

# Utjecaj parametara anodizacije na morfologiju i strukturu niza TiO<sub>2</sub> nanocjevčica

---

Bagladi, Lara

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:836551>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-04-02**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Lara Bagladi

UTJECAJ PARAMETARA ANODIZACIJE NA MORFOLOGIJU I STRUKTURU NIZA  
TiO<sub>2</sub> NANOCJEVČICA

INFLUENCE OF ANODIZATION PARAMETERES ON MORPHOLOGY AND  
STRUCTURE OF TiO<sub>2</sub> NANOTUBE ARRAY

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: Prof. dr. sc. Jelena Macan  
Neposredni voditelj rada: Dr. sc. Krunoslav Juraić

Članovi ispitnog povjerenstva:  
Prof. dr. sc. Jelena Macan  
Doc. dr. sc. Vilko Mandić  
Dr. sc. Anamarija Rogina, znan. sur.

Zagreb, rujan 2018.

## ZAHVALE

Ovim se putem želim zahvaliti timu Laboratorija materijala za konverziju energije i senzore Instituta Ruđer Bošković koji su omogućili sve potrebno za provedbu ispitivanja i pisanje ovog Završnog rada. Posebno se želim zahvaliti neposrednom mentoru Dr. sc. Krunoslavu Juraiću.

Ovaj rad je izrađen u sklopu projekta Hrvatske zaklade za znanost IP-2014-09-9419 Nanokompoziti cinkovog oksida i titanijevog dioksida za fotonaponsku primjenu.

## SAŽETAK

Nanostrukture titanovog dioksida kao što su nanočestice, nanostupići i nanocjevčice u obliku tankih filmova imaju značajnu primjenu u solarnim ćelijama nove generacije kao sloj za transport elektrona. U ovom su radu uspješno pripremljeni slojevi  $\text{TiO}_2$  nanocjevčica postupkom elektrokemijske anodizacije tankih filmova titana prethodno pripremljenih metodom magnetronskog rasprašenja na podloge  $\text{ZnO}$  + staklo. U tu svrhu korišten je standardni dvoelektrodni sustav, a kao elektrolit je korištena otopina amonijevog fluorida u vodi i etilen-glikolu. Naknadnom termičkom obradom dobiveni su slojevi  $\text{TiO}_2$  nanocjevčica u formi anatasa.

Istražen je utjecaj parametara anodizacije (napon i koncentracija  $\text{NH}_4\text{F}$  u elektrolitu) na strukturu  $\text{TiO}_2$  nanocjevčica korištenjem Ramanove spektroskopije i pretražne elektronske mikroskopije.

Pokazano je da parametri anodizacije imaju značajan utjecaj na strukturu dobivenih nanocjevčica. Prosječni promjer nanocjevčica gotovo linearno prati promjenu napona anodizacije kao i koncentraciju  $\text{NH}_4\text{F}$  u elektrolitu. Navedeno omogućava primjenu slojeva  $\text{TiO}_2$  nanocjevčica optimalnih karakteristika u solarnim ćelijama nove generacije.

**Ključne riječi:** anodizacija, magnetronsko rasprašenje, priprava slojeva, titanov dioksid

## SUMMARY

Titanium dioxide nanostructures such as thin film nanoparticles, nanorods and nanotubes have significant application in solar cells of the new generation as a layer for electron transport. In this paper, layers of TiO<sub>2</sub> nanotubes were successfully prepared by the electrochemical anodization process of thin titanium films previously prepared by the magnetron sputtering method on ZnO + glass substrates. For this purpose, a standard two-electrode system was used, and a solution of ammonium fluoride in water and ethylene glycol was used as an electrolyte. Subsequent thermal treatment resulted in layers of TiO<sub>2</sub> nanotubes in anatase form.

The influence of the anodization parameters (voltage and NH<sub>4</sub>F concentration in the electrolyte) was investigated on TiO<sub>2</sub> nanotubes structure using Raman spectroscopy and scanning electron microscopy.

It has been shown that the anodization parameters have a significant effect on the structure of the nanotubes obtained. The average diameter of the nanotubes almost linearly follows the change of the anodization voltage as well as the concentration of NH<sub>4</sub>F in the electrolyte. Said allows the application of TiO<sub>2</sub> nanotube layers of optimum characteristics for use in solar cells of the new generation.

**Key words:** anodization, magnetron sputtering, layer preparation, titanium dioxide

## Sadržaj

1. UVOD .....	1
2. OPĆI DIO .....	2
2.1. Nanostrukture TiO <sub>2</sub> .....	2
2.2. Osnovni princip rada Ramanove spektroskopije.....	5
2.3. Osnovni principi pripreve tankih filmova magnetronskim rasprašenjem .....	6
2.4. Kemijski procesi tijekom pripreme TiO <sub>2</sub> nanocjevčica anodizacijom.....	9
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	11
3.1. Priprema TiO <sub>2</sub> nanocjevčica.....	11
3.2. Karakterizacija .....	15
4. REZULTATI I OBRADA.....	17
4.1. Utjecaj napona anodizacije.....	20
4.2. Utjecaj koncentracije elektrolita.....	22
5. ZAKLJUČAK .....	23
6. POPIS LITERATURE .....	24
7. ŽIVOTOPIS .....	25

## 1. UVOD

Fotonaponski su se uređaji u posljednje vrijeme pokazali kao čisti, lako održivi i ekonomski iznimno povoljni odgovor na potražnju energije u budućnosti. Morfologija aktivnog sloja ćelije ujedno određuje i morfologiju cijele ćelije. Sam postupak izrade tankih filmova određuje njihova električna, mehanička i optička svojstva [1].

Od početka komercijalne proizvodnje titanovog dioksida ( $\text{TiO}_2$ ) početkom dvadesetog stoljeća, materijal je našao široku primjenu u pigmentima, bojama i pastama. Od tada se velika pažnja posvećuje istraživanju svojstava  $\text{TiO}_2$  materijala što je dovelo do značajnih otkrića u području fotonaponskih uređaja i senzora. Primjena  $\text{TiO}_2$  ovisi o svojstvima samog materijala, njegovim modifikacijama te interakciji s okolišem. Istraživanjem se u proteklom desetljećima dolazi do otkrića povezanosti između smanjenja veličine čestica sve do nanometarske veličine i novih fizikalnih i kemijskih svojstava. Svojstva također ovise o obliku i morfologiji nanomaterijala. Jedno od najzanimljivijih i najistraživanijih svojstava nanomaterijala su pomaci parova elektron-šupljina kroz poluvodički nanomaterijal. Specifična površina i omjer površine i volumena značajno se povećavaju kako se smanjuje veličina čestica. Velika specifična površina koja je posljedica smanjenja veličine pokazala se pogodnom za primjenu u uređajima koji koriste  $\text{TiO}_2$ . Iz navedenih se razloga svojstva  $\text{TiO}_2$  nanomaterijala i njihova primjena u iskorištavanju solarne energije ističe kao dobar odgovor na povećanu potražnju za energijom, dok u isto vrijeme ne šteti okolišu.  $\text{TiO}_2$  nanomaterijali primjenjivi su u sensorima, za fotokatalizu te kao fotonaponski materijali. Dugotrajna istraživanja u području  $\text{TiO}_2$  nanomaterijala dala su velik uvid u njihovu sintezu, svojstva, modifikacije te primjenu. Otkrića u sintezi i modifikacijama  $\text{TiO}_2$  nanomaterijala omogućuju nove primjene uz veću efikasnost te ih prati napredak u sintezi  $\text{TiO}_2$  nanoštapića, nanocjevčica i ostalih nanostrukture. Optička, termodinamička i strukturna svojstva nanomaterijala ovisna o njegovoj veličini i obliku pokazuju veliku aktivnost za fotokatalitičke i fotonaponske primjene. Napredci u istraživanju dokazuju kako su  $\text{TiO}_2$  nanomaterijali od velike važnosti u čistim i obnovljivim izvorima energije [2].

U ovom će radu biti istražena mogućnost pripreme  $\text{TiO}_2$  nanomaterijala u formi vertikalno usmjerenih nanocjevčica metodom elektrokemijske anodizacije tankih filmova titana prethodno pripremljenih metodom magnetronskog rasprašenja. Posebna će pozornost biti posvećena utjecaju parametara anodizacije (napon i koncentracija  $\text{NH}_4\text{F}$  u elektrolitu) na strukturu dobivenih slojeva nanocjevčica. Struktura dobivenih slojeva analizirana je Ramanovom spektroskopijom i pretražnom elektronskom mikroskopijom.

## 2. OPĆI DIO

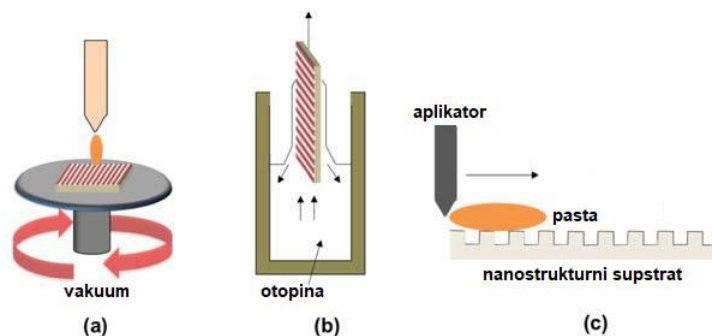
### 2.1. Nanostrukture $TiO_2$

Trenutna primjena  $TiO_2$  nanomaterijala uključuje boje, paste, UV-zaštitu, primjenu u fotokatalizi i u fotonaponskim uređajima te sensorima. Velika prednost navedenih materijala je u njihovoj stabilnosti, netoksičnosti i jeftinoj proizvodnji, a radi svojih optičkih i biološki neštetnih svojstava primjereni su za upotrebu u UV-zaštiti [2].

