] H. Tahiri, Y. A. Ichou, J.M. Herrmann, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. (1998), 114, 219.
[112] O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller, Prog. Sol. State Ch. (2004), 32, 33.
[113] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, Chem. Rev. (1995), 95, 69.
[114] Y. C. Nah, I. Paramasivam, P. Schmuki, ChemPhysChem (2010), 11, 2698.
[115] X. Zhang, Y. L. Chen, R. S. Liu, D. P. Tsai, , Rep. Prog. Phys. (2013) , 76, 046401.
[116] F. Jona, G. Shirane, "Ferroelectric crystals", Dover Publications, INC., New York, (1993).
[117] G.H. Haertling, J. Am. Ceram. Soc. (1999), 82, 797.
[118] Z. Lazarevic, B.D. Stojanovic, J.A. Varela, Sci. Sintering. (2005), 37, 199.
[119] P. Duran, D. Gutierrez, J. Tartaj, C. Moure, Ceram. Int. (2002), 28, 283.
[120] W.S. Cho, J. Phys. Chem. Solids (1998), 59, 659.
[121] M. B. Smith, K. Page, T. Siegrist, P. L. Redmond, E. C. Walter, R. Seshadri, L. E. Brus, M. L. Steigerwald, J. Am. Chem. Soc. (2008), 130, 6955.
[122] Y. Shiratori, C. Pithan, J. Dornseiffer, R. Waser, J. Raman Spectrosc. (2007), 38 , 1288.
[123] T. Hoshina, H. Kakemoto, T. Tsurumi, S. Wada, J. Appl. Phys. (2006), 99, 054311.
[124] P. S. Dobal, R. S. Katiyar, J. Raman, Spectrosc. (2002), 33, 405.
[125] M. Deluca, L. Stoleriu, L. P. Curecheriu, N. Horchidan, A. C. Ianculescu, C. Galassi, .L. Mitoseriu, J. Appl. Phys. (2012), 111, 084102.
[126] S. Wada, H. Yasuno, T. Hoshina, S.-M. Nam, H. Kakemoto, T. Tsurumi, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 (2003), 42, 6188.
[127] L. Wang, L. Liu, D. Xue, H. Kang, C. Liu, J. Alloys Comp. (2007), 440 78
[128] E. Ciftci, M.N. Rahaman, M. Shumsky, J. Mater. Sci. (2001), 36, 4875.
[129] M. Boulos, S. Guillement-Fritsch, F. Mathieu, B. Durand, T. Lebey, V. Bley, Solid State Ionics (2005), 176, 1301.
[130] D. A. Long, "Raman Spectroscopy", Mc Graw-Hill, New York (1977).
[131] T.Ohsaka, F. Izumi, Y. Fujiki, J. Raman Spectrosc. (1978), 7, 321.
[132] G. A. Tompsett, G. A. Bowmaker, R. P. Cooney, J. B. Metson, K. A. Rodgers, J. M.Seakins, J. Raman Spectr. (1995), 26, 57.
[133] S. P. S. Porto, P. A. Fleury and T. C. Damen, Phys. Rev. (1967), 154, 522.
[134] D. U. Venkateswaran, M. V. Naik, R. Naik, Phys. Rev. B (1998), 58, 14256.
[135] A.Scalabrin, S. A. Chaves , D. S. Shim and S. P. S Porto, Phys. Status Solidi b (1977), 79, 731.
[136] P. A. Fleury and P. D. Lazay, Phys. Rev. Lett. (1971) 26 1331.
[137] U. M. Pasha, H. Zheng, O. P. Thakur, A. Feteira, K. R. Whittle, D. C. Sinclair and I. M. Reaney, Apply. Phys. Lett. (2007), 91, 062908.
[138] P.J. Goodhew, F.J. Humphreys, "Electron Microscopy and Analysis", Taylor & Francis, London (1988).
[139] A. Tonejc, Transmisijska elektronska mikroskopija i difrakcija, skripta
[140] M. Rühle, M. Wilkens, "Electron Microscopy", Physical Metallurgy; fourth, revised edition, Elsevier Science BV, (1996).
[141] A. J. W. Edington, "Monographs in Practical Electron microscopy in Materials Science", Univ. Cambridge, England, Vol. 2 i 3, 1-75., (1975).
[142] W. Neumann, R. Hillebrand, P. Werner, "Electron Microscopy in Solid State Physics", Elsevier, Amsterdam, 97- 142., (1987).
[143] http://www.ammrf.org.au/myscope/tem/background/whatistem/capture.php

