

# Priprema i primjena tankih filmova nanostrukturiranoga titanijeva dioksida i kompozita s barijevim titanatom

---

**Bohač, Mario**

**Doctoral thesis / Doktorski rad**

**2023**

*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:149:445160>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-11-29**



**FKITMCMXIX**

*Repository / Repozitorij:*

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





Sveučilište u Zagrebu

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Mario Bohač

**PRIPREMA I PRIMJENA TANKIH FILMOVA  
NANOSTRUKTURIRANOGA TITANIJEVA DIOKSIDA I  
KOMPOZITA S BARIJEVIM TITANATOM**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Kandidat

Mario Bohač

predao je dana: 1. ožujka 2023. doktorski rad izrađen pod mentorstvom dr. sc. Krunoslava Juraića, v. znan. sur., Institut Ruđer Bošković u Zagrebu i doc. dr. sc. Petra Kassala, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije i.

Povjerenstvo za ocjenu doktorskog rada u sastavu:

1. prof. dr. sc. Jelena Macan, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
  2. prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
  3. dr. sc. Maja Mičetić, znan. savj., Institut Ruđer Bošković u Zagrebu
- pozitivno je ocijenilo doktorski rad doktoranda Marija Bohača, a Fakultetsko vijeće Sveučilišta u Zagrebu Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije na sjednici održanoj dana 22. svibnja 2023. prihvatilo je ocjenu i odobrilo obranu doktorskog rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Obrana doktorskog rada održana je dana 1. lipnja 2023.

D e k a n

prof. dr. sc. Ante Jukić



University of Zagreb

FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY

Mario Boháč

**SYNTHESIS AND APPLICATION OF  
NANOSTRUCTURED TITANIA THIN FILMS AND  
THEIR COMPOSITES WITH BARIUM TITANATE**

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2023



Sveučilište u Zagrebu

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Mario Bohač

**PRIPREMA I PRIMJENA TANKIH FILMOVA  
NANOSTRUKTURIRANOGA TITANIJEVA DIOKSIDA I  
KOMPOZITA S BARIJEVIM TITANATOM**

DOKTORSKI RAD

Mentori:

dr. sc. Krunoslav Juračić,

doc. dr. sc. Petar Kassal

Zagreb, 2023.



University of Zagreb

FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY

Mario Boháč

**SYNTHESIS AND APPLICATION OF  
NANOSTRUCTURED TITANIA THIN FILMS AND  
THEIR COMPOSITES WITH BARIUM TITANATE**

DOCTORAL THESIS

Supervisors:

Krunoslav Juraić, PhD,

Petar Kassal, Asst. Prof. PhD

Zagreb, 2023

### **Bibliografski podaci**

UDK:	620.3:544.526.5:549.514.6(043.3)
Znanstveno područje:	prirodne znanosti
Znanstveno polje:	kemija
Znanstvena grana:	anorganska kemija
Institucija:	Institut Ruđer Bošković, Zavod za fiziku materijala, Laboratorij materijala za konverziju energije i senzore
Voditelji rada:	dr.sc. Krunoslav Juraić, doc.dr.sc. Petar Kassal
Broj stranica:	156
Broj slika:	107
Broj tablica:	13
Broj priloga:	0
Broj literaturnih referenci:	169
Datum obrane:	1. lipnja 2023.
Sastav povjerenstva za obranu:	prof.dr.sc. Jelena Macan, prof.dr.sc. Marijana Kraljić Roković, dr.sc. Maja Mičetić.

Rad je pohranjen u:

Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici u Zagrebu, Hrvatske bratske zajednice bb;

Knjižnici Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Marulićev trg

Tema rada prihvaćena je na sjednici Fakultetskog vijeća Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, održanoj dana 22. studenoga 2022., te odobrena na sjednici Senata Sveučilišta u Zagrebu 29. ožujka 2023.



*Ovim putem bih se zahvalio mentorima dr. sc. Krunoslavu Juraiću i doc. dr. sc. Petru Kassalu na uloženom trudu, pomoći i vodstvu tijekom doktorskog studija i pisanja doktorskog rada. Htio bih se zahvaliti LMKES grupi na IRB-u pod vodstvom dr. sc. Andreje Gajović na danom povjerenju i potpori tijekom rada, pogotovo Vedranu i Tihani na ogromnoj psihološkoj potpori, dugim razgovorima, neumornom ohrabrivanju i brojnim savjetima tijekom rada na Institutu i pri pisanju ovog doktorskog rada.*

*Zahvaljujem dr. sc. Teodoru Klaseru, dr. sc. Krešimiru Salamonu, dr.sc. Jordiju Sanchu Parramonu, dr. sc. Luki Paviću, dr. sc. Marinu Petroviću, dr. sc. Ivani Grčić na omogućenom pristupu instrumentima i mjerenjima, te njihovom uloženom trudu i vremenu. Također zahvaljujem se dr. sc. Thomasu Rathu i prof. dr. sc. Gregoru Trimmelu na gostoprimstvu i mogućnosti korištenja njihovog laboratorija na Tehničkom Sveučilištu u Grazu.*

*Na kraju jedno veliko hvala roditeljima, obitelji i Hani na strpljenju i potencijalno pretjeranoj vjeri u mene i moje mogućnosti. Hvala.*

Sveučilište u Zagrebu  
Doktorska disertacija  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Priprema i primjena tankih filmova nanostrukturiranoga titanijeva dioksida i kompozita s barijevim titanatom

Mario Bohač  
Institut Ruđer Bošković

U ovom doktorskom radu istražen je utjecaj uvjeta pripreme na strukturalna i optoelektrična svojstva tankih filmova usmjerenih nanocjevčica titanijeva dioksida i kompozita s barijevim titanatom, te optimizacija njihovih svojstva za primjenu u fotokatalizi i kao slojevi za prijenos elektrona u perovskitnim solarnim ćelijama.

Kombinacijom fizikalnih i kemijskih sintetskih metoda, te optimizacijom uvjeta sinteze pripremili su se homogeni, transparentni tankoslojni uzorci nanocjevčica s optimalnom širinom i duljinom pora. U prvom koraku metodom magnetronskog rasprašenja najprije su nanoseni tanki filmovi titanija na podlogu stakla prekrivenog prozirnim vodljivim oksidom. U drugom koraku elektrokemijskom anodizacijom slojeva titanija i naknadnom termalnom obradom pripremljeni su tanki filmovi vertikalno usmjerenih nanocjevčica titanijeva dioksida. U trećem koraku ispitala se priprema kompozitnih materijala nanocjevčica s barijevim titanatom hidrotermalnom sintezom, rotacijskim oblaganjem otopina barijevog hidroksida, sol-gel sintezom i magnetronskim rasprašivanjem. Uvjeti pripreme kao npr. trajanje depozicije titanijeva sloja magnetronskim rasprašivanjem, sastav elektrolita i napon kod elektrokemijske anodizacije, koncentracija otopina prekursora mijenjani su u širokom rasponu i detaljno je analiziran njihov utjecaj na svojstva tankih filmova nanocjevčica titanijeva dioksida.

Sol-gel sinteza i magnetronsko rasprašivanje barijevog titanata pokazale su se neprikladnima za sintezu slojeva barijevog titanata na titanijevom dioksidu budući da je za kristalizaciju tih slojeva potrebna previsoka temperaturna obrada koja bi narušila strukturalna, optička i električna svojstva titanijeva dioksida i podloge.

U doktorskom radu pokazano je da čiste, odnosno nemodificirane nanocjevčice imaju veliki potencijal za primjenu u fotokatalizi, pogotovo u slučaju razgradnje diklofenaka. Efikasnost fotokatalize ispitala se praćenjem promjene koncentracije onečišćujuće tvari diklofenaka u vremenu. Modificiranjem rotacijskim oblaganjem površine nanocjevčica s

barijevim hidroksidom uzrokovalo je povećanje efikasnosti fotokatalize za 28 % što je rezultiralo fotokatalitičkom razgradnjom  $\approx 90$  % diklofenaka unutar 60 min. Međutim pripremom kompozitnog materijala hidrotermalnom reakcijom rezultiralo je smanjenjem efikasnosti fotokatalize uslijed narušavanja optičkih i električnih svojstava nanocjevčica i smanjivanja specifične površine nanocjevčica titanijeva dioksida nastankom sloja barijevog titanata.

Tanki filmovi nanocjevčica titanijeva dioksida su također uspješno primijenjeni kao sloj za prijenos elektrona u perovskitnim solarnim ćelijama sa standardnom konfiguracijom. Pri tome je najveća postignuta efikasnost konverzije perovskitnih solarnih ćelija s ugrađenim slojem nanocjevčica titanijeva dioksida iznosila 13,5 %. Za daljnje poboljšanje efikasnosti solarnih ćelija potrebno je provesti optimizaciju i ostalih slojeva perovskitne solarne ćelije, što prelazi okvire ovog doktorskog rada i predmet je budućih istraživanja.

Kompozitni slojevi pripremljeni u sklopu ovog doktorskog rada su se također ispitali za primjenu u perovskitnim solarnim ćelijama kao slojevi za prijenos elektrona. Korištenje kompozitnog materijala pripremljenog hidrotermalnom reakcijom rezultiralo je smanjenjem efikasnosti i padom parametara solarnih ćelija uslijed smanjenja specifične površine pokrivanjem pora nanocjevčica, rasta električnog otpora i smanjenja transmisije rastom sloja barijevog titanata.

Zaključno, tanki filmovi titanatnih nanocjevčica pripremljeni u sklopu ovog doktorskog rada imaju veliki potencijal za daljnji razvoj i primjenu, pogotovo u području primjene sunčeve energije kao npr. za fotokatalizu i solarne ćelije. Međutim, kompozitni materijali barijevog titanata i tankih filmova vertikalno usmjerenih nanocjevčica zahtijevaju daljnja detaljna istraživanja te optimizaciju svojstava i postupaka pripreme kako bi bili uspješno iskorišteni u raznim primjenama.

(156 stranica, 107 slika, 13 tablica, 169 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

**Ključne riječi:** titanijev dioksid, nanocjevčice, tanki film, kompozitni materijal, barijev titanat, fotokataliza, perovskitne solarne ćelije

University of Zagreb

Doctoral thesis

Faculty of Chemical Engineering and Technology

Synthesis and application of nanostructured titania thin films and their composites with barium titanate

Mario Boháč

Ruđer Bošković Institute

This doctoral dissertation investigates the influences of different preparation conditions on structural and optoelectrical properties of vertically oriented titania nanotube thin films and their composites with barium titanate, and also the optimisation of the materials' properties for uses in photocatalysis and as electron transport layers in perovskite solar cells.

Transparent thin film titania nanotubes with optimal pore length and thickness were prepared by implementing optimised physical and chemical methods of synthesis. Using magnetron sputtering, titanium thin films were deposited onto conductive oxide glass substrates. The titanium thin films were converted into vertically oriented titania nanotube thin films through electrochemical anodization followed by thermal annealing. In the last step, the composite materials were prepared by hydrothermal reactions, by spin coating barium hydroxide solutions or sol-gel mixtures, and by magnetron sputtering of barium titanate targets. The preparation conditions (e.g. sputtering duration of titanium thin films, electrolyte composition, anodization voltage, barium titanate precursor concentration) have been varied in a wide range and their influence on the properties of the titania nanotube thin films has been thoroughly analysed.

Sol-gel and magnetron sputtering methods used for depositing barium titanate films have been proven to be incompatible because of the necessary high temperature processing needed to prepare crystalline barium titanate which would be detrimental to the structural, optical and electrical properties of titanium dioxide and the substrate.

In this doctoral dissertation it has been shown that pure, unmodified titania nanotube thin films have great potential in photocatalysis, especially in the case of diclofenac degradation. Photocatalytic degradation has been investigated by tracking the change in diclofenac concentration during photocatalysis experiments. Composite materials prepared by spin coating solutions of barium hydroxide resulted in an increase in photocatalysis rates by 28

% and with the degradation of  $\approx 90$  % diclofenac under 60 min. However, the composite materials prepared by hydrothermal reactions with barium hydroxide showed a decrease in photocatalytic capabilities due to negative effects on optical and electrical properties of the nanotubes and due to the decrease in the specific surface of the nanotubes with the growth of the barium titanate layer.

Titania nanotube thin films were also successfully implemented as an electron transport layer in perovskite solar cells with a standard layer configuration. The highest obtained solar conversion efficiency was 13,5 % for the solar cells containing titania nanotube thin films. To further increase the efficiency of the perovskite solar cells it would require the optimization of other layers which is above the scope of this dissertation, and will be investigated in future research. However, implementing composite electron transport layers in the perovskite solar cells showed a decrease in solar energy conversion efficiencies and solar cell parameters due to the coverage of nanotube pores with barium titanate, increases in electrical resistance, and decreases in transmittances correlated with the growth of the barium titanate layer.

Overall, this transparent thin film nanotube technology is a promising new material with great potential for future uses and technological improvements, especially in the field of solar energy conversion such as photocatalysis and solar cells. On the other hand, the barium titanate and vertically oriented titania nanotube composite material requires further detailed research and optimization to fine-tune its properties to be successfully implemented in different use cases.

(156 pages, 107 figures, 13 tables, 169 references, original language: Croatian)

**Key words:** titanium dioxide, nanotubes, thin films, composite materials, barium titanate, photocatalysis, perovskite solar cells

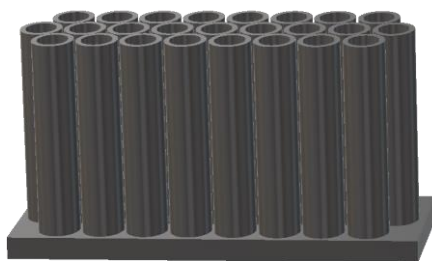
# Sadržaj

1. UVOD.....	1
2. OPĆI DIO .....	4
2.1. Poluvodiči.....	4
2.1.1. p-n spoj.....	7
2.2. Titanijev dioksid.....	10
2.3. Nanostrukturiranje TiO <sub>2</sub> i priprema TNC .....	12
2.3.1. Nanocjevčice titanijeva dioksida .....	13
2.3.2. Mehanizam nastajanja TNC.....	15
2.3.3. Utjecaj uvjeta pripreme na svojstva TNC .....	19
2.4. Barijev titanat .....	21
2.4.1. Nanostrukturiranje BTO .....	25
2.4.2. Kompozitni materijali BTO s TiO <sub>2</sub> .....	26
2.5. Fotokatalitička primjena TiO <sub>2</sub> .....	29
2.5.1. Mehanizam fotokatalitičke razgradnje.....	30
2.5.2. Fotokataliza s kompozitnim nanomaterijalima.....	31
2.6. Solarne ćelije .....	35
2.6.1. Osnovni princip rada solarnih ćelija .....	36
2.6.2. Mjerenja karakteristika solarnih ćelija.....	38
2.6.3. Perovskitne solarne ćelije .....	43
3. MATERIJALI, METODE PRIPREME I KARAKTERIZACIJA .....	50
3.1. Materijali .....	50
3.2. Priprema uzoraka.....	52
3.2.1. Priprema podloga .....	52
3.2.2. Priprema tankih filmova Ti magnetronskim rasprašivanjem.....	53
3.2.3. Priprema tankih filmova TNC elektrokemijskom anodizacijom.....	55
3.2.4. Priprema BaTiO <sub>3</sub> i BaTiO <sub>3</sub> /TNC kompozita .....	56

3.3.	Priprema perovskitnih solarnih ćelija.....	59
3.4.	Tehnike karakterizacije uzoraka.....	62
3.4.1.	Pretražna elektronska mikroskopija i energijski disperzivna rendgenska spektroskopija.....	62
3.4.2.	Rendgenska difrakcija.....	63
3.4.3.	UV-Vis spektroskopija.....	64
3.4.4.	Morfološka ispitivanja i profilometrija TNC.....	67
3.4.5.	Električna mjerenja.....	67
3.4.6.	Fotokatalitička mjerenja.....	73
3.4.7.	<i>I-V</i> karakteristike solarnih ćelija.....	74
4.	REZULTATI I RASPRAVA.....	75
4.1.	Priprema i optimizacija TNC.....	75
4.1.1.	Utjecaj debljine tankog filma Ti na TNC.....	75
4.1.2.	Utjecaj uvjeta anodizacije na TNC.....	82
4.1.3.	Odabir TNC za daljnju primjenu.....	95
4.2.	Strukturalna, električna i optička svojstva TNC modificiranih s BaTiO <sub>3</sub> .....	95
4.2.1.	Hidrotermalna reakcija s Ba(OH) <sub>2</sub> .....	95
4.2.2.	Rotacijsko oblaganje s Ba(OH) <sub>2</sub> .....	104
4.2.3.	Sol-gel sinteza i magnetronsko rasprašivanje tankih filmova BaTiO <sub>3</sub> .....	107
4.3.	Primjena TNC i BaTiO <sub>3</sub> /TNC kompozitnih materijala.....	109
4.3.1.	Fotokatalitička aktivnost.....	110
4.3.2.	Perovskitne solarne ćelije.....	117
5.	ZAKLJUČAK.....	131
6.	LITERATURA.....	134
7.	POPIS SIMBOLA.....	148
	ŽIVOTOPIS.....	155

## 1. UVOD

Metalni oksidi su već godinama u fokusu znanosti o materijalima zbog široke primjene i činjenice da spadaju u skupinu najzastupljenijih kemijskih spojeva na Zemlji. Jedan od najistraživanijih materijala iz te skupine je titanijev dioksid ( $\text{TiO}_2$ ) (229404 objavljenih radova od 1955 do 2022. prema *Web of Science* (WOS) bazi [1]) zbog izuzetnih strukturnih i optoelektričnih svojstava, kemijske stabilnosti, čvrstoće, jeftinih metoda pripreme i širokog raspona primjene (kreme za zaštitu od UV zračenja, keramike, pigmenti za plastike, bojila za hranu i piće, baterije, solarne ćelije, senzori, samočisteće podloge, fotokatalizatori itd. [2]). Dio istraživanja je orijentiran prema raznim mogućim nanostrukturiranim oblicima  $\text{TiO}_2$  i potencijalnim novim primjenama, budući da se na svojstva nanomaterijala može utjecati promjenom veličine, oblika, specifične površine i kristalne strukture. Do sada su sintetizirani razni nanomaterijali  $\text{TiO}_2$ : tanki filmovi, nanočestični prahovi, nanocjevčice, nanožice, nanostupići, nanovrpce, nanopločice itd. od kojih su posebno interesantne usmjerene nanocjevčice  $\text{TiO}_2$  (TNC). Njihov izduljeni oblik, te uređena i usmjerena struktura koja se može vidjeti na slici 1., pokazali su se vrlo pogodni za primjene gdje je bitan prijenos naboja (primjena u solarnim ćelijama), dok im velika specifična površina povećava reaktivnosti i omogućuje adsorpciju velike količine onečišćujuće tvari (primjena u fotokatalizi).



Slika 1. Morfologija uređenih i usmjerenih TNC.

Razvijene su razne metode pripreme TNC, od kojih je najjednostavnija anodizacija Ti folije. Anodizacijom uz prisutnost  $\text{F}^-$  iona u elektrolitu postiže se oksidacija i nanostrukturiranje Ti folije. Velika prednost TNC pripremljenih anodizacijom je ta da nastaju nanostrukture koje su imobilizirane, odnosno pričvršćene za podlogu. To je bitan faktor u odabiru metode pripreme  $\text{TiO}_2$  nanostrukture jer sve više i više raste svijest o toksičnosti nanočestica. Općenito cjeloviti (eng. *bulk*)  $\text{TiO}_2$  nije toksičan, međutim problem nastane kad su u pitanju slobodne, odnosno neimobilizirane nanočestice. U nekoliko nedavnih znanstvenih studija i preglednih radova [3,4] navode se putevi i mehanizmi prodiranja i prijenosa



nanočestica u organizme, te se raspravlja o njihovim štetnim utjecajima na ljudski organizam kao npr. oksidativni stres, histopatološke promjene, kancerogenost, genotoksičnost i imunotoksičnost.

Priprema TNC anodizacijom Ti folije već je dobro optimiziran postupak, no primjena TNC sintetiziranih na podlozi Ti folije limitirana je neprozirnošću debele metalne podloge. S druge strane primjena fizikalnih metoda depozicije Ti kao što je npr. magnetronsko rasprašivanje omogućuje pripremu tankih filmova na različitim podlogama. Upotreba transparentnih podloga kao što su staklo, kvarcno staklo, te staklo sa slojem prozirnog vodljivog oksida, itd. otvaraju mogućnosti pripreme prozirnih tankih filmova TNC i njihovu primjenu u sustavima za fotonaponsku pretvorbu (solarne ćelije treće generacije).

TiO<sub>2</sub>, općenito kao materijal uz sve navedene prednosti ipak posjeduje određene nedostatke. Za fotokatalitičku primjenu, relativno široki energijski procijep ( $E_g$ ) TiO<sub>2</sub> od 3,0 – 3,2 eV ograničava apsorpciju elektromagnetskog zračenja na UV dio spektra koji je samo manji dio cijelog sunčevog spektra. TiO<sub>2</sub> također posjeduje visoku brzinu rekombinacije fotopobuđenih nosioca naboja koja može predstavljati probleme i za solarne ćelije. Kako bi se ti nedostaci umanjili koriste se različite metode modifikacije materijala, odnosno modifikacija površine TiO<sub>2</sub> s drugim materijalima i pripreme složenih, odnosno kompozitnih materijala. Postoji širok raspon materijala s kojima se može modificirati TiO<sub>2</sub>, od kojih su najpoznatije nanočestice plemenitih metala [5,6]. Međutim zbog visoke cijene i ograničene dostupnosti polaznih sirovina, modifikacije plemenitim metalima nisu prikladne za primjenu na većoj skali (eng. *scale-up*). Novija se istraživanja zbog toga bave proučavanjem površinskih modifikacija različitim elementima/spojevima koji su neusporedivo jeftiniji i istovremeno pariraju plemenitim metalima što se tiče poboljšanja efikasnosti u primjenama (npr. fotokatalizi i solarnim ćelijama). Česte su površinske modifikacije metalima kao što su Cu [7,8] i Fe [9], te metalnim oksidima kao što su npr. CuO [10,11] i ZnO [12,13]. Manje zastupljen materijal, koji je relativno novija modifikacija i koja pokazuje veliki potencijal je barijev titanat (BaTiO<sub>3</sub>, BTO). BTO je sintetski perovskit koji je do sada uglavnom bio korišten u elektroničkoj industriji. Moguće ga je pripremiti raznim kemijskim i fizikalnim metodama, no zbog potrebne pripreme na visokoj temperaturi (> 600 °C) njegova primjena je ograničena. Osim primjene u elektronici, u novijoj literaturi prikazana je i njegova uspješna implementacija u sustavima kao što su: perovskitne solarne ćelije [14], fotokatalizatori [15] i senzori relativne vlažnosti [16] kao čisti materijal ili u kombinaciji s TiO<sub>2</sub>.

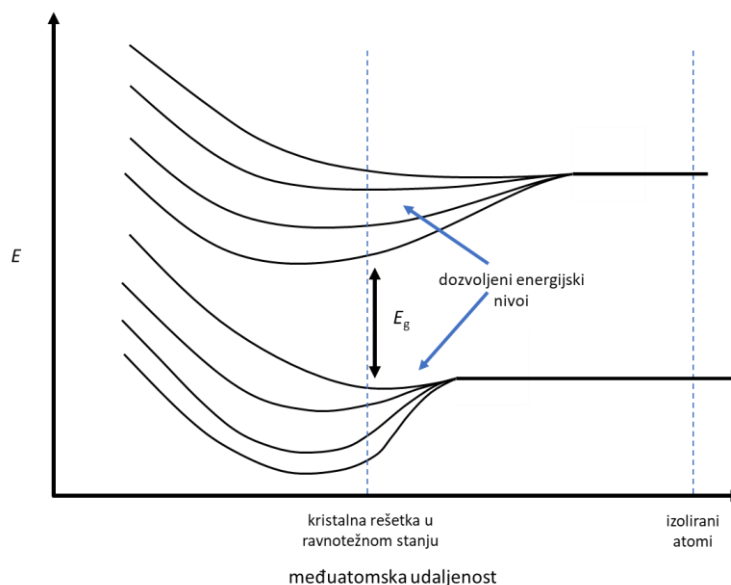
U ovom doktorskom radu koristit će se TNC pripremljene elektrokemijskom anodizacijom tankih filmova Ti koji su dobiveni magnetronskim rasprašivanjem. Istraživat će

se priprema, odnosno optimizacija uvjeta pripreme tankih filmova TNC koji uključuju debljinu početnog tankog filma Ti, udio soli ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) i vode u elektrolitu koji se koristi u anodizaciji, te napon anodizacije. Postupak optimizacije uzimat će u obzir strukturalna, morfološka, optička i električna svojstva koja su prikladna za primjenu u fotokatalizi i perovskitnim solarnim ćelijama. Optimizirane TNC će također služiti kao početna točka za pripremu kompozitnih BTO/TNC materijala, te istraživat će se potencijalna sinergija između ta dva materijala u primjenama fotokatalize i perovskitnim solarnim ćelijama. Za pripremu kompozitnih BTO/TNC materijala koristit će se razne fizikalne i kemijske metode sinteze BTO koje uključuju hidrotermalnu reakciju TNC s otopinama  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , rotacijsko oblaganje (i žarenje) otopina  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  na TNC, sol-gel sinteza BTO i magnetronsko rasprašivanje BTO.

## 2. OPĆI DIO

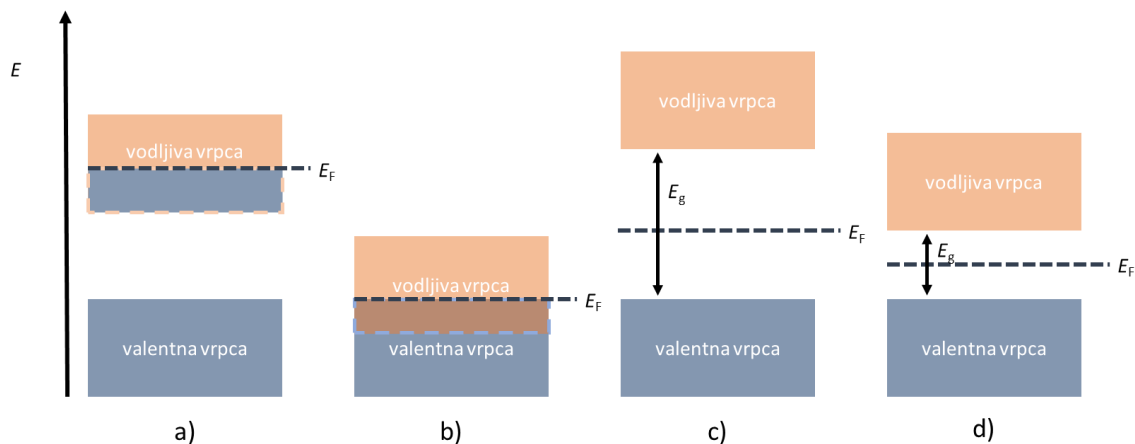
### 2.1. Poluvodiči

Preklapanja elektronskih orbitala atoma u kristalnoj rešetci, u skladu s kvantnomehaničkim pravilima (Paulijev princip), ima za posljedicu pomak njihovih energijskih nivoa (cijepanje, degeneracija) i stvaranje energijskih vrpca (slika 2.). S obzirom na strukturu energijskih vrpca materijale možemo podijeliti na vodiče, poluvodiče i izolatore.



Slika 2. Cijepanje energijskih nivoa smanjenjem međuatomske udaljenosti [17].

Ovisno o elektronskoj konfiguraciji atoma koji grade kristalnu rešetku na temperaturi apsolutne nule najniže energijske vrpce su potpuno popunjene, dok najviša zauzeta vrpca može biti djelomično ili potpuno popunjena. U kristalima s djelomično popunjenom najvišom vrpcom (valentnom) pod djelovanjem električnog polja valentni elektroni se slobodno gibaju kristalom i takvi materijali su dobri vodiči električne struje (metali; slika 3. a) i b)). Potpuno drugačije ponašanje je u slučaju kristala s potpuno popunjenom valentnom vrpcom gdje električno polje na temperaturi apsolutne nule ne uzrokuje gibanje elektrona, a do prve više nepopunjene vrpce, odnosno vodljive vrpce postoji energijski procijep  $E_g$  kao što je prikazano na slici 3. c) i d) [17]. Važnu ulogu za svojstva materijala ima širina tog procijepa. Ukoliko je taj procijep širi (5 – 10 eV) onda govorimo o izolatorima (slika 3. c)), a ako je taj procijep uži onda se povišenjem temperature mogu pobuditi valentni elektroni u stanja vodljive vrpce. U tom slučaju koncentracija tako pobuđenih elektrona je znatno manja u odnosu na metale i takvi materijali imaju znatno manju vodljivost i zovemo ih poluvodičima (slika 3. d)).



Slika 3. Energijski nivoi vrpca: a) i b) metala, c) izolatora i b) poluvodiča [17].

Na slici 3.  $E_F$  prikazuje Fermijev nivo koji označava energijski nivo između valentne i vodljive vrpce koji ima 50 %-tnu vjerojatnost da bude popunjen s elektronom u uvjetima termodinamičke ravnoteže.

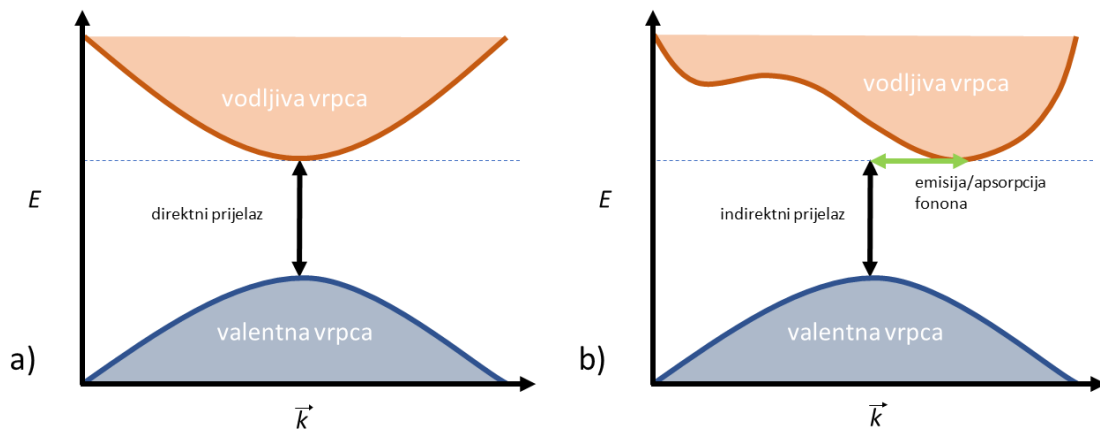
Poluvodiči su zbog svojih mnogobrojnih interesantnih svojstava već desetljećima među istraživanim materijalima, te njihova tehnološka primjena prati trend minijaturizacije poluvodičkih komponenti koja nije na štetu efikasnosti. Najveću su primjenu našli u elektroničkim uređajima kao što su npr. ispravljači, tranzistori, solarne ćelije, magnetometri, laseri itd. Neka općenita osnovna svojstva poluvodiča su [18]:

- električni otpor ( $R$ ) poluvodiča smanjuje se s povećanjem temperature (u određenom temperaturnom rasponu) za razliku od metala kojima otpor raste s povećanjem temperature,
- apsorbiraju vidljivo svjetlo pri čemu im se povećava vodljivost, a prozirni su u infracrvenom području,
- temperaturni gradijent inducira električno polje (termoelektrični efekt),
- s metalima tvore ispravljačke ili neohmske kontakte,
- vrijednosti električnog otpora im variraju ovisno o materijalu od  $10^{-5}$  do  $10^6 \Omega\text{cm}$ .

Veliki broj elemenata i spojeva posjeduju poluvodička svojstva kao npr.: elementi 14. skupine periodnog sustava (Si, Ge), spojevi 13. i 15. skupine (AlAs, AlSb, BN, GaAs, GaP, GaSb, InAs, InP, InSb), 12. i 16. skupine (CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnTe), 14. i 16. skupine (PbS, PbTe), spojevi elemenata unutar 14. skupine (SiC), te organski spojevi (polianilin,

poli(3,4-etilenioksitiofen) ili PEDOT te 2,2',7,7'-tetrakis[N,N-di(4-metoksifenil)amino]-9,9'-spirobiflioren ili Spiro-OMeTAD) i metalni oksidi ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$  itd.) [17].

S obzirom na položaj maksimuma valentne vrpce (eng. *valence band*, VB) i minimuma vodljive vrpce (eng. *conduction band*, CB) koji definiraju širinu energijskog procijepa, u inverznom prostoru poluvodiče dijelimo na poluvodiče s direktnim i poluvodiče s indirektnim procijepom. Za poluvodiče s direktnim procijepom (slika 4. a)) pri prijelazu elektrona iz valentne vrpce u vodljivu i obratno ne dolazi do promjena valnog vektora  $\vec{k}$  (sačuvan je moment (impuls) elektrona), dok se za poluvodiče s indirektnim procijepom (slika 4. b)) maksimum valentne vrpce ne nalazi na istoj vrijednosti  $\vec{k}$  kao i minimum vodljive vrpce, te dolazi do apsorpcije, odnosno emisije fonona.



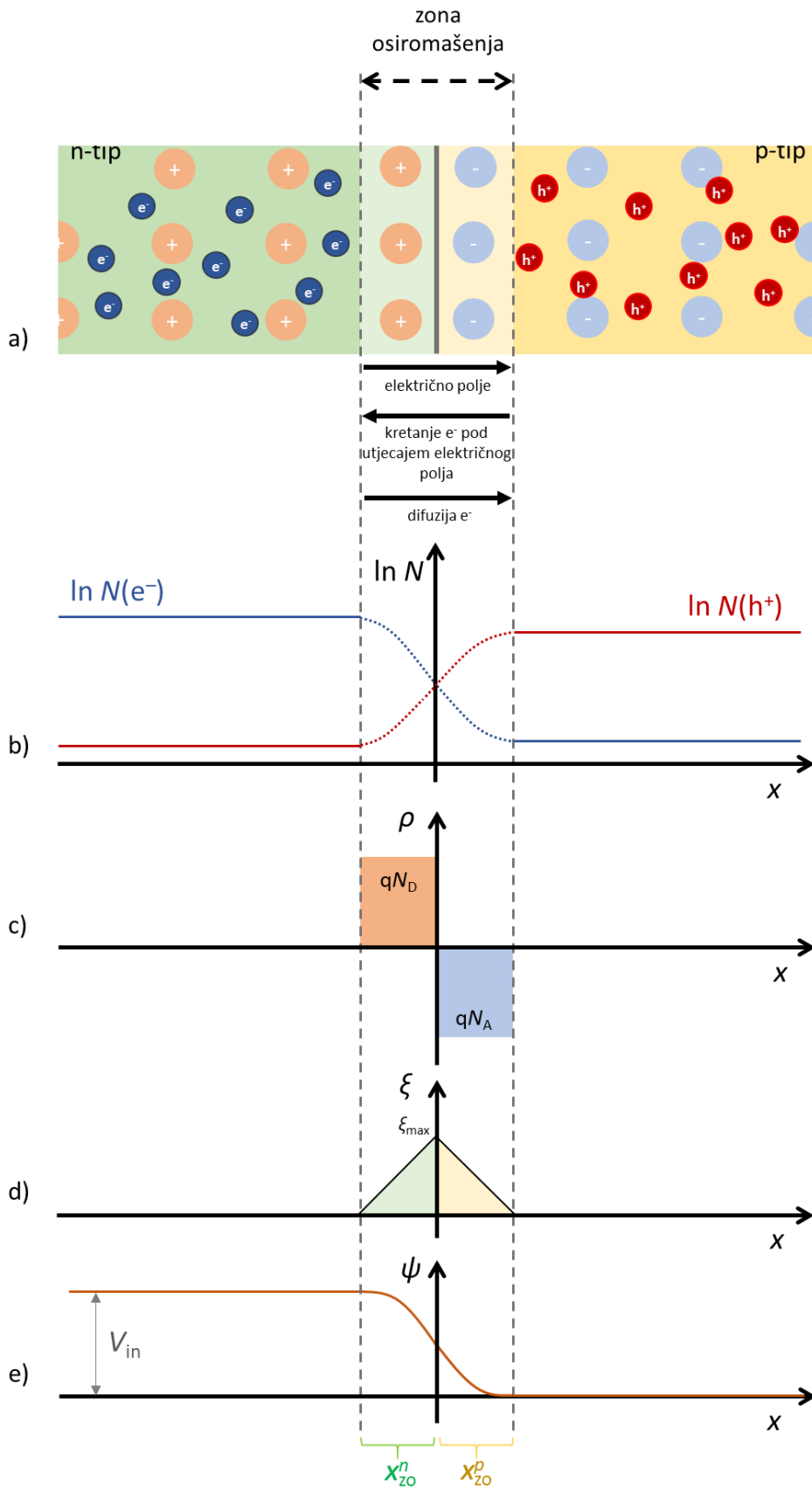
Slika 4. Shematski prikaz valentne i vodljive vrpce za poluvodiče s: a) direktnim i b) indirektnim procijepom [18].

