

Ispitivanje utjecaja strukture i mikrostrukture titanijevog supstrata na rast i svojstva nanocjevčica titanijeva oksida

Tenžera, Jakov

Master's thesis / Diplomski rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:230122>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-02**



FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Jakov Tenžera

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, 30. rujan 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I
TEHNOLOGIJE
POVJERENSTVO ZA DIPLOMSKE ISPITE

Kandidat Jakov Tenžera

Predao je izrađen diplomski rad dana: 27. rujna 2022.

Povjerenstvo u sastavu:

Doc. dr. sc. Vilko Mandić, Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu
Dr. sc. Ivana Panžić, poslijedoktorand, Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u
Zagrebu Prof. dr. sc. Zoran Mandić, Fakultet
kemijskog inženjerstva i
tehnologije, Sveučilište u Zagrebu
Izv. prof. dr. sc. Davor Dolar, Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu
(zamjena)

povoljno je ocijenilo diplomski rad i odobrilo obranu
diplomskog rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Diplomski ispit održat će se dana: 30. rujna 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Jakov Tenžera

**ISPITIVANJE UTJECAJA STRUKTURE I
MIKROSTRUKTURA TITANIJEVOG SUPSTRATA NA RAST
I SVOJSTVA NANOCJEVČICA TITANIJEVA OKSIDA**

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: doc. dr. sc. Vilko Mandić

Članovi ispitnog povjerenstva:

doc. dr. sc. Vilko Mandić

prof. dr. sc. Zoran Mandić

dr. sc. Ivana Panžić

Zagreb, 30. rujan 2022.

Zahvaljujem mentoru doc. dr. sc. Vilku Mandiću, na ponuđenoj temi, predanom znanju i vodstvu pri izradi diplomskog rada.

Posebno se zahvaljujem mag. chem. Arijeti Bafti te dr. sc. Ivani Panžić, na strpljenju i susretljivosti prilikom izvođenja eksperimentalnog dijela diplomskog rada, brojnim uputama i stručnim savjetima, razumijevanju te pomoći pri pisanju i izradi diplomskog rada.

Također, zahvaljujem mag. appl. chem. Marku Rukavini na pomoći pri osposobljavanjem aparature.

Između ostalog, zahvaljujem svim članovima Zavoda anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale, Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, na ugodnom radnom okruženju.

SAŽETAK

Napretkom u području nanotehnologije porastao je interes za istraživanjem nanomaterijala. Nanomaterijali bazirani na titanijevom dioksidu (TiO_2) su jedni od najčešće istraživanih u proteklih nekoliko godina te pronalaze primjenu u više područja, npr. solarne ćelije. Jedna od najpragmatičnijih metoda pripreme TiO_2 nanocjevčica je metoda jetkanja elektrokemijskom anodizacijom.

Cilj rada je izložiti folije titanije različitim plinovima pri različitim temperaturama u cijevnoj peći. Isto bi trebalo uvelike utjecati na pojavnost α ili β polimorfa titanija, koji se značajno morfološki razlikuju. Različita morfološka svojstva trebala bi biti odgovorna za različite uvjete rasta nanostrukture TiO_2 te konačno na svojstva istih. Ovaj rad proučava parametre navedenog utjecaja.

Za potrebe proučavanja mehanizama pripreme uzoraka, isti će se karakterizirati odgovarajućim strukturnim i mikrostrukturnim tehnikama. Konačna primjena materijala je u solarnim ćelijama.

Ključne riječi

titanijev dioksid, anodizacija, nanocjevčice

SUMMARY

Interest in nanomaterial research has increased significantly with respect to progress in the field of nanotechnology. Nanomaterials based on titanium dioxide (TiO_2) are among most researched in recent years and find broad applications, e.g. in solar cells. Among pragmatic methods for preparing TiO_2 nanotubes etching by electrochemical anodization is found.

The aim of the work is to process titania foils in different atmospheres at different temperatures in a tube furnace. This should greatly affect the occurrence of α or β polymorphs of titanium, each having distinct morphologic differences. Such morphological properties will be responsible for different growth conditions of TiO_2 nanostructures and consequently their properties. In this work we want to observe the parameters of this influence.

For the purpose, the samples will be characterized by appropriate structural and microstructural techniques. The end use of the material is for solar cells.

Keywords:

titanium dioxide, anodization, nanotubes

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	2
2.1. Obnovljivi izvori energije	2
2.1.1. Solarna energija	2
2.2. Solarne ćelije	3
2.2.1. Fotonaponski učinak	4
2.2.2. Podjela solarnih ćelija	5
2.2.3. DSSC solarne ćelije	7
2.2.4. Perovskitne solarne ćelije	9
2.3. Nanomaterijali	11
2.3.1. Podjela nanomaterijala	11
2.3.2. Metode dobivanja nanomaterijala	14
2.3.3. Svojstva na nanorazini	14
2.4. Titanij	15
2.5. Titanijev dioksid	16
2.5.1. Struktura	16
2.5.2. Svojstva	17
2.5.3. Modifikacija	18
2.6. Elektrokemijska anodizacija	19
2.6.1. Mehanizam nastajanja TiO ₂ nanocjevčica	20
2.7. Metode karakterizacije	21
2.7.1. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)	21
2.7.2. Energijski razlučujuća rendgenska spektroskopija (EDS)	22
2.7.3. Rendgenska difrakcija (XRD)	22
2.7.4. Mikroskopija atomskih sila (AFM)	24
2.7.5. UV-Vis difuzna refleksijska spektroskopija (DRS)	25

3. EKSPERIMENTALNI DIO	26
3.1. Reaktor	26
3.2. Priprava elektrolita	26
3.3. Priprema titanija	26
3.4. Cijevna peć	27
3.5. Anodizacija	27
3.6. Karakterizacija	29
4. REZULTATI I RASPRAVA	30
4.1. Ovisnost struje o vremenu anodizacije	30
4.2. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)	31
4.3. Energijski razlučujuća rendgenska difrakcija (EDS)	33
4.4. Rendgenska difrakcija (XRD)	36
4.5. Mikroskopija atomskih sila (AFM)	39
4.6. UV-Vis difuzna refleksijska spektroskopija (DRS)	41
5. ZAKLJUČAK	44
6. LITERATURA	45
ŽIVOTOPIS	51

1. UVOD

Kada se spomene pojam nanotehnologija, vrlo vjerojatno pomišljamo kako je riječ o novom polju znanosti koje se proučava tek nekoliko godina no tome nije tako. Koncept "nanometra" prvi je predložio Richard Zsigmondy, dobitnik Nobelove nagrade za kemiju 1925. Predstavio je pojam nanometra eksplicitno za karakterizaciju veličine čestica te je prvi izmjerio veličinu čestica poput zlatnih koloida pomoću mikroskopa. Moderna nanotehnologija, kao takva, misaoni je eksperiment Richarda Feynmana, dobitnika Nobelove nagrade za fiziku 1965. godine. Feynmanov koncept manipulacije čestica na atomskoj razini odigrao je važnu ulogu u oblikovanju znanstvenih prioriteta te je početkom 21. stoljeća zabilježen značajan porast interesa za nova polja nanoznanosti i nanotehnologije.^[1] Uz pojam nanotehnologije valja razjasniti pojam nanomaterijala. Pod tim pojmom podrazumijevaju se materijali kojima je najmanje jedna dimenzija na nano razini (≤ 100 nm). Svojstva nanomaterijala su bitno različita od svojstava istih materijala na makro razini, a proizlaze iz njihove male veličine. Jedni od najistraživanijih nanomaterijala su nanomaterijali na bazi TiO_2 . Veliki interes za istraživanje nanomaterijala na bazi titanijevog dioksida (TiO_2) proizlazi iz niske cijene, pristupačnosti, biokompatibilnosti^[2], fotonaponskog učinka^[3] i fotokatalitičkih svojstava.^[4] Nanomaterijali bazirani na TiO_2 pronalaze primjenu u širokom spektru područja, poput: medicinski implantati^[5], fotokatalizator^[6], baterije^[7], senzori plina^[8] te fotonaponske ćelije.^[9] Otkriće koje je uvjetovalo veliki pomak u istraživanju i primjeni TiO_2 jest prva sinteza samoorganizirajućih TiO_2 nanocjevčica (NT – prema *engl. nanotubes*) elektrokemijskom oksidacijom Ti – folije pri sobnoj temperaturi.^[10] To otkriće privuklo je pozornost mnogih znanstvenika te je znatno porastao broj ispitivanja TiO_2 nanocjevčica za primjenu u fotonaponskim ćelijama, radi prednosti TiO_2 nanocjevčica naspram TiO_2 nanočestica, kao što su: učinkovitije prikupljanje naboja, bolji učinak raspršivanja svjetlosti te jednostavnije i jeftinije pripreve.^[11]

2. OPĆI DIO

2.1. Obnovljivi izvori energije

U današnje doba kao glavne izvore energije za ljudske aktivnosti koristimo fosilna i mineralna goriva, te nuklearne i hidroelektrične izvore. Fosilna i mineralna goriva su vrlo štetna za okoliš jer uzrokuju globalno zatopljenje, oštećenje ozonskog omotača, uništavanje biosfere i geosfere te ekološku devastaciju. Također, sama proizvodnja energije može se smatrati štetnom industrijom s obzirom na onečišćenja koja nastaju i sami utjecaj na okoliš.^[12] Do izričaja dolaze i drugi ekološki problemi poput rasta populacije, što za sobom vuče i povećanu potražnju energije. Jedno od rješenja za nadolazeću nestašicu energije je znatno veća upotreba obnovljivih izvora energije. Pojam obnovljivih izvora energije podrazumijeva sve one resurse koji se mogu koristiti se za proizvodnju energije iznova. Pod tim pojmom se podrazumijeva Sunčeva energija, energija vjetrova, biomase, geotermalna energija te energija vode. Također se može pronaći i naziv alternativni izvori energije.^[13]

2.1.1. Solarna energija

U konačnici sve zalihe energije na Zemlji potječu od Sunca, odnosno solarna energija osigurava kontinuirani tok energije koja nas grije, potječe rast bilja omogućuje fotosintezu, radi razlike u zagrijavanju tla i more radi čega dolazi do nastanka vjetrova, a posljedično valova i kiša (vjetroelektrane i hidroelektrane).^[14] Solarna energija, moglo bi se reći, je najobilniji izvor energije, zbog čega se smatra kao najbolja opcija za budućnost. Dok Sunčeva svjetlost putuje dolazi do gubitka energije radi raspršivanja, refleksije i apsorpcije od strane oblaka. Unatoč svim gubitcima, istraživanja tvrde kako se globalna potražnja za energijom može ispuniti korištenjem Sunčeve energije.^[15] Postoje razne primijene: fotonaponska tehnologija – izravno pretvaranje svjetlost u električnu struju, solarno-toplinski sustavi – solarni kolektori, umjetna fotosinteza – proizvodnja ugljikohidrata ili vodika putem cijepanja vode, tzv 'pasivne solarne' tehnologije – dizajn zgrade maksimizira Sunčevu svjetlost za rasvjetu i grijanje itd.^[12] Unatoč svim prednostima, korištenje solarne energije pokriva svega vrlo mali postotak energetske potreba čovječanstva. Jedan od glavnih razloga je slaba razvijenost tehnologija koje služe za iskorištavanje Sunčeve energije, ali još veći problem predstavlja njihova trenutna cijena.^[15]

2.2. Solarne ćelije

Solarnim ćelijama ili fotonaponskim ćelijama nazivaju se električni uređaji koji pretvaraju energiju svjetlosti izravno u električnu energiju fotonaponskim efektom, koji je fizikalni i kemijski fenomen. Grupe solarnih ćelija tvore solarne module, poznate i pod terminom solarni paneli ili fotonaponske ploče, a primjer solarnog panela možemo vidjeti na **Slici 1.**^[16]



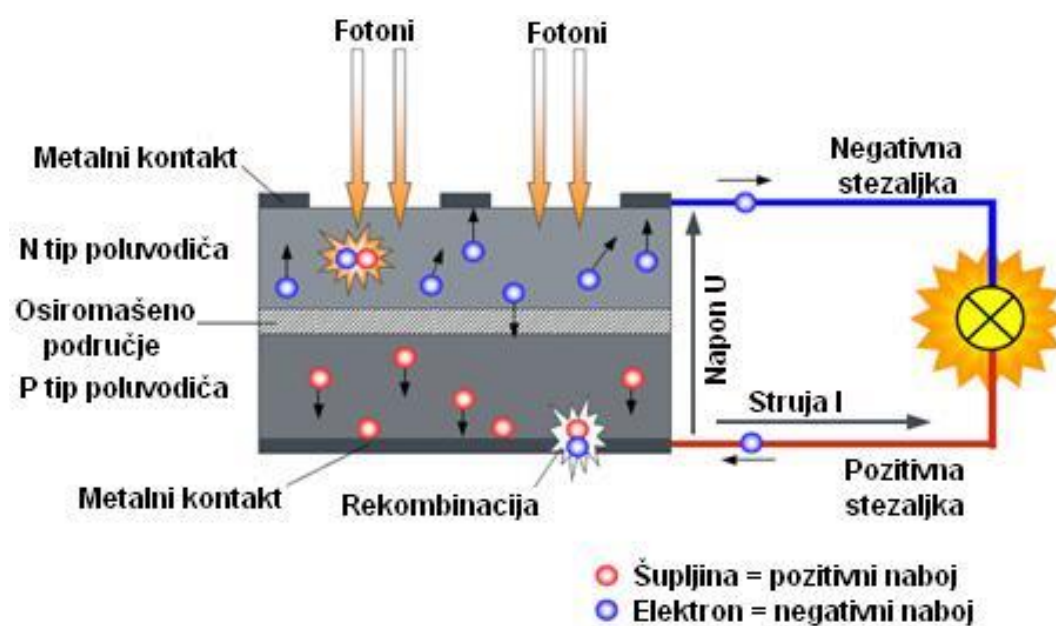
Slika 1. Solarni paneli^[17]

Za otkriće solarnih ćelija zaslužan je francuski znanstvenik Edmond Becquerela koji je 1839. godine otkrio fotonaponski efekt, do kojeg dolazi pri apsorpiranju elektromagnetnog zračenja na površini materijala i uslijed toga generira električni napon. Otkrićem fotonaponskog učinka američki izumitelj Charles Fritts 1883. godine osmišljava prvu solarnu ćeliju time što selen obloži s tankim slojem zlata. Pripravljena solarna ćelija postigla je učinkovitost pretvorbe Sunčeve u električnu energiju manju od 1%, dok većina današnjih solarnih ćelija na bazi pločica od silicija ostvaruju učinkovitost od 15 do 20%. 1953. godine fizičari u Bell Laboratories u New Yorku otkrivaju kako silicij ima veću učinkovitost od selena, te su stvorili prvu praktičnu solarnu ćeliju, a učinkovitost joj je iznosila otprilike 8%. Daljnjim istraživanjem i unaprjeđenjem tehnologije, 1958. godine prvi put zabilježena je komercijalna primjena silicijevih solarnih ćelija na satelitima korištenim u svemirskim istraživanjima. Arco Solar obilježio je 1982. godinu velikim postignućem, kada je u Kaliforniji izgrađen prvi solarni park koji je proizveo 1000 kW/h energije. Toliku količinu energije možemo koristiti za napajanje žarulje od 100 kW u trajanju od 10 sati. Kako se tehnologija unaprjeđuje, tako i učinkovitost

solarnih ćelija raste, a samim time i korištenje solarne energije u kućanstvu postaje sve dostupnije, te danas postoji mnogo različitih pristupa i metoda za izradu solarnih ćelija, odnosno panela. Primjerice korištenjem industrijskih pisaača moguće je proizvesti solarne ćelije koje bi se mogle ugraditi u građevinske materijale poput crjepova.^[18]

2.2.1. Fotonaponski učinak

Otkriće fotonaponskog učinka, odnosno stvaranje napona u poluvodičkom materijalu prilikom izlaganja elektromagnetnom zračenju predstavlja osnovu današnjeg korištenja fotonaponske tehnologije kao i proizvodnje električne energije iz energije Sunčevog zračenja. Fotonaponski učinak možemo definirati kao fizikalnu pojavu prilikom koje djelovanjem elektromagnetskog zračenja dovoljne energije, dolazi do izbijanja elektrona iz materijala izloženog zračenju. Elektroni se emitiraju s površine materijala ako je energija upadnog zračenja, odnosno frekvencija fotona, veća od granične frekvencije materijala. Ukoliko elektron u materijalu apsorbira cjelokupnu energiju visokofrekventnog fotona, koja je veća od granične frekvencije, te ukoliko njegova energija postane veća od izlaznog rada materijala, on izlazi iz materijala. Dakle, kada fotoni udare u površinu materijala s energijom većom od izlaznog rada materijala, elektroni u materijalu dobivaju dovoljno energije i emitiraju se s površine metala.^[19]

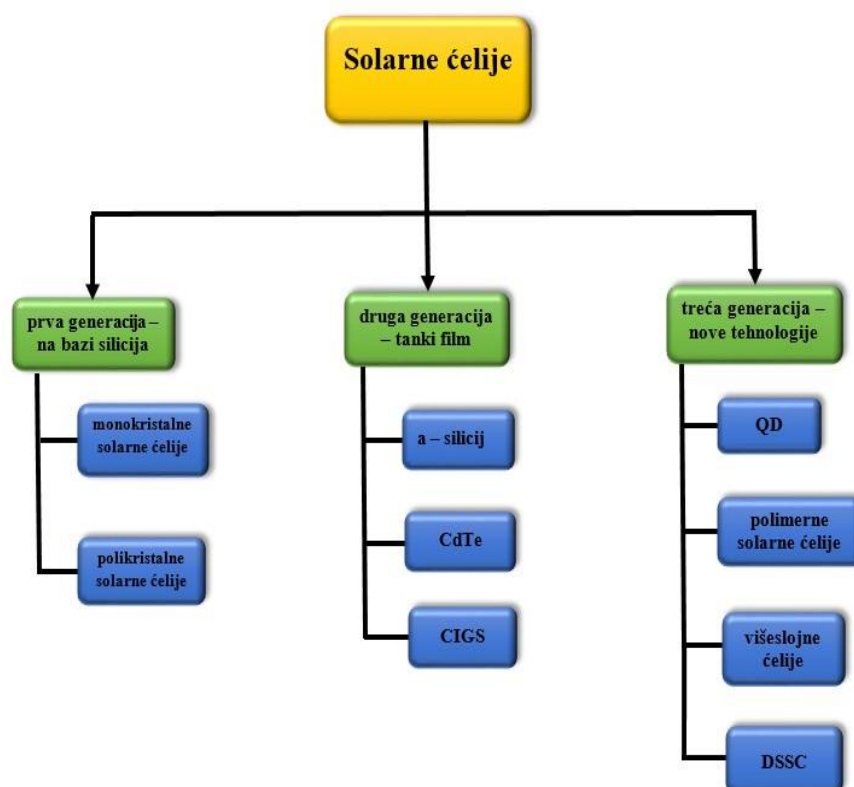


Slika 2. Shematski prikaz rada fotonaponske ćelije^[20]

Princip rada fotonaponske tehnologije prikazan je na **Slici 2**. Temeljni princip se zasniva na stvaranju elektronske rupe, odnosno šupljine uslijed fotonaponskog učinka. Svaka ćelija sastavljena je od dva različita sloja poluvodičkog materijala (materijal p-tipa i n-tipa). Sunčeva energija na površinu materijala stiže u obliku fotona, te prilikom pada fotona na površinu fotonaponske ćelije, dolazi do predaje energije poluvodičkom materijalu i tako izbijaju negativno nabijene elektrone iz atoma i dolazi do nastanka pozitivno nabijene šupljine. Izbijeni elektroni potom se kreću prema drugom poluvodičkom materijalu, rekombinacijom elektrona i šupljine stvara se razlika potencijala, tj. generira se električna energija.^[21]

2.2.2. Podjela solarnih ćelija

Od samog otkrića fotonaponskog učinka pa sve do danas, napredak tehnologije i razna otkrića pomogla su razviti čitav niz različitih vrsta solarnih ćelija. Općenito, solarne ćelije dijelimo na temelju različitih tehnologija koje se primjenjuju u proizvodnji istih. Tako solarne ćelije možemo podijeliti u tri generacije, tj. na solarne ćelije prve, druge i treće generacije. Na **Slici 3** moguće je vidjeti shematski prikaz podjele solarnih ćelija.