Jedno od najznačajnijih područja istraživanja čistih izvora energije je pronalazak materijala za dobivanje struje na ekološki prihvatljiv način. U kombinaciji s organskim bojama ili anorganskim poluvodičima,  $TiO_2$  može apsorbirati vidljivu svjetlost te pretvarati sunčevu energiju u električnu energiju u solarnim uređajima [3].

Postoji više načina pripreve  $TiO_2$  nanomaterijala od kojih treba spomenuti sol-gel metodu, hidrotermalnu metodu te metodu direktne oksidacije.

Sol-gel metoda proces je koji služi za pripremu raznih keramičkih materijala. Koloidna suspenzija, odnosno sol, priprema se hidrolizom i polimerizacijom iz jednostavnih prekursora koji najčešće uključuju anorganske metalne soli ili metalne organske spojeve kao što su alkoksidi. Potpuna polimerizacija i gubitak otapala dovodi do prelaza tekućeg sola u čvrstu gel fazu. Tanke filmove moguće je pripremiti na supstratu metodom uranjanja ili vrtnje [2].



Slika 1. Prikaz razvlačenja a)metoda vrtnje, b)metoda uranjanja, c)rakel nož [2]

Gel prelazi u gustu keramiku daljnjim sušenjem i termičkom obradom.  $TiO_2$  nanomaterijali sintetiziraju se sol-gel metodom iz titanovih prekursora. Proces se sastoji od kiselinom katalizirane hidrolize i kondenzacije titanovog(IV) alkoksida [2].

Hidrotermalna metoda provodi se u čeličnim tlačnim posudama koje se nazivaju autoklavi uz kontrolu temperature i/ili tlaka reakcijom u vodenim otopinama. Temperaturu je moguće povisiti do temperature vrelišta vode dok se ne postigne zasićenost pare. Temperatura i količina



otopine dodane u autoklav u velikoj mjeri određuju unutrašnji tlak. Metoda se koristi za pripremu malih čestica u keramičkoj industriji, a pokazala se pogodnom za pripremu TiO<sub>2</sub> nanočestica [2].

TiO<sub>2</sub> nanomaterijale moguće je dobiti i direktnom oksidacijom titana korištenjem oksidansa ili anodizacijom o čemu će više riječi biti u nastavku.

TiO<sub>2</sub> se smatra jednim od najefikasnijih i najmanje štetnih fotokatalizatora koji je primjenjiv za razgradnju raznih zagađivala. Fotokatalizatori su također primjenjivi za ubijanje bakterija poput *E. Coli*, a jaka oksidacijska svojstva materijala omogućuju i primjenu u borbi protiv tumora [2-3].

Prva generacija uključuje čiste TiO<sub>2</sub> nanomaterijale. Povećanje omjera površine i volumena smanjenjem veličine čestica ima pozitivan utjecaj na njegova katalitička svojstva. Istraživanja su pokazala kako katalitička aktivnost čestica raste kako se smanjuje promjer TiO<sub>2</sub> čestica, pogotovo ako je promjer manji od 10 nm. Došlo se do zaključka kako promjena u aktivnosti materijala proizlazi iz promjene kemijske reaktivnosti, a ne fizikalnih svojstava. Nedostatak čistih TiO<sub>2</sub> materijala je u tome što iskorištavaju samo mali dio sunčeve svjetlosti za fotokatalizu [2].

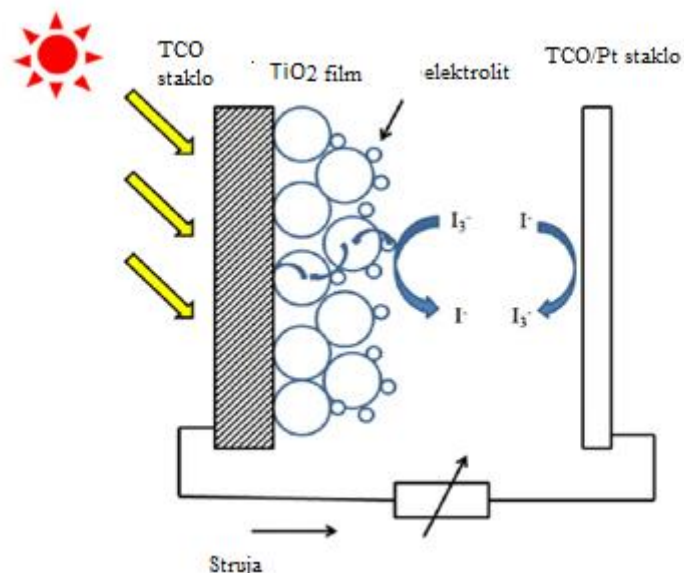
Druga generacija uključuje metalom dopirane TiO<sub>2</sub> nanomaterijale. Istražen je utjecaj 21 prijelaznog metala te se došlo do zaključka da je fotokatalitička aktivnost materijala povezana s elektronskom konfiguracijom iona kojim se materijal dopira. Dopiranjem materijala Fe<sup>3+</sup>, Mo<sup>5+</sup>, Ru<sup>3+</sup>, Os<sup>3+</sup>, Re<sup>5+</sup>, V<sup>4+</sup> i Rh<sup>3+</sup> značajno se povećavaju fotokatalitička svojstva materijala, dok se fotokatalitička svojstva smanjuju dopiranjem Co<sup>3+</sup> i Al<sup>3+</sup>. Korištenje metalnih iona u TiO<sub>2</sub> nanomaterijalima ima utjecaj na rekombinaciju naboja i prijenos elektrona [2].

Treća generacija uključuje TiO<sub>2</sub> nanomaterijale dopirane nemetalima. Razni nemetali su se pokazali korisnima za povećanje fotokatalitičke aktivnosti TiO<sub>2</sub> nanomaterijala u vidljivom spektru. U usporedbi s prvom i drugom generacijom, dopiranje nemetalima pokazuje značajno poboljšanje u fotokatalitičkoj aktivnosti [2].

TiO<sub>2</sub> nanomaterijali primjenjuju se i u fotonaponskim uređajima što najčešće uključuje bojom senzibilizirane solarne ćelije.

Sve se više pažnje posvećuje trećoj generaciji solarnih ćelija koje koriste organske ili spojeve organskih i anorganskih materijala. Prednosti ove vrste ćelija su njihova jednostavna i jeftina proizvodnja, a materijali koji se koriste nisu toksični. Ističu se bojom senzibilizirane solarne

ćelije (DSSC) kao najefikasnije ćelije treće generacije u smislu konverzije solarne energije u struju. Trenutno najveća postignuta efikasnost prelazi 13 %, a daljnja istraživanja su u tijeku kako bi se povećala dugotrajna stabilnost DSSC-a. U središtu ćelije nalazi se poluvodljivi film građen od nanostruktura  $\text{TiO}_2$  koje su nanese na vodljivo staklo, najčešće fluorom dopirano (FTO). Fotoanoda uključuje vodljivi materijal, poluvodljive nanostrukture i apsorbirane molekule boje. Ćelija još uključuje elektrolit koji je najčešće organsko otapalo i protuelektrodu od platine nanese na podlogu od FTO. Problem koji se javlja je prisutnost organskog otapala koje komplicira pakiranje i nije sigurno za rad (lako zapaljivo). Iz tog se razloga u proteklom desetljeću tekući elektrolit nastoji zamijeniti polimernim. Provedena su istraživanja dovela do ideje da se perovskiti koriste kao čvrsti elektrolit, a daljnja su istraživanja pokazala da se perovskiti mogu ponašati kao boje i prijenosnici naboja [3].



Slika 2. Shematski prikaz bojom senzibilizirane solarne ćelije (DSSC) [3]

U trećoj generaciji fotonaponskih uređaja svojstva elektron-transmitirajućeg materijala su ključna za visoku efikasnost i isplativost uređaja [3].