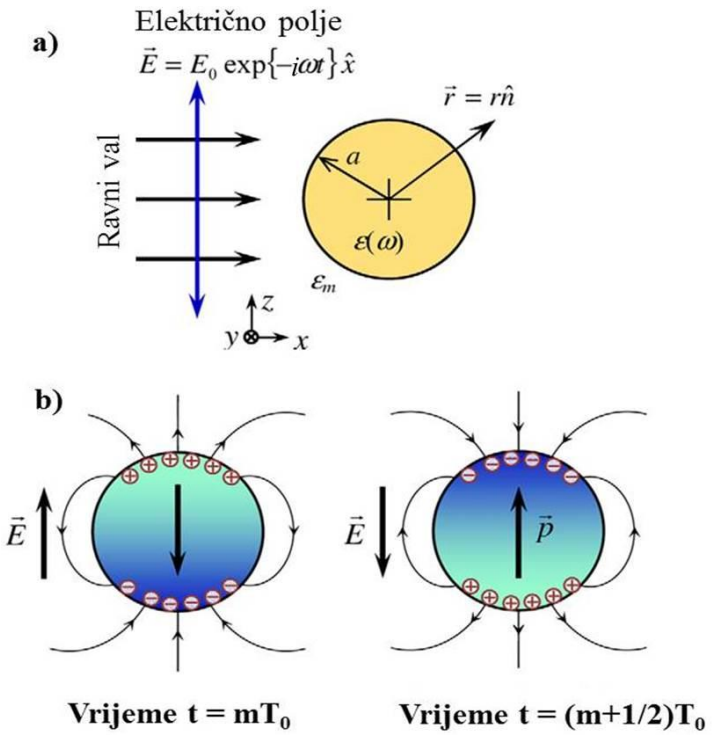
[144] Operating instructions: Planetary Mono Mill "pulverisette 6", Fritsch GmbH -manufacturers of Laboratory instruments, Idar-Oberstein, Germany (2000).
[145] A. Gajović, I. Đerđ, K. Furić, R. Schlögl, D. S. Su, Cryst. Res. Technol. (2006), 4110, 76–81
[146] M.W. Xia, L. Wang, X.J. Huan, Y.D. Wu, Z. Dang, J. Alloys Compd. (2009), 470, 486.
[147] Z. Tang, L. Zhou, L. Yang, F. Wang, J. Alloys Compd. (2009), 481, 704.
[148] N. Murakami, Y. Fujisawa, T. Tsubota, T. Ohno, Appl. Catal. B: Environ. (2009), 555 92, 56.
[149] J. Yu, Q. Xiang, M. Zhou, Appl. Catal. B: Environ. (2009), 90, 595.
[150] D.H. Kim, J.S. Jang, N.H. Goo, M.S. Kwonc, J.W. Lee, Catal. Today (2009), 145 558, 230.
[151] H. An, J. Zhou, J. Li, B. Zhu, S. Wang, S. Zhang, S. Wu,W. Huang, Catal. Commun. (2009), 560 11, 175.
[152] P. Xiaoyan, J. Dongmei, L. Yan, M. Xueming, J. Magn. Magn. Mater. (2006), 305 563 388.
[153] A. Gajovic, K. Furic, N. Tomasic, S. Popovic, Z. Skoko, S. Music, J. Alloys Compd. (2005), 565 398 188.
[154] T. Ohsaka, S. Yamaoka, O. Shimomura, Sol. State Commun. (1979), 30, 345.
[155] J.F. Mammone, S.K. Sharma, Solid State Commun. (1980), 34, 799.
[156] T. Gao, H. Fjellvag, P. Norby, Inorg. Chem. (2009), 48, 1423.
[157] R. Ma, K. Fukuda, T. Sasaki, M. Osada, Y. Bando, J. Phys. Chem. B (2005), 109 539, 6210.
[158] M. Gotić, M. Ivanda, A. Sekulić, S. Musić, S. Popović, A. Turković, K. Furić, Mater. 596 Lett. (1996), 28, 225.
[159] M. Gotić, M. Ivanda, A. Sekulić, S. Musić, S. Popović, A. Turković, K. Furić, J. Raman Spectrosc. (1997), 28 555.
[160] W. MA, Z. Lu, M. Zhang, Appl. Phys. A (1998), 66, 621.
[161] J.C. Parker, R.W. Siegel, Appl. Lett. (1990), 59, 943.
[162] L. Qian, Z.L. Du, S.Y. Yang, Z.S. Jin, J. Mol. Struct. (2005), 749, 103.
[163] B.E. Warren, "X-ray Diffraction", Addison, Reading, (1969).
[164] H.P. Klug, L.E. Alexander, "X-ray Diffraction Procedures", John Wiley, New York, 606 (1974).
[165] M. Plodinec, A. Gajović, G. Jakša, K. Žagar, M. Čeh, J. Alloy. Compd. (2014), 591, 147.
[166] R.K. Zhu, S.M. Zhang, Q. Chen, Z. Yin, Phys. Lett. A (2005), 340, 220.
[167] K.S. Gupta, R. Desai, K.P. Jha, S. Sahoo, D. Kirin, J. Raman Spectrosc. (2010), 41, 350.
[168] D. Kuscer, J. Kovač, M. Kosec, R. Andriesen, J. Eur. Ceram. Soc. (2008), 28, 577.
[169] U. Diebold, Surf. Sci. Rep. (2003), 48, 53.
[170] A.P. Singh, S. Kumari, R. Shrivastav, S. Dass, V.R. Satsangi, Int. J. Hydrogen Energy (2008), 33, 5363.
[171] K.R. Madhusudan, S.V. Manorama, R.A. Ramachandra, Mater. Chem. Phys. (2002), 78, 239.
[172] S. Zhang, L.M. Peng, Q. Chen, G.H. Du, G. Dawson, W.Z. Zhou, Phys. Rev. Lett. (2003), 91, 256103.
[173] Q. Xiang, J. Yu, P.K. Wong, J. Colloid Interface Sci. (2011), 357, 163. i reference unutar članka.
[174] L. Xiaoxia, R. Fei, J. Xiang, F. Degang, Y. Chunwei, Solid State Sci. (2011), 13, 1424.
[175] Q. Xiang, J. Yu, B. Cheng, H.C. Ong, Chem. Asian J. (2010), (5), 1466. i reference unutar članka.
[176] K. Chen, X. Feng, R. Hu, Y. Li, K. Xie, Y. Li, H. Gu, J. Alloys Comp. (2013), 554, 72. i reference unutar članka
[177] L.-C. Chuang, C.-H. Luo, S.-W. Huang, Y.-C. Wu, Y.-C. Huang, Adv. Mat. Resear., (2011), 214, 97.
[178] R. R.N. Marques, M. J. Sampaio, P. M. Carrapico, C. G. Silva, S. Morales-Torresa, G. Dražić, J. L. Faria, A. M.T. Silva, Catal. Today, (2013), 209, 108.
[179] I. Brnardić, M. Huskić, P. Umek, A. Fina, T. H. Grgurić, Phys. Status Solidi A (2013), 210, 2284.
[180] I. Taylor, A.G. Howard, Anal. Chim. Acta, (1993), 271, 77.
[181] M. Plodinec, A. Gajović, D. Iveković, N. Tomašić, B. Zimmerman, D. S. Su, J. Macan, T. Haramina, Nanotechnology, prihvaćen za objavljivanje.
[182] F. J. Boerio, ''Reflection-Absorption Infrared Spectra of γ-Aminopropyltriethoxysilane Adsorbed on Bulk Iron, in: Applications of polymer spectroscopy'', Academic Press Inc., New York, 171., (1978).
[183] L. Bistričić, V. Volovšek, V. Danačić, I. M. Šapić, Spectrochim. Acta Part A (2006), 64, 327
[184] L. Bistricic, V. Volovsek, V. Dananic, J. Mol. Struct. (2007), 834-836, 355.
[185] V. Volovšek, L. Bistričić, V. Dananić, I. Movre Šapić, J. Mol. Struct. (2007), 834–836, 414.
[186] J.P. Matinlinna, S. Areva, L.V.J. Lassila, P.K. Vallittu, Surf. Interface Anal. (2004), 36, 1314.
[187] H. Liu, D. Yang, Z. Zheng, X. Ke, E. Waclawik,H. Zhu, R. L. Frost, J. Raman Spect. (2010), 41, 1331 .
[188] R. L. Orefice, L. L. Hench, A. B. Brennan, J. Braz. Soc. Mech. Sci. (2001), 23, 1.
[189] J. K. Tan, T. Kitano, T. Hatakeyama, Mater. Sci. (1990), 25, 3380.
[190] Q. L. Cheng, V. Pavlinek, Y. He, C. Z. Li, A. Lengalova, P. Saha, Eur. Polym. J. (2007), 43, 3780.
[191] P. Carbelleira, F. Haupert, Polym. Compos. (2010), 31, 1241.
[192] N. Patra, M. Salerno, D. P. Cozzoli, C. A. Barone, L. Ceseracciu, F. Pignatelli, R. Carzino, L. Marini, A. Athanassiou, Composites B, (2012), 43, 3314.
[193] M. T. Byrne, J. E. McCarthy, M. Bent, R. Blake, Y. K. Gunko, E. Horvath, Z. Konya, A. Kukovecz, T. Kiricsi, J. N. Coleman, J. Mater. Chem. (2007), 17, 2351.

[194] A. Gajović, J. V. Pleština, K. Žagar, M. Plodinec, S. Šturm, and M. Čeh, J. Raman Spectr. (2013), 44, 412.
[195] M. Plodinec, A. Šantić, M. Čeh, A. Gajović, Appl. Phys. Lett., prihvaćen za objavljivanje.
[196] P. Feng, I. Monch, S. Harazim, G. Huang, Y. Mei, G. O. Schmidt, Nano Lett. (2009), 9, 3453.
[197] A. Dixit, R. P. Panguluri, C. Sudakar, P. Kharel, P. Thapa, I. Avrutsky,R. Naik, G. Lawes, B. Nadgorny, Appl. Phys. Lett. (2009), 94, 252105.
[198] M. C. Tarun, F. A. Selim, M. D. McCluskey Phys. Rev. Lett. (2013), 111, 187403.
[199] R. Calarco, M. Marso, T. Richter, I. A. Aykanat, R. Meijers, A. v. d. Hart, T. Stoica, H. Lüth, Nano Lett. (2005), 5, 981.
[200] A. Tebano, E. Fabbri, D. Pergolesi, G. Balestrino, and E. Traversa, ACS Nano (2012), 6, 1278.
[201] K. Rasool, M. A. Rafiq, M. Ahmad, Z. Imran, and M. M. Hasan, Appl. Phys. Lett. (2012), 101, 253104.
[202] R. Li, Q. Li, L. Z., X. Wang, and J. Yang, Electrochim. Acta (2013), 91, 30.
[203] N. Chan, K. R. Sharma, and M. D. Smyth, . Am. Ceram. Soc. (1981), 64, 556.
[204] M. Cardona, Phys. Rev. (1965), 65, 140.
[205] P. Buchmant, "Solid-State Electronics", Pergamon Press, Vol. 11, 767-772., (1968).
[206] J. Z. Li, J. Y. Lin, H. X. Jiang, M. Asif Khan, Q. Chen, J. Appl. Phys. (1997), 82, 1227.
[207] S. J. Chung, O. H. Cha, Y. S. Kim, M. S. Jeong, C.-H. Hong, H. J. Lee, M. S. Jeong, J. O. White, and E.-K. Suh, J. Appl. Phys. (2001), 89, 5454.

PRILOG 1

Međudjelovanje svjetlosti s nanočesticama plemenitih metala

Za opis međudjelovanja upadne svjetlosti s nanočesticama metala može se primijeniti dugovalna aproksimacija $a << \lambda$, odnosno da je valna duljina svjetlosti (λ) puno veća od polumjera nanočestica (a) u mediju koji je okružuje. U navedenom slučaju, faza harmoničnog oscilirajućeg elektromagnetskog polja je praktički konstanta na cijelom volumenu čestice. Navedeni problem se može pojednostaviti, računajući prostornu raspodjelu električnog polja za česticu u elektrostatskom polju (slika 1). Navedena dugovalna aproksimacija međudjelovanja sferične čestice i elektromagnetskog polja vrijedi za dimenzije čestica ispod 100 nm.