Slika 3. Podjela solarnih ćelija^[22]

U solarne ćelije prve generacije ubrajamo sve solarne ćelije koje se temelje na pločicama od silicija, a njihova učinkovitost seže između 15 i 20%. Takve solarne ćelije su trenutno najzastupljenije na tržištu. Solarne ćelije druge generacije temelje se na tehnologijama tankog filma koristeći amorfnu silicij, kadmij telurid (CdTe), te bakar, indij i galij diselenid (CIGS). Njihova učinkovitost nešto je manja od učinkovitosti solarnih ćelija prve generacije (iznosi otprilike 10 – 15%), ali uz značajno smanjenje troškova proizvodnje. U solarne ćelije treće generacije ubrajamo sve solarne ćelije koje su temeljene na nanočesticama i nanoporoznim strukturama, tj. materijalima. Razlikujemo više vrsta solarnih ćelija treće generacije, poput: solarne ćelije na bazi kvantnih točaka (QD – prema *engl. quantum dots*), polimerne solarne ćelije, višeslojne ćelije, solarne ćelije s fotoosjetljivim bojilima (DSSC – prema *engl. dye – sensitized solar cell*)^[23], perovskitne solarne ćelije^[24], hibridne solarne ćelije itd.^[25]

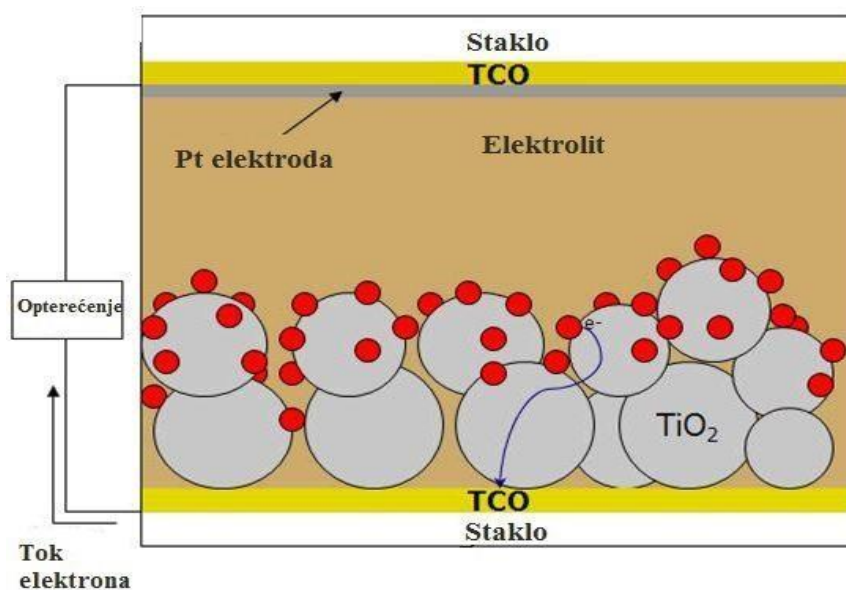
2.2.3. DSSC solarne ćelije

DSSC solarne ćelije izrađene su od prozirne protuelektrode (vodljivo staklo), fotoanode, koju najčešće predstavlja porozni nanostrukturirani film TiO_2 na vodljivoj staklenoj pločici s mono slojem organskog bojila te elektrolita, u kojem se nalazi redoks par poput jodid/trijodid. DSSC solarne ćelije prvi su istraživali M. Grätzel i suradnici, koji su razvili poseban oblik DSSC solarnih ćelija, koje su nazvane Grätzelove solarne ćelije koje koriste fotoosjetljivo organsko bojilo iz bobičastog voća.^[26] DSSC solarne ćelije izrazito su pogodne i ekonomične za laboratorijska istraživanja, obzirom da su polazni materijali relativno jeftini, vrijeme pripreve je kraće naspram ostalih tipova ćelija, a sam postupak provođenja istraživanja je jednostavniji, bez zahtjevne i skupe opreme te posebnih laboratorijskih uvjeta. Shematski prikaz Grätzelove solarne ćelije je prikazana na **Slici 4**.



Slika 4. Shematski prikaz Grätzelove solarne ćelije

Nanokristalni TiO_2 je poluvodički materijal sa širokom energijom procjepa, $E_g = 3,2 \text{ eV}$, te je kao takav nanosen u obliku tankog filma na pločicu vodljivog stakla koja sadrži sloj vodljivog oksida, SnO_2 dopiran indijem, takozvani ITO (ITO – prema *engl. indium tin oxide*) ili dopiran fluorom, dakle FTO (FTO – prema *engl. fluorine doped tin oxide*). Naneseni sloj TiO_2 u kontaktu je s organskim bojilom. Kada na DSSC solarnu ćeliju upadne svjetlost, dolazi do apsorpcije fotona te elektroni prisutni u fotoosjetljivom organskom bojilu prelaze iz osnovnog stanja u pobuđeno. Javlja se foto inducirani napon te dolazi do izbijanja elektrona. Oslobođeni elektroni difundiraju kroz porozni nanostrukturirani film TiO_2 preko kojeg prelaze do elektrode, odnosno vodljivog stakla. Kako se na elektrodi nalazi sloj vodljivog oksida (ITO ili FTO) dolazi do pojave toka struje. Kako se na elektrodi nalazi sloj vodljivog oksida (ITO ili FTO) dolazi do pojave toka struje. Uslijed pojave strujnog toka, dolazi do regeneracije izgubljenih elektrona iz fotoosjetljivog organskog bojila redoks reakcijom u otopini elektrolita (najčešće jodid/trijodid). Otopina elektrolita i sloj fotoosjetljivog organskog bojila su u kontaktu, a sloj bojila usidren je u sloj poroznog nanokristalnog TiO_2 .^[27] Shematski prikaz takve solarne ćelije prikazan je na **Slici 5**.



Slika 5. Shematski prikaz DSSC s TiO_2 nanočesticama^[28]

Određeno je da učinkovitost pretvorbe Sunčeve energije u električnu ovakvog tipa solarnih ćelija iznosi otprilike 12%. Ključni parametri koji diktiraju učinkovitost DSSC solarnih ćelija su, prije svega, kvaliteta nanostrukturiranog sloja TiO_2 te vezanje fotoosjetljivog organskog bojila na isti. Postoji nekolicina faktora koji mogu utjecati na kvalitetu površine TiO_2 filma, kao

npr. formiranje mikropukotina na površini istog, stvaranje aglomerata nanočestica TiO_2 prilikom pripreme filma te slabo međudjelovanje između čestica TiO_2 i površine vodljivog stakla. Do nastanka mikropukotina na površini filmova dolazi uslijed smanjenja čvrstoće radi vezanja nanočestica TiO_2 , a moguće je minimizirati nastajanje mikropukotina dodatkom određenih tvari koje utječu na vezivanje tih nanočestica.^[27] Uobičajena veličina nanočestica korištenih u proizvodnji DSSC solarnih ćelija kreće se u rasponu od 8 do 10 nm, a debljina filma kreće se od 2 do 20 μm . Istraživanja ukazuju kako se maksimalna učinkovitost pretvorbe pospešuje korištenjem sloja debljine od 12 do 24 μm , međutim, valja napomenuti da iskorištenje također ovisi o korištenom fotoosjetljivom bojilu, kao i vrsti elektrolita. Novija istraživanja proučavaju korištenje TiO_2 nanomaterijala u obliku nanožica i nanocjevčica.^[29]

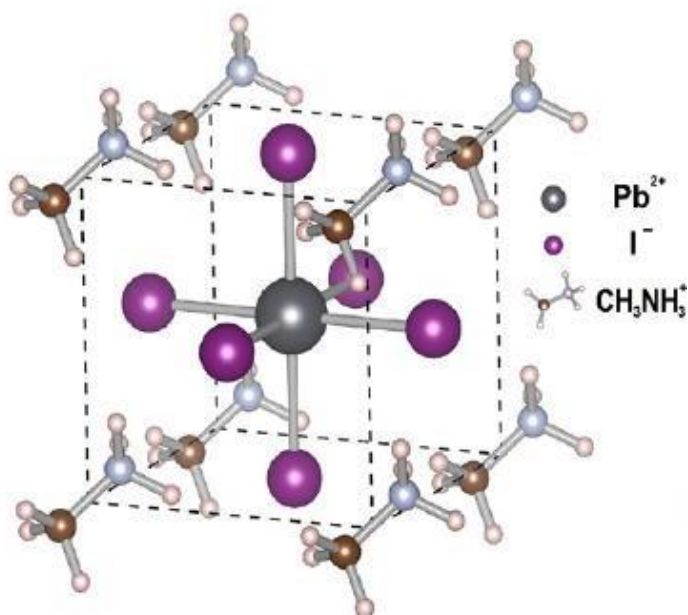
2.2.4. Perovskitne solarne ćelije

Iz želje za unaprjeđenjem DSSC solarnih ćelija proizašla je nova vrsta solarne ćelije, takozvane perovskitne solarne ćelije. Jedan od problema DSSC solarnih ćelija je prisutnost organskog otapala. Iz tog se razloga u proteklom desetljeću tekući elektrolit nastojao zamijeniti čvrstim. Provedena su istraživanja dovela do ideje da se perovskiti koriste kao čvrsti elektrolit.^[30]

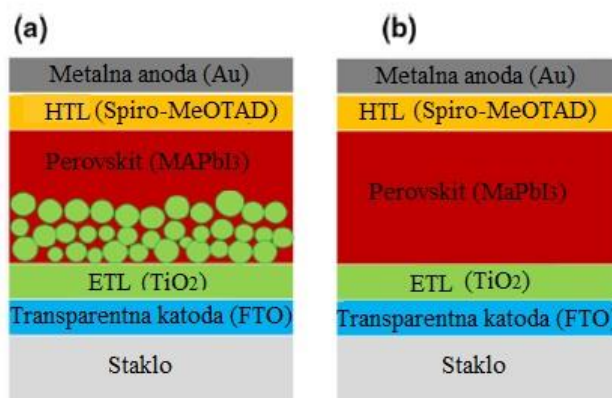
Pod terminom perovskit podrazumijeva se kristalna struktura kalcijevog titanata (CaTiO_3). Perovskiti podrazumijevaju organometalne halidne perovskite (OMHP), grupu materijala koji posjeduju formulu AMX_3 , gdje je A organski kation poput formamidinijevog ($\text{NH}_2\text{CHNH}_2^+$) ili metilamonijevog (CH_3NH_3^+), M je dvovalentni kation (Pb^{2+} , Sn^{2+}), a X jednovalentni halidni anion (I^- , Br^- , Cl^-).^[31] Na **Slici 6** je prikazana kristalna struktura $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPbI_3) perovskita.

Kao što je već napomenuto, u DSSC solarnim ćelijama TiO_2 služi za prikupljanje i transport elektrona, a elektrolit ima ulogu nosioca šupljina. Perovskitne solarne ćelije građene su na sličan princip, samo što je TiO_2 sloj prekriven OMHP. Korištenjem OMHP kao krutog elektrolita postignut je veliki napredak radi kojeg su se pojavile tankoslojne solarne ćelije. U takvim je uređajima OMHP postavljen između sloja za transport elektrona (ETL – prema *engl. electron transport layer*) i sloja za transport šupljina (HTL – prema *engl. hole transport layer*). Ovisno o tome koji od slojeva je prvo izložen Sunčevoj svjetlosti, strukture je moguće kategorizirati kao klasične p-i n ili obrnute n-i-p.^[32] Mezoskopska n-i-p struktura originalan je način izvedbe fotonaponskih uređaja te je još uvijek u širokoj primjeni. Struktura se sastoji od katode,

kompaktnog ETL sloja, sloja mezoporoznog oksida na koji je nanesen sloj perovskita, zatim HTL sloja i, na kraju, metalne anode (**Slika 7**).



Slika 6. Kristalna struktura $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskita^[31]



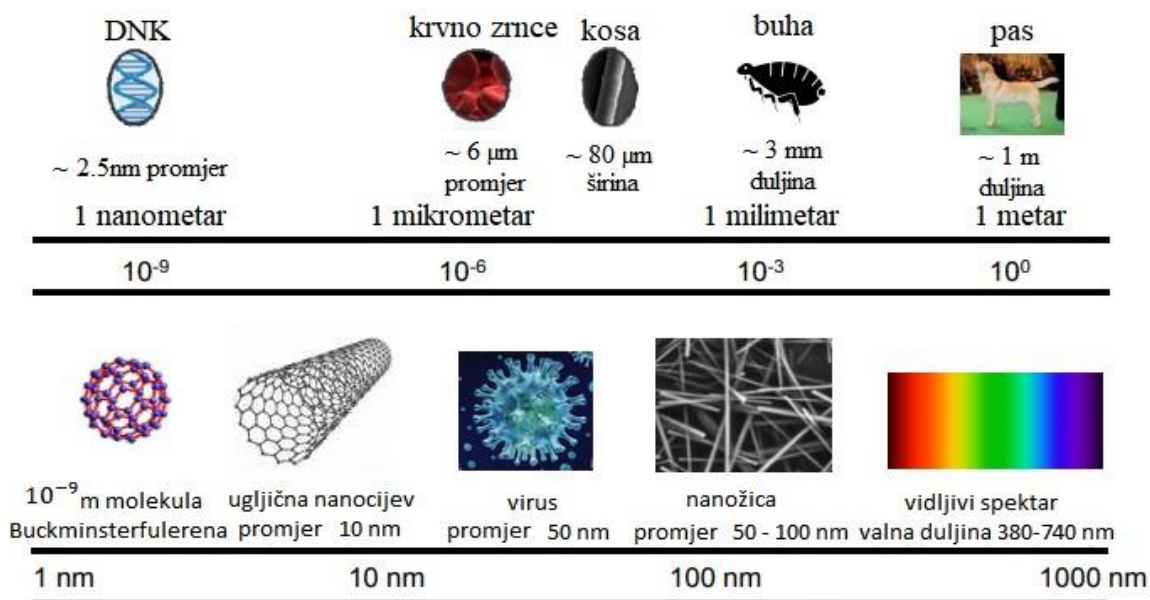
Slika 7. Shematski prikaz perovskitne solarne ćelije za a) mezoskopsku i b) planaranu n-i-p strukturu^[31]

Tradicionalni materijali za prijenos elektrona u perovskitnim solarnim ćelijama nisu vrlo stabilni jer uzrokuju strujno-naponsku histerezu, a također pate od degradacije pod UV zračenjem iako pokazuju visoke učinkovitosti. Provedena su istraživanja metalnih oksida za primjenu kao materijal za prijenos elektrona. TiO_2 pronalazi primjenu u perovskitnim solarnim ćelijama kao gusti mezoskopski sloj. Mezoskopski TiO_2 posjeduje bolji efekt raspršenja, što

produljuje put upadne svjetlosti. Park i suradnici proučavali su utjecaj kristalne faze i morfologije TiO_2 na učinkovitost perovskitnih solarnih ćelija. Utvrđeno je da je rutilni TiO_2 film bolji od anatasa zbog glatke površine perovskitnog pokrovnog sloja i nižeg položaja vodljive vrpce rutila. Nanoštapići, nanocjevičice i nanovlakna na bazi TiO_2 imaju bolju sposobnost prijenosa elektrona naspram filmova TiO_2 nanočestica zbog njihovih svojstva usmjerenog prijenosa naboja. Otvorene porozne strukture su također korisne za punjenje perovskitnih materijala.^[33]

2.3. Nanomaterijali

Postoji znatni broj više ili manje prihvaćenih definicija nanotehnologije te nanomaterijala. Prema Europskoj Uniji, pod pojmom nanomaterijala definiraju se svi prirodni, slučajno dobiveni ili proizvedeni materijali koji sadrže čestice u nevezanom stanju ili kao agregat ili kao aglomerat, kod kojih je, više od 50 % prema raspodjeli veličina čestica, jedna ili više dimenzija reda veličine od 1 nm do 100 nm. U posebnim slučajevima i ako je to opravdano zabrinutošću za okoliš, ljudsko zdravlje ili sigurnost, prag raspodjele veličine čestica od 50 % može se zamijeniti s pragom između 1 i 50 %.^[34] Kako bi mogli predočiti o kojim malim dimenzijama je riječ, na **Slici 8** je prikazana živa i neživa priroda na prostornoj skali.

