

Izrada hijerarhijskih nanostruktura titanijeva oksida metodom žrtvenog predloška nanostrukturiranog filma cinkita

Murljačić, Romana

Master's thesis / Diplomski rad

2024

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:149:701287>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-22**



FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKO INŽENJERSTVO

Romana Murljačić

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, veljača 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I
TEHNOLOGIJEPOVJERENSTVO ZA DIPLOMSKE
ISPITE

Kandidatkinja Romana Murljačić

Predala je izrađen diplomski rad dana: 20. veljače 2024.

Povjerenstvo u sastavu:

Izv. prof. dr. sc. Vilko Mandić, Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Prof. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković, Sveučilište u
Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Izv. prof. dr. sc. Davor Dolar, Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Prof. dr. sc. Stanislav Kurajica, Sveučilište u
Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
(zamjena)

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

Diplomski ispit održat će se dana: 23. veljače 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKO INŽENJERSTVO

Romana Murljačić

Izrada hijerarhijskih nanostrukture titanijeva oksida
metodom žrtvenog predloška nanostrukturiranog filma
cinkita

DIPLOMSKI RAD

Mentor: izv. prof. dr. sc. Vilko Mandić

Članovi ispitnog povjerenstva: izv. prof. dr. sc. Vilko Mandić
prof. dr.sc. Helena Otmačić Čurković
izv. prof. dr. sc. Davor Dolar

Zagreb, veljača 2024.

Zahvaljujem se mentoru, izv. prof. dr. sc. Vilku Mandiću, na odabranoj temi, strpljenju i razumijevanju tijekom izrade diplomskog rada.

Od srca zahvaljujem asistentici mag. chem. Arijeti Bafti na svakoj pomoći, prenesenom znanju i podršci tijekom izrade diplomskog rada.

Veliko hvala mojim roditeljima i sestri na pomoći, razumijevanju, podršci i ljubavi koju mi uvijek bezuvjetno pružaju. Posebno hvala mojoj najvećoj podršci, noni Anni, na toliko predivnih trenutaka, savjeta, razgovora, ohrabrenja i molitava tijekom mog studiranja.

Želim se zahvaliti svim svojim prijateljima na zajedničkim druženjima, radostima, ohrabrenjima, svakom savjetu, razgovoru i što su mi uljepšali dane studiranja. Posebno hvala Sanji, Ani i Josipu na svim zajedničkim „savskim učenjima“ bez kojih neki predmeti ne bi bili položeni!

*„Anđelima svojim zapovijedi da te čuvaju na svim putima tvojim!“ (Ps 91,11)
Hvala Onome koji je sve ovo učinio mogućim i koji mi je ove predivne ljude stavio na put.*

SAŽETAK

Razvojem nanotehnologije povećao se interes za istraživanje nanomaterijala, a među oksidima prijelaznih metala, nanostrukture TiO_2 su najistraživaniji poluvodički materijali u proteklim godinama. Razlog tome je njegova široka primjenjivost u različitim područjima, uključujući solarne ćelije, ali i druge primjene u kojima do izražaja dolaze i njegova dobra optička, električna i kemijska svojstva.

Cilj rada je ispitati mogućnost pripreme nanostrukturiranih filmova titanijeva dioksida koristeći cinkit kao žrtveni predložak kako bi se izbjegla potreba za kontrolom samoorganizacije. Glavni je cilj transformacija nanoštapića cinkita, koji služe kao žrtveni predložak, u željene nanostrukture titanijeva (IV) oksida. Nakon pripreme, uzorci se karakteriziraju strukturnim, mikrostrukturnim i sastavnim metodama kako bi se bolje razumjela njihova morfološka i kemijska svojstva.

Ključne riječi: žrtveni predložak, cinkit, nanostrukture TiO_2

SUMMARY

With the development of nanotechnology, there has been an increased interest in nanomaterials research. In recent years, titanium dioxide (TiO_2) structures have been the most studied semiconductor materials among transition metal oxides. The reason for this is their wide applicability in various fields including solar cells and other applications in which their good optical, electrical, and chemical properties play crucial roles.

This master thesis aims to examine the possibility of preparing TiO_2 nanostructured films using zincite as the sacrificial template with which the need for self-organizational control is avoided. The primary goal is the transformation of the zincite nanorods, functioning as sacrificial templates, into the wanted TiO_2 nanostructures. After the preparation, the samples are characterized with structural, microstructural and compositional methods for a better understanding of their morphological and chemical properties.

Keywords: sacrificial template, zincite, TiO_2 nanostructures

Sadržaj

1. Uvod	1
2. Teorijski dio	2
2.1. Nanostrukturiranje	2
2.2. Cinkov(II) oksid (ZnO)	3
2.2.1. Struktura, svojstva, priprema i generalna primjena	3
2.2.2. Prašak, tanki-film, nanoštapići	4
2.3. Titanijev(IV) oksid (TiO ₂)	5
2.3.1. Struktura, svojstva, generalna primjena	5
2.3.2. Prašak, tanki-film, nanocjevčice	5
2.3.3. Strategije pripreme i mehanizmi TiO ₂	6
2.3.4. Metoda žrtvenog predloška	7
2.3.5. Napredna primjena TiO ₂	9
2.4. Metode karakterizacije	10
2.4.1. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD)	10
2.4.2. Mikroskopija atomskih sila (AFM)	11
2.4.3. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)	12
2.4.4. Ultraljubičasta/vidljiva spektroskopija (UV/Vis)	13
2.5. Oblaganje rotacijom	15
3. Eksperimentalni dio	16
3.1. Priprema podloge	16
3.2. Priprema ZnO nanoštapića kao žrtvenog predloška	16
3.3. Priprema nanostruktura titanijeva oksida	18
3.4. Karakterizacija	19
4. Rezultati i rasprava	20
4.1. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD)	20
4.2. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)	22
4.3. Mikroskopija atomskih sila (AFM)	27
4.4. UV/Vis difuzna refleksijska spektroskopija	32
5. Zaključak	37
6. Literatura	38

1. Uvod

Nanostrukturni materijali su tvari koje imaju jednu ili više dimenzija manjih od 100 nm. Njihova jedinstvena optička, magnetska, električna i druga svojstva učinila su nanomaterijale popularnima u mnogim proizvodima. Neka od područja u kojima se često koriste proizvodi poboljšani nanostrukturnim materijalima su elektronika i solarne ploče, kozmetika, boje i tinte, sportska oprema, tekstilni proizvodi, farmaceutika itd. Među oksidima prijelaznih metala, nanostrukture TiO_2 su najistraživaniji poluvodički materijali u modernoj znanosti i tehnologiji. Nanostrukturni titanijev dioksid je netoksičan, ekološki prihvatljiv, jeftin i učinkovit funkcionalni materijal sa širokim rasponom primjena. Naširoko se koristi u zaštiti okoliša, kozmetici, antibakterijskim sredstvima, samočistećim premazima, medicini, solarnim ćelijama, fotokatalizi, kompozitnim nanopunilima itd. [1]

Zadatak koji predstoji je istraživanje kako napraviti nanostrukturirane filmove titanijeva(IV) oksida. Kako bi se to postiglo, koristi se žrtveni predložak izbjegavajući potrebu za kontrolom samoorganizacije. Transformacija se provodi kemijskim putem uz pomoć žrtvenog predloška, nanoštapića cinkita. Oni djeluju kao temelj za formiranje nanostrukturiranih filmova titanijeva dioksida. Svojstva dobivenih nanostrukture se proučavaju različitim metodama. Zbog fotokatalitičkih svojstava, sposobnosti apsorpcije svjetlosti te zbog njegove obnovljivosti, pristupačnosti i ekološke prihvatljivosti, TiO_2 se smatra važnim materijalom za primjenu u solarnim ćelijama. Iako su pripremane TiO_2 nanostrukture metodom žrtvenog predloška, istraživanje njihove praktične primjene u solarnim ćelijama zahtijeva dodatna istraživanja i analize, koja nisu obuhvaćena u ovom radu.

2. Teorijski dio

2.1. Nanostrukturiranje

Nanoznanost i nanotehnologija uključuju područja sinteze, karakterizacije, istraživanja i primjene nanostrukturnih materijala i materijala nanoveličine. Primjena nanomaterijala može se povijesno pratiti čak i prije generacije moderne znanosti i tehnologije. Nanočestice su drevni ljudi koristili kao materijale za bojenje u keramici. Promjer nanomaterijala je u rasponu od 1 do 100 nm. Nanomaterijali su od interesa jer se na ovoj razini pojavljuju jedinstvena optička, magnetska, električna i druga svojstva. S ovim svojstvima imaju potencijal za veliki utjecaj u elektronici, medicini i drugim područjima. Nanomaterijali su se istaknuli u tehnološkom napretku zbog svojih podesivih fizikalnih, kemijskih i bioloških svojstava (kao što su talište, električna i toplinska vodljivost, katalitička aktivnost, apsorpcija svjetlosti itd.). Ponašanje nanostrukturiranih materijala se znatno razlikuje od ponašanja mikrostrukture. Tako se na primjer može dobiti višestruko veća čvrstoća, tvrdoća i žilavost nanostrukturiranog materijala u odnosu na materijal koji je baziran na mikrostrukтури. [2] Nanomaterijali se kategoriziraju ovisno o veličini, sastavu, obliku i podrijetlu. Osnovna podjela nanomaterijala su:

- Prirodni nanomaterijali, to su materijali s biološkim sustavima, npr. virusi, tvari u našoj koštanoj matrici, itd.
- Umjetni nanomaterijali, to su nanomaterijali koji su proizvedeni raznim tehnološkim procesima [3]

Zbog povećanog rasta proizvodnje nanomaterijala i njihove industrijske primjene, neizbježna su pitanja koja se odnose na toksičnost. Toksičnost nanočestica ovisi o njihovom podrijetlu. Mnogi su od njih netoksični, a neki imaju čak i pozitivne učinke na zdravlje. [2]

Nanotehnologija i nanomaterijali mogu se primijeniti u svim vrstama industrijskih sektora. Obično se nalaze u ovim područjima: elektronika, energija, biomedicina, okoliš, hrana i tekstil. Nanostrukturirani katalizatori imaju veću površinu i aktivnost, što ih čini učinkovitijima u katalitičkim procesima. Također, nanostrukturiranje omogućuje kontrolu veličine, oblika i sastava materijala na atomskoj ili molekularnoj razini, što pruža precizniju prilagodbu željenim svojstvima. Omjer površine i volumena u nanostrukturiranim materijalima nudi više aktivnih mjesta za reakcije u kojima sudjeluju. [4]

S druge strane, nanostrukturirani materijali mogu imati i toksičan učinak na zdravlje i na okoliš. Zbog njihove vrlo male veličine, lako mogu ući u tijelo čovjeka za razliku od čestica veće veličine. Problem su često i visoki troškovi tijekom proizvodnje, ali i ponašanje materijala s prenošenjem nanoskale na veću razinu gdje je teško znati njihovo ponašanje na razini masovne proizvodnje. Za upotrebu, rukovanje i odlaganje nanostrukturiranih materijala potrebni su jasni propisi kako bi se osigurala njihova sigurna i odgovorna primjena. [5]

2.2. Cinkov(II) oksid (ZnO)

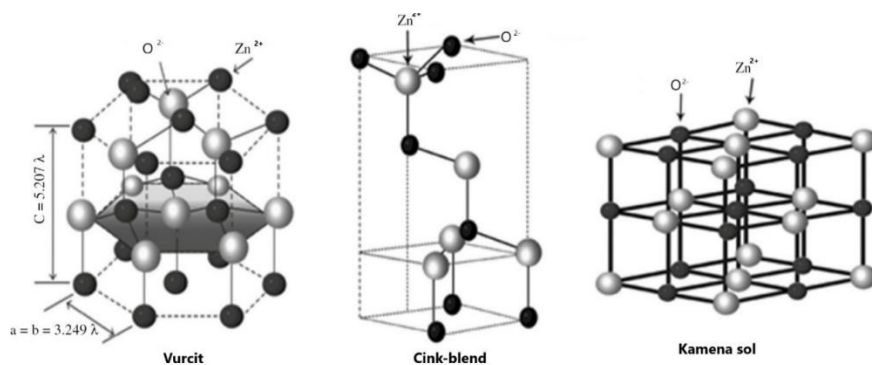
2.2.1. Struktura, svojstva, priprema i generalna primjena

Cinkov(II) oksid (ZnO) je anorganski spoj i vrlo važan spoj cinka koji na sobnoj temperaturi izgleda kao bijeli prah i upotrebljava se kao uljana boja (cinkovo bjelilo). Netopljiv je u vodi, ali se otapa u kiselinama i lužinama. Prisutan je kao mineral cinkita u zemljinoj kori. [6] Strukture cinkovog oksida postoje u tri oblika jednodimenzionalne, dvodimenzionalne i trodimenzionalne strukture. Jednodimenzionalni oblici su nanožice, nanoštapići, nanocijevi, nanovlakna, dvodimenzionalni su nanolistovi, nanopojasi, nanoploče, a trodimenzionalni su hijerarhijske strukture. Jednodimenzionalne strukture ističu se po tome što imaju jednu dominantnu dimenziju. S druge strane, kod dvodimenzionalnih struktura jedna dimenzija je gotovo zanemariva u usporedbi s preostale dvije i u trodimenzionalne strukture spadaju one kod kojih su sve tri dimenzije jednako značajne. [7] Važno svojstvo ZnO je visoka toplinska i mehanička stabilnost. Ima široku primjenu, pa se tako može naći u gumi, plastici, keramici, staklu, cementu, mazivima, pigmentima, hrani, baterijama, usporivačima vatre i trakama za prvu pomoć. Zbog njegove netoksičnosti se koristi i u medicini i farmaciji, najviše za liječenje niza kožnih stanja, pa se nalazi i u takvim proizvodima. [8]