U slučaju poluvodiča postoje dva tipa slobodnih nosioca naboja: negativni elektroni ( $e^-$ ) i pozitivne šupljine ( $h^+$ ). Šupljine nastaju pobuđivanjem elektrona na više energijske nivoe i na mjestima strukturalnih nedostataka/defekata elektrona. Ovisno o omjeru naboja unutar poluvodiča u uvjetima termodinamičke ravnoteže, poluvodiči se mogu dijeliti na intrinzične i ekstrinzične poluvodiče. Intrinzični poluvodiči su materijali vrlo visoke čistoće i sadrže isti broj pozitivnih naboja u valentnoj i negativnih nosioca naboja u vodljivoj vrpci ( $N(h^+):N(e^-) = 1:1$ ). Njihov  $E_F$  otprilike je na sredini energijskog procijepa, između maksimuma valentne i minimuma vodljive vrpce. Dopiranjem poluvodiča s niskom koncentracijom drugih elementa (0,01 ppm) moguće je dovesti do strukturalnih defekata koji povećavaju količinu određenog slobodnog naboja unutar materijala, te ovisno o dopandu mogu se podijeliti na poluvodiče n-tipa i poluvodiče p-tipa. Dodavanjem dopanda s drugačijom valencijom u kristalnu strukturu, odnosno različitim brojem elektrona u valentnoj vrpci, događaju se promjene u kristalnoj

rešetci te u broju slobodnog naboja unutar materijala. Uvođenjem dopanda s većim brojem valentnih elektrona dovodi do viška elektrona (n-tip), dok uvođenje dopanda s manjim brojem dovodi do viška šupljina (p-tip) u poluvodičkom materijalu. Dopiranje poluvodiča rezultira porastom koncentracije određenog tipa slobodnog nosioca naboja, tzv. većinskog naboja, koji dalje sudjeluje u povećanju vodljivosti. Dopiranje također uvodi nove energijske nivoe što dovodi i do pomaka  $E_F$  bliže valentnoj vrpici u slučaju p-tipa i vodljivoj vrpici u slučaju n-tipa poluvodiča [19].

### 2.1.1. p-n spoj

Spajanjem p- i n- tipova poluvodičkih materijala (p-n spoj; slika 5. a)) zbog razlika u koncentracijama slobodnih nosioca naboja dolazi do difuzije  $e^-$  iz n- u p-tip, te difuzije  $h^+$  iz p- u n-tip materijala. Kretanje naboja zbog navedenog koncentracijskog gradijenta uzrokuje tzv. difuzijsku struju, te prelaskom većinskog slobodnog naboja u materijal gdje je on manjinski dolazi do rekombinacije  $e^-$  i  $h^+$  nakon što naboj prođe određeni put (difuzijska duljina). Posljedično se rekombinacijom stvara područje unutar materijala, točnije oko spoja dva materijala gdje je izuzetno niska koncentracija slobodnih nosioca naboja tzv. zona osiromašenja. Nastankom zone osiromašenja uspostavlja se unutarnje električno polje koje uzrokuje kretanje elektrona u suprotnom smjeru od smjera difuzije elektrona, te širenje zone osiromašenja prestaje u trenutku izjednačavanja suprotnih sila (ravnotežno stanje; difuzijska struja prestaje teći) [20].



Slika 5. Prikaz a) p-n spoja, b) profila raspodjele broja  $N$  slobodnih nosioca naboja, c) prostorne gustoće naboja  $\rho(x)$ , d) električnog polja  $\xi(x)$ , e) elektrostatskog potencijala  $\psi(x)$  kao funkcije udaljenosti  $x$  u p-n spoju. Prikazi su u uvjetima termodinamičke ravnoteže [20].

Koncentracija slobodnih nosioca naboja unutar zone osiromašenja eksponencijalno brzo opada, dok je u kvazineutralnim<sup>i</sup> zasebnim n- i p-tip materijalima (izvan zone osiromašenja) konstantna kao što je prikazano na slici 5. b). Zbog toga je njihov doprinos prostornoj gustoći naboja  $\rho$  zanemariv u p-n spoju, te je  $\rho$  određena nabojem ioniziranih dopirajućih atoma (slika 5. c)) iz kristalnih rešetki zasebnih materijala:

$$\rho(x) = qN_D, \quad -x_{zo}^n \leq x \leq 0 \quad (2.1)$$

$$\rho(x) = -qN_A, \quad 0 \leq x \leq x_{zo}^p \quad (2.2)$$

gdje je  $q$  elementarni naboj ( $q \approx 1,602 \times 10^{-19}$  C),  $N_D$  i  $N_A$  su gustoće ioniziranih atoma donora i akceptora, a  $x_{zo}^n$  i  $x_{zo}^p$  označavaju duljinu zone osiromašenja u n- i p-tipu materijala. Prostorna gustoća naboja se može iskoristiti kako bi se prikazalo električno polje pomoću Poissonovih jednadžbi u jednoj dimenziji [20]:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{d\xi}{dx} = -\frac{\rho}{\varepsilon_r\varepsilon_0} \quad (2.3)$$

gdje je  $\psi$  elektrostatski potencijal,  $\xi$  električno polje,  $\varepsilon_r$  relativna dielektrična konstanta, a  $\varepsilon_0$  dielektrična konstanta vakuuma ( $\varepsilon_0 = 8,854 \times 10^{-14}$  F/cm). Promjena električnog polja se zatim može dobiti integriranjem jednadžbe 2.3 preko cijele zone osiromašenja, što je grafički prikazano na slici 5. d) [20]:

$$\xi = \frac{1}{\varepsilon_r\varepsilon_0} \int \rho dx \quad (2.4)$$

Uz aproksimaciju da je u kvazineutralnim područjima p- i n-tipa materijala izvan zone osiromašenja  $\rho = 0$ , odnosno [20]:

$$\xi(-x_{zo}^n) = \xi(x_{zo}^p) = 0 \quad (2.5)$$

i ako se jednadžbe 2.1 i 2.2 uvrste u jednadžbu 2.4 dobivaju se jednadžbe za izračun električnog polja [20]:

$$\xi(x) = \frac{q}{\varepsilon_r\varepsilon_0} N_D (x_{zo}^n - x), \quad -x_{zo}^n \leq x \leq 0 \quad (2.6)$$

$$\xi(x) = \frac{q}{\varepsilon_r\varepsilon_0} N_A (x_{zo}^p - x), \quad 0 \leq x \leq x_{zo}^p \quad (2.7)$$

Uz pretpostavku da je granica između ta dva materijala nagla i jasno definirana u točki  $x = 0$ . U toj točki je  $\xi$  kontinuirano što znači da je [20]:

$$N_D x_{zo}^n = N_A x_{zo}^p \quad (2.8)$$

<sup>i</sup> Područja n- ili p- tipa poluvodiča koja nisu zahvaćena zonom osiromašenja se aproksimiraju kao (kvazi)neutralnim. Odnosno, dopiranje poluvodiča ne rezultira prevladavanjem pozitivnog ili negativnog naboja, budući da je isti broj pozitivnih donorskih iona i  $e^-$  u n-tipu ili isti broj negativnih akceptorskih iona i  $h^+$  u p-tipu poluvodiča.



Finalno se promjena elektrostatskog potencijala može izračunati integracijom električnog polja po duljini zone osiromašenja, čime se dobiva krivulja na slici 5. e) [20]:

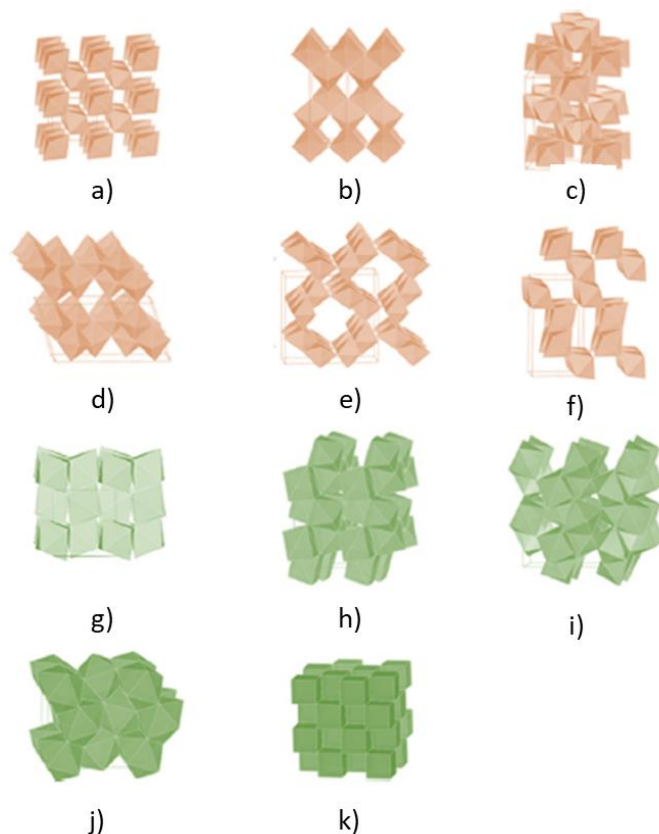
$$\psi = - \int \xi dx \quad (2.9)$$

Pri termodinamičkoj ravnoteži razlika u elektrostatskom potencijalu  $V_{in}$  (slika 5. e)) koja se uspostavi kroz p-n spoj naziva se intrinzični potencijal (eng. *built-in potential*) p-n spoja [20]. Upravo taj fenomen stvaranja intrinzičnog potencijala u p-n spoju zaslužan je za funkcioniranje solarnih ćelija i često se primjenjuje u fotokatalizi kao mehanizam pospješivanja efikasnosti reakcije fotokatalize.

## 2.2. Titanijev dioksid

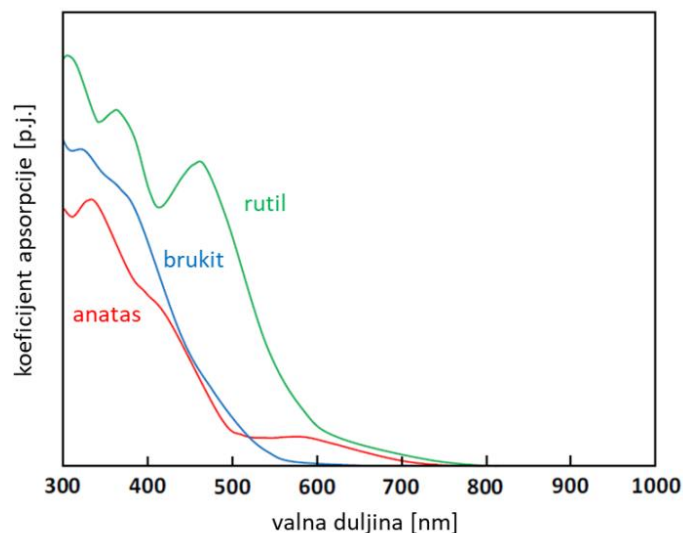
Metalni oksidi su među najzastupljenijim kemijskim spojevima na Zemlji ( $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $CuO$ ,  $MnO_2$  itd.). Dolaze u raznim kemijskim sastavima i kristalnim strukturama te tvore izolatore, poluvodiče, vodiče i supervodiče. Materijali iz navedene skupine spojeva imaju širok raspon svojstava (termoelektrična, fotoelektrična, luminiscentna, magnetna svojstva, izražena termička i kemijska stabilnost i sl.). Zbog niske cijene i mnogobrojnih načina pripreme u raznim oblicima (keramike, tanki filmovi, prahovi, nanostrukture) imaju značajnu primjenu u mikroelektroničkoj industriji [21].

Titanijev dioksid je jedan od najistraživanijih spojeva iz grupe poluvodičkih metalnih oksida. Od svojih „skromnih“ industrijskih početaka kada je u najvećoj mjeri bio korišten u proizvodnji pigmenata, provedena su mnogobrojna istraživanja kako bi se potencijalno proširila primjena  $TiO_2$  na npr. baterije [22], samočisteće podloge [23], napredne oksidacijske procese [24], proizvodnju vodika [25], antimikrobna djelovanja [26], senzore [27], solarne ćelije [28] itd. Takva širina upotrebe je posljedica povoljnih optoelektričnih svojstava, izražene čvrstoće i kemijske stabilnosti.  $TiO_2$  može postojati u 11 različitih kristalnih struktura prikazanih na slici 6., od kojih su šest (naznačene narančastom bojom i slovima a) – f)) stabilne pri atmosferskom tlaku. Prve četiri navedene strukture: rutil, anatas, brukit i  $TiO_2(II)$  prisutne su u prirodi, dok su ostale strukture sintetizirane u visokotlačnim laboratorijskim uvjetima [21].



Slika 6. Jedanaest kristalnih struktura  $\text{TiO}_2$  prikazanih kao Ti – O oktaedri: a) rutil, b) anatas, c) brukit, d)  $\text{TiO}_2(\text{B})$ , e) holanditna struktura  $\text{TiO}_2$ , f) ramsdelitna struktura  $\text{TiO}_2(\text{R})$ , g) kolumbitna struktura  $\text{TiO}_2(\text{II})$ , h) badeleitna struktura  $\text{TiO}_2$ , i)  $\text{TiO}_2(\text{OI})$ , j) kotunitna struktura  $\text{TiO}_2(\text{OII})$  i k) fluoritna kubična struktura [21].

U prijašnje navedenim primjenama  $\text{TiO}_2$  najčešće su zastupljene kristalne strukture anatasa i rutila koje pripadaju tetragonskom kristalnom sustavu [29].  $\text{TiO}_2$  je n-tip poluvodiča što je posljedica defekata kristalne rešetke uzrokovane vakancijama kisika koje stvaraju viškove slobodnih elektrona unutar kristalne strukture [30]. Osim defekata, na optoelektrična svojstva  $\text{TiO}_2$  veliki utjecaj imaju i strukturne razlike između rutila i anatasa. Rutil je poluvodič s direktnim procijepom, dok je anatas poluvodič s indirektnim procijepom (rutil 3,0 eV, anatas 3,2 eV) [29]. U slučaju  $\text{TiO}_2$  široki energijski procjep ograničava apsorpciju elektromagnetskog zračenja na UV dio spektra (slika 7.) koji u odnosu na vidljivi dio predstavlja samo mali dio cijelog sunčevog spektra [31]. Ta ograničena apsorpcija sunčevog zračenja predstavlja nedostatak u slučaju primjene u fotokatalizi. Međutim, za primjenu u solarnim ćelijama treće generacije (perovskitne solarne ćelije) kao sloj za prijenos elektrona (eng. *electron transport layer*, ETL) takva optička svojstva su poželjna. Mali apsorpcijski koeficijent u vidljivom dijelu spektra omogućuje da najveći dio sunčevog zračenja neometano dopre do aktivnog dijela solarne ćelije (perovskitnog sloja) koji u tom dijelu spektra ima značajnu apsorpciju.

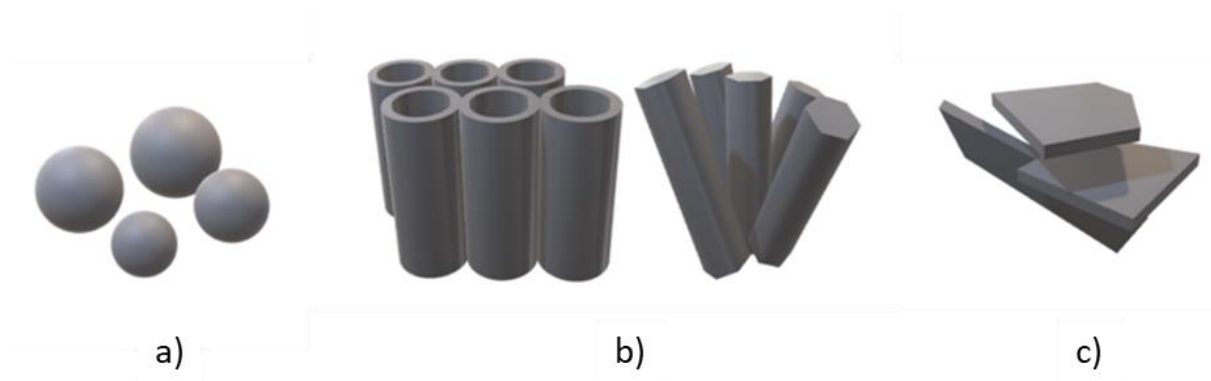


Slika 7. Koeficijent apsorpcije TiO<sub>2</sub> kristalnih struktura: anatasa, rutila i brukita [21].

### 2.3. Nanostrukturiranje TiO<sub>2</sub> i priprema TNC

U posljednjih trideset godina veliku pažnju privlače nanomaterijali. Male veličine nanomaterijala uzrokuju prostorno zarobljavanje nosioca električnog naboja, odnosno dolazi do kvantnog zarobljavanja, čime nastaju diskretni energijski nivoi u materijalu. Upravo zbog toga nanomaterijali mogu imati značajno drugačija svojstva od cjelovitih (eng. *bulk*) materijala, te promjenom veličine i oblika čestica nanomaterijala može se utjecati na njihova optička i električna svojstva [32]. Zbog male veličine, nanomaterijali sadrže veći udio atoma na površini u odnosu na unutrašnjost čime se povećava njihova specifična površina. Veća specifična površina omogućava adsorpciju veće količine tvari na površini koja rezultira povećanjem reaktivnosti materijala, manje dimenzije čestica smanjuju energiju (toplina) potrebna za induciranje kristalnih promjena i faznih prijelaza [33] te velika specifična površina omogućuje veliku kontaktnu površinu između dva materijala što je pogodno za upotrebe gdje je bitno razdvajanje i transport naboja kao npr. solarnim ćelijama [34].

Nanomaterijali se mogu općenito definirati kao materijali čije su karakteristične dimenzije mjerljive na nano skali ( $10^{-9}$  m), odnosno sadrže bar jednu dimenziju (duljinu ili širinu npr. čestice ili kristalita) manju od 100 nm. U nanomaterijale pripadaju tanki filmovi i razni nanostrukturirani oblici (slika 8. a) – c)) koji se mogu podijeliti na: 0D nanostrukture (sferične nanočestice), 1D nanostrukture (nanocjevčice, nanostupiće, nanožice i nanovrpce), 2D nanostrukture (nanolistiće, nanopločice), te 3D nanostrukture (nano- i mezoporozne strukture) [35].



Slika 8. Primjeri nanostrukturnih oblika: a) 0D nanosfere, b) 1D nanocjevčice i nanostupići i c) 2D nanolistići.

Ovisno o ciljanoj upotrebi, za odabir željenog nanostrukturiranog oblika  $\text{TiO}_2$  treba uzeti u obzir njihova svojstva i specifičnosti postupka pripreme. 0D nanočestice karakterizira relativno jednostavna sinteza, međutim javlja se problem brze rekombinacije i sporog prijenosa naboja unutar čestica. 2D nanostrukture zahtijevaju utrošak velike količine energije pri sintezi koja je ujedno i složenija [36]. 1D nanostrukture pokazale su se kao optimalne u ovoj problematici kompleksnosti pripreme i svojstava. Sinteza 1D nanostrukture je energetski nezahtjevnija i jednostavnija u odnosu na 2D nanostrukture. Također usmjerena morfologija 1D nanostrukture, odnosno njihov izduljeni oblik omogućava efikasniji prijenos naboja uzduž tubularne ili stupićaste morfologije, što je prednost u odnosu na 0D nanostrukture.

Nanomaterijale  $\text{TiO}_2$  moguće je pripremiti raznim kemijskim i fizikalnim metodama u raznim morfološkim oblicima. Neke od često korištenih kemijskih metoda su: sol-gel metoda, metoda precipitacije i koprecipitacije, hidrotermalna i solvotermalna reakcija, sonokemijske metode, „*spray*“ piroliza. S druge strane, fizikalnim se metodama uglavnom pripremaju tanki filmovi, a prednost ovakvog pristupa je bolja ponovljivost uzoraka u odnosu na pripremu kemijskim putem, budući da se koriste instrumenti kojima se vrlo precizno mogu kontrolirati uvjeti pripreme, čime se smanjuju nedosljednosti i greške laboranta, te je kao takav ovaj princip pripreme prikladniji za *scale-up* na industrijsku razinu. Neke od često korištenih fizikalnih metoda pripreme tankih filmova su magnetronsko rasprašivanje, depozicija pulsni laserom (eng. *pulsed laser deposition*, PLD), evaporacija elektronskim snopom (eng. *electron beam evaporation*), termalno naparavanje itd. [21].

### 2.3.1. Nanocjevčice titanijeva dioksida

TNC pripadaju grupi 1D nanostrukture. Njihovo se otkriće, objavljeno u radu Zwilling i sur. 1999. [37], dogodilo u periodu strelovitog razvoja nanotehnologije 90-ih, te su i do danas ostale u fokusu mnogobrojnih istraživačkih skupina zbog njihove čvrstoće, kemijske

stabilnosti, velike specifične površine, te izduljene morfologije na koju se može lako utjecati mijenjanjem uvjeta sinteze. Njihova se primjena zadnjih desetak godina proširila od već standardne i uhodane fotokatalize i senzorskih uređaja na bojom senzibilizirane solarne ćelije (eng. *dye-sensitized solar cells* DSSC), perovskitne solarne ćelije (eng. *perovskite solar cells* PSC), biokompatibilne materijale (premazi implantata), odgođeno ispuštanje lijekova i elektrokromatske uređaje [38]. Postoji široki raspon tehnika pripreme TNC: tehnike depozicije ili rasta na predlošcima, hidrotermalna sinteza, tehnika elektropredenja, te elektrokemijska anodizacija titanijeve folije koja je među najčešće korištenim metodama [39].

Elektrokemijska anodizacija je relativno jednostavna i jeftina metoda koja se najčešće provodi na titanijevim folijama koje su prethodno mehanički i/ili kemijski polirane [40]. Odvija se u dvoelektrodnom reaktoru s organskim ili anorganskim elektrolitom. Anodizacija rezultira amorfnim, uređenim, tj. vertikalno usmjerenim, homogenim nanocjevastim/nanoporoznim strukturama, koje naknadnom termičkom obradom kristaliziraju. Također postoji mogućnost zamijene standardne Ti folije, debljine nekoliko stotina mikrometara, s tankim filmom titanija koji je deponiran na podlogu nekom od fizikalnih ili kemijskih metoda depozicije, kao npr. magnetronskim rasprašivanjem. Anodizacijom takvih tankih filmova Ti na prozirnim podlogama moguće je pripremiti tankoslojne TNC koje su prozirne ujedno šireći njihovu primjenu na fotonaponske sustave: DSSC [41] i PSC [42].

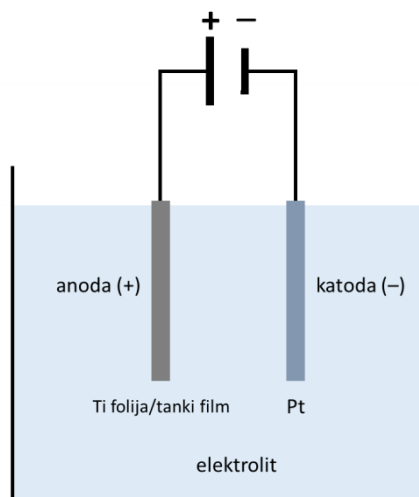
Izbor elektrolita koji se koristi pri anodizaciji izuzetno je bitan, jer direktno utječe na morfologiju formiranih TNC. Kao što je prije navedeno, elektroliti mogu biti većinskim sastavom anorganski (vodene otopine) ili organski. Većini elektrolita koji se koriste za pripremu TNC anodizacijom zajedničko je da sadrže neki od izvora fluoridnih iona, kao npr. fluorovodična kiselina ili fluoridne soli. TNC, ovisno o elektrolitu koji se koristi za anodizaciju, mogu se podijeliti na pet generacija [36]. Prva generacija obuhvaća TNC dobivene anodizacijom s elektrolitima s malim udjelom ( $< 1$  wt%) HF u demineraliziranoj vodi što rezultira relativno kratkim TNC [37]. Druga generacija TNC priprema se anodizacijom s pH neutralnim elektrolitom s otopljenim solima  $\text{Na}_2\text{SO}_4/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  s dodatkom  $\text{NH}_4\text{F}$ , što rezultira hrapavom i člankastom morfologijom nanocjevčica s ponavljajućim zadebljanjima vanjske stjenke nalik stabljici bambusa koja je posljedica periodičkih oscilacija struje anodizacije [43]. Treća generacija TNC priprema se anodizacijom s organskim elektrolitima dimetilsulfoksida (DMSO), formamida, dietilen glikola ili etilen glikola u kojima je otopljeno  $< 1$  wt %  $\text{NH}_4\text{F}$  i umiješano  $< 10$  vol% vode, te je ovim tipom elektrolita moguće pripremiti duge i glatke nanocjevčice (5 – 1000  $\mu\text{m}$ ) [44]. Četvrta generacija TNC pripremaju se elektrolitom koji ne sadrži fluoridne ione već vodenu otopinu  $\text{HClO}_4$  (0,01 – 3 M) i morfološki

su neujednačenije od ostalih [45]. Peta generacija obuhvaća TNC pripremljene istim elektrolitom kao u trećoj generaciji, međutim koristi se metoda pripreme u više koraka. Elektroliza se na početku prekida i uklanja se prvotni sloj TNC koristeći kiselinu ili etanol u kombinaciji s ultrazvučnom obradom. Elektroliza se zatim nastavlja i na taj način se izbjegava neujednačeno otapanje vrhova TNC zbog dugog trajanja anodizacije („nano-trava“), odnosno osigurava se uređenija površina sloja TNC [46].

Pored sastava elektrolita i parametri anodizacije kao što su pH, temperatura, geometrija postava za anodizaciju, napon itd. imaju izrazito veliki utjecaj na morfologiju, fizikalna i kemijska svojstva TNC.

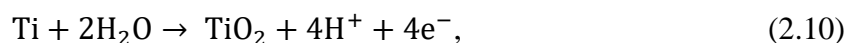
### 2.3.2. Mehanizam nastajanja TNC

Shematski prikaz uobičajenog eksperimentalnog postava za anodizaciju je prikazan na slici 9. U osnovi je to dvoelektrodni sustav s anodom i katodom uronjenima u elektrolit i spojenima na izvor konstantnog istosmjernog napona.



Slika 9. Shematski prikaz eksperimentalnog postava za elektrokemijsku anodizaciju.

Proces nastanka TNC odvija se u nekoliko faza. Početkom procesa anodizacije na radnoj elektrodi (+), u ovom slučaju Ti foliji ili tankom filmu Ti, formira se oksidni sloj interakcijom površinskih  $Ti^{4+}$  iona i  $O^{2-}$  iona iz elektrolita:



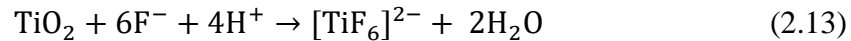
dok se istovremeno na katodi (-) odvija proces stvaranje vodika:



Sumarna reakcija nastajanja oksida može se prikazati jednadžbom:



Fluoridni ioni iz elektrolita tvore topljive komplekse s  $\text{Ti}^{4+}$  ionima iz oksidnog i metalnog sloja pod utjecajem električnog polja (jednadžbe 2.13 i 2.14).



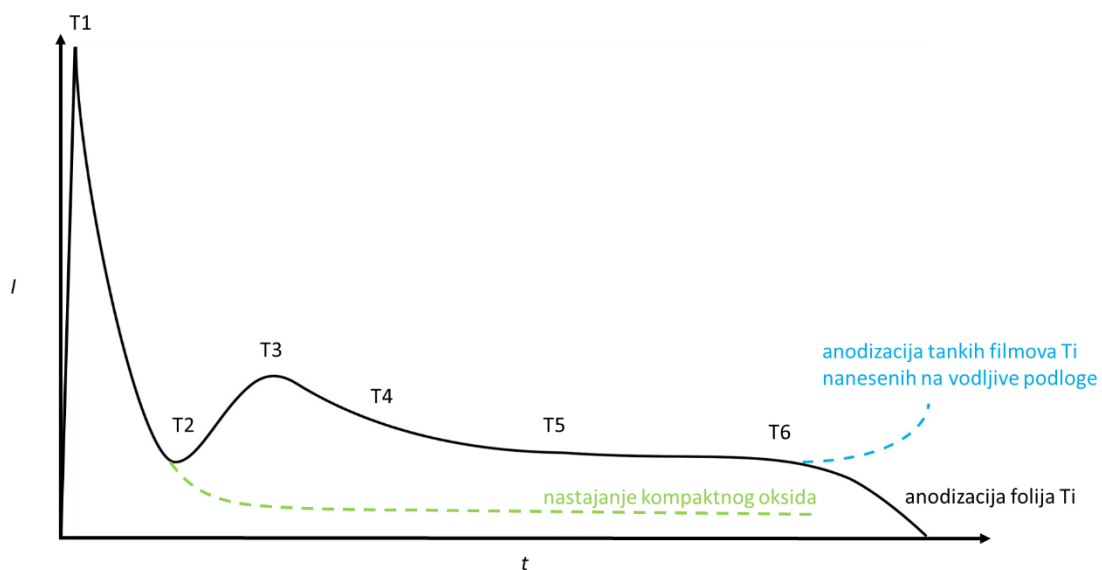
Mehanizam reakcije nastajanja TNC može se pobliže objasniti strujnim odzivom prikazanog na slici 10. (točke T1 – T6) i uz shematski prikaz procesa na slici 11. [38,47,48]:

1. Kad se narine napon na početku anodizacije jakost struje naglo poraste, doseže maksimalnu vrijednost (T1. slika 10.) nakon čega započinje streloviti pad struje uslijed oksidacije Ti, odnosno rasta otpora rastom  $\text{TiO}_2$  sloja (slika 11. a).
2. Daljnjim trajanjem anodizacije raste debljina oksidnog sloja i s vremenom pojavljuju se male jamice i pukotine u oksidnom sloju (slika 11. b)) koje uzrokuju porast struje (T2, prvi lokalni minimum vrijednosti struje). Jamice nastaju kao posljedica kemijskog otapanja  $\text{TiO}_2$  i lokaliziranog otapanja  $\text{TiO}_2$  potpomognutog električnim poljem (jednadžba 2.13) na mjestima visoke površinske energije, dok pukotine nastaju zbog naprezanja uzrokovanog volumnom ekspanzijom koja je posljedica nastanka i rasta oksidnog sloja budući da je volumen jedinične ćelije  $\text{TiO}_2$  ( $62,61 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3$  [49]) skoro dva puta veći od Ti ( $34,64 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3$  [50]).
3. Kada dođe do zasićenja površine s jamicama i pukotinama strujni odziv je na svojem drugom maksimumu označenom s T3.
4. Daljnjim rastom tih površinskih promjena nastaju i rastu pore (slika 11. c)), te jakost struje opada (T4). Zbog utjecaja električnog polja  $\text{F}^-$  ioni prodiru kroz oksidni sloj do metalnog sloja te tvore fluoridne komplekse s metalnim i oksidnim slojem (jednadžbe 2.13 i 2.14) koji su topljivi u elektrolitu. Prodiranje  $\text{F}^-$  iona elektrolita u oksidni sloj pod utjecajem električnog polja u kombinaciji s otapanjem fluoridnih kompleksa rezultira usmjerenim otapanjem oksidnog sloja i prodiranjem oksidnog sloja u metalni, čime nastaje tzv. oksidni barijerni sloj (eng. *barrier layer*, slika 11. d) koji obuhvaća poru TNC dok raste u metalnom sloju.
5. Brzine reakcija rasta oksidnog sloja (Ti –  $\text{TiO}_2$  granica faza) i njegovog otapanja ( $\text{TiO}_2$  – elektrolit granica faza) u jednom se trenu izjednače (T5) čime debljina barijernog sloja ostaje nepromjenjena iako se on rastom TNC pomiče prema unutrašnjosti Ti što dovodi do sporijeg pada anodizacijske struje.

6. Izjednačavanjem brzine rasta oksidnog sloja i njegovog otapanja na dnu i pri vrhu TNC (područje između T5 i T6) nema velikih promjena u dimenzijama nanocjevčica iako se metalni sloj i dalje pretvara u TNC [48].
7. U posljednjoj fazi, nakon trenutka T6 događaju se dva fenomena ovisno o Ti sloju koji se anodizira (folija ili tanki film). U slučaju anodizacije Ti folije, nakon točke T6, vrijednost struje kontinuirano opada zato što je preostali metalni sloj folije toliko tanak i nehomogen nastankom oksidnog sloja, te nastaju područja velikog otpora koji ometaju protok struje. U jednom trenu sav Ti izreagira. Metalni sloj se potpuno pretvara u oksidni i vrijednosti struje postanu izrazito niske. U drugom slučaju kada se radi o anodizaciji tankog filma Ti koji je deponiran na vodljivu podlogu, npr. sloj kositrovog oksida dopiran s fluorom SnO<sub>2</sub>:F (eng. *fluoride doped tin oxide*, FTO) na staklu, na kraju anodizacije nakon točke T6 dolazi do iznenadnog i brzog rasta struje što je posljedica potpune anodizacije tankog filma Ti i prodora elektrolita (F<sup>-</sup>) do vodljive podloge (vodljivija od TiO<sub>2</sub>). Taj proces, ukoliko se ne prekine, dovodi do potpunog otapanja oksidnog sloja (baze nanocjevčica) u elektrolitu i njegove delaminacije s podloge. Uz to, delaminaciju TNC s podloge dodatno ubrzava proces razvijanja kisika uslijed oksidacije vode koja je u kontaktu s vodljivom podlogom što je prikazano jednadžbom:

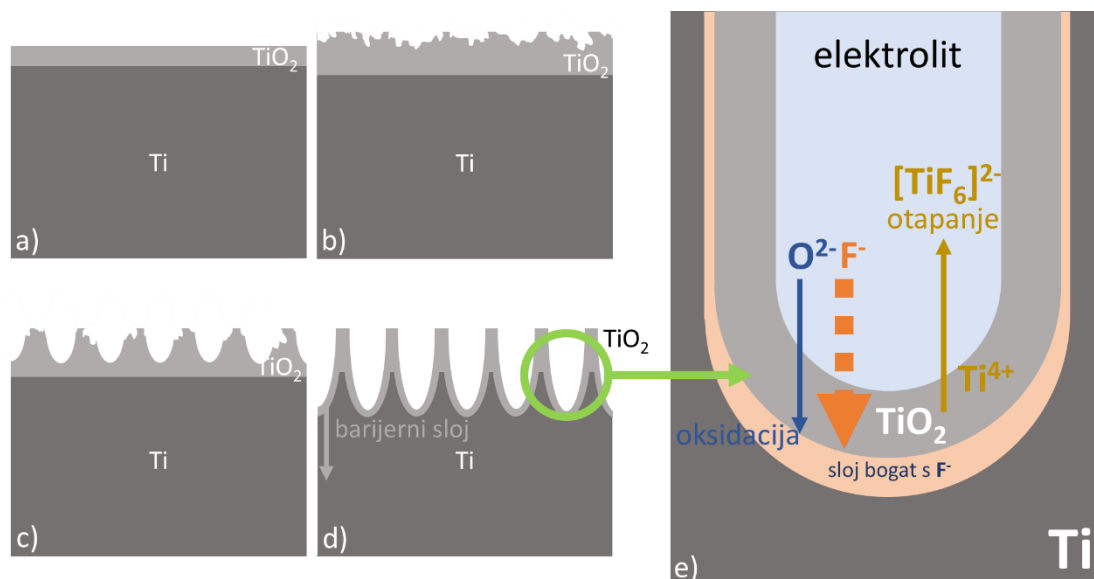


Voda elektrokemijski burno reagira s podlogom pri čemu nastaju mjehurići kisika koji mehanički razaraju okolne TNC [51].



Slika 10. Strujni odziv tijekom pripreme TNC elektrokemijskom anodizacijom [39,48].





Slika 11. Shematski prikaz mehanizma rasta TNC: a) rast oksidnog sloja, b) nastajanje pukotina, c) nastajanje pora, d) rast pora i nastajanje nanocjevčica i e) pobliže prikazan mehanizam nastajanja tubularnog oblika [38,52,53].

