

# Modifikacija TiO<sub>2</sub> nanocjevčica dobivenih elektrokemijskim postupkom-struktura i električna svojstva

---

Krajnović, Vedrana

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:877916>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-29**



FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Vedrana Krajnović

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Vedrana Krajnović

MODIFIKACIJA  $\text{TiO}_2$  NANOCJEVČICA DOBIVENIH  
ELEKTROKEMIJSKIM POSTUPKOM-STRUKTURA I ELEKTRIČNA  
SVOJSTVA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: izv. prof. dr. sc. Vladimir Dananić

Neposredni voditelj rada: dr. sc. Andreja Gajović

Članovi ispitnog povjerenstva:

izv. prof. dr. sc. Vladimir Dananić

prof. dr. sc. Zlata Hrnjak-Murgić

dr. sc. Andreja Gajović

Zagreb, rujan 2018.

## ZAHVALE

Ovaj rad je sufinancirala Hrvatska zaklada za znanost projektom IP-2014-09-9419.

Zahvaljujem se svim zaposlenicima u Laboratoriju materijala za konverziju energije i senzore, koji je dio Instituta Ruđer Bošković, koji su me primili u svoj tim i pripremili me za samostalan rad u laboratoriju. Posebno se zahvaljujem voditeljici laboratorija dr. sc. Andreji Gajović na ukazanoj prilici, da pod njenim vodstvom napravim eksperimentalni dio ovog rada i na savjetima za pisanje znanstvenih radova i općenito daljnji rad u znanosti. Zahvaljujem se i Ivani Panžić mag. chem. na pomoći oko izvođenja eksperimenata i savjetima koji su također doprinijeli kvaliteti ovog rada. Srdačno zahvaljujem Vedranu Kojicu mag. appl. chem. na korisnim savjetima i konstruktivnoj kritici. Zahvaljujem se dr. sc. Domagoju Beliću na snimanju uzoraka na SEM-u i dr. sc. Ani Šantić na mjerenjima impedancijske spektroskopije. Zahvaljujem se svome mentoru izv. prof. dr. sc. Vladimiru Dananiću na strpljenju i pomoći. Srdačno zahvaljujem i kolegicama Lari Bagladi i Mariji Ivezić na njihovoj podršci i pomoći. Zahvaljujem prethodno navedenim kolegicama i našem zajedničkom prijatelju K.P. na ugodnim druženjima izvan radnog okruženja. Zahvale i mome partneru Ivanu Piskoru na neprestanoj podršci i pomoći u teškim trenucima. Na kraju se zahvaljujem svojim roditeljima Sanji i Mladenu i prijateljici Tari na konstantnoj potpori i pomoći tijekom cjelokupnog školovanja.

## SAŽETAK RADA

Ključne riječi :  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  nanocjevčice,  $\text{BaTiO}_3$ , anodizacija, električna svojstva, senzorska svojstva

$\text{TiO}_2$  je zadnjih godina stekao veliku popularnost i kao običan oksid i kao nanostrukturiran, te se koristi u svakodnevnom životu i industriji. Svojstva  $\text{TiO}_2$  nanocjevčica se također intenzivno istraživati. Cilj ovog rada je na što jeftiniji i jednostavniji način sintetizirati  $\text{TiO}_2$  nanocjevčice te dekorirati površinu  $\text{TiO}_2$  nanocjevčica sa  $\text{BaTiO}_3$  nanočesticama sa svrhom istraživanja primjene za senzore svjetlosti. Kako bi se utvrdio utjecaj morfologije i strukture na funkcionalna svojstva dobivenog materijala, ispitala su se njihova morfološka, strukturna i električna svojstva. Dokazalo da se da anodizacija uistinu je izrazito efikasna metoda za kontroliranje rasta nanocjevčica. Dokazalo se i da je površina  $\text{TiO}_2$  nanocjevčica jako porozna, ali dekoriranjem te površine poroznost se smanjuje. Što mijenja svojstva, a time i primjenu takvog materijala. Dekoriranje također utječe i na anatasnu strukturu  $\text{TiO}_2$  nanocjevčica i samim time na električna svojstva istih. Dekoriranjem površine  $\text{TiO}_2$  nanocjevčica sa  $\text{BaTiO}_3$  nanočesticama, nanocjevčice dobivaju novo svojstvo, a to je fotovodljivost. Pokazalo se kako je fotovodljivost veća pri nižim frekvencijama i zadržava se i nakon prestanka osvjetljivanja uzorka.

## ABSTRACT

Key words: TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> nanotubes, BaTiO<sub>3</sub>, anodization, electrical properties, sensory properties

For the past few years TiO<sub>2</sub> has become widely known as a standard oxide, and as a nanostructure, and for its use in everyday life, and industry. Properties of TiO<sub>2</sub> nanotubes are being thoroughly investigated. The aim of this work was to synthesize TiO<sub>2</sub> nanotubes at the lowest cost and simplest way, and decorate its surface with BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles to study their use as light sensors. To determine the effects of morphology and structure on functional properties of the synthesized material, their morphological, structural, and electrical properties were measured. It was proven that the surface of TiO<sub>2</sub> nanotubes is very porous but with decorating the surface the porosity is being reduced. That will affect the properties, and the application of mentioned materials. Decoration of the surface will also affect the anatase structure of TiO<sub>2</sub> nanotubes and its electrical properties. Decoration of the TiO<sub>2</sub> nanotube surface with BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles will contribute to the new feature which is photoconductivity. It was proven that the photoconductivity is higher when the frequency is lower and it is retained even when the illumination has been stopped.

## Sadržaj

1. UVOD .....	1
2. OPĆI DIO .....	2
2.1. $TiO_2$ i njegove nanocjevčice .....	2
2.2. Princip rada anodizacije .....	4
2.3. $BaTiO_3$ nanočestice dobivene hidrotermalnom sintezom .....	5
2.4. Ramanova spektroskopija .....	7
2.5. SEM (pretražna elektronska mikroskopija).....	8
2.6. Impedancijska spektroskopija .....	10
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	12
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	15
5. ZAKLJUČAK.....	24
6. LITERATURA .....	25
7. ŽIVOTOPIS.....	27

## 1. UVOD

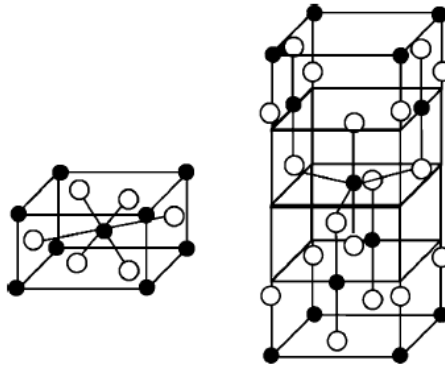
U posljednjih 20 godina puno se pažnje posvetilo  $\text{TiO}_2$  kao i njegovim nanostrukturama zbog njihovih izvanrednih svojstava.  $\text{TiO}_2$  je netoksični poluvodič niske cijene koji ima široku primjenu u svakodnevnom životu i industriji (DSSC, kozmetički proizvodi, biomedicinski implantati, boje za zidove).  $\text{TiO}_2$  nanocjevčice imaju identična svojstva kao i mezoporozni  $\text{TiO}_2$ , ali s nekim poboljšanjima. Jedan od jeftinijih i jednostavnijih načina za upravljanje oblikom i veličinom  $\text{TiO}_2$  nanocjevčica mijenjanjem procesnih parametara je metoda anodizacije.  $\text{TiO}_2$  nanocjevčice su i dobri prekursori za dobivanje kompleksnih spojeva titanijevih oksida. Jedan od takvih oksida je  $\text{BaTiO}_3$  koji također ima široku primjenu u proizvodnji termistora, kondenzatora, elektrooptičkih uređaja, pretvornika, itd. Jedan od najefikasnijih načina pripreme, s obzirom na cijenu, takvog oksidnog sloja na površini  $\text{TiO}_2$  nanocjevčica je hidrotermalna sinteza. Prethodno su izvođeni mnogi ekperimenti i istraživanja na tim materijalima, ali u ovom radu se fokusiralo na nastavak prijašnjih istraživanja Milivoja Plodineca (rad je naveden u literaturi pod brojem 11) na Institutu Ruđer Bošković u Laboratoriju materijala za konverziju energije i senzore. U spomenutom radu je opažena iznimno velika postojana foto vodljivost u uvjetima istosmjernog napona kod  $\text{TiO}_2$  nanocjevčica dekoriranih  $\text{BaTiO}_3$  a u ovom radu se, uz sintezu i karakterizaciju spomenutog materijala, istražila fotovodljivost u uvjetima i istosmjernog i izmjeničnog napona.

## 2. OPĆI DIO

### 2.1. $TiO_2$ i njegove nanocjevčice

Titanijev dioksid je poluvodič široke zabranjene zone (engl. band gap) i visoke kemijske stabilnosti, koji posjeduje velik opseg različitih svojstava. [1] Neka od tih svojstava su: visoki oksidacijski kapacitet, superhidrofilnost, kemijska stabilnost, visoka izdržljivost, prozirnost pod vidljivom svjetlosti, otpornost na koroziju i netoksičnost. [2] Takva svojstva dovode do njegove primjene u različite svrhe (npr. paste za zube, boje, implantati u biomedicini, kozmetički proizvodi, plastika, itd.). [1]

$TiO_2$  se pojavljuje u tri kristalna oblika u prirodi: anatas (tetragonalna), rutil (tetragonalni) i brukit (ortorombski). Rutil  $TiO_2$  je najstabilniji oblik, dok su anatas i brukit metastabilni i mogu se pretvoriti u rutil pri višim temperaturama.



Slika 1. Shema kristalnih struktura rutila (lijevo) i anatas  $TiO_2$  (desno)

Zbog visoke fotokatalitičke aktivnosti, anatas je poželjan oblik  $TiO_2$  u mnogim primjenama kao što su odvajanje i pročišćavanje zraka i vode. [3] Strukture rutila i anatas mogu se opisati kao  $TiO_6$  oktaedri, u kojima je svaki  $Ti^{4+}$  ion okružen sa šest  $O^{2-}$  iona. U rutilnoj strukturi svaki je oktaedar u kontaktu s deset susjednih oktaedara (dva dijeljena rubna kisikova para i osam dijeljenih kutnih atoma kisika), dok je u strukturi anatas svaki oktaedar u kontaktu s osam susjeda (četiri dijele rub i četiri dijele kut). Ove razlike u rešetkastim strukturama uzrokuju različita elektronska svojstva dvaju oblika  $TiO_2$ . Rutil ima minimalnu slobodnu energiju u usporedbi s anatasom, stoga ako joj se dovede potrebna aktivacijska energija anatas će se pretvoriti u rutil kod većine uvjeta. Temperature pri kojima se anatas transformira u rutil kreću se u rasponu 300 – 900 °C, ovisno o nekoliko čimbenika, uključujući nečistoće prisutne u anatasu, primarne veličine čestica, teksture i naprezanje u strukturi. [4]

$TiO_2$  je poluvodič n-tipa koji ima energiju zabranjene zone 3,0-3,2 eV za rutil i anatas. [4] Titanov dioksid ne apsorbira svjetlost u vidljivom području (400-700 nm) nego ju dispergira, a UV apsorbira (ultraljubičasto zračenje, 100-400 nm). Ova apsorpcija uzrokuje stvaranje para elektron-šupljina (prijenosnici naboja), koji uzrokuju kemijske reakcije na površinama.