Metode pripreme ZnO nanostrukture mogu biti kemijske i fizikalne. Neke od kemijskih metoda pripreme su sol-gel metoda, hidrotermalna metoda i elektrokemijska depozicija. Fizikalne metode pripreme su taloženje iz pare i metoda toplinskog isparavanja. Fizikalne metode su vrlo čiste u kemijskom smislu te tehnički jednostavne, što ih čini prikladnima za masovnu industrijsku proizvodnju. [9]

2.2.2. Prašak, tanki-film, nanoštapići

Cinkov oksid u prahu se dobiva iz prirodnog minerala cinkita. Taj se prah koristi u mnogim kozmetičkim proizvodima, hrani, pa čak i kućanskim proizvodima. [8] Također, ZnO tanki filmovi i nanostrukture su istraživani najviše zbog svojih jedinstvenih fizičkih i kemijskih svojstava i širokog raspona primjene u raznim područjima kao što su solarne ćelije, fotoelektrični uređaji, fotokatalizatori itd. Cinkov(II) oksid (ZnO) je poluvodič s kristalnom strukturom vurcita koja se javlja prirodno. Postoje tri oblika kristalizacije ZnO: heksagonalna struktura (vurcit), kubična struktura (cink-blenda) i kubična struktura slična kamenoj soli (slika 1). [10]



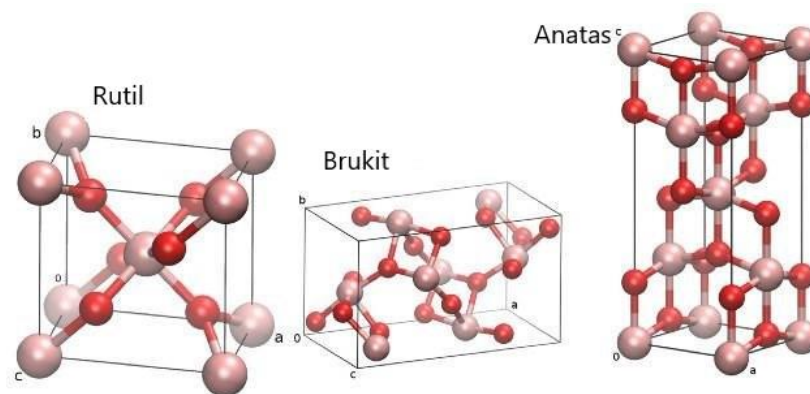
Slika 1. Kristalne strukture ZnO [11]

ZnO ima veliku istraživačku pozornost zbog svoje sposobnosti formiranja različitih nanostrukture. Tako su ZnO nanoštapići jednodimenzionalne ZnO nanostrukture koje imaju široke primjene u elektroničkim uređajima. [12]

2.3. Titanijev(IV) oksid (TiO₂)

2.3.1. Struktura, svojstva, generalna primjena

Titanijev (IV) oksid (TiO₂) je bijeli anorganski spoj koji se prirodno nalazi u tri kristalne strukture: rutil, romboedarski brukit i tetragonski anatas (slika 2). Rutil je najrasprostranjeniji i najstabilniji oblik, a anatas je stabilan pri sobnoj temperaturi i tlaku, kao i rutil ima tetragonsku strukturu. [13]



Slika 2. Kristalne strukture TiO₂ [14]

TiO₂ je poluvodič široke zabranjene zone, visoke kemijske stabilnosti i jedan je od najvažnijih pigmenata. Široko je primjenjiv zbog svojih raznolikih svojstava. Ima visoki oksidacijski kapacitet, visoku izdržljivost, raspršuje vidljivu svjetlost, a apsorbira UV svjetlost, dajući tako bjelinu, svjetlinu i neprozirnost materijalu. TiO₂ je otporan na koroziju i na visoke temperature. Najčešće se koristi u bojama, premazima, plastici, gumama, kozmetici, medicini, solarnim pločama, za pročišćavanje onečišćenih voda i zraka, za sterilizaciju itd. [15]

2.3.2. Prašak, tanki-film, nanocjevčice

Prašak titanijevog dioksida (TiO₂) je bijeli pigment koji se koristi u različitim industrijama zbog dobrih svojstava. Zbog male veličine čestica, velike površine, povećane reaktivnosti i dobre fotokatalitičke aktivnosti ima široku primjenu. Koristi se na različitim površinama kao što su zidovi, automobili, namještaj, papir, boje, premazi i plastika kako bi se dobile svjetlije i bjelije boje. Također, zbog otpornosti na koroziju i visoke temperature te dobre

apsorpcije UV svjetlosti, često se koristi u nekim materijalima za vanjsku upotrebu. Zbog antibakterijskih svojstava praška TiO_2 , koristi se i kao premaz na različitim površinama u bolnicama, javnim prostorima i u kućanstvu. Još jedna vrlo važna upotreba je u kremama za sunčanje gdje zbog svoje sposobnosti apsorpcije UV zračenja štiti kožu. [16]

Tanki filmovi titanijevog dioksida (TiO_2) važan su poluvodički materijal za različite primjene zbog svojih jedinstvenih svojstava. S obzirom da tanki filmovi TiO_2 imaju fotoaktivna svojstva, koriste se u fotokatalitičkim procesima kao što je čišćenje zraka ili vode. Zbog svojstva dobre apsorpcije svjetlosti, tanki filmovi TiO_2 koriste se i u solarnim pločama. [17]

2.3.3. Strategije pripreme i mehanizmi TiO_2

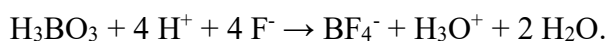
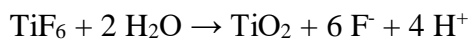
Metode pripreme TiO_2 mogu biti kemijske i fizikalne. Fizikalne metode uključuju toplinsku razgradnju, lasersko zračenje i elektrolizu, a kemijske metode koriste kemikalije kao što su natrijev borohidrid ili natrijev citrat kao redukcijska sredstva. [18] Fizikalne metode obično koriste skupu opremu koja uključuje vakuum, a kemijske metode se smatraju najčešće korištenim tehnikama za sintezu nanočestica. Oblik, veličina i druga svojstva TiO_2 mogu se kontrolirati ovisno o metodama pripreme. [19]

Postoje različite metode koje se mogu koristiti za pripravu nanočestica TiO_2 kao što je sol-gel metoda, solvotermalna metoda, sinteza potpomognuta mikrovalovima, jednostavno miješanje i metoda taloženja. U sol-gel metodi proizvodnja homogenih materijala nano veličine se provodi uz isplativu proizvodnju. Ova metoda se sastoji od nekoliko koraka, koji uključuju hidrolizu, kondenzaciju, sušenje i kalcinaciju. Sintaza TiO_2 nanočestica iz sol-gel metode je tehnika koja se uglavnom koristi u keramičkom inženjerstvu i znanostima o materijalima. [20] Solvotermalna metoda sinteze TiO_2 je postupak koji koristi otapala (solvate) pod visokim tlakom i temperaturom za proizvodnju titanijevog dioksida. Ova metoda omogućuje kontrolu kristalne strukture, veličine čestica i morfologije TiO_2 . Zbog povišenog tlaka, otapalo se može zagrijati na veću temperaturu od njegove temperature vrenja (pri atmosferskom tlaku) što dovodi do veće topljivosti soli u reakciji i time se potiče reakcija. Solvotermalna metoda zahtijeva posebnu opremu (zatvorene reaktore koji mogu izdržati visoki tlak). Također proces može dugo trajati, ponekad i do nekoliko mjeseci. Postoji i hidrotermalna metoda u kojoj se kao otapalo koristi voda umjesto organskih otapala. Sintaza potpomognuta mikrovalovima koristi mikrovalove kako bi ubrzala kemijske reakcije i procese pripreme materijala poput TiO_2 .

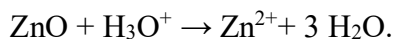
Reaktanti se izravno zagrijavaju mikrovalovima, a kemijska reakcija je brža jer se elektromagnetsko zračenje javlja pri relativno niskoj vrijednosti. Metoda jednostavnog miješanja i taloženja također je jedna od metoda koja se koristi za pripravu TiO₂. Ove su metode vrlo uobičajene. Ne zahtijevaju nikakav kompliciran proces i složene uvjete pripreme. [21]

2.3.4. Metoda žrtvenog predloška

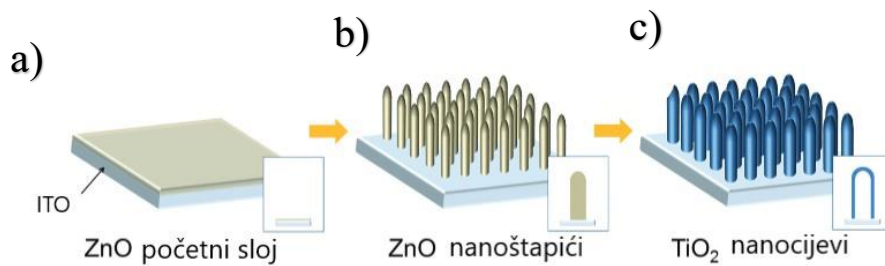
Metoda žrtvenog predloška (engl. *Sacrificial template method*) koristi ZnO nanostrukture kao žrtveni predložak i omogućava dobivanje nove nanostrukture metalnog oksida. Prednost ove metode je uklanjanje ZnO tijekom formiranja metalnih nanostrukture. Nakon što je vanjski materijal formiran, žrtveni materijal predloška se uklanja, ostavljajući iza sebe željenu strukturu. Također, metoda ne zahtijeva specifičnu opremu i uvjete (npr. visoki tlak, visokotemperaturne tretmane itd.). Postoji nekoliko znanstvenih članaka o sintezi TiO₂ nanocijevi korištenjem ZnO nanoštapića kao žrtvenog predloška. [22,23,24] U svim tim radovima korišteno je redukcijsko sredstvo za hidrolizu titanija, tj. TiF₆. Gustoća, veličina i oblik TiO₂ nanocijevi mogu se kontrolirati sintezom ZnO nanostrukture i vremenom uranjanja ZnO nanoštapića u otopinu. pH otopine je vrlo osjetljiv na otapanje ZnO nanoštapića. Niska pH vrijednost otopine ubrzava otapanje ZnO i rezultira niskom gustoćom TiO₂ nanocijevi. Formiranje nizova nanocijevi TiO₂ prikazano je kroz sljedeći mehanizam:



ZnO će se otopiti reakcijom s H₃O⁺ protonima i rezultirati stvaranjem nizova nanocijevi TiO₂:



Ovakva metoda može se primijeniti i na mnoge druge sustave koji sadrže topljive predloške u kiselinama i lako hidrolizirane reaktante metalnih soli. [25]



Slika 3. Shematski prikaz formiranja TiO₂ nanostrukture: a) nanošenje ZnO početnog sloja, b) rast ZnO nanoštapčića, c) nastanak TiO₂ nanocijevi [26]

Slika 3 objašnjava primjenu žrtvujućeg predloška (ZnO) kako bi se dobile TiO₂ nanostrukture.

Metoda žrtvenog predloška može koristiti različite žrtvene materijale poput celuloze, pamuka, škroba, polimera, organskih spojeva ili drugih metalnih oksida. Prednosti metode su mogućnost korištenja različitih žrtvenih materijala, omogućuje prilagodbu morfologije i svojstava materijala te daje mogućnost modificiranja pora. Na temelju provedenog istraživanja poznato je da se metoda žrtvenog predloška može koristiti i za sintezu porozne keramike SiC s prilagođenom morfologijom koristeći različite žrtvene predloške (ugljkove nanocijevi, ugljikova vlakna i silicij). Metoda obuhvaća izradu dvofaznog kompozita s kontinuiranom matricom keramičkih čestica i disperzne žrtvujuće faze. Žrtvujuća faza ravnomjerno se raspoređuje unutar matrice, a na kraju procesa se uklanja kako bi se formirale pore u mikrostrukтури. Na taj se način strukture pora i svojstva mogu lako prilagoditi i žrtveni predložak se može ukloniti pirolizom, sublimacijom, isparavanjem, ispiranjem vodom ili kiselinama. [27]