Slika 1. Shematski prikaz optičkog odgovora sferične čestice. a) Dijagram homogene sferične čestice obasjane ravnim valovima upadne svjetlosti, b) vodljivi elektroni osciliraju u fazi s vanjskim električnim poljem stvarajući oscilirajući dipol, što rezultira povećanjem lokalnog električnog polja i zračenjem energije[115].

Dalje, razmotrimo slučaj homogene sferične nanočestice pod utjecajem upadnih ravnih valova svjetlosti (slika 1a). Sfera ima polumjer a i kompleksnu dielektričnu konstantu $\varepsilon(\omega)$

ovisnu o valnoj duljini upadne svjetlosti. Navedena sfera je smještena u izotropan, beskonačan, neapsorbirajući medij, s dielektričnom konstantom ε_m. Električno polje upadnog zračenja možemo izraziti kao $\boldsymbol{E} = E_0 exp(-i\omega t)\boldsymbol{x}$, gdje je E_0 - konstanta, $\boldsymbol{x}$ - smjer električnog polja, ω - frekvencija upadnog polja i t - vrijeme. Vodljivi elektroni zbog prisutnosti vanjskog električnog polja pomaknuti su tako da stvaraju centar negativnog naboja na jednom kraju sfere a pozitivan centar naboja na drugom kraju, pri čemu nastaje dipol (slika 1 b). Zbog dugovalne aproksimacije, tražimo raspodjelu električnog polja za česticu u elektrostatskom polju ($\boldsymbol{E} = E_0\boldsymbol{x}$). Jednom kada je poznata prostorna raspodjela polja, harmonična ovisnost se može dodati rješenju problema.

U elektrostatskom pristupu, traži se rješenje Laplaceove jednadžbe $\nabla^2\Phi = 0$. Zbog sferne simetrije problema rješenje za potencijal se može zapisati kao:

$$\Phi(r,\theta) = \sum_{m=0}^{\infty}\left[A_m r^m + B_m r^{-(m+1)}\right] P_m(cos\theta) \tag{1}$$

gdje je $P_m(cos\theta)$ – Legendreov polinom reda m, θ - kut između vektora $\boldsymbol{r}$ i x - osi, A_m i B_m su koeficijenti razvoja (konstante).

Nadalje, rješenje za potencijal unutar (Φ_{in}) i izvan sfere (Φ_{out}) može se zapisati kao:

$$\Phi_{in}(r,\theta) = \sum_{m=0}^{\infty} A_m r^m P_m(cos\theta)$$

$$\Phi_{out}(r,\theta) = \sum_{m=0}^{\infty}\left[B_m r^m + C_m r^{-(m+1)}\right] P_m(cos\theta) \tag{2}$$

Koeficijenti A_m, B_m i C_m se određuju iz rubnih uvjeta $r \to \infty$ i $r = a$.

Uvjet da $\Phi_{out} \to -E_0\boldsymbol{x} = -E_0 r cos\theta$ kada $r \to \infty$ zahtjeva da $B_1 = -E_0$ i $B_m = 0$ *za* $m \neq 1$.

Preostali koeficijenti A_m i C_m se određuju iz drugog rubnog uvjeta $r = a$. Uvjet jednakosti tangencijalnih i normalnih komponenti polja:

$$-\frac{1}{a}\frac{\partial\Phi_{in}}{\partial\theta}\Big|_{r=a} = -\frac{1}{a}\frac{\partial\Phi_{out}}{\partial\theta}\Big|_{r=a}$$

$$-\varepsilon_0\varepsilon\frac{\partial\Phi_{in}}{\partial r}\Big|_{r=a} = -\varepsilon_0\varepsilon_m\frac{\partial\Phi_{out}}{\partial r}\Big|_{r=a} \tag{3}$$

gdje su ε_0 - dielektrična permitivnost vakuuma, ε - dielektrična permitivnost metala koja više ne ovisi od ω, jer se promatra elektrostatski slučaj problema. ε_m - dielektrična permitivnost medija.

Uvrštenjem relacija (2) u (3) za jednakost tangencijalnih komponenti polja u $r = a$ dobiva se:

$$\sum_{m=0}^{\infty} A_m a^m \frac{\partial P_m(cos\theta)}{\partial \theta} = \sum_{m=0}^{\infty} \left[-E_0 a^m \delta_{1m} + C_m a^{-(m+1)}\right] \frac{\partial P_m(cos\theta)}{\partial \theta}$$

$$A_1 = -E_0 + \frac{C_1}{a^3},\ A_m = \frac{C_m}{a^{(2m+1)}}, za\ m \neq 1 \tag{4}$$

Iz drugog uvjeta relacije (3) za jednakost normalnih komponenti polja (dielektričnog pomaka $\boldsymbol{D}$) u $r = a$ dobiva se:

$$\varepsilon \sum_{m=0}^{\infty} m A_m a^{m-1} P_m(cos\theta) = \varepsilon_m \sum_{m=0}^{\infty} \left[-E_0 m a^{m-1} \delta_{1m} - (m+1) C_m a^{-(m+2)}\right] P_m(cos\theta)$$

$$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_m} A_1 = -E_0 - \frac{2C_1}{a^3},\ \frac{\varepsilon}{\varepsilon_m} A_m\, m a^{m-1} = -(m+1) \frac{C_m}{a^{(2m+1)}}, za\ m \neq 1 \tag{5}$$

Jednakosti u (4) i (5) za $m \neq 1$ mogu zadovoljene samo ako su A_m i $C_m = 0$.
Sada se koeficijenti A_1 i C_1 mogu zapisati kao:

$$A_1 = \frac{-3\varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} E_0\ , C_1 = \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} E_0 a^3 \tag{6}$$

Uvrštenjem izračunatih koeficijenata u relacije (2), dobiva se:

$$\Phi_{in}(r, \theta) = \frac{-3\varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} E_0 r cos\theta$$

$$\Phi_{out}(r, \theta) = -E_0 r cos\theta + \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} E_0 a^3 \frac{cos\theta}{r^2} \tag{7}$$

Rješenje za potencijal izvan sfere Φ_{out} zapravo opisuje superpoziciju primijenjenog vanjskog polja i polja dipola od sferične čestice. Dalje, potencijal Φ_{out} se može izraziti preko dipolnog momenta $\boldsymbol{p}$:

$$\Phi_{out}(r,\theta) = -E_0 r\cos\theta + \frac{\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_m r^3} \tag{8}$$

gdje je,

$$\boldsymbol{p} = 4\pi\varepsilon_0\varepsilon_m a^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m}\boldsymbol{E_0}. \tag{9}$$

Primijenjeno vanjsko polje inducira dipolni moment unutar sfere, čija je jačina proporcionalna s$|\boldsymbol{E_0}|$. Uvođenjem polarizabilnosti $\boldsymbol{\alpha}$ preko koje se definira inducirani dipolni moment kao: $\boldsymbol{p} = \varepsilon_0\varepsilon_m\boldsymbol{\alpha}\boldsymbol{E_0}$. Preko relacije (9) polarizabilnost α možemo izraziti kao:

$$\boldsymbol{\alpha} = 4\pi a^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m}. \tag{10}$$

Rezonantno povećanje polarizabilnosti $\boldsymbol{\alpha}$ se događa kada je $|\varepsilon + 2\varepsilon_m|$ minimalan, što u slučaju male imaginarne vrijednosti dielektrične konstante sferične čestice (Im[ε]) u blizini rezonancije, pojednostavljuje uvjet na:

$$Re[\varepsilon(\omega)] = -2\varepsilon_m \tag{11}$$

Iz ovoga zapravo proizlazi povećanje apsorpcije, raspršenja i lokalnog električnog polja. Relacija (11) ujedno ukazuje na to da je rezonantna frekvencija nanočestica strogo ovisna o mediju koji ih okružuje. Električno polje unutar i izvan sferične čestice se može dobiti iz relacija (7), uzevši u obzir relaciju (8), te koristeći jednakost $E = -\nabla\Phi$:

$$\boldsymbol{E_{in}} = \frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} E_0\hat{x}$$

$$\boldsymbol{E_{out}} = E_0\hat{x} + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_m}\frac{1}{r^3}[3\boldsymbol{n}(\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{p}) - \boldsymbol{p}] \tag{12}$$

gdje je r - udaljenost od centra sfere, $\boldsymbol{n}$ - jedinični vektor smjera

Prvi član u relaciji (12) za $\boldsymbol{E}_{out}$ opisuje upadni ravni val svjetlosti, a drugi član zračenje dipola $\boldsymbol{p}$. Član $1/r^3$ govori da doprinos polju od dipola brzo iščezava kako se udaljavamo od sfere, te da je povećanje ukupnog polja lokalnog karaktera, svega nekoliko nanometara od površine nanočestica. Prema Drudeovom modelu za slobodni elektronski plin možemo doći do relacije za dielektričnu funkciju $\varepsilon(\omega)$. Gibanje elektrona u slobodnom 1D elektronskom plinu možemo opisati jednadžbom[115]:

$$m\ddot{\boldsymbol{x}} + m\gamma\dot{\boldsymbol{x}} = -e\boldsymbol{E} \tag{13}$$

m - masa elektrona, $\gamma = 1/\tau$ - frekvencija sudara elektrona, e - naboj elektrona.