Titanijev oksid ( $\text{TiO}_2$ ) je jedan od najznačajnijih fotoaktivnih spojeva, uglavnom zbog njegove karakteristične stabilnosti u primjeni kao fotonaponske ćelije, baterije, senzori, optički emiteri, fotonski kristali, kataliza i fotokatalizacija, selektivna adsorpcija, ionska izmjena, ultraljubičasto blokiranje, pametne površinske prevlake i kao pametni materijal za punjenje u tkaninama, bojama, kozmetici itd. [3]

$\text{TiO}_2$  sintetiziran u nano veličini može imati različite morfologije, tako postoje: kuglice, štapovi, listovi, vlakna i cijevi. [3]

$\text{TiO}_2$  nanostrukture imaju veliki omjer površine i volumena, poboljšani transport naboja i vijek trajanja (zbog dimenzijske anizotropije) koji omogućavaju učinkovito odvajanje fotogeneriranih šupljina i elektrona. [2]  $\text{TiO}_2$  nanocjevčice pokazuju visoke fotoelektrokemijske performanse pod UV i vidljivim svjetlom. Bile su uspješno korištene za dizajniranje DSSC-a, za fotocijepanje vode, itd.  $\text{TiO}_2$  nanocjevčice pokazuju visoku osjetljivost na plin s izravnom primjenom u plinskim sensorima. Nanostrukturirani titan dioksid se nedavno također pojavio kao mogući negativni materijal u Li-ion baterijama. [5]

Elektron transportna svojstva nanocjevčastih struktura dobila su sve veću pažnju. Pri niskim temperaturama otpornost cjevčica se povećava zbog dehidracije, a zatim se smanjuje zbog kristalizacije. Do  $450^\circ\text{C}$  nastaje anatas; na višim temperaturama pretvorba u više otporan rutil opet smanjuje ukupnu otpornost. Za fotoanode, energija zabranjenih zona može se dobiti mjerenjem foto struje.  $\text{TiO}_2$  nanocjevčice anodizirane i toplinski obrađene imaju sličnu zabranjenu zonu od 3,2 eV. Međutim, drugačije se kinetičko ponašanje pojavljuje kada se generiraju fotoelektroni pomoću vanjskog zračenja. Za anatazni  $\text{TiO}_2$  nanocjevčasti sloj početno povećanje struje se bilježi, nakon čega slijedi postupno smanjenje fotostruje s vremenom zbog rekombinacijskog procesa, dok se za amorfne nanocjevčice fotostruja kontinuirano povećava s vremenom. [4]

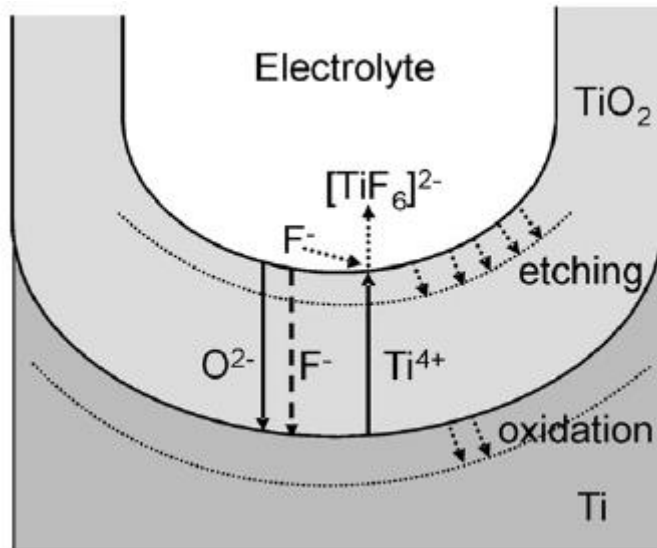
Nanostrukturirani  $\text{TiO}_2$  poznat je po svojoj sposobnosti da detektira koncentracije raznih plinova u tragovima, obično u dijelovima na milijun (ppm) i iznad. Proces se odvija putem interakcija prijenosa naboja između senzora i kemisorbirane vrste koja mijenja otpor senzora (npr. vodik smanjuje otpornost za nekoliko redova veličine). Uz potrebu za sve većim razvojem senzora, takvi takozvani kemijski otpornici pružaju mnoge atraktivne značajke uključujući jednostavnu strukturu uređaja i djelovanje, inherentnu stabilnost i kompatibilnost s mikrotehničkim procesima. [5] Kombinacija osjetljivosti na plinoviti vodik i fotokatalitičkih svojstava  $\text{TiO}_2$  nanocjevčica dovodi do zanimljivih primjena samočistećih senzora. Glavni problem s kemijskim sensorima je da senzori budu kontaminirani ili otrovani uporabom (organske pare, ugljični dim, hlapivi organski spojevi i sl.) što im ograničava životni vijek.  $\text{TiO}_2$  nanocjevčasti senzor plina na sobnoj temperaturi može se samostalno čistiti izlaganjem UV svjetlu. [6]

## 2.2. Princip rada anodizacije

Postoje različite metode za pripremu slojeva TiO<sub>2</sub> nanocjevčica, kao što su: sol-gel metoda pomoću gel podloga, hidrotermalne predepozicije TiO<sub>2</sub>, sonokemijski, mikroemulzija, solvotermalna, ionske tekućine, itd. Nijedan način koji se koristi za dobivanje TiO<sub>2</sub> nanocjevčica ne nudi toliko kontrole nad dimenzijama tih elemenata kao što nudi anodizacija titan u elektrolitima na bazi fluora. [2] Anodizacija je značajna metoda u pripremi TiO<sub>2</sub> nanocjevčica na podlozi, pružajući preciznu kontrolu morfologije nanocjevčica, dužine i promjera pora i stvaranje debelih zidova na podlozi (u osnovi elektrokemijsko graviranje). Priprema titanijskog nanocjevčastog sloja započinje na Ti sloju. Uspješnost taloženja Ti (s obzirom na strukturu, morfologiju, debljinu, veličinu čestica, ujednačenost, itd.), anodizacija (s obzirom na parametre taloženja) i toplinski tretman (s obzirom na parametre anodizacije) nužni su za homogenu površinu. Naknadna termička obrada potrebna je za postizanje kristalne transformacije dobivenih amorfnih nanocjevčica u anatas. [7]

Mehanizam rasta nanocjevčica:

1. U prvoj fazi dolazi do stvaranja i rasta kompaktnog sloja amorfnog titanijevog dioksida. Do toga dolazi zbog interakcija metala s O<sup>2-</sup> ili OH<sup>-</sup> ionima iz vode pod utjecajem električnog polja. Nakon toga TiO<sub>2</sub> sloj reagira s ionima fluora uz pomoć električnog polja koje tvori [TiF<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>, što rezultira prijelomima na metalnoj površini. Anodnim rastom kompaktnih oksida na metalnim površinama i stvaranje cjevčica upravlja natjecanje između anodnog formiranja oksida i kemijskog otapanja oksida kao topivih fluoridnih kompleksa ili direktnog otapanja metalnih iona kao topivih fluroidnih kompleksa.
2. Daljnji oksidni rast se kontrolira ionskim transportom potpomognutim vanjskim električnim poljem (O<sup>2-</sup> i Ti<sup>4+</sup> iona) kroz rastući oksid. Kako je sustav pod konstantnim naponom, polje unutar oksida se postupno smanjuje povećanjem debljine oksida, proces je samoograničavajući. Frakture postaju veće pore i povećava se gustoća pora. Nakon toga, pore se ravnomjerno šire preko površine.
3. Čim su brzina rasta oksida na prijelazu metal-oksid i omjer otapanja oksida na prijelazu oksid-otopina konačno jednake, debljina sloja barijere ostaje nepromijenjena. Smanjujuća snaga polja dovodi do eksponencijalnog padanja struje i na taj način rasta kompaktnog oksidnog sloja s konačnom debljinom. [8, 2]
4. Dužina nanocijevi se povećava dok se brzina elektrokemijske oksidacije ne izjednači s brzinom otapanja kemikalija na gornjoj površini nanocjevčica. Tako je dobiven samoorganizirani porozni sloj. [2]



Slika 2. Shematski prikaz anodizacije Ti u prisutnosti fluorida

Na slici 2. prikazan je mehanizam anodizacije u fluoridnom elektrolitu.

Postoje dva učinka fluoridnih iona: (i) sposobnost tvorbe kompleksa  $[\text{TiF}_6]^{2-}$  topivog u vodi i (ii) mali ionski radijus koji ih čini pogodnim za ulazak u rastuću  $\text{TiO}_2$  rešetku i prijenos oksidom primjenjenim poljem (dakle natječu se s  $\text{O}^{2-}$  transportom). Sposobnost stvaranja kompleksa dovodi do trajnog kemijskog otapanja formiranog  $\text{TiO}_2$  i sprječava taloženje  $\text{Ti}(\text{OH})_x\text{O}_y$  tako što  $\text{Ti}^{4+}$  ioni koji dolaze na granicu oksid / otopina mogu biti solvatizirani na  $[\text{TiF}_6]^{2-}$ , prije nego što tvore  $\text{Ti}(\text{OH})_x\text{O}_y$  sloj. U optimiziranim uvjetima to dovodi do situacije gdje pore jednako dijele raspoloživu struju i uspostavlja se samoorganizacija u uvjetima stabilnog stanja. [2]

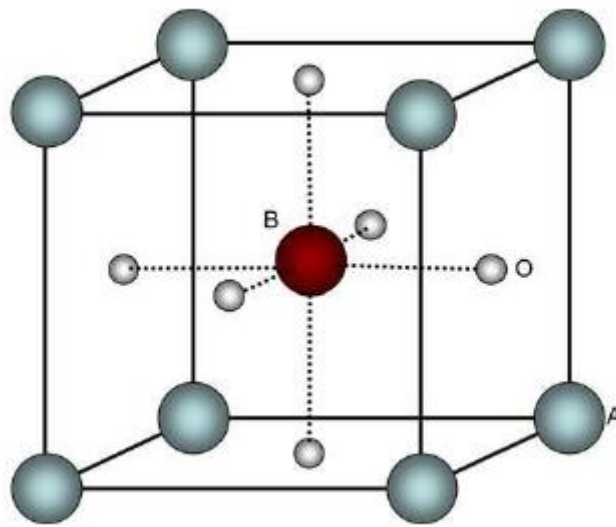
Ovisno o anodizacijskim uvjetima dobivene cjevčice će biti amorfne ili kristalne, a kristalna struktura će biti anatas, mješavina anatasa i rutila, ili brukit. [9]

### 2.3. $\text{BaTiO}_3$ nanočestice dobivene hidrotermalnom sintezom

Većina tehnološki važnih feroelektrika [10] (uvjet je postojanje spontane polarizacije i mogućnost promjene orijentacije polarizacije) [11] su oksidi s perovskit strukturom zato što ona ima velik kapacitet karakteriziran faktorom tolerancije.  $\text{BaTiO}_3$  pokazuje veliki nelinearni optički koeficijent i veliku dielektričnu konstantu, koje su odgovorne za njegovu široku primjenu u proizvodnji termistora, višeslojnih kondenzatora i elektrooptičkih uređaja, elektromehaničkih uređaja, pretvornika, kondenzatora, aktuatora, piezoelektričnih uređaja, dinamičkih memorija s nasumičnim pristupom i IR detektora. [10] Također ima visoku mehaničku stabilnost i feroelektrična svojstva pri temperaturama višim od sobne. [11]

Perovskitna struktura se pripisuje spojevima koji imaju kemijsku formulu  $\text{ABO}_3$ . Kristalna struktura je kubna s A (jedno, dvo ili trovalentni metal) kao velikim kationom na vrhu i s B

(tri, četiri ili petvalentan metal) kao malim kationom u sredini, te kisikom kao anionom u centru ploha kocke. [11] Perovskitna struktura prikazana je na slici 3.