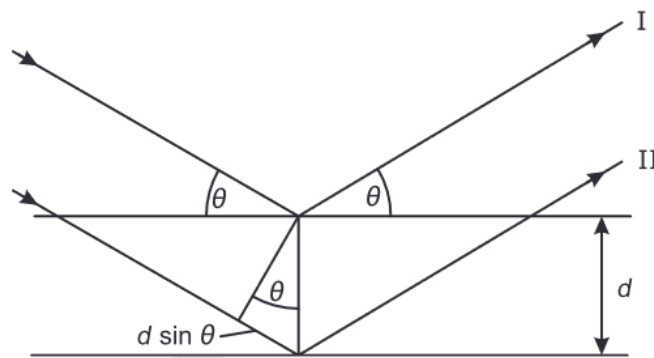
2.3.5. Napredna primjena TiO₂

Titanijev dioksid (TiO₂) korišten je u mnogim materijalima za naprednu primjenu zbog svojih jedinstvenih fizikalnih i kemijskih svojstava. Primjer toga je razvoj naprednih građevinskih materijala. Glavni interes u primjeni TiO₂ u građevinskoj industriji odnosi se na uvođenje svojstava samočišćenja, pročišćavanja zraka i antibakterijskih svojstava materijala na bazi cementa. [28] Kao jedan od najčešće korištenih metalnih oksida u solarnim ćelijama, koristi se posebno kod perovskitnih solarnih ćelija i solarnih ćelija osjetljivih na boju. [29] Solarne ćelije rade se od materijala sposobnih apsorbirati fotone s energijom većom od određenog minimuma energije. Toj minimalnoj energiji odgovara energija potrebna elektronu da prijeđe u višu energetska razinu. Kada materijal apsorbira svjetlost, fotoni predaju svoju energiju elektronima u valentnoj vrpici. Ako je energija fotona veća od minimuma energije, elektroni prelaze iz valentne u vodljivu vrpcu, od niže do više energetske razine. Ovaj proces stvara slobodne negativne naboje u vodljivoj vrpici i slobodne praznine (rupe ili šupljine) u valentnoj vrpici, što rezultira stvaranjem para negativnog elektrona e⁻ i pozitivne praznine h⁺. U fotonaponskim ćelijama, ovi parovi se razdvajaju i kreću prema suprotnim stranama ćelije gdje se skupljaju i generiraju električnu struju, pretvarajući solarnu energiju u električnu. [30]

2.4. Metode karakterizacije

2.4.1. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD)

Rendgenska difrakcijska analiza je nedestruktivna tehnika koja daje detaljne informacije o kristalnoj strukturi, kemijskom sastavu i fizikalnim svojstvima materijala (npr. fazni sastav, veličina kristalita). [31] Temelji se na principu difrakcije rendgenskih zraka na kristalnoj rešetki materijala. Difrakcija rendgenskih zraka u kristalu se prikazuje Braggovim zakonom koji glasi: $n\lambda = 2d \sin \theta$. Na kristalne ravnine padaju upadne rendgenske zrake pod upadnim kutom θ i reflektiraju se pod kutom refleksije 2θ . Difrakcijski maksimum se opaža kada je zadovoljen navedeni Braggov zakon ($n\lambda = 2d \sin \theta$). Gdje je λ valna duljina, d razmak između susjednih ravnina, θ je Braggov kut pod kojim vidimo difrakcijski maksimum, a n je cijeli broj tj. red refleksije. [32]



Slika 4. Grafički prikaz Braggovog zakona [33]

Difraktometar rendgenskog zračenja je uređaj koji se sastoji od: izvora rendgenskih zraka, držača uzorka i XRD detektora. Intenzitet i podaci o difrakciji se mjere pomicanjem cijevi ili uzorka i detektora radi promjene kuta difrakcije (2θ , kut između upadne i difraktirane zrake). Difrakcijska slika kristala prikazuje različite difrakcijske maksimume koji na temelju Braggovog zakona odgovaraju različitim kristalnim ravninama. [34]

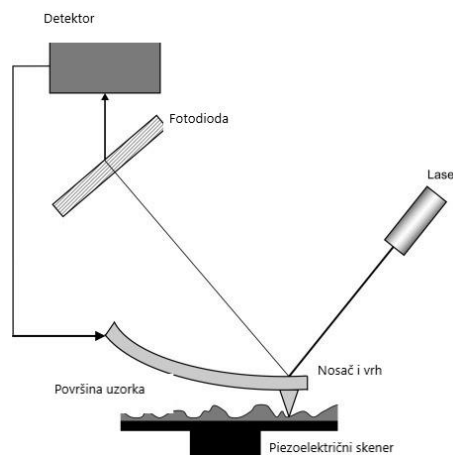
Difrakcija rendgenskog zračenja za mali upadni kut (engl. *Grazing incidence X-ray diffraction* GIXRD) je jedna od vrsta rendgenske difrakcije koja se koristi za određivanje kristalne strukture, parametara rešetke i fizikalnih svojstava tankih filmova i premaza. GIXRD može karakterizirati materijale s tankim slojevima kristalne tvari i često se koristi u razvoju proizvoda i kontroli kvalitete u različitim industrijama. U difrakciji rendgenskih zraka pod

malim kutom (GIXRD) snop rendgenskih zraka usmjerava se na uzorak pod vrlo malim kutom upada, što uzrokuje interakciju rendgenskih zraka samo s nekoliko gornjih nanometara materijala. [35]

2.4.2. Mikroskopija atomskih sila (AFM)

Mikroskopija atomskih sila je revolucionarna tehnika koja omogućuje vizualizaciju površina na mikroskopskim i nanoskopskim razinama, otkrivajući topografske informacije s izuzetnom preciznošću. Centralna komponenta AFM-a je vrh osjetljiv na atomsku silu koji se nalazi na kraju mikrovlakna, poznatog kao klinasti vrh. Ovaj vrh polako skenira površinu uzorka, a interakcije između vrha i atoma na površini generiraju silu koja se mjeri i koristi za izradu visokoprecizne topografske mape uzorka. [36] Jedinstvena prednost AFM-a leži u njegovoj sposobnosti rada u stvarnom vremenu i u širokom rasponu uvjeta, uključujući atmosferski tlak, vakuum i različite tekuće sredine. [37]

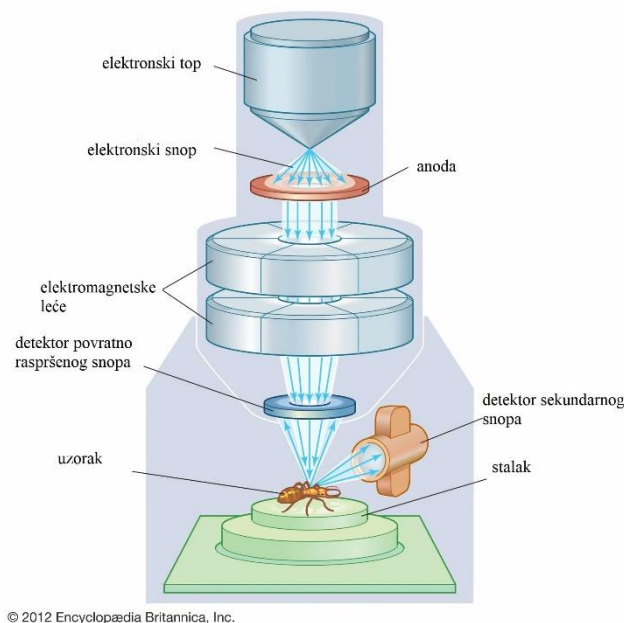
Postoje različite vrste AFM-a, uključujući kontaktni, beskontaktni i rezonantni način rada. U kontaktnom načinu rada, vrh stalno dodiruje površinu (udaljen je od površine na atomarnoj razini), dok beskontaktni način koristi oscilacije vrha iznad površine. Rezonantni AFM koristi oscilacije vrha pri rezonantnoj frekvenciji za analizu površine uzorka. Svaka od ovih metoda ima svoje prednosti i primjene, ovisno o svojstvima uzorka i specifičnim zahtjevima istraživanja. AFM ima široku primjenu u znanstvenim i industrijskim istraživanjima. Koristi se za proučavanje bioloških uzoraka, otkrivanje struktura molekula, istraživanje površina materijala te karakterizaciju nanomaterijala. Osim toga, AFM se često koristi u razvoju novih materijala, katalizatora i nanotehnologija. [38]



Slika 5. Shema mikroskopije atomskih sila [39]

2.4.3. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)

Pretražna elektronska mikroskopija predstavlja naprednu tehnologiju za vizualizaciju i analizu uzorka na mikroskopskoj i nanoskopskoj razini. Središnja komponenta SEM-a je elektronski top, koji generira snop visokoenergetskih elektrona. Ovaj snop usmjerava se prema uzorku postavljenom u vakuumskom okruženju. Kada elektronski snop interagira s uzorkom, dolazi do emisije sekundarnih elektrona, gubitka energije i drugih karakterističnih signala, a zatim se pomoću detektora registriraju ti signali što omogućuje stvaranje slike. [40]



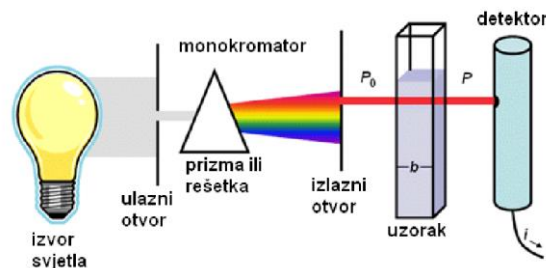
Slika 6. Shematski prikaz pretražnog elektronskog mikroskopa [41]

Jedna od ključnih prednosti SEM-a je visoka razlučivost. Elektroni u snopu imaju znatno kraću valnu duljinu od svjetlosnih zraka u svjetlosnom mikroskopu, što omogućuje dobivanje slika s izuzetnom jasnoćom i detaljima. Ova razlučivost često doseže nanoskopsku razinu, čime SEM omogućuje promatranje mikrostrukturnih pojedinosti koje su nedostupne drugim mikroskopskim tehnikama.

SEM se koristi u širokom spektru područja, uključujući materijalnu znanost, biologiju, geologiju, nanotehnologiju i mnoga druga istraživačka područja. [42]

2.4.4. Ultraljubičasta/vidljiva spektroskopija (UV/Vis)

Različite molekule apsorbiraju zračenje različitih valnih duljina. Analiza spektra elektromagnetskog zračenja provodi se spektrofotometrom koji se sastoji od izvora zračenja, monokromatora i detektora. UV/Vis spektar nastaje bilježenjem intenziteta zračenja koje je uzorak apsorbirao, propustio ili reflektirao ovisno o valnoj duljini. UV/Vis spektroskopija je kvantitativna tehnika koja se koristi za mjerenje apsorpcije svjetlosti. Ova se tehnika može koristiti za više vrsta uzoraka uključujući tekućine, krutine, tanke slojeve. [43]



Slika 7. Shematski prikaz UV/Vis spektrofotometra [44]

Obzirom da za praškaste uzorke nije moguće mjeriti apsorpciju, koristi se mjerenje reflektancije putem difuzne refleksijske spektroskopije, DRS. Difuzna refleksija se obično događa na površinama gdje se svjetlosne zrake reflektiraju u različitim smjerovima nakon što udare u površinu. Za opis elektronske strukture materijala ključne su dvije vrpce s najviše energije valentna i vodljiva vrpca. Valentna vrpca obuhvaća područje najveće energije elektrona, gdje su oni još uvijek vezani uz atome, dok vodljiva vrpca obuhvaća područje najniže energije elektrona, omogućujući im slobodno kretanje kroz kristalnu rešetku. Da bi elektroni prešli iz valentne u vodljivu vrpcu, moraju posjedovati određenu minimalnu energiju koja je potrebna da svladaju energetska razliku između ove dvije vrpce. [45] Minimalna energija koja odgovara razlici u energiji između valentne i vodljive vrpce, naziva se energijom zabranjene zone, E_g . Postupak određivanja energije zabranjene zone iz UV-Vis difuznog refleksijskog spektra naziva se Taucova metoda. Taucova metoda temelji se na pretpostavci da se apsorpcijski koeficijent može izraziti sljedećom jednačinom:

$$(h\nu\alpha)^{(n)} = B (h\nu - E_g) \quad (1)$$

gdje je h -Planckova konstanta, ν - frekvencija zračenja, α -apsorpcijski koeficijent, E_g - energija zabranjene zone, B -konstanta proporcionalnosti, n - konstanta ovisna o prirodi prijelaza.

Difuzni refleksijski spektar se može transformirati u Kubelka-Munk funkciju, $F(R_\infty)$ koja je proporcionalna apsorpcijskom koeficijentu. Apsorpcijski koeficijent u jednadžbi 1 zamijenjen je sa $F(R_\infty)$ te slijedi:

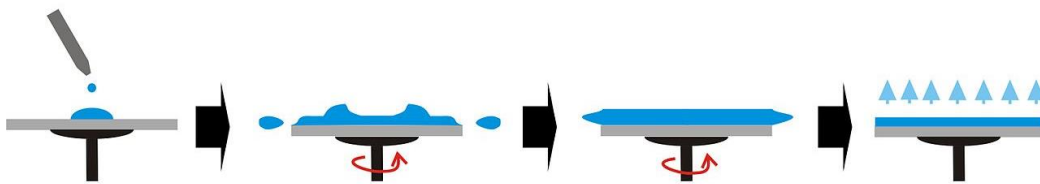
$$(h\nu F(R_\infty))^{(n)} = B (h\nu - E_g) \quad (2)$$

Zatim se grafički prikazuje ovisnost funkcije $(h\nu F(R))^{(n)}$ o $h\nu$. Ekstrapolacijom linearnog dijela krivulje određuje se vrijednost $h\nu$ na sjecištu ekstrapoliranog pravca i osi koja predstavlja vrijednost energije zabranjene zone. [46]

UV/Vis metoda je nedestruktivna što omogućuje ponovnu upotrebu uzorka ili daljnju obradu i analizu, mjerenja se mogu izvršiti brzo, jednostavna je i lako dostupna. Upravo iz tih razloga se široko primjenjuje u analizi materijala, kemiji, biologiji, medicini, farmaceutskoj i tekstilnoj industriji itd. [47]

2.5. Oblaganje rotacijom

Oblaganje rotacijom (engl. *spin coating*) je metoda za pripremu jednolikih i homogenih tankih filmova na podlogama korištenjem centripetalne sile i površinske napetosti otopine. Postupak je takav da se kapi uzorka stave na sredinu podloge koja se zatim rotira velikim brzinama. Kapi se tada jednoliko rasporede po cijeloj površini, a debljina sloja ovisi o brzini rotacije. Nakon toga otapalo isparava, a na podlozi zaostaje film nanočestica. Oblaganje rotacijom se koristi u raznim industrijama i tehnološkim sektorima. Njegova primarna prednost u odnosu na druge metode je sposobnost da brzo i jednostavno proizvede vrlo ujednačene filmove. Upotreba oblaganja rotacijom je široko rasprostranjena u istraživanju i razvoju poluvodiča i u nanotehnologiji. [48]



Slika 8. Prikaz oblaganja rotacijom [49]

3. Eksperimentalni dio

3.1. Priprema podloge

Izrada hijerarhijskih nanostrukture titanijeva oksida kreće od pripreme podloge. Kao podloga se koristi ITO stakalce. ITO stakalce (engl. *Indium Tin Oxide*) je prozirno vodljivo staklo presvučeno indijevim kositrovim oksidom. Pripremljena ITO stakalca se stavljaju u ultrazvučnu kupelj u tri slijeda po 10 minuta, najprije uronjeni u acetonu, etanolu i na kraju u destiliranoj vodi. Nakon toga se stakalca osuše koristeći komprimirani dušik i stave u ozonski čistač na 15 minuta.