Pretpostavljajući harmoničnu ovisnost električnog polja: $\boldsymbol{E(t)} = \boldsymbol{E_0}exp(-i\omega t)$ i rješenje oblika $\boldsymbol{x}(t) = \boldsymbol{x_0}exp(-i\omega t)$, dobivamo:

$$\boldsymbol{x}(\boldsymbol{t}) = \frac{e}{m(\omega^2 + i\gamma\omega)}\boldsymbol{E}(\boldsymbol{t}) \tag{14}$$

Pomaknuti elektroni doprinose ukupnoj makroskopskoj polarizaciji promatranog sustava:

$$\boldsymbol{P} = -\frac{n_e e^2}{m(\omega^2 + i\gamma\omega)}\boldsymbol{E} \tag{15}$$

gdje je n_e – gustoća elektrona.

Ako znamo da izraz za dielektrični pomak glasi: $\boldsymbol{D} = \varepsilon_0\boldsymbol{E} + \boldsymbol{P}$, tada slijedi

$$\boldsymbol{D} = \varepsilon_0\left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega}\right)\boldsymbol{E} \tag{16}$$

gdje je $\omega_p = (n_e e^2/\varepsilon_0 m)^{1/2}$ – frekvencija plazme slobodnog elektronskog plina. Na kraju dobivamo izraz za dielektričnu funkciju slobodnog elektronskog plina u metalu:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \tag{17}$$

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \tag{18}$$

gdje su

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2\tau^2}{1 + \omega^2\tau^2} \tag{19}$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{\omega_p^2\tau}{\omega(1 + \omega^2\tau^2)} \tag{20}$$

Iz relacije (11) tada se može izvesti:

$$\omega_{LSPR} = \omega_p\sqrt{\frac{1}{1 + 2\varepsilon_m} - \frac{1}{\omega_p^2\tau}} \approx \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + 2\varepsilon_m}} \tag{21}$$

navedena aproksimacija vrijedi zbog toga što je kod plemenitih metala $\omega_p\tau >> 1$.

Pokazalo se da rezonantna frekvencija ovisi o mediju u kojem se čestica nalazi. Tako npr. za Ag nanočestice u medijima kao što su vakuum, voda (ε_m = 1.78), TiO_2 (rutil, ε_m = 9.0) imaju rezonantne frekvencije ω_{LSPR} koje odgovaraju valnim duljinama λ_{LSPR} = 238 nm, 254 nm, 600 nm. Odnosno, ovisno o mediju koji okružuje nanočestice Ag, događa se pomak rezonantne frekvencije iz UV područja u crveno područje vidljive svjetlosti. Navedeni model u principu ne vrijedi za nanočestice i valne duljine upadne svjetlosti manje od μm, zato što Drudeov model za slobodni elektronski plin ne predviđa prijelaze unutar vrpci i dugovalna aproksimacija ne uključuje multipolne doprinose. Međutim, ovaj model daje kvalitativni opis ponašanja nanočestica u različitim medijima kada je ispunjen uvjet $a << \lambda$.

Udarni presjeci za apsorpciju (C_{aps}), raspršenje (C_{sca}), te ukupni udarni presjek (C_{tot}) se za upadni ravni val na sferične nanočestice definiraju na sljedeće načine:

$$C_{aps} = 4\pi k a^3 Im\left[\frac{\varepsilon-\varepsilon_m}{\varepsilon+2\varepsilon_m}\right] \tag{20}$$

$$C_{sca} = \frac{8\pi k^4}{3} a^6 \left[\frac{\varepsilon-\varepsilon_m}{\varepsilon+2\varepsilon_m}\right]^2 \tag{21}$$

$$C_{tot} = \frac{9\omega {\varepsilon_m}^{3/2} V}{c} \cdot \frac{\varepsilon_1}{(\varepsilon_1+2\varepsilon_m)^2+\varepsilon_2^2} \tag{22}$$

gdje je k - valni broj, V - volumen sfere, c - brzina svjetlosti u vakuumu. Kod rezonantne frekvencije vrijedi $\varepsilon_1 = -2\varepsilon_m$, te dolazi do povećanja ukupnog udarnog presjeka. Iz relacije (20) i (21) se jasno vidi da se presjek C_{aps} skalira s a^3, a C_{sca} s a^6. Kod nanočestica dimenzija a $<< \lambda$, vrijedi $C_{sca} << C_{aps}$. Odnosno dominantan je proces apsorpcije. Kada polumjer sferičnih čestica a, postaje usporediv ili veći od valne duljine λ, proces raspršenja se ne može zanemariti. Tako, npr. za nanočestice Au ispod 50 nm, $C_{sca}/C_{aps} < 0.1$, a za nanočestice od 80 nm $C_{sca}/C_{aps} \approx 0.65$.

PRILOG 2

Normalni modovi vibracija

Molekula s *N* atoma ima ukupno *3N* stupnjeva slobode. Tri stupnja slobode koji opisuju položaj centra mase molekule, tj. odnose se na translaciju centra mase i još tri stupnja slobode opisuju orijentaciju u prostoru, odnosno rotaciju. Dakle, *3N-6* stupnjeva slobode opisuje relativne pomake atoma i to su vibracijski stupnjevi slobode. Ako pokušamo napisati jednadžbe gibanja *N* čestica (Langrangeove jednadžbe) vidjet ćemo da dolazimo do problema ukoliko radimo u terminima gibanja individualnih čestica odnosno poopćenih koordinata[130]:

$$q_1 = \sqrt{m_1}\Delta x_1, q_2 = \sqrt{m_1}\Delta y_1, q_3 = \sqrt{m_1}\Delta z_1, q_4 = \sqrt{m_2}\Delta x_2 \ldots \quad (1)$$

U tom slučaju je Lagrangijan sistema, $L = T\text{-}V$, dan s:

$$T = \frac{1}{2}\sum_i^{3N} \dot{q}_i^2$$

$$V(q_1, q_2, \ldots, q_{3N}) = V_0 + \sum_i^{3N} \left(\frac{\partial V}{\partial q_i}\right)_0 q_i + \frac{1}{2}\sum_{ij}^{3N} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j}\right)_0 q_i q_j \quad (2)$$

gdje V_0 nula označava ravnotežni položaj, $(\partial V/\partial q_i)_0$ je također nula jer u položaju ravnoteže potencijalna energija mora imati minimum, pa je:

$$V(q_1, q_2, \ldots, q_{3N}) = \frac{1}{2}\sum_{ij}^{3N} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j}\right)_0 q_i q_j \quad (3)$$

Problem bi se mogao direktno riješiti upotrebom Newtonovih jednadžbi, kad ne bismo u potencijalnoj energiji imali miješane članove $q_i q_j$ ($i \neq j$). Postojanje navedenih članova je očito, jer čim se jedan atom pomakne nužno izazove pomicanje susjednih atoma. Da bismo mogli direktno upotrijebiti Newtonovu jednadžbu gibanja uvodimo skup novih koordinata Q_k, tako da je:

$$q_i = \sum_k B_{ik} Q_k \quad (4)$$

gdje su Q_k normalne koordinate, B_{ik} su koeficijenti izabrani tako da se kinetička i potencijalna energija mogu pisati kao:

$$T = \frac{1}{2}\sum_k \dot{Q}_k^2, \quad V = \frac{1}{2}\sum_k \lambda_k Q_k^2 \quad (5)$$

Sada je:

$$\ddot{Q}_k + \lambda_k Q_k = 0 \quad (6)$$

gdje je rješenje prethodne jednadžbe:

$$Q_k = Q_k{}^0 sin(\sqrt{\lambda_k} t + \delta_k) \quad (7)$$

gdje su: $\omega_k = (\lambda_k)^{1/2}$ - frekvencija, δ_k - faza i Q_k^0 - amplituda vala k-tog normalnog moda.