Uređenost prostornog rasporeda pora je posljedica kompetitivnog rasta na limitiranom području koji se anodizira, koji na kraju rezultira pravilnim heksagonalnim rasporedom (nalik saću) nanocjevčica koje su jednako udaljene jedne od drugih. Nastajanje tubularne strukture, a ne kompaktnog ili porozno-spužvastog oksidnog sloja, pripisuje se djelovanju  $F^-$  iona koji zbog svojeg malog radijusa i utjecaja električnog polja imaju višestruko veću pokretljivost od  $O^{2-}$  iona u oksidnom sloju. Zbog velike pokretljivosti  $F^-$  iona na dnu barijernog sloja (Ti –  $TiO_2$ ) nastaje sloj bogat  $F^-$  ionima koji stvara komplekse topljive u elektrolitu. Na taj se način TNC produbljuju i povećavaju u karakterističnom obliku nanocjevčica (slika 11. e)) [36]. Bez prisustva  $F^-$  u elektrolitu ne bi došlo do formacije TNC, već kompaktnog oksidnog sloja (slika 10. zelena isprekidana krivulja). U tom slučaju jakost struje anodizacije bi došla do minimalne vrijednosti koja je definirana debljinom oksidnog sloja. U slučaju korištenja previsokih koncentracija  $F^-$  ( $\sim 1$  wt %) ne dolazi do formiranja adekvatnog oksidnog sloja budući da je brzina otapanja oksidnog sloja prevelika [38].

Mehanizam nastanka TNC i ostalih nanoporoznih ili nanocjevastih oksidnih struktura se i dalje aktivno istražuje u raznim istraživačkim skupinama [54–57]. Međutim za osnovno razumijevanje procesa nastanka TNC navedeni mehanizam je dovoljan. Bitno je razumijeti utjecaj vanjskog napona na prodiranje iona u oksidni sloj i nastanak topljivih kompleksa. S druge strane navedeni model ne daje adekvatno objašnjenje zbog čega nastaje volumna ekspanzija TNC sloja budući da je veća od očekivane [58,59]. Omjer debljine nastalog TNC, odnosno nanostrukturiranoga oksidnog sloja u odnosu na izreagirano (potrošeno) debljinu Ti

sloja opisan je Pilling-Bedworth omjerom (PBO). Drugim riječima PBO daje uvid u efikasnost procesa pretvorbe Ti sloja u sloj TNC u odnosu na njihove debljine. PBO TNC kreće se u rasponu od 2,7 – 3,1 dok je za planarne oksidne filmove ~ 1,76 za anatas i ~ 1,93 za rutil [59]. Do sada su razvijeni različiti modeli koji pokušavaju do neke mjere proširiti trenutne modele od kojih su najpoznatiji model plastičnosti oksidnog sloja i model formiranja mjehura kisika. Garcia-Vergara i sur. [60] su među prvima pokazali kako pri anodizaciji Al, odnosno pripremi nanoporoznog Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dolazi do plastičnosti oksidnog sloja. Analizom presjeka nanoporoznog materijala transmisijskom elektronskom mikroskopijom uz prisutnost tankog indikatorskog međusloja W (3 – 5 nm) umetnutog tijekom depozicije Al, dokazali su ekspanziju i deformaciju oksidnog sloja dalje od Al sloja. Smatraju da do toga dolazi zbog naprezanja i deformacije materijala uslijed električnog polja u oksidnom sloju, te zbog plastičnosti oksidnog sloja usred ionskog transporta u električnom polju [60,61]. Na ovaj model često se nadovezuje i model formiranja mjehurića kisika na dnu nanopore [62] koji pretpostavlja da se na dnu nanopore formira mjehurić kisika koji služi kao kalup za stvaranje pravilnog dna nanopore i da se zbog mjehurića stvara područje visokog pritiska koji utječe na plastičnost oksidnog sloja uz prijašnje navedene mehanizme. Trenutačno ne postoji sveobuhvatna teorija koja bi opisala cijelu reakciju nastanka uređenih nanocjevčica iz metalnih filmova zbog kompleksnosti sustava i različitih reakcija koje se istovremeno odvijaju. Također nemogućnost provođenja anodizacije uz *in-situ* istraživanje elektronskom mikroskopijom dodatno otežava uvid u sve procese koji se odvijaju.

### 2.3.3. Utjecaj uvjeta pripreme na svojstva TNC

Niske pH vrijednosti ( $\text{pH} < 7$ ), odnosno visoka koncentracija H<sup>+</sup> iona u elektrolitu povećava koncentraciju topljivog kompleksa [TiF<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> u elektrolitu (jednadžba 2.13), odnosno ubrzava otapanje oksida. Zbog električnog polja koncentracija H<sup>+</sup> iona je veća uz površinu TNC sloja nego na dnu TNC, što potiče brže otapanje vrhova TNC pri kiselim uvjetima što rezultira kraćim TNC [63].

Udio vode u organskim elektrolitima je izuzetno bitan parametar s obzirom da je voda potrebna za stvaranje oksidnog sloja, te ubrzava njegovo otapanje kao i otapanje kompleksiranog (fluoriranog) sloja. Anodizacijom u organskim elektrolitima koji sadrže niske udjele vode (cca 1 – 2 vol%) nastaju TNC s glatkim stjenkama. Povećavanjem udjela vode (> 5 vol%) ubrzavaju se procesi otapanja TNC što dovodi do širenja otvora nanocjevčica i

dobivanja kraćih TNC. Također može doći i do stvaranja zasebnih, odnosno fizički razdvojenih TNC otapanjem prostora između TNC [64].

Temperatura elektrolita utječe također na kinetiku rasta TNC. Pri temperaturama elektrolita nižim od sobne temperature difuzija iona je sporija, a samim time su i brzine odvijanja kemijskih reakcija vezanih uz nastajanje TNC manje. Na temperaturama u intervalu od 5 do 10 °C formiranje nanocjevaste strukture je vrlo sporo te dolazi do formiranja potpuno razdvojenih TNC. S druge strane temperature iznad 70 °C uzrokuju preintenzivno kemijsko jetkanje koje ne dovodi do nastajanja cjevaste strukture TNC [65].

Podešavanjem napona anodizacije može se kontrolirati duljina i promjer TNC. Povećanje napona rezultira s duljim TNC koje imaju širi unutarnji i vanjski promjer. Pri većim naponima je jače električno polje koje privlači  $F^-$  ione u granični sloj, pospješujući time otapanja oksidnog sloja [66]. Veličina pora (unutarnji i vanjski promjer) TNC također se može regulirati (kontrolirati) promjenom koncentracije  $F^-$  iona koja utječe na gustoću struje pri procesu anodizacije. Povećanjem koncentracije  $F^-$  iona u elektrolitu raste gustoća struje što uzrokuje brže kemijsko jetkanje, jače električno polje i šire pore [63].

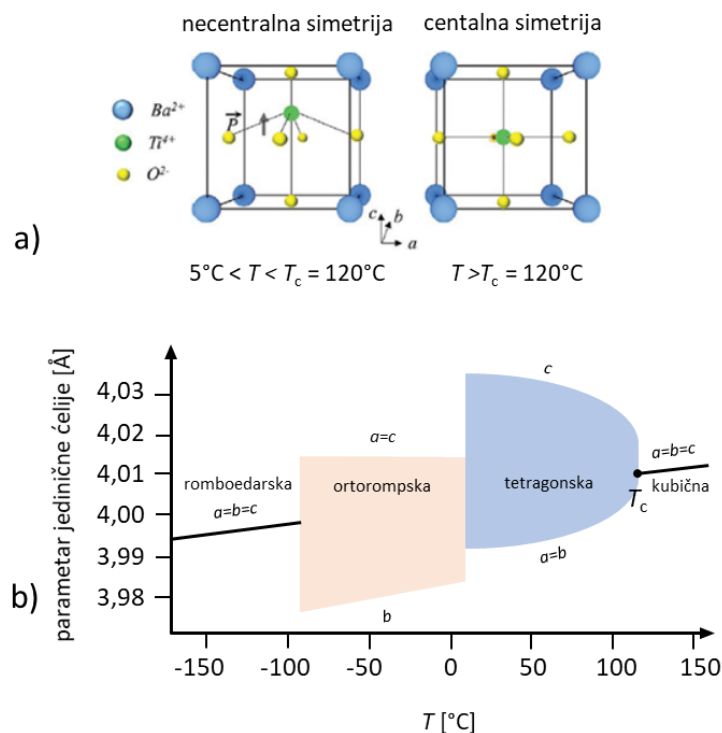
Na morfologiju TNC također utječe i sam dizajn postava za elektrokemijsku anodizaciju: materijal katode i udaljenost elektroda. Katoda ima svoj prenapon čija vrijednost ovisi o materijalu od kojeg je napravljena, što utječe na kinetiku otapanja radne elektrode (Ti). Za odabir materijala katode također je bitna i njegoa stabilnost u elektrolitskim sustavima. Najprikladnije elektrode su platinske i paladijeve elektrode, dok se grafitna elektroda pokazala kao obećavajuća jeftinija alternativa [67]. Smanjenjem udaljenosti elektroda povećava se jakost električnog polja između njih što rezultira povećanjem pora, debljine stjenki i povećanjem međusobne udaljenosti nanocjevčica [68].

Nakon anodizacije TNC su amorfne i potrebno ih je termički obraditi kako bi kristalizirale. Ovisno o pripremi TNC energije potrebne za induciranje kristalne promjene variraju. Žarenjem na temperaturama 400 – 500 °C postiže se anatasna kristalna struktura, dok žarenjem na temperaturama iznad 550 °C dobivaju se udjeli rutila [38]. U nekim slučajevima kao što je u radu Lai i Sreekantana 2014. [63] već se pri 500 °C javljaju mali udjeli rutila. Mali udjeli rutila u TNC nastaju termalnom oksidacijom neanodiziranog Ti. Kristalizacija rutila započinje na granici materijala između neizreagirano Ti sloja i  $TiO_2$ , dok nanocjevčice koje su pri toj temperaturi već anatasne ograničavaju rast kristala rutila. U slučaju TNC pripremljenih iz tankih filmova Ti gdje na kraju anodizacije zaostane puno manje Ti nastaje i manje rutila u odnosu na TNC pripremljenih iz folija [52].

S obzirom na sve navedeno, očita je kompleksnost procesa pripreme TNC anodizacijom Ti zbog velikog broja parametara koji utječu na morfologiju i kvalitetu TNC. Uvjeti anodizacije moraju se pažljivo definirati i kontrolirati kako bi se pripremile TNC prikladne za ciljanu upotrebu.

## 2.4. Barijev titanat

BTO pripada u grupu perovskitnih materijala koja je dobila ime prema kalcijevom titanatu ( $\text{CaTiO}_3$ ), jednom od svojih predstavnika. Perovskiti imaju opću formulu  $\text{ABX}_3$ , gdje su A i B metalni kationi (A većeg polumjera nego B), a X je nemetalni anion kao npr. kisikov anion. Shematski prikaz prostornog rasporeda atoma u perovskitnoj strukturi BTO se može vidjeti na slici 12. a). BTO moguće je sintetizirati u četiri polimorfne kristalne strukture: tetragonskoj, kubičnoj, ortorompskoj i romboedarskoj [69]. Tetragonski BTO pri sobnoj temperaturi pa do Curiejeve temperature ( $T_c$ ) oko  $120^\circ\text{C}$  posjeduje nentralnu simetriju (slika 12. a) i b)) koja je uzrokovana pomakom  $\text{Ti}^{4+}$  iona unutar  $[\text{TiO}_6]^{2-}$  oktaedra, što stvara nehomogenu raspodjelu naboja unutar jedinične ćelije odnosno stvara polarizaciju u (001) ravnini [70].



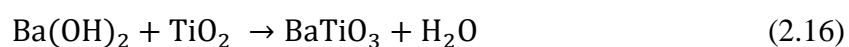
Slika 12. Utjecaj temperature na: a) simetriju kristala i svojstvo feroelektričnosti BTO i b) kristalnu strukturu pri atmosferskom tlaku [69].

Necentralnost, odnosno pomak  $\text{Ti}^{4+}$  iona tetragonske strukture BTO je uzrok feroelektričnih svojstava. Prelaskom u kubičnu fazu feroelektrična svojstva se gube, tj. kubični BTO je paraelektrik.

BTO je prvi put sintetiziran 1941. reakcijom  $\text{TiO}_2$  s  $\text{BaO}$  u tada patentiranoj reakciji čiji je produkt bio sintetički kristal s 10 puta većom relativnom električnom permitivnosti u odnosu na čisti  $\text{TiO}_2$  [69]. Od tada su razvijeni različiti fizikalni i kemijski sintetski putevi za pripremu BTO, pogotovo u formi tankih filmova. Fizikalne metode pripreme obuhvaćaju radiofrekventno (RF) magnetronsko rasprašivanje, PLD, epitaksijalni rast molekulskim snopom (eng. *molecular beam epitaxy*, MBE) itd., dok kemijske obuhvaćaju kemijsko taloženje iz parne faze (eng. *chemical vapor deposition*, CVD), sol-gel tehnike, hidrotermalne reakcije te elektroforetsku depoziciju [71].

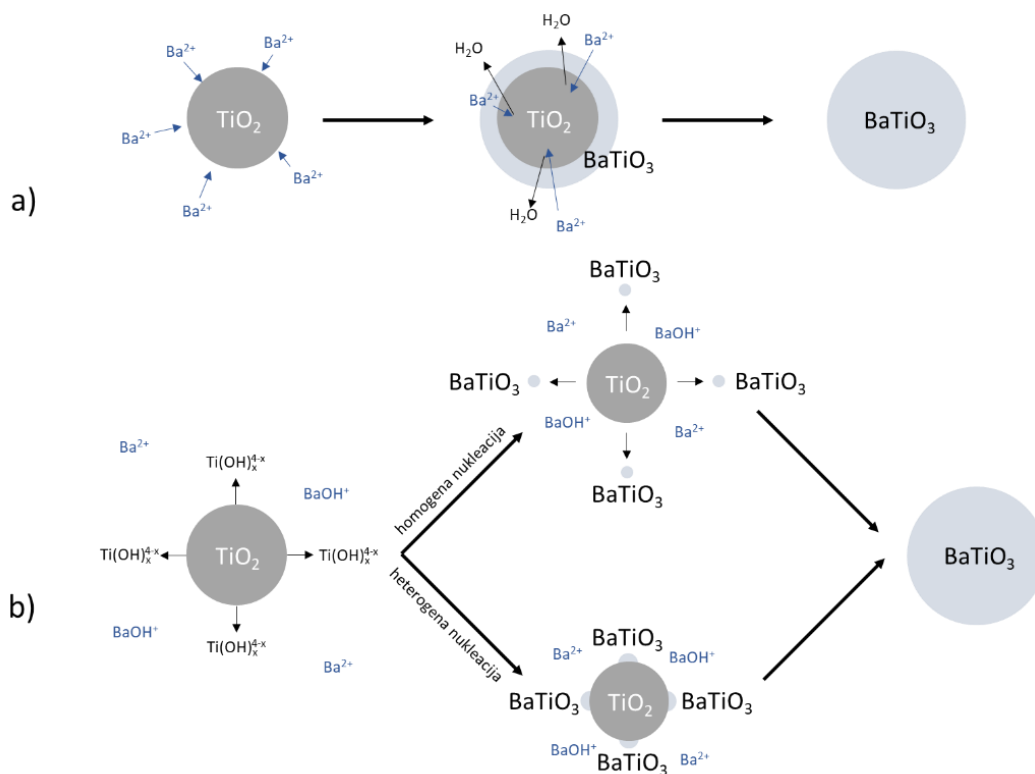
Gerhard Pfaff je 1991. [72] opisao nekoliko različitih kemijskih sinteza BTO reakcijama barijeva(II) hidroksida ( $\text{Ba(OH)}_2$ ) s različitim izvorima  $\text{TiO}_2$  u obliku prahova anatasne i rutilne kristalne strukture pri atmosferskom tlaku i pri visokim tlakovima u hidrotermalnim reakcijama. Među navedenim reakcijama pokazala se najefikasnijom sinteza BTO s anatasnim prahom zbog njegove veće reaktivnosti i veće specifične površine u odnosu na rutil, dok hidrotermalna sinteza nije pridonijela povećanju efikasnosti reakcije. Hidrotermalna sinteza je općenito interesantna jer omogućava sintezu sitnijih čestica koje su manje sklone aglomeraciji tijekom reakcije u odnosu na ostale metode pripreme iz otopina. Također, hidrotermalna sinteza je česta metoda pripreme BTO zbog jednostavnosti postupka, niske cijene polaznih sirovina i relativno niskih temperatura 100 – 300 °C koje su potrebne za sintezu u uvjetima visokog tlaka koje se postižu u autoklavu. Takva jednostavna metoda sinteze otvorila je vrata široj primjeni BTO. To je veliki napredak u odnosu na do tada uobičajenu metodu sinteze BTO iz smjese prahova barijevog karbonata i titanijeva dioksida koja zahtijeva izrazito visoku temperaturu obrade od 1100 °C i koja rezultira BTO prahom niske čistoće i neuniformnih veličina čestica [73]. U trenutačnoj su literaturi najzastupljeniji primjeri hidrotermalne sinteze prahova sferičnih nanočestica BTO. Međutim sve se više objavljuju modifikacije hidrotermalnih sinteza radi pripreme raznih 1D nanostrukture i korištenjem različitih morfologija  $\text{TiO}_2$  kao polazišta za pripremu kompozitnih BTO/ $\text{TiO}_2$  materijala.

U najjednostavnijoj hidrotermalnoj reakciji između  $\text{Ba(OH)}_2$  i  $\text{TiO}_2$ :



postoje dva predložena mehanizama nastajanja BTO: *in-situ* pretvorba i mehanizam otapanja – taloženja. Mehanizam *in-situ* pretvorbe prikazan je na slici 13. a). Po tom mehanizmu disocirani  $\text{Ba}^{2+}$  ioni reagiraju s česticama  $\text{TiO}_2$  tvoreći sloj BTO na površini čestice.

$Ba^{2+}$  ioni difuzijom prodiru u česticu  $TiO_2$  i sloj BTO raste sve dok  $TiO_2$  ne izreagira u potpunosti. Drugi predloženi mehanizam otapanja – taloženja prikazan je na slici 13. b). Hidrolizom se Ti – O veze kidaju i nastaju topivi hidroksititanatni kompleksi  $Ti(OH)_x^{4-x}$ . Kompleksi reagiraju s  $Ba^{2+}$  i  $BaOH^+$  ionima u otopini te talože se u obliku BTO precipitata. Ovisno o topljivosti kompleksa u otopini zbog reakcijskih uvjeta ili vrste izvora Ti, nukleacija BTO kristala može se dogoditi u otopini (homogena) ili na  $TiO_2$  česticama (heterogena) pri čemu je model sličan *in-situ* pretvorbi [74].



Slika 13. Mehanizmi nastajanja BTO čestica u hidrotermalnoj reakciji  $TiO_2$  s  $Ba(OH)_2$ : a) *in-situ* pretvorba i b) model otapanja – taloženja [74].

Sol-gel postupci su također česti načini sinteze BTO [75–78] budući da koriste jeftine prekursore, a općenito su pogodni za pripremu različitih materijala kao što su nanočestice, aerogelovi, tanki filmovi, monolitne keramika itd. Sol-gel tehnika temelji se na nekoliko koraka. Prvi korak temelji se na pripremanju koloidne otopine (sol) koja je disperzija sitnih čestica (1 – 1000 nm) u kapljevine. Sol se priprema disperzijom metala ili polumetala okruženih različitim ligandima, među kojima su u literaturi najzastupljeniji alkoksidni ligandi. Alkoksidni ligandi često se koriste u sol-gel sintezi jer lako reagiraju s vodom te u procesu hidrolize vežu  $OH^-$  ione na metalne ili polumetalne atome. Ovisno o količini vode metalni ili polumetalni atomi mogu se u potpunosti okružiti  $OH^-$  ionima. Djelomično okruženi metalni ili polumetalni atomi s  $OH^-$  ionima se međusobno povezuju i dolazi do polimerizacije. Ako se reakcija

polimerizacije nastavi i polimerne molekule dostignu makroskopsku razinu tada nastaje gel. Priprema gela je drugi korak te u njemu nastaje mrežasta struktura polimeriziranih molekula ispunjena kapljevitom fazom otapala i neizreagiranih komponenti [79]. Za pripremu tankih filmova sol-gel postupkom, gel se nanosi na podlogu nekom od metoda pripreme tankih filmova kao npr. rotacijskim oblaganjem. Gel se zatim suši kako bi se uklonila kapljevita faza. Osušeni se gel (kserogel) zatim termalno obrađuje, uklanjaju se organske komponente i dolazi do reakcija između anorganskih komponenti nakon čega ostane tanki oksidni film fiksiran za podlogu. Za pripremu složenog oksida kao što je BTO moraju se koristiti različiti izvori barija i titanija u pripremi sola kao što su npr. barijev acetat i titanijev izopropoksid. Rad Al-Arjana i sur. [75] je dobar primjer za prikaz sol-gel sinteze. Prekursore metalnih iona pripremali su zasebno. Barijev acetat otopili su u ledenoj octenoj kiselini pri povišenoj temperaturi od 60 °C i dodatkom male količine vode (~ 6 vol%) regulirali su učinkovitost hidrolize unutar otopine. U drugom su spremniku pripremili otopinu titanijeva izopropoksida u 2-metoksietanolu s dodatkom acetalcetona koji je služio kao moderator hidrolize titanijeva izopropoksida. Razna organska otapala mogu poslužiti kao moderatori hidrolize titanijeva izopropoksida: acetalceton, dietanolamin, etilen-glikol, octena kiselina ili metoksietanol. Moderatori hidrolize supstituiraju se s izopropoksidnom grupom vezanom na  $Ti^{4+}$  ion i blokiraju nastajanje dodatnih koordinacijskih centara [75]. Za pripremu sol-gel sustava dodavali su otopinu barijevog acetata u otopinu titanijeva izopropoksida, uz miješanje. Pokazali su da se nakon 24 satnog starenja sol-gel sustava dobivaju BTO filmovi s stehiometrijskim omjerom Ti:Ba = 1:1, i da su potrebne temperature žarenja veće od 500 °C kako bi se pripremili kristalni BTO filmovi.

Veći dio literature koji se bavi pripremom BTO magnetronskim rasprašivanjem je tematski vezan za pripremu materijala za elektroničku industriju, npr. kondenzatori. Uobičajeno je u tim slučajevima koristiti visoke temperature > 700 °C grijanja podloga tijekom depozicije ili naknadnog žarenja. Međutim postoje primjeri iz literature dobivanja kristalnih filmova BTO pri nižim temperaturama grijanja tijekom ili nakon depozicije: > 300 °C [80,81], > 450 °C [80–82] i > 500 °C [80,82–84]. Pregledom te literature, može se zaključiti da uz odabir parametara depozicija jako je i bitan odabir podloge. Možda najbolji primjer istraživanja na tu temu je rad Kima i Hishite iz 1995. [85] u kojem su istražili utjecaj vrste i temperature podloge na kristalnu strukturu pripremljenih BTO tankih filmova. Usporedili su podloge MgO, Si i SrTiO<sub>3</sub> koje su grijali tijekom depozicije, te pokazali su da BTO filmovi na tim podlogama kristaliziraju na različitim temperaturama i u različitim kristalnim sustavima. Ovisno o podlozi, filmovi su kristalizirali u kubičnoj polikristalnoj (> 450 °C na MgO i > 500 °C na Si) i tetragonskoj (> 500 °C na SrTiO<sub>3</sub>) strukturi. Si podloge također imaju problem difuzije Si

atoma pri grijanju na visokim temperaturama. Zbog toga se u literaturi često nailazi na korištenje već navedene MgO i SrTiO<sub>3</sub>, te LaAlO<sub>3</sub> [84] i platinizirane Si podloge [86].

#### 2.4.1. Nanostrukturiranje BTO

BTO, kao i TiO<sub>2</sub>, moguće je pripremiti u raznim nanostrukturiranim oblicima. U pripremi nanostrukturiranih materijala BTO najčešća korištena tehnika je hidrotermalna i solvotermalna metoda zbog relativno niskih reakcijskih temperatura, jednostavnosti metode te mogućnosti lake prilagodbe sastava reakcijske smjese. Solvotermalna reakcija je slična hidrotermalnoj reakciji u smislu reakcijskih uvjeta, međutim umjesto vodenog reakcijskog medija koriste se organska otapala.

Mijenjanjem sastava reakcijske smjese moguće je pripremiti različite nanostrukture. Nakashima i sur. [87] su solvotermalnom reakcijom pripremili prah nanokockica tetragonskog BTO. U reakcijskoj smjesi su uz prah TiO<sub>2</sub> i Ba(OH)<sub>2</sub> koristili titanijev izopropoksid, a za reakcijski medij koristili su metanol, etanol, propanol, butanol ili pentanol, te vodu za usporedbu. Reakcije su trajale 6 – 96 h pri 200 °C. Titanijev izopropoksid služio je za nukleaciju, a TiO<sub>2</sub> prah za rast kristala. U organskim reakcijskim medijima titanijev izopropoksid bio je u potpunosti otopljen što je omogućilo uniformnu nukleaciju kristala i usku distribuciju veličina čestica. Upotrebom vodenog medija, odnosno hidrotermalne reakcije, titanijev izopropoksid hidrolizira i ne sudjeluje u nukleaciji kao u organskim medijima što je rezultiralo sferičnim nanočesticama.

Kovalenko i sur. [88] su hidrotermalnom reakcijom pripremili nanostupice BTO. Ovisno o relativnoj prezasićenosti reakcijske otopine Ba<sup>2+</sup> ionima pripremili su nanostupice BTO različitih duljina. U hidrotermalnoj sintezi (u vodenom mediju) trajanja 24 h pri 200 °C koristili su reaktante: prah TiO<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>, NaOH, etilen-glikol. Etilen-glikol služio je kao surfaktant te za nastajanje i povezivanje metalnih kompleksa što je rezultiralo stabilizacijom tetragonske faze tijekom rasta BTO i rastom nanostupičastih struktura. Pri niskim koncentracijama Ba<sup>2+</sup> iona dolazi samo do formiranja titanijeva glikolata koji poprimaju oblik mikrometarski dugih 2D struktura. Povećanjem koncentracije Ba<sup>2+</sup> iona povećava se prodor iona u titanijev glikolat. Dolazi do prevladavanja mehanizma otapanja – taloženja što uzrokuje cijepanje 2D struktura na područjima visokog naprezanja i nastanka nanostupića BTO. Daljnjim povećanjem Ba<sup>2+</sup> iona u reakcijskom mediju dovodi do nastanka nepravilnijih i kraćih BTO nanostupića zbog veće brzine cijepanja i otapanja glikolata. Bez etilen-glikola u reakcijskoj otopini nastaju sferične nanočestice BTO.



Yang i sur [89] sintetizirali su BTO nanožice koristeći solvotermalnu reakciju miješanog medija vode i etanola u trajanju 12 h pri 200 °C. Za reakcijsku smjesu koristili su Ba(OH)<sub>2</sub>, titanijev butoksid, KOH, polietilen-glikol (PEG). Za sintezu nanožica BTO ovom metodom potreban je PEG jer se veže na specifične kristalne ravnine oksida i omogućava rast nanostrukture u jednom smjeru, odnosno na ravninama gdje se ne veže. Ovom metodom su pripravljene nanožice BTO promjera 6 nm, a duljine nekoliko desetaka mikrometara.

#### 2.4.2. Kompozitni materijali BTO s TiO<sub>2</sub>

Osim primjene u elektronici, zbog poluvodičkih svojstava BTO i sinergijskog učinka s TiO<sub>2</sub>, BTO/TiO<sub>2</sub> kompoziti se aktivno istražuju za potencijalnu primjenu u solarnim ćelijama (kao dodatak TiO<sub>2</sub> u sloju za prijenos elektrona u perovskitnim solarnim ćelijama; poglavlje 2.6.3.2.) [14] i u sustavima za fotokatalizu [15] (poglavlje 2.5.2.).

Jedan od najjednostavnijih BTO/TiO<sub>2</sub> kompozitnih nanomaterijala sastavljeni su od dvosloja tankih filmova pripremljenih na raznim podlogama. Postoje različiti pristupi pripreme ovakvog materijala, a odabir metode pripreme uvelike ovisi o primjeni materijala i željenoj kristalnoj strukturi materijala.

Ukoliko za primjenu BTO/TiO<sub>2</sub> kompozitnog materijala nije potrebna anatasna kristalna struktura TiO<sub>2</sub> moguće je koristiti sol-gel metodu koja zahtjeva relativno veće temperature za pripremu kristalnog BTO sloja. Zhang i sur [90] sintetizirali su obećavajući novi kompozitni materijal u obliku planarnih filmova BTO i TiO<sub>2</sub> za primjenu u UV fotodetektorima. Korištenjem sol-gel metode, rotacijskog oblaganja i žarenja pri 700 °C u trajanju 2 h pripremili su prvo tanki film rutila na kvarcnom staklu. Na kristalni TiO<sub>2</sub> sloj su zatim nanijeli BTO sloj sol-gel metodom i rotacijskim oblaganjem, uz konačno žarenje pri istim uvjetima za TiO<sub>2</sub> pri čemu je BTO sloj kristalizirao u kubičnoj kristalnoj strukturi.

Kako bi se izbjeglo korištenje visokih temperatura obrade za pripremu BTO sloja na TiO<sub>2</sub> moguće je zasebno pripremiti BTO kao što je prikazano u radu Lilge i sur. [91]. U radu su BTO prah pripremili hidrotermalnom reakcijom vodene otopine 0.01 M BaCl<sub>2</sub>, 0,01 M titanijeva izopropoksida i 6 M KOH pri 140 °C u trajanju od 20 min. Dobiveni su prah suspendirali u otopini etilen-glikola zajedno sa surfaktantom Triton X-100 i etanolom kako bi ga nanijeli rakel nožem (eng. *doctor blade*) na tanki film TiO<sub>2</sub> prethodno dobivenog sol-gel postupkom i rotacijskim oblaganjem. Grijanjem uzorka 30 min pri 450 °C uklonjene su sve organske komponente zaostale rotacijskim oblaganjem suspenzije čime je ostao samo BTO sloj na TiO<sub>2</sub>. Takav kompozitni materijal su ispitali za primjenu u fotoanodama DSSC.

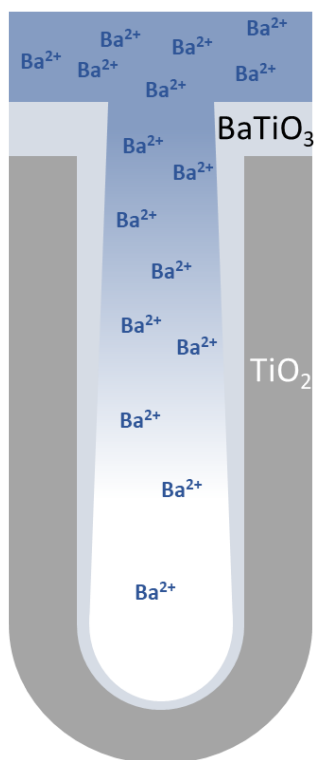
Slična je metodologija prikazana u radu Okamotoa i Suzukija [14] u kojem su pripremali kompozitne materijale za prijenos elektrona u perovskitnim solarnim ćelijama koristeći kupovni BTO prah. Na planarnom tankom filmu  $\text{TiO}_2$  pripremljenog sol-gel metodom, pripremali su mezoporozne slojeve  $\text{TiO}_2$  i BTO rotacijskim oblaganjem i žarenjem 30 min pri  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . Mezoporozni slojevi bili su pripremljeni rotacijskim oblaganjem suspenzija prahova u smijesi etil-celuloze,  $\alpha$ -terpineola, laurinske kiseline i etanola. Suspenzije su se prije nanošenja miješale 30 min pri  $120\text{ }^\circ\text{C}$  i tretirale 1 h u ultrazvučnoj kupelji kako bi se spriječila aglomeracija čestica.

Qin i sur. [92] su na nanoseni mezoporozni  $\text{TiO}_2$  pripremali BTO sloj rotacijskim oblaganjem različitih koncentracija vodenih otopina  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  (0,3 – 2,4 wt%), a žarenjem uzoraka u trajanju od 30 min pri  $550\text{ }^\circ\text{C}$  potakli su reakciju nastajanja BTO. Na tu vrstu sinteze BTO koja koristi  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  nadovezali su se radovi J. Zhang i sur.[93] te X. Zhang i sur. [94]. U oba dva rada BTO sloj pripremao se na mezoporoznom  $\text{TiO}_2$ . J. Zhang i sur. su za pripremu BTO slojeva namakali uzorke s mezoporoznim slojem  $\text{TiO}_2$  u vodene otopine (0 – 2,5 wt%)  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  uz naknadno žarenje od 30 min pri  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . X. Zhang i sur. koristili su istu koncentraciju  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , a varirali su broj ciklusa umakanja (0 – 6 ciklusa) u trajanju od 30 s te žarili uzorke 30 min pri  $550\text{ }^\circ\text{C}$ .

U navedenim radovima koristile su se mezoporozne strukture BTO i/ili  $\text{TiO}_2$  kako bi se povećala specifična površina materijala što je bitno za ciljane primjene materijala u solarnim ćelijama, ali i u fotokatalizi. Drugačiji pristup pripreme BTO/ $\text{TiO}_2$  kompozitnih materijala s velikom specifičnom površinom je da se koriste neki od oblika nanostrukture  $\text{TiO}_2$  kao podloge za rast BTO sloja. U tom slučaju bi se trebalo pripaziti da tijekom pripreme BTO sloja ne dolazi do promjene morfologije i kristalne strukture  $\text{TiO}_2$ . Također ne bi smjelo doći do drastičnog smanjenja u specifičnoj površini materijala. Xuezheng Wei [95] je 2006. među prvima objavio upotrebu TNC za pripremu kompozitnog BTO/TNC materijala hidrotermalnom reakcijom. Za reakciju koristio je vodenu otopinu 0,1 M  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  i 0,6 M KOH, te amorfne TNC pripremljene bez žarenja anodizirane folije. Reakcija se odvijala 1,5 i 2 h pri  $200\text{ }^\circ\text{C}$ . Na mikrografima u radu može se jasno vidjeti da dolazi do mjestimičnog ili potpunog otapanja  $\text{TiO}_2$  ovisno o trajanju reakcije i nastanka nakupina BTO kristala na dijelovima gdje su se otopile TNC. Pri kraćoj hidrotermalnoj reakciji nakupine BTO su sporadične i odvojene neotopljenim dijelovima TNC sloja, dok duljim trajanjem reakcije dolazi do potpunog prekrivanja uzorka s BTO slojem. U pripremi čistih, nekompozitnih BTO materijala hidrotermalnom reakcijom korištenje amornog  $\text{TiO}_2$  kao reaktanta zbog veće specifične površine i reaktivnosti bi potencijalno bilo poželjno. Međutim amorfni nanostrukturirani  $\text{TiO}_2$  nije prikladan za pripremu kompozitnih

materijala s ciljem očuvanja uređene nanostrukture, jer uz to što je amorfni  $\text{TiO}_2$  reaktivniji, ujedno je i topljiviji [96, 97]. Iz rezultata istraživanja X. Weija dalo bi se zaključiti da u slučaju korištenja amorfni TNC prevladava mehanizam otapanja – taloženja tijekom hidrotermalne reakcije prikazan na slici 13. b).

Upotrebom kristalnih TNC u hidrotermalnoj reakciji nije zamijećeno otapanje TNC. Wu i sur. [98] u radu iz 2020. koristili su anatasne TNC dobivene anodizacijom Ti folije u hidrotermalnoj reakciji s vodenom otopinom 30 mM  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  koja je trajala 2 h pri 200 °C. U radu ukazuju da se u pripremi ovakvih BTO/TNC materijala ipak pojavljuju određeni problemi. Zbog razlika u teorijskim gustoćama dva materijala (TNC 4,26 g/cm<sup>3</sup>; BTO 6,08 g/cm<sup>3</sup>) rastom BTO sloja dolazi do postepenog sužavanja pora TNC. Također dolazi do prekrivanja vrhova TNC BTO slojem budući da je veća koncentracija  $\text{Ba}^{2+}$  izvan TNC strukture. Na slici 14. prikazan je mehanizam nastanka BTO/TNC materijala iz rada Wu i sur. koji se temelji na *in-situ* mehanizmu prikazanog na slici 13. a). Navedeni je mehanizam predložen budući da je otapanje  $\text{TiO}_2$  zanemarivo, što je potvrđeno masenom spektrometrijom reakcijske smjese nakon provođenja reakcije, tj. nakon 1,5 i 2 h.



Slika 14. Nastanak BTO/TNC kompozitnog materijala hidrotermalnom reakcijom *in-situ* mehanizmom uz prisutni koncentracijski gradijent  $\text{Ba}^{2+}$  iona unutar TNC [98].

## 2.5. Fotokatalitička primjena $\text{TiO}_2$

Razvojem svijesti o štetnosti emisijskih tokova raznih industrija potaklo je i razvoj različitih metoda fizikalnih, kemijskih i bioloških procesa obrade. Njihov odabir i implementacija uvelike ovisi o vrsti emisije, odnosno da li je riječ o organskoj ili anorganskoj onečišćujućoj tvari, njihovoj koncentraciji, te o mediju transporta, odnosno o vrsti otpadnog toka (tekućem, krutom ili plinovitom).