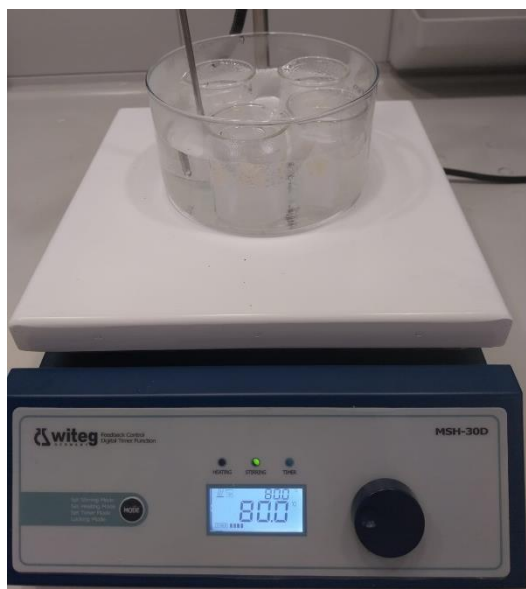
3.2. Priprema ZnO nanoštapića kao žrtvenog predloška

Na stakalce se nanosi 20 mM $\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ (aq) metodom oblaganja rotacijom (engl. *spin coating*). Drugi dio stakalca se oblaže s 250 mM $\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$ otopljenog u etanolu uz dodatak stabilizatora etanolamina. Na nosač spin coatera se postavi jedno po jedno stakalce, na svako se nanese otopina $\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ (aq) po 75 μL i uključi se uređaj na 4000 okretaja i 35 sekundi. Zatim se na ostatak stakalca nanosi otopina ZnO, etanol i etanolamin na 2000 okretaja i 20 sekundi. Uzorci se stavljaju na grijač na sušenje 30 minuta i 150 °C. Na takav način dobiva se početni sloj (engl. *seed layer*) ZnO na stakalcima.

ZnO nanoštapići (engl. *nanorods*, NR) koji služe kao žrtveni predložak za rast TiO_2 nanocijevi dobivaju se hidrotermalno i kemijski. Stakalca s uzorkom dobivenim na bazi vode i na bazi etanola se urone u prethodno pripremljenu otopinu s 25 mM $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ i 25 mM $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ i postave u hidrotermalni reaktor na 85 °C, 10 sati. Kemijskom metodom tj. metodom taloženja iz otopine (engl. *chemical bath deposition*, CBD) se dobivaju nanoštapići na stakalcu s uzorkom dobivenim na bazi vode i na bazi etanola. Postupak se sastoji od pripreme otopine s 25 mM $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ i 25 mM $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ uz miješanje 15 minuta na 400 okretaja. Zatim se uzorci stave u pripremljenu otopinu 30 minuta na 80 °C.



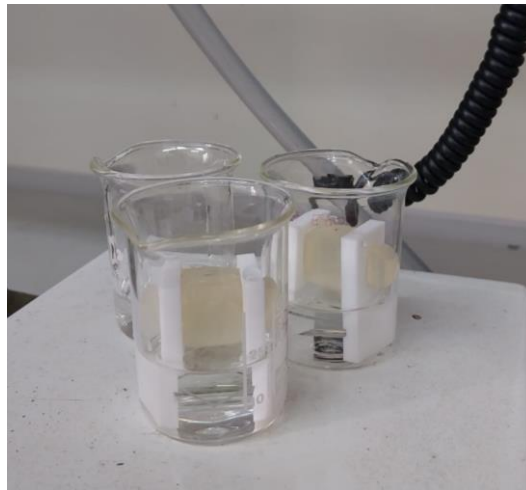
Slika 9. Hidrotermalni reaktor [50]



Slika 10. Metoda taloženja iz otopine (engl. *chemical bath deposition*, CBD)

3.3. Priprema nanostruktura titanijeva oksida

Dio stakalca sa ZnO nanoštapićima se stavi 30 minuta u otopinu 75 mM $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ i 0,2 M H_3BO_3 . Kako bi se uklonio sav ZnO, stakalca se dodatno stavljaju u 0,5 M otopinu H_3BO_3 tijekom jednog sata. Zatim se uzorci osuše s N_2 i provodi se kalcinacija na 500 °C, jedan sat u struji argona.



Slika 11. ITO stakalca sa ZnO nanoštapićima u otopini



Slika 12. ITO stakalce sa ZnO nanoštapićima (lijevo) i ITO stakalce s TiO_2 nanostrukturama, nakon kalcinacije (desno)

3.4. Karakterizacija

Za određivanje kristalne strukture materijala korištena je metoda rendgenske difrakcije (XRD), tj. rendgenska difrakcijska analiza pri okružujućem upadnim kutom (GIXRD) na *Bruker D8 Advance* uređaju koji primjenjuje $\text{CuK}\alpha$ zračenje u kontinuiranom načinu rada. Parametri analize podešeni su na struju od 25 mA i napon od 40 kV, a brzina pretraživanja bila je $0,2^\circ \text{ min}^{-1}$, uz korak od $0,02^\circ$, u području od 2 do $80^\circ 2\theta$ uz upadni kut $0,4^\circ$ theta.

Mikrostruktura uzoraka ispitana je SEM-om. Pretražna elektronska mikroskopija (*engl. scanning electron microscopy*, SEM) izvedena je pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa *Tescan Vega III Easyprobe*, s volframovom žarnom niti, rasponom radnog napona ubrzanja 5 – 30 kV, rasponom povećanja 100 – 100000 puta, maksimalnom nazivnom razlučivošću 3 nm, detektorom sekundarnih (SE) pri naponu od 5 kV.

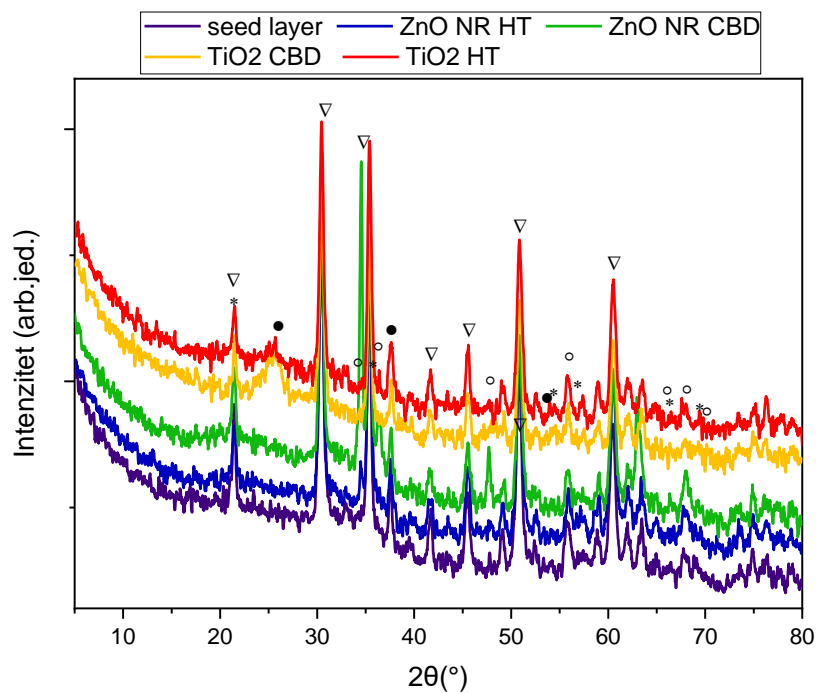
Mikroskopija atomskih sila provedena je korištenjem *Nanosurf CoreAFM* AFM-a pri sobnoj temperaturi. Korišten je beskontaktni način snimanja (*engl. Dynamic Force*) uz *Tap 300Al-G* vrh duljine 125 μm , širine 30 μm , radijusa 10 nm, nominalne frekvencije 300 kHz. Slike su obrađene korištenjem *Nanosurf* programa za obradu.

UV-Vis DRS spektroskopska analiza provedena je na uređaju *Perkin-Elmer Lambda 35* uz upotrebu integrirajuće sfere (*Labsphere RSA-PE-20*). Analiza svakog uzorka sastojala se od najmanje tri mjerenja, te je refleksija izražena kao aritmetička sredina. Kao standard bjeline korišten je barijev(II) sulfat (BaSO_4). Mjerenje je izvršeno u rasponu valnih duljina od 250 do 750 nm s rezolucijom od 1 nm.

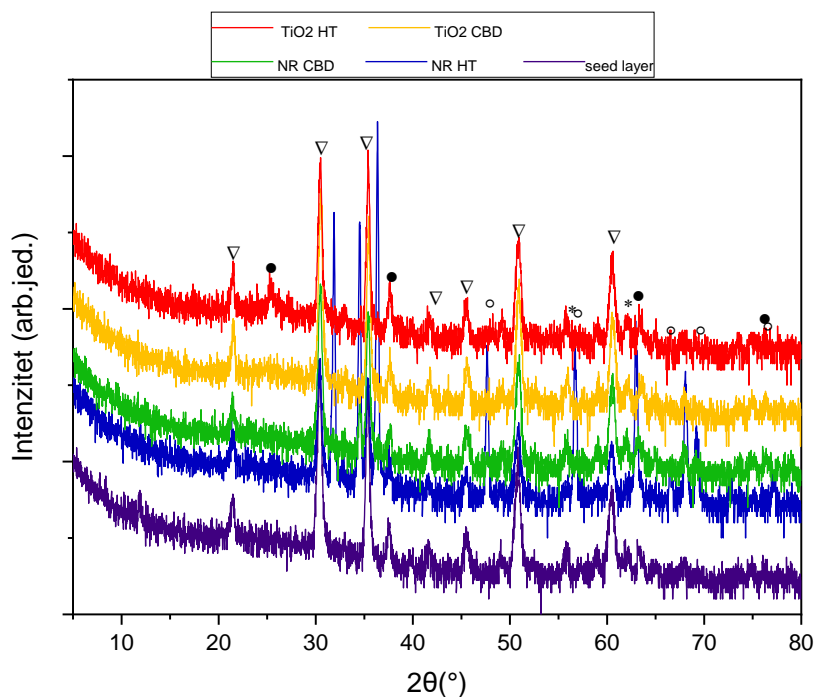
4. Rezultati i rasprava

4.1. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD)

Za određivanje kristalne strukture materijala korištena je metoda rendgenske difrakcije (XRD). Difraktogrami svih uzoraka na bazi vode i na bazi etanola, prikazani su na slikama 13-14. Rendgenska difrakcijska analiza provedena je na početnom sloju (seed layer), nanoštapićima ZnO dobivenim hidrotermalnom metodom (ZnO NR HT), nanoštapićima ZnO dobivenim kemijskom metodom (ZnO NR CBD), TiO₂ nanostrukturama dobivenim hidrotermalnom metodom (TiO₂ HT) i TiO₂ nanostrukturama dobivenim kemijskom metodom (TiO₂ CBD). Na slikama su označeni karakteristični difrakcijski maksimumi ITO-a (∇), rutila (*), anatasa (\bullet) i cinkita (\circ).