Slika 3. Jedinična ćelija perovskita tipa  $ABO_3$

$BaTiO_3$  zanimljiv je zbog svoje mogućnosti da prelazi iz feroelektrika u paraelektrik. Stabilnost feroelektrične faze ovisi o temperaturi, veličini kristalita, dopiranju, koncentraciji nečistoća i strukturnih defekata. [11] Zbog industrijske potrebe za smanjenjem veličina mikroelektronike, promatraju se jednodimenzionalne (1D) feroelektrične nanostrukture, koje bi mogle pokazivati drugačija svojstva od većih komada tih materijala. Dobro je poznato da su oblik i veličina čestica jako ovisni o načinu pripreme i kontrolirani parametrima sinteze. [13]

Trajna fotokonduktivnost (PPC) je dobro poznati efekt karakterističan za neke poluvodiče, međutim tek je nedavno opažen kod materijala s  $BaTiO_3$  [11, 12]. To je svojstvo materijala da nakon osvjetljivanja pokazuje povećanu vodljivost, koja se polako smanjuje do vrijednosti koju materijal ima prije osvjetljivanja. Hrapavljenjem površine sprječava se transport šupljina i stvaraju se prepreke za pobuđene nositelje naboja. Predloženi mehanizam za prestanak PPC-a je da šupljine nastale izlaskom kisika na granici  $BaTiO_3$  i  $TiO_2$  nanocjevčica zarobljuju elektrone i zbog energijske barijere između, elektroni i šupljine produžuju vrijeme rekombinacije. Smatra se i da je vrijeme relaksacije uključeno u smanjenje PPC-a. [12]

Za hidrotermalni postupak se smatra da je svestrana, jeftina i ekološki prihvatljiva metoda za pripremu nanočestica barij titanata s različitim veličinama i morfologijama. [13] Vrlo je efikasna metoda jer kombinira utjecaj temperature, utjecaj koncentracije NaOH, tlaka i vremena trajanja reakcije na ionsku ravnotežu koji mogu stabilizirati stvaranje poželjnih produkata, a potisnuti stvaranje neželjenih. [11] Hidrotermalno formiranje  $BaTiO_3$  zahtijeva visoki pH (> 12), jer na niskom pH povećava se topljivost barijevog titanata. Reakcija se može provesti pri nižem pH, ali samo pri povišenoj temperaturi. Postoje dva konkurentna mehanizma (nukleacija i rast) predložena za hidrotermalnu kristalizaciju barij titanata.

Hertl je predložio model koji pretpostavlja da otopljeni  $Ba^{2+}$  i  $Ba(OH)^+$  ioni reagiraju topokemijski s prekursorom titana i  $BaTiO_3$  je formiran heterogenom nukleacijom na površini. Drugi mehanizam, mehanizam otapanja i taloženja, pretpostavlja da se izvori barija i titana brzo otope i održava se homogena nukleacija barijevog titanata. Termodinamika i kinetika hidrotermalne formacije  $BaTiO_3$  su prvenstveno diktirane svojstvima titanovih prekursora. Budući da je hidrotermalna sinteza  $BaTiO_3$  bitno diktirana svojstvima titanovog prekursora, cilj je procijeniti utjecaj temperature i vremena sinteze na kristalografsku fazu i na anizotropni rast kristala barijevog titanata pod hidrotermalnim uvjetima kada se koriste slojeviti titan s nanocjevčastom morfologijom kao prekursor. [13]

#### 2.4. Ramanova spektroskopija

Ramanovom spektroskopijom dobivamo kemijske i strukturne informacije koje nam služe za bolje razumijevanje materijala koji se analizira. Može se identificirati nepoznate materijale iz njihovih jedinstvenih „otisaka prstiju“ u ramanskom spektru, obično koristeći baze podataka poznatih spektara. Ramanove linije nastaju direktno od molekulskih vibracija. Te vibracije su jako osjetljive u promjeni u kemiji tako da se mogu opaziti minimalne razlike u molekulskom okruženju. Skoro svi materijali pokazuju ramansko raspršenje. Jedine iznimke su čisti metali koji samo reflektiraju svjetlost. Ramanova spektroskopija ima i svojih negativnih strana kao što su: slab efekt, pa fosfoluminiscencija može zasjeniti ramanski efekt, kemijsko posuđe u koje se stavlja uzorak pri snimanju može zamaskirati ramanske signale, itd.

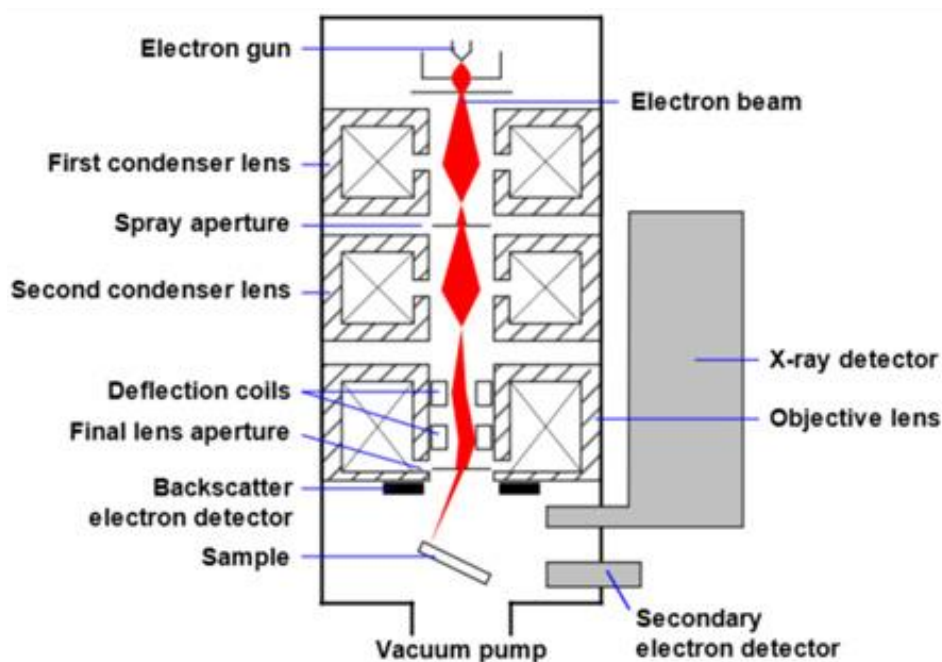
Prilikom emitiranja lasera neke valne duljine na materijal u zračenju raspršenom s dotičnog materijala vidimo promjenu valne duljine jer je svjetlost izgubila dio energije kod raspršenja tako što je predala dio te energije materijalu i uzrokovala vibriranje atoma. To je zapravo princip Ramanovog raspršenja. Proučavanjem vibracija atoma može se otkriti kemijski sastav i druge korisne informacije o materijalu. Ramanov spektrometar se sastoji od : jednog ili više lasera, leća (za usmjeravanje svjetla na uzorak i skupljanje raspršenog svjetla), filtera (za filtriranje reflektiranih i raspršenih zraka tako da se skupi samo ramanski raspršena svjetlost), difrakcijske prizme (ili bilo koji drugi objekt koji ima isti efekt), detektora i računala (kontrolira cijeli sistem, prikazuje spektar i omogućuje analizu podataka). Prvi korak je obasjavanje uzorka monokromatskim svjetlom (laserom). Većina svjetlosti koja je raspršena je nepromijenjena energije, ali u jednom trenutku dolazi do predaje ili primanja energije koje se događa zbog toga što fotoni razmjene dio energije sa vibrirajućim molekulama u materijalu. Ukoliko se dio energije fotona predaje to je Stokesovo raspršenje, a ukoliko se energija prima to je anti-Stokesovo raspršenje. Promjena u energiji ovisi o frekvenciji vibracije molekula (visoka frekvencija-lagani atomi se drže skupa jakim vezama-promjena energije je značajna, niska frekvencija-teški atomi se drže slabim vezama-promjena energije mala). Ramanov spektar se crta tako da se na y-os ucrtava intenzitet, a na x-os ramanski pomak ( $cm^{-1}$ ), odnosno razlika valnog broja pobudnog i raspršenog fotona. Iz spektra se dobivaju informacije pomoću ramanskih pomaka i relativnih intenziteta svih ramanskih vrpca materijala, te se promatra promjena svake zasebne vrpce i promjena u spektru s promjenom uzorka ili položaja na uzorku.

Kada je uzorak osvijetljen laserom može doći, osim ramanskog raspršenja i do fotoluminiscencije. Fotoluminiscencija je puno jača od ramanskog raspršenja i tako može spriječiti uspješnu ramansku analizu. Fotoluminiscencija obuhvaća i fosforescenciju i fluorescenciju. Takve smetnje se mogu izbjeći odabirom prikladne valne duljine lasera. [14]

## 2.5. SEM (pretražna elektronska mikroskopija)

Pretražni elektronski mikroskop (SEM) je vrsta elektronskog mikroskopa koji proizvodi slike uzorka skeniranjem površine pomoću fokusiranog elektronskog snopa. Elektroni u interakciji s atomima u uzorku proizvode različite signale koji sadrže informacije o površinskoj topografiji i sastavu uzorka. Elektronski snop skenira uzorak, a položaj snopa se kombinira s detektiranim signalom kako bi se dobila slika na ekranu. SEM visoke rezolucije može postići razlučivost bolju od 1 nanometra.

Najčešći SEM način rada je detektiranje sekundarnih elektrona koji emitiraju atomi pobuđeni elektronskim snopom. Broj sekundarnih elektrona koji se mogu otkriti, između ostalog, ovisi o topografiji uzorka. Skeniranjem uzorka i sakupljanjem sekundarnih elektrona koji se emitiraju pomoću posebnog detektora stvara se slika koja prikazuje topografiju površine. [15] Opisani princip detektiranja prikazan je na slici 4.