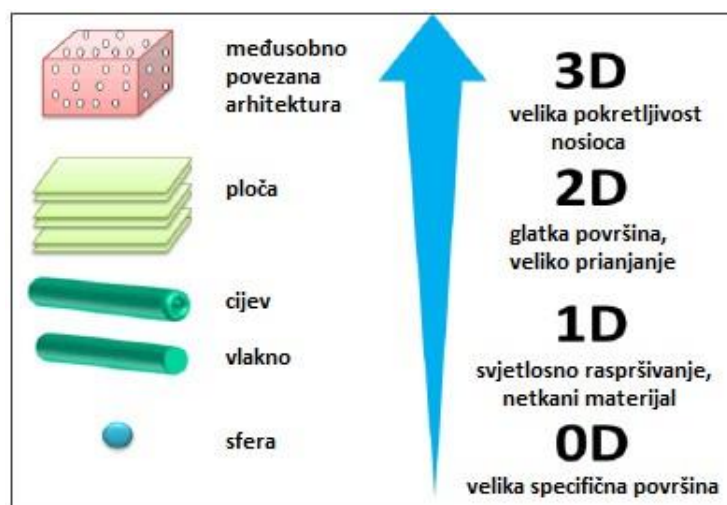


Slika 8. Živa i neživa priroda na prostornoj skali^[35]

Pod pojmom nanomaterijala se također podrazumijevaju i materijali koji su podvrgnuti nanostrukturiranju. Pojam nanostrukturiran odnosi se na strukture koje sadrže elemente s jednom ili više dimenzija na nano području ili strukture koje su stvorene po principu atom po atom, isključujući primarne atome ili molekulske strukture.^[36]

2.3.1. Podjela nanomaterijala

Nanomaterijali se mogu svrstati u različite skupine na temelju različitih kriterija. Općenito, nanomaterijali su kategorizirani prema njihovim dimenzijama, morfologiji i kemijskom sastavu. Na temelju njihove dimenzionalnosti i ukupnog oblika ovih materijala, nanomaterijale možemo dalje podijeliti u četiri klase. Nulto-dimenzionalni nanomaterijali (0D) imaju sve svoje dimenzije u nanoskali, tj. veličine ispod 100 nm. 0D uključuje sferne nanočestice, kockaste nanočestice, nanoštapiće, kao i kvantne točke (QD). Jednodimenzionalni nanomaterijali (1D) su materijali s jednom dimenzijom van nanoskale, dok su druge dvije dimenzije unutar nanoskale. 1D nanomaterijali podrazumijevaju metalne, polimerne ili keramičke, nanocijevi, nanožice i nanovlakna. Dvodimenzionalni nanomaterijali (2D) sadrže samo jednu dimenziju u nano području dok druge dvije nisu. Pod 2D nanomaterijale spadaju jednoslojne i višeslojne, kristalne ili amorfne, tanke filmove te nanoploče i nanoprevlake. Trodimenzionalni (3D) materijali imaju različite dimenzije preko 100 nm. 3D nanomaterijali kombiniraju više nanokristala različitih smjerova.^[37] Podjela prema redu veličini i svojstvima pojedinih nanomaterijala je prikazana na **Slici 9**.



Slika 9. Shematski prikaz strukturne dimenzionalnosti nanomaterijala s očekivanim svojstvima^[36]

0D i 1D nanomaterijale karakterizira: građeni (bazirani) od jednog kemijskog elementa ili od više kemijskih elemenata; monokristalni i polikristalini raznih oblika poput sfera i kugli; pojedinačne čestice ili kao čestice koje su dio matrice; metalni, polimerni ili keramički.

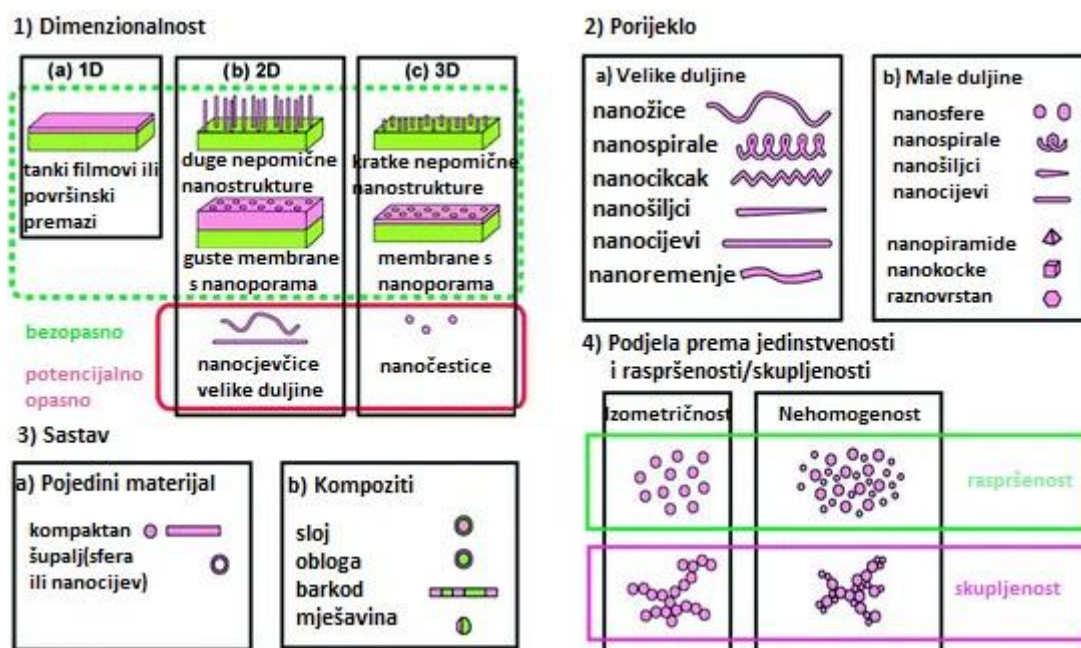
2D nanomaterijale karakterizira: građene (bazirane) od jednog kemijskog elementa ili od više kemijskih elemenata; kristalni ili amorfni; jednoslojni ili višeslojni; metalni, polimerni ili keramički.

Prema sastavu 3D nanomaterijali se dijele na: (i) građene od ugljika. To su nanomaterijali koji su sastavljeni većinskim dijelom od ugljika, najčešće u obliku šupljih sfera, elipsoida ili cijevi. Kuglasti i elipsoidni ugljični nanomaterijali su poznati pod nazivom fulereni, dok se cilindrični nazivaju nanocijevi (ugljikove nanocijevi (*engl. carbon nanotubes, CNT*)) nanodijamanti, nanokonusi, grafeni. (ii) građene od metala. Tu ubrajamo kvantne točke, nanozlata, nanosrebra i metalnih oksida, kao što je titanijev dioksid, te strukture u kojima su kristali (zrnca) nanodimenzija.

(iii) Dendrimere. Ovi nanomaterijali su nanoizolirani polimeri građeni od razgranatih jedinica. Površina dendrimera ima brojne krajeve lanaca, koji se mogu prilagoditi specifičnim kemijskim funkcijama. Ovo svojstvo također može biti korisno za katalizu. Također, budući da trodimenzionalni dendrimeri sadrže unutarnje šupljine u koje se mogu smjestiti druge molekule, one mogu biti korisne za isporuku lijeka oboljeloj stanici.

(iv) kompozite. Oni kombiniraju nanočestice s drugim nanočesticama ili s većim materijalima skupnog tipa. Kompoziti mogu biti metalni, keramički ili polimerni te njihove kombinacije.^[38]

Na **Slici 10** prikazana je detaljnija podjela po dimenzionalnosti te su prikazane i ostale podjele nanomaterijala, koje su važne u primjeni.

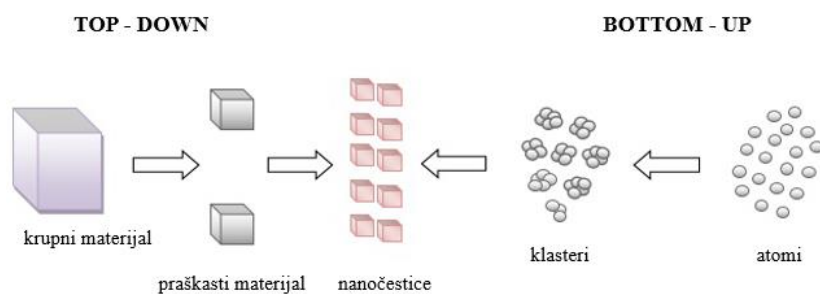


Slika 10. Podjela nanostrukturiranih materijala prema dimenzionalnosti, porijeklu, sastavu te jedinstvenosti i raspršenosti/skupljenosti^[36]

2.3.2. Metode dobivanja nanomaterijala

Postoje dva glavna pristupa pripravi nanočestica, a to su: odozgo prema dolje (*engl. top – down*) i odozdo prema gore (*engl. bottom – up*).

Pristup „*top – down*“ temelji se na uklanjanju agregata atoma ili molekula s površine materijala, radi čega ih u literaturi možemo pronaći pod nazivom „oduzimajuće metode“. Metode koje ubrajamo ovom pristupu su različite litografske metode, mehaničko mljevenje te jako plastično deformiranje uzorka. S druge strane, pristup „*bottom – up*“ temelji se na okupljanju i raspoređivanju pojedinačnih atoma ili molekula u nanostrukture pritom koristeći razne fizikalne i/ili kemijske interakcije koje omogućuju slaganje komponenta u kompleksne strukture.^[36] Primjer metoda koje pripada ovom pristupu su različite metode samoorganizacije: sol-gel metoda, laserska ablacija, kemijska depozicija para itd. U „*bottom – up*“ također spada elektrokemijska oksidacija metala.^[39] Na **Slici 11** prikazana je osnovna strategija dobivanja nanostrukture.

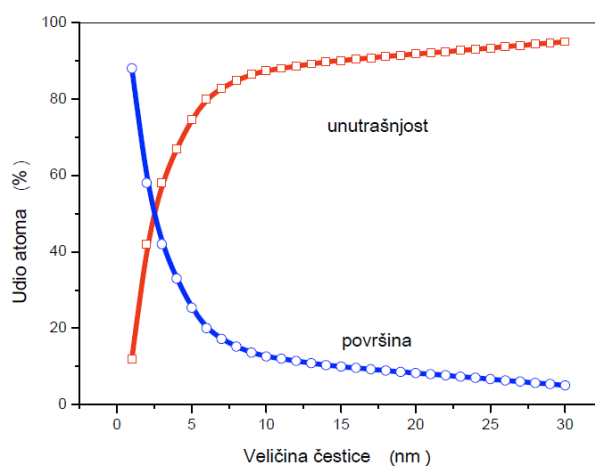


Slika 11. Shematski prikaz dvaju pristupa dobivanja nanomaterijala.^[40]

Glavna prednost „*bottom – up*“ metoda, naspram „*top – down*“ metoda, je mogućnost izrade manjih elemenata i elemenata s boljom razlučivosti struktura.^[41]

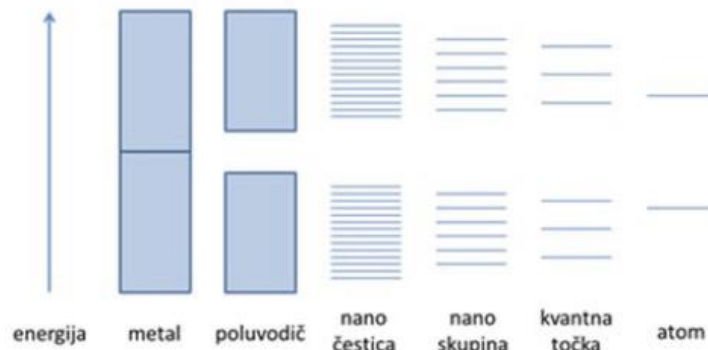
2.3.3. Svojstva na nanorazini

Do promjene svojstava nanomaterijala naspram materijala na makrorazini dolazi uslijed promjena omjera atoma na površini i unutrašnjosti čestice, odnosno klastera (**Slika 12**). Broj atoma na površini materijala naspram broja atoma u cijelom volumenu materijala je beznačajan na makrorazini, dok je na nanorazini značajan. Uslijed smanjenja dimenzija čestica u područje nano-metarskih veličina do izričaja dolaze svojstva površine materijala, poput povećanja reaktivnosti materijala u smislu sudjelovanja u kemijskim reakcijama ili u procesima poput fotokatalize. Uočeno je smanjenje temperatura faznih prijelaza nanočestičnih materijala u odnosu na makroskopski materijal, tj. monokristal.



Slika 12. Prikaz omjera atoma na površini i u unutrašnjosti čestice.^[36]

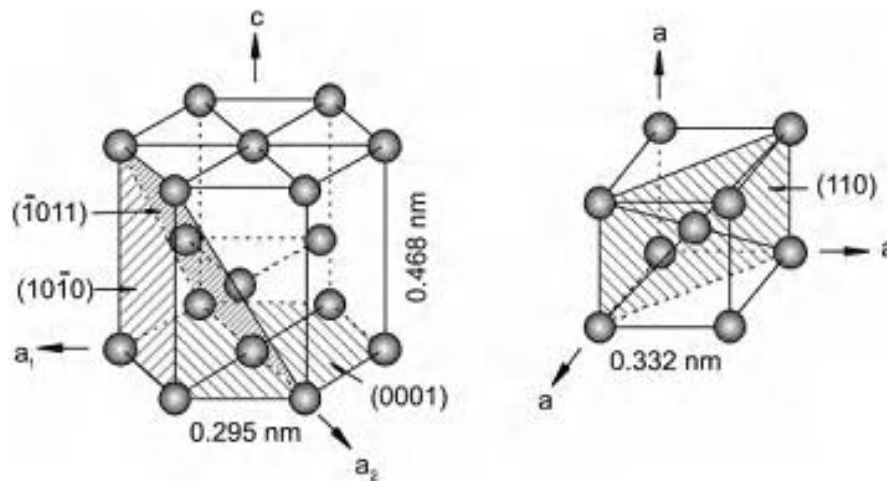
Valjalo bi istaknuti kako smanjenjem veličine čestica dolazi do prijelaza energetske nivoa iz kontinuiranih u diskontinuirane (Slika 13), što također utječe na promjenu svojstava na nanorazini.^[36]



Slika 13. Utjecaj veličine radijusa čestice na kontinuiranost-diskontinuiranost energetske nivoa^[36]

2.4. Titanij

Titanij je kemijski element simbola Ti i atomskog broja 22. U prirodi ga pronalazi samo u obliku oksida, ali moguće ga je reducirati u elementarni titanij. Elementarni ili čisti titanij ima nisku toplinsku vodljivost, relativno nisku gustoću i modul elastičnosti, umjerenu čvrstoću, dobru otpornost na koroziju u različitim okruženjima i visoku reaktivnost s različitim elementima. Na niskim temperaturama, čisti titanij ima zatvorenu heksagonalnu strukturu, koja se naziva α -titanij, ali pri visokim temperaturama stabilna struktura je volumno centrirana kubična slagalina, koji se naziva β -titanij. Atomske jedinične ćelije spomenute strukture ilustrirane su na Slici 14.^[42]



Slika 14. Struktura α -titanija i β -titanija^[43]

Legiranjem titanija drugim elementima moguće je selektivno stabilizirati bilo koju kristalnu strukturu pri sobnoj temperaturi, što nam omogućuje proizvodnju stabilnih α , α - β i β legure. Uobičajeni legirajući elementi koji se koriste za stabilizaciju α faze uključuju aluminij, kositar, dušik i kisik. Stabilizacijom α faze povećava se otpornost na puzanje te je poboljšanja varljivost. Za stabilizaciju β faze primjenjuju se niobij, molibden, tantal, krom, željezo i vanadij. Stabilizacijom β faze dolazi do povećanja gustoće, odaziva na toplinsku obradu, kratkotrajne čvrstoće, osjetljivosti na deformaciju te je olakšano kovanje, valjanje, savijanje itd.^[44]

2.5. Titanijev dioksid

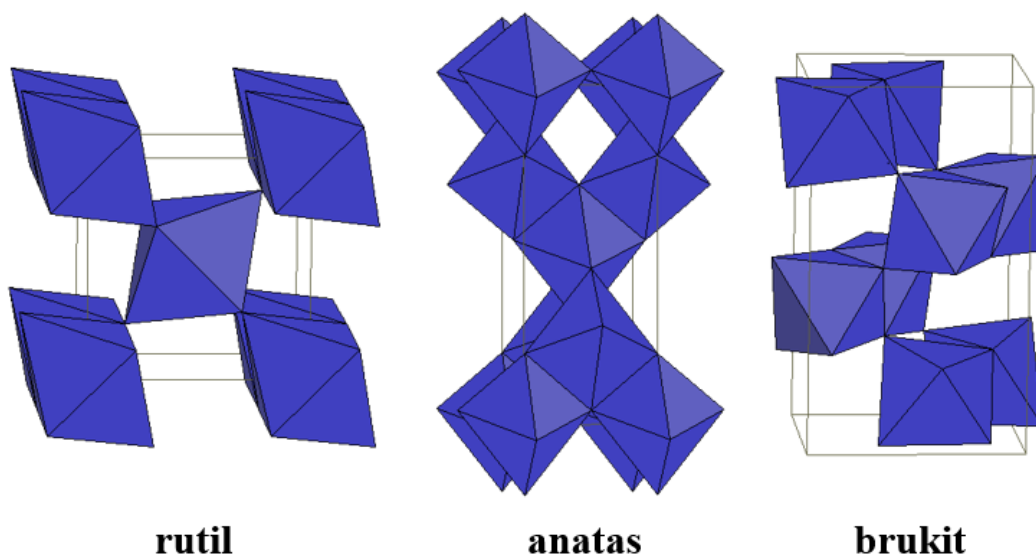
Titanijev dioksid ili titanijev (IV) oksid, poznat pod nazivom titanijevo bijelilo, prirodni je oksid titana čija kemijska formula glasi TiO_2 .