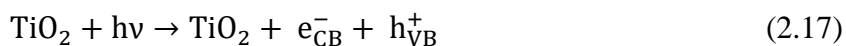
Biološki procesi su podosta zastupljeni u obradi organskih onečišćujućih tvari, međutim ta metoda ima jedan veliki nedostatak. Ukoliko se radi o otpadnom toku koji sadrži toksične ili kemijski stabilne tvari dolazi do odumiranja mikroorganizama koji sudjeluju u biološkoj razgradnji [99]. U slučaju takvih otpadnih tokova, napredni oksidacijski procesi, među kojima je fotokataliza, pokazali su se kao učinkoviti pristupi problematici. Fotokataliza se također pokazala kao efikasna metoda obrade otpadnih tokova koji sadrže farmaceutike, organska bojila ili pesticide, koji i pri niskim koncentracijama rade veliku štetu ukoliko dospiju u vodene okoliše. Fotokataliza općenito podrazumijeva redoks procese kemijskog raspada organske onečišćujuće tvari (npr. farmaceutskih aktivnih komponenti, pesticida, organskih pigmenata itd.) pod utjecajem fotokatalizatora osvijetljenog svjetlošću veće energije od širine njegovog  $E_g$ .

Razvojem tehnologije poluvodiča, uočila se njihova sposobnost fotokatalitičke razgradnje organskih spojeva. Najčešći fotokatalitički materijali su n-tip poluvodiči kao npr. metalni oksidi:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  i nemetali:  $\text{C}_3\text{N}_4$  [100]. Upotreba  $\text{TiO}_2$  kao fotokatalizatora prvi je put spomenuta 1920-ih godina, ali je interes šire znanstvene zajednice privukla tek 1972. nakon objave rada Fujishime i Honde [101]. Oni su prvi ukazali na mogućnost fotokatalitičkog cijepanja vode uz prisustvo  $\text{TiO}_2$  što je pokrenulo daljnja istraživanja  $\text{TiO}_2$  kao fotokatalizatora.

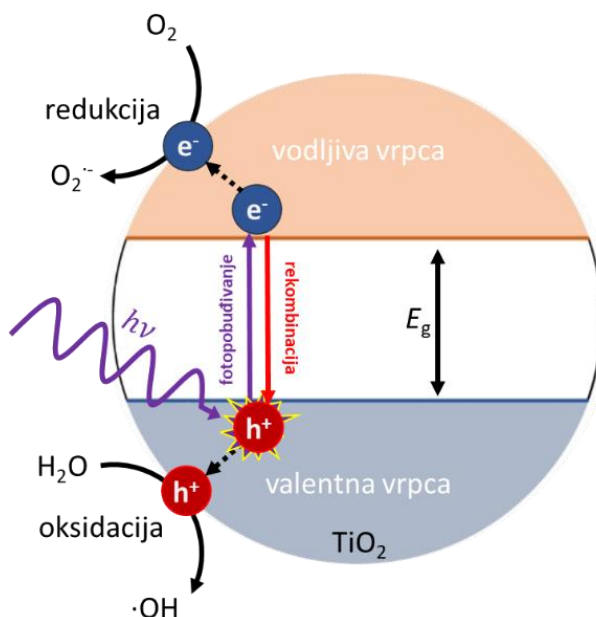
U odnosu na ostale oksidacijske metode obrade organskih onečišćujućih tvari (oksidacija s ili bez UV zračenja pomoću  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  ili Fentonovim procesom) fotokataliza ima nekoliko prednosti. Fotokatalizom je moguće mineralizirati onečišćujuću tvar, odnosno u potpunosti razgraditi organsku tvar na  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$ , čak i vrlo stabilne organske spojeve koji se teško razgrađuju ostalim metodama. Također je izrazito bitno to što se proces fotokatalize može odvijati pri ambijentalnim uvjetima, nije potrebno osigurati dodatni dotok  $\text{O}_2$ , a sam postupak je relativno jeftin u odnosu na ostale oksidacijske procese [99].

### 2.5.1. Mehanizam fotokatalitičke razgradnje

Apsorpcijom upadnog elektromagnetnog zračenja (svjetlosti) koje ima energiju veću ili jednaku od širine energijskog procijepa  $E_g$ , u fotokatalizatoru (npr.  $\text{TiO}_2$ ) dolazi do pobuđivanja elektrona ( $e^-$ ) iz valentne (VB) u vodljivu vrpca (CB) (slika 15.), odnosno, dolazi do stvaranja para slobodnih nosioca naboja elektron – šupljina ( $e_{\text{CB}}^- - h_{\text{VB}}^+$ ):



gdje je  $h\nu$  energija fotona, odnosno  $h$  Planckova konstanta, a  $\nu$  frekvencija fotona.

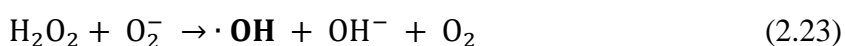


Slika 15. Shematski prikaz procesa fotopobuđivanja  $\text{TiO}_2$  fotokatalizatora [99].

Vjerojatnost rekombinacije slobodnih nosioca naboja ( $e^-$  i  $h^+$ ) je velika pri čemu se oslobađa energija (toplina). Brzina i vjerojatnost rekombinacije uvelike ovisi o materijalu (koncentracija defekata) i ona je glavni razlog niskog iskorištenja upadnog zračenja procesa fotokatalize. Rekombinacija se može smanjiti uvođenjem određenih sakupljača naboja (eng. *scavengers*) ili određenih lokacija na površini fotokatalizatora gdje se naboji mogu zarobiti, tzv. zamke (eng. *trap sites*) [99]. Ukoliko se fotopobuđeni slobodni nosioci naboja nisu rekombinirali oni migriraju do površine fotokatalizatora (slika 15., isprekidane strelice) gdje sudjeluju u redoks reakcijama s vodom i onečišćujućim tvarima koje su adsorbirane na površini fotokatalizatora. Šupljine u valentnoj vrpci su jaki oksidansi čiji redoks potencijal varira od 1,0 do 3,5 V (naspram standardne vodikove elektrode, SHE) ovisno o tipu fotokatalizatora i pH okoline, te uvelike doprinose fotokatalitičkoj razgradnji [99]. Fotokataliza kao metoda obrade onečišćujućih tvari je učinkovita samo kad je onečišćujuća tvar adsorbirana na površini fotokatalizatora. Postoje različiti predloženi mehanizmi razgradnje adsorbiranih tvari, međutim

konsenzus je da glavni mehanizam raspada ide posredstvom „kratkoživućih“ radikala ( $\cdot\text{OH}$ ) nastalih reakcijama vode s fotopobuđenim parovima  $e^-$  i  $h^+$  u fotokatalizatoru koji su doprli do njegove površine, dok je direktni raspad adsorbirane tvari u interakciji s  $e^-$  i  $h^+$  manje zastupljen.

$\cdot\text{OH}$  radikali mogu nastati raznim kemijskim putevima, odnosno interakcijom okoline ( $\text{H}_2\text{O}$ ) s  $e^-$  i  $h^+$  koje su prikazani u jednadžbama 2.18 – 2.24.  $\cdot\text{OH}$  radikali su bitni za fotokatalizu zbog svoje neselektivnosti i visokog oksidacijskog potencijala (2,8 V pri  $\text{pH} = 0$ ) [99].

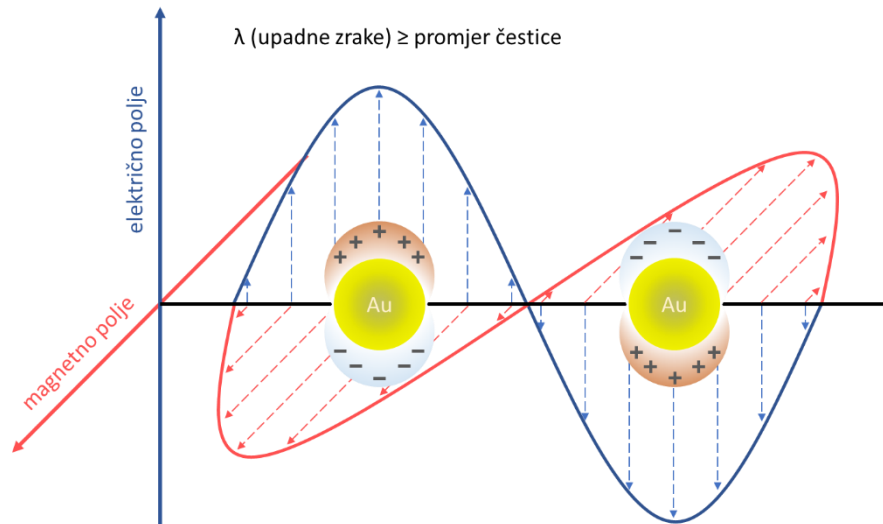


### 2.5.2. Fotokataliza s kompozitnim nanomaterijalima

Upotrebom nanomaterijala može se značajno poboljšati efikasnost fotokatalitičke razgradnje onečišćujućih tvari. Male dimenzije nanočestica osiguravaju bolju apsorpciju svjetla, veću vjerojatnost stvaranja fotopobuđenih nosioca naboja, njihovog razdvajanja i posebice njihovu migraciju do površine nanomaterijala [102]. Također uloga nanotehnologije u fotokatalizi najviše dolazi do izražaja upravo zbog izrazitog povećanja specifične površine koja se ostvaruje nanostrukturiranjem materijala. Veća površina omogućava veću moguću količinu adsorbirane onečišćujuće tvari i posljedično bržu fotokatalitičku razgradnju.

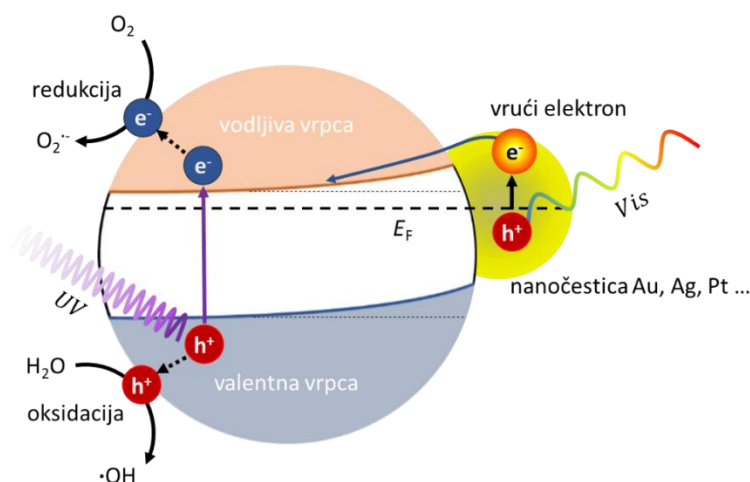
Uz mnogobrojne načine pripreme različitih nanostrukture,  $\text{TiO}_2$  se smatra idealnim fotokatalizatorom zbog svoje kemijske stabilnosti i čvrstoće, niske cijene, te visokog oksidacijskog potencijala valentnih šupljina. Najvažniji ograničavajući faktor za primjenu  $\text{TiO}_2$  kao fotokatalizatora je njegov široki energijski procjep i brza rekombinaciji fotopobuđenih  $e^-$  i  $h^+$ . Jedna od metoda poboljšanja svojstava  $\text{TiO}_2$  je priprema kompozitnih materijala, bilo raznim površinskim modifikacijama ili potpunim prekrivanjem, odnosno stvaranje dvosloja i/ili jezgra/ljuska struktura. Pripremom kompozitnog materijala mogu se postići različiti efekti kao npr. efekt lokalizirane površinske plazmonske rezonancije (LPPR), stvaranje p-n, n-n spoja itd. Dekoriranje površine nanocjevčica s česticama plemenitih metala npr. Au [103], Ag [104,105] je popularna i temeljito istražena metoda koja dovodi do značajnog poboljšanja

fotokatalitičke aktivnosti TNC efektom LPPR. Do efekta LPPR dolazi kada slobodni elektroni čestica plemenitih metala vezanih na fotokatalizatoru osciliraju u fazi s upadnim elektromagnetskim zračenjem (slika 16.), čime se uspostavlja oscilirajuće elektromagnetsko polje koje je lokalizirano (slika 16.) [104–106].



Slika 16. Shematski prikaz LPPR efekta: utjecaj elektromagnetskog zračenja na nanočestice plemenitih metala [106].

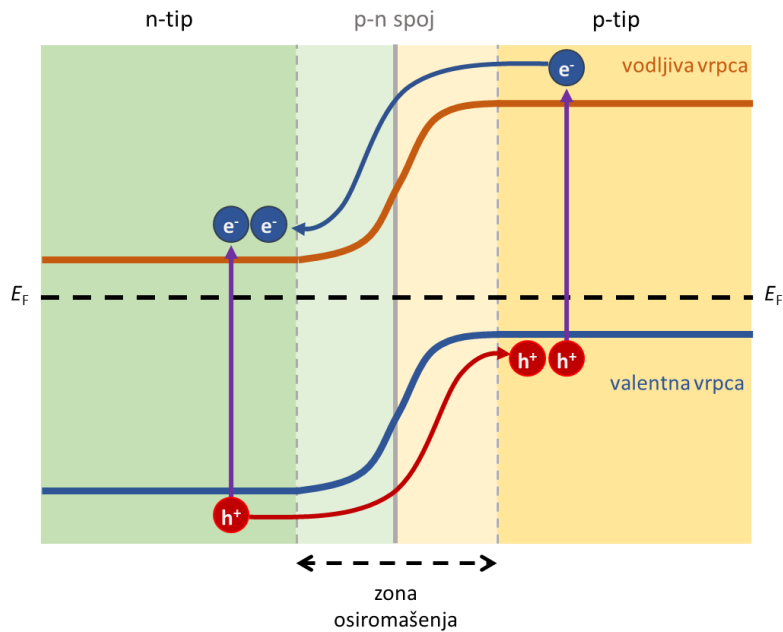
Oscilirajuće električno polje pobuđuje elektrone metalnih čestica u energijske nivoe iznad Fermijevog nivoa,  $E_F$ , stvarajući vruće (*hot*) elektrone koji su nestabilni i brzo gube energiju u obliku fonona (u pikosekundama u većini metala). Budući je nanočestica plemenitih metala vezana za poluvodič (fotokatalizator) uspostavlja se Schottkyjeva barijera/dioda. Takvim spojem materijala omogućava se prijelaz vrućih elektrona s metalnih nanočestica u vodljivu vrpcu poluvodiča gdje dalje sudjeluju u fotokatalizi (slika 17.) [107]. Veličina i oblik metalnih nanočestica u ovom slučaju su jako bitni jer do LPPR dolazi samo kada je veličina nanočestice slična ili manja od valne duljine upadnog zračenja. Uz pažljivu sintezu metalnih nanočestica na poluvodiču, apsorpcija upadnog zračenja može se proširiti na vidljivi (Vis) dio elektromagnetskog spektra što rezultira povećanjem efikasnosti fotokatalitičke razgradnje [104,105].



Slika 17. Prijenos vrućih elektrona u Schottkyjevoj barijeri u slučaju fotokatalizatora  $\text{TiO}_2$  s nanočesticom plemenitog metala [103–105,107].

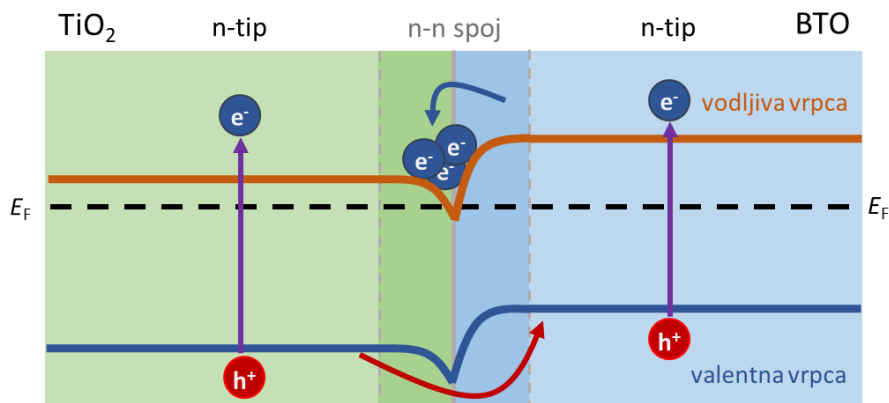
Za primjenu na industrijskoj skali ovakve modifikacije nisu prikladne zbog skupih polaznih sirovina, te mogućnosti da tijekom korištenja ovakvog fotokatalizatora dođe do odvajanja nanočestica metala s površine TNC čime fotokatalizator gubi na efikasnosti. Kao jeftinije alternative razmatraju se modifikacije drugim elementima. Koriste se metali kao što su Cu [7,8] i Fe [9] pri kojima se ne postiže LPPR efekt, ali pomažu pri razdvajanju fotopobuđenih naboja tako da sakupljaju elektrone. Također koriste se i poluvodički metalni oksidi kao npr. CuO [10,11] i ZnO [12,13]. Poboljšanje efikasnosti fotokatalitičke razgradnje dekoracijom s poluvodičkim metalnim oksidima temelji se na stvaranju p-n spoja. Spajanjem p- i n- tipa poluvodiča dovodi do stvaranja intrinzičnog električnog polja unutar zone osiromašenja koje utječe na fotopobuđene slobodne nosioce naboja i koje dovodi do savijanja vrpce pojedinih poluvodiča koji sudjeluju u spoju kao što je prikazano na slici 18. Intrinzično električno polje p-n spoja tijekom fotokatalize uzrokuje prelazak fotopobuđenih  $\text{h}^+$  iz valentne vrpce poluvodiča n-tipa u valentnu vrpcu p-tipa, te prelaska fotopobuđenih  $\text{e}^-$  iz vodljive vrpce p-tipa poluvodiča u vodljivu vrpcu n-tipa (slika 18) [20,108]. Drugim riječima stvaranje p-n spoja omogućuje brže i efikasnije razdvajanje fotopobuđenih nosioca naboja, posljedično se smanjuje rekombinacija i time se pospješuje fotokataliza u odnosu na slučaj nemodificiranih poluvodiča/fotokatalizatora.





Slika 18. Struktura energijskih vrpca p-n spoja [20].

Među novijim, manje poznatim modifikacijama, barijev titanat pokazao se kao pogodan za površinsku modifikaciju  $\text{TiO}_2$ . BTO i  $\text{TiO}_2$  su n-tipovi poluvodičkih materijala s bliskim vrijednostima  $E_g$ , a njihovim kontaktom stvara se n-n spoj (slika 19.). Zbog razlika u energijskim nivoima valentnih i vodljivih vrpca zasebnih materijala dolazi do karakterističnog savijanja vrpca i razdvajanja slobodnih nosioca naboja koja dovodi do smanjenja rekombinacije. U ovakvom n-n spoju BTO i  $\text{TiO}_2$ , vodljiva i valentna vrpca BTO nalaze se na višem energijskom nivou nego vrpce  $\text{TiO}_2$  što uzrokuje prijelaz slobodnih elektrona iz vodljive vrpce BTO u vodljivu vrpcu  $\text{TiO}_2$  i prijelaz šupljina iz valentne vrpce  $\text{TiO}_2$  u valentnu vrpcu BTO [109,110]. Viši energijski nivoi valentne i vodljive vrpce također uzrokuju savijanje vrpca koje stvara pozitivni prostorni naboj na površini BTO. Zbog toga se na spoju materijala stvara potencijalna jama koja zarobljava elektrone u lokaliziranim stanjima nastalih vakancijama kisika, strukturnim defektima ili nečistoćama unutar materijala [110]. Priprema i primjena BTO/ $\text{TiO}_2$  kompozita u fotokatalizi do sada je bilo slabo istraženo područje koje ima veliki potencijal za daljnja istraživanja [109,111], također je i nedovoljno istražen utjecaj potencijalne jame na učinkovitost fotokatalize. BTO se do sada češće pojavljivao u literaturi kao zasebni fotokatalizator u obliku nanočestica [15,112–116].

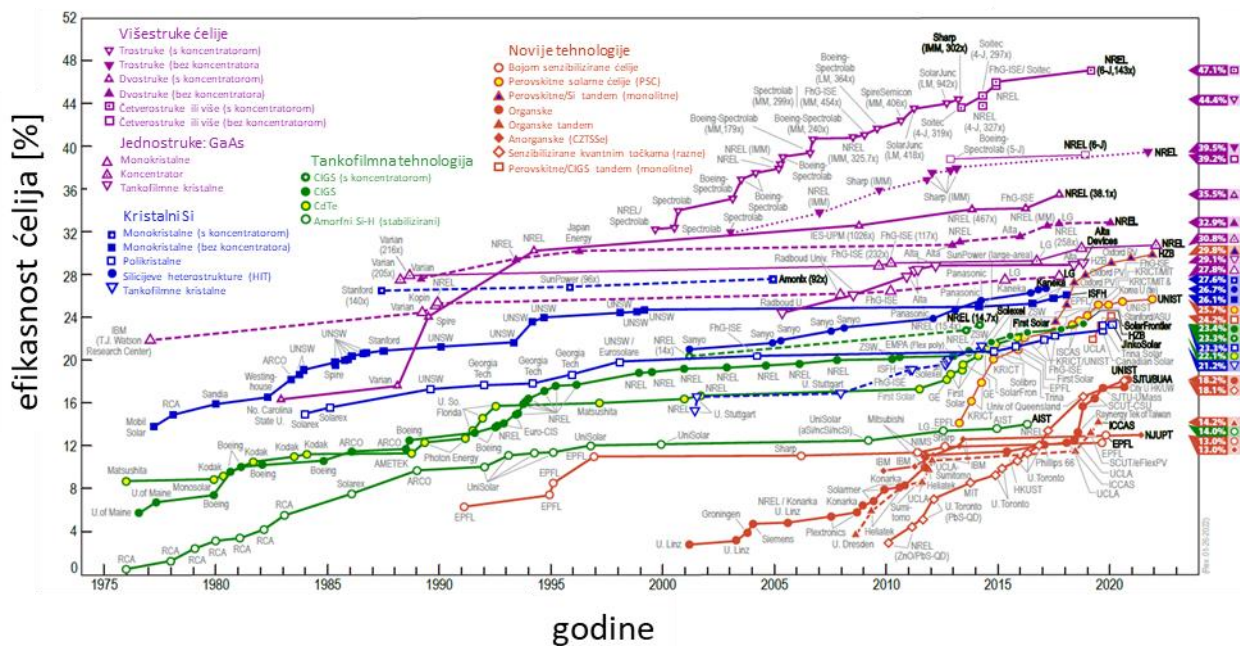


Slika 19. Struktura energijskih vrpca n-n spoja  $\text{TiO}_2$  i BTO [110].

## 2.6. Solarne ćelije

Smanjenje zaliha fosilnih goriva i povećanje svijesti o njihovom štetnom utjecaju na okoliš i klimu povećala je potrebu za alternativnim izvorima energije, prije svega obnovljivima: hidroenergija, energije vjetrova, Sunca, geotermalna energija, energija plime i oseke, energija valova. Ono što onemogućuje potpuni odmak od fosilnih goriva i prijelaz na obnovljive izvore energije, pogotovo energije Sunca i vjetrova, jest njihova stohastička i isprekidana dobava. U periodima kada nema adekvatne proizvodnje električne energije iz obnovljivih izvora (Sunce ili vjetrovi), potrebno je osigurati popratni rezervni izvor energije velikog kapaciteta temeljen na fosilnim gorivima ili osigurati adekvatno skladištenje proizvodnih viškova energije iz obnovljivih izvora (baterije, integrirani sustavi energije sa skladištenjem u obliku vodnog potencijala, komprimiranog zraka, zelenog vodika itd.). Rezervni izvori energije nisu poželjni jer ne dovode do željenih redukcija u korištenju fosilnih goriva, dok skladištenje energije otvara drugu problematiku vezanu za optimizaciju tako kompleksnih sustava. Uz sve to, u bliskoj budućnosti obnovljivi izvori energije imat će važnu ulogu u ukupnoj proizvodnji energije zbog lobiranja različitih udruga i pritiska javnosti. Trend povećanja efikasnosti i smanjenje cijena uvelike je povećao pristupačnost fotonaponskih modula. Razvoj fotonaponske tehnologije (slika 20.) je tekao u više smjerova, te bi se mogao podijeliti na tri tehnološke generacije. Prva generacija su silicijeve solarne ćelije bazirane na mono- i polikristalnom siliciju čija je komercijalna proizvodnja krenula 70-ih godina 20. stoljeća. Prije komercijalne proizvodnje su uglavnom bile namijenjene za specijalne primjene npr. u istraživanju svemira [20]. Druga generacija obuhvaća razvoj solarnih ćelija u obliku tankih filmova amorfne silicija, CdTe (kadmijev telurid), CIGS (bakrov indijev galijev selenid), dok treća generacija obuhvaća bojom senzibilizirane solarne ćelije (eng. *dye sensitized solar cell*, DSSC), solarne ćelije

senzibilizirane kvantnim točkama (eng. *quantum dot sensitized solar cell*, QDSSC), organske solarne ćelije (eng. *organic photovoltaics*, OPV) i perovskitne solarne ćelije (eng. *perovskite solar cell*, PSC).



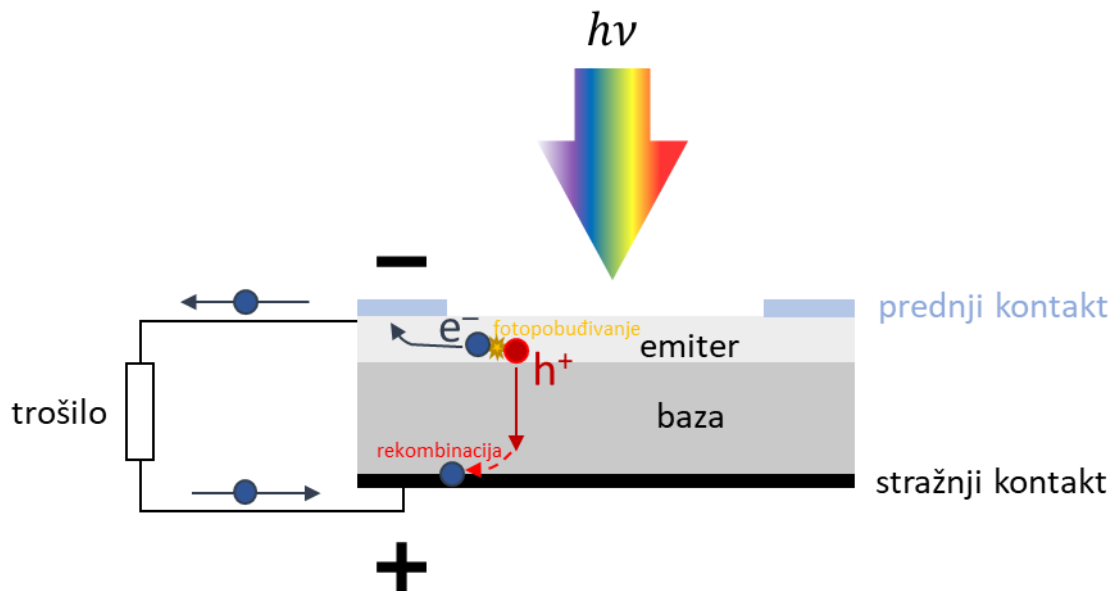
Slika 20. Prikaz razvoja različitih tehnologija solarnih ćelija [117].

Danas su na tržištu najzastupljenije solarne ćelije od silicija čiji je očekivani vijek trajanja duži od 20 godina s rasponom efikasnosti, ovisno o izvedbi, od 20 – 25 %. Glavni im je nedostatak energetski zahtjevna visokotemperaturna proizvodnja [118]. Tankofilmska tehnologija druge generacije uvela je korištenje manje količine materijala što je prihvatljivije ukoliko se uzme u obzir životni ciklus solarne ćelije (sakupljanje materijala, obrada, proizvodnja, distribucija i odlaganje/zbrinjavanje). Međutim, zbog niže efikasnosti i efekta degradacije (Staebler-Wronski efekt) do kojeg dolazi pri duljim izlaganjima intenzivnom svjetlu, solarne ćelije druge generacije se nisu pokazale komercijalno uspješnijim od prve generacije. Novi tip solarnih ćelija treće generacije, kao što su perovskitne solarne ćelije, temelji se na relativno jeftinim metodama pripreme iz otopina, pristupačnijim materijalima [119] i potrebom korištenja izuzetno malih količina materijala u ćelijama (tankofilmska tehnologija).

### 2.6.1. Osnovni princip rada solarnih ćelija

Najjednostavnija solarna ćelija od kristalnog silicija (slika 21.) sastoji se od sloja emitera (eng. *emitter*), baze (eng. *base*) i električnih kontakata (prednjih i stražnjih). Sunčevo

zračenje prolazi prvo kroz emiter, pa zatim kroz bazu. Oba materijala apsorbiraju zračenje, međutim većina zračenja s nižim valnim duljinama je apsorbirana u emiteru. Ukoliko je energija zračenja veća ili jednaka od  $E_g$  materijala događa se fotopobuđivanje elektrona iz valentne u vodljivu vrpću, odnosno nastanka parova elektron – šupljina.



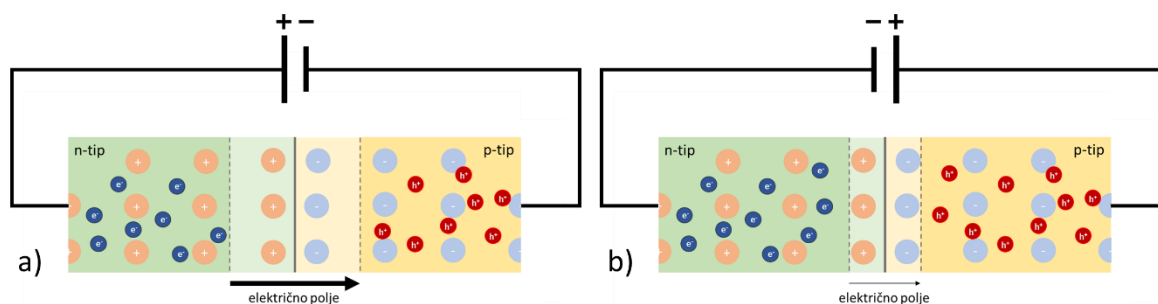
Slika 21. Struktura jednostavne silicijeve solarne ćelije.

Emiter i baza u silicijevoj solarnoj ćeliji su dopirani poluvodički materijali n- i p- tipa. Spajanjem takva dva materijala nastaje p-n spoj i unutarnje električno polje koje omogućava razdvajanje fotopobuđenih nosioca naboja. Sloj emitera je tanji kako bi se povećala efikasnost razdvajanja fotopobuđenih naboja. Fotopobuđeni elektroni u emiteru imaju manju udaljenost koju moraju preći kako bi se sakupili na elektrodi, dok fotopobuđene šupljine koje su manjinski naboj u n-tipu poluvodiča imaju veću difuzijsku duljinu što povećava vjerojatnost da prijeđu preko p-n spoja. Fotopobuđeni elektroni putuju kroz vanjski strujni krug i na kraju se rekombiniraju sa šupljinama na stražnjem kontaktu [120]. Prolaskom struje kroz trošilo električna energija pretvara se u ostale oblike energije (npr. mehanička energija u elektromotorima, elektrokemijska energija u baterijama).

Ostale generacije funkcioniraju na istom principu slaganja slojeva materijala p- i n- tipa poluvodiča s time da koriste druge tipove materijala (amorfni silicij, CIGS, CdTe). Posebnost perovskitnih solarnih ćelija i organskih solarnih ćelija treće generacije je ta što se javlja intrinzični poluvodič (i) koji služi ako aktivni sloj za stvaranje većine pobuđenih nosioca naboja koji je smješten između p- i n- tipa poluvodiča. Takve strukture solarnih ćelija imaju kraticu p-i-n ili n-i-p ovisno o redoslijedu slaganja. O strukturi perovskitnih solarnih ćelija bit će detaljnije napisano u poglavlju 2.6.3.

## 2.6.2. Mjerenja karakteristika solarnih ćelija

Za objašnjavanje mjerenja karakteristika solarnih ćelija, odnosno strujno-naponskih ( $I$ - $V$ ) karakteristika potrebno je pobliže objasniti p-n spoj i utjecaj vanjskog napona na p-n spoj. Također, važno je napomenuti da je uvriježeno označavanje napona s  $V$  u slučaju mjerenja  $I$ - $V$  karakteristika solarnih ćelija te će se i tako označavati u ovom doktorskom radu. Ovisno o polaritetu vanjskog napona, razlikujemo propusnu i nepropusnu polarizaciju p-n spoja. Nepropusna polarizacija (slika 22. a)) uspostavlja se ukoliko je negativni pol izvora napona priključen na materijal p-tipa, a pozitivni na n-tip. Dolazi do jačanja električnog polja unutar materijala i proširenja zone osiromašenja. Smjer električnog polja je suprotan smjeru kretanja naboja uslijed koncentracijskog gradijenta (difuzije), te na prvi pogled ne bi trebalo biti struje koja teče. Međutim postoji vrlo mali broj nosioca naboja koji imaju dovoljno energije za prelazak preko zone osiromašenja. Taj tok naboja se naziva struja curenja (eng. *leakage current*). Upravo suprotno se događa pri propusnoj polarizaciji (slika 22. b)) kad se zamijene polariteti, odnosno kad se priključi negativni pol na materijal n-tipa, a pozitivni na p-tip. Sužava se zona osiromašenja i slabi električno polje što dovodi do lakšeg prijelaza naboja iz područja gdje su većinski u područje gdje su manjinski [20].



Slika 22. p-n spoj pri: a) nepropusnoj polarizaciji i b) propusnoj polarizaciji [20].

Nosioći naboja prelaze preko sužene zone osiromašenja zbog razlike u koncentraciji (difuzija) pri propusnoj polarizaciji, što uzrokuje rekombinaciju istih. Međutim, zbog konstantnog priljeva većinskog naboja u p- ili n-tip materijala kroz sustav protječe struja koja se može matematički opisati izrazom:

$$I = I_0 \left( e^{\frac{qV}{k_B T}} - 1 \right) \quad (2.25)$$

gdje je  $I$  struja koja protječe kroz p-n spoj,  $I_0$  struja zasićenja (struja u mraku, eng. *dark current*),  $q$  naboj elektrona,  $V$  napon vanjskog izvora,  $k_B$  Boltzmannova konstanta,  $T$  temperatura.  $I_0$  je mjera rekombinacije, te u ovom slučaju veća rekombinacija dovodi do većeg iznosa toka struje koja prolazi kroz p-n spoj.

Jednadžba 2.25 se prvenstveno koristila za diode koje su elektronički uređaji sastavljeni od p-n spoja koji im omogućava provođenje struje u samo jednom smjeru (pri propusnoj polarizaciji). Budući da se solarna ćelija u mraku ponaša kao dioda, neosvijetljena se solarna ćelija može prikazati ekvivalentnim strujnim krugom na slici 23. a).

Osvjetljavanjem p-n spoja dolazi do fotopobuđivanja dodatnih nosioca naboja, odnosno stvaraju se dodatni manjinski nosioci naboja ( $e^-$  u p-tipu, te  $h^+$  u n-tipu) koji prelaze preko p-n spoja stvarajući tzv. fotopobuđeni tok struje  $I_{ph}$ . Ukoliko nema vanjskog kontakta između p- i n-tipa materijala p-n spoj se nalazi u režimu otvorenog kruga. Pri osvjetljavanju p-n spoja u režimu otvorenog kruga nastali tok fotopobuđenih nosioca naboja i akumulacija naboja unutar sustava se u jednom trenu uravnotežuju sa strujom rekombinacije suprotnog smjera, čija je vrijednost obrnuto proporcionalna unutarnjem električnom polju p-n spoja. Zbog toga se u režimu otvorenog kruga stvaraju kvazi-Fermijeve nivoe za  $e^-$  ( $E_{fn}$ ) i  $h^+$  ( $E_{fp}$ ) u p- i n- tipu materijala te njihova razlika stvara mjerljivi elektrokemijski potencijal, napon otvorenog kruga  $V_{oc}$ . Ukoliko materijale p-n spoja stavimo u režim kratkog spoja, tj. direktno su povezani krajevi p- i n-tipova materijala (vanjskim kontaktom) ne dolazi do promjene unutarnjeg električnog polja p-n spoja, već struja teče zbog razlike potencijala kvazi-Fermijeve nivoe. Kada se spoji trošilo u strujni krug između krajeva p- i n-tipa materijala, te se sustav osvjetli, samo dio  $I_{ph}$  će teći kroz vanjski strujni krug. Manji tok struje je posljedica smanjenja elektrokemijskog potencijala uslijed pada napona na trošilu što dalje uzrokuje smanjenje elektrostatskog potencijala zone osiromašnja p-n spoja, a to rezultira povećanjem struje rekombinacije. Ukupna struja pri osvjetljenju je suma navedenih procesa:

$$I = I_0 \left( e^{\frac{qV}{k_B T}} - 1 \right) - I_{ph} \quad (2.26)$$

Pad napona može se simulirati mijenjanjem vrijednosti narinutog napona na p-n spoj pri propusnoj polarizaciji što se koristi pri mjerenju karakteristika solarnih ćelija.