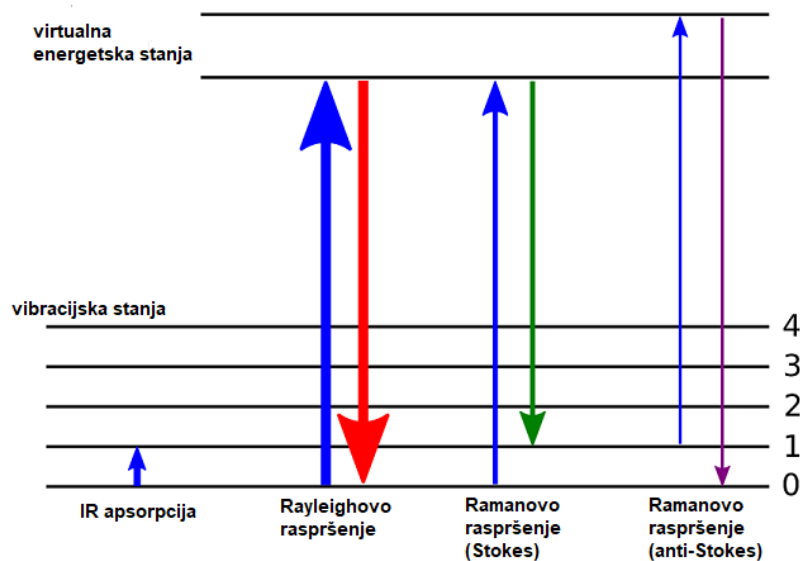
Elektron-transmitirajući materijal koji se nalazi ispod sloja aktivnog materijala osigurava raspodjelu naboja te njegov prijenos. U brojnoj se literaturi navodi važnost interakcije donjeg, pasivnog, i gornjeg, aktivnog sloja. Iako je mehanizam prijenosa naboja jasan, ne postoji konsenzus za točan mehanizam rekombinacije naboja. Kontrolom morfologije sloja koji služi za prijenos elektrona moguće je u velikoj mjeri utjecati na poboljšanje efikasnosti ćelije. Postoji nekoliko zahtjeva koje prozirni vodljivi sloj, TCO, treba zadovoljiti. Potrebno je da bude proziran za vidljivi dio spektra te treba imati veliku vodljivost, odnosno dovoljan broj slobodnih

nosilaca naboja uz dovoljno veliku pokretljivost. Indij-kositrov oksid (ITO) korišten je u tu svrhu radi malog specifičnog otpora no materijal se pokazao nepogodnim za masovnu upotrebu radi visoke cijene indija. Kao zamjena se pojavio kositrov oksid dopiran antimonom ili fluorom (FTO) čiji se tanki filmovi koriste za primjenu u organskim solarnim ćelijama s fotoaktivnom bojom i silicijskim tankoslojnim ćelijama radi visoke termalne stabilnosti i kemijske izdržljivosti. U skorije se vrijeme koristi i cinkov oksid (ZnO) radi niske cijene, velike zastupljenosti u prirodi, netoksičnosti i mogućnosti jednostavnog nanašanja na velike površine [4].

## *2.2. Osnovni princip rada Ramanove spektroskopije*

Jedan od načina karakterizacije strukture  $\text{TiO}_2$  je Ramanova spektroskopija koja se temelji na neelastičnom raspršenju pobudnog zračenja na molekuli uzorka. Ramanova spektroskopija je nedestruktivna metoda koja ne zahtijeva pripremu uzorka te se može primjenjivati za krutine (kristali i amorfne strukture), prahove, filmove kao i za plinove, tekuće uzorke i gelove. Također, za razliku od infracrvene spektroskopije, u Ramanovom spektru izostaje jasno uočljiv maksimum vode. Nedostacima metode mogu se smatrati lokalno zagrijavanje (može doći do kristalizacije dijela površine uzorka izložene laserskom snopu) te fluoresciranje uzorka. Također, ne dobiva se direktna informacija o kristalnoj strukturi, a sam instrument znatno je skuplji od FTIR-a [5].

U Ramanovoj spektroskopiji do emisije fotona iste ili različite energije od one upadne, dolazi radi interakcije fotona s elektronima uzorka koji pritom prelaze u virtualna stanja. Tako je moguće razlikovati Stokes-ovo i anti-Stokes-ovo raspršenje. Do Stokes-ovog raspršenja dolazi u slučaju kada je emitirani foton manje energije od onog pobudnog, a do anti-Stokes-ovog raspršenja dolazi kada je emitirani foton veće energije od onog upadnog. Luminiscencijska relaksacija pojam je koji opisuje emisiju fotona iz pobuđenog elektrona koji se time vraća u osnovno stanje. Prije same emisije fotona može doći do vibracijske relaksacije što za posljedicu ima to da je emitirani foton niže energije apsorbiranog [5].



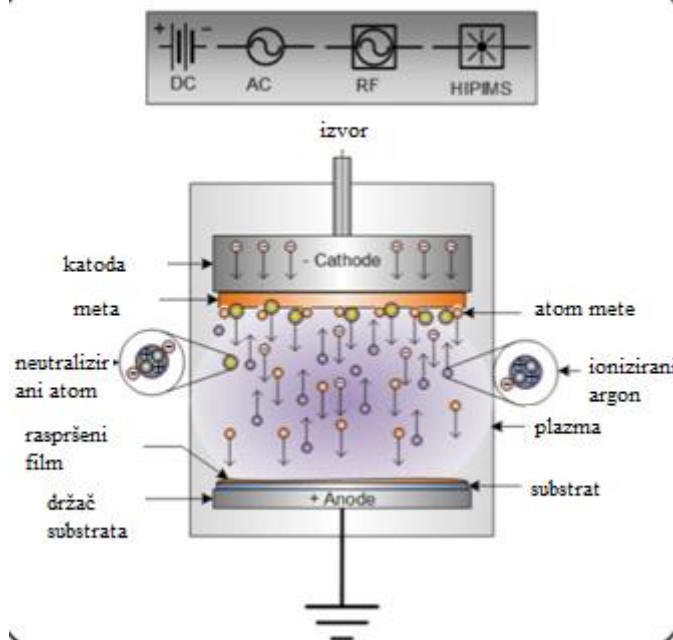
Slika 3. Energetski dijagram Ramanovog raspršenja fotona na uzorku [5]

Luminiscencijski efekti, radi svojeg većeg intenziteta često ometaju mjerenje Ramanovog raspršenja maskiranjem istog. Usprkos tome, luminiscentni fotoni uvijek su iste energije te bez obzira na energiju pobudnog zračenja ostaju na istom položaju u spektru. Ramanova je spektroskopija primjenjiva kako za kvantitativnu, tako i za kvalitativnu analizu te proučavanje amorfni i kristalnih struktura, ispitivanje kinetike reakcija, struktura i sastava materijala te svih ostalih svojstava povezanih s vibracijskim stanjima molekula [5].

### 2.3. Osnovni principi priprave tankih filmova magnetronskim rasprašenjem

Nanošenje transparentnih vodljivih slojeva oksida korištenjem magnetronskog rasprašenja obećavajuća je tehnika koja omogućava depoziciju tankih filmova pri nižim temperaturama te osigurava dobra optička i električna svojstva [6]. Na atomskom nivou, rasprašenje je proces koji uključuje izbijanje atoma s mete i njihovu depoziciju na podlogu što se postiže bombardiranjem mete česticama visoke energije. Podloga na koju će se nanijeti film postavlja se u vakuumsku komoru u kojoj se nalazi inertni plin (najčešće argon). Meta, s koje će film biti nanesen na podlogu, nabija se negativno. Elektroni putuju od negativno nabijene mete preko plazme gdje se sudaraju s vanjskom ljuskom atoma argona te se odbijaju radi istovrsnog naboja. Atomi inertnog plina postaju pozitivno nabijeni ioni te su privučeni na negativno nabijenu metu velikom brzinom. Pri sudaru nabijenih iona s metom izbijaju se čestice s mete. Izbijene čestice

putuju kroz vakuum te se deponiraju na podlogu u obliku tankog filma. Za dobro rasprašenje potrebna je visoka kinetička energija čestica što omogućava precizno i jednoliko nanošenje tankog filma na podlogu. Broj atoma koji se izbijaju s mete moguće je kontrolirati energijom i kutom bombardiranja iona, relativnom masom iona te atoma mete. Magnetsko polje koristi se za kontrolu brzina i ponašanja nabijenih iona. Bombardiranje podloge može uzrokovati pregrijavanje ili oštećenje. Iz tog razloga se kod magnetronskog rasprašenja koriste magneti postavljeni iza negativne katode koji zaustavljaju elektrone ispred negativno nabijene mete kako ne bi mogli bombardirati podlogu. Time se podloga štiti od termalnog i mehaničkog oštećenja i također se postižu veće brzine depozicije. Najčešće korišteni oblici katode/mete su kružni ili pravokutni [7].



Slika 4. Shema magnetrona [7]

Kod reaktivnog rasprašenja se u vakuumsku komoru dodaje plin koji prolazi kroz kemijsku reakciju prije dolaska u kontakt s materijalom koji će biti nanesen na podlogu. Plinovi koji su pri normalnim uvjetima stabilni i inertni poput dušika i kisika, ioniziraju se i postaju reaktivni u plazmi kao posljedica sudara visoke energije. Plin tako može kemijski reagirati s materijalom mete te se kao rezultat dobiva kemijski spoj. Ovo je posebno korisno kada je potrebno na podlogu nanijeti tanki film oksida [6].

Korištenje dvije ili više meta odjednom u vakuumskoj komori naziva se ko-rasprašenje te se koristi u kombinaciji s reaktivnim rasprašenjem za dobivanje slojeva legura ili kompozita. Metoda je najviše korištena u industriji optičkog ili arhitektonskog stakla [7].

Koristi se više vrsta izvora rasprašenja koji služe za bombardiranje mete radi izbijanja atoma, a dva najčešće korištena su rasprašenje izravnom strujom (DC) i rasprašenje radiofrekvencijom (RF).

Rasprašenje izravnom strujom (DC) najjednostavnije je i najčešće upotrebljavano za mete od vodljivog materijala poput metala radi jednostavnosti je za korištenje uz nizak utrošak energije. Tijekom DC rasprašenja, plin u vakuumskoj komori se ionizira. Nastaju pozitivno nabijeni ioni koji se skupljaju na površini mete.

Rasprašenje radiofrekvencijom (RF) koristi promjenjivi potencijal kako bi se izbjeglo nakupljanje naboja. Isto kao kod DC rasprašenja, RF rasprašenje ubrzava rast tankog filma povećanjem broja čestica mete koje se ioniziraju [7].