2.5.1. Struktura

TiO_2 u prirodi pronalazimo kao dobro poznate minerale rutil, anatas i brukit, čije su strukture prikazane na **Slici 15**. Najčešći i najstabilniji oblik TiO_2 je rutil, dok su polimorfne faze anatas i brukit metastabilne. Obje metastabilne prelaze u stabilnu fazu u temperaturnom rasponu 400 – 1200 °C. Prijelaz iz metastabilne faze u stabilnu je ireverzibilan, a temperatura prijelaza ovisna je o nekoliko čimbenika, kao npr. prisutnost nečistoća, veličina čestica te brzina zagrijavanja.^[45]

Tablica 1. Različite polimorfije TiO₂ i pojedina fizikalna svojstva^[46]

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

**Slika 15.** Kristalne strukture TiO₂. Ti⁴⁺ se nalazi u sredini oktaedra dok se O²⁻ nalazi na uglovima^[47]

2.5.2. Primjena

TiO₂ nanomaterijali pronalaze primjenu u raznim bojama, pastama za zube, kremama za UV-zaštitu itd. Prednost TiO₂ nanomaterijala potječe iz njihove optičke i kemijske stabilnosti, netoksičnosti, jeftinoj proizvodnji te optičkih i biološki ne štetnih svojstava. Zbog spomenutih svojstava TiO₂ nanomaterijali su najznačajniji u fotokatalizi kao fotokatalizatori, u fotonaponskim uređajima te sensorima. TiO₂ se smatra jednim od najefikasnijih i najmanje štetnih fotokatalizatora što je primjenjivo za fotorazgradnju raznih zagađivala. Fotokatalizatori se također primjenjuju pri dezinfekciji bakterija poput *E. Coli*, a zbog jakih oksidacijskih svojstava materijala moguća je primjena i u borbi protiv karcinoma.^[48]

2.5.3. Priprava

TiO₂ moguće je sintetizirati u različitim oblicima nanomaterijala te se za svaki nanomaterijal koristi drugačiji postupak sinteze. TiO₂ nanočestice se mogu pripremiti sol-gel metodom, pomoću micela, sol metodom, hidrotermalnom metodom itd. Sol-gel metoda je možda najšire primjenjivana pristup pripremi nanočestica TiO₂. Metoda se temelji na hidrolizi alkoksida ili halida prekursor s naknadnom kondenzacijom u anorganski okvir. Sol-gel metodom moguće je i sintetizirati TiO₂ nanoštapiće, ali je češće korištena metoda direktne oksidacije titanija u prisutnosti H₂O₂. Nanožice na bazi TiO₂ se sintetiziraju metodom elektrodepozicije ili sol-gel elektroforetskom metodom. TiO₂ nanocjevčice sintetiziraju se elektrokemijskom anodizacijom.^[49]

2.5.4. Modifikacija

Modifikacija TiO₂ nanomaterijala moguće je definirati u tri generacije.

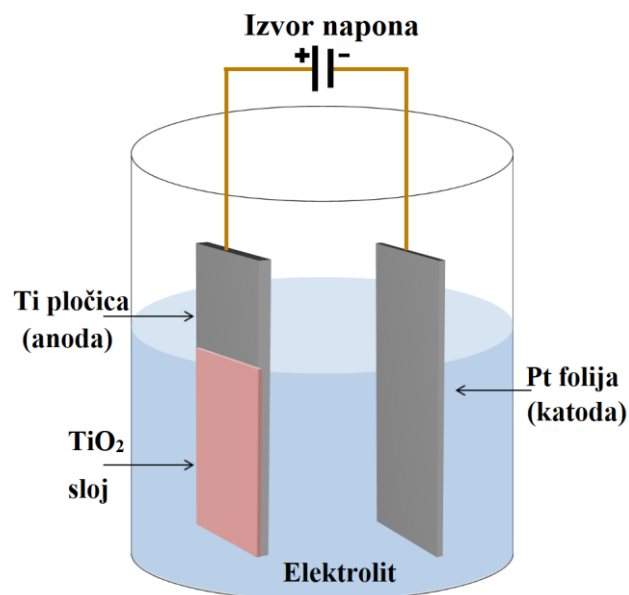
Prva generacija podrazumijeva čisti TiO₂ nanomaterijal kod kojeg se istraživao utjecaj omjera površine i volumena. Povećanje omjera površine i volumena, odnosno smanjenje veličine materijala poboljšava katalitička svojstva materijala. Zaključilo se kako do promjene u aktivnosti materijala dolazi zbog promjene kemijske reaktivnosti, a ne fizikalnih svojstava. Nedostatak čistog TiO₂ materijala je taj što iskorištava samo mali dio Sunčeve svjetlosti pri fotokatalizi.

Druga generacija uključuje metalom dopirane TiO₂ nanomaterijale. Istraživao se utjecaj različitih prijelaznih metala te je zaključeno da je fotokatalitička aktivnost materijala povezana sa elektronskom konfiguracijom iona kojim se materijal dopira. Dopiranjem materijala Fe³⁺, Mo⁵⁺, Ru³⁺, Os³⁺, Re⁵⁺, V⁴⁺ i Rh³⁺ značajno se povećavaju fotokatalitička svojstva materijala, dok se fotokatalitička svojstva smanjuju dopiranjem Co³⁺ i Al³⁺. Korištenje metalnih iona u TiO₂ nanomaterijalima ima utjecaj na rekombinaciju naboja i prijenos elektrona.

Treća generacija uključuje TiO₂ materijale dopirane nemetalima. Razni nemetali su se pokazali korisnima za povećanje fotokatalitičke aktivnosti TiO₂ nanomaterijala u vidljivom spektru. U usporedbi s prvom i drugom generacijom, dopiranje nemetalima pokazuje značajno poboljšanje u fotokatalitičkoj aktivnosti.^[49]

2.6. Elektrokemijska anodizacija

Pod pojmom elektrokemijske anodizacije podrazumijeva se sinteza oksidnih filmova na metalnim površinama oksidacijom uslijed djelovanja električne energije. Metalna elektroda kompatibilna s rastom oksida povezuje se na pozitivni pol istosmjernog napajanja i postaje anodom (odakle potječe i naziv metode), a katoda (najčešće Pt [$E^0 = 1,2 \text{ V}$]) spaja se na negativni pol, kao što je prikazano na **Slici 16**. Elektrode se uranjaju u elektrolit i primjenom električne energije, metal reagira s ionima kisika iz elektrolita, stvarajući oksidni film na površini anode. Elektroni nastali oksidacijom putuju kroz vanjski strujni krug kako bi došli do katode, gdje reagiraju s ionima H^+ i generiraju plinovit H_2 u obliku mjehurića. Ključni čimbenik koji određuje oblik oksida je sastav elektrolita. TiO_2 nanocjevčice moguće je dobiti u elektrolitima koji sadrže fluoridne ione, uz prilagodbu primijenjenog potencijala i vremena anodizacije.^[50]



Slika 16. Shematski prikaz elektrokemijske ćelije za sintezu TiO_2 nanocjevčica anodizacijom Ti pločice^[52]

2.6.1. Mehanizam nastajanja TiO_2 nanocjevčica

Nastajanje nanoporozne strukture TiO_2 nanocjevčica tijekom elektrokemijske anodizacije može se opisati kao rezultat triju procesa koji se odvijaju istovremeno. U prvom koraku, uslijed primijenjenog električnog polja, nastaju metalni kationi Ti (jednadžba 1). Zatim slijedi stvaranje kompaktnog oksida na granici faza metal/elektrolit reakcijom Ti^{4+} s anionom kisika

iz vode (jednadžba 2). Nakon formiranja početnog sloja oksida, daljnji rast oksida kontroliran je ionskim transportom uz pomoć primijenjenog električnog polja, gdje O^{2-} anioni migriraju kroz oksidni sloj sve do granice metal/oksid, gdje se zbiva daljnja reakcija s metalom. U drugom koraku, Ti^{4+} ioni migriraju iz metala kroz oksid pomoću potpomognutog transporta uslijed primijenjenog električnog polja dok ne dođu do granice oksid/elektrolit. Zatim se lokaliziranim otapanjem oksida formiraju male jame, koje služe kao centri za stvaranje pora. Ključni korak je kemijsko otapanje oksida fluoridnim, F^- ionima na formiranim jama, tvoreći topljive komplekse fluorida (jednadžba 3). Ionsko polje Ti^{4+} iona koje se transportira na granicu faza oksid/elektrolit također je kompleksirano (jednadžba 4). Konačni porozni oksidni sloj nastaje kao rezultat kontinuiranog proces koji uključuje natjecanje između kemijskog otapanja oksida i anodnog stvaranja oksida: ^[50,51,53]

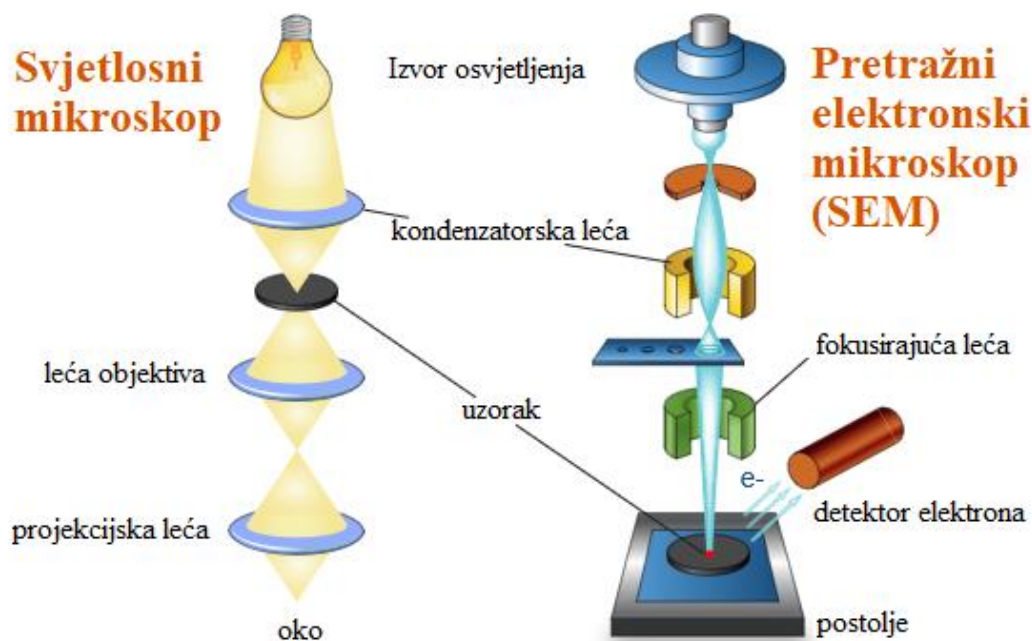


Kroz razna istraživanja proučavani su različiti anodizacijski parametri za uspješnu sintezu samoorganizirajućih TiO_2 nanocjevčica, uočeno je kako značajan utjecaj imaju: izbor elektrolita te pH i sastav istog^[54], primijenjeni napon, struja i vrijeme anodizacije.^[55]

2.7. Metode karakterizacije

2.7.1. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)

Elektronski mikroskopi su veoma identični svjetlosnim mikroskopima, kao što je to ilustrirano na **Slici 17**. Obje varijante mikroskopa posjeduju izvor osvjetljenja, kondenzatorsku leću, uzorak te detektor.



Slika 17. Usporedba svjetlosnog i SEM mikroskopa^[56]

SEM (SEM – prema *engl. scanning electron microscope*) koristi snop visokoenergetskih elektrona koji se generira u elektronskom topu, usmjeren je magnetskim lećama te fokusiran na površinu uzorka koju sustavno pretražuje. Tijekom udara elektrona na površinu uzorka, odvijaju se razni efekti koji se koriste za dobivanje slike i provođenje analiza. SEM uređaji imaju mogućnost rada na uvećanjima od 10 do 300 000 puta, korištenje ubrzanih elektrona koji imaju znatno manju valnu duljinu od vidljive svjetlosti, omogućuje nam pogled na nanorazinu.^[57]

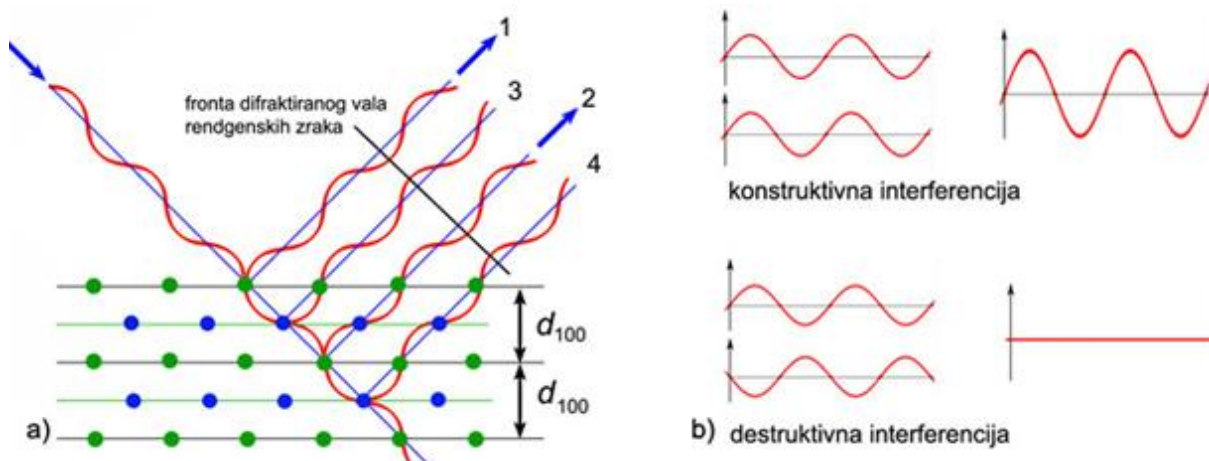
2.7.2. Energijski razlučujuća rendgenska spektroskopija (EDS)

Energijski razlučujuća rendgenska spektroskopija (EDS – prema *engl. energy dispersive X-ray spectroscopy*) se u suštini provodi zajedno sa SEM-om. EDS je tehnika kemijske analize koja koristi rendgenske zrake koje se emitiraju iz uzorka prilikom bombardiranja snopom elektrona iz SEM-a. Elektronski snop SEM-a sudara se u površinu uzorka i pritom stvara fluorescenciju rendgenskih zraka iz atoma uzorka. Energija nastalih rendgenskih zraka karakteristična je za pojedini kemijski element iz kojeg su emitirane iste. EDS detektor rendgenskih zraka mjeri broj

emitiranih zraka u odnosu na njihovu energiju. Određivanjem energija rendgenskih zraka emitiranih iz područja koje pobuđuje elektronski snop moguće je odrediti elemente prisutne u analiziranom uzorku. To je princip rada kvalitativne analiza, ali EDS je moguće koristiti i za mjerenje količine prisutnih elemenata, odnosno kvantitativnu analizu (pod uvjetom da je uređaj precizno baždaren te se snimanja provode na poliranoj podlozi).^[58]

2.7.3. Rendgenska difrakcija (XRD)

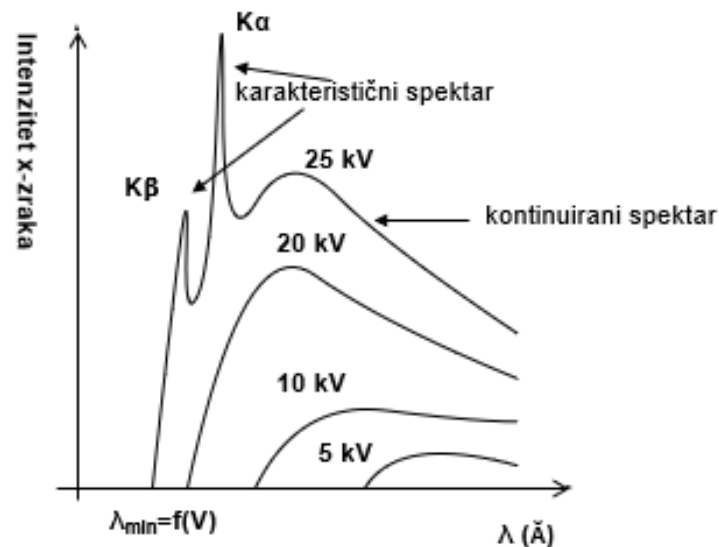
Rendgensko zračenje vrsta je elektromagnetskog zračenja koje karakterizira visoka frekvencija i energija. Valna duljina rendgenskog zračenja nalazi se u redu veličine razmaka među atomima kristala te kristalni uzorci služe kao optička rešetka za rendgensko zračenje, kao što je prikazano na **Slici 16**. Naime, kada zrake vidljive svjetlosti padaju na optičku rešetku dolazi do difrakcije svjetlosti, a kod rendgenske difrakcije kristal ima ulogu optičke rešetke.^[59]



Slika 16. a) Shematski prikaz difrakcije rendgenskih zraka u kristalu cezijeva klorida b) Superpozicijom rendgenskih zraka s istom fazom dolazi do konstruktivne interferencije, odnosno jačanja intenziteta difraktiranog snopa. Ako se faze difraktiranih zraka razlikuju dolazi do destruktivne interferencije, odnosno slabljenja intenziteta difraktiranog snopa^[60]

Kao izvor rendgenskog zračenja koje se koristi kao izvor zračenja za rendgensku difrakciju koristi se rendgenska cijev. U njoj se elektroni s katode ubrzavaju velikom razlikom potencijala (20–60 kV) i udaraju u anodu ili protukatodu. Rendgensko zračenje nastaje uslijed međudjelovanja ubrzanih elektrona iz katode i elektronskog omotača atoma anode rendgenskog uređaja. Razlikujemo dvije vrste spektra: kontinuirani i diskontinuirani, koje možemo vidjeti

na **Slici 17**. Diskontinuirani, odnosno linijski spektar karakterističan je za materijal od kojeg je izrađena anoda, a najčešće se koristi bakar, kobalt ili molibden.^[59]



Slika 17. Shematski prikaz spektra rendgenskih zraka s Mo – anode ovisno o akceleracijskom naponu^[61]

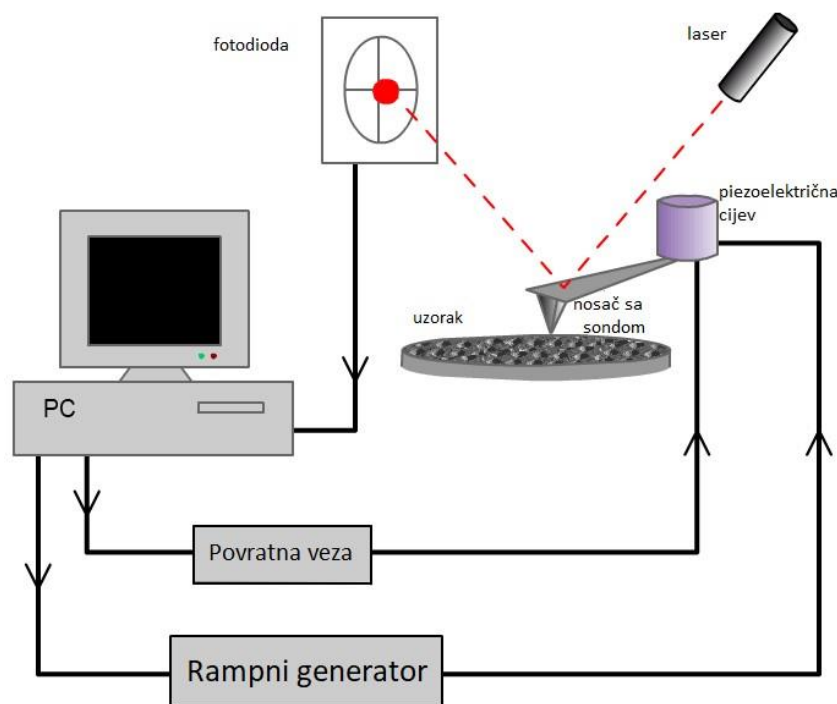
Rendgenska difrakcijska analiza koristi se za analizu kristalnih uzoraka. Njome je moguće identificirati ispitivani kristalni materijal, doznati njegovu strukturu, otkriti i definirati defekte i onečišćenja unutar strukture i sl. Dvije različite tvari uvijek imaju različite difraktogramе, pa u slučaju dva identična difraktograma možemo pretpostaviti da su oba uzorka identična. To je temelj kvalitativne rendgenske analize, tj. identifikacije nepoznatih kristalnih uzoraka. Moguća je i kvantitativna analiza.^[59] Tipična primjena rendgenske difrakcijske analize je karakterizacija samoorganizirajućih nanostrukture.^[62]