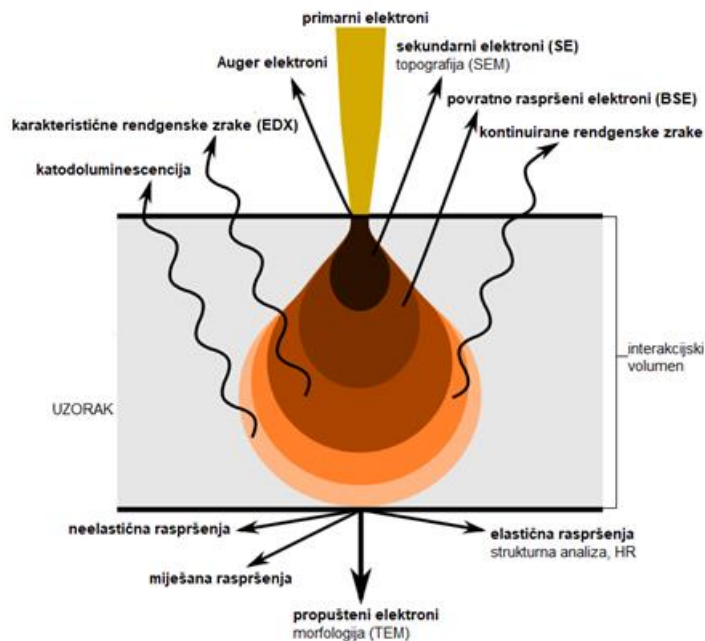
Slika 4. Shema SEM-a

U tipičnom SEM-u, elektronska zraka se termički emitira iz elektronskog pištolja opremljenog s volframovom niti katodom. Volfram se obično koristi u termičkim elektronskim pištoljima

jer ima najvišu točku topljenja i najniži tlak pare svih metala, čime se omogućuje da se električki zagrije dovoljno za emisiju elektrona, a i cijena mu je niska. Druge vrste elektronskih emitera uključuju lantan heksaborid (LaB<sub>6</sub>) katode, koje se mogu koristiti u SEM-a kao zamjena za standardnu volframovu nit, a ako se nadogradi vakuumski sustav može se koristiti pištolj za emisije polja (engl. field emission gun -FEG). Takvi uređaji mogu biti tipa hladne katode upotrebom volframovih jednokristaličnih emitera ili termički potpomognutog tipa Schottky, koji koriste emitere cirkonij oksida. [16]

Odabirom radnih parametara SEM izvora elektrona, leća i otvora, mikroskopist kontrolira karakteristike fokusirane zrake koja doseže površinu uzorka: energiju (obično odabrana u rasponu od 0,1-30 keV), promjer (0,5nm do 1μm), snop zraka (1pA do 1μA) i kut konvergencije (polukružni kut 0,001-0,05 rad). U konvencionalnom visokovakuumskom SEM-u (obično sa stupnjem pritiska komore i kolone smanjenom ispod 10<sup>-3</sup> Pa), gustoća zaostalih atoma je toliko niska da je statistički nevjerojatno da elektronski snopovi susretnu bilo koji atom od zaostalog plina duž putanja leta od izvora elektrona do uzorka, udaljenosti su oko 25 cm. [17]

U mikroskope može biti ugrađen i detektor karakterističnog rendgenskog zračenja (EDXS) koji detektiranjem rendgenskih zraka prilikom specifičnih elektronskih prijelaza omogućuje kemijsku analizu uzorka.



Slika 5. Prikaz zračenja izazvanih elektronskim pištoljem

## 2.6. Impedancijska spektroskopija

Impedancijska mjerenja izvode se u ćeliji s dvije identične elektrode između kojih je smješten uzorak u atmosferi koja može biti zrak, inertna, reducirajuća, oksidirajuća ili vakuum.

Osnovni princip impedancijske spektroskopije je pobuda uzorka preko elektroda poznatom strujom ili naponom te mjerenje odgovora na tu pobudu, rezultatne struje ili napona. Postoji nekoliko vrsta pobude, a najčešći način je mjerenje impedancije direktno u određenom frekencijskom području kada na uzorak djeluje napon određene frekvencije. Kao odgovor bilježi se amplituda i pomak u fazi rezultatne struje na toj frekvenciji (slika 6.). Mijenjanjem pobudne frekvencije dobiva se impedancija sustava u širokom frekencijskom području. Iznos primijenjenog napona mora biti dovoljno mali da odziv sustava bude linearan.

U uzorku koji je pod djelovanjem izmjeničnog napona određene frekvencije dolazi do velikog broja osnovnih mikroprocesa koji doprinose ukupnom električnom odgovoru, a uključuju: prijenos elektrona kroz uzorak, prijelaz elektrona kroz dodrinu površinu elektroda-uzorak te gibanje iona u ionskim vodičima. Električna svojstva materijala mogu se istraživati mijenjanjem tri međusobno neovisne veličine: a) frekvencije, b) temperature i c) atmosfere.

Djelovanje izmjeničnog napona,  $U(t)$ , određene frekvencije na sustav elektroda-uzorak:

$$U(t) = U_0 \sin(\omega t)$$

gdje je:  $U_0$  maksimalna vrijednost napona,  $\omega$  kutna frekvencija, a  $t$  vrijeme, uzrokuje struju,  $I(t)$ , koja je pomaknuta u fazi u odnosu na primijenjen napon i iznosi:

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \theta)$$

gdje je:  $I_0$  maksimalna vrijednost struje.  $\theta$  predstavlja faznu razliku između napona i struje te iznosi nula za ponašanje idealnog otpornika.

Električna impedancija,  $Z^*(\omega)$ , definira se prema Ohmovom zakonu kao omjer primijenjenog napona i rezultatne struje:

$$Z^*(\omega) = U(t)/I(t)$$

s iznosom, ili modulom impedancije  $|Z^*(\omega)| = U_0(\omega)/I_0(\omega)$  i faznim kutom  $\theta(\omega)$ .

Zbog fazne razlike između napona i struje impedancija je kompleksna veličina. Pravokutne koordinate impedancije iznose:

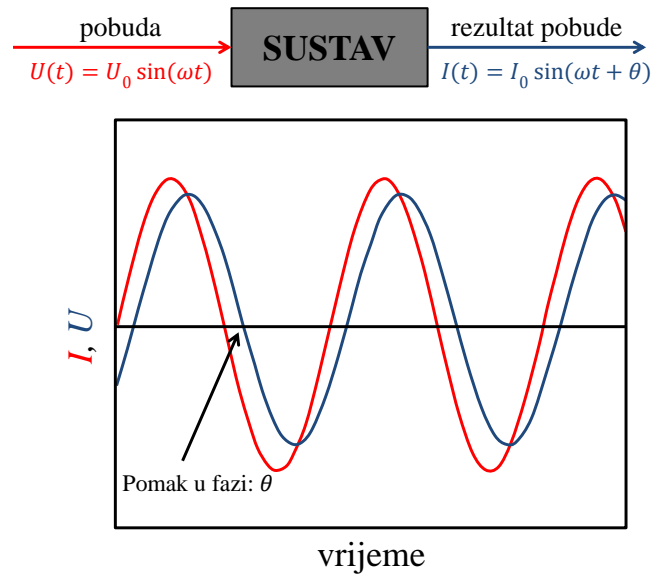
$$\text{Re}(Z) \equiv Z' = |Z^*| \cos \theta$$

$$\text{Im}(Z) \equiv Z'' = |Z^*| \sin \theta$$

gdje je:  $\text{Re}(Z) \equiv Z'$  realna komponenta,  $\text{Im}(Z) \equiv Z''$  imaginarna komponenta,  $|Z^*|$  iznos impedancije, i  $\theta$  fazni kut.



Postoje još tri kompleksne veličine koje opisuju električna/dielektrična svojstva materijala, a mogu se mjeriti ili izvesti iz kompleksne impedancije,  $Z^*$ : kompleksna električna admitancija, kompleksni električni modul i kompleksna permitivnost. [18]



Slika 6. Prikaz primijenjenog napona,  $U(t)$  i struje,  $I(t)$ , koji se koriste za računanje kompleksne impedancije,  $Z^*$

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

Uzorci nizova titan dioksidnih nanocjevčica dobiveni su elektrokemijskom anodizacijom titanove folije visoke čistoće (99,7 %). Prije početka anodizacije Ti folija mora se temeljito očistiti u ultrazvučnoj kupelji. Ti folija stavi se u čašu sa acetonom i stavi se u ultrazvučnu kupelj na 480 s. Nakon toga se ispere, osuši dušikom i stavi u čašu sa etanolom pa u ultrazvučnu kupelj na 480 s. Ponovi se postupak ispiranja i sušenja pa se folija onda čisti u destiliranoj vodi. Nakon toga se sastavi aparatura kao na slici 7. Ti folija je anoda, a katoda je Pt folija. Kao elektrolit se koristi otopina 0,3%  $\text{NH}_4\text{F}$  amonij fluorida, etilenglikol i 12%  $\text{H}_2\text{O}$  vode. U sastavljenu ćeliju pušta se istosmjerna struja, a napon koji se pušta je konstantan i iznosi 60 V. Na računalu u programu FlukeView se prati ovisnost struje o vremenu. Anodizacija traje 3h.



Slika 7. Prikaz aparature za anodizaciju

Po završetku anodizacije pločica se ispere i osuši dušikom. Dobiveni uzorci nanocjevčica titanijevog dioksida ( $\text{TiO}_2$  NT) se stavljaju u peć na  $450^\circ\text{C}$  na 1h kako bi se osigurala struktura anatasa i kristaličnost. Uzorci se karakteriziraju morfološki (SEM), strukturno (Raman) i električno (IS).

Dobivena pločica se nakon toga stavi u teflonsku posudu u kojoj je prethodno pripravljena otopina. Otopina se sastoji od 20 ml 10 M NaOH i 0,65 g  $\text{BaCl}_2$ . Teflonska posuda stavi se u autoklav reaktor na  $170^\circ\text{C}$  u trajanju od 2h. Pločica se zatim ohladi i ponovno se stavi u teflonsku posudu u koju je dodana nova otopina istog sastava. Stavi

se u autoklav reaktor na 170°C u trajanju od 6h. Pločica se ohladi i zatim se ponovi cjelokupna karakterizacija.

Ispitivanje površine nanocjevčica provedeno je pretražnim elektronskim mikroskopom SEM JEOL JSM-7000F (slika 8.) u SE načinu rada uz akceleracijske napone 1,5 kV, 5,0 kV i 10,0 kV



Slika 8. SEM JEOL JSM-7000F

Ramanova raspršenja mjerena su Horiba Jobin-Yvon T64000 ramanskim sistemom (slika 9.) uz pobudu laserom od 532 nm, u konfokalnom micro Raman modu.



Slika 9. Ramanski sistem Horiba Jobin-Yvon T64000

Električna svojstva BaTiO<sub>3</sub> premaza na TiO<sub>2</sub> nanocjevčicama mjerena su impedancijskom spektroskopijom (Novocontrol Alpha-N dielektričnim analizatorom) u rasponu frekvencija

od 1 Hz do 1 kHz pri sobnoj temperaturi. Mjerenja fotovodljivosti površine provedena su u mračnoj komori i u prostoriji osvijetljenoj dnevnim svjetlom. Smanjenje fotovodljivosti praćeno je u vremenu i to pri frekvenciji od 1 Hz i pri frekvenciji od 1 kHz. Promjena vodljivosti se pratila tokom 2 h nakon osvijetljivanja koje je trajalo 30 min. Za elektrićni kontakt stavljena je srebrna pasta. Premazi su razdvojeni na 2.5 mm na površini uzorka. Impedancijski spektri analizirani su pomoću modela ekvivalentnog kruga.

Eksperimentalni dio priprave uzoraka provodio se na Institutu Ruđer Bošković (IRB) u Laboratoriju materijala za konverziju energije i senzore, a karakterizacija u suradnim laboratorijima na IRB.