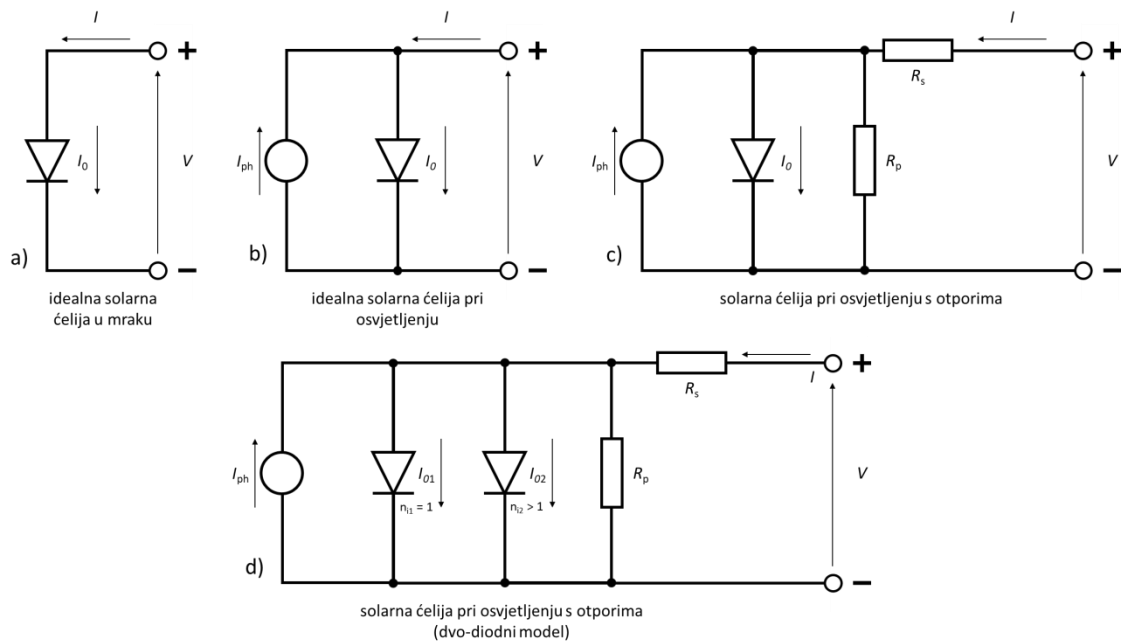
Jednadžba 2.26 odgovara ekvivalentnom strujnom krugu idealne solarne ćelije prikazanog na slici 23. b). Međutim unutar realne solarne ćelije djeluju različiti otpori (slika 23. c) koji se mogu aproksimirati kao serijski (eng. *series*)  $R_s$  i paralelni (eng. *shunt*)  $R_p$  otpor:

$$I = I_0 \left( e^{\frac{q(V-IR_s)}{k_B T}} - 1 \right) + \frac{V-IR_s}{R_p} - I_{ph} \quad (2.27)$$

U realnim solarnim ćelijama događaju se i dodatne rekombinacije unutar p-n spoja koja se prikazuju kao kombinacija idealne ( $n_{i1} = 1$ ) i neidealne ( $n_{i2} > 1$ ) diode ((slika 23. d):

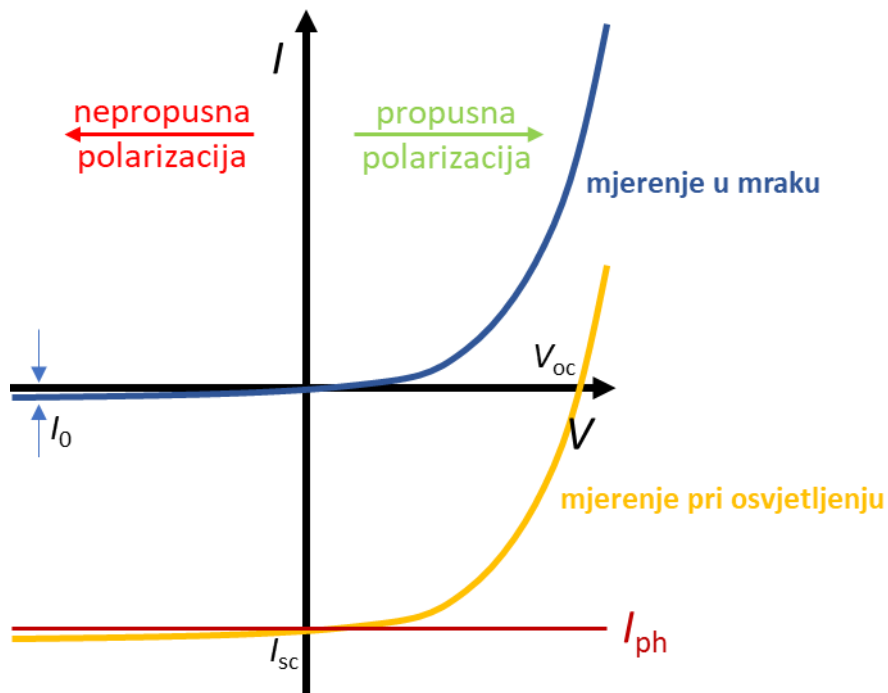
$$I = I_{01} \left( e^{\frac{q(V-IR_s)}{n_{i1} k_B T}} - 1 \right) + I_{02} \left( e^{\frac{q(V-IR_s)}{n_{i2} k_B T}} - 1 \right) + \frac{V-IR_s}{R_p} - I_{ph} \quad (2.28)$$

gdje je  $n_i$  faktor idealnosti diode.



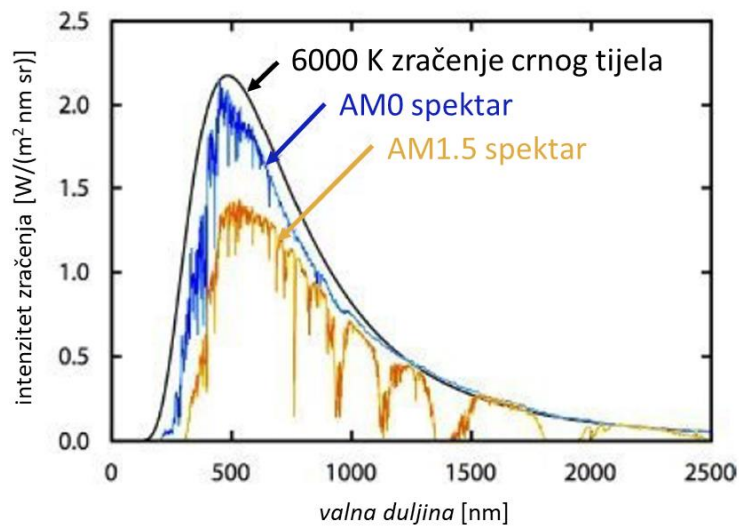
Slika 23. Ekvivalentni strujni krugovi koji opisuju solarnu ćeliju a) u mraku, b) pri osvjetljenju, te solarnu ćeliju s računatim paralelnim i serijskim otporima: c) jedno-diodni i d) dvo-diodni modeli [20].

Slika 24. prikazuje primjer rezultata mjerenja  $I$ - $V$  karakteristike solarne ćelije u mraku i pri osvjetljenju. Krivulja za osvjetljenu solarnu ćeliju istog je oblika kao i za neosvijetljenu solarnu ćeliju, ali je pomaknuta (povećana) za iznos  $I_{ph}$  (jednadžba 2.26).



Slika 24.  $I$ - $V$  karakteristike solarne ćelije u mraku i pri osvjetljenju [20].

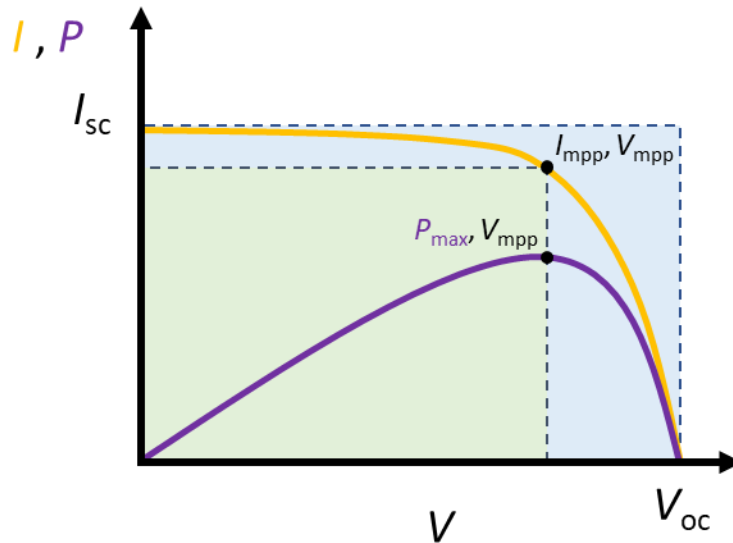
Standardni uvjeti mjerenja  $I$ - $V$  karakteristika solarnih ćelija podrazumijevaju temperaturu od  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , te ukupni intenzitet svjetla kojim se osvjetljava solarna ćelija od  $100\text{ mW/cm}^2$ . Spektar tog zračenja mora odgovarati nekom od standarda koji su prikazani na slici 25. Postoje nekoliko različitih definicija standardnog zračenja za potrebe mjerenja solarnih ćelija. Zračenje Sunca može se aproksimirati kao emisija zračenja idealnog crnog tijela temperature  $6000\text{ K}$  što odgovara temperaturi na površini Sunca. Zbog različitih energijskih gubitaka (uslijed apsorpcije i raspršenja) tijekom prolaska zračenja kroz Zemljinu atmosferu dolazi do promjena u spektru i intenzitetu zračenja. AM0 standard odgovara zračenju koje dopire do atmosfere Zemlje, a AM1.5 odgovara zračenju koje dopire do površine Zemlje, s time da se AM1.5 odnosi na mjereno zračenje na ravnoj plohi koja je pod kutom od  $37^{\circ}$  [20] i taj se standard najčešće koristi pri ispitivanju solarnih ćelija.



Slika 25. Standardni spektri Sunčevog zračenja: crno tijelo (6000 K), AM0 i AM1.5 [20].

Iz mjerenja  $I$ - $V$  karakteristika solarnih ćelija pri propusnoj polarizaciji i osvjetljenju mogu se odrediti parametri solarne ćelije kao što su jakost struje kratkog spoja  $I_{sc}$  [mA], napon otvorenog kruga  $V_{oc}$  [V], faktor ispunje FF [%] (eng. *fill factor*), efikasnost pretvorbe (konverzije)  $\eta$  [%], paralelni  $R_p$  i serijski  $R_s$  otpori [ $\Omega\text{cm}^2$ ] [20]. Uobičajeno je pri prikazivanju  $I$ - $V$  karakteristika solarnih ćelija promijeniti predznak jakosti struje tako da se prikazuje kao pozitivna (slika 26.). Također se mjerenja uobičajeno prikazuju kao gustoća struje  $j$  [mA/cm<sup>2</sup>] umjesto jakosti struje zbog usporedivosti.





Slika 26. Tipična  $I$ - $V$  karakteristika solarne ćelije [20].

$I_{sc}$  je jakost struje koja teče kroz solarnu ćeliju pri uvjetima kratkog spoja ( $V = 0$ ; slika 26.) i ovisi o upadnom zračenju na solarnu ćeliju, površini solarne ćelije, te apsorbanciji slojeva ćelije.  $V_{oc}$  označava napon pri kojem ne teče struja ( $I = 0$ ; slika 26.), odnosno kad gustoća struje u mraku ima isti iznos kao gustoća struje pri osvjetljenju koja je suprotnog smjera. Primjenom jednadžbe 2.26 može se izračunati  $V_{oc}$  pomoću jednadžbi 2.29 i 2.30:

$$V_{oc} = \frac{nk_B T}{q} \ln \left( \frac{I_{ph}}{I_0} + 1 \right) \quad (2.29)$$

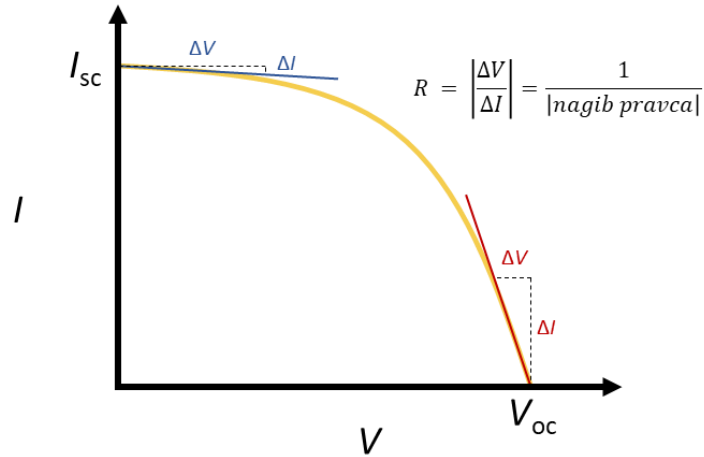
U zagradi jednadžbe 2.29 broj 1 može se zanemariti, jer je  $I_{ph} \gg I_0$ . Također  $I_{ph}$  malo varira, budući da je konstantna za fiksni intenzitet svjetla. Kako je struja  $I_0$  mjera rekombinacije u sustavu, tako se i  $V_{oc}$  može smatrati mjerom rekombinacije:

$$V_{oc} = \frac{nk_B T}{q} \ln \left( \frac{I_{ph}}{I_0} \right) \quad (2.30)$$

Radna točka solarne ćelije  $P_{max}$  (slika 26.) je umnožak struje i napona pri maksimalnoj snazi ( $I_{mpp}$  i  $V_{mpp}$ ). Faktor ispune FF je omjer  $P_{max}$  i umnoška  $I_{sc}$  i  $V_{oc}$ , odnosno snage koju bi imala idealna solarna ćelija:

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{oc} I_{sc}} = \frac{V_{mpp} I_{mpp}}{V_{oc} I_{sc}} \quad (2.31)$$

Zorno se definicija FF može grafički prikazati kao omjer zelenog i plavog pravokutnika na slici 26. Idealna solarna ćelija bi imala  $FF = 100\%$ . Međutim, otpori  $R_s$  i  $R_p$  imaju utjecaj na oblik  $I$ - $V$  karakteristika smanjujući FF, te se mogu aproksimirati iz recipročne vrijednosti nagiba linearnog dijela krivulje oko točke  $V_{oc}$  za  $R_s$  i  $I_{sc}$  za  $R_p$  prikazano kao na slici 27. budući da se otpor može izračunati dijeljenjem napona i struje.



Slika 27. Aproksimacija otpora iz  $I$ - $V$  karakteristike solarne ćelije.

$R_s$  označava ukupni otpor koji nastane prolaskom struje kroz slojeve ćelije, električnih kontakata, te otpor koji nastane na području kontakta između ćelije i električnih kontakata. Porastom  $R_s$  smanjuje se FF, međutim visoke vrijednosti mogu imati utjecaj i na smanjivanje vrijednosti  $I_{sc}$ .  $R_p$  je posljedica defekata u solarnim ćelijama koji su najčešće nastali tijekom proizvodnje. Niske vrijednosti  $R_p$  stvaraju gubitke u ćeliji na način da omogućava struji u ćeliji alternativne tokove, odnosno smanjuje struju koja teče kroz solarnu ćeliju smanjujući napon ćelije (slika 23. d).

Efikasnosti solarne ćelije  $\eta$  definira se kao omjer snage fotopobuđene struje i snage upadnog zračenja  $P_{in}$ , a opisuje se jednadžbom:

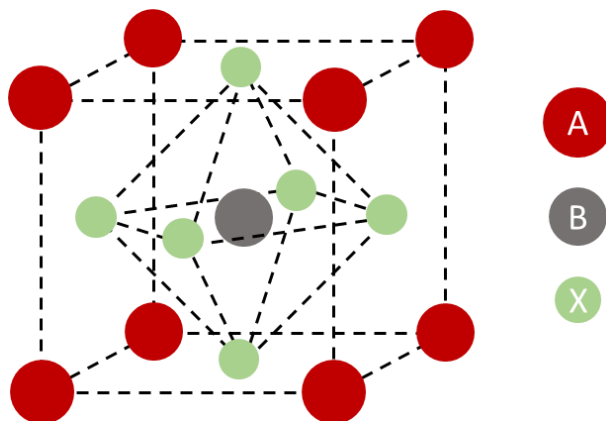
$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{V_{mpp}J_{mpp}}{P_{in}} = \frac{V_{oc}J_{sc}FF}{P_{in}} \quad (2.32)$$

### 2.6.3. Perovskitne solarne ćelije

PSC postigle su streloviti rast efikasnosti u relativnom kratkom periodu (slika 20.). Od prvog spominjanja organometalnih halidnih perovskita u radu Kojime i sur. 2009. [121] kao potencijalnih materijala za fotonaponsku tehnologiju (3,8%) u deset godina im je efikasnost čak porasla 6,4 puta (24,2% [118]), s time da je trenutačna najbolja PSC postigla efikasnost od 25,7 % (2022.) [117]. Uz postignute visoke efikasnosti u laboratorijskim uvjetima, trenutačni glavni limitirajući faktor za komercijalizaciju ove tehnologije je stabilnost u realnim radnim uvjetima, u kojima vlaga, kisik i visoke temperature negativno utječu na stabilnost perovskita.

Aktivni slojevi PSC imaju perovskitnu strukturu ( $ABX_3$  formula prikazana na slici 28.). Na A poziciji mogu biti anorganski ( $Cs^+$ ) ili organski kationi kao npr. metilamonijev ( $MA^+$

odnosno  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ) ili formamidinijev ( $\text{FA}^+$  odnosno  $\text{CH}(\text{NH}_2)_2^+$ ) kation, na B poziciji metalni kationi ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ), te na X poziciji halogeni anioni ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) [118].



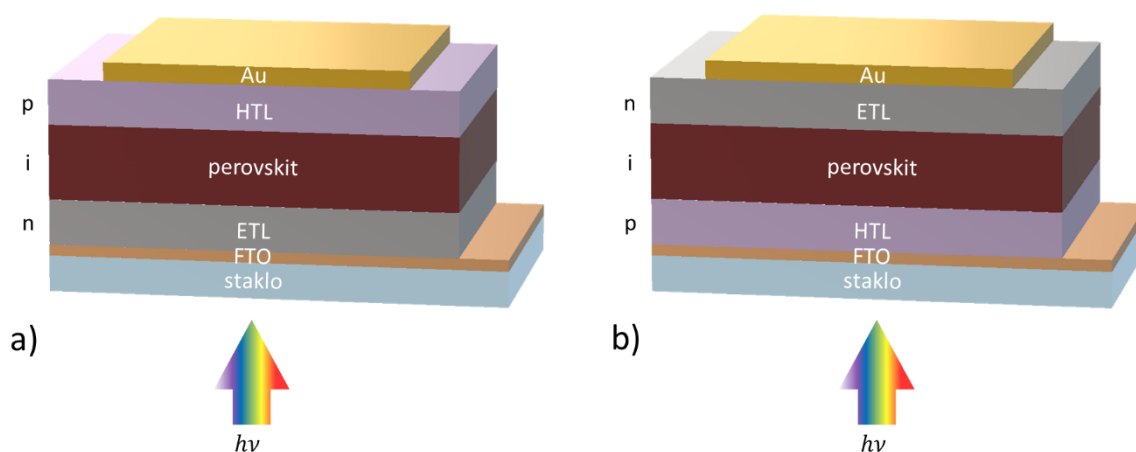
Slika 28. Kristalna struktura perovskitnih materijala [121].

Perovskiti se mogu pripremiti različitim kemijskim i fizikalnim metodama. Kemijske metode su zastupljenije zbog jednostavnosti i uglavnom se baziraju na miješanju soli npr.  $\text{PbX}_2$  i  $\text{CsX}$  u polarnim otapalima kao dimetilformamidu (DMF) i/ili DMSO. Na podloge se najčešće nanose metodama uobičajenim za nanošenje tankih filmova iz kapljevina (npr. rotacijskim oblaganjem i oblaganje uranjanjem). Također se mogu naknadno dodati tzv. antiotapala (klorobenzen ili dietil-eter) kako bi se potaklo taloženje većih kristala perovskita s manje defekata. Finalno je potrebno pripremljene tanke filmove termički obraditi (ovisno o perovskitu:  $100 - 360 \text{ }^\circ\text{C}$ ) kako bi se dobila fotoaktivna kubična kristalna struktura [118]. Priprema perovskitnih filmova za PSC se uglavnom provodi u inertnoj atmosferi (argona ili dušika) budući da su perovskitni filmovi izuzetno osjetljivi i degradiraju u kontaktu s vlagom i kisikom.

U odnosu na sve ostale perovskitne materijale koje se koriste u PSC, organometalni perovskiti prednjače po postignutim visokim efikasnostima (25,7 %). Najviše istraženi organometalni perovskiti je metil amonijev olovni jodid (MAPI), a zatim formamidinijev olovni jodid (FAPI). Prednosti organometalnih perovskita u odnosu na ostale fotoaktivne perovskite su njihova pogodna optoelektrična svojstva, manja energija vezanja ekscitona, visoki optički apsorpcijski koeficijent (do  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ ), efikasna apsorpcija solarnog zračenja, posjeduju visoku dielektričnu konstantu što je pogodno za razdvajanje fotopobuđenih nosioca naboja, te imaju relativno velike vrijednosti duljine difuzije elektrona i šupljina (100 – 1000 nm), što rezultira nižom vjerojatnošću za rekombinaciju [122]. U odnosu na MAPI ( $E_g = 1,55 \text{ eV}$ ), FAPI perovskit ima  $E_g$  (1,48 eV) [123] koji je bliži idealnom teorijskom  $E_g$  za jednostruke (eng. *single junction*) solarne ćelije izračunatom u radu Shockley i Queissera 1961. [124].

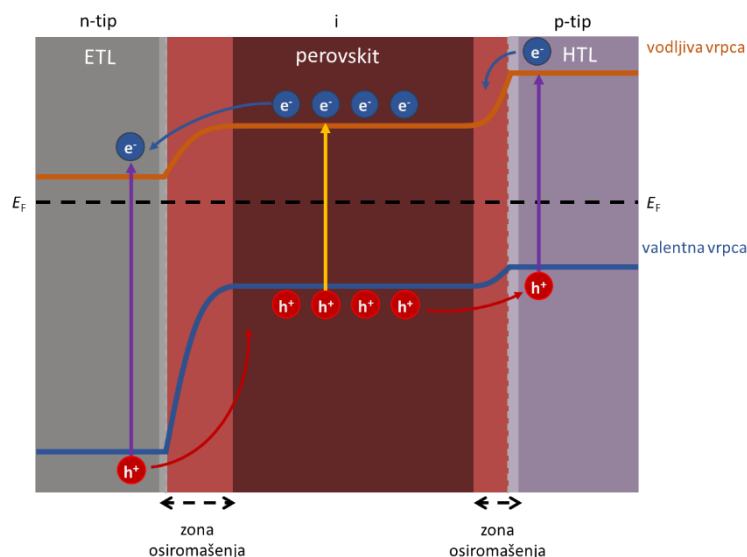
### 2.6.3.1. Struktura perovskitnih solarnih ćelija

PSC se sastoji od više slojeva (slika 29. a) i b)). Perovskitni sloj nalazi se između sloja za prijenos elektrona (eng. *electron transport layer*, ETL; n-tip poluvodič) i sloja za prijenos šupljina (eng. *hole transport layer*, HTL; p-tip poluvodič). Ovisno o redoslijedu slaganja ćelije postoje dvije izvedbe PSC, tzv. n-i-p i manje zastupljene inverzne, odnosno p-i-n izvedbe. Baza svake PSC je prozirna podloga (staklo) na koju je nanesen sloj prozirnog vodljivog oksida (npr. kositrov oksid dopiran s fluoridnim ionima, FTO). Kroz te slojeve ulazi upadno sunčevo zračenje u solarnu ćeliju. U slučaju n-i-p izvedbe nakon vodljivog sloja slijede ETL, perovskitni sloj pa HTL. U slučaju inverzne p-i-n izvedbe obrnuti je redoslijed. Kao stražnji kontakt u obje izvedbe najčešće se koristi sloj zlata ili srebra nanesen metodom termalne evaporacije [125].



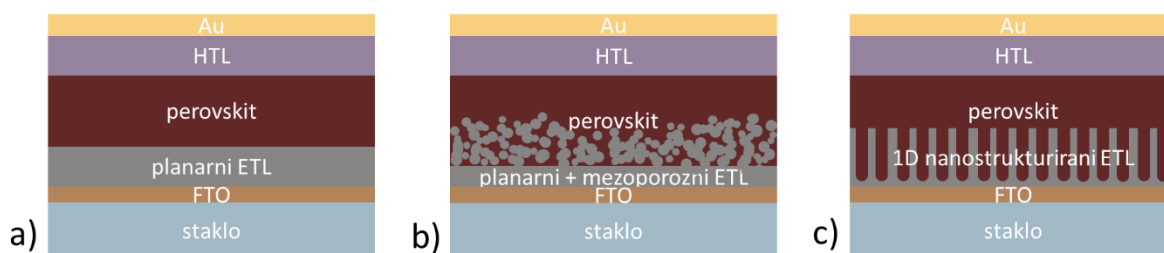
Slika 29. Shematski prikaz presjeka PSC: a) n-i-p i b) inverzna p-i-n izvedba [125].

U svim izvedbama perovskit je fotoaktivni sloj u kojemu se pri interakciji s elektromagnetskim zračenjem veće ili jednake energije od njegovog  $E_g$  stvaraju fotopobuđeni nosioci naboja (par elektron šupljina;  $e^-$  i  $h^+$ ). Fotopobuđeni nosioci naboja u PSC, kao što je i u slučaju ćelija s p-n spojem, razdvajaju se pod utjecajem intrinzičnog električnog polja nastalog unutar ćelije (slika 30.). U odnosu na ćelije s p-n spojem, PSC su specifične po tome što se u njihovoj višeslojnoj konfiguraciji između n- i p-tipa poluvodiča nalazi perovskitni aktivni sloj koji je intrinzični poluvodič. U PSC je zona osiromašenja šira nego što je slučaj u solarnim ćelijama s jednostavnijim p-n spojem [126].



Slika 30. Struktura energijskih vrpca p-i-n spoja perovskitne solarne ćelije [126].

Trenutačno najčešće i najefikasnije PSC pripremljene su u n-i-p izvedbi. U sklopu ovog doktorskog rada fokus će biti upravo na toj izvedbi, budući da se ETL sloj priprema na relativno termostabilnoj ( $< 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) vodljivoj podlozi koja omogućava širok raspon materijala, između kojih su i poluvodički metalni oksidi. n-i-p izvedba također omogućuje pripremu različitih morfologija ETL sloja kako bi se povećala efektivna površina, odnosno pospješio prijenos naboja (slika 31.). Moguće su morfologije ETL-ova u obliku planarnih filmova (slika 31. a)), planarnih filmova s dodatkom mezoporoznog sloja [125] (slika 31. b)), usmjerenih nanostrukture (npr. nanocjevčica slika 31. c), nanostupića) itd.



Slika 31. Primjeri različitih morfologija ETL-a u n-i-p izvedbi PSC: a) planarni film, b) planarni film u kombinaciji s mezoporoznim slojem i c) usmjerene nanostrukture.

U većini halidnih perovskita, u koje spadaju FAPI i MAPI budući da su jodidi, difuzijska duljina šupljina ( $h^+$ ) je puno veća od difuzijske duljine elektrona ( $e^-$ ). Korištenjem mezoporoznih slojeva ETL-a osigurava se veća kontaktna površina perovskita i ETL-a te se na taj način pospješuje prijenos  $e^-$  u ETL i smanjuje vjerojatnost rekombinacije. Mezoporozni slojevi su sačinjeni od sferičnih nanočestica koje su međusobno u kontaktu, što uzrokuje neuređenu strukturu sloja. Neuređenost sloja uz različite veličine čestica rezultira time da se

elektroni neefikasno kreću unutar čestica. Usmjerene 1D nanostrukture (nanocjevčice, nanostupići itd.) osiguravaju usmjereniji i time brži prijenos  $e^-$  do elektrode. Međutim, u slučaju mezoporoznih i 1D nanostrukture javlja se problem optimizacije morfologije: debljine i osiguravanja adekvatnog prodiranja perovskitnog sloja unutar mezo- odnosno nanostrukture, s obzirom da neispunjeni prostor postaje centar rekombinacije. Javlja se i problem pasivacije velike površine mezoporoznih i 1D ETL-a, odnosno uklanjanja površinskih defekata koji su također mjesta rekombinacije [127].

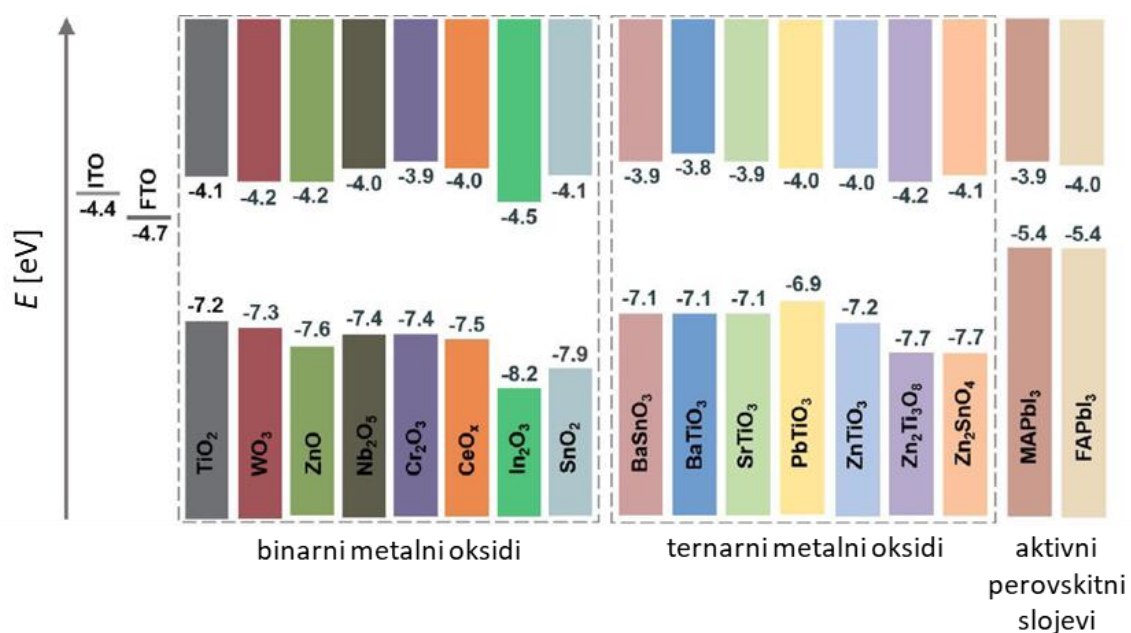
#### 2.6.3.2. $TiO_2$ i BTO ETL-ovi u perovskitnim solarnim ćelijama

Idealni ETL bi trebao zadovoljavati nekoliko kriterija[128]:

1. Energijski minimum vodljive i maksimum valentne vrpce ETL-a trebaju biti nešto niže vrijednosti u odnosu na perovskit (slika 32.) kako bi se osigurao prijelaz  $e^-$  iz perovskita u ETL i istovremeno onemogućio prijelaz  $h^+$  iz perovskita u ETL.
2. ETL bi trebao imati visoku mobilnost  $e^-$  koja omogućuje brzo odvođenje  $e^-$  prema elektrodi. Suprotno tome, ukoliko ETL ima nisku mobilnost  $e^-$ , može doći do akumulacije naboja na spoju ETL-a i susjednih materijala što povećava vjerojatnost rekombinacije  $e^-$  i  $h^+$ .
3. ETL treba imati odgovarajuća optička svojstva, tj. imati što manji koeficijent apsorpcije u dijelu spektra u kojemu je perovskit kao aktivni dio solarne ćelije najefikasniji.
4. ETL kao podloga na kojoj se formira sloj perovskita treba omogućiti kristalizaciju perovskita s manje površinskih defekata na granici slojeva i naprezanja unutar kristalne strukture perovskita. Ukoliko je ETL nekompatibilan u ovom smislu perovskitni sloj kristalizira s puno površinskih defekata na međufaznoj granici koji postaju dominantna mjesta rekombinacije.
5. ETL ne smije biti higroskopan kako bi se izbjeglo raspadanje perovskita pod utjecajem vlage koja je adsorbirana na ETL

Uz  $SnO_2$ , najzastupljeniji ETL u literaturi je  $TiO_2$  zbog svojih optičkih i električnih svojstava, pogodnog položaja elektronskih vrpca i širine energijskog procijepa  $E_g$  (3,0 – 3,2 eV), te relativno niskog indeksa loma  $n$  (2,4 – 2,5) [129].  $TiO_2$  je posebice zanimljiv kao ETL materijal zbog mnogobrojnih metoda priprema nanostrukture, pogotovo 1D nanostrukture. Za sada, s obzirom na efikasnost prednjače PSC pripremljene na planarnim slojevima  $TiO_2$  i u kombinaciji s mezoporoznim  $TiO_2$ . Međutim, u posljednje vrijeme razmatraju se 1D

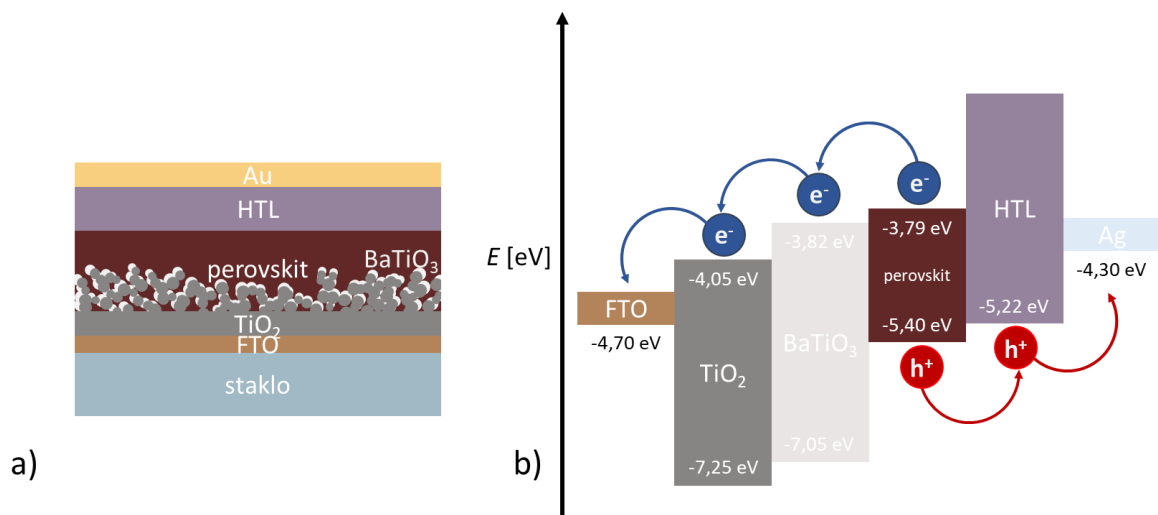
nanostrukture  $\text{TiO}_2$  kao potencijalni ETL slojevi zbog usmjerene strukture i velike specifične površine, posebice TNC. Prema trenutno dostupnim rezultatima u literaturi vezanih uz TNC ETL-ove, trenutačno su najzastupljenije dvije izvedbe. Prva se odnosi na TNC odstranjene s anodizirane folije koje su inkorporirane u perovskitni sloj čime se uspostavlja mezoporozna „mreža“ TNC. U tom slučaju potreban je i planarni  $\text{TiO}_2$  ETL kako bi se osigurao homogeni ETL sloj između perovskita i vodljive podloge kako ne bi došlo do povećane rekombinacije [130,131]. Drugi tip TNC ETL sloja dobiva se anodizacijom tankih filmova Ti na vodljivim i prozirnim podlogama što rezultira uređenim i usmjerenim TNC. Efikasnosti tako pripremljenih PSC varira u rasponu od 6,5 – 15,2% [42,132–135].



Slika 32. Usporedba položaja energijskih vrpci (maksimuma valentne i minimuma vodljive) ETL materijala. Za vodljive podloge FTO i ITO (indij-kositrov oksid) su prikazani samo minimumi vodljive vrpce [128].