Slika 13. Difraktogrami svih uzoraka na bazi etanola



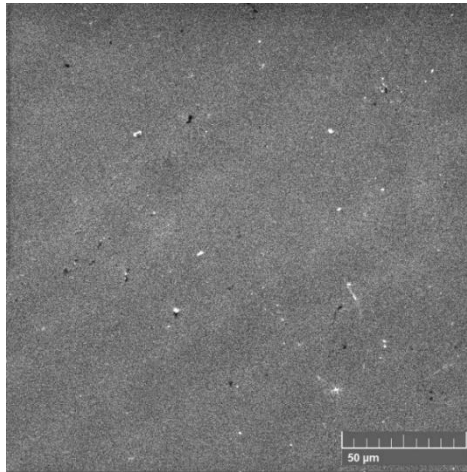
Slika 14. Difraktogrami svih uzoraka na bazi vode

ITO je visokokristaliničan, što dovodi do toga da intenzitet njegovih karakterističnih difrakcijskih maksimuma dominira u difraktogramima i uzrokuje prividno prekrivanje intenziteta difrakcijskih maksimuma drugih spojeva prisutnih u uzorcima. Svi uzorci na bazi etanola su pokazali da u svojem sastavu sadrže cinkit (ZnO , ICDD PDF#36-1451). Uzorci TiO_2 nanostruktura s bazom etanola dobivenih kemijskom i hidrotermalnom metodom su pokazali postojanje rutila (TiO_2 , ICDD PDF#21-1276) i po jedan anatas (TiO_2 , ICDD PDF#21-1272). U slučaju uzoraka na bazi vode, cinkit je prisutan u sljedećim uzorcima: početni sloj, nanoštapići dobiveni kemijskom metodom, TiO_2 dobiven kemijskom metodom i TiO_2 dobiven hidrotermalnom metodom. Rutil je prisutan samo u uzorku TiO_2 nanostruktura dobivenih hidrotermalnom metodom dok je anatas prisutan u uzorcima TiO_2 nanostruktura dobivenih kemijskom i hidrotermalnom metodom. Rutil je najrasprostranjeniji i najstabilniji oblik, a anatas je stabilan pri sobnoj temperaturi i tlaku. S obzirom na tu činjenicu i s obzirom da se na kraju provodila kalcinacija uzoraka na $500\text{ }^\circ\text{C}$ jedan sat u struji argona, očekivalo se da će rezultati pokazati da se radi o rutilu. Također, poznato je da na visokim temperaturama dolazi do prijelaza iz anatasa u rutil.

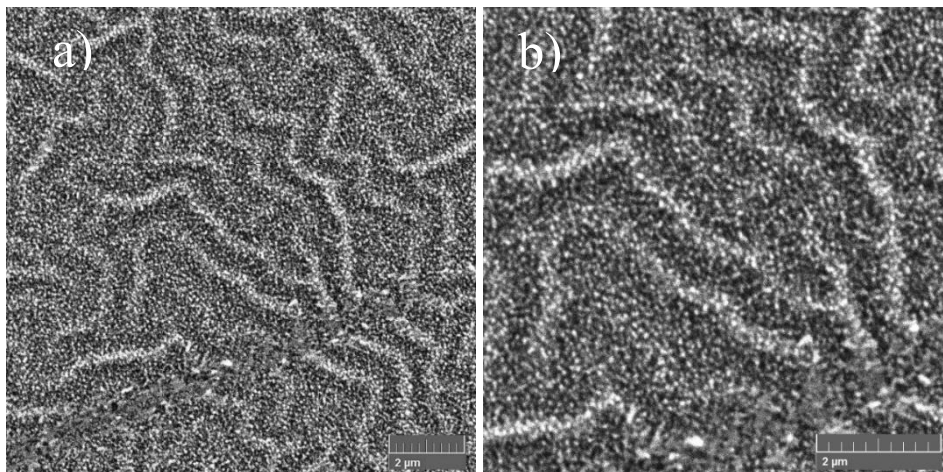
Razlog prisutnosti ZnO u uzorcima s nanostrukturama TiO_2 može biti u prekratkotrajnoj izloženosti uzoraka u bornoj kiselini pa se ZnO nije uspio skroz otopiti.

4.2. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)

Mikrostruktura uzoraka ispitana je SEM-om. Prije mjerenja su uzorci napareni vodljivim materijalom kako bi se izbjeglo nabijanje elektrona na površini materijala i omogućilo neometano snimanje. Prikazi SEM mikrografije svih uzoraka nalaze se na slikama 15-23. Zbog ograničenja uređaja nije bilo moguće proučavati uzorke na povećanjima većim od 25000x, iako imamo potencijalne nanostrukture koje bi trebalo promatrati na povećanjima od 100000x. Iz SEM mikrografija vidljivo je da su dobiveni uzorci većinom homogeni.



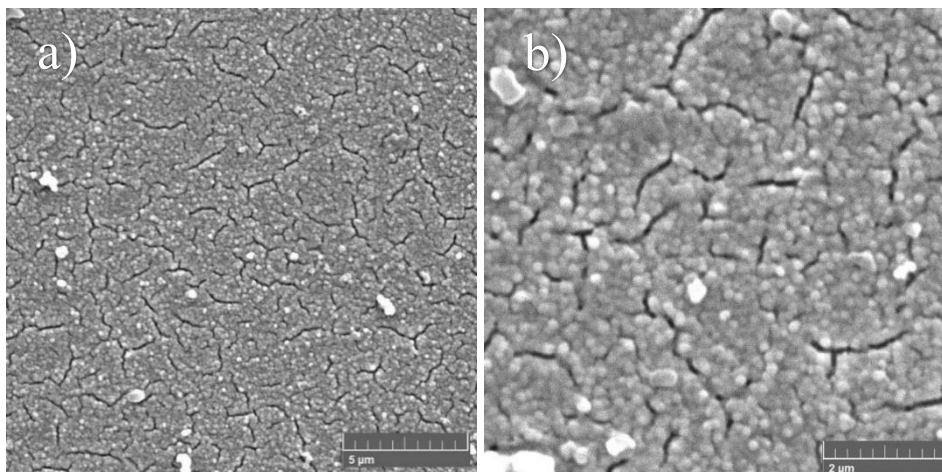
Slika 15. SEM mikrografija početnog sloja s bazom etanola na povećanju od 1000x



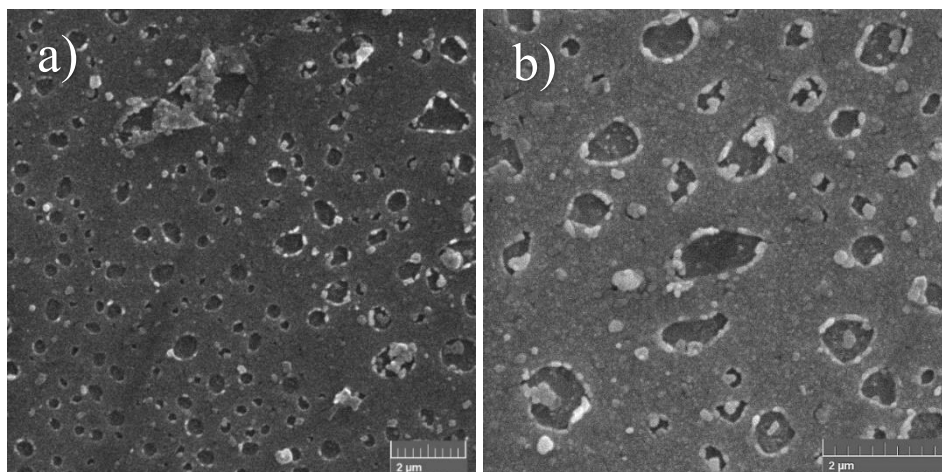
Slika 16. SEM mikrografije nanoštapića s bazom etanola dobivenih kemijskom metodom

a) na povećanju 15000x, **b)** 25000x

Prikaz mikrografije na slikama 15 i 16 nije najjasniji, ali vidljiva je uglavnom homogena raspodjela.

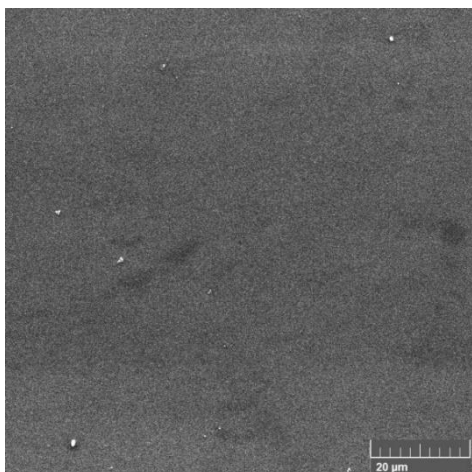


Slika 17. SEM mikrografije TiO₂ nanostruktura s bazom etanola dobivene kemijskom metodom **a)** na povećanju 10000x, **b)** 25000x

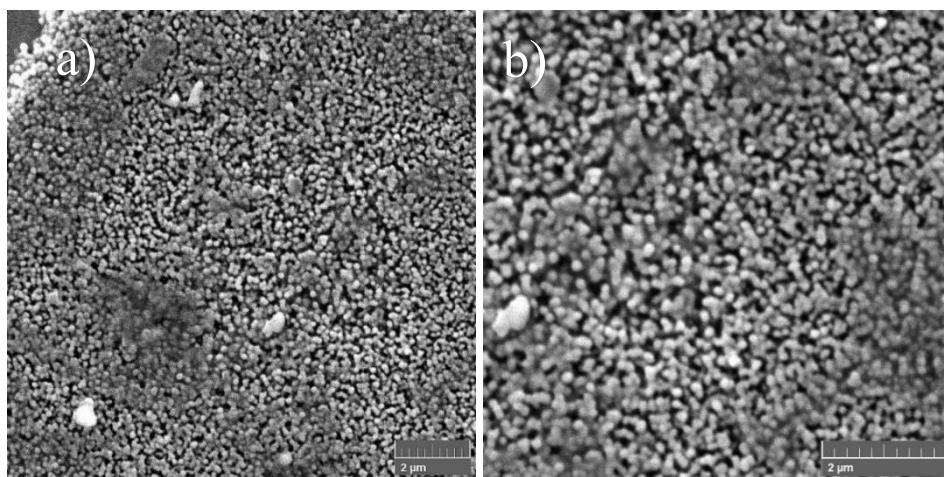


Slika 18. SEM mikrografije TiO₂ nanostruktura s bazom etanola dobivene hidrotermalnom metodom **a)** na povećanju 15000x, **b)** 25000x

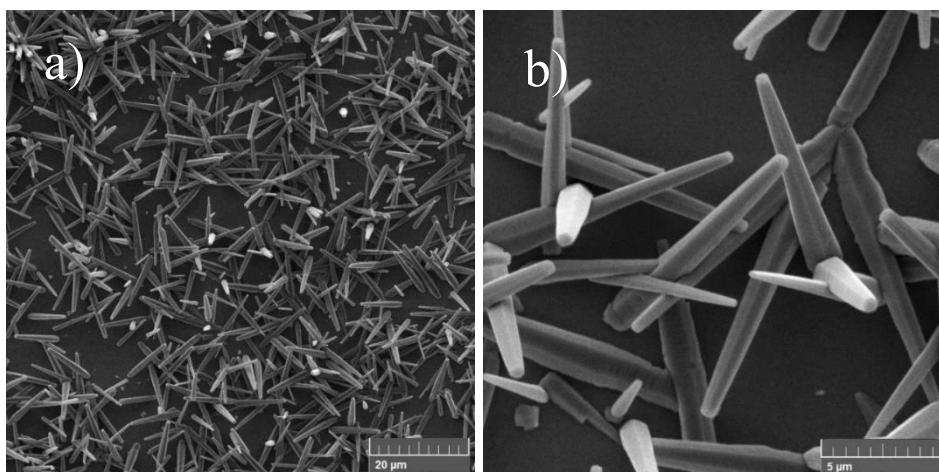
Oblik dobivenih TiO₂ nanostruktura je sferičan, a to je vidljivo na slikama 17 i 18.



Slika 19. SEM mikrografija početnog sloja s bazom vode (engl. *seed layer*) na povećanju od 2000x

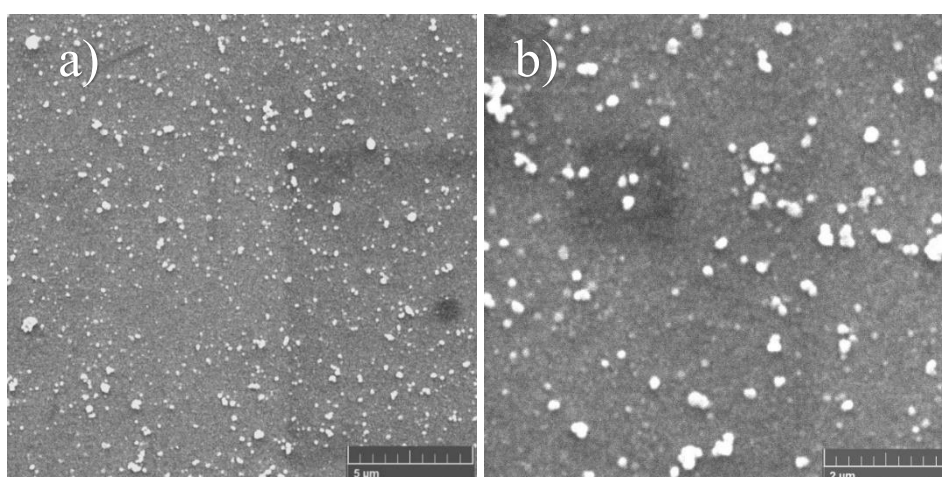


Slika 20. SEM mikrografije nanoštapića s bazom vode dobivenih kemijskom metodom
a) na povećanju 15000x, **b)** 25000x

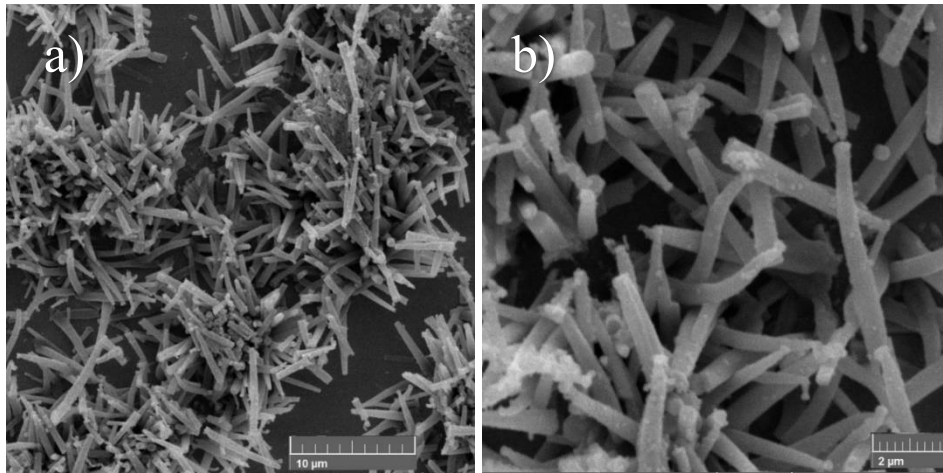


Slika 21. SEM mikrografije nanoštapića s bazom vode dobivenih hidrotermalnom metodom
 a) na povećanju 2000x, b) 10000x

Na slikama 20 i 21 primjetna je razlika u obliku i veličini dobivenih nanoštapića te je SEM mikrografija nanoštapića dobivenih hidrotermalnom metodom jasnija i vizualno bolja od nanoštapića dobivenih kemijskom metodom. Reakcija u hidrotermalnom reaktoru je trajala 10 sati, a reakcija dobivanja nanoštapića kemijskom metodom 30 minuta. Iz tog su razloga nanoštapići dobiveni hidrotermalnom metodom puno veći i drugačijeg oblika od onih dobivenih kemijskom metodom.