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

Tijekom anodizacije dolazi istovremeno do kontinuiranog rasta oksida na unutarnjoj granici i kemijskog otapanja oksidnog sloja. Stabilno stanje se uspostavlja kada je brzina rasta pora na granici metalnog oksida identična brzini otapanja oksidnog filma na vanjskoj granici. U tom slučaju nanocjevčasti oksidni sloj samo kontinuirano "jede" kroz titan bez zadebljanja sloja oksida. Treba napomenuti da se kemijsko otapanje  $\text{TiO}_2$  odvija duž cijele duljine cjevčica i zbog toga cjevčice s vremenom dobivaju oblik slova V u morfologiji, tj. na vrhovima cjevčice imaju tanje zidove nego na dnu. Razlog za odvajanje u cijevičasti oblik, za razliku od nanoporoznih struktura, još nije sasvim jasan. Može biti pripisan akumulaciji fluoridnih vrsta na dnu cjevčice i na taj način uspostavljanju slabije (i topljivije)  $\text{TiO}_2$  strukture, koja sadrži anione, između susjednih pora / cjevčica. Što se tiče brzine rasta cjevčica jasno je da što je duže vrijeme rasta (nakon općenito nekoliko minuta), rast postaje sličniji difuziji. To znači da difuzija fluoridnih vrsta na dno cjevčica ili transport izreagirano  $[\text{TiF}_6]^{2-}$  kompleksa počinje određivati struju koja teče kroz elektrolit. Do trenutka kada kemijsko otapanje cjevčica počne značajno skraćivati cjevčice, duljina cjevčica je također kontrolirana difuzijom.

Postupak anodizacije ovisi o mnogim parametrima kao što je koncentracija  $\text{F}^-$  iona, tipu otapala, temperaturi, miješanju, struji, nečistoćama, otopljenom kisiku i potencijalu anodizacije. Ipak, anodizacijski napon i koncentracija otopine amonij fluorida su najutjecajniji parametri. Promjenom parametara anodizacije parametri nanocjevčica se mogu kontrolirati (unutarnji i vanjski promjeri cjevčica i debljina zida). Najjednostavniji način kontrole duljine cjevčica je tijekom trajanja procesa anodizacije. Vrlo mali sadržaj vode u polarnim organskim otapalima može znatno smanjiti brzinu otapanja kemikalija i tako povećava dužinu nanocjevčica.

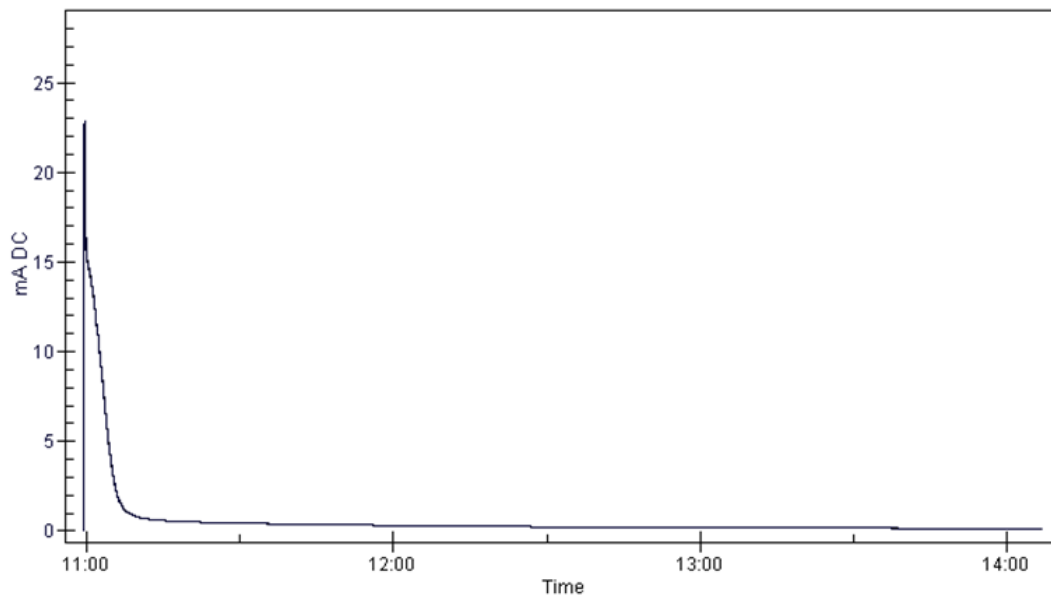
pH otopine za anodiziranje utječe na sposobnost elektrolita da otapa formirane okside (s većim stupnjem otapanja oksida u kiselom okolišu). To je jedan od razloga zašto je otapanje anodnog oksida najniže kada se koriste fluoridne soli, a ne fluorovodična kiselina. Isto tako koncentracija fluoridnih iona mora biti niska da se minimizira otapanje, ali također mora biti na razini koja je dovoljna da se osigura nastajanje nanocjevčica. Tipične koncentracije  $\text{F}^-$  koje dovode do samostalnih nanocjevčica su u rasponu od 0,3-0,5 % masenog udjela.

Potrebno je odrediti optimalno vrijeme anodiziranja za određene uvjete (elektrolit, potencijal, koncentracija fluora, itd.) kako bi se produžila maksimalna duljina nanocjevčica. Proces rasta u organskim elektrolitima je jako spor, a pojave otapanja nisu tako značajne kao u vodi, iako se uvjeti i dalje trebaju prilagoditi radi optimalnog rasta. Kao rezultat toga, produljenjem vremena anodizacije od nekoliko sati do jednog dana, općenito je moguće dobiti nanocjevčice duljine preko 100  $\mu\text{m}$ . Jedan od problema povezanih s korištenjem dugih vremena anodiziranja u organskom elektrolitu je prekomjerno otapanje nanocjevčica u nekim područjima. Kao što je objašnjeno, pri korištenju organske otopine uobičajeno je promatrati porozni sloj na vrhu nanocjevčica, što je ostatak početnog sloja barijera formiranih tijekom ranih faza anodizacije. Nanocjevčasti sloj razvija se ispod i pretpostavlja

se da postoje preferencijalni putevi za organski elektrolit, stoga prekomjerno otapanje nije homogeno preko cijele strukture nanocjevčica.

Temperatura elektrolita utječe na brzinu otapanja nanocjevčica koje se normalno pripravlja pri 20-25°C (sobna temperatura). U organskim elektrolitima raspon temperature koji je najpovoljniji za rast nanocjevčica je između 0 i 40°C. Pri korištenju organskog elektrolita promjer nanocjevčica veći je pri višoj temperaturi anodizacije jer pri niskoj temperaturi dolazi do veće viskoznosti i smanjuje se ionska migracija i otapanje TiO<sub>2</sub> i Ti s F<sup>-</sup> ionima.

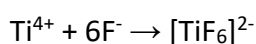
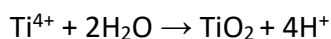
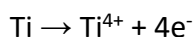
Kao što je navedeno u eksperimentalnom dijelu tokom procesa anodizacije pratila se ovisnost struje o vremenu. Na slici 10. priložen je izgled jednog takvog I-t grafa.



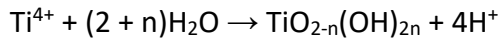
Slika 10. I-t graf dobiven anodizacijom

Iz grafa se vidi kako puštanjem konstantnog napona kroz strujni krug struja naglo skoči na vrijednost od ~ 23 mA. Nakon toga iznos struje počinje naglo padati dok ne dosegne vrijednost od ~ 1 mA. Slijedi postepeno padanje struje od 1 mA do minimalne vrijednosti. Takvo postupno padanje struje traje više od dva i pol sata. Iznos struje ovisi o koncentraciji fluoridnih iona. Fluoridni ioni se odmah na početku reakcije potroše za stvaranje kompleksa sa titanom i jetkanje u unutrašnjost materijala. Zbog naglog smanjenja koncentracije fluorida u elektrolitu jakost struje se također naglo smanji.

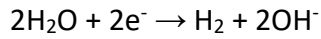
Reakcije koje se odvijaju tijekom anodizacije su:



Prethodno navedene reakcije odvijaju se na anodi, a reakcija konkurentna nastajanju kompleksa sa fluorom je:

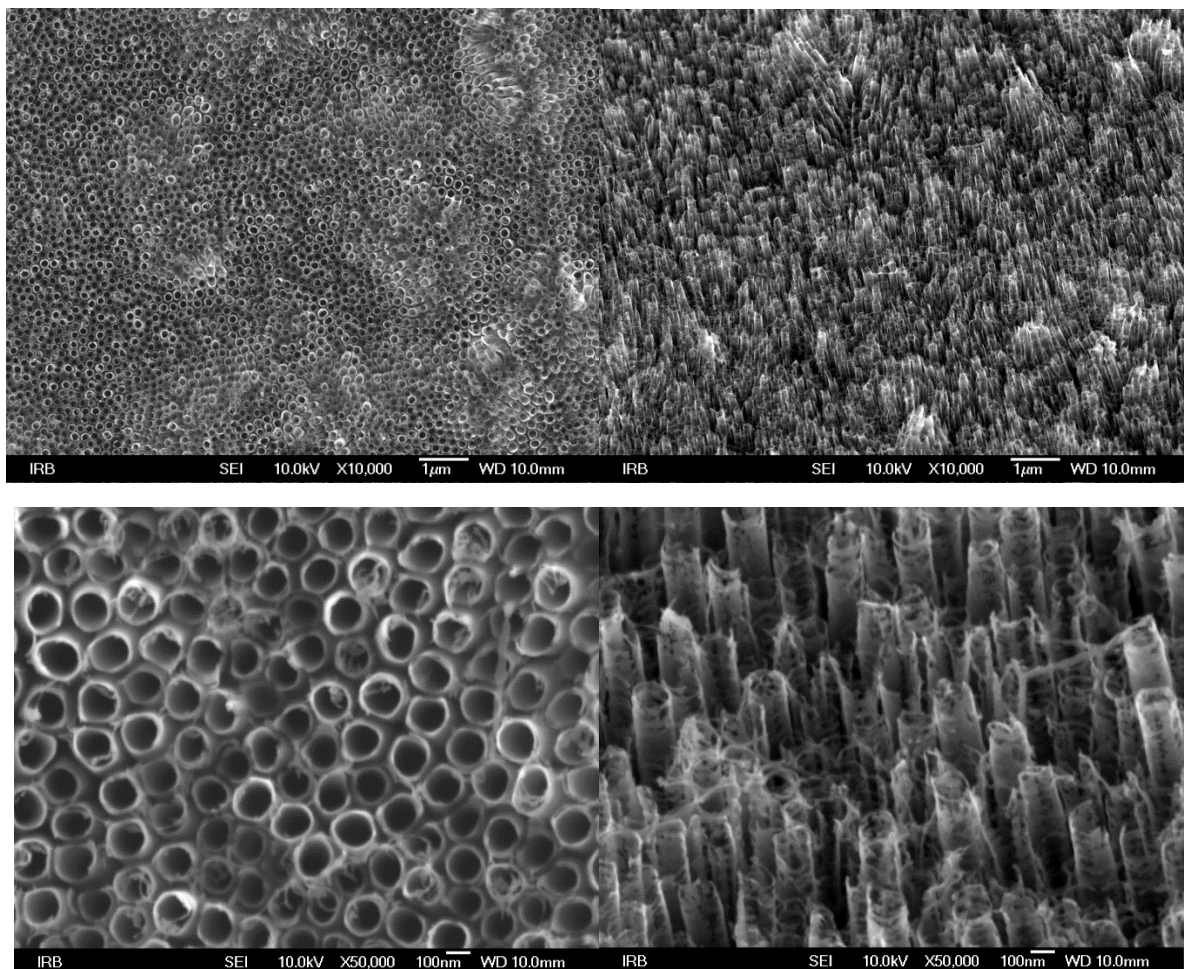


Nastali kompleks ne taloži se na površinu nanocjevčica nego ostaje u otopini. Na katodi odvija se reakcije nastajanje vodika:

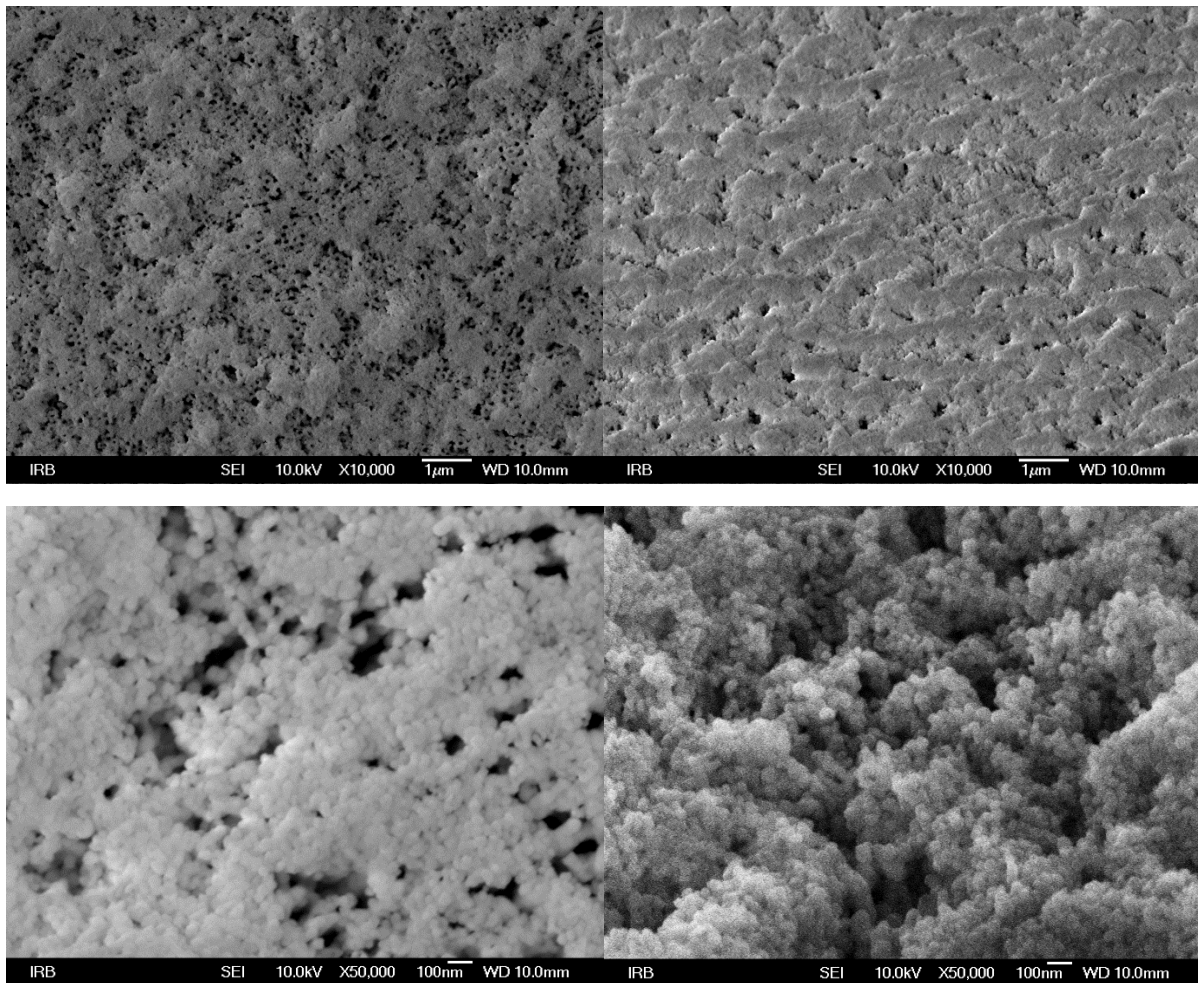


Kao što je u uvodu navedeno  $\text{TiO}_2$  nanocjevčice imaju dobra električna svojstva. Dekoriranjem površine  $\text{TiO}_2$  nanocjevčica njihova svojstva se mijenjaju. Provedena je morfološka, strukturna i električna karakterizacija  $\text{TiO}_2$  nanocjevčica i njihovih modifikacija kako bi im se usporedila svojstva.

Kako bi se usporedila morfološka svojstva korištena je pretražna elektronska mikroskopija. Snimljene su SEM mikrografije za  $\text{TiO}_2$  nanocjevčice (slika 11.) i za  $\text{TiO}_2$  nanocjevčice dekorirane sa  $\text{BaTiO}_3$  na površini (slika 12.).



Slika 11. SEM snimke anodiziranih  $\text{TiO}_2$  nanocjevčica bez  $\text{BaTiO}_3$



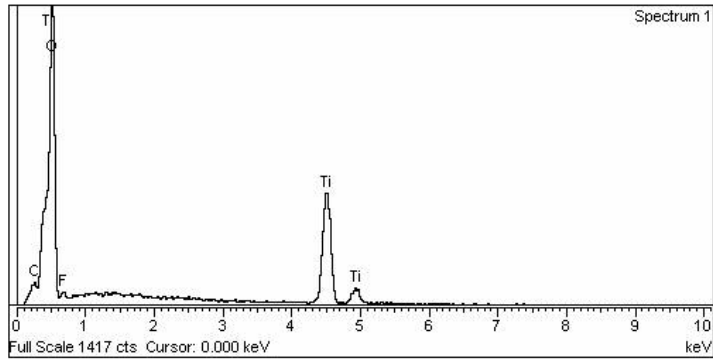
Slika 12. SEM snimke anodiziranih  $\text{TiO}_2$  nanocjevčica sa  $\text{BaTiO}_3$

Na  $\text{TiO}_2$  nanocjevčicama bez  $\text{BaTiO}_3$  vidi se jasna struktura cjevčica. Na snimkama se mogu razaznati zidovi i šupljine nanocjevčica. Vidi se i različita duljina nanocjevčica koja je posljedica nejednolike raspodjele gustoće struje što je uzrokovalo različite lokalne koncentracije fluoridnih iona uz površinu folije. Podloga je jako porozna što onda i opravdava prije spomenutu uporabu  $\text{TiO}_2$  nanocjevčica kao plinskih i biosenzora. Kako bi se proširila senzorska svojstva nanocjevčica na osjetljivost na svjetlo, u ovom radu dekorirane su sa  $\text{BaTiO}_3$ . Na  $\text{TiO}_2$  nanocjevčicama dekoriranim sa  $\text{BaTiO}_3$  na površini se vide nanočestične nakupine  $\text{BaTiO}_3$  dobivene hidrotermalnom sintezom. Nanočestice  $\text{BaTiO}_3$  sferičnog su oblika. Očito je da nakupine nisu jednako raspoređene preko cijele površine. Na onim dijelovima gdje su bile kraće  $\text{TiO}_2$  nanocjevčice manje je i sintetiziranog  $\text{BaTiO}_3$  što je bilo i očekivano zbog nejednolike duljine nanocjevčica i svojstva čestica da se talože na mjesta gdje su se prethodno istaložile čestice iste vrste nego tamo gdje takvih čestica nema. Podloga je zbog sintetiziranih čestica  $\text{BaTiO}_3$  manje porozna nego što je bila prije dekoriranja površine.

U sklopu SEM-a nalazi se i EDXS (energy-dispersive X-ray spectroscopy) detektor pomoću kojeg se odredio sastav pojedine podloge (slike 13. i 14.). Pomoću EDXS-a može se pretpostaviti kakvi su se sve procesi odvijali tijekom hidrotermalne sinteze  $\text{BaTiO}_3$ .

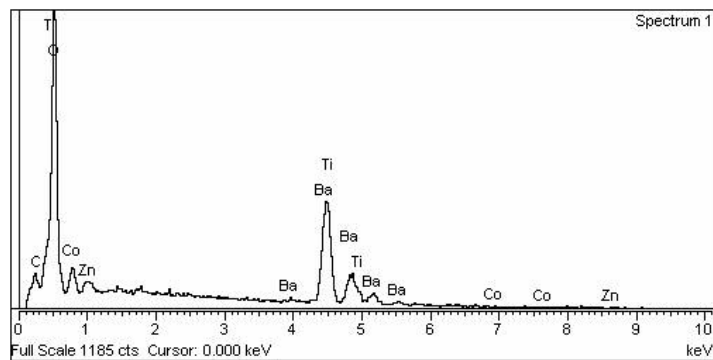


Element	Weight%	Atomic%
C K	0.56	1.20
O K	40.84	65.99
F K	1.44	1.96
Ti K	57.16	30.85
Totals	100.00	



Slika 13. EDXS prikaz  $\text{TiO}_2$  nanocjevčica bez  $\text{BaTiO}_3$

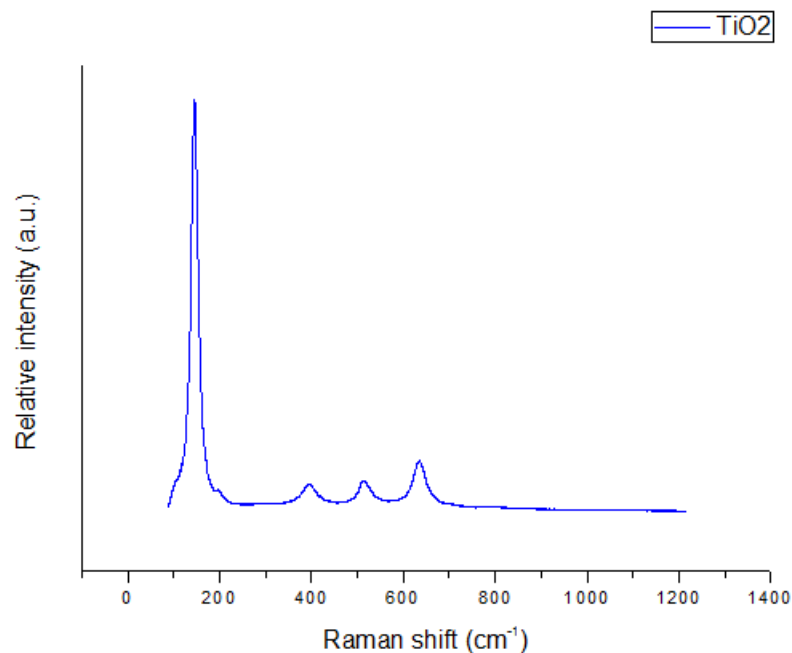
Element	Weight%	Atomic%
C K	0.56	2.24
O K	18.68	56.20
Ti K	19.59	19.68
Co K	0.44	0.36
Zn L	0.62	0.46
Ba L	60.10	21.06
Totals	100.00	