2.7.4. Mikroskopija atomskih sila (AFM)

Mikroskopija atomske sile (AFM, *engl. atomic force microscopy*) je tip mikroskopije vrlo visoke razlučivosti, s demonstriranom razlučivosti reda veličine frakcija nanometra. Informacije se prikupljaju "opipavanjem" ili "dodirom" površine mehaničkom sondom. Piezoelektrični elementi koji olakšavaju sitne, ali točne i precizne pokrete na (elektronsku) naredbu omogućuju precizno skeniranje.^[63]

AFM ima tri glavne sposobnosti: mjerenje sile, topografsko snimanje i manipulaciju. Za snimanje, odziv sonde na privlačne/odbojne sile koje joj uzorak nameće može se koristiti za formiranje slike trodimenzionalnog oblika (topografije) površine uzorka u visokoj rezoluciji. To se postiže rasterskim skeniranjem položaja uzorka u odnosu na vrh sonde te bilježenjem promijene visine sonde koja odgovara stalnoj interakciji između sonde i uzorka. Topografija površine obično se prikazuje kao pseudobojni dijagram.^[64]

Načini rada AFM dijele se prema izvedbi mjerenja, odnosno načinu kretanja igle, odnosno veličini koja se drži konstantnom, odnosno prema signalu koji se registrira i služi dobivanju slike. Biraju se u skladu s tehničkim mogućnostima, svojstvima uzorka i svrsi mjerenja. Općenito se načini rada dijele na statičke i dinamičke. U statičkom načinu igla je u stalnom kontaktu s uzorkom a mehanizmom povratne veze održava se konstantna sila između igle i uzorka dok u dinamičkim načinu poluga titra, a mehanizmom povratne veze održava se konstantna amplituda ili frekvencija titranja poluge. Načini rada dijele se nadalje na kontaktne i beskontaktno.^[65]



Slika 18. Shematski prikaz mikroskopa atomskih sila^[66]

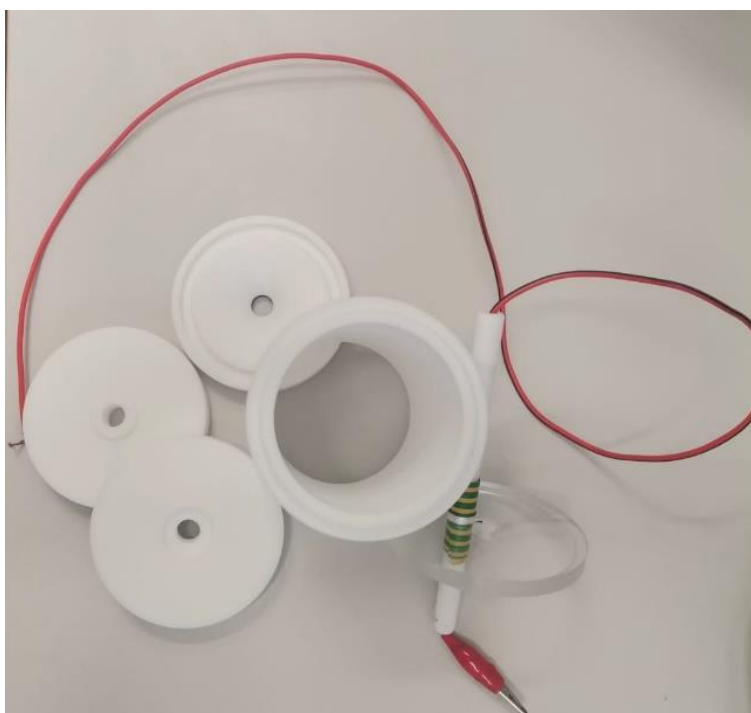
2.7.5. UV-Vis difuzna refleksijska spektroskopija (DRS)

Zabranjenu zonu poluvodiča moguće je izračunati iz apsorpcijskog spektra materijala, neovisno radili se o direktnom ili indirektnom prijelazu. Fotoni koji posjeduju energiju veću od energije zabranjene zone u stanju su eksčitirati elektron, te će u apsorpcijskom spektru u području tih valnih duljina biti zabilježena snažna apsorpcija. S druge strane, ako fotoni imaju energiju manju od energije zabranjene zone, neće doći do ekscitacije elektrona i posljedično u tom području neće doći do apsorpcije. Budući da za praškaste uzorke nije moguće mjeriti apsorbanciju, pribjegava se mjerenju reflektancije primjenom UV-Vis DRS metode. Razlikujemo zrcalnu i difuznu refleksiju. Pri zrcalnoj refleksiji kut refleksije jednak je upadnom kutu te je ta vrsta refleksije tipična za glatke površine poput zrcala, poliranog metala ili mirne vode. Difuzna refleksija odlikuje se izotropnom distribucijom reflektiranog zračenja i karakteristična je za hrapave površine poput papira, tkanine ili zbijenog praška. Izotropna distribucija je posljedica višestruke refleksije i apsorpcije u sloju s debljinom dovoljnom za potpunu odsutnost transmitancije. Mjerenje difuzne refleksije provodi se uz pomoć integrirajuće sfere koja se može nabaviti kao dodatak nekim modelima standardnih UV-Vis spektrometara. Integrirajuća sfera omogućava značajno proširenje mogućnosti spektrometra od mjerenja transmitancije (apsorbancije) u otopinama i transparentnim čvrstim materijalima sve do mjerenja reflektancije neprozirnih čvrstih materijala, bilo kompaktnih bilo praškastih.^[67]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Reaktor

Prije same reakcije potrebno je imati valjani reaktor, odnosno elektrokemijsku ćeliju. Za potrebe eksperimenta dizajnirana je i izrađena teflonska elektrokemijska ćelija cilindričnog oblika te su izrađeni razni teflonski nastavci s otvorom na dnu i plastični poklopac s otvorom za elektrodu (**Slika 19**). Dizajn ćelije napravljen je u programu AutoCAD. Ćelija je napravljena rezanjem teflonskog cilindra prema dizajnu. Dimenzije elektrokemijske ćelije su 8 x 10 cm, dok su dimenzije nastavaka i poklopca 8 x 1 cm.



Slika 19. Izrađena teflonska elektrokemijska ćelija s nastavcima

3.2. Priprava elektrolita

Odvaga za pripravu organskog elektrolita etilen glikola s 0,3 wt% NH_4F i 12 wt% DI H_2O napravljena je na analitičkoj vagi s preciznošću 0,0001 g. Pripremljeno je 100 mL elektrolita prilikom čega se odvagalo 0,334 g NH_4F , a menzutom se odmjerilo 12 mL destilirane H_2O i 88 mL etilen glikola. Odvaga se presipala u plastičnu bočicu nakon čega se ulila voda, a zatim etilen glikol. Elektrolit se zatim miješao 30 minuta na magnetskoj miješalici s brzinom miješanja od 250 okretaja u minuti.

3.3. Priprema titanija

Titanijeva metalna ploča izrezana je na pločicu dimenzija 15 x 20 mm. Izrezana pločica podvrgnuta je čišćenju u ultrazvučnoj kupelji u 4 slijeda u trajanju od 10 min: izopropanol, etanol, aceton i destilirana H₂O je nakon toga osušena koristeći N₂ i ozonizirana 15 min pri 25 °C u ozonizatoru.

3.4. Cijevna peć

Titanijeva pločica se prije same anodizacije stavlja u cijevnu peć na zagrijavanje na temperaturu od 400 °C u prisutnosti odgovarajućeg plina (N₂, odnosno zraku) ili odsutnosti istog (vakuum), ovisno o pokusu, u trajanju od 2 h. Za usporedbu jedna pločica nije obrađena.

3.5. Anodizacija

Nakon čišćenja, odnosno termičke obrade, na pločicu se postavi bakreni kontakt, preko obostrano samoljepljive ugljikove trake, te okvir unutar kojeg će se provoditi elektrokemijska oksidacija titanija. Tako pripremljena Ti – pločica postavlja se u kućište (**Slika 20**) te se na nju stavlja teflonska, cilindrična, elektrokemijska ćelija koja se je potom kopčama dobro učvrstila kako ne bi došlo do curenja elektrolita (**Slika 21**). Na dnu teflonske ćelije nalazi se otvor s istim dimenzijama kao i okvir.



Slika 20. Kućište elektrokemijske ćelije



Slika 21. Sastavljena elektrokemijska ćelija

Nakon što je sve učvršćeno, izrađeni bakreni kontakt spaja se na pozitivan kontakt (anoda) izvora istosmjerne struje, dok se platinska protuelektroda spaja na negativan kontakt (katoda) izvora istosmjerne struje. U strujni krug serijski se spaja ampermetar koji se spaja na računalo. Na **Slici 22** prikazana je posložena aparatura. Površina Pt – elektrode paralelna je s otvorom u teflonskoj ćeliji te istih dimenzija. Kada je sve spremno, dodaje se pripremljeni organski elektrolit sve dok Pt – elektroda ne bude uronjena u otopinu te se propušta istosmjerna struja s naponom od 60 V naredna 1,5 sata. Nakon 1,5 h, dobivene amorfnе TiO_2 nanocjevčice se ispiru destiliranom H_2O i etanolom te se suše u sušioniku nakon čega se stavljaju u peć za žarenje na $450\text{ }^\circ\text{C}$.



Slika 22. Aparatura korištena za anodizaciju

3.6. Karakterizacija

Morfološke karakteristike uzoraka ispitane su SEM-om (Thermo Fisher Scientific model Axia™ ChemiSEM [Waltham, MA, USA]) u SE načinu rada na Zavodu za kemiju materijala Instituta Ruđer Bošković.

Strukturna svojstva početnog sloja dobivena su rendgenskom analizom na uređaju Bruker D8 Advance pomoću $\text{CuK}\alpha$ zračenja u kontinuiranom načinu rada. Parametri analize podešeni su na struju 25 mA i napon 40 kV, a brzina pretraživanja bila je $2,00^\circ \text{ min}^{-1}$ uz korak $0,02^\circ$ u području od 2 do $60^\circ 2\theta$. Upadni kut iznosio je $1,6^\circ$.

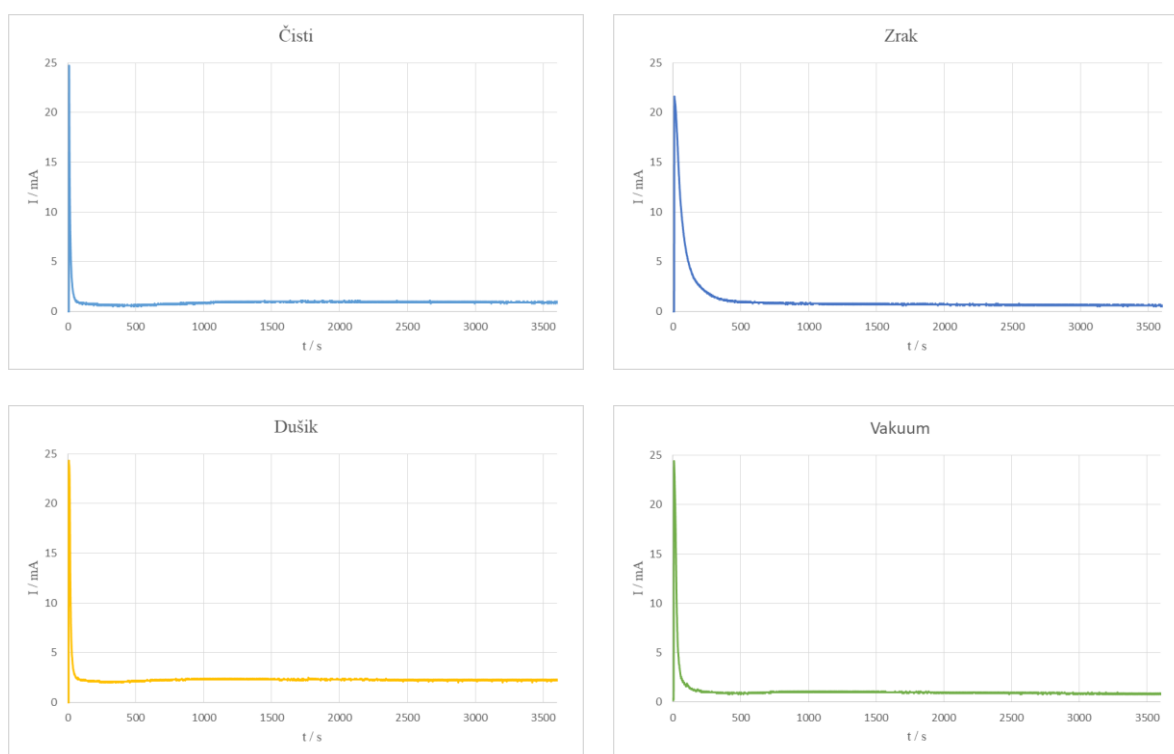
Mikroskopija atomskom silom provedena je korištenjem Nanosurf CoreAFM AFM-a pri sobnoj temperaturi. Korišten je nekontaktni način snimanja (*engl. Dynamic Force*) uz Tap 300AI-G vrh duljine $125 \mu\text{m}$, širine $30 \mu\text{m}$, radijusa 10 nm , nominalne frekvencije 300 kHz . Slike su obrađene korištenjem Nanosurf programa za obradu.

UV-VIS DRS spektroskopska analiza provedena je na uređaju Ocean Optics QEPRO uz upotrebu integrirajuće sfere (DH-2000-DUV i ISP-50-8-R-GT). Analiza svakog uzorka sastojala se od najmanje tri mjerenja, te je reflektancija izražena kao aritmetička sredina. Spektar difuzne refleksije snimljen je u rasponu od $300 - 900 \text{ nm}$, a kao standard bjeline korišten je barit (BaSO_4).

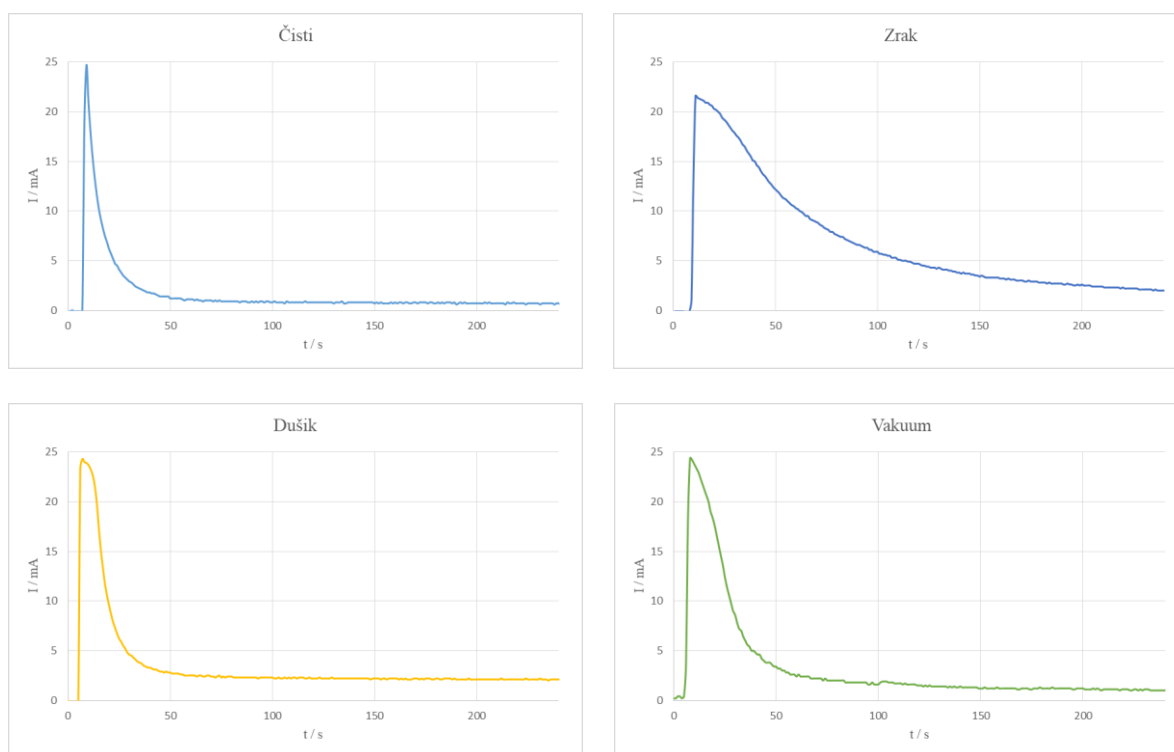
4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Ovisnost struje o vremenu anodizacije

Na Slikama 23 i 24 prikazani su $I - t$ dijagrami provedenih anodizacija. U sva četiri slučaja prisutan je karakterističan pik struje koji ukazuje na odvijanje procesa anodizacije, isto tako u sva četiri slučaja dolazi do ustaljenja vrijednosti struje. Odmah je uočljivo kako je najviša vrijednost struje postignuta pri anodizaciji Ti folije koja nije bila podvrgnuta predobradi, ali isto tako možemo uočiti kako vrijednost struje naglo pada dok kod ostalih provedenih anodizacija vrijednost struje pada sporije. Anodizacije Ti folije grijane u prisutnosti zraka postiže najnižu vrijednost struje, ali zato vrijednost iste pada najsporije. U slučaju Ti folije grijane u prisutnosti dušika primjećujemo kako je vrijednost struje nakon ustaljenja viša naspram ostalih (otprilike 2,2 mA).