Slika 22. SEM mikrografije TiO₂ nanostruktura s bazom vode dobivene kemijskom metodom
 a) na povećanju 10000x, b) 25000x

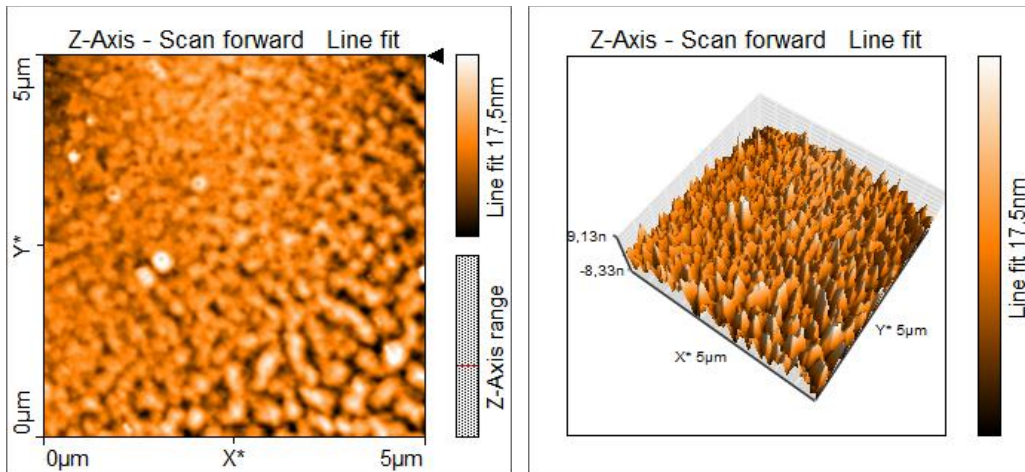


Slika 23. SEM mikrografije TiO_2 nanostruktura s bazom vode dobivene hidrotermalnom metodom **a)** na povećanju 5000x, **b)** 15000x

Kao što postoji razlika u nanoštapićima dobivenim hidrotermalnom metodom i kemijskom metodom, takva razlika u obliku i veličini dobivenih TiO_2 nanostruktura primjetna je i na slikama 22 i 23. Na slici 23 vidljiv je potencijalni početak kristalizacije TiO_2 na vrhovima nanoštapića.

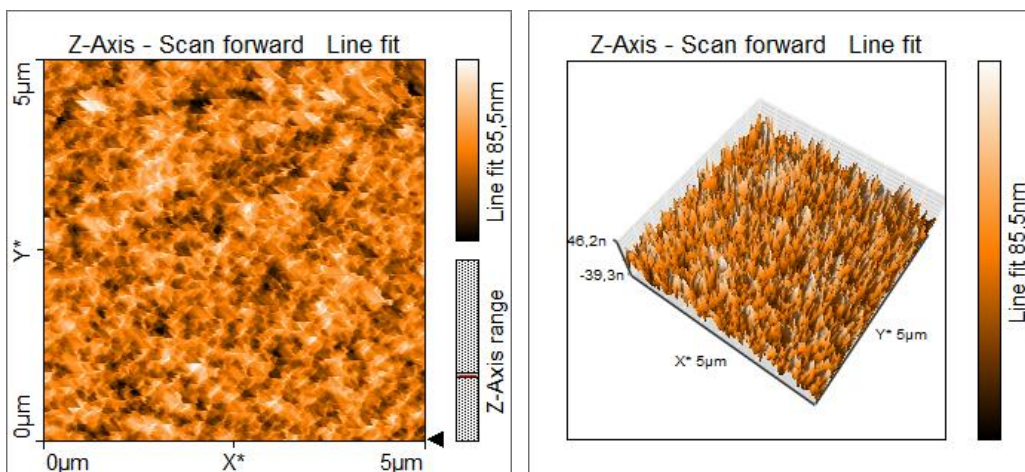
4.3. Mikroskopija atomskih sila (AFM)

AFM mikrografije i 3D prikazi svih uzoraka prikazani su na slikama 24-30. Iz snimljenih mikrografija, pomoću programa Nanosurf, određena je visina uzoraka i brojčana vrijednost hrapavosti površine.



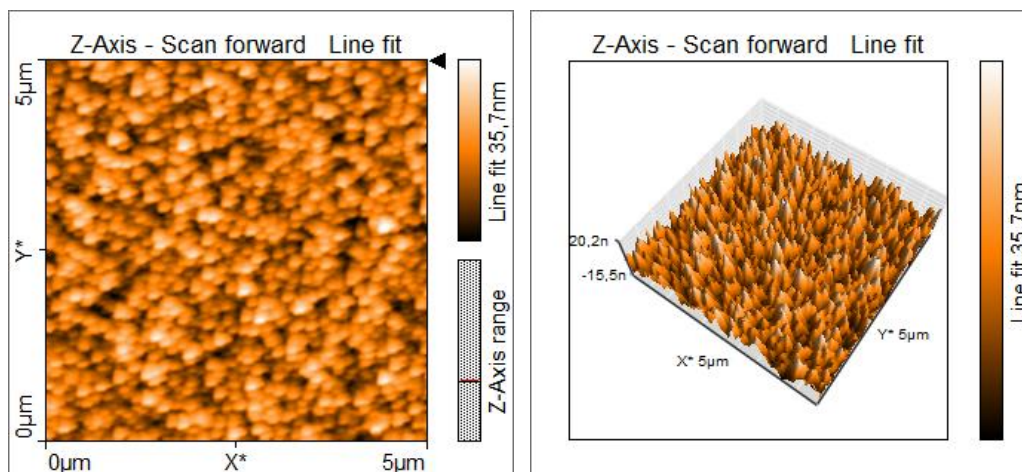
Slika 24. AFM mikrografije početnog sloja s bazom etanola (engl. *seed layer*)

Visina uzorka iznosi 17,46 nm i ujednačena je što je vidljivo na 3D prikazu desno.



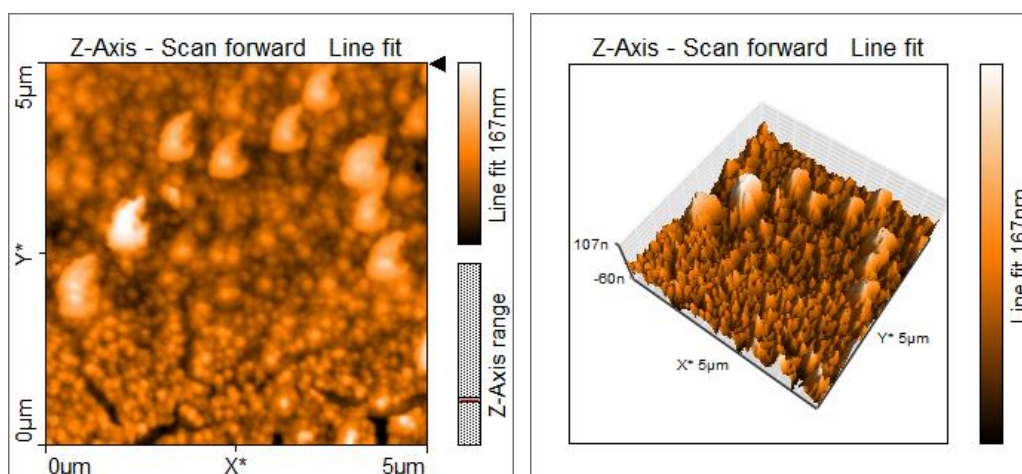
Slika 25. AFM mikrografije nanoštapića s bazom etanola dobivenih kemijskom metodom

Visina uzorka iznosi 85,50 nm, a vidljivi su nastali nanoštapići i uređena struktura.



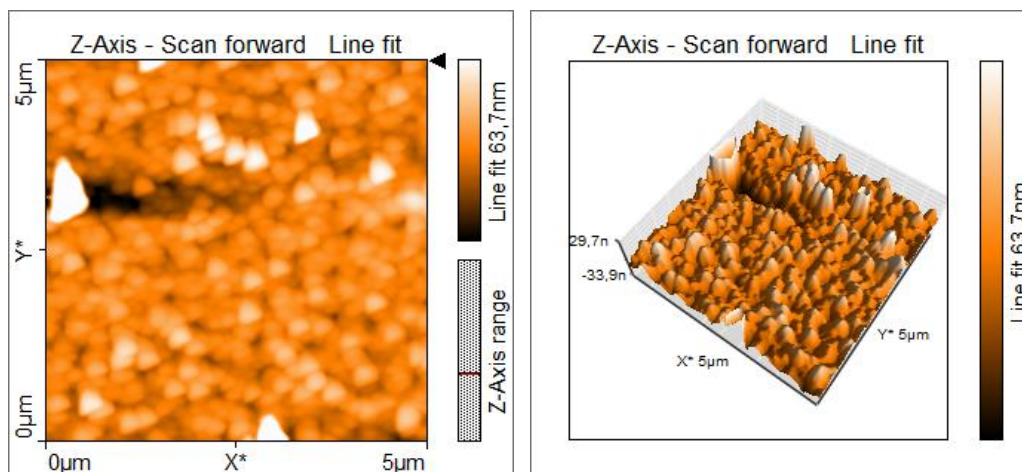
Slika 26. AFM mikrografije nanoštipića s bazom etanola dobivenih hidrotermalnom metodom

Visina uzorka iznosi 35,70 nm. Uspoređujući sa slikom 25, nanoštipići su jasnije vidljivi i struktura je urednija. Također, raspodjela nanoštipića je homogena.



Slika 27. AFM mikrografije TiO₂ nanostruktura s bazom etanola dobivene kemijskom metodom

Visina iznosi 167 nm. Ovaj uzorak pokazuje najveću visinu i hrapavost zbog visokih i nepravilnih dijelova površine. Oblik čestica je sferičan, što je bilo vidljivo i na SEM mikrografiji ovog uzorka.



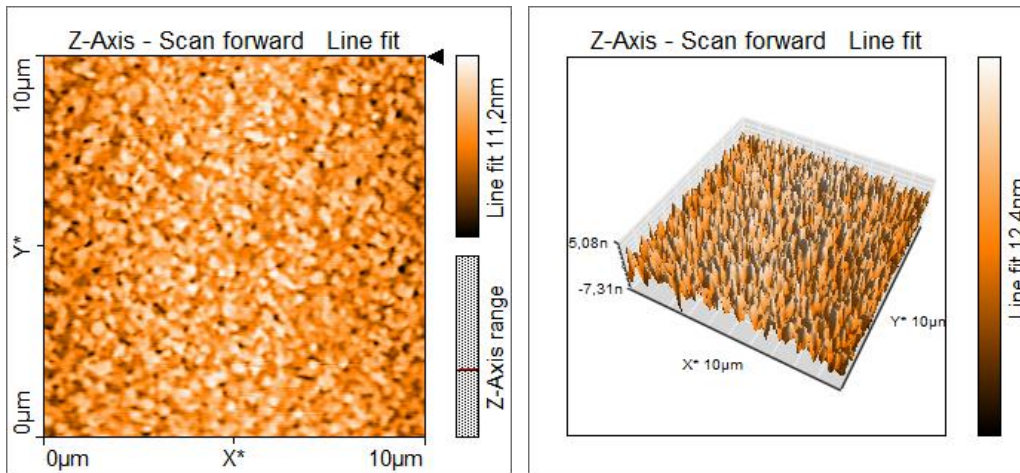
Slika 28. AFM mikrografije TiO₂ nanostruktura s bazom etanola dobivene hidrotermalnom metodom

Visina uzorka iznosi 63,60 nm. Na slici su vidljivi bijeli oblici koji označavaju područja s većom visinom i izbočinama na uzorku, a to su nanostrukture vidljive na 3D prikazu kao i na SEM mikrografiji.