Svojstva filma mijenjaju se u ovisnosti o energiji čestica te o odnosu ion-neutralni atom. Visoke energije koje su posljedica niskog radnog tlaka dovode do oštećenja rastućeg filma radi mehaničkog zamora i nepovoljnih električnih parametara. Niže energije i velik odnos iona prema neutralnim atomima povoljni su uvjeti za rast filma jednolike debljine i gustoće. Glavna razlika između magnetronskog rasprašenja i prije korištenih metoda termalne ekscitacije (isparavanje, kemijske metode depozicije) je u količini energije koju prima rastući film, koja kod magnetronskog rasprašenja poprima više iznose. Prednosti nad spomenutim ranije korištenim tehnikama uključuju niže temperature uzorka, bolje prijanjanje filma na uzorak, veće brzine depozicije, jednolikost u debljini i gustoći nanesenog filma. Uz to je magnetronsko rasprašenje relativno jeftina tehnika depozicije koja se može koristiti i u manjim i u većim mjerilima. Snagu magnetskog polja potrebno je postaviti tako da znatno utječe na elektrone, ali nema utjecaja na ione. Magnetsko polje skuplja elektrone ispred mete što za posljedicu ima nejednoliku eroziju mete. Raspodjela naboja između mete i podloge ključna je za rasprašenje i depoziciju filma jer određuje energije iona i neutralnih čestica. Parametri kao što su radni tlak, snaga, vrsta magnetskog polja i vrsta ekscitacije imaju utjecaj na raspodjelu naboja pa samim time i na energiju čestica. Raspodjela potencijala je takva da drži elektrone na udaljenosti od supstrata. Samo elektroni s dovoljnim sadržajem energije mogu prijeći barijeru, a neutralne čestice i negativno nabijeni ioni udaraju supstrat [6].

Razlika između elektrokemijske površine tankog filma u odnosu na foliju titana je u tome što je folija znatno deblja. Tanki sloj omogućava brže jetkanje i rast nanocjevčica u elektrolitu koji

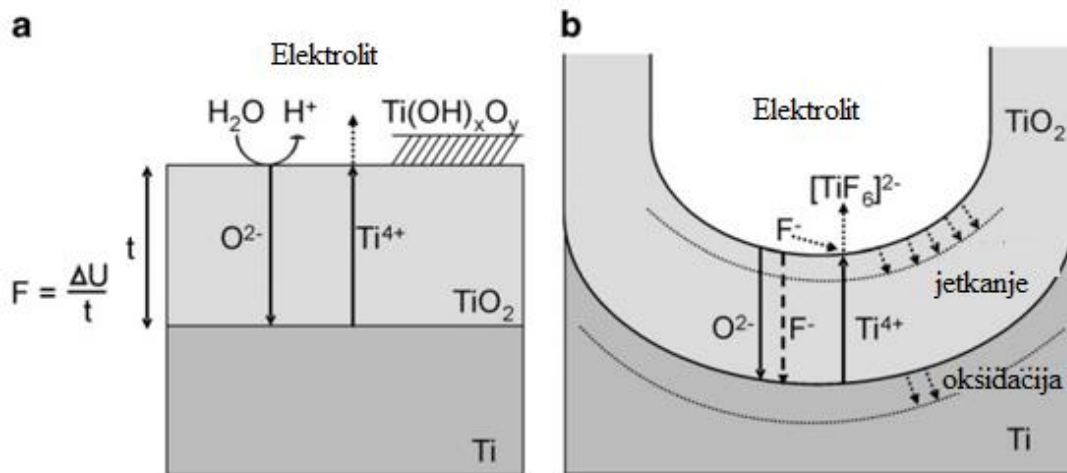
sadrži fluorida. To posljedica veće brzine otapanja titana, a parametri anodizacije su ključni u procesu formiranja nanocjevčica [8].

#### *2.4. Kemijski procesi tijekom pripreme TiO<sub>2</sub> nanocjevčica anodizacijom*

Sinteza TiO<sub>2</sub> nanomaterijala u raznim nanostrukturama, jedno-, dvo- i trodimenzionalnim (nanočestice, nanocjevčice) primarno je određena načinom pripreme [2]. Na svojstva nanomaterijala uvelike utječe njihova veličina, oblik te kristalna struktura. Razumijevanje osnova i principa rada nanomaterijala pripremljenih od TiO<sub>2</sub> ključno je za njihovu primjenu u čistim i održivim izvorima energije te za buduća istraživanja u području TiO<sub>2</sub> nanotehnologije [1].

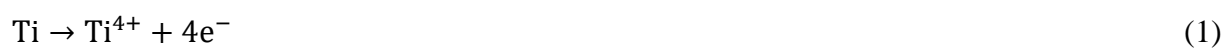
Jedna od prikladnih metoda za pripravu TiO<sub>2</sub> nanocjevčica je elektrokemijski proces anodizacije. Oksidacija anodizacijom relativno je jednostavna i isplativa metoda kojom je moguće kontrolirati geometriju nastalih nanocjevčica koja uvelike utječe na poboljšanje efikasnosti rada solarnih ćelija [9]. Provođenjem anodizacije s promjenom parametara kao što su koncentracija fluorida, vrsta otapala, temperatura, miješanje te anodizacijski potencijal utječe se na geometriju dobivenih nanocjevčica u smislu njihove dužine, promjera i debljine stijenke. Anodizacijski potencijal i koncentracija fluoridnih iona ističu se kao najutjecajniji parametri. Duljinu nanocjevčica moguće je kontrolirati vremenom provođenja anodizacije. Niski sadržaj vode u organskom otapalu snižava brzinu otapanja titana i kao rezultat se dobivaju duže nanocjevčice. Nakon završetka anodizacije, termalnom se obradom amorfni TiO<sub>2</sub> prevodi u kristalnu strukturu (anatas). Korištenje anatasa za TiO<sub>2</sub> nanocjevčice pripremljene anodizacijom pokazalo se optimalnim kod slučaja ulaska Sunčeve svjetlosti na stranu solarne ćelije na kojoj se nalazi TiO<sub>2</sub> sloj [1].

Usprkos tome što je rutil stabilniji oblik TiO<sub>2</sub> od anatasa, anatas je preferiran za upotrebu u fotokatalizatorima i fotonaponskim uređajima. Za razliku od rutila, anatas ima višu energiju vodljive vrpce te viši Fermijev nivo i nižu brzinu rekombinacije elektron-šupljina. Navedene karakteristike čine anatas primjenjivijim od rutila [9].



Slika 5. Shematski prikaz anodizacije sloja titana (a) bez prisutnosti fluorida (dobivaju se ravni slojevi), (b) u prisutnosti fluorida (dobivanje cjevčica) [11]

Formiranje nanostrukture (nanocjevčica) tijekom anodizacije može se opisati trima sumarnim reakcijama: (1) oksidacija titana i stvaranje  $\text{TiO}_2$ , (2) otapanje  $\text{Ti}^{4+}$  i (3) otapanje titana i  $\text{TiO}_2$  jetkanjem pod utjecajem fluorida [10]. Na početku, djelovanjem električnog polja, dolazi do nastajanja titanovih kationa (jed.(1)). Potom dolazi do stvaranja oksida na granici metal/elektrolit zbog reakcije s kisikom iz vode (jed. (2)).

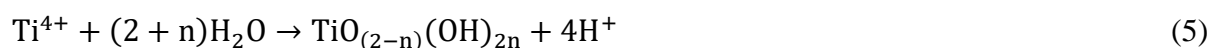


Električno polje osigurava prijenos iona kroz sloj oksida. Do daljnjeg stvaranja oksida na granici metal/oksid dolazi zbog prijenosa  $\text{O}^{2-}$  iona, a na granici oksid/elektrolit zbog prijenosa iona  $\text{Ti}^{4+}$ . [11]

Tijekom otapanja  $\text{TiO}_2$  pod utjecajem fluoridnih iona dolazi do formiranja kompleksa  $[\text{TiF}_6]^{2-}$  (jed.(3)). Također je moguće da radi prijenosa  $\text{Ti}^{4+}$  iona na granici oksid/elektrolit dolazi do stvaranja kompleksa  $[\text{TiF}_6]^{2-}$  (jed.(4))



Također, na granici oksid/elektrolit dolazi do formiranja hidroksida u reakciji s vodom ili hidroksid-ionom(jed.(5)). U isto vrijeme dolazi do redukcije vodika na katodi od platine (jed.(6)) [1].





### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Priprema $TiO_2$ nanocjevčica

Sinteza nanocjevčica  $TiO_2$  provedena je anodizacijom tankog filma titana nanesenog na podloge vodljivog stakla (AZO). Anodizacijom tankih filmova titana formirano je polje vertikalno usmjerenih nanocjevčica  $TiO_2$ . Termalnom obradom je sloj nanocjevčica  $TiO_2$  preveden iz amorfne faze u anatas. Struktura slojeva karakterizirana je prije i nakon termalne obrade.