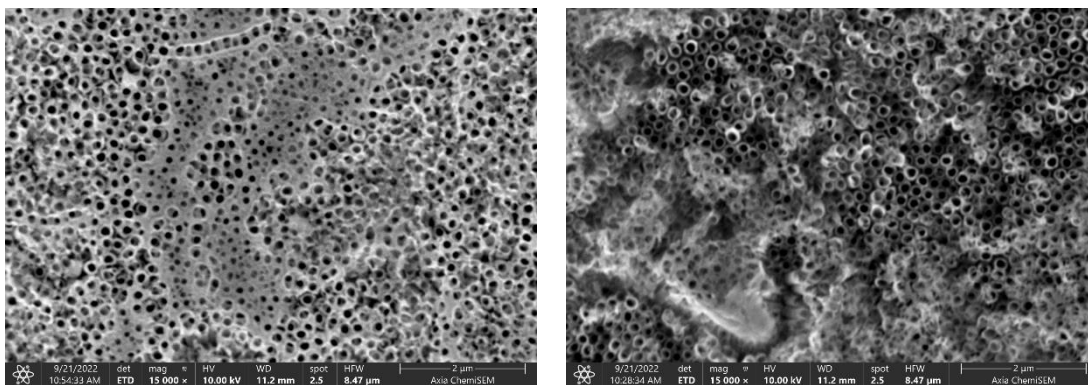
Slika 23. Dijagrami ovisnosti struje o vremenu svih provedenih anodizacija



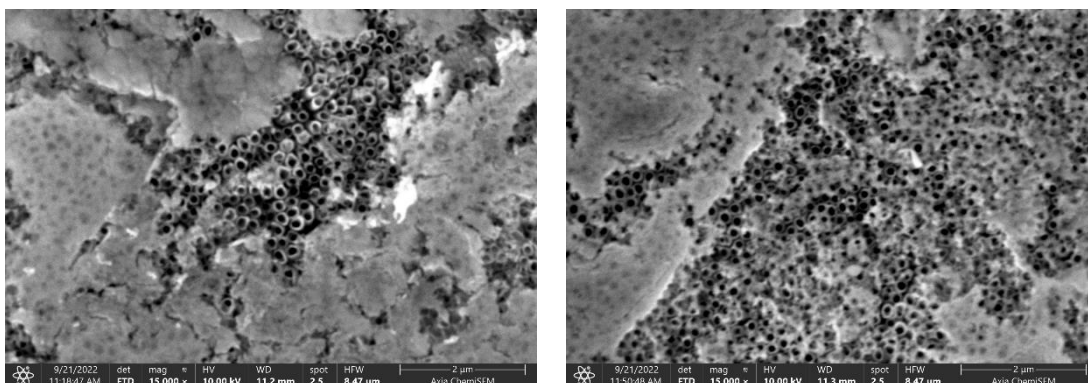
Slika 24. Uvećani dijagrami ovisnosti struje o vremenu svih provedenih anodizacija

4.2. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)

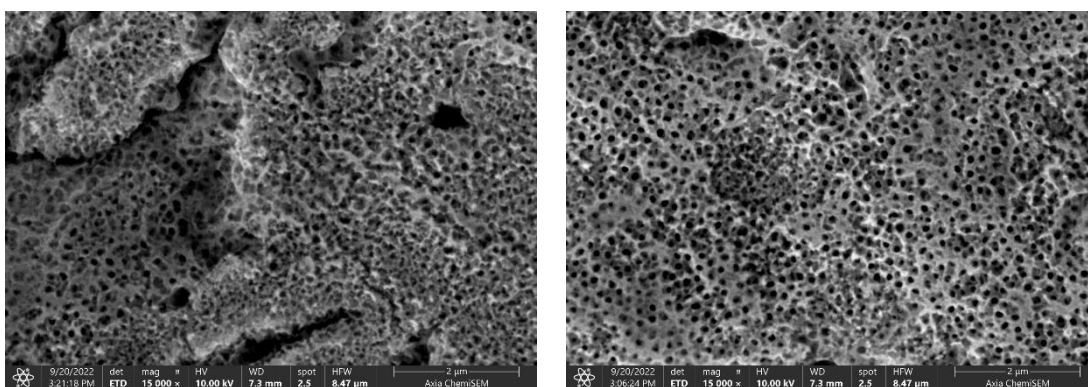
Na **Slikama 25 – 28** nalaze se SEM mikrografije dobivenih TiO_2 nanocjevčica poslije žarenja na $450\text{ }^\circ\text{C}$. Odmah možemo primijetiti kako se strukture uzoraka značajno razlikuju zbog čega možemo pretpostaviti da obrada Ti folije prije anodizacije ima utjecaj na strukturu samoorganizirajućih TiO_2 nanocjevčica. Na SEM mikrografijama neobrađene Ti folija uočavamo prisutnost amorfnih (**Slika 25**, lijevo) i uređenih struktura samoorganiziranih TiO_2 nanocjevčica (**Slika 25**, desno). Kod Ti folije grijane u zraku jasno se vide samoorganizirane TiO_2 nanocjevčice visoke uređenosti, ali postoji veliki dio ravnih ploha titana koje su zbog grijanja dijelom raspucane. U slučaju Ti folije grijane u dušiku nemamo jasno definirane TiO_2 nanocjevčice, već opažamo nepravilne porozne strukture nalik spužvi te pokoje veće šupljine (**Slika 27**, lijevo). Na prvi pogled Ti folija grijana u vakuumu nalikuje na mješavinu Ti folije grijane na zraku te neobrađene Ti folije. Međutim, kada pogledamo malo bolje, primjećujemo kako su prisutne uređene strukture gusto pakiranih TiO_2 nanocjevčica koje na dijelovima prekriva sloj nepravilnih poroznih struktura.



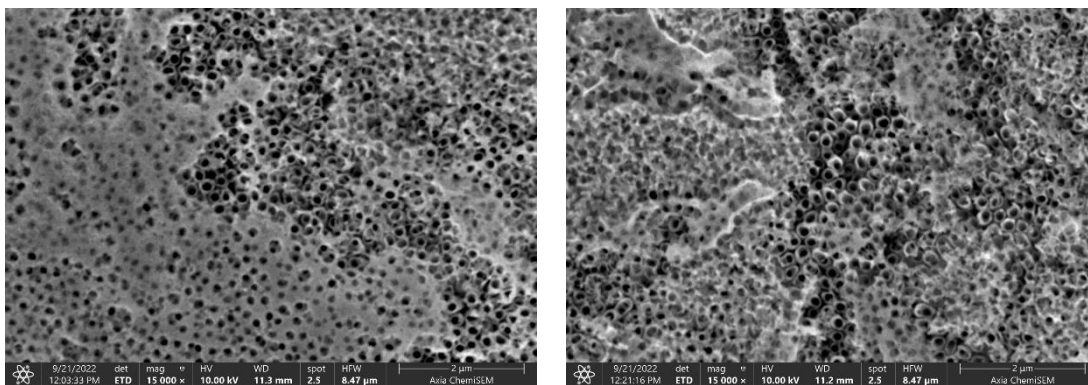
Slika 25. SEM mikrografije TiO_2 nanocjevčica na povećanju od 15000x nakon žarenja na $450\text{ }^\circ\text{C}$ (bez obrade)



Slika 26. SEM mikrografije TiO_2 nanocjevčica na povećanju od 15000x nakon žarenja na $450\text{ }^\circ\text{C}$ (Ti grijan na $400\text{ }^\circ\text{C}$ u zraku)



Slika 27. SEM mikrografije TiO_2 nanocjevčica na povećanju od 15000x nakon žarenja na $450\text{ }^\circ\text{C}$ (Ti grijan na $400\text{ }^\circ\text{C}$ u dušiku)



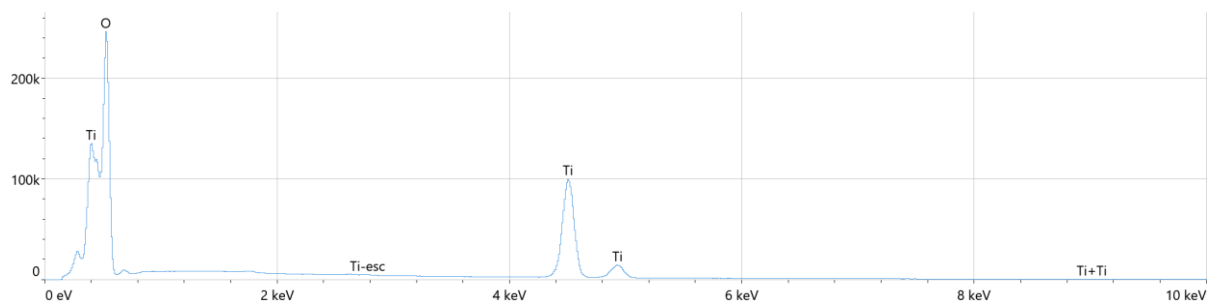
Slika 28. SEM mikrogafije TiO₂ nanocjevčica na povećanju od 15000x nakon žarenja na 450 °C (Ti grijana na 400 °C u vakuumu)

4.3. Energijski razlučujuća rendgenska spektroskopija (EDS)

Ti folija grijana je u prisutnosti različitih plinova (ili odsutnosti istih) s ciljem izazivanja promijene u strukturi, odnosno mikrostrukturi te proučavanjem utjecaj na rast samoorganiziranih TiO₂ nanocjevčica. Kako bi utvrdili promjenu kemijskog sastava, snimljena je energijska razlučujuća rendgenska spektroskopija. Rezultati analize nalaze se u **Tablicama 2 – 5** te **Slikama 29 – 32**.

Tablica 2. Kvalitativni rezultati EDS analize TiO₂ nanocjevčica neobrađene Ti folije

Element	Atom / %	Atom / % Pogreška	wt / %	wt % Pogreška	Neto broj
O	58.4	0.3	32.0	0.2	1 037 591
Ti	41.6	0.1	68.0	0.2	3 003 847

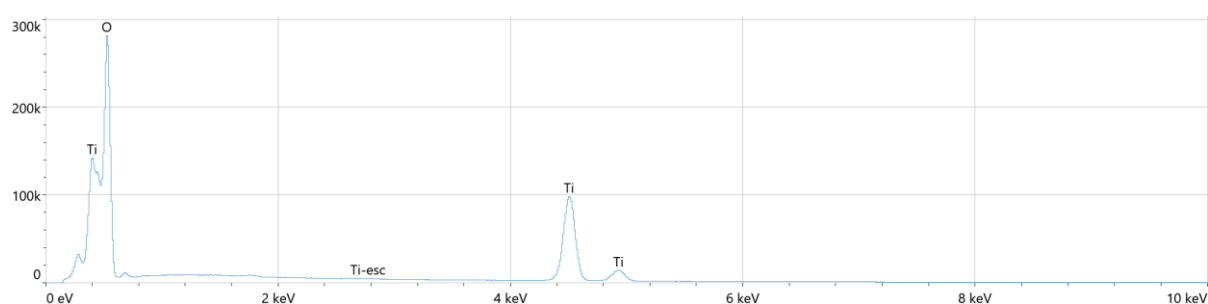


Slika 29. Grafički prikaz kvalitativne EDS analize TiO₂ nanocjevčica neobrađene Ti folije

Rezultati analize Ti folije pokazuju karakteristične odzive za atome Ti i O, što je i očekivano obzirom da nije bilo nikakve obrade prije same elektrokemijske anodizacije.

Tablica 3. Kvalitativni rezultati EDS analize TiO₂ nanocjevčica Ti folije grijane na 400 °C u zraku

Element	Atom / %	Atom / % Pogreška	wt / %	wt / % Pogreška	Neto broj
O	61.5	0.3	34.8	0.2	1 215 424
Ti	38.5	0.1	65.2	0.2	3 052 967

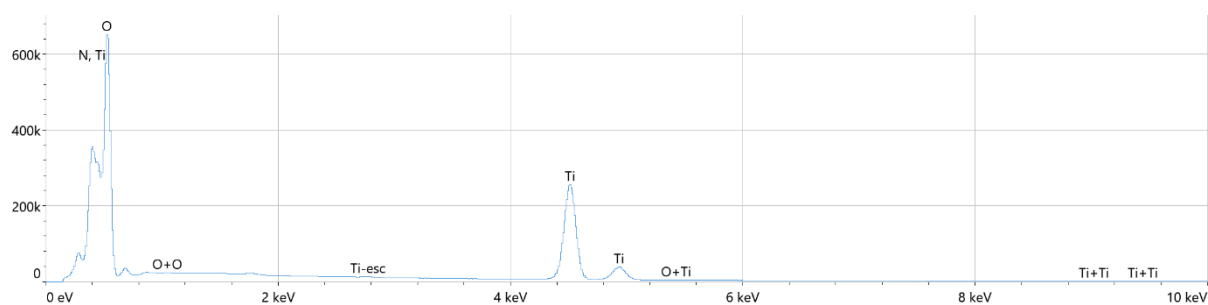


Slika 30. Grafički prikaz kvalitativne EDS analize TiO₂ nanocjevčica Ti folije grijane na 400 °C u zraku

Rezultati analize Ti folije grijane na 400 °C u zraku nešto su drugačiji od rezultata neobrađene Ti folije. Primjećuje se blagi rast atomskog i masenog udjela kisika (otprilike 3%). Blagi rast oba udjela možemo pripisati grijanju folije u zraku, odnosno možemo pretpostaviti kako se kisik iz zraka adsorbirao na površini Ti folije. Valjalo bi ponoviti eksperiment gdje Ti foliju grijemo u atmosferi kisika i onda usporediti udjele kisika. Također, povećani udio kisika vjerojatno je razlog pucanja ploha kojih možemo vidjeti na **Slici 26**, obzirom da povećanje udjela kisika u Ti leguri je čini podložnijom pucanju.^[68]

Tablica 4. Kvalitativni rezultati EDS analize TiO₂ nanocjevčica Ti folije grijane na 400 °C u dušiku

Element	Atom / %	Atom / % Pogreška	wt / %	wt / % Pogreška	Neto broj
N	2.3	0.1	1.1	0.0	322 362
O	52.6	0.5	27.8	0.3	2 033 474
Ti	45.0	0.1	71.2	0.2	8 139 528

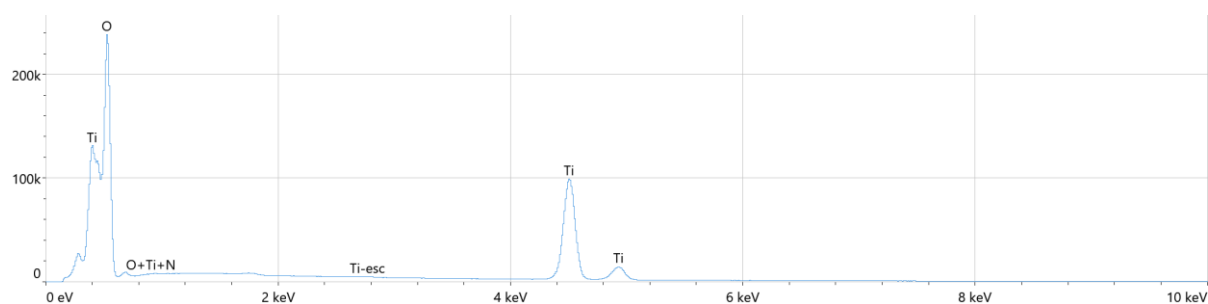


Slika 31. Grafički prikaz kvalitativne EDS analize TiO₂ nanocjevčica
Ti folije grijane na 400 °C u dušiku

Kod rezultata Ti folije grijane na 400 °C u dušiku odmah možemo primijetiti kako uz odzive Ti i O imamo odziv N, ali to smo mogli pretpostaviti obzirom na predobradu. Udio dušika je veoma malen obzirom da je Ti folija grijana u atmosferi dušika, dok je u slučaju Ti folije grijane u zraku došlo do povećanja udjela kisika iako je udio kisika u zraku znatno manji. S druge strane, dušik je inertni plin pa je moguće da je upravo to razlog slabog rasta udjela dušika.

Tablica 5. Kvalitativni rezultati EDS analize TiO₂ nanocjevčica
Ti folije grijane na 400 °C u vakuumu

Element	Atom / %	Atom / % Pogreška	wt / %	wt / % Pogreška	Neto broj
O	57.6	0.3	31.2	0.2	992 669
Ti	42.4	0.1	68.8	0.2	2 959 908



Slika 32. Grafički prikaz kvalitativne EDS analize TiO₂ nanocjevčica
Ti folije grijane na 400 °C u vakuumu

Ti folija grijana u vakuumu ne pokazuje nikakve promjene u udjelima, što nije iznenađujuće obzirom da nije bilo prisutnog plina koji bi se mogao adsorbirati na površinu Ti folije.

Za daljnja ispitivanja bilo bi poželjno provesti grijanje u atmosferi plemenitih plinova i atmosferi vodika.