Tablica 1. Izračunate vrijednosti hrapavosti površine za uzorke dobivene s bazom etanola

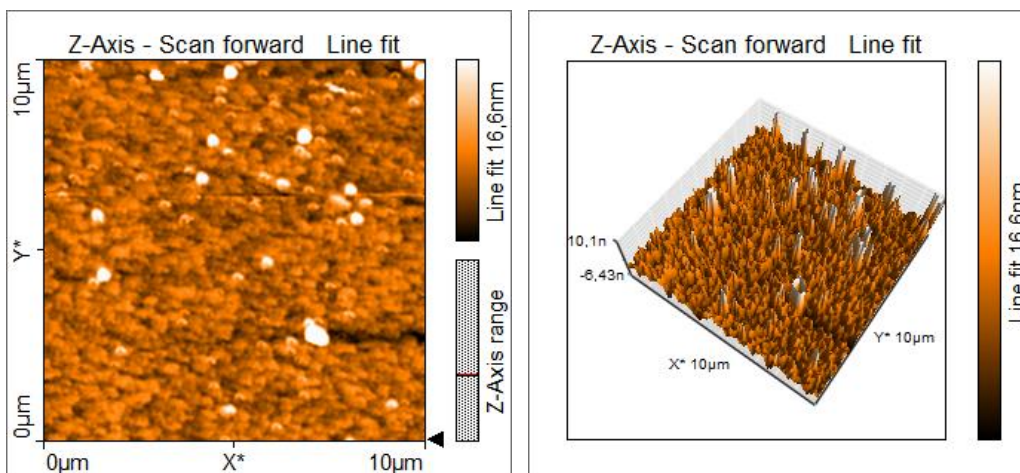
Uzorak	Hrapavost površine
početni sloj	1955,933 pm
NR CBD	13,331 nm
NR HT	6,184 nm
TiO ₂ CBD	55,042 nm
TiO ₂ HT	16,588 nm

Najveća zabilježena hrapavost površine je uzorka s TiO₂ nanostrukturama dobivenih kemijskom metodom. Razlog tome je vidljivi gornji dio slike 27 koji je iznimno hrapav i ističe se svojom nepravilnom strukturom. Također, vidljivo je da je nastankom nanoštapića pa tako i TiO₂ nanostruktura hrapavost uzorka rasla što je i bilo očekivano.



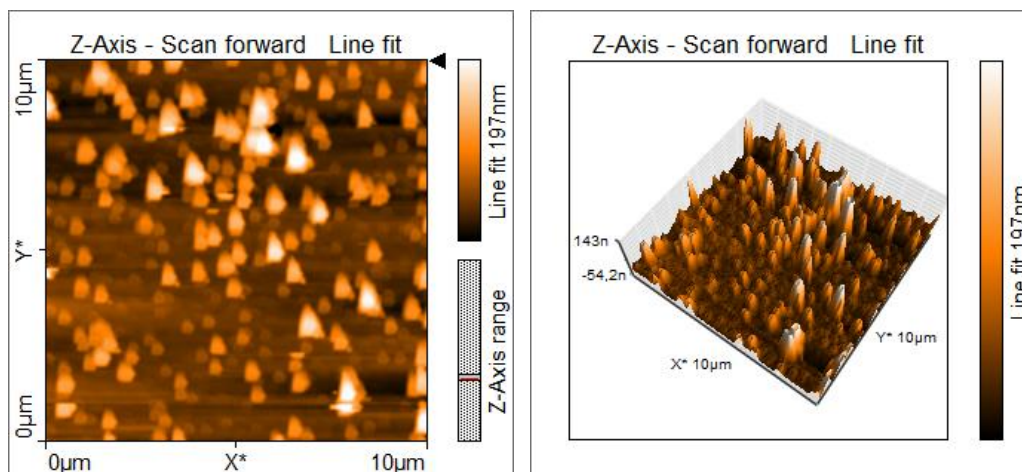
Slika 29. AFM mikrografije početnog sloja s bazom vode (engl. *seed layer*)

Visina uzorka iznosi 12,39 nm i raspodjela je homogena.



Slika 30. AFM mikrografije nanoštapčića s bazom vode dobivenih kemijskom metodom

Visina uzorka iznosi 16,53 nm. Uspoređujući sa SEM mikrografijom, pretpostavlja se da je s AFM-om snimljen dio na kojem se ne vide nanoštapčići koji se jako ističu.



Slika 31. AFM mikrografije TiO₂ nanostruktura s bazom vode dobivene kemijskom metodom

Visina uzorka iznosi 197,20 nm to je ujedno i najveća zabilježena visina dobivenih uzoraka. Razlog tome su nanostrukture koje se ističu po visini i debljini, a to je i vidljivo iz 3D prikaza tog uzorka i SEM mikrografiji.

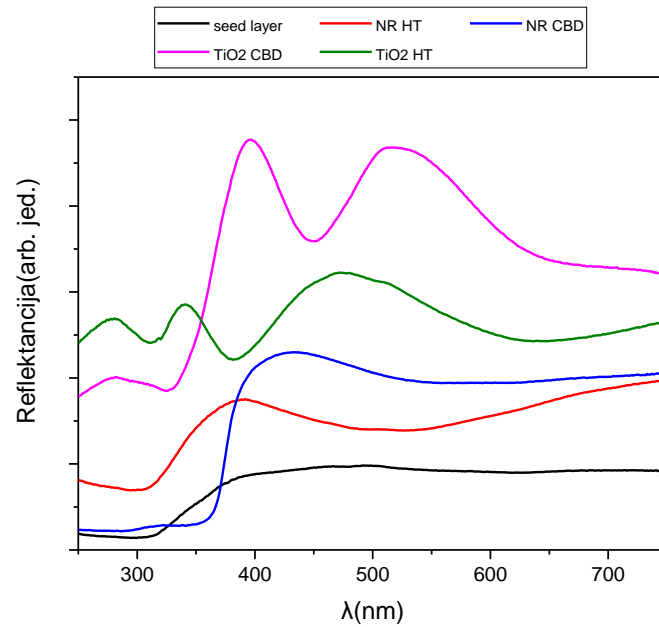
Tablica 2. Izračunate vrijednosti hrapavosti površine za uzorke dobivene s bazom vode

Uzorak	Hrapavost površine
početni sloj	1545,335 pm
NR CBD	1,986 nm
TiO ₂ CBD	103,55 nm

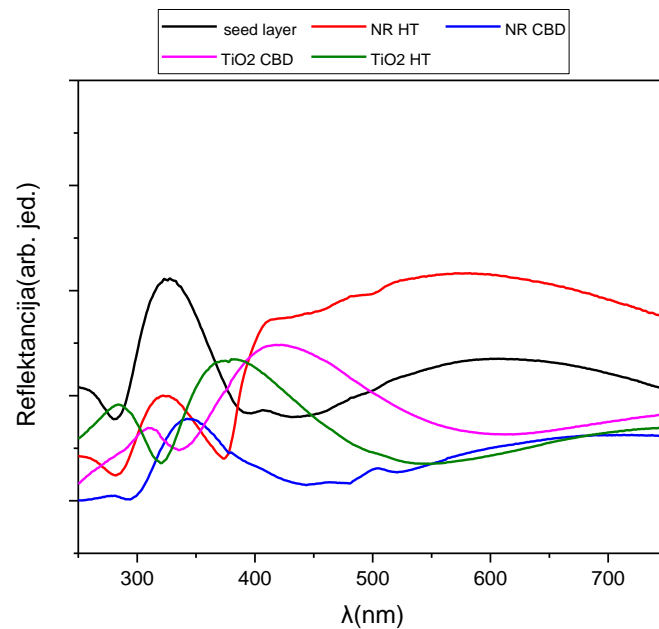
Najveća zabilježena hrapavost površine je uzorka s TiO₂ nanostrukturama dobivene kemijskom metodom. Uspoređujući to s dobivenim SEM mikrografijama i s 3D prikazima uzoraka, vidljivo je da je površina tog uzorka zaista najhrapavija.

4.4. UV/Vis difuzna refleksijska spektroskopija

Izvršena je UV-Vis difuzna refleksijska spektroskopija uzoraka, a rezultati analize prikazani su na slikama 32 i 33.

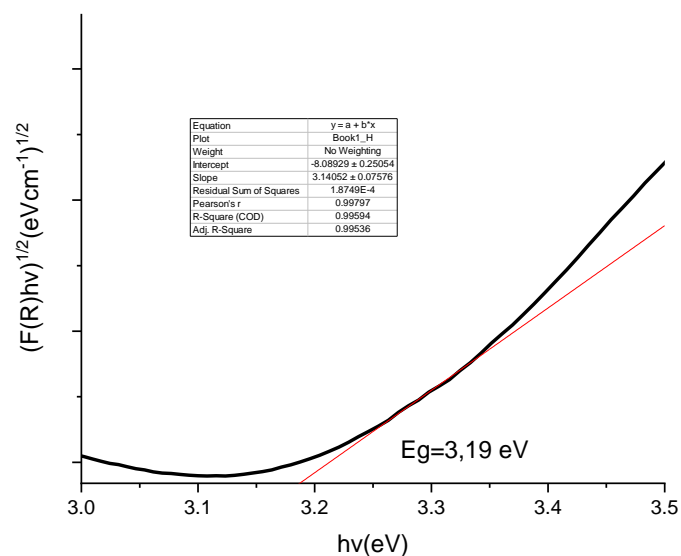


Slika 32. UV/Vis spektar svih uzoraka na bazi etanola

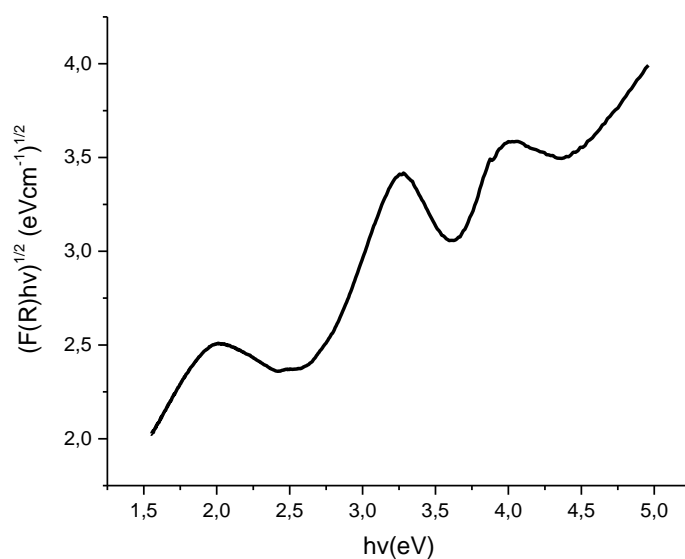


Slika 33. UV/Vis spektar svih uzoraka na bazi vode

Zatim su DRS UV-Vis spektri uzoraka s TiO₂ transformirani u Kubelka-Munk funkcije. Crtaju se Taucovi dijagrami ovisnosti $(F(R)hv)^n$ o hv koji omogućavaju određivanje energije zabranjene zone, E_g . Prikazani su na slikama 34-37. Vrijednost eksponenta n govori o prirodi prijelaza elektrona u uzorku, a za TiO₂ iznosi 1/2 za indirektni prijelaz elektrona iz valentne u vodljivu vrpću. Dijelovi dobivenih krivulja koji su linearni ekstrapolirani su na x-os, a energija zabranjene zone je određena kao točka sjecišta pravca i apscise.

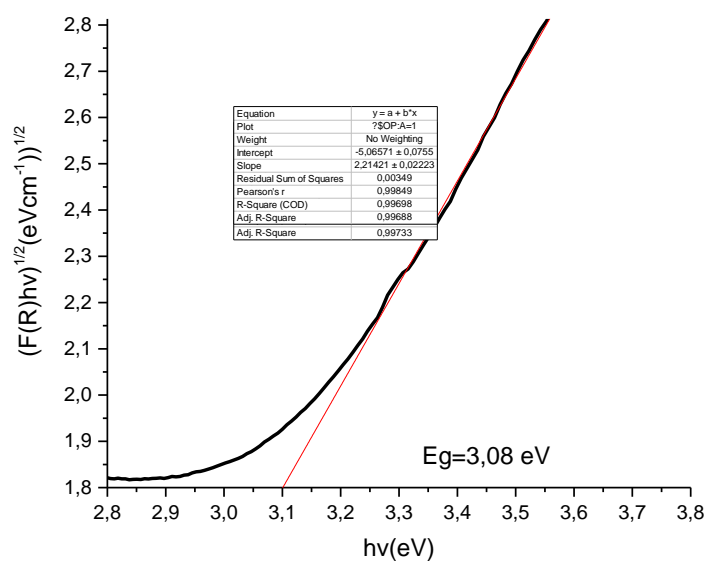


Slika 34. Taucov grafički prikaz TiO₂ nanostruktura s bazom etanola dobivene kemijskom metodom za indirektni prijelaz ($n=1/2$)

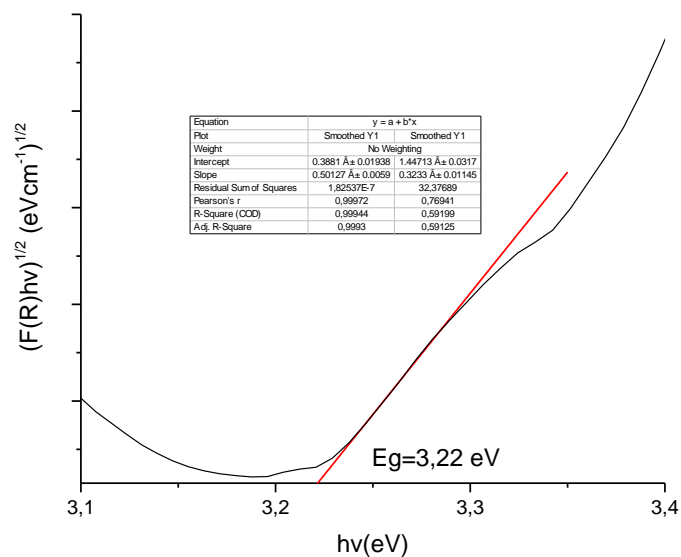


Slika 35. Taucov grafički prikaz TiO_2 nanostruktura s bazom etanola dobivene hidrotermalnom metodom za indirektan prijelaz ($n=1/2$)

Iz slike 35 vidljivo je da zbog složenosti sustava nije bilo moguće odrediti energiju zabranjene zone. Iz literaturnih podataka je poznato da ITO ima energiju zabranjene zone u rasponu 3.5-4.3 eV [51], a ZnO 3.37 eV [52]. Postoji mogućnost da su na grafičkom prikazu vidljivi upravo ti prijelazi, a tu činjenicu potvrđuju i prethodni rezultati koji govore o prisutnosti ovih spojeva u uzorku.