Pripremom kompozitnih ETL slojeva sačinjenih od više materijala nastoji se osigurati energetski povoljniji prijelaz fotopobuđenih nosioca naboja, odnosno povećati udio sakupljenih elektrona čime se smanjuje rekombinacija. Do sada je u literaturi predložena modifikacija  $\text{TiO}_2$  ETL sloja s nekoliko različitih materijala:  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  itd., zbog povoljnog položaja valentnih i vodljivih vrpci, te zbog potencijalnog pasiviranja površinskih defekata  $\text{TiO}_2$  koji su potencijalna mjesta za zarobljavanje i rekombinaciju nosioca naboja [128]. U zadnje vrijeme su kompozitni  $\text{TiO}_2$  ETL-ovi u kombinaciji s BTO predmet sve većeg broja istraživanja [14,92–94]. Jedan od primjera modificiranog BTO/ $\text{TiO}_2$  ETL sloja u perovskitnoj solarnoj ćeliji prikazan je na slici 33. a) koji odgovara materijalu objavljenom 2019. u radu J. Zhang [93], dok je priprema takvih kompozitnih materijala prethodno obrađena u poglavlju

2.4.2. Porast efikasnosti PSC pripremljenih na takvim BTO/TiO<sub>2</sub> kompozitnim ETL-ovima u odnosu na nemodificirane TiO<sub>2</sub> ETL-ove pripisuje se smanjenju defekata na međufaznoj granici dva materijala (ETL – perovskit). Manji broj defekata dovodi do boljeg podudaranja kristalnih ravnina perovskita i kompozitnog ETL-a. Zbog toga na kompozitnom ETL-u nastaju veći kristaliti perovskita što rezultira i boljom apsorpcijom upadnog zračenja. Također, uvođenjem BTO osigurava se energijski pogodniji prijelaz (slika 33. b)) za fotopobuđene e<sup>-</sup> i h<sup>+</sup> što u kombinaciji s manjim brojem defekata na međufaznom graničnom sloju dovodi do efikasnijeg razdvajanja naboja i smanjenja rekombinacije. U navedenoj literaturi postignuta su značajna poboljšanja efikasnosti PSC uvođenjem kompozitnog BTO/TiO<sub>2</sub> ETL-a. Qin i sur. [92] postigli su poboljšanje efikasnosti 11 % (s 16,13 % na 17,87 %), X. Zhang i sur [94] 17,8 % (s 15,03 % na 17,71 %), Okamoto i Suzuki [14] 25,4 % (s 9,84 % na 12,4 %) i J. Zhang i sur. [93] 22,9 % (s 11,20 % na 13,76 %) u odnosu na korištenje nemodificiranih TiO<sub>2</sub> ETL-ova.



Slika 33. a) Shematski prikaz presjeka PSC s kompozitnim ETL slojem (TiO<sub>2</sub> i BTO); b) Mehanizam efikasnijeg razdvajanje naboja u slučaju kompozitnog ETL [93].

Prema trenutno dostupnim podacima u literaturi nema dostupnih izvještaja i objavljenih rezultata koji se tiču kompozitnih ETL-ova sačinjenih od BTO i TNC. Te se stoga u ovom doktorskom radu dio istraživanja fokusira upravo na sintezu i primjenu BTO/TNC kompozitnog materijala.



### 3. MATERIJALI, METODE PRIPREME I KARAKTERIZACIJA

#### 3.1. Materijali

Za pripremu tankih filmova Ti magnetronskim rasprašivanjem koristile su se Ti mete čistoće 99.999% (Kurt J. Lesker). Tanki filmovi su deponirani na podlogama kositrovog oksida dopiranog fluorom (FTO,  $7 \Omega_{\square}$ , Sigma Aldrich).

Popis kemikalija koje su se koristile u sklopu ovog doktorskog rada naveden je u tablici 1.

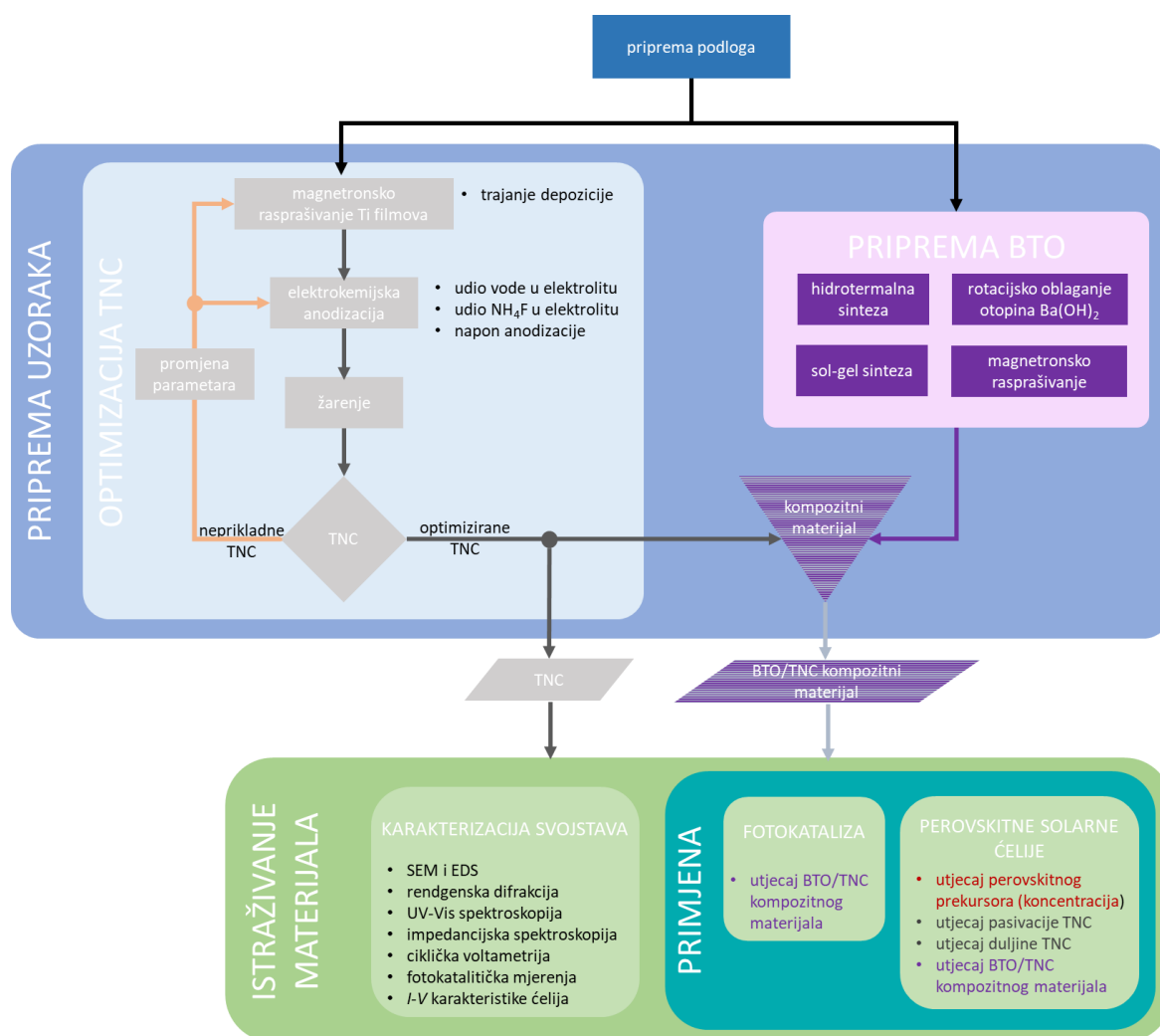
Tablica 1. Kemikalije korištene pri eksperimentalnom radu u okviru izrade doktorskog rada. Uz naziv kemikalije navedena je njihova čistoća i dobavljač.

<b>Kemikalija</b>	<b>Čistoća</b>	<b>Proizvođač</b>
2-metoksietanol	99%	Acros Organics
4-tert-butilpiridin	99 %	Sigma Aldrich
acetilaceton	p.a.	Riedel-de Haën
aceton	99,9 %	Gram-mol d.o.o.
acetonitril	p.a.	Merck
amonijev fluorid	p.a.	Carlo Erba Reagens
barijev acetat	99%	Alfa Aesar
barijev hidroksid oktahidrat	97 %	Alfa Aesar
čink, prah	p.a.	T.T.T. d.o.o.
diklofenak	99 %	Sigma Aldrich
dimetil formamid	$\geq 99$ %	Merck
dimetil sulfoksid	$\geq 99$ %	Merck
etanol 97%	p.a.	Gram-mol d.o.o.
etanol 99%	p.a.	Gram-mol d.o.o.
etanolamin	$\geq 99$ %	Sigma Aldrich
etilen-glikol	99,7%	VWR
FK209 Co(III) TFSI	99 %	Sigma Aldrich
formamidinijev jodid	$\geq 99$ %	Sigma Aldrich
ledena octena kiselina	99%.	Honeywell Fluka
izopropanol	99,9 %	Gram-mol d.o.o.
kalijev sulfat	p.a.	T.T.T. d.o.o.

klorobenzen	≥99 %	Merck
klorovodična kiselina, 37%	p.a.	Carlo Erba Reagens
litijev bis(trifluorometansulfonil)imid	99 %	Sigma Aldrich
natrijev hidroksid	≥98 %	Sigma Aldrich
olovov jodid	99 %	Sigma Aldrich
Spiro-OMeTAD	≥99 %	Merck
titanijev izopropoksid	98%	Acros Organics
titanijev klorid	97 %	Merck
voda	DI	

### 3.2. Priprema uzoraka

Priprema uzoraka, eksperimenti i karakterizacija slijedi dijagram toka na slici 34. Kretalo se od pripreme podloga, zatim je slijedio proces optimizacije pripreme TNC, te pripreme BTO/TNC kompozitnog materijala. Strukturna, optička i električna svojstva pripremljenih materijala karakterizirana su raznim tehnikama i metodama, te na kraju je ispitana njihova primjena u fotokatalizi i u perovskitnim solarnim ćelijama.



Slika 34. Dijagram toka pripreme i karakterizacije uzoraka te istraživanja primjene u fotokatalizi i PSC.

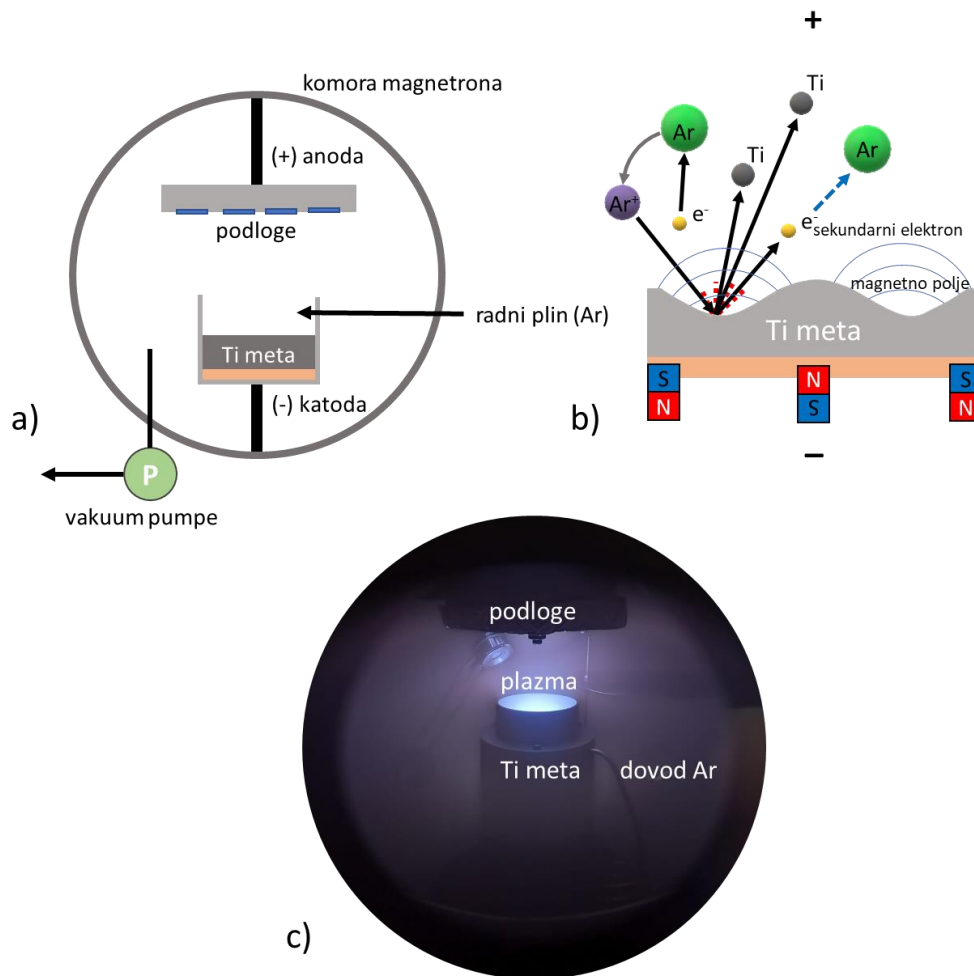
#### 3.2.1. Priprema podloga

Za postupak pripreme tankih filmova potrebno je da su podloge na koje se nanose izuzetno čiste kako bi se izbjeglo nastajanje defekata, nehomogenosti ili diskontinuiteta tankog filma. Podloge koje su se koristile unutar ovog doktorskog rada bile su FTO podloge koje dolaze u obliku ploče  $300 \times 300$  mm. Nakon rezanja na dimenzije  $15 \times 15$  mm, podloge su bile čišćene u ultrazvučnoj kupelji uronjene u laboratorijsku staklenu čašu ispunjenu prvo

acetonom, pa izopropanolom. Ultrazvučno čišćenje trajalo je u svakom mediju po 10 min. Nakon ultrazvučnog čišćenja podloge su isprane vodom, te etanolom (97 %), zatim su osušene mlazom dušika. Završno su se podloge tretirale 10 min u UV generatoru ozona (UV Ozone Cleaner, Ossila) kako bi se u potpunosti uklonile zaostale organske nečistoće.

### 3.2.2. Priprema tankih filmova Ti magnetronskim rasprašivanjem

Magnetronsko rasprašivanje je fizikalna metoda depozicije tankih filmova koja se temelji na stvaranju plazme (djelomično ioniziranog plina) pomoću DC (istosmjernog) ili AC (izmjeničnog, radiofrekventnog RF) izvora napona. Postupak depozicije tankih filmova magnetronskim rasprašivanjem provodi se u visokovakuumskoj komori (slika 35. a)) koja se sastoji od magnetronskog izvora, držača podloga, dovoda radnog plina i sustava vakuumskih pumpi. Na magnetronskom izvoru neposredno na sustavu magneta nalazi se meta od materijala od kojega se želi nanijeti tanki film. Tijekom depozicije kroz komoru protječe radni plin (najčešće argon ili smjesa argona s npr. kisikom). Pod utjecajem visokog napona, između katode i anode (slika 35. a) i b)) stvara se električno polje koje ubrzava elektrone prema pozitivnoj anodi. Na putanji prema anodi (slika 35. b)) elektroni se sudaraju s atomima radnog plina. Ukoliko elektroni posjeduju adekvatnu kinetičku energiju pri sudaru s atomima Ar dolazi do izbijanja elektrona iz atoma Ar što uzrokuje ionizaciju plina odnosno stvaranje plazme. Izbijeni elektroni iz atoma Ar se također ubrzavaju i sudjeluju u stvaranju plazme (slika 35. c)). Navedeni mehanizam koji pretvara plin (izolator) u medij koji provodi električnu struju zove se Townsendov izboj [136].

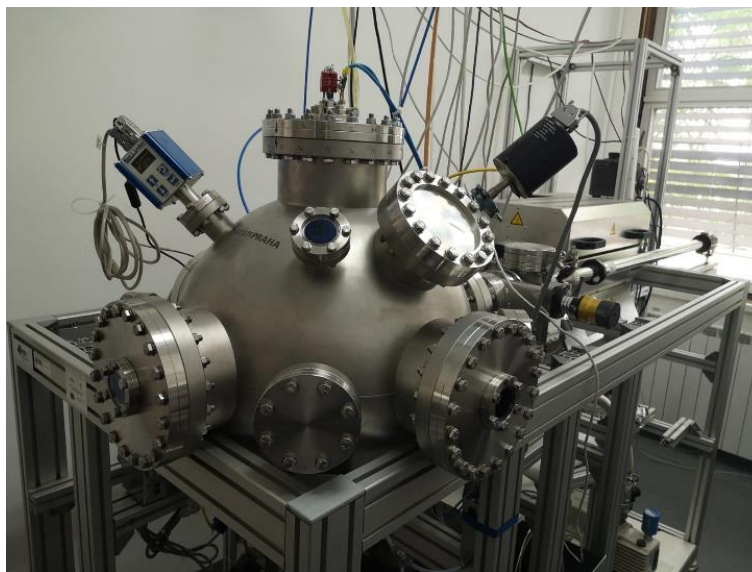


Slika 35. Osnovni princip magnetronskog rasprašivanja: a) shematski prikaz magnetronske vakuumske komore, b) mehanizam nastanka plazme, c) fotografija unutrašnjosti komore tijekom depozicije.

Nastali  $\text{Ar}^+$  ioni ubrzavaju se prema meti (napravljene od metala, poluvodiča, legure, keramike itd.) pod utjecajem električnog polja, te dolazi do sudara iona i mete tzv. bombardiranje mete. Sudar uzrokuje izbijanje nenabijenih čestica mete koje se deponiraju u formi tankog filma na podlozi smještenoj nasuprot mete, ispred anode. Tijekom bombardiranja mete  $\text{Ar}^+$  ionima može doći i do izbijanja (sekundarnih) elektrona koji sudjeluju u formaciji plazme i pomažu pri održavanju procesa rasprašivanja [136]. Kako bi cijeli proces rasprašenja bio što efikasniji ispod mete nalazi se sustav magneta koji zadržavaju elektrone na putanjama uz samu metu, te time pospješuju proces ionizacije atoma radnog plina.

Rasprašivanje tankih filmova Ti odvijalo se u vakuumske komori, prikazanoj na slici 36. u uvjetima visokog vakuuma (osnovni tlak  $10^{-6} - 10^{-7}$  mbar). Za proces rasprašivanja koristio se magnetronski izvor Torus 2" proizvođača Kurt J. Lesker, te Ti 99,999 % meta istog proizvođača promjera 2" odnosno 50,8 mm. Kao radni plin korišten je argon čistoće 6.0. Tlak radnog plina od  $5 \cdot 10^{-3}$  mbar bio je reguliran posebnim regulatorom masenog protoka (eng. *mass*

*flow controller*). Snaga RF izboja bila je 150 W. Udaljenost podloge od mete magnetrona bila je 100 mm. Depozicija se provodila bez dodatnog zagrijavanja podloga, međutim tijekom depozicije dolazi do zagrijavanja podloge uslijed interakcije s plazmom (20 – 50 °C; ovisno o trajanju depozicije). U slučaju depozicije filmova s ovako jednostavnim sustavom magnetronskog rasprašivanja bez rotacije držača uzoraka dolazi do smanjenja efikasnosti depozicije što je uzorak dalje od centralne osi smjera depozicije koja siječe središte mete i središte nosača s podlogama. Drugim riječima brzina depozicije, odnosno debljina sloja se radijalno smanjuje. Na deponiranim filmovima izmjereno je profilometrom odstupanje debljine ~ 10 % između suprotnih krajeva.

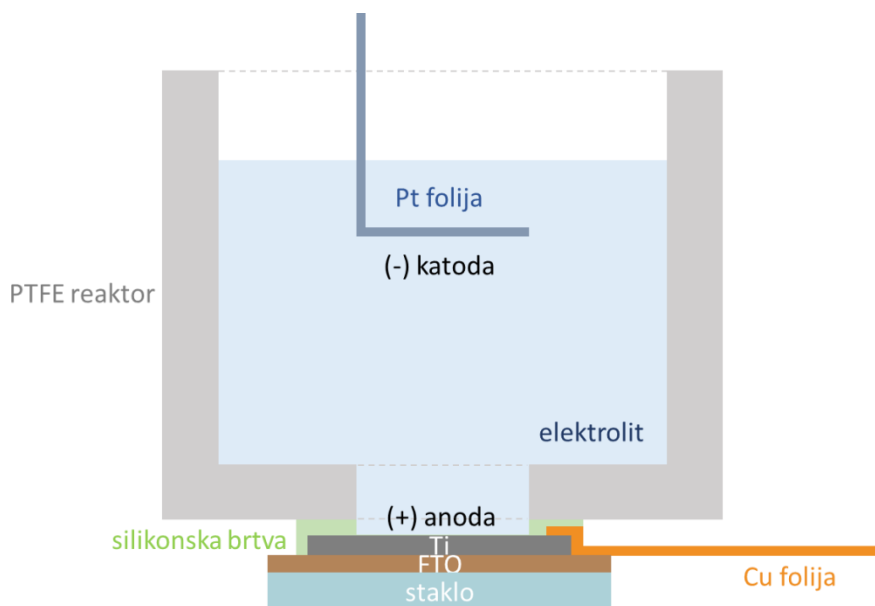


Slika 36. Vakuumska komora sustava za depoziciju tankih filmova magnetronskim rasprašivanjem.

### 3.2.3. Priprema tankih filmova TNC elektrokemijskom anodizacijom

Tanki filmovi Ti pripremljeni magnetronskim rasprašivanjem bili su polazišna točka u pripremi TNC. Oksidacija i nanostrukturiranje tankih filmova Ti provedena je elektrokemijskom anodizacijom u organskom elektrolitu, odnosno u smijesi etilen-glikola koja je sadržavala 0,3 – 0,9 wt%  $\text{NH}_4\text{F}$  i 0 – 16 vol%  $\text{H}_2\text{O}$ . Anodizacija je provedena u sobnim uvjetima, pri naponima 20 – 50 V, u dvoelektrodnom sustavu prikazanom na slici 37. u kojem je tanki film Ti služio kao anoda (radna elektroda), dok je katoda (protuelektroda) bila presavijena platinska folija iste površine kao i dio Ti filma izloženog elektrolitu. Na četvrtasti otvor na dnu cilindričnog reaktora za anodizaciju izrađenog od politetrafluor etilena (PTFE) prislonjen je bio sa svojom gornjom površinom uzorak Ti na FTO podlozi. Pucanje podloga i potencijalno curenje elektrolita bilo je onemogućeno silikonskom brtvom pravokutnog oblika.

Područje anodizacije na površini Ti tankog filma bilo je definirano unutrašnjim dimenzijama brtve (10 × 12 mm). Električni kontakt anode odnosno sloja Ti s vanjskim izvorom napona ostvaren je bio bakrenom folijom koja je ispod same brtve u kontaktu s površinom Ti sloja.



Slika 37. Dvoelektrodni anodizacijski postav za sintezu TNC iz tankih filmova Ti.

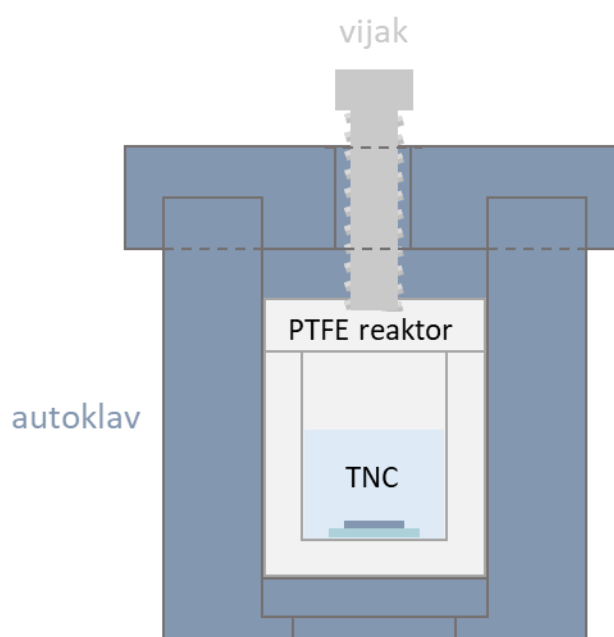
Tijekom procesa anodizacije vanjski napon na elektrodama reaktora je držan na konstantnoj vrijednosti. Za vrijeme anodizacije pratila se promjena jakosti električne struje kroz elektrolit, dok je trajanje postupka anodizacija ovisilo o debljini filma i uvjetima anodizacije (napon, sastav elektrolita). Kao kriteriji prema kojem se određivao trenutak prekida postupka anodizacije je bio nagli porast struje anodizacije kojemu prethodi porast transparentnosti sloja koji se anodizira. Promjena transparentnosti sloja koji se anodizira pratilo se osvjetljavanjem reaktora s doljnje strane (kroz podlogu). Nakon anodizacije uzorci su temeljito isprani vodom, etanolom (97 %) i osušeni mlazom dušika. TNC dobivene ovim procesom su poluprozirne i amorfne, te ih je potrebno žariti u peći na zraku pri 450 °C 2 h kako bi se potakla kristalizacija, odnosno formiranje anatasne kristalne faze  $\text{TiO}_2$  uz povećanje transparentnosti.

### 3.2.4. Priprema $\text{BaTiO}_3$ i $\text{BaTiO}_3/\text{TNC}$ kompozita

Za pripremu BTO/TNC kompozitnih materijala ispitane su četiri metode: hidrotermalna reakcija TNC s  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , rotacijsko oblaganje otopine  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  na TNC, sol-gel sinteza i magnetronsko rasprašivanje s BTO metom.

### 3.2.4.1. Hidrotermalna sinteza s $\text{Ba}(\text{OH})_2$

Hidrotermalna reakcija [98] između  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  i  $\text{TiO}_2$  iz TNC provodila se u zatvorenom šaržnom PTFE reaktoru od 80 mL koji je smješten unutar autoklava napravljenog od nehrđajućeg čelika (slika 38.). Koristile su se kristalne (anatasne) TNC kako bi se povećala efikasnost pretvorbe  $\text{TiO}_2$  u BTO [72], a da se pri tome dovede do otapanja TNC strukture [98]. Za pripremu kompozita korištene su 20 – 40 mM ( $\text{mmol}/\text{dm}^3$ ) vodene otopine  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  volumena 40 mL. Hidrotermalna reakcija odvijala se pri 200 °C 2 h u sušioniku. Reaktor je otvoren nakon 1 – 2 h hlađenja (ovisno o primjeni uzoraka), nakon čega su uzorci temeljito isprani vodom i etanolom (97 %), sušeni u mlazu dušika i finalno žareni na 450 °C 2 h u peći u zraku pri atmosferskom tlaku.



Slika 38. Autoklav i reaktor za hidrotermalne reakcije.

Ovisno o primjeni, hlađenje hidrotermalnog reaktora je zaustavljeno nakon 1 ili 2 h. Prvo se istraživala primjena BTO/TNC u fotokatalizi. U pripremi tih uzoraka hlađenje se zaustavljao nakon 2 h što spada u standardni način pripreve. Analizom tih uzoraka je ustanovljeno da nastaju djelomično transparentni, mutni kompozitni uzorci, što bi predstavljalo problem za primjenu u PSC. Zbog toga se za primjenu kompozitnog materijala u PSC pripremljenog hidrotermalnom reakcijom hlađenje reaktora uranjeno zaustavilo kako bi se spriječilo pretjerano hlađenje reakcijske smjese i taloženja reaktanta koji je smanjivao transparentnost kompozitnog uzorka.



#### 3.2.4.2. Rotacijsko oblaganje Ba(OH)<sub>2</sub>

Jednostavniji pristup pripreme BTO na TNC je rotacijskim oblaganjem sličan postupku pripreme CaTiO<sub>3</sub> koji su predložili Liu i sur. 2019. [137]. Oni su koristili prah P25 (TiO<sub>2</sub>) i otopinu etanola, vode i Ca(OH)<sub>2</sub>. U ovom doktorskom radu su kao izvor Ti iona umjesto P25 praha služile anatasne TNC na koje su se metodom rotacijskog oblaganja nanosile otopine Ba(OH)<sub>2</sub> nekoliko različitih koncentracija (12,5, 25 i 50 mM), te se žarenjem pri 450 °C inducirala reakcija podloge i otopine. Odabir anatasnih TNC kao polazišta pripreme kompozitnog materijala je bio u svrhu očuvanja ciljane morfologije TNC tijekom pripreme kompozitnog materijala, budući da je anatas kemijski stabilniji od amorfnih TNC [96, 97]. Također u odnosu na rutil anatas ima dokazanu bolju reaktivnosti [72] uslijed površinskih defekata i veće specifične površine. Za pripremu otopina, Ba(OH)<sub>2</sub> miješan je u ekvolumnoj smjesi etanola (99 %) i vode pri 70 °C u trajanju od 1 h u zatvorenim vijalama do potpunog otapanja. Etanol je dodan kako bi se ubrzalo isparavanje otapala tijekom sušenja i nije utjecao na topljivost Ba(OH)<sub>2</sub>. Otopine su prije nanošenja na TNC profiltrirane kroz 0,25 μm PTFE filtre za šprice (CHROMAFIL Xtra PTFE-20/25, Macherey-Nagel GmbH&Co. KG) kako bi se izbjeglo nanošenje nečistoća i potencijalnih većih neotopljenih kristala hidroksida, budući da je cilj modifikacije bio pripremiti modifikaciju površine bez pokrivanja pora TNC. Odmah nakon filtriranja, nanešeno je 60 μL toplog filtrata na TNC, te se nakon čekanja 10 s pripremao tanki film (statičkim) rotacijskim oblaganjem pri brzini rotacije 3000 o/min i trajanja 20 s. Uzorci su zatim bili sušeni 10 min na grijanoj ploči na 150 °C, te žareni u peći na 450 °C 2 h.

#### 3.2.4.3. Sol-gel sinteza BaTiO<sub>3</sub>

Za pripremu BTO sol-gel reakcijom korišten je postupak opisan u radu Al-Arjana i sur. [75] iz 2016. godine. Za ovu sol-gel reakciju potrebno je bilo pripremiti dvije otopine: A i B. Otopina A koncentracije 0,6 M pripremljena je otapanjem barijevog acetata u ledenoj octenoj kiselini volumena 1 mL i miješanjem pri 60 °C sve dok se kristali acetata nisu u potpunosti otopili. Naknadno je dodano 66,7 μL vode u otopinu A koja je bila miješana dodatnih 10 min. Otopina B iste koncentracije kao otopina A, pripremljena je otapanjem titanijeva izopropoksida u 1 mL 2-metoksietanola s dodatkom 97,3 μL acetalcetona. Otopina B je zatim sporo dokapavana u otopinu A uz konstantno miješanje. Kombiniranu otopinu je bilo potrebno miješati 24 h kako bi se pripremio homogeni sol-gel sustav spreman za nanošenje na podloge. Tanki filmovi pripremljeni su statičkim rotacijskim oblaganjem 60 μL kapljevine pri 3000 o/min u trajanju 20 s na podlogama od kristalnog silicija (University Wafer). Nakon sušenja na

150 °C na grijaćoj ploči 10 min, uzorci su bili žareni u peći pri jednoj od raspona temperatura 450 – 1000 °C na zraku.

#### 3.2.4.4. Magnetronsko rasprašivanje BaTiO<sub>3</sub>

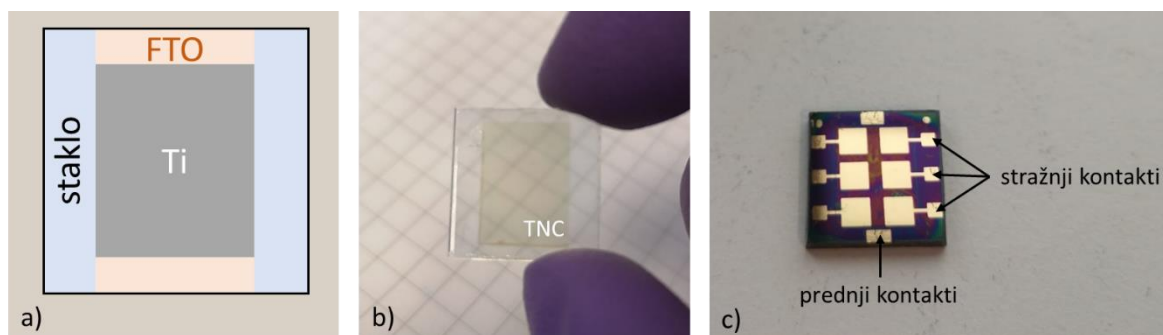
Za rasprašivanje tankih filmova BTO korišten je magnetronski sustav CMS-18 proizvođača Kurt J. Lesker, te BTO 99,999 % meta promjera 3" odnosno 7,62 cm istog proizvođača. Depozicije tankih filmova provedene su pri 150 W RF izboja, u vakuumskoj komori koja je bila prethodno ispražnjena u rasponu od  $10^{-6}$  –  $10^{-9}$  mbar. Uzorci su deponirani pri različitim temperaturama podloge: 350, 450 i 550 °C, i pri različitim sastavima radnog plina s 0, 5 ili 10 % kisika u smjesi s argonom. Vrijednost tlaka radnog plina je varirana u rasponu od  $5,0$  –  $5,6 \cdot 10^{-3}$  mbar ovisno o ostalim parametrima depozicije. Trajanje depozicija je za sve uzorke bilo 45 min. Tanki filmovi nanošeni su na podloge kristalnog silicija kako bi se ispitala metodologija.

### 3.3. Priprema perovskitnih solarnih ćelija

U sklopu ovog doktorskog rada ispitan je utjecaj pripreme perovskitnog sloja, odnosno koncentracije prekursorske otopine za pripremu sloja, utjecaj pasivacije defekata na TNC, debljine TNC ETL sloja te utjecaj kompozitnog BTO/TNC ETL-a na parametre PSC. Za pripremu perovskitnih solarnih ćelija korištena je metodologija opisana u doktorskom radu dr. sc. V. Kojića [138] koja se temeljila na standardnoj n-i-p izvedbi PSC.

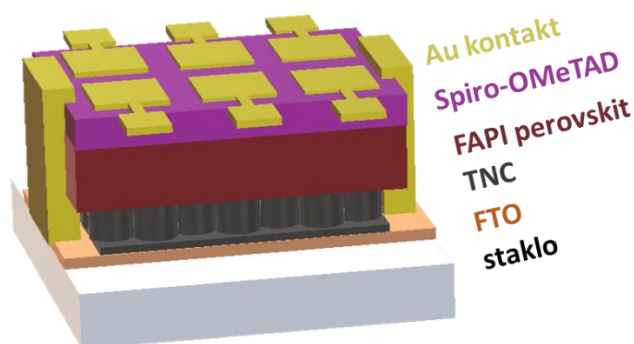
Prvi korak u pripremi PSC bio je pripremiti prilagođene podloge FTO na koje bi se deponirao tanki film Ti kao što je prikazano na slici 39. a). Ovaj tip modificirane podloge se sastojao od dva bočna dijela čistog stakla na kojem je FTO u potpunosti odstranjen, i središnje „trake“ FTO. Za pripremu podloga potrebno je bilo zaštititi područje na sredini FTO podloge (dimenzija  $0,9 \times 1,5$  mm) sa samoljepljivom trakom kako bi ostalo netaknuto tijekom jetkanja FTO sloja s bočnih rubova podloge. Proces jetkanja provodio se nanošenjem tankog sloja Zn praha na izložene dijelove FTO podloga i kapanjem 2,5 M vodene otopine HCl. Slijedila je burna reakcija koja je trajala 1 – 2 min, te su zatim podloge bile isprane vodom. Nakon postupka jetkanja uklonjena je samoljepljiva traka te su prilagođene podloge očišćene prethodno navedenim postupkom (poglavlje 3.2.1 ). Na takve prilagođene podloge deponirani su tanki filmovi Ti magnetronskim rasprašivanjem. TNC su zatim pripremane postupkom anodizacije pri čemu se koristila poliimidna ljepljiva traka (KAPTON traka) kako bi se zaštitio izloženi dio stakla ili FTO kako ne bi došlo do pretjeranog jetkanja na granici materijala i kako ne bi

zaostalo metalnog Ti na rubovima. Na taj način pripremljeni su homogeni filmovi TNC kakvi se mogu vidjeti na slici 39. b)



Slika 39. Prilagođene podloge FTO-a s a) deponiranim filmom Ti i b) TNC; te pripremljena c) PSC.

Slaganjem, odnosno pripremanjem slojeva PSC redoslijedom: staklo/FTO/TNC/FAPI/Spiro-OMeTAD/Au kontakti, pripremljene su PSC u n-i-p izvedbi kao što je prikazano na slici 39. c) i slici 40.



Slika 40. Shematski prikaz (3D model) sa svim slojevima PSC u n-i-p izvedbi i rasporedom zlatnih električnih kontakata.