Sloj titana je nanesen na vodljivo staklo metodom magnetronskog rasprašenja. Korišten je eksperimentalni postav za magnetronsko rasprašenje s jednim magnetronskim izvorom Torus 2" proizvođača Kurt J. Lesker smještenim u visokovakuumskoj komori na Institutu Ruđer Bošković (Slika 6a,b). Korištena je titanska meta promjera 50 mm i debljine 6 mm, čistoće 99,995%. Osnovni tlak u komori za depoziciju ( $<10^{-4}$  Pa) postignut je sustavom turbomolekularne i membranske pumpe. Kao radni plin korišten je argon pri tlaku 0,7-1,5 Pa pri kojem se postiže najveća brzina depozicije uz istovremenu stabilnost magnetronskog izboja. Depozicija tankih filmova titana napravljena je na sobnoj temperaturi i konstantnoj snazi DC izboja (100 W).



a)

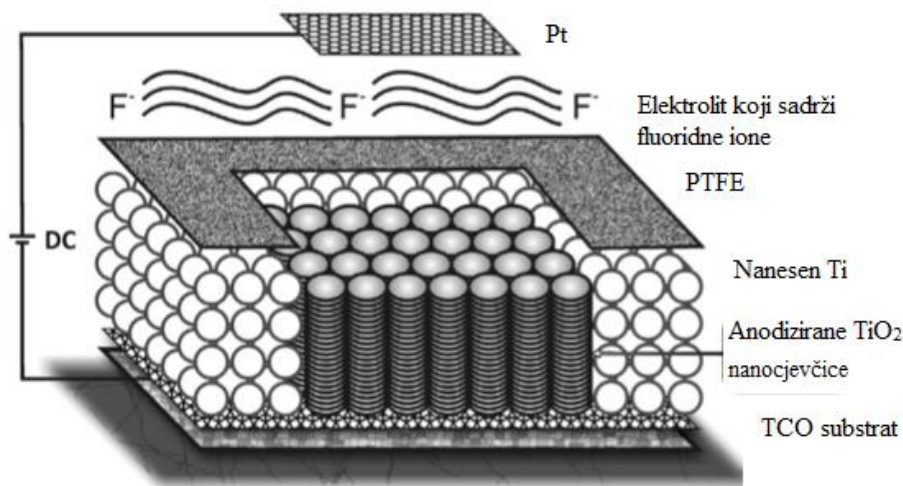


b)

Slika 6. a) Vakuumska komora s magnetronskim izvorom, b) magnetronski izvor tijekom depozicije Ti sloja [4]

Podloge za depoziciju tankih filmova titana neposredno prije depozicije temeljito su očišćene. Čišćenje je provedeno u ultrazvučnoj kupelji u tri koraka koristeći (i) aceton (8 min), (ii) etanol (8 min) te (iii) MilliQ H<sub>2</sub>O (8 min). Nakon toga su podloge osušene i ispuhane dušikom te na kraju tretirane ozonom i UV svjetlom u UV-ozon čistaču (15 min) kako bi se uklonili i posljednji mogući organski ostaci s površine podloga.

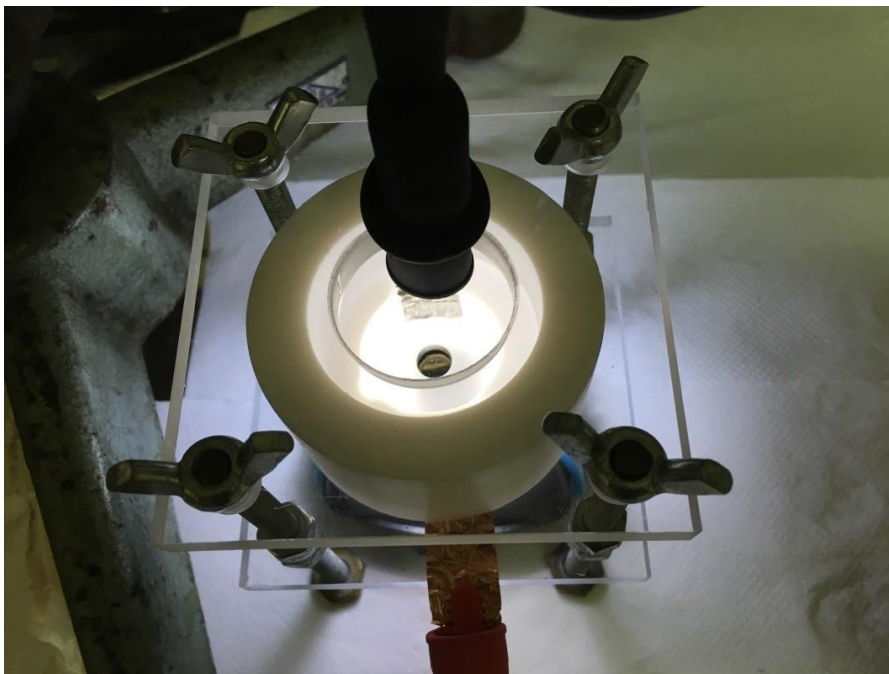
Anodizacija je provedena pri sobnoj temperaturi koristeći dvo-elektrodni sustav uz konstantni napon istosmjerne struje. Kao protuelektroda korištena je folija od platine, a sloj titana služio je kao anoda. Kao elektrolit je korišten amonijev fluorid (NH<sub>4</sub>F) u etilen-glikolu i vodi. Područje titanskog filma 1 cm<sup>2</sup> kružnog oblika bilo je izloženo djelovanju elektrolita. Postupak anodizacije je prekinut u trenutku kada je titanski sloj izjetkan cijelom svojom debljinom do površine podloge, što je praćeno prozirnošću sloja.



Slika 7. Shematski prikaz pripreme TiO<sub>2</sub> nanocjevčica anodizacijom sloja titana [1]

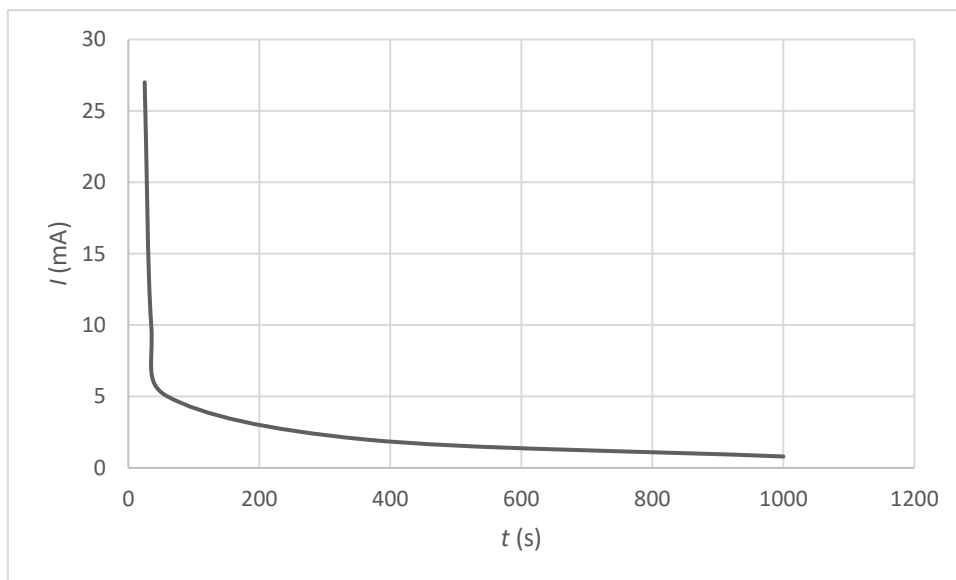


*Slika 8. Fotografija eksperimentalnog postava za anodizaciju; ćelija za anodizaciju (desno), izvor DC struje i multimetar (lijevo)*



*Slika 9. Fotografija ćelije za anodizaciju (uvećan dio slike 8. koji prikazuje ćeliju)*

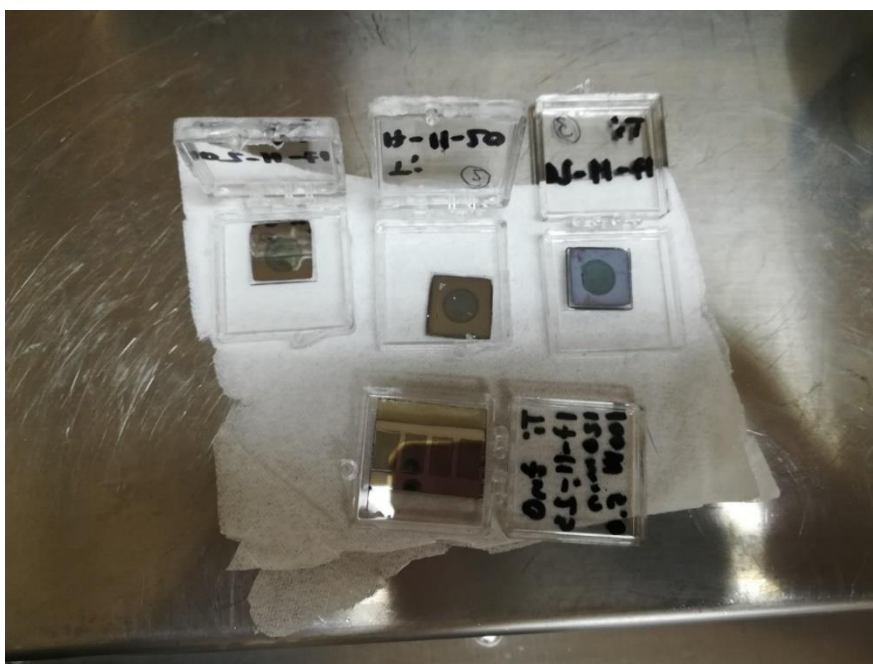
Porozna struktura je dobivena kao rezultat kompeticije otapanja oksida i dobivanja oksida na anodi [1]. Za vrijeme trajanja anodizacije, pad struje je praćen i bilježen u obliku  $I-t$  grafova.