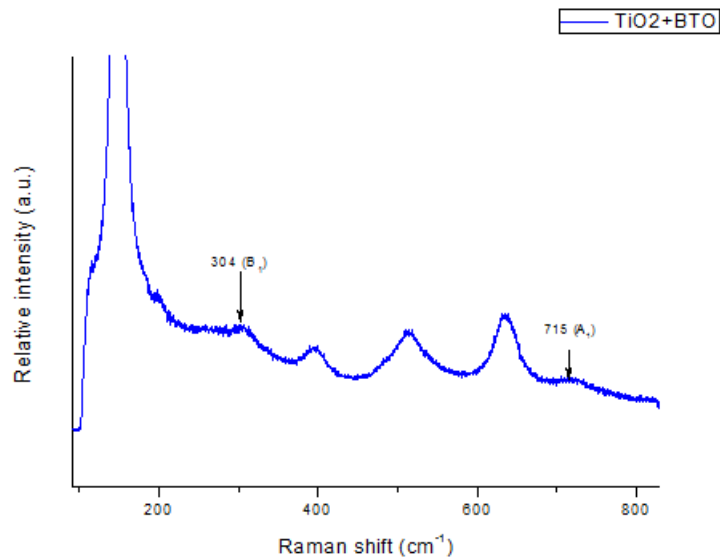
Slika 14. EDXS prikaz  $\text{TiO}_2$  nanocjevčica sa  $\text{BaTiO}_3$

Iz EDXS dijagrama vidi se da  $\text{TiO}_2$  nanocjevčice i njihova modifikacija imaju isti maseni udio ugljika (0.56 %), međutim to je najvjerojatnije bio signal ugljika od ugljične trake kojom je uzorak pričvršćen za nosač prilikom snimanja.. Maseni udio kisika se hidrotermalnom sintezom drastično smanjio (smanjio se sa 40.84% na 18.68%) što je bilo i za očekivati zbog visokog pH i visoke temperature. Zaostaci fluoridnih iona od anodizacije su hidrotermalnom sintezom u potpunosti izašli iz strukture vjerojatno zbog većeg afiniteta prema natriju. Maseni udio titana se također drastično smanjio što je bilo za očekivati zbog sinteze  $\text{BaTiO}_3$  (pao je sa 57.16% na 19.59%). Hidrotermalnom sintezom u strukturi su se pojavili novi ioni, a to su osim očekivanog barija, cink i kobalt. Cink i kobalt pojavljuju se u tragovima, ali barij odnosi 60 % mase. Cink i kobalt su vjerojatno nečistoće koje su zaostale u teflonskoj posudi.

Ramanova spektroskopija korištena je za utvrđivanje kristalne strukture  $\text{TiO}_2$  nanocjevčica, odnosno za provjeru jesu li uistinu anatas. Ramanov spektar snimljen je i za dekorirane  $\text{TiO}_2$  nanocjevčice kako bi se utvrdilo kako modifikacija utječe na anatazni oblik. Dobiveni spektri prikazani su na slikama 15. i 16.



Slika 15. ramanski spektar za  $\text{TiO}_2$  nanocjevčice



Slika 16. ramanski spektar za TiO<sub>2</sub> nanocjevčice dekorirane sa BaTiO<sub>3</sub>

Što je manja veličina čestica TiO<sub>2</sub> materijala to su vrpce u ramanskom spektru šire. Iz ramanskog spektra čistih TiO<sub>2</sub> nanocjevčica vidljivo je pet vrpce karakterističnih za anatanski oblik TiO<sub>2</sub>. Anatas ima 15 optičkih vibracijskih stupnjeva slobode koji su sadržani u 10 optički aktivnih modova vibracije. U ireducibilnoj reprezentaciji se ovi modovi zapisuju kao:  $\Gamma_{\text{opt}} = A_{1g} + A_{2u} + 2B_{1g} + B_{2u} + 2E_u + 3E_g$ , gdje slova označavaju simetriju vibracije modova. U ramanskom spektru opaža se 6 aktivnih modova  $\Gamma_{\text{raman}} = A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g$ . Od toga su tri simetrije E<sub>g</sub> (dvostruko degeneriran mod) na 144 cm<sup>-1</sup>, 513 cm<sup>-1</sup> i 639 cm<sup>-1</sup>, dvije B<sub>1g</sub> na 399 cm<sup>-1</sup> i 519 cm<sup>-1</sup> i jedna A<sub>1g</sub> na 197 cm<sup>-1</sup> s tim da se pikovi na 513 i 519 cm<sup>-1</sup> razlikuju tek na temperaturi ispod 73K. Anatas ima i tri IR aktivna moda A<sub>2u</sub> i 2E<sub>u</sub>.

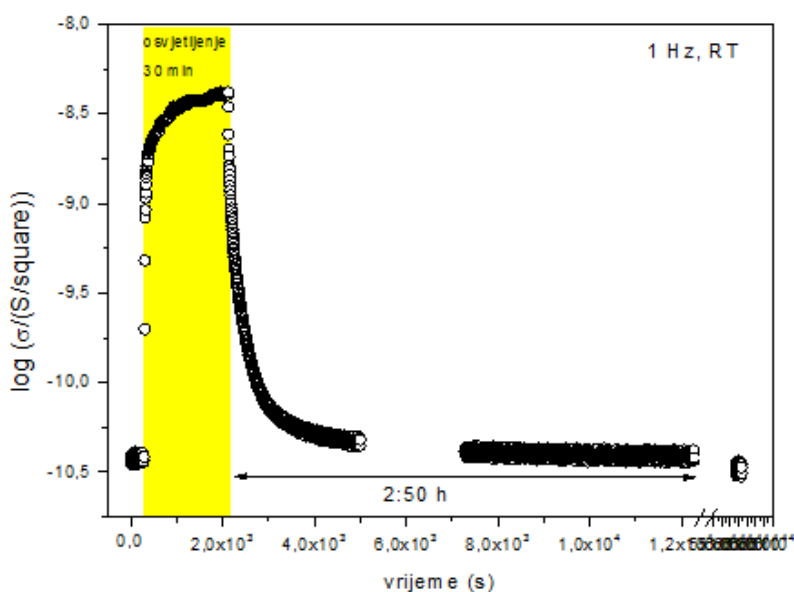
Barijev titanat u tetragonskoj strukturi ima 15 vibracijskih stupnjeva slobode. Ireducibilna reprezentacija optičkih vibracijskih modova barijevog titanata glasi :  $\Gamma_{\text{OP}} = 3A_1 + B_1 + 4E$ . 3A<sub>1</sub> i 4E su IR i Raman aktivni modovi, a B<sub>1</sub> samo Raman aktivan mod. A<sub>1</sub> i E optički modovi se cijepaju na transverzalne (TO) i longitudinalne (LO) modove, iako to nije predviđeno teorijom grupa. Sada se ireducibilna reprezentacija može zapisati kao  $\Gamma_{\text{OP}} = 3 [A_1 (\text{TO}) + A_1 (\text{LO})] + B_1 + 4[E (\text{TO}) + E (\text{LO})]$ . Detaljnija asignacija svakog pojedinog moda s pridruženim valnim brojem nalazi se u tablici 1. Iz tablice se vidi da spektar TiO<sub>2</sub> nanocjevčica ima karakteristične vrpce anatasu, a spektar TiO<sub>2</sub> nanocjevčica dekoriranih s sintetiziranim BaTiO<sub>3</sub> osim karakterističnih vrpce za anatas (slabijih od TiO<sub>2</sub> NT) pokazuje i vrpce karakteristične za BaTiO<sub>3</sub> tetragonske strukture.

Tablica 1. Položaji ramanskih vrpca

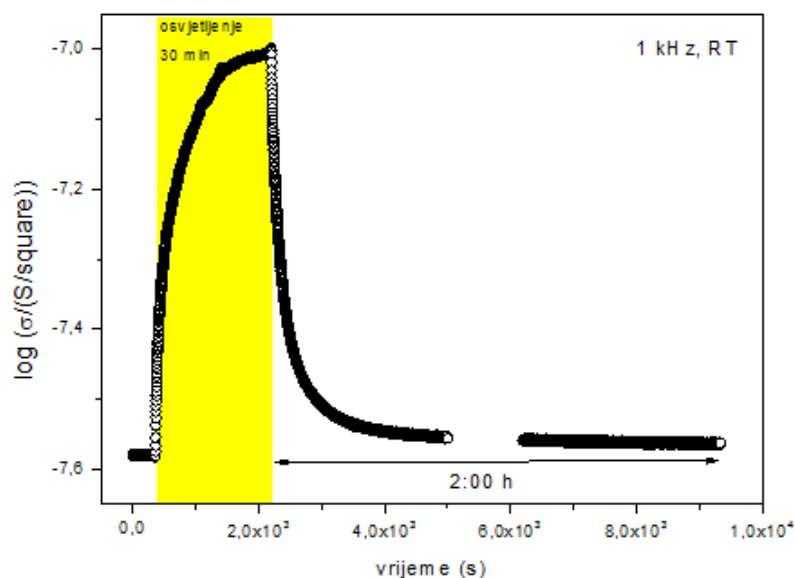
Anatas		TiO <sub>2</sub> nanocjevčice		BaTiO <sub>3</sub> tetragonski		BaTiO <sub>3</sub> sintetizirani	
Valni broj (cm <sup>-1</sup> )	Simetrija	Valni broj (cm <sup>-1</sup> )	Simetrija	Valni broj (cm <sup>-1</sup> )	Simetrija	Valni broj (cm <sup>-1</sup> )	Simetrija
144	E <sub>g</sub>	145	E <sub>g</sub>	250	A <sub>1</sub> (TO)		
197	E <sub>g</sub>	198	E <sub>g</sub>	307	B <sub>1</sub> , E (LO) + E (TO)	304	B <sub>1</sub> , E (LO) + E (TO)
399	B <sub>1g</sub>	395	B <sub>1g</sub>	515	E (TO), A <sub>1</sub> (TO)		
513	A <sub>1g</sub>	513	A <sub>1g</sub>	715	E (LO), A <sub>1</sub> (LO)	715	E (LO), A <sub>1</sub> (LO)
519	B <sub>1g</sub>						
639	E <sub>g</sub>	635	E <sub>g</sub>				

Teoretske vrijednosti za vrpce karakteristične za anatas i tetragonski BaTiO<sub>3</sub> uzete su iz doktorske disertacije Milivoja Plodineca (literatura [11]).

Mjerila su se električna svojstva TiO<sub>2</sub> nanocjevčica sa BaTiO<sub>3</sub> nanočestičnom prevlakom impedancijskom spektroskopijom, te je prilikom eksperimenta opažena fotovodljivost. Kako bi se detaljnije istražila opažena fotovodljivost u uvjetima istosmjernog napona (dc, odnosno vrlo male frekvencije napona od 1 Hz) i izmjeničnog napona (ac, 1 kHz) vodljivost je snimana u vremenu na te dvije frekvencije.. Dobiveni su grafovi (slika 17. i 18.) koji pokazuju ovisnost fotovodljivosti o vremenu za vrijeme i nakon osvjjetljavanja.