Prije depozicije kontakata uklonjeni su slojevi perovskita i HTL s bočnih dijelova izloženog stakla i krajnjih dijelova podloga gdje je izložen FTO. Time je osigurano da se električki odvoje kontakti povezani s krajnjim slojevima PSC kao što se vidi na slikama slici 39. c) i slici 40.

Prije postupka nanošenja perovskitnog sloja, u određenim dijelovima istraživanja (određenim serijama uzoraka) provodilo se pasiviranje površine TNC ETL-a vodenom otopinom  $\text{TiCl}_4$  [134,139,140] i modifikacija TNC ETL s BTO različitim metodama. Postupak pasiviranja je provedeno uranjanjem uzoraka TNC u 40 mM otopinu  $\text{TiCl}_4$  i grijanjem pri 70 °C u trajanjima 15, 30 i 60 min. Nakon pasivacije uzorci su temeljito isprani vodom, te žareni

u peći na 500 °C 30 min. Na pripremljenim nemodificiranim i modificiranim TNC ETL-ovima pripremali su se zatim ostali slojevi PSC.

Perovskitni tanki filmovi pripremljeni su iz otopina metodom rotacijskog oblaganja s dodatnim korakom antiotopala u inertnoj atmosferi. Perovskitne otopine koncentracija 0,6 – 1,2 M pripremljene su otapanjem ekvimolarne količine olovovog jodida i formamidinijevog jodida ( $n(\text{PbI}_2):n(\text{FAI}) = 1:1$ ) u miješanom otapalu DMF/DMSO volumnog omjera 4:1. Tanki filmovi perovskita pripremali su se dinamičkim (kapanje otopine tijekom rotacije) rotacijskim oblaganjem 50  $\mu\text{L}$  perovskitne otopine pri 1000 o/min i ubrzanju 200 o/(min·s) i u trajanju 10 s. Brzina rotacije se zatim povećala na 6000 o/min ubrzanjem 2000 o/(min·s) i trajala je 20 s. Tijekom zadnjih 10 s rotacije dodano je 75  $\mu\text{L}$  antiotapala klorobenzena kako bi se potakla kristalizacija i taloženje perovskitnih kristala [138]. Završetkom rotacijskog oblaganja uzorci su preneseni na grijanu ploču na 150 °C 45 min kako bi perovskitni film kristalizirao u željenu kubičnu fazu, što je vidljivo promjenom boje filma iz žute u crnu.

HTL filmovi pripremljeni su rotacijskim oblaganjem 50  $\mu\text{L}$  Spiro-OMeTAD (2,2',7,7'-tetrakis[N,N-di(4-metoksifenil)amino]-9,9'-spirobifluoren) otopine. Koristilo se dinamičko rotacijsko oblaganje na perovskitnom sloju pri 4000 o/min i ubrzanju 1000 o/(min·s). Otopina pripremljena je otapanjem 50 mg Spiro-OMeTAD-a u 498  $\mu\text{L}$  klorobenzena s aditivima. Aditivi dodani u klorbenzen bili su 18  $\mu\text{L}$  4-tert-butilpiridina (tBP), te 10  $\mu\text{L}$  1,8 M LiTFSI (litijev bis(trifluorometansulfonil)imid) i 4  $\mu\text{L}$  0,25 M FK209 Co(III) TFSI (tris(2-(1H-pirazol-1-il)-4-tert-butilpiridin) kobalt(III) tri[bis(trifluorometan)sulfonimid]) acetonitrilne otopine. U pripremi HTL sloja u prekursorsku otopinu dodaju se aditivi kako bi se poboljšala vodljivost i stabilnost Spiro-OMeTAD HTL-a [141]. Nakon pripreme HTL sloja uzorci su izvađeni na sobne uvjete, te stavljeni na suho i mračno mjesto, kako bi se potakla reakcija kisika s Spiro-OMeTAD-om u HTL-u. Izlaganje Spiro-OMeTAD-a kisiku potiče reakcije oksidacije koje ga pretvaraju u p-tip poluvodič Spiro-OMeTAD<sup>+</sup> što povećava njegovu vodljivost [138,142].

Zadnji korak obuhvaćao je neparavanje zlatnih kontakata debljine od 100 nm (1000 Å) uređajem CY-EVP195S-1S-LT CY Scientific Instruments na ćelije koristeći masku kako bi se precizno definiralo područje kontakta (6 stražnjih kontakata 3 × 3 mm). Brzina depozicije tijekom početne faze bila je vrlo mala (0,01 nm/s) kako bi se pripremio što homogeniji kontakt između uzorka i Au sloja od 2 nm. Zatim je deponiran deblji sloj do 100 nm većom brzinom (0,12 nm/s).

### 3.4. Tehnike karakterizacije uzoraka

#### 3.4.1. Pretražna elektronska mikroskopija i energijski disperzivna rendgenska spektroskopija

Jedna od osnovnih tehnika za karakterizaciju morfologije nanostrukturiranih materijala je pretražna elektronska mikroskopija (eng. *scanning electron microscopy*, SEM). Suvremeni SEM uređaji sastoje se od elektronskog cilindra, komore za uzorke, upravljačkog računala i prateće vakuumske opreme i sustava za hlađenje. Elektronska kolumna sastoji se od elektronskog topa, odnosno katode koja je spojena na visoki napon (30 – 40 kV) koja stvara elektronski snop, elektronske optike (kondenzatorske i objektivne elektromagnetne leće, aperture, stigmatore) koji omogućuje uvećanje, fokusiranje i oblikovanje snopa u elektronsku probu, i pretražne zavojnice koje kontroliraju probu na način koji omogućava pretražni režim rada (eng. *scan*). Unutar elektronske kolumne i komore za uzorke je vakuum kako bi se izbjegla interakcija elektronske zrake s česticama plinova. Unutar SEM-a postoje različiti detektori koji pretvaraju sakupljene signale dobivene sekundarnim i/ili povratno raspršenim elektronima u slike.

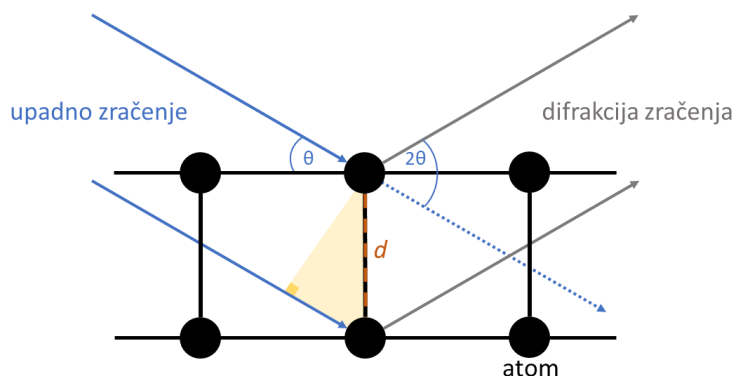
U sklopu SEM instrumenata također mogu postojati detektori koji sudjeluju u analizi rendgenskih zraka nastalih interakcijom elektronske zrake s uzorkom. U slučaju kad elektronska zraka izbije elektron uzorka koji se nalazi u orbitalama bližim jezgri (niže energije) dolazi do prelaza elektrona iz viših orbitala (više energije) na mjesto izbijenog elektrona pri čemu se oslobađa energija u obliku rendgenskih zraka koja je jednaka razlici energija orbitala. Budući da svaki element ima elektronske orbitale s karakterističnim energijskim nivoima posljedično postoje i različite karakteristične emitirane rendgenske zrake koje su specifične za određeni element. Ovisno o energijskim pozicijama emitiranih rendgenskih zraka može se doći do zaključaka koji su elementi prisutni u uzorku i u kojem udjelu. Tehnika koja koristi navedeni princip rada zove se energijska disperzivna rendgenska spektroskopija (eng. *energy dispersive X-ray spectroscopy*, EDS). Tehnika se temelji na interpretaciji spektra karakterističnih rendgenskih zraka koje nastaju pri interakciji elektronskih zraka s mjerenim uzorkom [143].

U sklopu doktorskog rada površinska morfologija uzoraka bila je karakterizirana pretražnim elektronskim mikroskopom s emisijom elektrona primjenom polja (FE-SEM) JEOL JSM-700F pri naponu 5 kV i pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM) Tescan Vega3 pri naponu od 10 – 15 kV. EDS bio je izmjeren na FE-SEM uređaju u kojemu je bio EDS detektor od Oxford Instruments. Za snimanje bočnih presjeka SEM-om uzorci bili su prepolovljeni s prethodnim zarezivanjem dijamantnim rezačem po poleđini FTO-a (stakla). Polovice uzoraka

su zatim bile stavljene na držač uzoraka u SEM-u koji je zatim nakošen za  $70^\circ$  u odnosu na uobičajen režim mikroskopiranja. Za potrebe snimanja SEM-om na uzorke se nije nanosio sloj zlata.

### 3.4.2. Rendgenska difrakcija

Rendgenska difrakcija (eng. *X-ray diffraction*, XRD) je jedna od fundamentalnih metoda za karakterizaciju kristalne strukture materijala. Sustavom katodne cijevi, kolimatora i monokromatora dobiva se kolimirano monokromatsko rendgensko zračenje, čija valna duljina ovisi o materijalu od kojega je katoda. Najčešća katoda je od Cu kojom se dobiva rendgensko zračenje valne duljine  $1.54 \text{ \AA}$  (Cu  $K\alpha$ ). Interakcijom upadnog snopa rendgenskih zraka s uzorkom (slika 41.) odnosno s njegovom kristalnom rešetkom, dolazi do difrakcije (ogiba) rendgenskih zraka. Ovisno o kutu difrakcije dolazi do konstruktivne i destruktivne interferencije što se registrira detektorom [144].



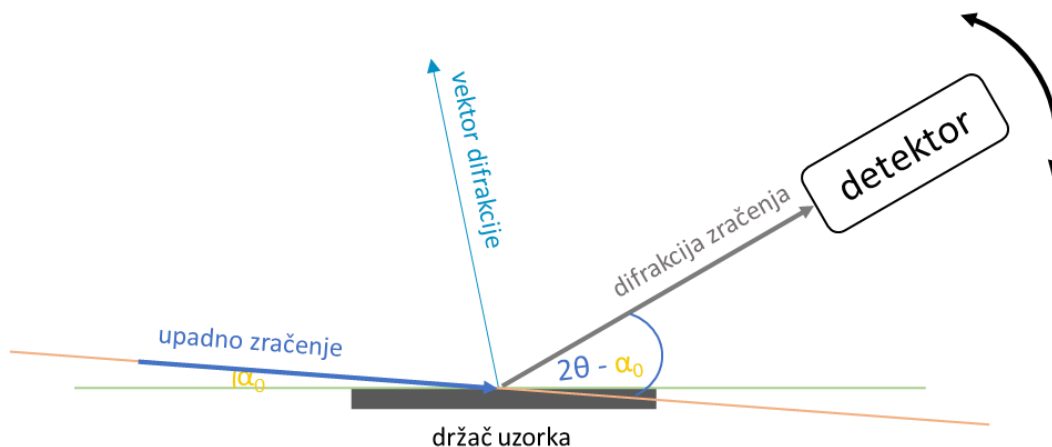
Slika 41. Prikaz difrakcije upadne rendgenske zrake na kristalnoj rešetci [145].

Braggov zakon (jednadžba 3.1) opisuje za koje se vrijednosti kuta  $\theta$  dobivaju difrakcijski maksimumi, odnosno konstruktivne interferencije difraktiranog zračenja u ovisnosti o valnoj duljini  $\lambda$  upadnog zračenja i razmaku ravnina kristalne rešetke  $d_{hkl}$ . Konstruktivne interferencije se događaju kada je relacija  $2d\sin\theta$  po Braggovom zakonu jednaka cjelobrojnoj vrijednosti valne duljine ( $n = 1, 2, 3$  itd.).

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (3.1)$$

Detekcijom XRD signala dobiju se karakteristični difrakcijski maksimumi različitih intenziteta. Iz položaja maksimuma može se odrediti kristalna struktura materijala, razmak ravnina kristalne rešetke i ostali parametri ćelije, a iz širina maksimuma može odrediti i veličina kristalnih zrna, dok se iz pozicije i širine maksimuma mogu dobiti informacije o naprezanju u kristalnoj rešetci uzoraka (eng. *strain*).

U slučaju karakterizacije tankih filmova koristi se rendgenska difrakcija pri fiksnom malom upadnom kutu (eng. *grazing incidence X-ray diffraction*, GIXRD; slika 42.) kako bi se poboljšala osjetljivost metode (omjer signala i šuma). Malim upadnim kutom  $\alpha_0$  rendgenske zrake smanjuje se dubina prodiranja rendgenske zrake u uzorak. Na taj se način povećava površinska osjetljivost metode, te je time prikladnija za tankofilmne uzorke.

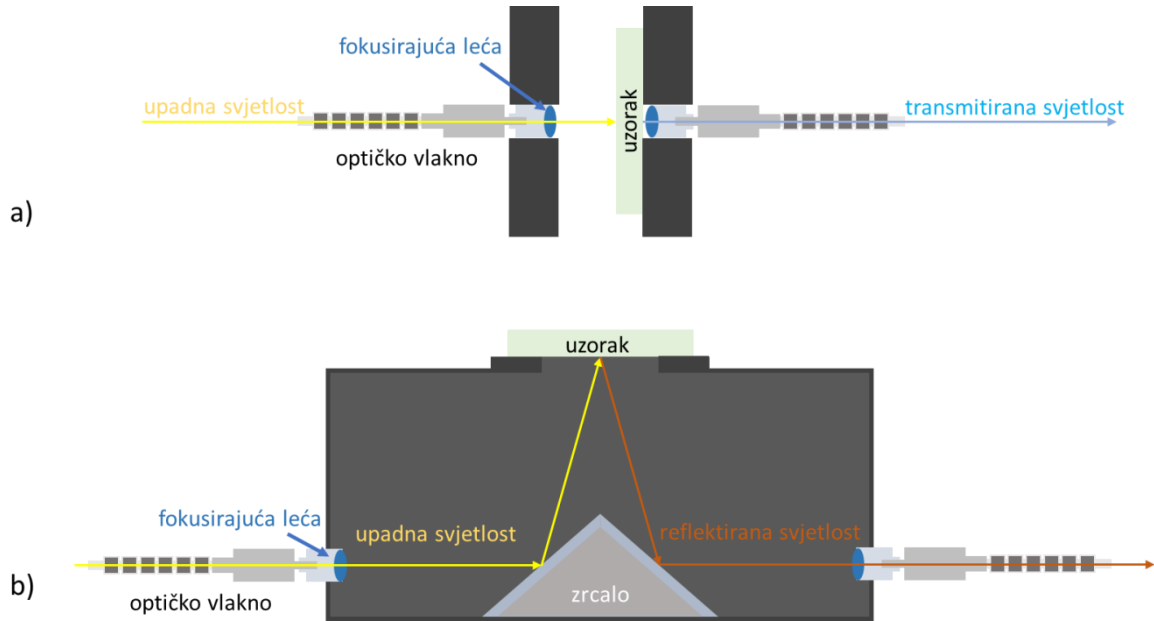


Slika 42. GIXRD geometrije snimanja rendgenske difrakcije.

Kristalna struktura pripremljenih uzoraka karakterizirana je GIXRD. Korišten je difraktometar Siemens D5000 (Dresden, Njemačka) s Cu anodom, Göbelovim zrcalom i grafitnim monokromatorom ispred točkastog detektora. Difraktogrami su snimani u rasponu  $2\theta = 20 - 70^\circ$  s korakom  $0,05^\circ$ , te pri upadnom kutu  $\alpha_0 = 1,3^\circ$ . Za BTO uzorke pripremljene sol-gel reakcijom i magnetronskim rasprašivanjem koristio se GIXRD difraktometar na MCX liniji sihnrotrona Elettre u Trstu. Koristila se upadna zraka valne duljine  $0,155 \text{ nm}$  ( $8 \text{ keV}$ ) pri upadnim kutem od  $\alpha_0 = 0,7^\circ$  u rasponu  $2\theta = 20 - 70^\circ$  s korakom  $0,01^\circ$ . Analiza difraktograma je provedena usporedbom s podacima iz ICDD PDF baza (*International Centre for Diffraction Data, Powder Diffraction File*).

### 3.4.3. UV-Vis spektroskopija

Ultraljubičasta i vidljiva (UV-Vis) spektroskopija je često korištena tehnika karakterizacije optičkih svojstava tankih filmova, prahova, kapljevina itd. u kojoj se prati promjena intenziteta upadne zrake u cijelom UV-Vis spektru prolaskom kroz uzorak (transmitancija  $T$ ) ili refleksijom s površine uzorka (reflektancija  $R$ ). Na slici 43. prikazan je eksperimentalni postav mjerenja  $T$  i  $R$ . Koristi se izvor svjetla (UV-Vis raspon), te sustav optičkih vlakana, leća, zrcala (u slučaju mjerenja  $R$ ) i detektora za analizu transmitiranog/reflektiranog zračenja.



Slika 43. Skica eksperimentalnih postava za mjerenje: a) transmitancije i b) reflektancije na uzorcima tankog filma.

Udio zračenja koje uzorak apsorbira (apsorbancija  $A$ ) je razlika intenziteta upadne zrake i zbroja  $T$  i  $R$  (izraženo u postocima):

$$A = 100 \% - T - R \quad (3.2)$$

Optička svojstva materijala u slučaju njihove primjene u fotokatalizi i solarnim ćelijama su izrazito bitna jer govore o interakciji materije i zračenja, te količini zračenja kojeg materijal apsorbira ili propušta. Lambert-Beerov zakon, prikazan jednačbom 3.3, daje uvid u ponašanje apsorbativne materije. Prikazuje promjenu intenziteta upadne zrake  $I_{in}$  ovisno o koeficijentu apsorpcije  $\alpha$  i putu svjetlosti  $x$  kroz materijal [20]:

$$I(x) = I_{in} e^{-\alpha x} \quad (3.3)$$

gdje se  $\alpha$  može izračunati pomoću jednačbe [20]:

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (3.4)$$

gdje je  $k$  koeficijent ekstinkcije.

Za poluvodičke sustave, informacija o  $E_g$  je izrazito bitna. Jedna od metoda kojom se može izračunati  $E_g$  je Taucovim proračunom prikazanog u jednačbi 3.5 [146,147],

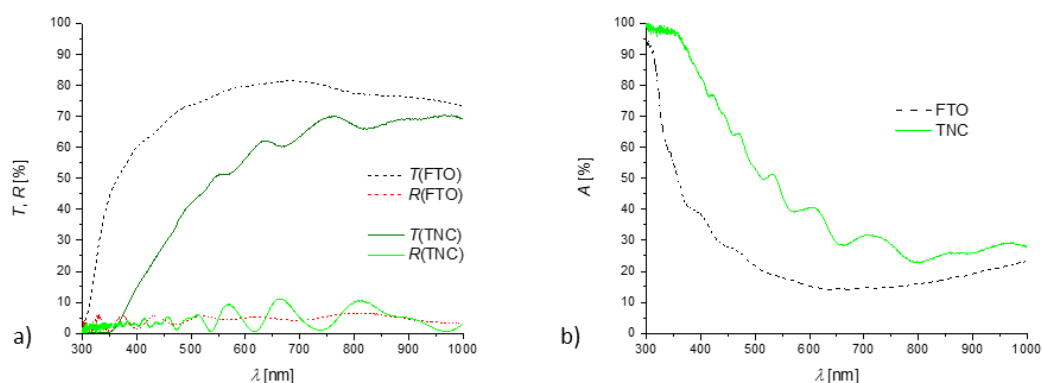
$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}} = K(h\nu - E_g) \quad (3.5)$$

gdje je  $h$  Planckova konstanta,  $K$  koeficijent proporcionalnosti,  $\nu$  frekvencija fotona. Simbol  $n$  u ovom slučaju opisuje prirodu elektronskog prijelaza, odnosno tip prijelaza iz valentne u vodljivu vrpcu. Ukoliko je  $n = 1/2$ , jednačba se rješava za direktne dozvoljene prijelaze,  $n =$



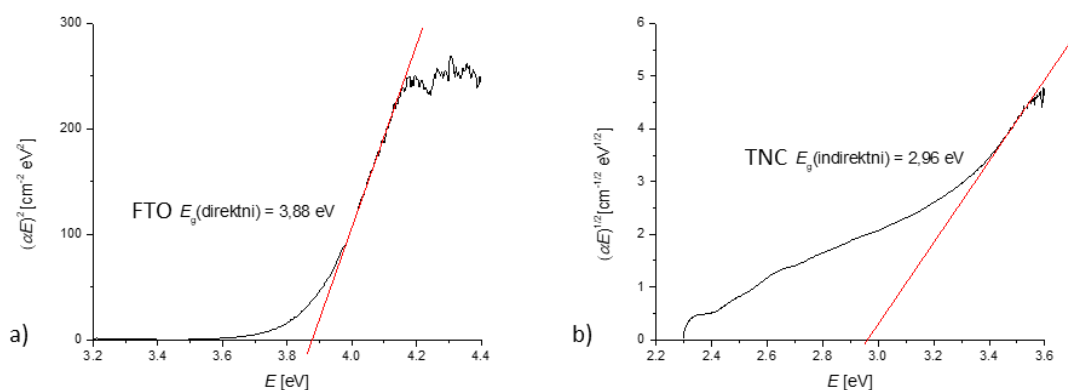
3/2 za direktne zabranjene prijelaze,  $n = 2$  za indirektne dozvoljene prijelaze,  $n = 3$  za indirektne zabranjene prijelaze [147].

Mjerenja transmitancije i reflektancije UV-Vis spektra provedena su spektrometrom Ocean Optics HR4000 i svjetlom iz deuterijske i Xe svjetiljke. Transmitirano i reflektirano zračenje bilo je detektirano u području 350 – 1000 nm. Primjere izmjerenih  $T$  i  $R$  TNC i podloge FTO može se vidjeti na slici 44. a). Iz rezultata tih mjerenja i pomoću jednadžbe 3.2 moguće je izračunati  $A$  prikazanu na slici 44. b).



Slika 44. Izmjerene a) transmitancije i reflektancije, te izračunate b) apsorbancije primjera TNC i podloge FTO.

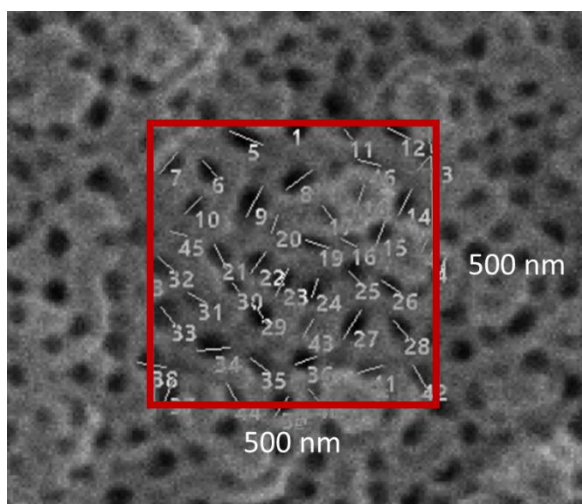
U rezultatima  $T$  i  $A$  može se vidjeti da postoje definirani apsorpcijski rubovi za pojedine materijale u UV dijelu spektra što je posljedica  $E_g$  FTO,  $\text{TiO}_2$  i stakla (7,1 – 7,8 eV) [148]. Na slici 45. izračunate su vrijednosti  $E_g$  pomoću jednadžbe 3.5. Za FTO koristio se  $n = 1/2$  za direktne dozvoljene prijelaze ( $E_g = 3,88$  eV; slika 45. a)), dok se za TNC koristio  $n = 2$  za indirektne dozvoljene prijelaze ( $E_g = 2,96$  eV; slika 45. b)).



Slika 45. Izračun  $E_g$  za: a) FTO i b) primjer TNC.

### 3.4.4. Morfološka ispitivanja i profilometrija TNC

Debljina filmova Ti i TNC se eksperimentalno utvrđivala profilometrom KLA Alpha-Step D600 te analizom SEM slika bočnih presjeka uzoraka. U tu svrhu koristio se programski paket Gwyddion koji ima mogućnost određivanja dimenzija na SEM mikrografima. Također se iz mikrografa površine TNC slojeva mjerio promjer pora TNC. Promjer pora TNC se određivao na području veličine  $500 \times 500$  nm kao što je prikazano na slici 46., iz čega se određivala srednja vrijednost promjera i broj pora (na površini  $0,25 \mu\text{m}^2$ ).



Slika 46. Primjer SEM slike površine TNC sloja s označenim promjerima TNC. Crvenim pravokutnikom je označeno analizirano područje veličine  $500 \times 500$  nm.

### 3.4.5. Električna mjerenja

#### 3.4.5.1. Impedancijska spektroskopija

Za interpretaciju rezultata eksperimenata mjerenja impedancije često se koriste ekvivalentni električni krugovi koji mogu biti pojedinačni, kombinacija serijski ili paralelno spojenih elektroničkih elemenata (otpornici, zavojnice, kondenzatori itd.). U slučaju modeliranja rezultata impedancijskih mjerenja najčešće prikladni ekvivalentni strujni krug je spoj paralelno spojenog otpornika  $R$  i kondenzatora  $C$ , odnosno RC krug (slika 47. plava gornja polukružnica). Ukupna recipročna vrijednost impedancije paralelnog RC ( $Z_{RC}$ ) kruga je suma recipročne impedancije otpornika  $Z_R$  i kondenzatora  $Z_C$ :

$$\frac{1}{Z_{RC}} = \frac{1}{Z_R} + \frac{1}{Z_C} \quad (3.6)$$

U slučaju otpornika, promjena frekvencije ne utječe na vrijednost  $R$ . Otpor  $R$  zbog toga nema imaginarnu komponentu (struja je u fazi s naponom):

$$Z_R = R + 0i \quad (3.7)$$

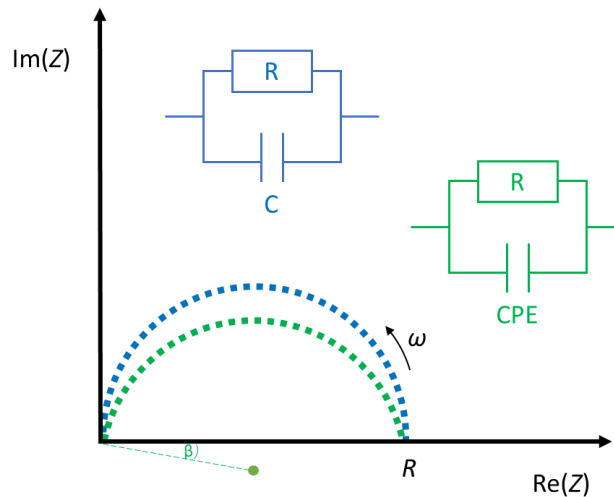
U slučaju kondenzatora ukupna impedancija  $Z_C$  ne ovisi o realnoj komponenti, već o imaginarnoj koja je funkcija kapaciteta  $C$  i kutne frekvencije  $\omega$ :

$$Z_C = 0 - \frac{1}{\omega C} i \quad (3.8)$$

Koristeći jednadžbe 3.6 – 3.8 može se prikazati  $Z_{RC}$  kao kompleksna veličina, odnosno suma realne i imaginarne komponente:

$$Z_{RC} = \frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R^2} - \frac{\omega C R^2}{1 + \omega^2 C^2 R^2} i \quad (3.9)$$

Modeliranjem impedancijskog odziva RC kruga dobiva se polukružnica s ishodištem (0,0) i krajnjom točkom (pri nižim frekvencijama) koja odgovara ohmskom otporu  $R$  ( $R,0$ ) [149]. Međutim u realnim slučajevima impedancijski odziv je oblikom sličniji polukružnici čiji je centar ispod x osi, odnosno s pripadajućim kutom odklona  $\beta$ .



Slika 47. Prikaz ekvivalentnog strujnog kruga paralelno spojenog otpornika i kondenzatora te impedancijskog odziva u kompleksnoj ravni [149].

Pomak polukružnice je posljedica neidealnosti mjenjenog sustava zbog nehomogenosti materijala i raspodjele vremena električne relaksacije unutar odziva volumena sustava. Pomak se ne može aproksimirati koristeći paralelni RC krug, već se koristi element konstantne faze (eng. *constant phase element*, CPE). CPE predstavlja kombinirana svojstva idealnog otpornika i kondenzatora, dok se impedancija CPE elementa  $Z_{CPE}$  određuje jednadžbom:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{A_0 (i\omega)^{\psi_k}} \quad (3.10)$$

u kojoj su  $A_0$  i  $\psi_k$  frekvencijski neovisne konstante.  $\psi_k$  je empirijska konstanta koja je u rasponu 0 – 1, te ukoliko je  $\psi_k = 1$ , CPE se ponaša kao idealan kondenzator i nema depresije (pomaka) polukružnice, a ukoliko je vrijednost  $\psi_k = 0$ , CPE se ponaša kao idealni otpornik [149]. Stvarna vrijednost kapaciteta  $C$  CPE elementa može se izračunati:

$$C = A_0 (\omega_{max})^{\psi_k - 1} \quad (3.11)$$

gdje je  $\omega_{\max}$  maksimum kutne frekvencije koji odgovara frekvencijskom maksimumu impedancijske polukružnice CPE elementa.  $A_0$  se može aproksimirati kao kapacitet  $C$  ukoliko je vrijednost  $\psi_k$  bliska 1. Vrijednosti kapaciteta se mogu približno pripisati određenim fenomenima ovisno o njegovom iznosu prema tablici 2. [150].

Tablica 2. Iznosi kapaciteta i njihova moguća interpretacija

Kapacitet [F]	Odgovoran fenomen
$10^{-12}$	unutrašnjost materijala, cjeloviti materijal
$10^{-11}$	druga, manje zastupljena faza
$10^{-11} - 10^{-8}$	granica zrna
$10^{-10} - 10^{-9}$	unutrašnjost ili cjeloviti feroelektrični materijal
$10^{-9} - 10^{-7}$	površinski sloj
$10^{-7} - 10^{-5}$	međufazna interakcija uzorka i podloge
$10^{-4}$	elektrokemijska reakcija

Impedancijska spektroskopija (IS) je tehnika mjerenja dinamike nosioca naboja unutar materijala ili na granicama faza krutina ili tekućina. Koristi se za poluvodičke, ionske, miješane elektronske – ionske i izolatorske (dielektrične) sustave vodljivosti. Najčešće korišteni način mjerenja impedancije je pri jednoj frekvenciji napona  $f$  ili struje uz praćenje odziva promjene faze, amplitude, realnih i imaginarnih komponenti struje. Međutim, budući da je impedancija ovisna o frekvenciji, odnosno kutnoj frekvenciji, moguće je mjerenjem u širokom rasponu frekvencija (spektroskopski pristup) dobiti više informacija o:

- a) svojstvima materijala kao što su vodljivost, dielektrična konstanta, pokretljivost naboja, ravnotežne koncentracije nosioca naboja, pobuđivanje i rekombinacija unutar materijala,
- b) svojstvima međufazne granice elektroda – materijal kao što su konstante adsorpcije i reakcija, kapacitet međufazne granice materijala i difuzijskog koeficijenta neutralnih vrsta u elektrodi [149].

Za mjerenje električne provodnosti tankih filmova na FTO podlogama koristila se metoda impedancijske spektroskopije (IS). Korišten je Novocontrol Alpha-A Dielectric

spektrometar u rasponu frekvencija od 0,1 Hz do 1 MHz pri naponu od 50 mV u atmosferi dušika, u temperaturnom intervalu 30 – 210 °C. Za svaki uzorak provedena su mjerenja tijekom grijanja i hlađenja u navedenom temperaturnom intervalu. Au kontakti na površini uzoraka (4 × 2 mm) deponirani su Sputter Coater SC7620 uređajem za fizikalnu depoziciju. Za provođenje mjerenja, odnosno povezivanja kontakata i instrumenata korištena je platinasta žica, koja je bila fiksirana na stražnji (Au) i prednji (FTO) kontakt poliimidnom (KAPTON) trakom. Za modeliranje eksperimentalnih podataka koristio se programski paket ZView.

#### 3.4.5.2. Ciklička voltametrija

Ciklička voltametrija (CV) je elektrokemijska metoda ispitivanja materijala (elektrode) ili analita u elektrolitu kojom se mjeri strujni odziv sustava na linearnu promjenu potencijala  $E$  u dva smjera ( $E_1 \rightarrow E_2 \rightarrow E_1$ ), često pri konstantnoj brzini promjene razlike potencijala. Mijenjanje brzine promjene potencijala u različitim mjerenjima CV omogućava uvid u procese i mehanizme koji se odvijaju na i između elektroda kao npr. adsorpcija, difuzija, kemijske reakcije. Oblik krivulje daje uvid o kakvom procesu je riječ, odnosno radi li se o reverzibilnom, ireverzibilnom ili kvazireverzibilnom procesu, te ovisi li o koncentraciji elektrolita, analita, pH, temperaturi i brzini promjene napona.

U CV mjerenju u kojem se dobije reverzibilna krivulja kao na slici 48. a), prijenos naboja pri svim potencijalima odvija se brže nego prijenos reaktanata uslijed koncentracijskog gradijenta u elektrolitu, odnosno difuziji. U mjenom sustavu s reverzibilnim CV odzivom odvija se reverzibilna redoks reakcija:

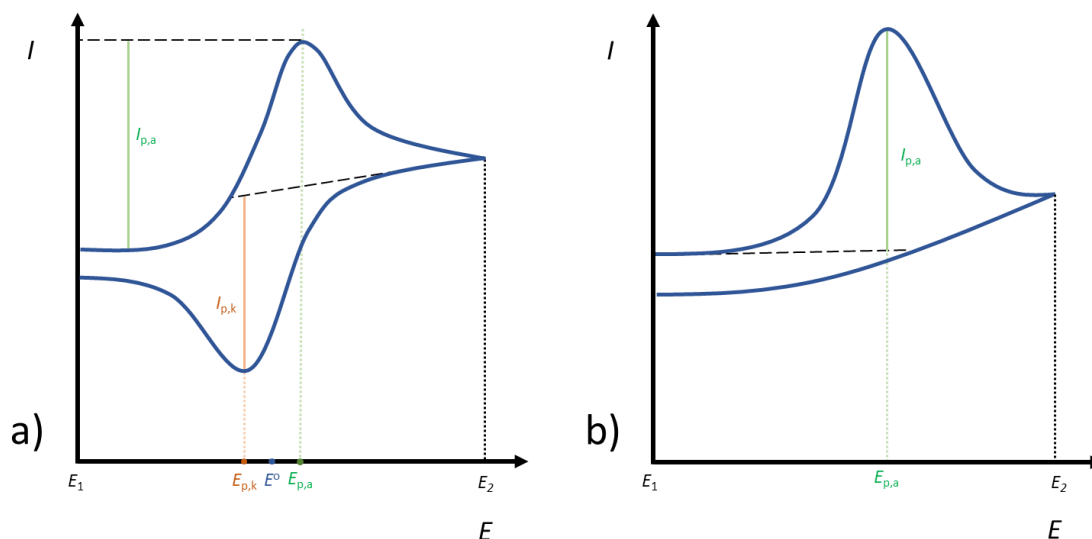


gdje je broj elektrona koji sudjeluju u redoks reakciji  $z$ , oksidirana  $oks$ , a reducirana vrsta  $red$ . Na površini elektrode se konstantno održava ravnotežno stanje definirano Nernstovom jednadžbom, dok je strujni odziv ovisan o dopremi reaktanta na površinu elektrode:

$$E_p = E^o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{oks}^n}{a_{red}^m} \quad (3.13)$$

gdje je elektrodni potencijal redoks sustava  $E_p$ , standardni elektrodni potencijal redoks sustava  $E^o$ , opća plinska konstanta  $R$ , temperatura  $T$ , Faradayeva konstanta  $F$ , aktiviteti oksidiranog i reduciranog  $a_{oks}$  i  $a_{red}$ , te stehiometrijski koeficijenti oksidiranog i reduciranog oblika  $n$  i  $m$ . U slučaju da se dobije krivulja kao u slici 48. b) koja odgovara ireverzibilnom procesu, tj. ukoliko nedostaje katodni maksimum pri povratnoj promjeni potencijala, prijenos naboja je izuzetno spor u odnosu na brzinu difuzije reaktanta ili je došlo do ireverzibilne kemijske reakcije. Također postoje i kvazireverzibilni sustavi koji pokazuju reverzibilnost pri niskim, a

ireverzibilnost pri visokim brzinama promjene napona što može biti posljedica prevelike koncentracije i/ili spore difuzije iona u elektrolitu te sporih reakcijskih kinetika [151].



Slika 48. CV krivulje: a) reverzibilnog i b) ireverzibilnog sustava [151].