Slika 36. Taucov grafčki prikaz TiO_2 nanostruktura s bazom vode dobivene kemijskom metodom za indirektan prijelaz ($n=1/2$)



Slika 37. Taucov grafčki prikaz TiO_2 nanostruktura s bazom vode dobivene hidrotermalnom metodom za indirektan prijelaz ($n=1/2$)

Iz literaturnih podataka se navodi da širina zabranjene zone za TiO_2 iznosi 3,2 eV. Dobiveni rezultati pokazuju određena odstupanja od te vrijednosti, osim rezultata dobivenih iz Taucov grafičkog prikaz TiO_2 nanostruktura s bazom etanola dobivene kemijskom metodom i prikaza TiO_2 nanostruktura s bazom vode dobivene hidrotermalnom metodom, koji pokazuju vrlo malo odstupanje. Pomicanje vrijednosti u energiji zabranjene zone može biti uzrokovano zbog prisutnosti defekata u strukturi, prisutnosti cinkita ili se može raditi o energiju zabranjene zone rutila koja iznosi 3 eV.

5. Zaključak

Prvi korak u dobivanju TiO₂ nanostrukture bio je dobivanje nanoštapića ZnO koji su služili kao žrtveni predložak. Rezultati pokazuju da su zadovoljavajući nanoštapići dobiveni u uzorcima na bazi etanola. Iako nisu jasno vidljivi na SEM mikrografiji, dobro je vidljiva njihova homogena raspodjela. Dobivanje nanoštapića hidrotermalnom metodom rezultiralo je strukturama koje su bile prevelike i usmjerene u različite smjerove za razliku od manjih nanoštapića dobivenih kemijskom metodom. Razlog tome je velika razlika u vremenu trajanja reakcije. Karakterizacija metodama XRD, SEM, AFM i UV/Vis DRS potvrđuje prisutnost TiO₂ nanostrukture u tragovima i to anatasa i rutila. Iz svega navedenog proizlazi činjenica da je potrebno daljnje istraživanje i optimizacija metoda sinteze kako bi se dobile TiO₂ nanostrukture s poboljšanim karakteristikama za primjenu u solarnim ćelijama. Također, zaključujemo da je potrebno dodatno istražiti o žrtvujućem sredstvu i načinu dobivanja željenog spoja.

6. Literatura

- [1] B. Bejaoui, I. Bouchmila, K. Nefzi, I. Belhadj Slimen, S. Koumbad, P. Martin, et al. Nanostructured Titanium Dioxide (NS-TiO₂). Updates on Titanium Dioxide. IntechOpen; 2023.
- [2] J. Jeevanandam, A. Barhoum, Y. Chan, A. Dufresne, M. Danquah, Review on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources, toxicity and regulations. Beilstein J Nanotechnol. 2018 Apr 3;9:1050-1074.
- [3] I. M. Došen, Razvoj i primjena nanostrukturiranih materijala. Završni rad. Osijek. Fakultet elektrotehnike, računarstva i informacijskih tehnologija 2020.
- [4] M. Shafiq, S. Anjum, C. Hano, I. Anjum, B.H. Abbasi, B. (2020). An Overview of the Applications of Nanomaterials and Nanodevices in the Food Industry. *Foods (Basel, Switzerland)*, 9(2)
- [5] I. Aurer Jezerčić Nanomaterijali na radnom mjestu i mjere zaštite, SIGURNOST I ZAŠTITA NA RADU, Kem. Ind. 68 (3-4) (2019) 178–180
- [6] I. Filipović, S. Lipanović, Opća i anorganska kemija, II.dio; Kemijski elementi, njihove elementarne tvari i spojevi, Školska knjiga, Zagreb, 1995.
- [7] I. Panžić, Razvoj nanostrukturiranih ZnO/TiO₂ tankih filmova za fotonaponske i fotokatalitičke primjene. Doktorski rad. Zagreb: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2021.
- [8] M. Kumar, N.Sawhney, R.Lal, Chemistry of heavy metals in the environment, Elsevier, 2021. str. 9-37
- [9] L. Kifer, Priprava ZnO nanočestica sol-gel postupkom. Završni rad. Zagreb: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2016.
- [10] Q. M. Al-Bataineh, A. M. Alsaad, A. A. Ahmad, A. Al-Sawalmih, Journal of Electronic Materials; Warrendale Vol. 48, Iss. 8, (Aug 2019)
- [11] A. Sirelkhatim , S. Mahmud, A. Seeni, Review on zinc oxide nanoparticles: antibacterial activity and toxicity mechanism. *Nano-Micro Lett.* 2015, 7, 219–242
- [12] Ali A. Ensafi, Z. Saberi, N. Kazemifard, Functionalized nanomaterial-based medical sensors for point-of-care applications: 2022, str. 277-308
- [13] T. Roderger, Toplinsko-mehanička analiza utjecaja nanočestica TiO₂ na otpornost i stabilnost nanokompozita na bazi poliestera. Diplomski rad. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2015.

- [14] M. Pelaez, et al., A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012. 125(0): p. 331-349)
- [15] X. Wu ‘Applications of Titanium Dioxide Materials’, *Titanium Dioxide Advances and Applications*. IntechOpen, Mar. 02, 2022.
- [16] R. Krzosa, L. Makowski, W. Orciuch, G. Özcan-Taşkın, R. Adamek, M. Wojasiński, Characterization of structures and properties of TiO₂ powders, *Powder Technology*, Volume 421, 2023.
- [17] Yu. M. Evtushenko, S.V. Romashkin, N.S. Trofimov, T.K. Chekhlova, Optical Properties of TiO₂ Thin Films, *Physics Procedia*, Volume 73, 2015, str. 100-107
- [18] M. Aslam, A. Abdullah and M. Rafatullah 2021 *J. Ind. Eng. Chem.* 98 1-16
- [19] P. Mathumba, A. T. Kuvarega, L. N. Dlamini and S. P. Malinga 2017 *Mater Lett* 195 172-177
- [20] N. Seman et al 2022 *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 1091 012064
- [21] T.B.S. Ghoshal, P.M.G. Nambissan, G. Majumdar, S.K. De, Cadmium Oxide Octahedrons and Nanowires on the Micro-Octahedrons: A Simple Solvothermal Synthesis. *Cryst. Growth Des.* **2009**, 9, 1287–1292
- [22] S. Yodyingyong, X. Zhou, Q. Zhang, D. Triampo, J. Xi, K. Park, B. Limketkai, G. Cao, *J. Phys. Chem. C* **114**, 21851 (2010)
- [23] Y.H. Lee, J.H. Heo, S.H. Im, H.J. Kim, C.S. Lim, T.K. Ah, S. Seok, *Chem. Phys. Lett.* **573**, 63 (2013)
- [24] J. Yuan, H. Li, Q. Wang, S. Cheng, *Chem. Res. Chin. Univ.* **30**, 18–22 (2014)
- [25] Vu, T.T., La, T.V., Tran, N.K. *et al.* A comprehensive review on the sacrificial template-accelerated hydrolysis synthesis method for the fabrication of supported nanomaterials. *J IRAN CHEM SOC* **17**, 229–245 (2020.)
- [26] H. Han, F. Riboni, F. Karlicky, S. Kment, A. Goswami, P. Sudhagar, J. Yoo, L. Wang, O. Tomanec, M. Petr, O. Haderka, C. Terashima, A. Fujishima, P. Schmuki, R. Zboril α -Fe₂O₃/TiO₂ 3D hierarchical nanostructures for enhanced photoelectrochemical water splitting. *Nanoscale*
- [27] Wang, Hao & Sung, Inkyung & Li, Xiaodong & Kim, Dong-pyo. (2004). Fabrication of Porous SiC Ceramics with Special Morphologies by Sacrificing Template Method. *Journal of Porous Materials*. 11. 265-271.

- [28] M. Janczarek, L. Klapiszewski, P. Jędrzejczak, I. Klapiszewska, A. Ślosarczyk, T. Jesionowski, Progress of functionalized TiO₂-based nanomaterials in the construction industry: A comprehensive review, *Chemical Engineering Journal*, Volume 430, Part 3, 2022
- [29] A. Hendi, M. Alanazi, W. Alharbi, T. Ali, M. A. Awad, K. M. Ortashi, H. Aldosari, F. S. Alfaifi, R. Qindeel, G. Naz, T. H. Alsheddi, Dye-sensitized solar cells constructed using titanium oxide nanoparticles and green dyes as photosensitizers, *Journal of King Saud University - Science*, Volume 35, Issue 3, 2023
- [30] N. Lewis, G. Crabtree, Basic Research Needs for Solar Energy Utilization, René M. Nault Argonne National Laboratory, U.S. Department of Energy, 2005.
- [31] A.A. Bunaciu, E. G. Udriștioiu, H.Y. Aboul-Enein (2015) X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*
- [32] D. Šimičić, Istraživanje materijala pomoću raspršenja x-zraka. Završni rad. Split. Prirodoslovno-matematički fakultet 2015.
- [33] M. Ermrich, D. Opper (2011). XRD for the analyst - Getting acquainted with the principles, *PANalytical*, str. 23
- [34] A. Beiser: Concepts of Modern Physics, Sixth Edition, McGraw-Hill, New York, 2003
- [35] R. Slunjski, Transportna svojstva poluvodičkih nanostrukture. Doktorski rad. Zagreb, Prirodoslovno-matematički fakultet 2014.
- [36] <https://www.nanoscience.com/techniques/atomic-force-microscopy/> (Pristup 15.12.2023.)
- [37] V. Svetličić, V. Ćutić, T. Mišić Mikroskopija atomskih sila. Metode u molekularnoj biologiji, A. Ambriović Ristov (gl. ur.), Institut Ruđer Bošković, 2007, pp. 764-770
- [38] S. N. Magonov Atomic Force Microscopy in Analysis of Polymers. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. Meyers RA (Ed.). Chichester: John Wiley & Sons Ltd; 2000, p. 7
- [39] H. Ardebili, J. Zhang, M. G. Pecht, Defect and failure analysis techniques for encapsulated microelectronics, In *Materials and Processes for Electronic Applications*, William Andrew Publishing, 2019, Pages 317-373
- [40] J. Goldstein (2003) Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis. Kluwer Academic/Plenum Publishers, 689 p.
- [41] <https://www.britannica.com/technology/scanning-electron-microscope> (Pristup 15.12.2023.)
- [42] Y. Fan, J. Chen, G. Shirkey *et al.* Applications of structural equation modeling (SEM) in ecological studies: an updated review. *Ecol Process* **5**, 19 (2016).

- [43] D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz, J. A. Vyvyan, *Introduction to Spectroscopy* (5.izd.), Cengage Learning, 2015.
- [44] T. Gazivoda Kraljević, *Određivanje struktura organskih spojeva*, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zavod za organsku kemiju
- [45] S. Kurajica et al.: *Određivanje zabranjene zone poluvodiča metodom UV-Vis difuzne refleksijske spektroskopije*, *Kem. Ind.* 68 (9-10) (2019) 415–426
- [46] P. Makuła, M. Pacia, W. Macyk, *How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra* *J. Phys. Chem. Lett.* 2018, 9, 23, 6814–6817
- [47] J. Brown, K. Vishwanath, G. Palmer, N. Ramanujam, *Advances in quantitative UV–visible spectroscopy for clinical and pre-clinical application in cancer*. *Curr Opin Biotechnol.* 2009;20(1):119-131
- [48] S. Nandy, K. Chae, *Chemical synthesis of ferrite thin films in Ferrite Nanostructured Magnetic Materials*, 2023
- [49] <https://www.spincoater.com/what-is-spin-coating.php> (Pristup 29.12.2023.)
- [50] <https://hr.toptiontech.com/laboratory-reactor/hydrothermal-reactor/high-pressure-hydrothermal-reactor.html> (Pristup 29.12.2023.)
- [51] S. R. Kodigala, *Fabrication and Properties of Window Layers For Thin Film Solar Cells, Thin Films and Nanostructures*, Academic Press, Volume 35, 2010, Pages 393-504
- [52] V.N. Jafarova, G.S. Orudzhev, *Structural and electronic properties of ZnO: A first-principles density-functional theory study within LDA(GGA) and LDA(GGA)+U methods*, *Solid State Communications*, Volume 325, 2021, 114166, ISSN 0038-1098