Svaki normalni mod može biti pobuđen bez pobude bilo kojeg drugog normalnog moda, odnosno, svaki se ponaša kao neovisan harmonični oscilator i njegova energija pobuđenja je $\hbar\omega_k(n_k+1/2)$. S obzirom da je određivanje normalnih modova u sustavima s velikim brojevima atoma (molekule i kristali) zahtjevan posao, za njihovo određivanje se koristi teorija grupa. Ona olakšava pronalaženje i klasifikaciju normalnih modova vibrirajućeg sustava.

PRILOG 3

Poluklasično razmatranje vibracionog Ramanovog raspršenja; izborna pravila za vibracione prijelaze

U poluklasičnom razmatranju problema Ramanovog raspršenja, elektromagnetsko zračenje se promatra klasično i uzima kao izvor smetnje molekularnog sistema koji se tretira kvantno-mehanički. Prijelaz između energijskih nivoa molekularnog sistema se događa uz emisiju ili apsorpciju zračenja, ako je dipolni moment prijelaza različit od nule[130]:

$$\boldsymbol{p}^{(1)} = \boldsymbol{\alpha E} = \boldsymbol{\alpha E}_0 \cos\omega_0 t = \tag{1}$$

$$= \boldsymbol{\alpha}_0 \boldsymbol{E}_0 \cos\omega_0 t + \boldsymbol{\alpha'}_k \boldsymbol{E}_0 \boldsymbol{Q}_{k0} \cos\omega_0 t \cos(\omega_k t + \delta_k)$$

ψ_f i ψ_i su valne funkcije početnog i konačnog stanja; $\boldsymbol{p}$ je operator dipolnog momenta, koji za direktnu infracrvenu apsorpciju odgovara operatoru permanentnog dipolnog momenta, a kod raspršenja $\boldsymbol{p}$ je operator induciranog dipolnog momenta sistema. ψ_i, ψ_f i $\boldsymbol{p}$ su funkcije molekulskih koordinata i vremena. Pošto je vremenska ovisnost analogna kao u klasičnom pristupu, proračunavamo samo amplitudu prijelaznog dipolnog momenta. U ovom dijelu razmatramo samo vremenski neovisan problem. Klasično, amplituda induciranog dipolnog momenta je:

$$\boldsymbol{p}_0^{(1)} = \boldsymbol{\alpha E_0} \tag{2}$$

dok je kvantno-mehanički amplituda prijelaznog momenta, za prijelaz iz početnog stanja i u konačno stanje f inducirana zračenjem frekvencije ω_0, dana s:

$$[\boldsymbol{p}_0^{(1)}]_{fi} = \langle \psi_f | \boldsymbol{\alpha} | \psi_i \rangle \boldsymbol{E}_0 \tag{3}$$

gdje su: $[\boldsymbol{\alpha_{xx}}]_{\boldsymbol{fi}} = \langle \psi_f | \boldsymbol{\alpha_{xx}} | \psi_i \rangle$ i $[\boldsymbol{\alpha_{xy}}]_{\boldsymbol{fi}} = \langle \psi_f | \boldsymbol{\alpha_{xy}} | \psi_i \rangle$ – matrični elementi komponenata tenzora polarizabilnosti za prijelaz $f \leftrightarrow i$.

ψ_f, ψ_i i tenzor polarizabilnosti $\boldsymbol{\alpha}$ su vremenski neovisne funkcije svih koordinata sistema i integracija je preko cijelog koordinatnog prostora. Električno polje $\boldsymbol{E_0}$, upadnog zračenja s valnom duljinom u području od 400 – 700 nm, uzimamo kao konstantu na području molekule, jer je $\lambda >>$ dimenzija molekula (0.1 nm) ili ako se radi o kristalu valna duljina zračenja je puno veća od dimenzija jedinične ćelije (~ 1nm). Pošto u kristalima nema rotacijskog gibanja potrebno je proučavati samo dio valne funkcije koji opisuje vibracije. Označimo s Φ_f i Φ_i dio

valne funkcije koji opisuje vibracije početnog i konačnog stanja n_i i n_f. Izborna pravila za vibracijske prijelaze dobivamo iz povezanosti prijelazne polarizabilnosti s normalnim koordinatama vibracija. Razvijemo li komponente tenzora polarizabilnosti po normalnim koordinatama:

$$\alpha_{ij} = \left(\alpha_{ij}\right)_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k}\right)_0 Q_k + \frac{1}{2}\sum_{k,l}\left(\frac{\partial^2 \alpha_{ij}}{\partial Q_k \partial Q_l}\right)_0 Q_k Q_l \qquad (4)$$

i pretpostavimo harmoničnu ovisnost (prva dva člana u razvoju) dobivamo, za *xy* komponentu:

$$\left[\alpha_{xy}\right]_{fi} = (\alpha_{xy})_0 \left\langle {\Phi_n}^f \middle| {\Phi_n}^i \right\rangle + \sum_k \left(\frac{\partial \boldsymbol{\alpha_{xy}}}{\partial Q_k}\right)_0 \left\langle {\Phi_n}^f \middle| Q_k \middle| {\Phi_n}^i \right\rangle \qquad (5)$$

U harmoničnoj aproksimaciji, ukupna vibracijska valna funkcija je produkt valnih funkcija harmonični oscilatora:

$${\Phi_n}^i = \prod_k \Phi_{n_k}^i (Q_k)\,;\ {\Phi_n}^f = \prod_k \Phi_{n_k}^f (Q_k) \qquad (6)$$

(produkt ide po svim normalnim koordinatama).

Sada je:

$$\left[\alpha_{xy}\right]_{\boldsymbol{fi}} =$$

$$(\alpha_{xy})_0 \left\langle \prod_k \Phi_{n_k}^f (Q_k) \middle| \prod_k \Phi_{n_k}^i (Q_k) \right\rangle +$$

$$\sum_k \left(\frac{\partial}{\partial Q_k}\right)_0 \left\langle \prod_k \Phi_{n_k}^f (Q_k) \middle| Q_k \middle| \prod_k \Phi_{n_k}^i (Q_k) \right\rangle \qquad (7)$$

Iz svojstava funkcije harmoničnog oscilatora dobivamo opća izborna pravila za raspršenje (promatramo k-ti normalni mod vibracija).

Za Rayleighovo raspršenje:

$$\left\langle \Phi_{n_k}^f (Q_k) \middle| \Phi_{n_k}^i (Q_k) \right\rangle = \begin{Bmatrix} 0\ za\ n_k^f \neq n_k^i \\ 1\ za\ n_k^f = n_k^i \end{Bmatrix} \qquad (8)$$

Za Ramanovo raspršenje:

$$\left\langle \Phi_n^f (Q_k) \middle| Q_k \middle| \Phi_{n_k}^i (Q_k) \right\rangle = \begin{matrix} 0\ za\ {n_k}^f = {n_k}^i \\ \left(n_k^i + 1\right)^{1/2} b_{n_k}\ za\ n_k^f = n_k^i + 1 \\ \left(n_k^i\right)^{1/2} b_{n_k}\ za\ n_k^f = n_k^i - 1 \end{matrix} \qquad (9)$$

gdje je

$$b_{n_k}^2 = \frac{h}{8\pi^2 \omega_k} \tag{10}$$

Za Stokesovo raspršenje je odgovoran član:

$$\Delta n_k = 1, (n_k^f = n_k^i + 1); \; n_j^f = n_j^i \; za \; j \neq k;$$

$$\left[\alpha_{xy}\right]_{n_k^i+1, n_k^i} = \left(n_k^i + 1\right)^{1/2} b_{n_k} \left(\frac{\partial \alpha_{xy}}{\partial Q_k}\right)_o = \left(n_k^i + 1\right)^{1/2} b_{n_k} \left(\alpha'_{xy}\right)_k \tag{11}$$

Za anti-Stokesovo raspršenje je odgovoran član s:

$$\Delta n_k = -1, (n_k^f = n_k^i - 1); \; n_j^f = n_j^i \; za \; j \neq k;$$

$$\left[\alpha_{xy}\right]_{n_k^i-1, n_k^i} = \left(n_k^i\right)^{1/2} b_{n_k} \left(\frac{\partial \alpha_{xy}}{\partial Q_k}\right)_o = \left(n_k^i\right)^{1/2} b_{n_k} \left(\alpha'_{xy}\right)_k \tag{12}$$