Slika 17. Prikaz ovisnosti vodljivosti (dc) o vremenu pri frekvenciji 1 Hz



Slika 18. Prikaz ovisnosti vodljivosti ( $\sigma$ ) o vremenu pri frekvenciji 1 kHz

Energije vodljive i valentne vrpce  $\text{BaTiO}_3$  veće su nego kod  $\text{TiO}_2$ . Zbog različitog položaja Fermijevih nivoa na spojištu navedenih materijala, dolazi do transporta elektrona iz vodljive vrpce  $\text{BaTiO}_3$  u vodljivu vrpcu  $\text{TiO}_2$ . Ovaj transport nosioca naboja se odvija zbog stvaranja ravnoteže i izjednačavanja Fermijevih nivoa oba materijala. Dolazi do „band-bending efekta“ na spojištu. Višak pozitivnog naboja skuplja se na površini  $\text{BaTiO}_3$ , a višak negativnog naboja kod  $\text{TiO}_2$ . Nedostatak negativnog naboja doprinosi ionskoj vodljivosti  $\text{BaTiO}_3$ . Slično je i na površini  $\text{TiO}_2$ .

Iz grafova je vidljivo da će se povećanjem frekvencije smanjiti porast fotovodljivosti, odnosno fotovodljivost je bolja u sustavu kroz koji se puštao istosmjerni napon (1 Hz) nego u sustavu u kojem se puštao izmjenični napon (1 kHz). Osim smanjenja porasta, fotovodljivost će rasti sporije, a smanjiti se brže. Nakon prestanka osvjetljivanja,  $\text{BaTiO}_3$  pokazuje fotovodljivost još neko vrijeme (PPC). Rezultati su u skladu sa već napravljenim eksperimentom koji je izveo dr. sc. Milivoj Plodinec koji je i predložio mehanizam zašto dolazi do PPC-a koji je naveden u općem dijelu.

## 5. ZAKLJUČAK

Morfologija i struktura poroznog sloja  $\text{TiO}_2$  ovise o elektrokemijskim uvjetima i parametrima otopine. Korištenjem neutralnog puferkog elektrolita koji sadrži  $\text{NH}_4\text{F}$  umjesto  $\text{HF}$  dobio se samoorganizirani NT  $\text{TiO}_2$  sloj. U etilenglikolnom elektrolitu i daljnjom optimizacijom parametara nanocjevčice imaju gotovo idealni heksagonalni raspored. Iz mikrografija dobivenih SEM-om jasno se vidi porozna površina dobivenih nanocjevčica i njihov prostorni raspored. Iz ramanskih spektara koji dokazuju da smo toplinskim tretmanom nakon anodizacija dobili anatas, može se zaključiti da je anodizacija uistinu jedna od najboljih i najlakših metoda za dobivanje  $\text{TiO}_2$  nanocjevčica. Procesni parametri se mogu jednostavno podesiti kako bi se dobili što bolji uvjeti za sintezu  $\text{TiO}_2$  nanocjevčica. Metoda se jednostavno prati mjerenjem struje koja je u direktnoj ovisnosti o koncentraciji fluorida i količini vode u elektrolitu.

Hidrotermalna sinteza je jednostavna i trenutno najpraktičnija metoda za dobivanje  $\text{BaTiO}_3$  sloja na  $\text{TiO}_2$  nanocjevčicama. Metoda ne zahtjeva visoku temperaturu zbog povišenog tlaka što druge metode zahtijevaju. Potrebna temperatura za npr. sol-gel metodu je oko  $800^\circ\text{C}$  što bi onda dovelo do prelaska anatasa u rutil čime bi narušili vodljivost i ostala dobra svojstva nanocjevčica. Struktura dobivenog  $\text{BaTiO}_3$  provjerila se SEM-om. Vidi se da je dobiveni  $\text{BaTiO}_3$  u obliku nanočestica i da je smanjio poroznost  $\text{TiO}_2$  nanocjevčica, osim na onim dijelovima gdje je promjer  $\text{TiO}_2$  nanocjevčica bio veći. Nažalost sloj kompozita nije homogen, jer hidrotermalna sinteza to neomogućava, pa se zbog toga ovakva podloga nije odgovarajuća za korištenje u razne svrhe (npr. fotonaponske ćelije). EDX-om se dokazalo da vidljivi kompozit u SEM-u uistinu je barij titanat. Ramanovom spektroskopijom utvrdilo se da je  $\text{BaTiO}_3$  samo prekrilo površinu  $\text{TiO}_2$ , a nije ušao u kristalnu strukturu, odnosno nije došlo do dopiranja nego do dekoriranja. U ramanovom spektru  $\text{BaTiO}_3$  kompozit na  $\text{TiO}_2$  nanocjevčicama pokazuje vrpce karakteristične za anatas, ali i one karakteristične za  $\text{BaTiO}_3$ .

Fotovodljivost mjerena impedancijskom spektroskopijom zapažena je samo kod  $\text{TiO}_2$  nanocjevčica dekoriranih sa  $\text{BaTiO}_3$  kompozitom. Zanimljivo je da je  $\text{BaTiO}_3$  pokazao veći porast u vodljivosti pri nižim frekvencijama (nekoliko redova veličine), odnosno u uvjetima istosmjernog napona. Pri višim frekvencijama porast je puno manji i sporiji. Nakon prestanka osvjetljivanja  $\text{BaTiO}_3$  pokazuje fotovodljivost još neko vrijeme, iako je u mračnoj prostoriji. Iz toga se može zaključiti da  $\text{BaTiO}_3$  posjeduje trajnu fotovodljivost (PPC). Upravo iz tog razloga odličan je materijal za primjenu u sensorima svjetla, a ukazuje i na potencijalnu primjenu u fotonaponskim ćelijama, ali za tu svrhu bi se trebao sintetizirati drugom metodom koja će dati homogeniji sloj.

## 6. LITERATURA

- [1] Y. Chergui, N. Nehaoua, D. E. Mekki, Comparative Study of Dye-Sensitized Solar Cell Based on ZnO and TiO<sub>2</sub> Nanostructures, Physics Department, LESIMS Laboratory, Badji Mokhtar University, Annaba, Algeria 2011., str. 52-53
- [2] M. M. Dramičanin, V. Đorđević, B. Miličević, Rare Earth-Doped Anatase TiO<sub>2</sub> Nanoparticles, Vinča Institute of Nuclear Sciences, Srbija 2017., str. 29
- [3] I. Zamudio Torres, J. J. Pérez Bueno, Y. Meas Vong, Process of growth TiO<sub>2</sub> nanotubes by anodization in an organic media, Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, Mexico 2014., str. 887-890
- [4] Yoon-Chae Nah, Indhumati Paramasivam, Patrik Schmuki, Doped TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> Nanotubes: Synthesis and Applications, Chemphyschem 2010., str. 2700-2709
- [5] Il-Doo Kim, Avner Rothschild, Byong Hong Lee, Dong Young Kim, Seong Mu Jo, Harry L. Tuller, Ultrasensitive Chemiresistors Based on Electrospun TiO<sub>2</sub> Nanofibers, Optoelectronic Materials Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Republic of Korea, Department of Materials Science and Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Massachusetts 2006., str. 2009
- [6] Gopal K. Mor, Oomman K. Varghese, Maggie Paulose, Karthik Shankar, Craig A. Grimes, A review on highly ordered, vertically oriented TiO<sub>2</sub> nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications, Department of Electrical Engineering, and Materials Research Institute, Pennsylvania 2006., str. 2063-2068
- [7] V. Mandić, M. Plodinec, I. Kereković, K. Juračić, V. Janicki, D. Gracin, A. Gajović, A. Moguš-Milanković, M.G. Willinger, Tailoring anatase nanotubes for the photovoltaic device by the anodization process on behalf of microstructural features of titanium thin film, Ruđer Bošković Institute, Zagreb, Fritz Haber Institute of the Max Planck Society, Berlin 2017., str. 136, 137
- [8] J.M. Macak, H. Tsuchiya, A. Ghicov, K. Yasuda, R. Hahn, S. Bauer, P. Schmuki, TiO<sub>2</sub> nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications, Department of Materials Science, LKO, University of Erlangen – Nuremberg, Germany 2007., str. 3-5
- [9] D. Regonini, C. R. Bowen, A. Jaroenworarluck, R. Stevens, A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO<sub>2</sub> nanotubes, Materials Research Centre, Department of Mechanical Engineering, University of Bath, UK, Laboratory for High Performance Ceramics, Empa, Swiss Federal Laboratories for Materials Science and Technology, Switzerland, National Metal and Materials Technology Center, Thailand 2013., str. 383, 384
- [10] Upendra A. Joshi, Jae Sung Lee, Template-Free Hydrothermal Synthesis of

Single-Crystalline Barium Titanate and Strontium Titanate Nanowires, Department of Chemical Engineering and School of Environmental Science and Engineering Pohang University of Science and Technology, Pohang 2005., str. 1172, 1173

[11] Milivoj Plodinec, Fizikalna i kemijska svojstva funkcionaliziranih titanatnih nanostruktura, Prirodoslovno-matematički fakultet, fizički odsjek, Zagreb 2014., str. 39.-

[12] Milivoj Plodinec, Ana Šantić, Janez Zavašnik, Miran Čeh, Andreja Gajović, Giant persistent photoconductivity in BaTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> heterostructures, Applied physics letters 2014., str.

[13] Florentina Maxim, Paula Ferreira, Paula M. Vilarinho, Ian Reaney, Hydrothermal Synthesis and Crystal Growth Studies of BaTiO<sub>3</sub> Using Ti Nanotube Precursors, Department of Ceramics and Glass Engineering, University of Aveiro, Portugal, Department of Engineering Materials, University of Sheffield, UK 2008., str. 3309, 3310

[14] Renishaw, Raman spectroscopy explained, UK 2015., str. 3-35

[15] <https://www.nanoscience.com/technology/sem-technology/>

[16] Debbie J. Stokes, Principles and Practice of Variable Pressure Environmental Scanning Electron Microscopy (VP-ESEM), Chichester: John Wiley & Sons. 2008.

[17] Joseph I. Goldstein, Dale E. Newbury, Joseph R. Michael, Nicholas W.M. Ritchie, John Henry J. Scott, David C. Joy, Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, Springer 2018., str. 2

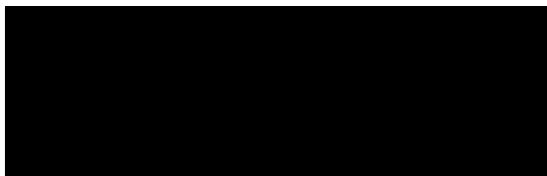
[18] L. Pavić, , Utjecaj kristalizacije na električne procese i magnetske interakcije u željeznom fosfatnom staklu, doktorska disertacija, Zagreb : Prirodoslovno-matematički fakultet, 2014., str.176



## 7. ŽIVOTOPIS



OSOBNJE INFORMACIJE **Krajnović Vedrana**



OBRAZOVANJE I  
OSPOSOBLJAVANJE

01/09/2003–18/06/2011

Osnovna škola "Dragutin Tadijanović", Slavonski Brod (Hrvatska)

03/09/2011–20/05/2015

Opća gimnazija "Matija Mesić", Slavonski Brod (Hrvatska)

28/09/2015–2020

Prvostupnik primijenjene kemije

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb (Hrvatska)

OSOBNJE VJEŠTINE

Materinski jezik hrvatski

Strani jezici	RAZUMJEVANJE		GOVOR		PISANJE
	Slušanje	Čitanje	Govorna interakcija	Govorna produkcija	
engleski	C2	C2	C2	C2	C2
njemački	B1	B1	B1	B1	B1

Stupnjevi: A1 i A2: Početnik - B1 i B2: Samostalni korisnik - C1 i C2: Iskusni korisnik  
Zajednički europski referentni okvir za jezike