4.4. Rendgenska difrakcija (XRD)

Proveli smo rendgensku difrakcijsku analizu pod malim kutom kako bi odredili kristalnu strukturu dobivenih TiO₂ nanocjevčica. Analizu smo proveli nakon same anodizacije te nakon žarenja. Dobivene difraktograme moguće je vidjeti na **Slikama 33** odnosno **34**, a u **Tablicama 6 – 8** nalaze se karakteristični pikovi za Ti te rutil i anatas.^[69]

Tablica 6. Popis karakterističnih odziva za titanij

Titanij	
2θ / °	intenzitet
35,094	250
38,422	300
40,171	1000
53,005	130
62,951	110
70,663	110
74,16	10
76,221	90
77,37	60

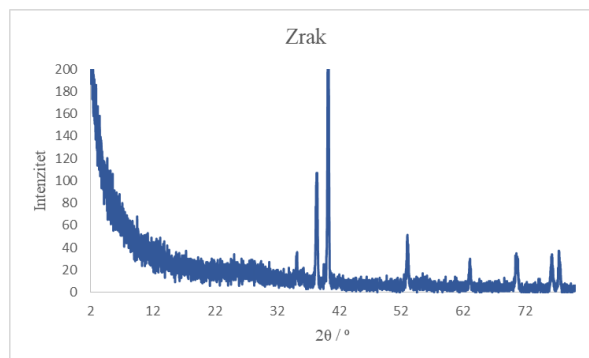
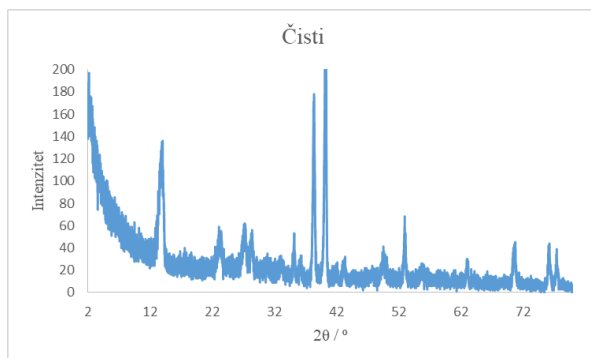
Tablica 7. Popis karakterističnih odziva za anatas

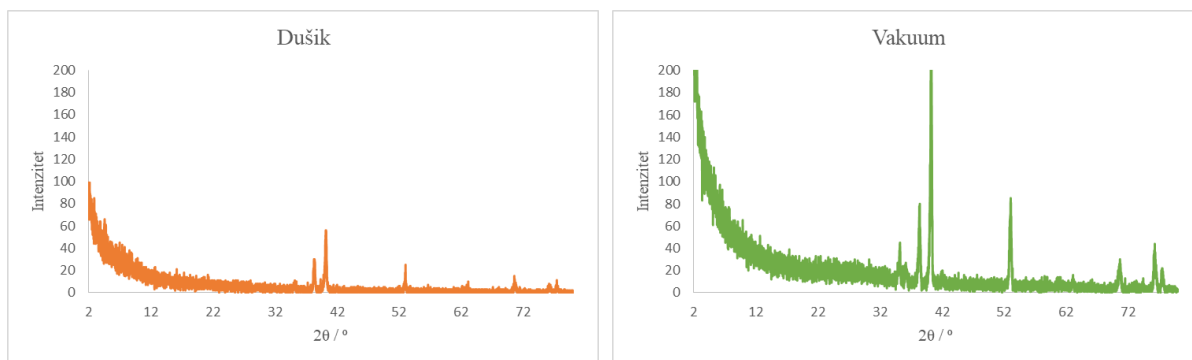
Anatas	
2θ / °	intenzitet
25,281	1000
36,947	100
37,801	200
38,576	100
48,05	350
53,891	200
55,062	200

62,121	40
62,69	140
68,762	60
70,311	60
74,031	20
75,032	100
76,02	40
80,727	20

Tablica 8. Popis karakterističnih odziva za rutil

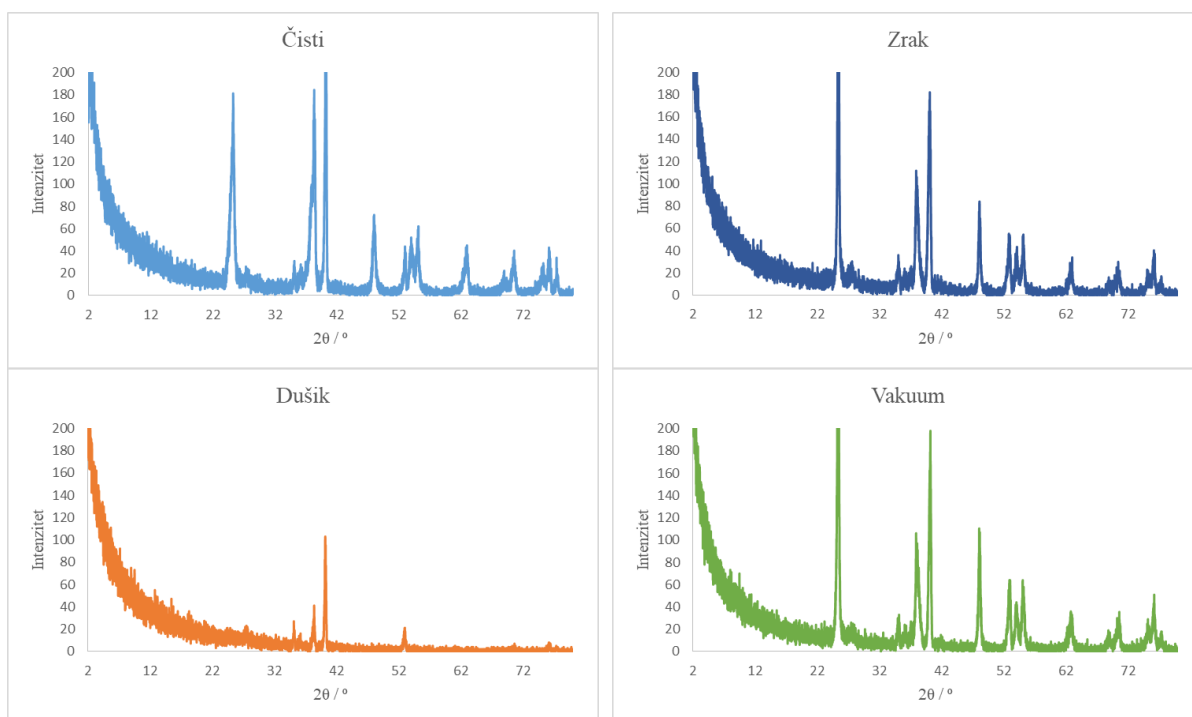
Rutil	
$2\theta / ^\circ$	intenzitet
27,447	1000
36,086	500
39,188	80
41,226	250
44,052	100
54,323	600
56,642	200
62,742	100
64,04	100
65,48	20
69,01	200
69,79	120
72,41	20
74,411	10
76,51	40
79,822	20





Slika 33. Difraktogrami uzoraka TiO_2 nanocjevčica prije žarenja

Difraktogrami svih uzoraka prije žarenja sadrže karakteristične pikove za Ti, s tim da su pikovi na $38,422^\circ$, $40,171^\circ$ i $53,891^\circ$ 2θ najizraženiji. Možemo zamijetiti kako su spomenuti pikovi u obrađenim folijama manji naspram neobrađene Ti folije. Uočljivi su karakteristični pikovi za anatas i rutil u svim uzorcima prije žarenja, ali su veoma slabo izraženi.

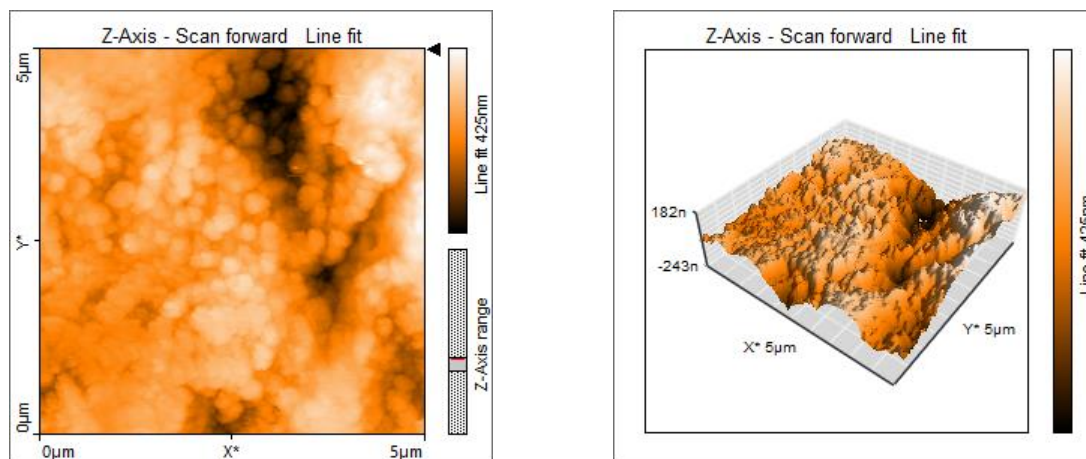


Slika 34. Difraktogrami uzoraka TiO_2 nanocjevčica poslije žarenja

Odmah možemo uočiti razliku između difraktograma prije i poslije žarenja. Do izražaja dolaze karakteristični pikovi za anatas, ponajviše pik na $25,281^\circ$ 2θ . Pikovi karakteristični za rutil su jedva primjetni. Karakteristične odzivi za Ti su prisutni u oba slučaja (prije i poslije žarenja).

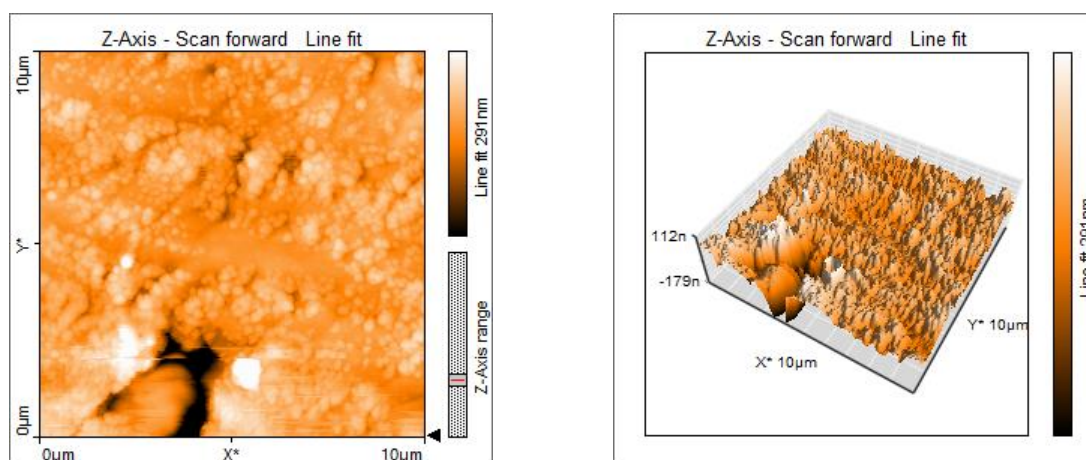
4.5. Mikroskopija atomskih sila (AFM)

Snimljene su AFM mikrografije uzoraka TiO_2 nanocjevčica kako bi dobili uvid u hrapavost površine te korištenjem programa Nanosurf odrediti brojčanu vrijednost hrapavosti površine. Mikrografije uzoraka prikazane su na **Slikama 35 – 38**.



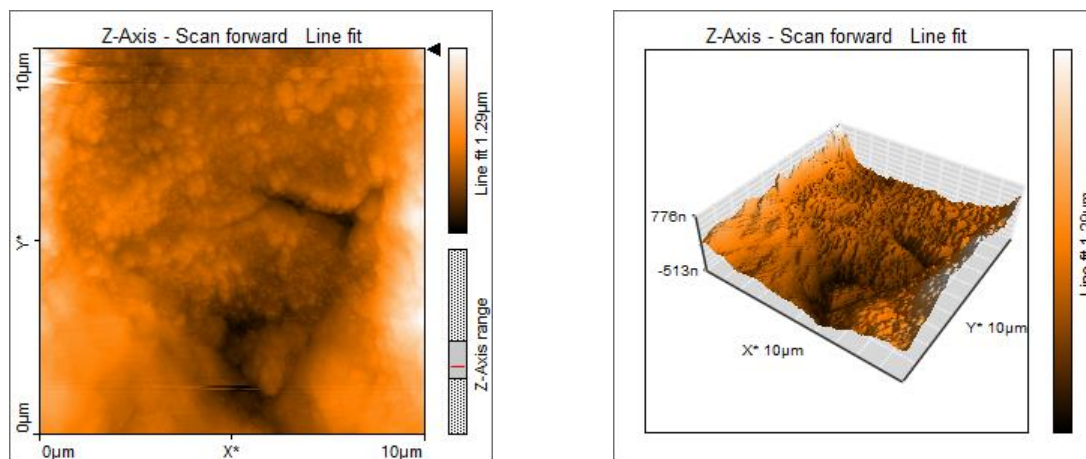
Slika 35. AFM mikrografije TiO_2 nanocjevčica nakon žarenja (bez obrade)

Tamnije nijanse na mikrografiji odgovaraju nižim dijelovima reljefa uzorka, dakle možemo pretpostaviti da je riječ o šupljini u gornjem dijelu **Slike 35** (lijevo), što je i potvrđeno na 3D prikazu (desno). Obzirom da je promjer nanocjevčica izrazito malen, AFM ih ne može očitati kao kružice već ih prikazuje kao točke, dakle bijele točke (i vrhovi u 3D prikazu) odgovaraju samoorganizirajućim TiO_2 nanocjevčicama. Primjećujemo kako struktura nije pretjerano uređena. Brojčana vrijednost hrapavosti površine iznosi 55,575 nm.



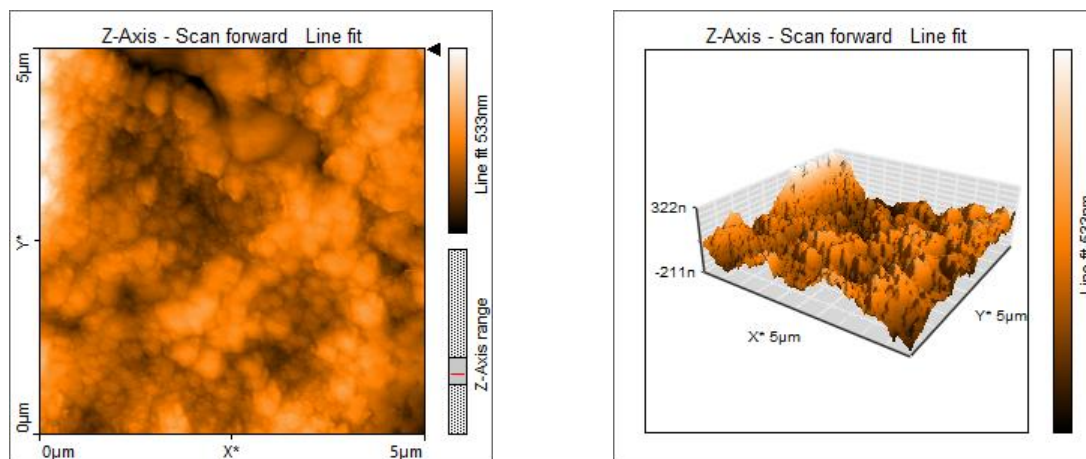
Slika 36. AFM mikrografije TiO_2 nanocjevčica nakon žarenja (grijane na 400 °C u zraku)

Obzirom da površina uzorka grijanog na 400 °C u zraku ima jasnije izražene svjetlije dijelove i visina uzorka je ujednačenija, možemo pretpostaviti kako je struktura uređenija. Tu pretpostavku možemo poduprijeti i rezultatima SEM mikrografija, gdje se jasno vidi uređenija struktura, a tamniji dio odgovara pucanju Ti plohe. Hrapavost površine iznosi 28,107 nm.



Slika 37. AFM mikrografije TiO₂ nanocjevčica nakon žarenja (grijane na 400 °C u dušiku)

Mikrografija uzorka grijanog na 400 °C u dušiku izgleda veoma nedefinirano, što odgovara saznanjima iz SEM mikrografije istog uzorka. Hrapavost površine ovog uzorka iznosi 154,4 nm, što je daleko najveća bilježena hrapavost među uzorcima.

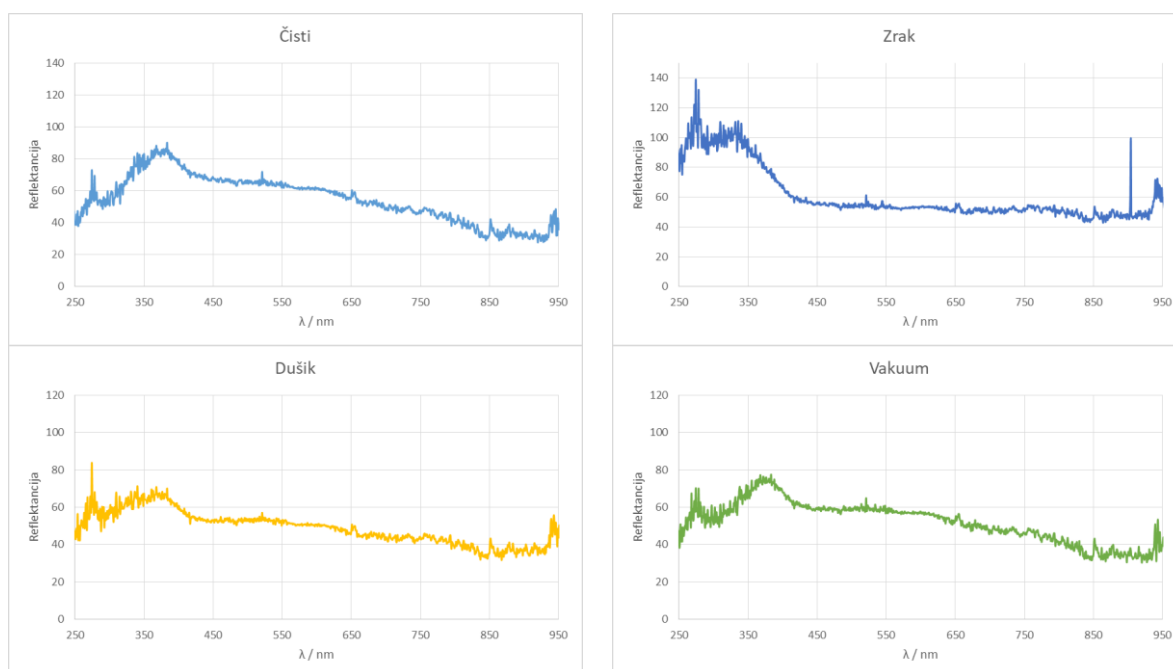


Slika 38. AFM mikrografije TiO₂ nanocjevčica nakon žarenja (grijane na 400 °C u vakuumu)

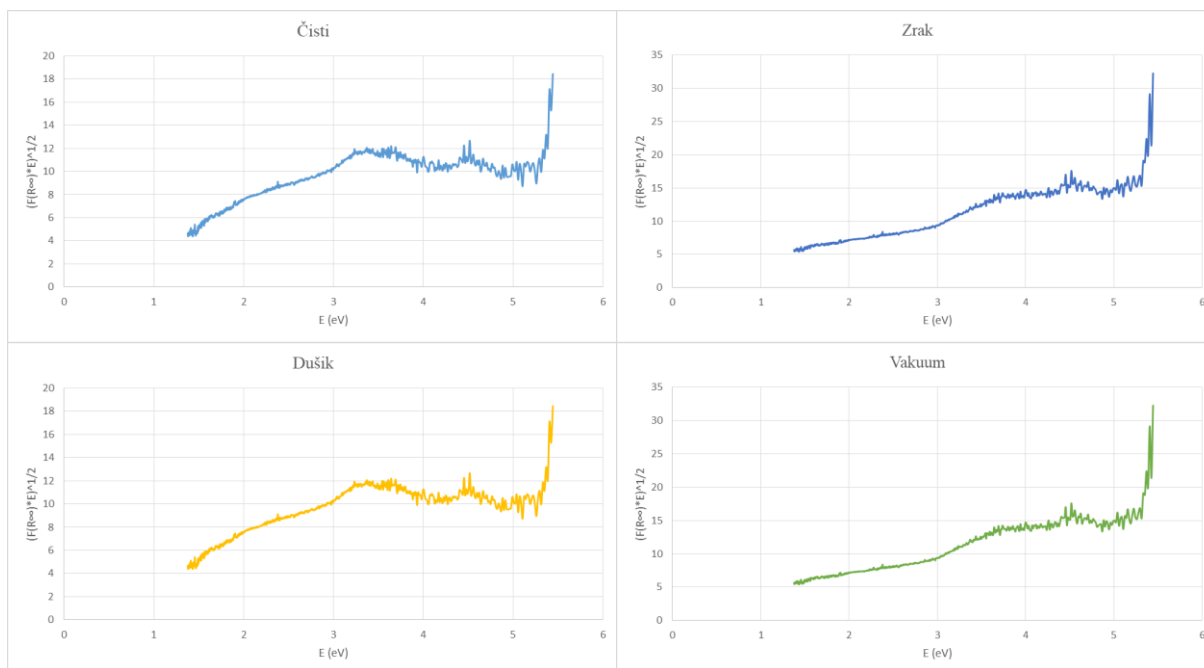
Mikrografija uzorka grijanog pri 400 °C u vakuumu priliči mikrografiji uzorak bez obrade. Uzmemo li u obzir SEM mikrografije istog uzorka možemo pretpostaviti kako površinski porozni sloj TiO₂ remeti analizu te ne možemo vidjeti jasno definiranu uređenu strukturu kao što je vidimo na SEM mikrografijama. Izračunata hrapavost površine iznosi 54,81 nm, što je otprilike jednako uzorku koji nije podvrgnut grijanju, ali obzirom da AFM mikrografije uzoraka priliče jedna drugoj, to opažanje nije iznenađujuće.