Slika 10. Vremenska ovisnost struje anodizacije

Napon anodizacije mijenjan je uz stalnu koncentraciju elektrolita (0,9 %  $\text{NH}_4\text{F}$ , 2 %  $\text{H}_2\text{O}$ ). Koncentracija  $\text{NH}_4\text{F}$  mijenjana je uz konstantnu koncentraciju  $\text{H}_2\text{O}$  od 2 %.

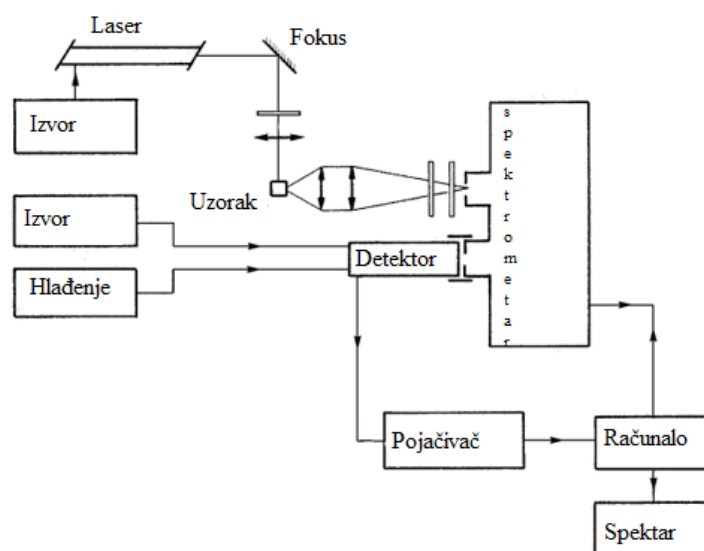
Nakon anodizacije, uzorci su isprani MilliQ  $\text{H}_2\text{O}$  i osušeni korištenjem mlaza dušika. Suhi su uzorci termalnom obradom (450°C, 1h uz brzinu zagrijavanja 5°C/min) prevedeni iz amorfne faze u anatas [1].



Slika 11. Uzorci  $\text{TiO}_2$  nanocjevčica pripremljeni postupkom anodizacije

### 3.2. Karakterizacija

Za provjeru morfologije površine uzoraka  $\text{TiO}_2$  nanocjevčica korišteni su skenirajući elektronski mikroskop (SEM) i Ramanova spektroskopija. Korišten je Ramanov spektroskop Horiba Jobin-Yvon T64000 na Institutu Ruđer Bošković.

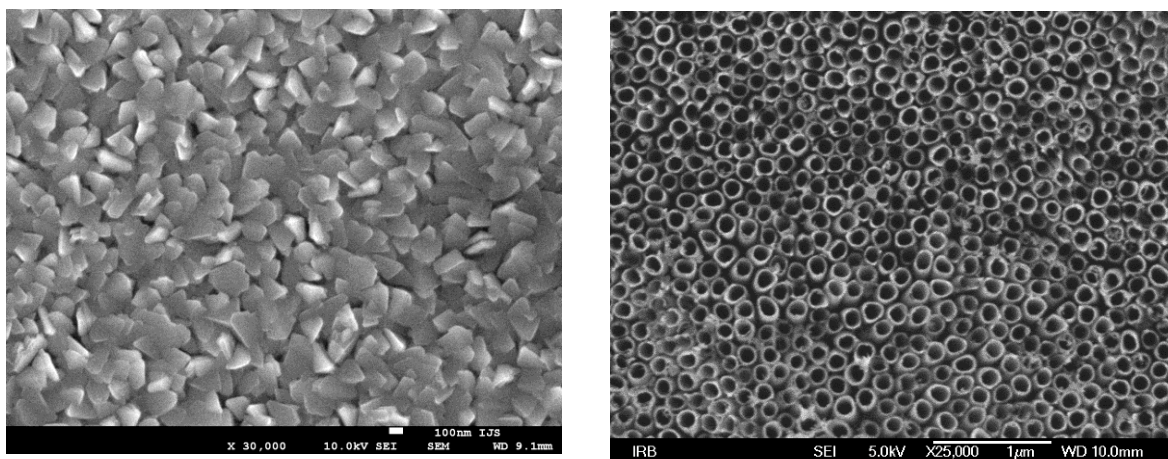


Slika 12. Shematski prikaz Ramanovog spektroskopa

Uz Ramanovu spektroskopiju, za karakterizaciju uzoraka korišten je skenirajući elektronski mikroskop SEM JEOL JSM-7000F na Institutu Ruđer Bošković. SEM daje informaciju samo o morfologiji površine uzorka. Također, SEM na IRB-u opremljen je EDS detektorom (engl. Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) koji daje informaciju o kemijskom sastavu površinskog sloja uzorka.

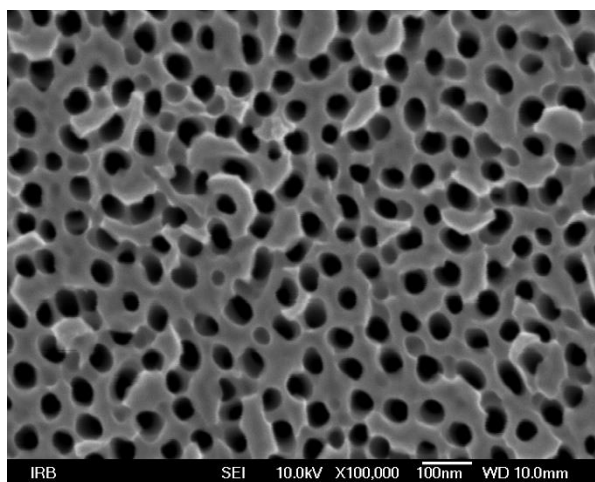
## 4. REZULTATI I OBRADA

Tanki slojevi titana debljine 600 - 800 nm pripremljeni su metodom magnetronskog rasprašenja na podlogama (ZnO sloj dopiran aluminijem na staklu) veličine 15x15 mm. Parametri depozicije optimizirani su kako se dobili homogeni slojevi titana, uniformne debljine, bez većih defekata kao što su npr. pukotina (Slika 13a). To je bitno kako bi se tijekom postupka anodizacije uzorak cijelom svojom površinom ravnomjerno jetkao te kako bi se tako dobilo područje uniformno raspoređenih vertikalno usmjerenih nanocjevčica  $\text{TiO}_2$  (Slika 13b).



Slika 13. SEM slike uzorka Ti tankog filma pripremljenog magnetronskim rasprašenjem i istog uzorka nakon uspješnog formiranja  $\text{TiO}_2$  nanocjevčica postupkom anodizacije

Ako je titanski film nekvalitetan (prisustvo pukotina i šupljina), umjesto uređenog polja nanocjevčica najčešće se kao rezultat anodizacije dobije samo porozna struktura ili polje dubokih vertikalno usmjerenih kanala.

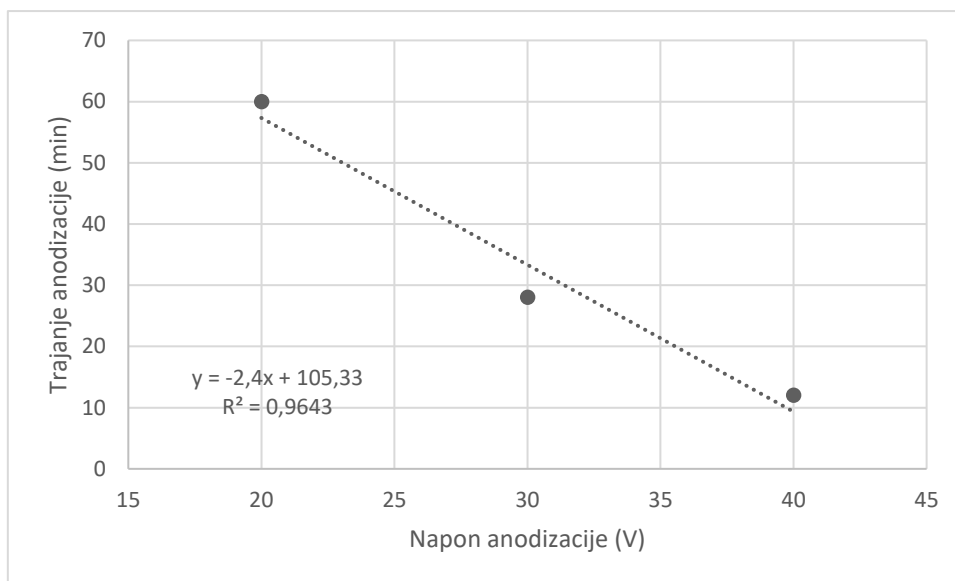


Slika 14. SEM slika uzorka sa poljem vertikalno usmjerenih dubokih kanala kao rezultat neuspješne anodizacije

Za moguću primjenu u solarnim ćelijama nove generacije (perovskitne, s organskom bojom) poželjna je struktura ona uređenih nanocjevčica dok su ostale strukture poput one koju prikazuje Slika 14. manje poželjne ili nepoželjne.