Vidimo da u aproksimaciji električne (pobudne) i mehaničke (vibracije molekula) harmoničnosti možemo objasniti samo vibracijske osnovne prijelaze kod kojih se vibracijski kvantni broj mijenja za jedan, Međutim, $\Delta n_k = \pm 1$ je samo nužan uvjet za Ramanovo raspršenje. Treba još biti zadovoljen uvjet da barem jedna komponenta derivacije tenzora bude različita od nule. Za više harmonike ($\Delta n_k = \pm 2$) i binarne kombinacije ($\Delta n_k = \pm 1$ i $\Delta n_l = \pm 1$) treba uzeti i treći član u razvoju polarizabilnosti po normalnim koordinatama (4). Pošto ti prijelazi daju linije vrlo slabog intenziteta u ramanskom spektru se najčešće ne opažaju. Kako bismo izbjegli ograničenje na harmoničnost i određivanje komponenti deriviranog tenzora polarizabilnosti izborna pravila ćemo nalaziti iz svojstava matričnih elemenata komponenata tenzora polarizabilnosti za prijelaz $i \leftrightarrow f$:

$$\left[\alpha_{xy}\right]_{fi} = \left\langle \Phi_1^f(Q_k) \middle| \alpha_{xy} \middle| \Phi_0^i(Q_k) \right\rangle \tag{13}$$

za osnovne prijelaze kod kojih su u početnom stanju svi vibracijski kvantni brojevi nula, a u konačnom stanju se k-ti vibracijski kvantni broj promjeni za jedan. Integral (13) će tada biti različiti od nule samo ako α_{xy} i $\Phi_1(Q_k)$ imaju istu simetriju, tj. ako se isto transformiraju pod svim operacijama simetrije molekula – integral mora biti totalno simetričan. $\Phi_0(Q_k)$ – je valna funkcija osnovnog stanja ($n_k = 0$), pa je uvijek totalno simetrična. $\Phi_1(Q_k)$ – je jednostavna funkcija harmoničnog oscilatora (prvi Hermitov polinom) i ima istu simetriju kao normalna koordinata Q_k, pa produkt $Q_k \alpha_{xy}$ mora biti totalno simetričan. Da bismo mogli primijeniti navedeno pravilo, potrebno je poznavati simetriju komponenata tenzora polarizabilnosti i normalnih koordinata za danu molekulu. Simetrija tenzora polarizabilnosti α_{ij} $(ij = x, y, z)$

odgovara simetriziranom umnošku *ij (ij = x, y, z)* i ovisi samo o točkastoj grupi kojoj molekula pripada, pa je određena jednom zauvijek za svaku točkastu grupu; međutim simetrija normalnih koordinata ovisi i o točkastoj grupi kojoj molekula pripada i o samoj molekuli i treba ju se odrediti za svaki pojedini slučaj.

PRILOG 4

Teorija grupa: Elementi simetrije i točkaste grupe

Geometrijski raspored atoma u molekuli ili u elementarnoj ćeliji kristala određuje njezinu simetriju. Ako transformacija koordinata daje konfiguracije atoma koja se ne razlikuje od početne, takva transformacija se naziva operacija simetrije i kaže se da molekula ima odgovarajući element simetrije.

Molekule mogu imati sljedeće elemente simetrije[130]:

a) Identitet, E : ostavlja sve atome na mjestu, imaju ga sve molekule,
b) Ravnine simetrije, σ : refleksija u ravnini
c) Centar simetrije, i : inverzija kroz centar simetrije (svih koordinata kroz centar), pri čemu koordinate mijenjaju predznak
d) Osi simetrije n-tog reda, C_n : rotacija za kut $360°/n$
e) Rotacijsko-reflektirajuća os n-tog reda, S_n : rotacija za kut $360°/n$ praćena refleksijom u ravnini okomitoj na os molekule

Molekula može imati više elemenata simetrije, ali postoji konačan broj mogućih kombinacija elemenata simetrije molekule, odnosno konačan broj točkastih grupa.

Točkaste grupe prvog reda i elementi simetrije koji generiraju grupu:

a) C_n, ciklička grupa: jedna os n-tog reda C_n ; operacije simetrije su E, C_n^1, C_n^2, ..., C_n^{n-1}
b) Dn, diedarska grupa: operacije simetrije n-tero strane prizme; elementi simetrije su E, os n-tog reda (C_n) i n osi drugog reda (C_2)
c) S_n : samo rotaciona-reflektirajuća os n-tog reda (S_n) za n paran
d) T_d, grupa tetraedara: tri međusobno okomite osi drugog reda (C_2), četiri osi trećeg reda (C_3) i ravnine kroz svaki par C_3 osi
e) O_n, grupa tetraedara (kocka): tri međusobno okomite C_4 osi, četiri C_3 osi i centar inverzije (i)
f) I_n, grupa ikosaedra

Točkaste grupe drugog reda i elementi simetrije koji generiraju grupu

g) C_{nh} : glavna os n-tog reda (C_n) i horizontalna ravnina (σ_h), horizontalna ravnina znači da je okomita na glavnu os

h) C_{nv} : glavna os n-tog reda (C_n) i n vertikalnih ravnina (σ_v)

i) D_{nv} : glavna os n-tog reda (C_n), n vertikalnih ravnina (σ_v) koje sadrže os pod kutom $360°/2n$ jedna prema drugoj u horizontalna ravnina okomita na os

j) D_{nd} : os n-tog reda (C_n), n osi drugog reda okomitih na C_n i n ravnina (σ_d) koje sadrže C_n i prolaze simetralom kuta između C_2 osi

Reprezentacija transformacija; ireducibilna reprezentacija

Za svaku grupu možemo napisati tablicu množenja grupe, međutim, množenje je samo simbolički način prikazivanja što se događa kada sukcesivno djeluju dvije operacije simetrije. Operacijama simetrije možemo dati algebarsko značenje kako bismo radili s brojevima. a ne s apstraktnim simbolima. Matrice su pogodne za reprezentaciju operacija simetrije. Skup matrica koje predstavljaju operacije simetrije točkaste grupe nazivaju se matricama reprezentacije točkaste grupe. Navedene matrice imaju sva četiri svojstva grupe i slijede istu tablicu množenja kao i odgovarajuće operacije simetrije; kažemo da su točkasta grupa i grupa matrica izomorfne.

Operacije simetrije su zapravo transformacije koordinata koje mijenjaju matematički prikaz položaja atoma, a ne same položaje i ne mijenjaju potencijalnu energiju molekule ili kristala. Transformacija se u matričnom obliku može zapisati:

$$\xi' = R\xi \tag{1}$$

gdje su ξ i ξ' stupčaste matrice s $3N$ elemenata – koordinate pomaka svakog atoma prije i poslije transformacije; R je matrica transformacije ($3N$x$3N$). Pošto je svaka linearna transformacija karakterizirana tragom matrice R, potrebno je znati samo one elemente matrice $\boldsymbol{R}$ koji se nalaze na dijagonali, a ti elementi su različiti od nule samo za atome koji su ostali na mjestu prilikom operacije simetrije. Za takve atome, na dijagonali matrice R imamo blokove oblika:

$$\begin{vmatrix} cos\theta & -sin\theta & 0 \\ sin\theta & cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & \pm 1 \end{vmatrix} \tag{2}$$

gdje je θ kut za koji je zarotirana molekula. Sada je trag matrice R, koji se naziva karakter transformacije:

$$\chi(R) = N_R(1+2\cos\theta) \tag{3}$$

za parne rotacije (E, C_n), odnosno:

$$\chi(R) = -N_R(1+2\cos\theta) \tag{4}$$

za neparne rotacije (σ, i, S_n); N_R je broj atoma koji se nisu pomakli operacijom simetrije R. Karakteri dane transformacije su neovisni o izboru koordinate baze, pa su oni karakteristika dane transformacije, odnosno odgovarajuće operacije simetrije. Pošto, ništa ne ograničava izbor koordinata baze, možemo imati mnogo različitih matričnih elemenata reprezentacije dane grupe. Međutim, za svaku točkastu grupu postoji konačan broj najjednostavnijih reprezentacija, tzv. ireducibilnih reprezentacija. Jedna od svrha teorije grupa je da bilo koju reprezentaciju izrazi kao funkciju ireducibilnih operacija. Za svaku molekulu postoji skup koordinata baze u kojima se matrica transformacije, koja je zapravo matrica reprezentacije Γ operacije simetrije R, može reducirati u oblik:

$$\begin{vmatrix} \Gamma^{(1)} & & 0 & \\ & \Gamma^{(2)} & & \\ 0 & & \Gamma^{(3)} & \\ & & & \Gamma^{(4)} \end{vmatrix} \tag{5}$$

što se matematički može izraziti kao:

$$\Gamma = \sum_\gamma n^{(\gamma)} \Gamma^{(\gamma)} \tag{6}$$

Sada je poznata reprezentacija Γ napisana kao direktna suma ireducibilnih reprezentacija, $\Gamma^{(\gamma)}$; koeficijent $n^{(\gamma)}$ daje koliko puta je γ-ta ireducibilna reprezentacija uključena u Γ.