4.6. UV-Vis difuzna refleksijska spektroskopija (DRS)

Snimljena je UV-Vis difuzna refleksijska spektroskopija uzoraka te su rezultati analize prikazani na **Slici 39**. Iz dobivenih rezultata se crtaju Taucovi dijagrami iz kojih se onda kasnije određuje energija zabranjene zone. Taucovi dijagrami uzoraka prikazani su na **Slici 40**.



Slika 39. Grafički prikaz ovisnosti reflektancije o valnoj duljini za uzorke TiO₂ nanocjevčica



Slika 41. Taucov grafički prikaz za indirektan prijelaz ($n=1/2$)

Iz dobivenih grafova je određena energija zabranjene zone za sve uzorke. Rezultati su prikazani u **Tablici 9**.

Tablica 9. Izračunate vrijednosti zabranjene zone analiziranih uzoraka

	Eg za $n=1/2$ / eV
Bez obrade	0,999
Zrak	1,498
Dušik	1,421
Vakuum	1,498

Rezultati se znatno razlikuju od literaturnih podataka, $E_g = 3,2$ eV za TiO_2 , dakle dobiveni rezultati su nevažeci. UV-Vis DRS analiza se koristi za analizu praškastih ili hrapavih uzoraka pa možemo pretpostaviti kako je to razlog velikog odstupanja rezultata od stvarne vrijednosti. Naime, sinteza samoorganizirajućih TiO_2 nanocjevčica se provodila na Ti foliji i sinteza se provela samo na sredini folije, dakle ostatak folije je netaknuti Ti. Elementarni Ti ima karakteristični metalni odsjaj koji onda može remetiti UV-Vis DRS analizu. Taj problem bi mogli otkloniti anodizacijom veće površine Ti folije ili pokrivanjem dijela čiste Ti folije bez nanocjevčica.

5. ZAKLJUČAK

Uspješno su sintetizirane samoorganizirajuće TiO₂ nanocjevčice metodom elektrokemijske anodizacije Ti folije. Žarenjem uzoraka na 450 °C TiO₂ nanocjevčice kristaliziraju u anatas. Tri uzorka su podvrgnuta grijanju na 400 °C u različitim atmosferama u svrhu ispitivanja utjecaja strukture i mikrostrukture na rast i svojstva TiO₂ nanocjevčica. Uočena je razlika između neobrađenog uzorka i obrađenih uzoraka te razlika između samih obrađenih uzoraka. Možemo pretpostaviti kako grijanje u prisutnosti zraka pozitivno utjecalo na parametar uređenosti samoorganizirajućih nanocjevčica, ali negativno na makroskopsku ujednačenosti filmova, tj. dolazilo je do pucanje uzorka zbog povećanog udjela kisika u uzorku. Grijanje u vakuumu nije značajnije utjecalo na kemijski sastav uzoraka, ali uočen je utjecaj na uređenost. Trebalo bi provesti SEM analizu prije i poslije žarenja kako bi dobili uvid na utjecaj žarenja na mikrostrukturu.

6. LITERATURA

- [1] Hulla, J. E., Sahu, S. C., Hayes, W. A. (2015) Nanotechnology: History and future. *Human & experimental toxicology* 34 (12), 1318-1321.
- [2] Diamanti, M. V., Del Curto, B., & Pedferri, M. (2011). Anodic oxidation of titanium: from technical aspects to biomedical applications, *Journal of Applied Biomaterials and Biomechanics* 9(1), 55-69.
- [3] Mura, F., Masci, A., Pasquali, M., & Pozio, A. (2010). Stable TiO₂ nanotube arrays with high UV photoconversion efficiency. *Electrochimica Acta* 55(7), 2246-2251.
- [4] Zhang, Q. S., Li, Q. L., Li, J. Q., & Bai, R. (2013). Photocatalysis of TiO₂ sheets prepared by templating filter paper. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 24(1), 85.
- [5] Ahn, T. K., Lee, D. H., Kim, T. S., Choi, S., Oh, J. B., Ye, G., & Lee, S. (2018). Modification of titanium implant and titanium dioxide for bone tissue engineering. *Novel Biomaterials for Regenerative Medicine*, fali svezak 355-368.
- [6] Fujishima, A., & Zhang, X. (2006). Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. *Comptes Rendus Chimie*, 9(5-6), 750-760.
- [7] Zu, G., Li, H., Liu, S., Li, D., Wang, J., & Zhao, J. (2018). Highly efficient mass determination of TiO₂ nanotube arrays and its application in lithium-ion batteries. *Sustainable Materials and Technologies*, 18, e00079.
- [8] Alev, O., Şennik, E., Kılınç, N., & Öztürk, Z. Z. (2015). Gas sensor application of hydrothermally growth TiO₂ nanorods. *Procedia engineering*, 120, 1162-1165.
- [9] Li, Y., Hagen, J., Schaffrath, W., Otschik, P., & Haarer, D. (1999). Titanium dioxide films for photovoltaic cells derived from a sol-gel process. *Solar energy materials and solar cells*, 56(2), 167-174.
- [10] Gong, D., Grimes, C., Varghese, O., Hu, W., Singh, R., Chen, Z., & Dickey, E. (2001). Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation, *Journal of Materials Research*, 16 (12) 3331-3334
- [11] Chen, C. C., Chung, H. W., Chen, C. H., Lu, H. P., Lan, C. M., Chen, S. F., Diao, E. W. G. (2008). Fabrication and characterization of anodic titanium oxide nanotube arrays of controlled length for highly efficient dye-sensitized solar cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(48), 19151-19157.
- [12] Serrano, E., Rus, G., & Garcia-Martinez, J. (2009). Nanotechnology for sustainable energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(9), 2373-2384.

- [13] Panwar, N. L., Kaushik, S. C., & Kothari, S. (2011). Role of renewable energy sources in environmental protection: A review. *Renewable and sustainable energy reviews*, 15(3), 1513-1524.
- [14] Dincer, I. (2000). Renewable energy and sustainable development: a crucial review. *Renewable and sustainable energy reviews*, 4(2), 157-175.
- [15] Kannan, N., & Vakeesan, D. (2016). Solar energy for future world: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 62, 1092-1105.
- [16] Bagher, A. M., Vahid, M. M. A., & Mohsen, M. (2015). Types of solar cells and application. *American Journal of optics and Photonics*, 3(5), 94-113.
- [17] <https://storage.glasistre.hr/MediaServer/Photos/Download/146585?Format=1>
(pristup 14.05.2022.)
- [18] Fraas, L. M. (2014). History of solar cell development. In *Low-cost solar electric power* (pp. 1-12). Springer, Cham.
- [19] Sharma, S., Jain, K. K., & Sharma, A. (2015). Solar cells: in research and applications—a review. *Materials Sciences and Applications*, 6(12), 1145.
- [20] [https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/e/e7/Fotoelektricna konverzija PN spoju.jpg/400px-Fotoelektricna konverzija PN spoju.jpg](https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/e/e7/Fotoelektricna_konverzija_PN_spoju.jpg/400px-Fotoelektricna_konverzija_PN_spoju.jpg) (pristup 14.05.2022.)
- [20] Majdandžić, Lj., *Fotonaponski sustavi*, Tehnička škola Ruđera Boškovića u Zagrebu, Zagreb, 2013.
- [21] https://encrypted-tbn0.gstatic.com/images?q=tbn:ANd9GcTuYGRs36U9_gDjh9ZCgJ_HIIDPhSL8HBJdKw&usqp=CAU (pristup 16.05.2022.)
- [22] Rauschenbach, H. S. (2012). *Solar cell array design handbook: the principles and technology of photovoltaic energy conversion*. Springer Science & Business Media.
- [23] Jung, H. S., & Park, N. G. (2015). Perovskite solar cells: from materials to devices. *Small*, 11(1), 10-25.
- [24] Günes, S., & Sariciftci, N. S. (2008). Hybrid solar cells. *Inorganica Chimica Acta*, 361(3), 581-588.
- [25] Kantesaria, S. (2014). Optimization of dye-sensitized solar cells (DSSCs) through co-adsorption and tri-adsorption of organic dyes. *Chronicle of The New Researcher*, 1(1), 13-18.
- [26] Correa Baena, J. P. (2014). *Doped-Tin Oxide Aerogels in Dye-Sensitized Solar Cells*
- [27] <https://repozitorij.fkit.unizg.hr/islandora/object/fkit:381> (pristup 20.05.2022.)

- [28] Sofyan, N., Ridhova, A., Yuwono, A. H., & Udhiarto, A. (2017). Fabrication of solar cells with TiO₂ nanoparticles sensitized using natural dye extracted from mangosteen pericarps. *International Journal of Technology*, 8(7), 1229-1238.
- [29] Bella, F. (2015). Polymer electrolytes and perovskites: lights and shadows in photovoltaic devices. *Electrochimica Acta*, 175, 151-161.
- [30] Song, Z., Wathage, S. C., Phillips, A. B., & Heben, M. J. (2016). Pathways toward high-performance perovskite solar cells: review of recent advances in organo-metal halide perovskites for photovoltaic applications. *Journal of photonics for energy*, 6(2), 022001.
- [31] Kim, H. S., Lee, C. R., Im, J. H., Lee, K. B., Moehl, T., Marchioro, A., Park, N. G. (2012). Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%. *Scientific reports*, 2(1), 1-7.
- [32] Zheng, S., Wang, G., Liu, T., Lou, L., Xiao, S., & Yang, S. (2019). Materials and structures for the electron transport layer of efficient and stable perovskite solar cells. *Science China Chemistry*, 62(7), 800-809.
- [33] The European Commission, COMMISSION RECOMMENDATION of 18 October 2011 on the definition of nanomaterial, *Official Journal of the European Union*, 54 (2011) 38-40.
- [34] <https://repozitorij.etfos.hr/islandora/object/etfos:2799> (pristup 20.05.2022.)
- [35] Kurajica, S., & Lučić Blagojević, S. (2017). *Uvod u nanotehnologiju*. Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 242-245.
- [36] Saleh, T. A. (2020). Nanomaterials: Classification, properties, and environmental toxicities. *Environmental Technology & Innovation*, 20, 101067.
- [37] Prezentacija s Fakulteta elektrotehnike i računarstva Zagreb https://www.fer.unizg.hr/download/repository/proizvodnja_nanostruktura.pdf (pristup 25.05.2022.)
- [38] Mansfield, E., Kaiser, D. L., Fujita, D., & Van de Voorde, M. (Eds.). (2017). *Metrology and standardization for nanotechnology: protocols and industrial innovations*. John Wiley & Sons. 75-98.
- [39] <https://www.intechopen.com/books/nanoelectronics-and-materials-development/aspects-of-nanoelectronics-in-materials-development> (pristup 25.05.2022.)
- [40] Tour, J. M. (2014). Top-down versus bottom-up fabrication of graphene-based electronics. *Chemistry of Materials*, 26(1), 163-171.
- [41] Veiga, C., Davim, J. P., & Loureiro, A. J. R. (2012). Properties and applications of titanium alloys: a brief review. *Rev. Adv. Mater. Sci*, 32(2), 133-148.
- [42] <http://www.metalspiping.com/the-crystal-structure-of-titanium.html> (pristup 25.05.2022.)

- [43] Freese, H. L., Volas, M. G., & Wood, J. R. (2001). Metallurgy and technological properties of titanium and titanium alloys. In *Titanium in Medicine* (pp. 25-51). Springer, Berlin, Heidelberg.
- [44] Regonini, D., Bowen, C. R., Jaroenworarluck, A., & Stevens, R. (2013). A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO₂ nanotubes. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 74(12), 377-406.
- [45] Li, J. G., Ishigaki, T., & Sun, X. (2007). Anatase, brookite, and rutile nanocrystals via redox reactions under mild hydrothermal conditions: phase-selective synthesis and physicochemical properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, 11(13), 4969-4976.
- [46] <http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2.html> (pristup 26.05.2022.)
- [47] Chen, X., & Mao, S. S. (2007). Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. *Chemical reviews*, 107(7), 2891-2959.
- [48] Chen, X., & Mao, S. S. (2006). Synthesis of titanium dioxide (TiO₂) nanomaterials. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 6(4), 906-925.
- [49] Grimes, C. A., & Mor, G. K. (2009). *TiO₂ nanotube arrays: synthesis, properties, and applications*. Springer Science & Business Media.
- [50] Mandić, V., Plodinec, M., Kereković, I., Juraić, K., Janicki, V., Gracin, D., Gajović, A., Mogaš-Milanković, A., Willinger, M. G. (2017). Tailoring anatase nanotubes for the photovoltaic device by the anodization process on behalf of microstructural features of titanium thin film. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 168, 136-145.
- [51] Bessegato, G. G., Guaraldo, T. T., & Zanoni, M. V. B. (2014). Enhancement of photoelectrocatalysis efficiency by using nanostructured electrodes. *Modern electrochemical methods in nano, surface and corrosion science*, fali svezak 271-319.
- [52] Macak, J. M., Tsuchiya, H., Ghicov, A., Yasuda, K., Hahn, R., Bauer, S., Schmuki, P. (2007). TiO₂ nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 11(1-2), 3-18.
- [53] Nyein, N., Tan, W. K., Kawamura, G., Matsuda, A., & Lockman, Z. (2017). TiO₂ nanotube arrays formation in fluoride/ethylene glycol electrolyte containing LiOH or KOH as photoanode for dye-sensitized solar cell. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 343, 33-39.
- [54] Michalska-Domańska, M., Nyga, P., & Czerwiński, M. (2018). Ethanol-based electrolyte for nanotubular anodic TiO₂ formation. *Corrosion Science*, 134, 99-102.
- [55] https://myscope.training/#/SEMlevel_3_1 (pristupljeno 30.05. 2019.)

- [56] Vernon-Parry, K. D. (2000). Scanning electron microscopy: an introduction. *III-Vs Review*, 13(4), 40-44.
- [57] Bergstrom, J. S. (2015). *Mechanics of solid polymers: theory and computational modeling*. William Andrew.
- [58] Macan, J., Interna skripta: Struktura i svojstva anorganskih nemetalnih materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2006.
- [59] http://eskola.chem.pmf.hr/udzbenik/u104/Kristalografija.htm#_Toc37856292 (pristup 22.09.2022.)
- [60] Čižmar, T., Kojić, V., Rukavina, M., Brkljačić, L., Salamon, K., Grčić, I., Radetić, L., Gajović, A. (2020). Hydrothermal Synthesis of FeOOH and Fe₂O₃ Modified Self-Organizing Immobilized TiO₂ Nanotubes for Photocatalytic Degradation of 1H-Benzotriazole. *Catalysts*, 10(12), 1371.
- [61] Smilgies, D. M., Busch, P., Papadakis, C. M., & Posselt, D. (2002). Characterization of polymer thin films with small-angle X-ray scattering under grazing incidence (GISAXS). *Synchrotron Radiation News*, 15(5), 35-42.
- [62] www.afmworkshop.com (pristup 30.05.2021.)
- [63] Ohnesorge, F., & Binnig, G. (1993). True atomic resolution by atomic force microscopy through repulsive and attractive forces. *Science*, 260(5113), 1451-1456.
- [64] Kurajica, S., Vježbalište: AFM – Mikroskop atomskih sila, Interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, CeSaR 2021.
- [65] <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:160:512963> (pristup 30.05.2022.)
- [66] Kurajica, S., Mandić, V., Tkalčević, M., Mužina, K., & Munda, I. K. (2019). Određivanje zabranjene zone poluvodiča metodom UV-Vis difuzne refleksijske spektroskopije. *Kemija u industriji : Časopis kemičara i kemijskih inženjera Hrvatske*, 68 (9-10). pp. 415-426
- [67] Huang, S., Zhao, Q., Lin, C., Wu, C., Zhao, Y., Jia, W., & Mao, C. (2021). Effects of oxygen content on Charpy impact properties and crack resistance of α titanium alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 818, 141394.
- [68] https://www.icdd.com/?gclid=CjwKCAjw-L-ZBhB4EiwA76YzOZD_Zmzby9HmxDMwe-5JJXPy44AgRGqNbtQYGn9heFUTUU5smB6opRoCs54QAvD_BwE (pristup 25.09.2022.)

ŽIVOTOPIS

Jakov Tenžera [REDACTED] Živi u Zagrebu gdje je 2016. maturira XVIII. Gimnaziju u Zagrebu. Po završetku srednje škole, 2016. upisuje fakultet Kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu. U 2020. godini odrađuje stručnu praksu u Metalnoj galanteriji Vučetić te stiče akademski naziv sveučilišnog prvostupnika primijenjene kemije. Diplomski studij nastavlja na istom fakultetu gdje upisuje usmjerenje Specifični materijali i napredne tehnologije na studiju Primijenjene kemije.