Proces anodizacije praćen je pomoću smanjenja struje te se primjećuje kako su parametri anodizacije u velikoj mjeri odgovorni za nastajanje različitih morfologija nanostrukture. Smatra se kako stabilan pad struje dovodi do formiranja povoljnih nanostrukture. Nagle promjene u struji ukazuju na postojanje lokalnog otpora radi nevodljivog sloja titana, a otpor opada kako dolazi do formiranja nanocjevčica. Prema tome, trenutni rast struje nakon početnog velikog pada može ukazati na formiranje nanocjevčica. Neposredno prije kraja anodizacije, poželjno je da nema skokova u struji jer se tako sprječava probijanje slojeva, odnosno prekomjerno jetkanje.  $I-t$  grafovi služe u praćenju struje, ali se ne mogu uzeti kao pouzdani pokazatelj da je anodizacija provedena dobro, odnosno da su konačni produkti pravilno raspoređene i homogene  $\text{TiO}_2$  nanocjevčice. Također se pokazalo kako nečistoće mogu uzrokovati mikroskopske pukotine nanocjevčica ili se mogu nakupljati na površini, što dovodi do smanjene efikasnosti konačnog produkta. Kako bi fotonaponski uređaj bio efikasan i povoljan za upotrebu, važno je postići dobro jetkanje sloja titana tijekom anodizacije. Nedovoljno jetkanje za posljedicu ima zaostatak sloja titana što će dovesti do nedovoljne prozirnosti koja je nužna za rad solarne ćelije. Nasuprot tome, pretjeranim se jetkanjem probija sloj titana do donjeg sloja (staklo, kvarc ili vodljivo staklo) što dovodi do kratkog spoja. Kako bi se spriječilo gore navedeno, potrebno je, osim kontroliranja parametara anodizacije, sloj titana na vodljivo staklo nanijeti u što je moguće više jednolikom sloju. Trajanje anodizacije treba biti optimizirano kako bi se osiguralo jetkanje sloja titana bez probijanja sloja. Zaostali sloj titana debljine nekoliko nanometara pokazao se prihvatljivim. Navedeno je postignuto trajanjem anodizacije u pravilu između 15 i 30 minuta, ovisno o debljini nanosenog sloja titana uz praćenje pada struje i praćenje napretka prozirnosti uzorka. Također, termalnom obradom kojom se dobiva anatas se prozirnost značajno povećava, a time i efikasnost ćelije. Što je pravilnija morfologija dobivenih nanocjevčica, to je veća prozirnost ćelije.

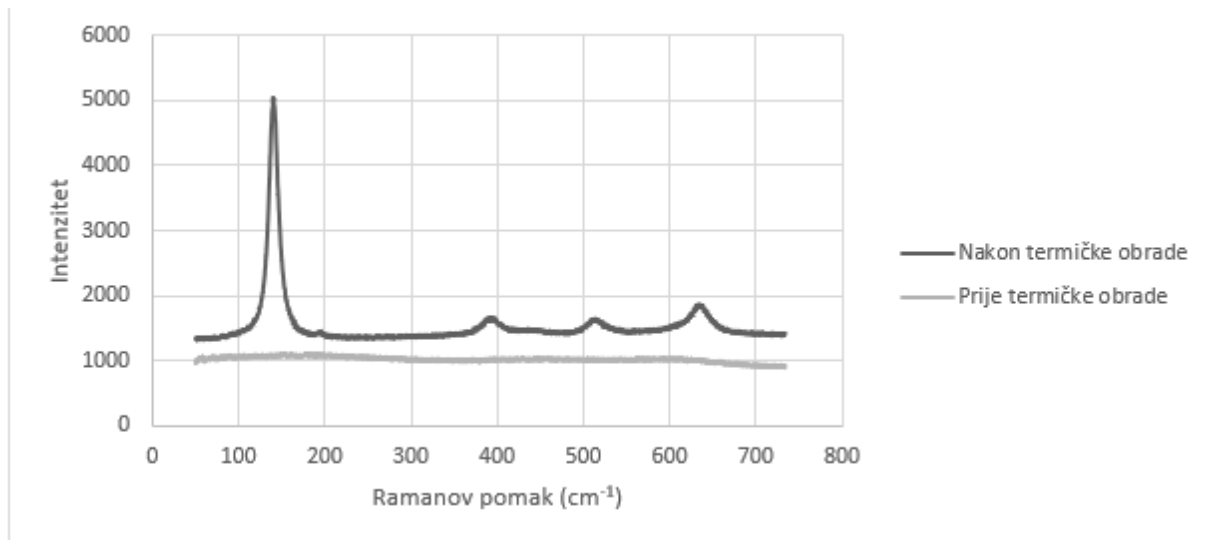




Slika 15. Grafički prikaz ovisnosti trajanja anodizacije o naponu anodizacije

Depozicijom sloja titana magnetronom dobiva se sloj velike gustoće što znači da ima manje praznina koje mogu dovesti do prekomjernog jetkanja. U pravilu, jako debelo i jako tanko nanoseni slojevi pokazuju povoljnije ponašanje iako mogu dovesti do smanjene duljine nanocjevčica. Temperatura pri kojoj se nanosi sloj također se pokazuje važnom. Niske temperature uzrokuju lošije prijanjanje sloja na vodljivo staklo što može dovesti do nepravilnosti u jetkanju tijekom anodizacije.

Nakon samog postupka anodizacije uzorci su imali potpuno amorfnu strukturu  $\text{TiO}_2$ . Grijanjem uzoraka na temperaturi od  $450^\circ\text{C}$  tijekom jednog sata u cijevnoj peći na zraku formirana je anatas faza  $\text{TiO}_2$  (Slika 16.). Na Ramanovom spektru jasno se mogu uočiti Ramanove vrpce karakteristične za strukturu anatas.

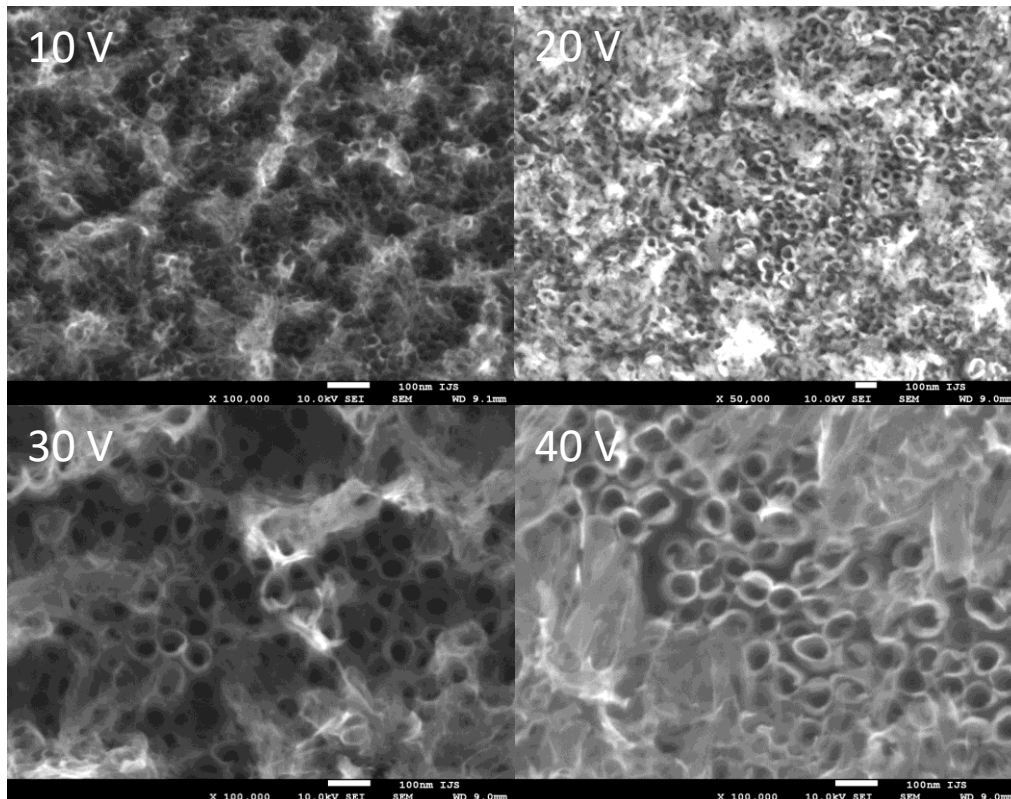


Slika 16. Ramanov spektar uzorka  $\text{TiO}_2$  nanocjevčica prije i poslije termičke obrade na  $450^\circ\text{C}$  u cijevnoj peći na zraku

Kako bi se istražio utjecaj pojedinih parametara postupka anodizacije (napon, koncentracija  $\text{NH}_4\text{F}$  u elektrolitu) na strukturu pripremljenih nanocjevčica (promjer nanocjevčica), pripremljene su dvije serije uzoraka. Kod prve serije uzoraka variran je napon anodizacije dok su ostali parametri za sve uzorke bili jednaki. Kod druge serije uzoraka varirana je koncentracija  $\text{NH}_4\text{F}$  u elektrolitu uz konstantne ostale parametre anodizacije.