Opća svojstva ireducibilnih operacija:

a) ako imamo grupu reda h i ako su te operacije svrstane u K klasa, postoji obično K međusobno različitih ireducibilnih reprezentacija te grupe ($\Gamma^{(1)}$, $\Gamma^{(2)}$,..., $\Gamma^{(k)}$)
b) ako su dimenzije ireducibilnih prikaza označimo s α_1, α_2,..., α_k, tada vrijedi:

$$\alpha_1^{\,2} + \alpha_2^{\,2} + \ldots + \alpha_k^{\,2} = h \tag{7}$$

c) ako klase operacija K_1, K_2, ..., K_k sadrže h_1, h_2, ..., h_k operacije (sve operacije jedne klase imaju isti karakter), tada vrijedi relacija ortogonalnosti karaktera:

$$\frac{1}{h}\sum_{j=1}^{k} h_j \chi_j^{(\gamma')^*} \chi_j^{(\gamma)} = \delta_{\gamma'\gamma} \tag{8}$$

gdje je $\chi_j^{(\gamma)}$ karakter γ-te reprezentacije, $\chi_j^{(\gamma')*}$ je kompleksno konjugirani $\chi_j^{(\gamma')}$, $\delta_{\gamma'\gamma}$ je Kroneckerov delta. Zbog zadnjeg svojstva ($\delta_{\gamma'\gamma}$) svaka ireducibilna reprezentacija karaktera grupe se može specificirati svojim skupom karaktera i to je upisano u tablicu karaktera za svaku grupu simetrija molekula. Opći oblik tablice karaktera je sljedeći:

OZNAKA GRUPE	$K_1 = E$	K_2	K_3	....	K_k
$\Gamma^{(1)}$	$\chi_1^{(1)}$	$\chi_2^{(1)}$	$\chi_3^{(1)}$	....	$\chi_k^{(1)}$
$\Gamma^{(2)}$	$\chi_1^{(2)}$	$\chi_2^{(2)}$	$\chi_3^{(2)}$	....	$\chi_k^{(2)}$
$\Gamma^{(3)}$	$\chi_1^{(3)}$	$\chi_2^{(3)}$	$\chi_3^{(3)}$	....	$\chi_k^{(k)}$
....	....	....	....	....	....
$\Gamma^{(k)}$	$\chi_1^{(k)}$	$\chi_2^{(k)}$	$\chi_3^{(k)}$	....	$\chi_k^{(k)}$

Treba primijetiti da je broj ireducibilnih reprezentacija uvijek jednak broju klasa operacija simetrija. U molekularnoj spektroskopiji često se umjesto termina ireducibilna reprezentacija koristi termin vrsta simetrije, a dimenzija ireducibilne reprezentacije je degeneracija.

Želimo li odrediti vrstu simetrije molekularnih gibanja (tri translacije, tri rotacije i *3N-6* normalnih modova vibracije). Za kristale je *3N-3* modova vibracija. Trebamo prije svega odrediti grupu simetrije kojoj molekula pripada, a zatim naći karaktere matrica operacije simetrije. Tako se određuje reducibilna reprezentacija grupe simetrije molekule:

GRUPA SIMETRIJE	$K_1 = E$	K_2	K_3	....	K_k
$\Gamma^{(1)}$	χ_1	$\chi_2^{(1)}$	χ_3	....	χ_k

S obzirom da je karakter neke operacije simetrije χ_R (u reducibilnoj reprezentaciji) jednak sumi karaktera ireducibilnih reprezentacija te operacije:

$$\chi_j = \sum_{\gamma=1}^{k} n^{(\gamma)} \chi_j{}^{(\gamma)}; \quad j = 1, 2, \ldots, k \tag{9}$$

Množeći obje strane s $h_j\chi_j^{(\gamma')*}$ i sumirajući po j dobivamo (nakon zamjene sumacija):

$$\sum_{j=1}^{k} h_j \chi_j{}^{(\gamma')*} \chi_j \quad = \sum_{\gamma=1}^{k} n^{(\gamma)} \left[\sum_{j=1}^{b} h_j \chi_j{}^{(\gamma')*} \chi_j{}^{(\gamma)}\right] = \sum_{\gamma=1}^{k} n^{(\gamma)} h \delta_{\gamma\gamma'} = h n^{(\gamma)} \tag{10}$$

upotrebom ortogonalnosti karaktera. Sada dobivamo relaciju koja kaže koliko puta se γ-ta ireducibilna reprezentacija pojavljuje u reducibilnoj reprezentaciji grupe:

$$n^{(\gamma)} = \frac{1}{h} \sum_{j=1}^{k} h_j \chi_j{}^{(\gamma)*} \chi_j \tag{11}$$

χ_j su karakteri reducibilne reprezentacije, $\chi_j^{(\gamma)}$ su karakteri ireducibilne reprezentacije iz tablica karaktera za danu točkastu grupu; h je broj operacija simetrije u točkastoj grupi, h_j je broj operacija u klasi j.

Dobivena ireducibilna reprezentacija simetrije molekula (direktna suma $\Sigma n^{(\gamma)} \Gamma^{(\gamma)}$) ima dimenziju *3Nx3N*, dakle *3N* koordinata specificira položaj molekule (*3N* stupnjeva slobode). Pošto molekula ima potpunu slobodu translacije i rotacije, ireducibilna reprezentacija vibracijskih modova se dobije tako da se oduzmu tri reprezentacije koje se transformiraju kao rotacija R_x, R_y i R_z i tri reprezentacije koje se transformiraju kao volumna translacije centra molekule T_x, T_y i T_z.

PRILOG 5

Vibracijski modovi u tetragonskoj strukturi TiO_2

Tablica karaktera za tetragonsku strukturu TiO_2 točkaste grupe D_{4h}.

D_{4h}	E	C_2	$2C_4$	$2C_2'$	$2C_2''$	i	σ_h	$2S_4$	$2\sigma_v$	$2\sigma_v$	Izborna pravila
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$\alpha_{xx} + \alpha_{yy}$, α_{zz}
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	R_z
B_{1g}	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	$\alpha_{xx} - \alpha_{yy}$
B_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1	α_{xy}
E_g	2	-2	0	0	0	2	-2	0	0	0	$(\alpha_{xz}, \alpha_{yz}),(R_x,R_y)$
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	·
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	T_z
B_{1u}	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	-1	1	·
B_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	·
E_u	2	-2	0	0	0	-2	2	0	0	0	(T_x,T_y)

A_{1g}, A_{2g}, B_{1g}, …, se nazivaju Mullikenovi znakovi.

A, B; predstavljaju 1D prikaz nedegeneriranih modova vibracija i odnose se na jedan skup vektora pomaka atoma u molekuli ili kristalu ($\boldsymbol{u_1, u_2, \ldots, u_n}$) za danu frekvenciju ω

A – simetričan mod s obzirom na glavnu os rotacije C_n

B – asimetričan mod s obzirom na glavnu os rotacije C_n

E – 2D prikaz dvostruko degeneriranog moda (*x,y*), dva skupa vektora pomaka atoma ($\boldsymbol{u_1, u_2, \ldots, u_n}$) za danu frekvenciju ω

F – 3D prikaz trostruko degeneriranog moda (*x,y z*), tri skupa vektora pomaka atoma ($\boldsymbol{u_1, u_2, \ldots, u_n}$) za danu frekvenciju ω.

Indeksi *g* - gerade, *u* - ungerade (X_g, X_u) – označavaju simetričnost (*g*), antisimetričnost (*u*) s obzirom na operaciju inverzije *i*.

Indeksi 1, 2 (X_1, X_2) - označavaju simetričnost (*1*), antisimetričnost (*2*) moda s obzirom na sporedne osi rotacije.

‘, ‘’ – označavaju simetričnost (‘), antisimetričnost (‘’) s obzirom na zrcalnu ravninu σ_h, koja je okomita na glavnu os rotacije.

Preko tablice karaktera za tetragonski TiO_2 mogu se izračunati mogući vibracijski modovi za anatas i rutil.

Za anatas točkaste grupe D_{4h} i prostorne grupe $I4_1/amd$, ireducibilna reprezentacija je :

$$\Gamma_{vib} = A_{1g} + 2A_{2u} + 2B_{1g} + B_{2u} + 3E_u + 3E_g$$

$$\Gamma_{opt} = A_{1g} + 1A_{2u} + 2B_{1g} + B_{2u} + 2E_u + 3E_g$$

Za rutil točkaste grupe D_{4h} i prostorne grupe $P4_2/mnm$, ireducibilna reprezentacija je:

$$\Gamma_{vib} = A_{1g} + A_{2g} + 2A_{2u} + B_{1g} + 2B_{1u} + B_{2g} + 4E_u + E_g$$

$$\Gamma_{opt} = A_{1g} + A_{2g} + A_{2u} + B_{1g} + 2B_{1u} + B_{2g} + 3E_u + E_g$$

Tablica karaktera za monoklinski $H_2Ti_3O_7$ točkaste grupe C_{2h}:

C_{2h}	1	2	-1	m	Izborna pravila
A_g	1	1	1	1	α_{xx}, α_{yy}, α_{zz}, α_{xz}, R_y
B_g	1	-1	1	-1	α_{xy}, α_{yz}, R_x, R_z
A_u	1	1	-1	-1	T_y
B_u	1	-1	-1	1	T_x,T_z

Za monoklinski $H_2Ti_3O_7$ točkaste grupe C_{2h} i prostorne grupe $C/2m$, ireducibilna reprezentacija je:

$$\Gamma_{vib} = 15\,A_g + 21\,A_u + 15\,B_g + 21\,B_u;\ \ \Gamma_{opt} = 15\,A_g + 20\,A_u + 15\,B_g + 19\,B_u$$

Tablica karaktera za tetragonsku strukturu $BaTiO_3$ točkaste grupe C_{4v}:

C_{4v}	E	C_2	$2C_4$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	Izborna pravila
A_1	1	1	1	1	1	T_z, $\alpha_{xx} + \alpha_{yy}$, α_{zz}
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z
B_1	1	1	-1	1	-1	$\alpha_{xx} - \alpha_{xx}$
B_2	1	1	-1	-1	1	α_{xy}
E	2	-2	0	0	0	(T_x,T_y),$(\alpha_{xz}, \alpha_{yz})$,$(R_x,R_y)$

Ireducibilna reprezentacija vibracija tetragonskog $BaTiO_3$ točkaste grupe C_{4v} i prostorne grupe $P4mm$ je:

$$\Gamma_{vib} = 4A_1 + B_1 + 5E;\ \ \Gamma_{opt} = 3A_1 + B_1 + 4E$$

Tablica karaktera za kubičnu strukturu $BaTiO_3$ točkaste grupe O_h :

O_h	E	$6C_4$	$3C_2$	$8C_3$	$6C_2'$	i	$6S_4$	$3\sigma_h$	$8S_6$	$6\sigma_d$	Izborna pravila
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}$
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	·
A_{2g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	·
A_{2u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	·
E_g	2	0	2	-1	0	2	0	2	-1	0	$(2\alpha_{zz} - \alpha_{xx} - \alpha_{yy}, \alpha_{xx} - \alpha_{yy})$
E_u	2	0	2	-1	0	-2	0	-2	1	0	·
F_{2u}	3	-1	-1	0	1	-3	1	1	0	-1	·
F_{2g}	3	-1	-1	0	1	3	-1	-1	0	1	$(\alpha_{xy}, \alpha_{xz}, \alpha_{yz})$
F_{1u}	3	1	-1	0	-1	-3	-1	1	0	1	(T_x, T_y, T_z)
F_{1g}	3	1	-1	0	-1	3	1	-1	0	-1	(R_x, R_y, R_z)

Ireducibilni reprezentacija vibracija kubičnog $BaTiO_3$ točkaste grupe O_h i prostorne grupe P*m-3m* je:

$$\Gamma_{vib} = F_{2u} + 4F_{1u}; \Gamma_{opt} = F_{2u} + 3F_{1u}$$

ŽIVOTOPIS

Dipl. inž. Milivoj Plodinec rođen je 01.09.1984. god**.,** u Zagrebu. Završio je Prirodoslovno-matematičku gimnaziju u Velikoj Gorici 2003. Godine. Dobitnik je rektorove nagrade 2007. god. zajedno s kolegom Ivicom Friščićem, koja je izrađena pod mentorstvom dr. sc. Andreje Gajović u Zavodu za fiziku materijala na Institutu Ruđer Bošković**.** Diplomirao je na inženjerskom smjeru fizike, Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu 2009. godine sa temom: "Istraživanje jezgara bogatih protonima nuklearnom reakcijom 3He + 10B", pod mentorstvom dr.sc. Nevena Soića sa Zavoda za eksperimentalnu fiziku, Instituta Ruđer Bošković. 2009. godine upisuje poslijediplomski studij fizike na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu, Fizičkog odsjeka, smjer Fizika kondenzirane materije . Zaposlen je na Institutu Ruđer Bošković na projektima koje vodi dr. sc. Krešimir Furić/Mile Ivanda, te svoja istraživanja provodi pod mentorstvom dr. sc. Andreje Gajović, znanstvene savjetnice na Institutu Ruđer Bošković. Bio je voditelj HRZZ projekta 2011. godine, ‘’Stipendija za doktorande’’, pod nazivom: ‘’Sinteza titanatnih nanostruktura i visoko-rezolucijska elektronska mikroskopija’’. U sklopu kojeg se usavršava u području novih metoda sinteza titanatnih nanostruktura i tehnikama elektronske mikroskopije, pod mentorstvom prof. dr. sc. Mirana Čeha, na Jožef Stefan Institutu u Ljubljani, Slovenija. 2014.godine postaje suradnik na BiCRO projektu: ‘’ Visoko-temperaturna ćelija za optička mjerenja u korozivnim atmosferama’’. Objavio je do sada 4 CC radova i 2 CC rada su prihvaćena za objavljivanje, glavni autor i koautor je 22 sažetka u zbornicima skupova te 1 rada u zbornicima konferencija s međunarodnom recenzijom. Ima ukupno 28 citata prema WoS bazi podataka, h indeks 2. Na domaćim i stranim konferencijama je održao 1 predavanje i 22 poster prezentacije. U 2010 i 2011. god. je bio asistent je na kolegijima Fizika 1 i Fizika 2 za kemičare.

Popis *CC* radova

1. Plodinec, Milivoj; Šantić, Ana; Čeh, Miran, Gajović, Andreja, Giant persistent photoconductivity in $BaTiO_3/TiO_2$ heterostructures, Applied Physics Letters, prihvaćen za objavljivanje.
2. Plodinec, Milivoj; Gajović, Andreja; Iveković, Damir; Tomasić, Nenad; Zimmerman, Boris; Macan, Jelena; Haramina, Tatjana; Su, Dangsheng, Study of thermal stability of

(3-aminopropyl)trimethoxy silane-grafted titanate nanotubes for application as nanofillers in polimers, Nanotechnology, prihvaćen za objavljivanje.

3. Plodinec, Milivoj; Gajović, Andreja; Jakša, Gregor; Žagar, Kristina; Čeh, Miran, High-temperature hydrogenation of pure and silver-decorated titanate nanotubes to increase their solar absorbance for photocatalytic applications, Journal of alloys and compounds. 591 (2014) ; 147-155 (članak, znanstveni).
4. Gajović, Andreja; Vukajlović Pleština, Jelena; Žagar, Kristina; Plodinec, Milivoj; Šturm, Sašo; Čeh, Miran, Temperature-dependent Raman spectroscopy of $BaTiO_3$ nanorods synthesized by using a template-assisted sol–gel procedure. // Journal of Raman spectroscopy. 44 (2013) , 3; 412-420 (članak, znanstveni).
5. Plodinec, Milivoj; Friščić, Ivica; Iveković, Damir; Tomašić, Nenad; Su, Dangsheng; Zhang, Juan; Gajović, Andreja, Mechanochemical stability of hydrogen titanate nanostructures. // Journal of alloys and compounds. 499 (2010) , 1; 113-120 (članak, znanstveni).
6. Gajović, Andreja; Friščić, Ivica; Plodinec, Milivoj; Iveković, Damir, High temperature Raman spectroscopy of titanate nanotubes. // Journal of molecular structure. 924/926 (2009) ; 183-191 (članak, znanstveni)