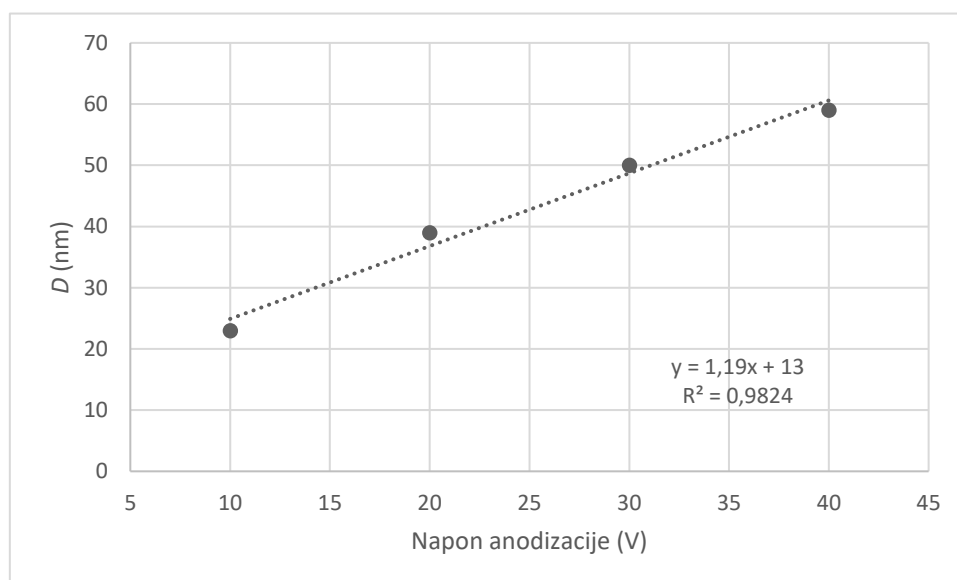
#### 4.1. Utjecaj napona anodizacije

Slika 17. prikazuje SEM slike površine uzoraka  $\text{TiO}_2$  nanocjevčica dobivenih uz različite vrijednosti napona u rasponu 10 – 40 V. Anodizacijom pri različitim naponima dobivene su nanocjevčice različitog promjera.



Slika 17. Nanocjevčice pripravljene pri različitim naponima anodizacije snimljene SEM-om

Kvantitativnom analizom SEM slika za svaku pojedinu vrijednost napona anodizacije određena je srednja vrijednost promjera nanocjevčica (Slika 18.). Za vrijednosti napona u rasponu 10 – 40 V dobivene su nanocjevčice promjera 20 – 60 nm.

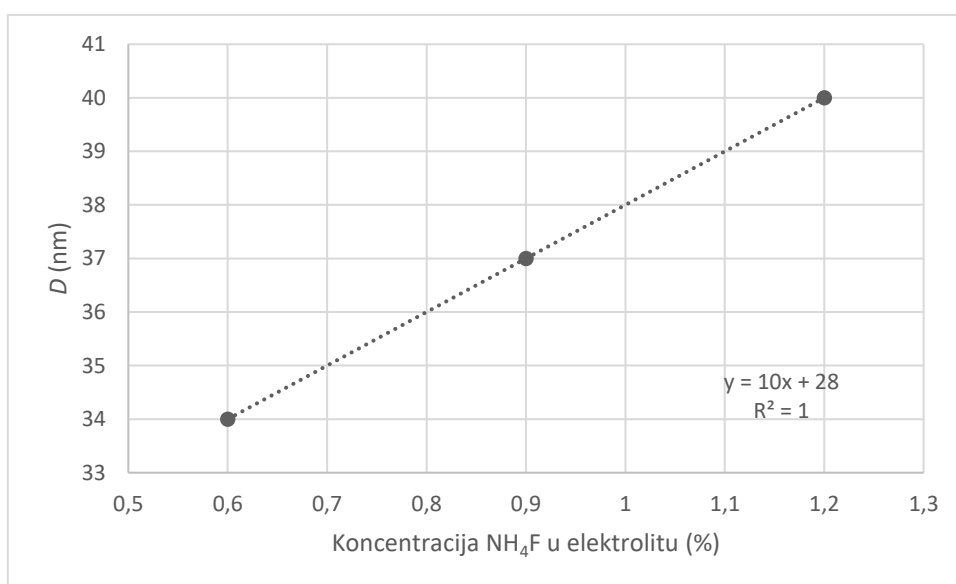


Slika 18. Grafički prikaz ovisnosti promjera nanocjevčica o naponu anodizacije

Može se zaključiti da promjer nanocjevčica značajno ovisi o naponu anodizacije (Slika 18.). Za veću vrijednost napona anodizacije dobivene su veće nanocjevčice. Promjer nanocjevčica gotovo linearno raste s porastom napona anodizacije.

#### 4.2. Utjecaj koncentracije elektrolita

Koncentracija  $F^-$  iona, kao i napon anodizacije, utječe na promjer dobivenih nanocjevčica. Pokazalo se kako promjer nanocjevčica raste linearno s porastom koncentracije  $F^-$  iona u elektrolitu (Slika 19.). Kroz eksperimente se pokazalo da se nanocjevčice najuređenije strukture dobivaju u 0,9%-tnoj otopini.



Slika 19. Ovisnost promjera nanocjevčica  $TiO_2$  o koncentraciji  $NH_4F$  u elektrolitu

Nakon snimanja uzoraka pripremljenih korištenjem navedenih koncentracija elektrolita SEM-om, zaključuje se kako su nanocjevčice dobivene uz 0,9%-tni elektrolit znatno bolje. Nanocjevčice su homogenije i raspoređene pravilnije od onih dobivenih uz ostale manje ili veće koncentracije  $NH_4F$  u elektrolitu. Također, primijećeno je kako anodizacija u slučaju korištenja 0,3%-tnog elektrolita traje znatno dulje (58 min) u usporedbi s trajanjem anodizacije korištenjem 0,9%-tnog elektrolita (23 min), što pridonosi lošijim svojstvima krajnjeg produkta.

## 5. ZAKLJUČAK

Metodom magnetronskog rasprašenja pripremljeni su uzorci tankih filmova titana na podlozi vodljivog stakla (AZO). Metodom elektrokemijske anodizacije uspješno su na titanskim slojevima formirana polja vertikalno usmjerenih TiO<sub>2</sub> nanocjevčica. Zagrijavanjem na temperaturi od 450°C dobivene su nanocjevčice u anatas kristalnoj fazi. Razmotren je utjecaj parametara anodizacije (napon anodizacije, koncentracija elektrolita) na morfologiju nanocjevčica (promjer). Svaki od parametara pokazao se ključnim za dobivanje homogenih i pravilno raspoređenih TiO<sub>2</sub> nanocjevčica što je ključno za pravilan rad i efikasnost solarne ćelije. Nakon provedenih anodizacija uz mijenjanje parametara te kasnije karakterizacije korištenjem SEM-a te Ramanove spektroskopije, zaključuje se kako su nanocjevčice optimalnih karakteristika dobivene pri naponu anodizacije od 30 V, koncentraciji elektrolita od 0,9 % te u trajanju između 15 i 30 minuta.

Također se pokazalo da se naponom anodizacije i koncentracijom elektrolita može kontrolirati veličina (promjer) nanocjevčica.

## 6. POPIS LITERATURE

- [1] V Mandić, M. Plodinec, I. Kereković, K. Juraić, 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*, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 168 (2017) 136-145
- [2] X. Chen and S. S. Mao, *Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications*, *Chemical Reviews* 107 (2007) 2891-2959
- [3] F. Bella, *Polymer electrolytes and perovskites: lights and shadows in photovoltaic devices*, *Electrochimica Acta* 175 (2015) 151-161
- [4] D. Meljanac: *Defekti i nanostrukture u metalnim oksidima pogodnim za organske solarne ćelije*, doktorski rad, Prirodoslovno matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 2016.
- [5] *Raman spectroscopy explained*, priručnik BR009(EN)-01-A, Renishaw, 2015
- [6] K. Ellmer, *Magnetron sputtering of transparent conductive zinc oxide: relation between the sputtering parameters and the electronic properties*, *Journal of Physics D: Applied Physics* 33 (2000) R17
- [7] SciElo Network, *The Scientific Electronic Library Online*, <http://www.semicore.com/what-is-sputtering>, Pristupljeno 3. kolovoza 2018.
- [8] Y. Tang, J. Tao, Z. Dong, J. Tien Oh and Z. Chen, *The formation of micrometer-long TiO<sub>2</sub> nanotube arrays by anodization of titanium film on conducting glass substrate*, *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology* 2 (2011) 045002
- [9] M. Kapilashrami, Y. Zhang, Y. S. Liu, A. Hagfeldt, and J. Guo: *Probing the Optical Property and Electronic Structure of TiO<sub>2</sub> Nanomaterials for Renewable Energy Applications*, *Chemical Reviews* 114 (2014) 9662-9707
- [10] G.K. Mor, O. K. Varghese, M. Paulose, N. Mukherjee, C. A. Grimes, *Fabrication of tapered, conical-shaped titania nanotubes*, *Journal of Materials Research* 18 (2003) 2588-2593
- [11] 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*, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 11 (2007) 3-18

## 7. ŽIVOTOPIS

Lara Bagladi [REDACTED] 2015. godine maturira V. gimnaziju u Zagrebu. 2015. godine upisuje studij primijenjene kemije na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. U akademskoj godini 2015./2016. članica je studentske udruge eStudent. 2015. godine ulazi u finale natjecanja „Case Study Competition“ studentske udruge eStudent. U ljetnom semestru akademske godine 2017./2018. radi kao demonstratorica na vježbama iz Fizikalne kemije II. U akademskoj godini 2017./2018. prima stipendiju Sveučilišta u Zagrebu. 2018. godine sudjeluje u natjecanju „EBEC Challenge Zagreb 2018.“ u organizaciji udruge BEST. Od ljeta 2017. godine volontira na znanstveno-istraživačkim projektima na Insitutu Ruđer Bošković u Laboratoriju materijala za konverziju energije i senzore.