U slučaju reverzibilnog procesa na početku CV povećanjem potencijala radne elektrode dolazi do povećanja iznosa struje koje je uzrokovano porastom brzine oksidacije na elektrodi, budući da se oksidacijom doniraju elektroni elektrodi. Vrijednost struje raste sve do potencijala anodnog maksimuma  $E_{p,a}$  (anodna struja  $I_{p,a}$ ), nakon čega dolazi do trenutačne oksidacije svih čestica na površini elektrode pristiglih difuzijom. Oksidacijom se troši reaktant iz otopine u sloju uz elektrodu, te se smanjuje dobava reaktanta difuzijom, što uzrokuje opadanje vrijednosti struje sve do predodređene vrijednosti potencijala  $E_2$ . Zatim se mjerenje CV provodi u drugom smjeru ( $E_2 \rightarrow E_1$ ). Iako se smanjuje vrijednost potencijala, proces oksidacije i dalje traje, budući da je potencijal radne elektrode znatno pozitivniji od standardnog elektrodnog potencijala redoks sustava  $E^o$  (slika 48. a)):

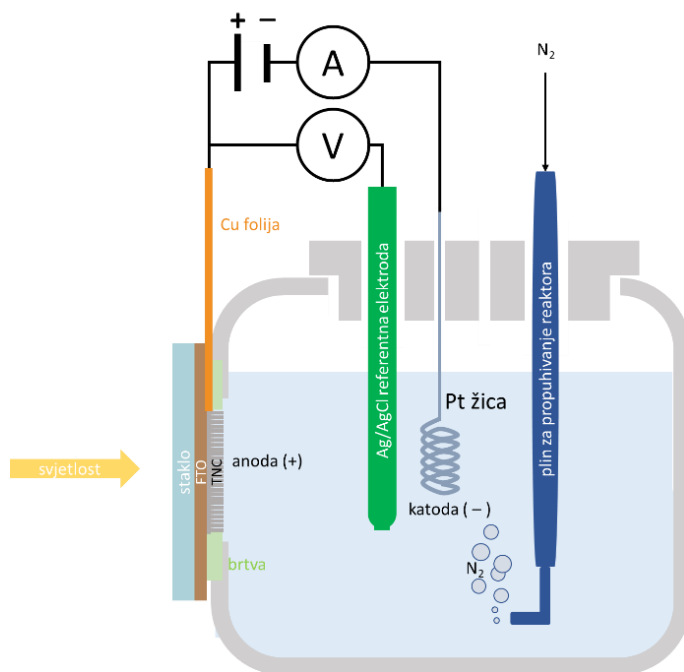
$$E^o = \frac{E_{p,a} + E_{p,k}}{2} \quad (3.14)$$

Smanjivanjem potencijala ispod vrijednosti  $E^o$  započinje proces redukcije, prvenstveno oksidiranih vrsta uz samu površinu elektrode. Raste struja redukcije sve do njene maksimalne vrijednosti pri potencijalu katodnog maksimuma  $E_{p,k}$  (katodna struja  $I_{p,k}$ ). Daljnjim smanjivanjem potencijala dolazi do trošenja reaktanta redukcijom uz površinu elektrode te opada vrijednost redukcijske struje.

Uobičajeno je pri korištenju CV za karakterizaciju nekog novog sustava napraviti nekoliko kvalitativnih ispitivanja kako bi se dobio uvid u ponašanje sustava. Koristi se širok

raspon potencijala i širok raspon brzine promjene potencijala. Prati se promjena u broju i veličini maksimuma struje i općenito u obliku krivulje.

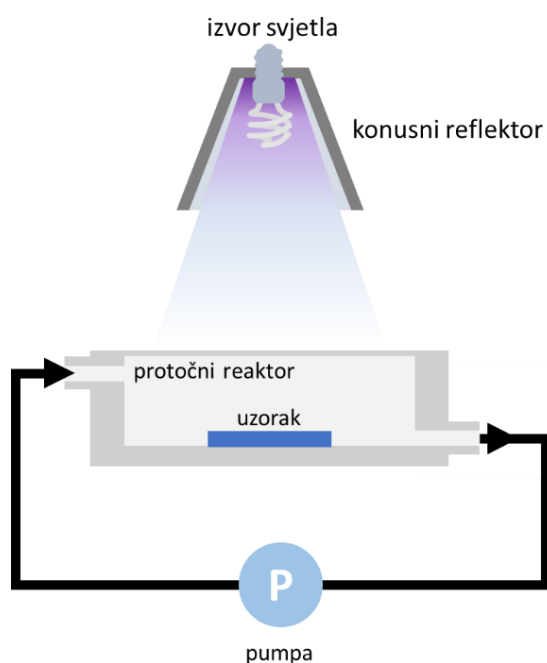
U sklopu doktorskog rada mjerenje cikličke voltometrije (CV) provedeno je Keithley 2450-EC uređajem u troelektrodnoj ćeliji (slika 49.) u mraku i pri osvjetljenju. Izvor svjetla bila je Xe lampa kalibrirana na standardnu vrijednost upadnog zračenja od  $100 \text{ mW/cm}^2$  koristeći referentnu silicijevu solarnu ćeliju. Uzorci su služili kao radna elektroda, platinska žica kao katoda, dok je referentna elektroda bila Ag–AgCl elektroda. Elektrolit je bio vodena otopina 100 mM kalijevog sulfata [152] i 10 mM natrijevog hidroksida. Mjerenja su provedena uz konstantno propuhivanje elektrolita mjehurićima dušika radi miješanja i uklanjanja kisika iz sustava. U elektrolit je dodan NaOH kako bi se olakšalo mjerenje odnosno pojačao odziv fotooksidacijske struje budući da su se uzorci osvjetljavali s poleđine. NaOH povećava koncentraciju  $\text{OH}^-$  iona (raste vrijednost pH) koji sakupljaju fotopobuđene šupljine s površine uzorka na način da reagiraju s šupljinama tvoreći radikal  $\cdot\text{OH}$ . Takav mehanizam sakupljanja fotopobuđenih šupljina poboljšava razdvajanje fotopobuđenih nosioca naboja što rezultira porastom odziva jakosti struje [153]. Za sva CV mjerenja koristila se promjena potencijala od  $50 \text{ mV/s}$ , dok se samo mjerenje ponavljalo pet puta kako bi se utvrdila ponovljivost mjerenja i stabilnost uzoraka.



Slika 49. Mjerni postav CV mjerenja.

### 3.4.6. Fotokatalitička mjerenja

Za fotokatalitička mjerenja koristio se protočni fotokatalitički reaktor volumena 30 mL prikazan na slici 50. Kao izvor upadnog zračenja korištena je svjetiljka visokog UVB intenziteta JBL Reptile Desert UV, 15 W, 6500 K s konusnim reflektorom. Intenziteti zračenja mjereni su na lokaciji gdje su se stavljali uzorci koristeći UVP UVX radiometar ( $I_{UVB} = 1,35 \text{ mW/cm}^2$  i  $I_{UVA} = 2,45 \text{ mW/cm}^2$ ) i HT304 mjerac solarne radijacije ( $I_{Vis} = 2,52 \text{ mW/cm}^2$ ). Uzorci su stavljeni okomito na smjer upadnog zračenja na dno reaktora. U ispitivanju fotokatalitičke aktivnosti koristila se vodena otopina diklofenaka (15 mg/L) kao modelna onečišćujuća aktivna farmaceutska tvar. Reakcijska smjesa diklofenaka i vode recirkulirana je u protočnom reaktoru protokom 120 mL/min kako bi se osiguralo miješanje sustava. Prije početka mjerenja reakcijska smjesa je bila recirkulirana preko uzoraka 15 min u mraku kako bi se ostvarila ravnoteža adsorpcije i desorpcije diklofenaka na uzorcima. Uključivanjem izvora svjetla započinje mjerenje fotokatalitičke aktivnosti u trajanju 60 min. Praćenje fotokatalitičke razgradnje provodilo se uzorkovanjem reakcijske smjese u triplicatu po 50  $\mu\text{L}$  u vremenima  $t = 0, 20, 40, 60$  min nakon početka eksperimenta. Sva mjerenja su ponovljena kako bi se uklonila potencijalna operativna pogreška. Praćenje promjene koncentracije diklofenaka provodilo se pomoću HPLC sustava Agilent Technologies 1200 series. Za određivanje stabilnosti DIC u mjernim uvjetima provelo se ispitivanje razgradnje DIC bez prisustva fotokatalizatora, odnosno pratila se promjena koncentracije DIC uslijed fotolize u istim vremenskim intervalima.

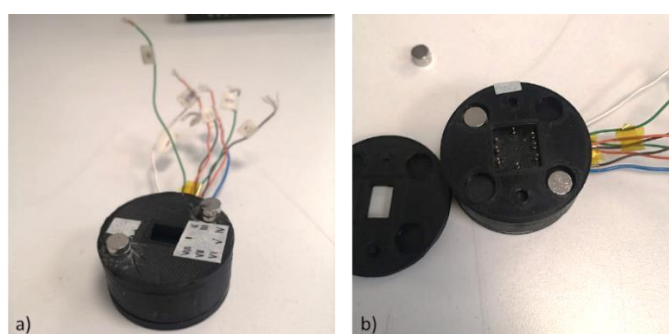


Slika 50. Eksperimentalni postav za fotokatalitičku razgradnju.



### 3.4.7. $I$ - $V$ karakteristike solarnih ćelija

$I$ - $V$  karakteristike solarnih ćelija, prikazane kao ovisnosti gustoće struje o naponu  $j$ - $V$  mjerene su na dvije lokacije. Preliminarno istraživanje provedeno je na Institutu Ruđer Bošković (IRB) u Zagrebu pri 25 °C, atmosferskom tlaku izvan inertne atmosfere koristeći Keithley 2450-EC mjernog uređaja, Xe lampe i posebno dizajniranog mjernog kućišta napravljenog tehnikom 3D ispisa korištenjem akrilonitril-butadien-stirenskog (ABS) filameta (slika 51. a) i b)). Dobar kontakt zlatnih elektroda na PSC i priključnih kablova mjernog instrumenta osiguran je tzv. *pogo pin* elektrodama zaobljenog vrha i ugrađenom oprugom kako bi se spriječilo oštećivanje i probijanje strukture PSC i kratkog spoja.



Slika 51. Kućište za strujno-naponsku karakterizaciju solarnih ćelija pri osvjetljenju i u mraku: a) zatvoreno i b) otvoreno gdje se vide *pogo pin* elektrode.

Finalno istraživanje je provedeno na Tehničkom sveučilištu u Grazu (TU Graz) u Austriji, u Institutu za kemiju i tehnologiju materijala, u inertnoj dušikovoj atmosferi (*glovebox*) kako bi se izbjegla degradacija ćelija zbog vlage i kisika. Mjerenja su provedena s izvorom svjetla Dedolight DLH500 i Keithley 2400 mjernog uređaja. Tijekom svih mjerenja koristila se brzina promjena potencijala od 20 mV/s od –50 do 1100 mV. Rezultati mjerenja bili su normirani na površinu zasebnih ćelija koja je bila 0,09 cm<sup>2</sup>.

Svi izvori svjetla za mjerenja  $I$ - $V$  karakteristika u sklopu ovog doktorskog rada bili su kalibrirani na standardnu vrijednost upadnog zračenja od 100 mW/cm<sup>2</sup> koristeći referentnu silicijevu solarnu ćeliju.

Kao što je uobičajeno u pratećoj suvremenoj literaturi, u ovom doktorskog radu prikazuju se samo rezultati mjerenja  $j$ - $V$  karakteristika najboljih PSC ćelija. Parametri  $V_{oc}$ ,  $j_{sc}$ , FF,  $\eta$ ,  $R_s$  i  $R_p$  računani su iz  $j$ - $V$  karakteristika kao srednje vrijednosti minimalno 3 ćelija (na jednom ili više ponovljenih uzoraka). Porast svih parametara osim  $R_s$  (željene su što niže vrijednosti) ukazuju na poboljšanje kvalitete PSC, te će oni uz  $j$ - $V$  karakteristike PSC služiti kao glavni alati za istraživanje TNC i BTO/TNC kompozitnog materijala kao ETL-a i za utvrđivanje optimalnih uvjeta pripreme PSC.

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Priprema i optimizacija TNC

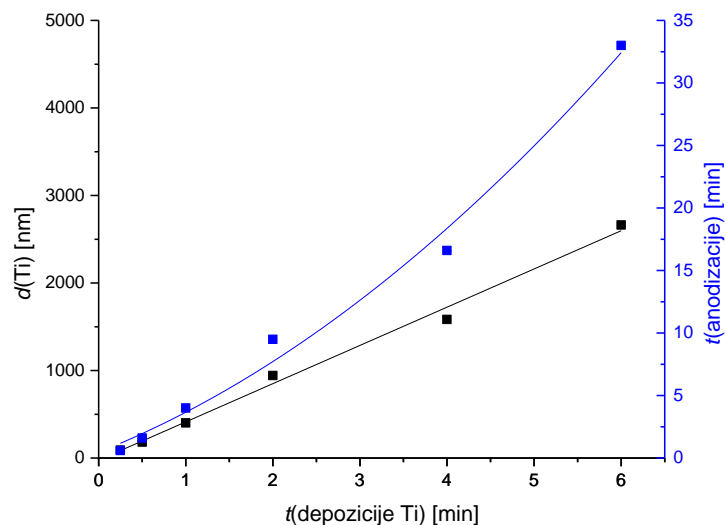
U procesu optimizacije TNC proučavao se utjecaj debljine tankog filma Ti i uvjeti anodizacije (udjeli vode i  $\text{NH}_4\text{F}$  u etilen-glikolu, napon) na morfologiju, homogenost anodiziranog područja na mikro i makro skali, te na optička svojstva. Optimizacija je provedena kako bi se odredili optimalni uvjeti pripreme TNC za primjenu u fotokatalizi i solarnim ćelijama. Sva mjerenja i karakterizacije TNC filmova provedena su nakon anodizacije i žarenja u peći pri  $450\text{ }^\circ\text{C}$  2 h.

#### 4.1.1. Utjecaj debljine tankog filma Ti na TNC

Za istraživanje utjecaja debljine tankog filma Ti na konačnu morfologiju i kvalitetu TNC filma, mijenjano je trajanje depozicije Ti magnetronskim rasprašenjem. Pripremljeni su tanki filmovi Ti depozicijama u trajanju 0,25, 0,5, 1, 2, 4 i 6 h. Debljine slojeva izmjerene su profilometrom i navedene u tablici 3. Debljina Ti sloja linearno raste s trajanjem depozicije (slika 52.) što odgovara brzini rasta Ti sloja od  $7,18 \pm 0,18\text{ nm/min}$ . Anodizacija je provedena pri konstantnom naponu 40 V, koristeći etilen-glikolski elektrolit s dodatkom 0,6 wt %  $\text{NH}_4\text{F}$  i 2 vol%  $\text{H}_2\text{O}$ . Proces anodizacije se zaustavljao u trenutku naglog porasta vrijednosti anodizacijske struje. Trajanje anodizacije za svaki pojedini uzorak je navedeno u tablici 3 i prikazano na slici 52.

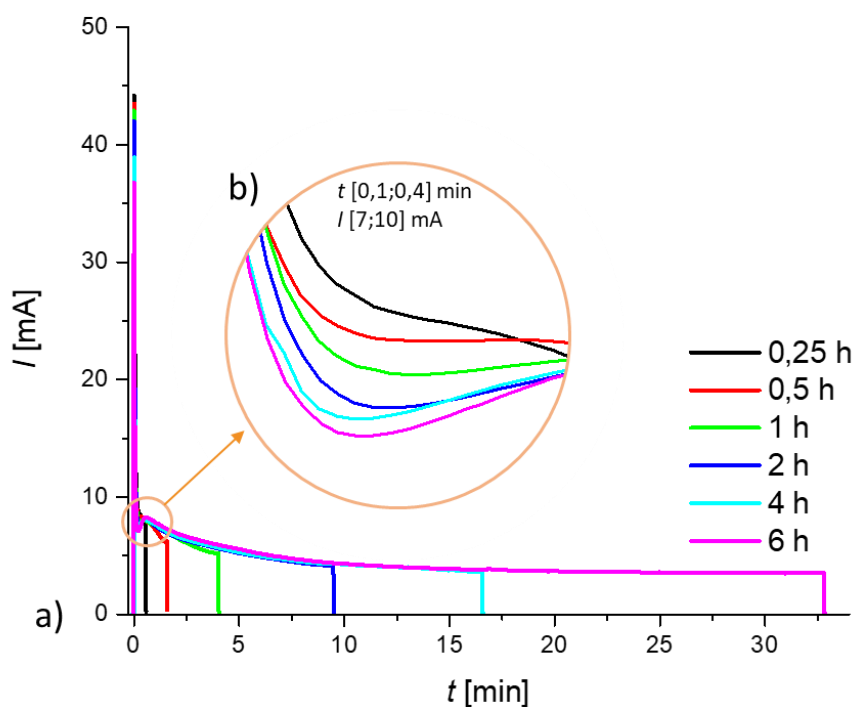
Tablica 3. Debljina pripremljenih filmova Ti izmjerena profilometrom i trajanje anodizacije

trajanje depozicije [h]	<b>0,25</b>	<b>0,5</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>4</b>	<b>6</b>
debljina Ti filma [nm]	90	182	402	943	1584	2662
trajanje anodizacije [min]	0,6	1,6	4,0	9,5	16,6	33,0



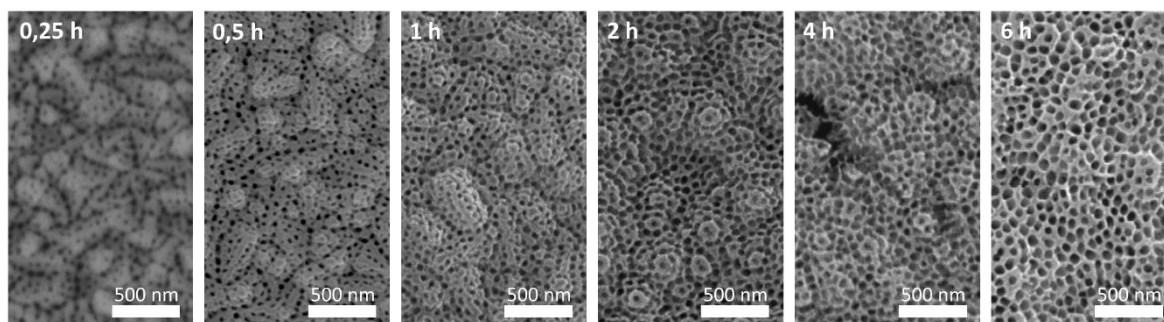
Slika 52. Debljina sloja i trajanje anodizacije u ovisnosti o trajanju depozicije Ti sloja.

Deblji filmovi prikazani na slici 53. a) pripremljeni depozicijama 1 – 6 h pokazuju karakterističnu vremensku ovisnost struje anodizacije prethodno objašnjenu u poglavlju 2.3.2. (slika 10.). Skraćivanjem depozicije, odnosno anodizacijom sve tanjih filmova (slika 53. b)) lokalni minimum (T3, slika 10.) postaje manje izražen u odnosu na deblje filmove jer je ograničen nastanak oksidnog sloja koji ima veći otpor. Također, raste i iznos struje lokalnog minimuma. Trajanje anodizacije za tanje filmove je značajno kraće (tablica 3.), budući da je anodizacija ubrzana jačim električnim poljem koje ubrzava i pojačava prodor  $F^-$  iona u oksidni sloj, što rezultira nelinearnom ovisnosti trajanja depozicije o debljini filma (slika 52.). Utjecaj jačeg električnog polja zamijećen je u inicijalnom skoku struje (T1 slika 10.), tj. što je tanji film Ti, jače je električno polje i veći je inicijalni skok struje kao što se vidi na slici 53.a).



Slika 53. Strujni odziv a) anodizacije filmova Ti različite debljine, b) uvećanje područja prvog lokalnog minimuma.

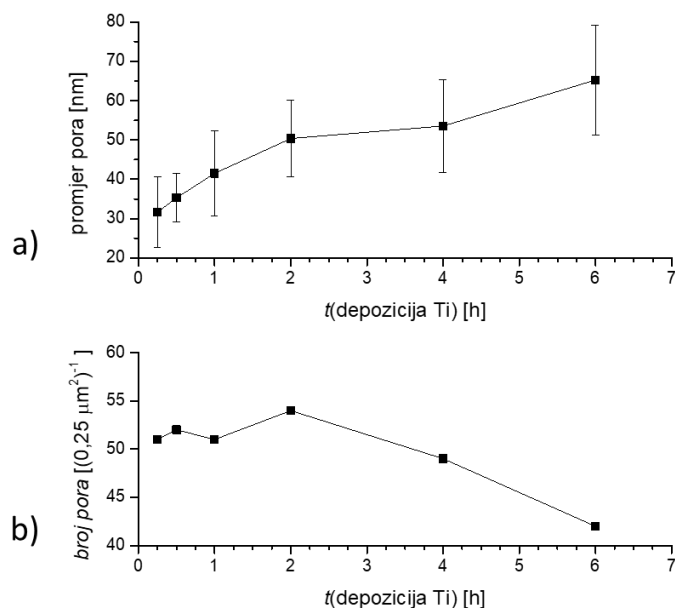
Površinska morfologija uzoraka pripremljenih anodizacijom filmova različitih trajanja depozicija Ti istražena je SEM-om. Kao što se vidi na mikrografima prikazanim na slici 54., anodizacijom Ti dobivena je površinska morfologija sačinjena od nasumično raspoređenih pora neovisno o debljini filma Ti.



Slika 54. SEM mikrografi površine TNC pripremljenih anodizacijom filmova Ti različitih debljina, odnosno trajanja depozicija: 0,25, 0,5, 1, 2, 4 i 6 h.

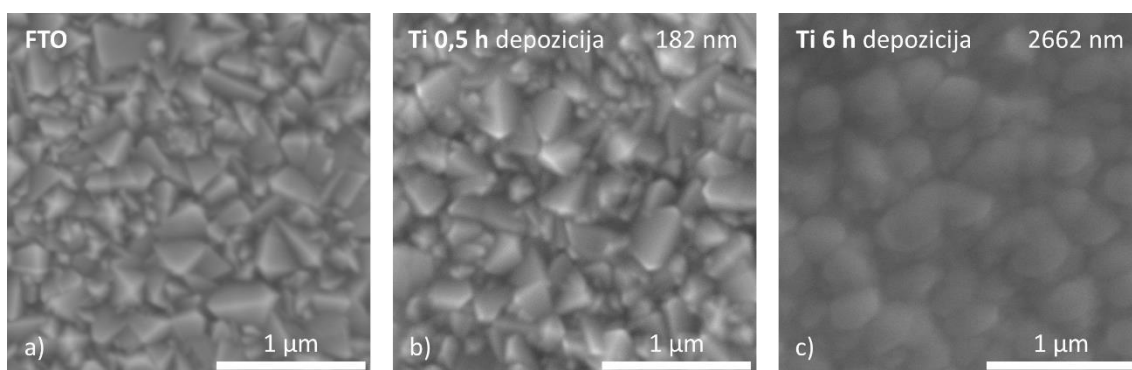
Analizom mikrografa može se dobiti uvid u dimenzije i broj pora TNC. Što je deblji film Ti, dulje traje anodizacija i time nastaju šire pore (slika 55. a)). Broj pora TNC izmjeren na površini od  $0,25 \mu\text{m}^2$  donekle je konstantan, sve do trajanja depozicije Ti 2 h nakon čega je

zamijećen trend blagog pada broja pora, što se događa uslijed rasta promjera pora na limitiranom području i spajanja pora koje su u neposrednoj blizini tijekom duljih anodizacija.



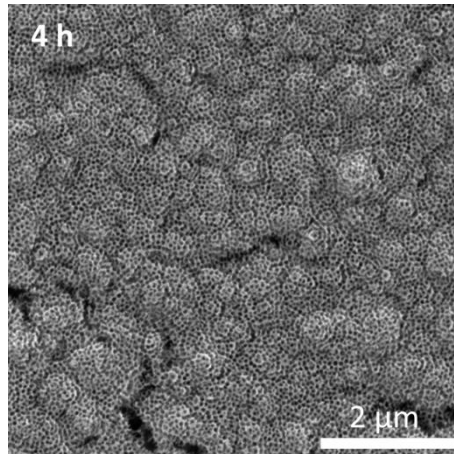
Slika 55. a) promjer i b) broj pora TNC pripremljenih anodizacijom filmova Ti različitih debljina, odnosno trajanja depozicija. Određeno Gwyddion programskim paketom na površini 0,25 μm<sup>2</sup>.

U slučaju anodizacije tanjih filmova Ti, pogotovo onih pripremljenih anodizacijom filmova deponiranih 0,25 i 0,5 h, više dolazi do izražaja hrapavost površine Ti sloja koja je posljedica hrapave podloge FTO koja se vidi na slici 56. a). Na slici 56. b) vidi se da deponirani Ti film u trajanju rasprašivanja 0,5 h (debljine 182 nm) uniformno pokriva hrapavu površinu prateći piramidalna izbočenja FTO podloge. U slučaju najduljeg trajanja depozicije od 6 h (slika 56. c)) dolazi do prekrivanja izbočenja debljim filmom Ti.



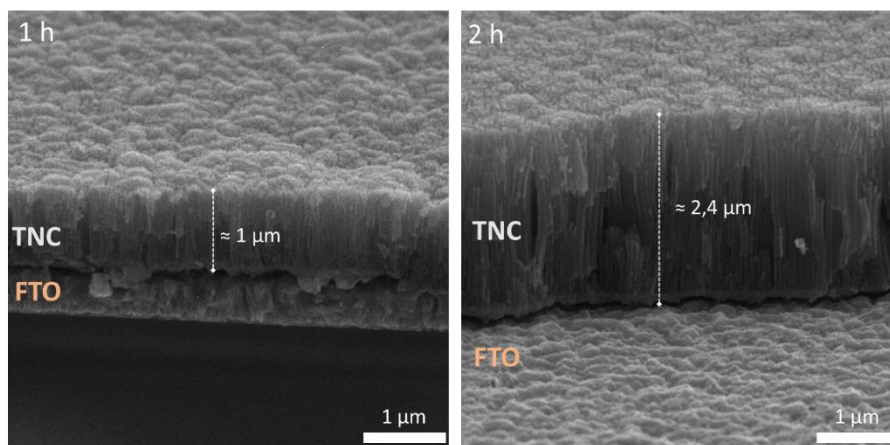
Slika 56. Morfologija a) FTO podloge i tankih filmova Ti deponiranih magnetronskim rasprašivanjem u trajanju b) 0,5 h i c) 6 h.

U slučaju uzoraka pripremljenih anodizacijom Ti filmova duljih depozicija kao što su 4 i 6 h uočeni su defekti u anodiziranim filmovima koji se pojavljuju u obliku mikrometarskih dugih raspuklina kao što se vidi na slici 57. Do pucanja filmova dolazi zbog pojave naprezanja tijekom rasta oksidnog sloja, koji je izraženiji u slučaju anodizacije debljih filmova zbog veće količine nastalog oksidnog sloja i duljeg trajanja anodizacije.



Slika 57. Pucanje filmova TNC (depozicija 4 h).

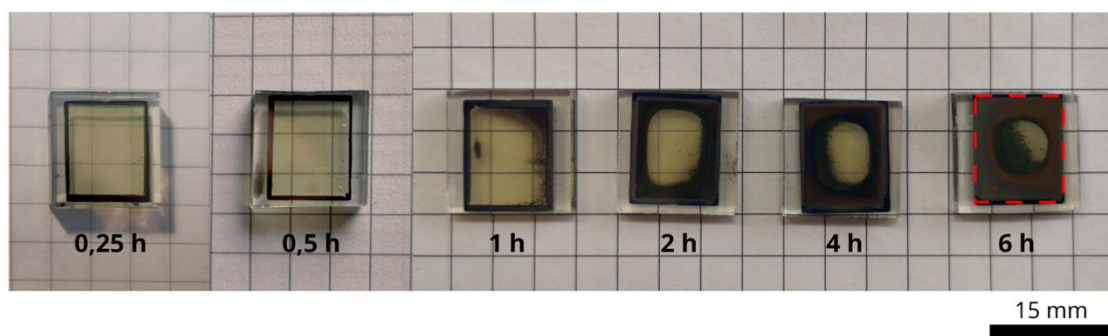
Kako bi se potvrdilo nastajanje usmjerenih TNC, a ne neuređene spužvaste oksidne strukture, snimljeni su mikrografi bočnih presjeka prepolovljenih uzoraka. Primjere bočnih presjeka sloja TNC mogu se vidjeti na slici 58. Ovim postupkom je potvrđena sinteza TNC obzirom da je vidljiva uređena tubularna struktura.



Slika 58. Bočni presjek pripremljen lomljenjem uzorka (depozicija Ti od 1h i 2h) na kojem se vidi karakteristični TNC tubularni oblik; naznačene su i debljine filmova određene Gwyddion programskim paketom.

Još jedna bitna informacija koja je dobivena ovim istraživanjem je ovisnost kvalitete, odnosno homogenosti anodiziranog područja pripremljenih TNC o debljini filma. Na makroskali (kao što se vidi na slici 59.), postoje značajne razlike u pripremljenim uzorcima

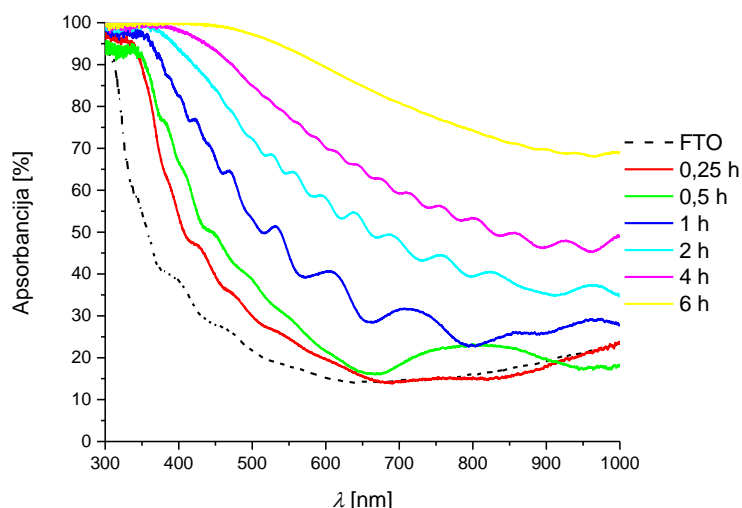
TNC s obzirom na debljinu Ti sloja odnosno trajanja anodizacije. Anodizirano područje za sve uzorke bilo je jednako i definirano silikonskom brtvom kako je prikazano na slici 59. (za uzorak 6 h) isprekidanim crvenim pravokutnikom. Proces anodizacije je za sve uzorke zaustavljen u trenutku rasta jakosti struje. Međutim pri većim debljinama Ti filma više dolazi do izražaja neravnomjerna anodizacija što je posljedica nastanka pukotina prethodno prikazanih na slici 57. zbog kojih elektrolit puno prije dopire do vodljive podloge. Pukotine u ovom slučaju dovode do uranjenog zaustavljanja procesa anodizacije. Ukoliko bi se anodizacija nastavila, zanemarujući rast jakosti struje, zbog navedenog prodiranja elektrolita do vodljive podloge došlo bi do daljnjeg oštećivanja i delaminacije filma TNC.



Slika 59. TNC dobivene anodizacijom i žarenjem tankih filmova Ti pripremljenih magnetronskim rasprašivanjem različitih trajanja. Područje anodizacije dimenzija  $10 \times 12$  mm ograničeno silikonskom brtvom označeno je crvenim pravokutnikom.

Karakterizacijom crnih područja anodiziranih uzoraka sa SEM-om vidi se da to područje također sadrži TNC, međutim zbog nedovoljnog trajanja anodizacije ispod njih se nalazi neoksidirani, odnosno netransparentni metalni sloj Ti.

Optička svojstva pripremljenih uzoraka ispitala su se UV-Vis spektroskopijom. Spektralna ovisnost apsorbancije prikazana je na slici 60. Iz rezultata apsorbancije vidi se da je najveća apsorpcija zračenja u UV dijelu spektra koja je očekivana i karakteristična za  $\text{TiO}_2$  i podloge stakla na kojem je nanesen vodljivi FTO. Također se vidi da je udio apsorbiranog upadnog zračenja proporcionalan faktoru  $e^{-ad}$ , odnosno ovisi o debljini filma TNC. U slučaju debljih filmova deponiranih 1 – 6 h vide se interferentni maksimumi i minimumi nastali interakcijama (konstruktivnim/destruktivnim) upadnog zračenja i reflektiranog zračenja s međufaznih površina (zrak – TNC – FTO – staklo – zrak).



Slika 60. Optička svojstva (apsorbancija) TNC dobivenih anodizacijom Ti tankih filmova različitih trajanja depozicije.

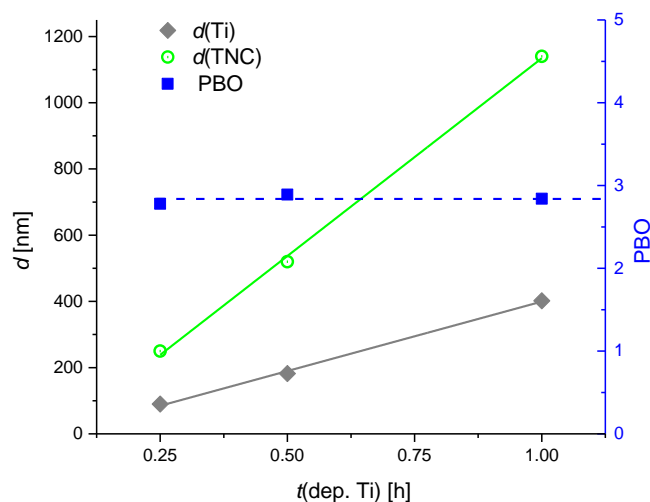
Istraživanje utjecaja debljine filmova na morfologiju i optička svojstva dobivenih TNC uvelike je suzilo raspon debljine uzoraka za daljnje istraživanje, te su se prikladnima pokazali samo tanji filmovi (depozicije Ti u trajanju 0,25 – 1 h) zbog homogenosti i podjednake transparentnosti cijelog anodiziranog područja na makro skali (slika 59.).

Debljina Ti sloja izmjerena je profilometrom prije anodizacije i uspoređena s debljinom sloja TNC koji je nastao kao rezultat procesa anodizacije (slika 61.). Anodizacijom Ti filmova dolazi do volumne ekspanzije karakterističnog za oksidaciju Ti i pripremu TNC iz filmova ili folija [154]. Objavljene vrijednosti u literaturi se kreću u rasponu 2,7 – 3,1 i ovise o uvjetima anodizacije [59, 155]. U tablici 4. uspoređene su debljine nastalih slojeva TNC s debljinama početnih Ti tankih filmova, te vrijednosti PBO parametra.

Tablica 4. Debljina Ti filmova prije anodizacije, TNC filmova dobivenih anodizacijom i PBO.

trajanje depozicije [h]	<b>0,25</b>	<b>0,5</b>	<b>1</b>
debljina Ti filma [nm]	90	182	402
debljina TNC filma [nm]	250	520	1140
PBO	2,78	2,89	2,84





Slika 61. Debljina filmova i PBO TNC pripremljenih anodizacijom pripadajućih filmova Ti. Ravne pune linije prikazuju linearnu ovisnost dobivenu iz vrijednosti debljina tankih filmova Ti i TNC; plava isprekidana linija prikazuje srednju vrijednost PBO ( $2,837 \pm 0,055$ ).

Na slici 61. zamijećena je linearna ovisnost debljine TNC o trajanju depozicije Ti. Relativno konstantne vrijednosti PBO (srednja vrijednost  $2,837 \pm 0,055$ ) ukazuju kako je konverzija Ti sloja u TNC identična i neovisna o debljini Ti filma, odnosno o trajanju depozicije pri konstantnim uvjetima anodizacije. U ovom slučaju je to bitno jer ukazuje da anodizacijom debljih Ti filmova nije došlo do otapanja vrhova TNC tijekom dulje anodizacije, što bi se vidjelo manjim PBO.

#### 4.1.2. Utjecaj uvjeta anodizacije na TNC

Pored debljine Ti sloja ispitan je i utjecaj uvjeta anodizacije na svojstva TNC kao npr. udio vode u elektrolitu, koncentracija  $\text{NH}_4\text{F}$  u elektrolitu, te napon tijekom anodizacije. U tu svrhu korišteni su uzorci tankih filmova Ti pripremljenih depozicijom magnetronskim rasprašivanjem koja je trajala 1h što odgovara debljini Ti sloja od 402 nm. Uz takvu debljinu Ti sloja anodizacija je dovoljno dugo trajala da bi se moglo jasno uočiti utjecaj svakog pojedinog parametra anodizacije.

##### 4.1.2.1. Utjecaj udjela vode u elektrolitu

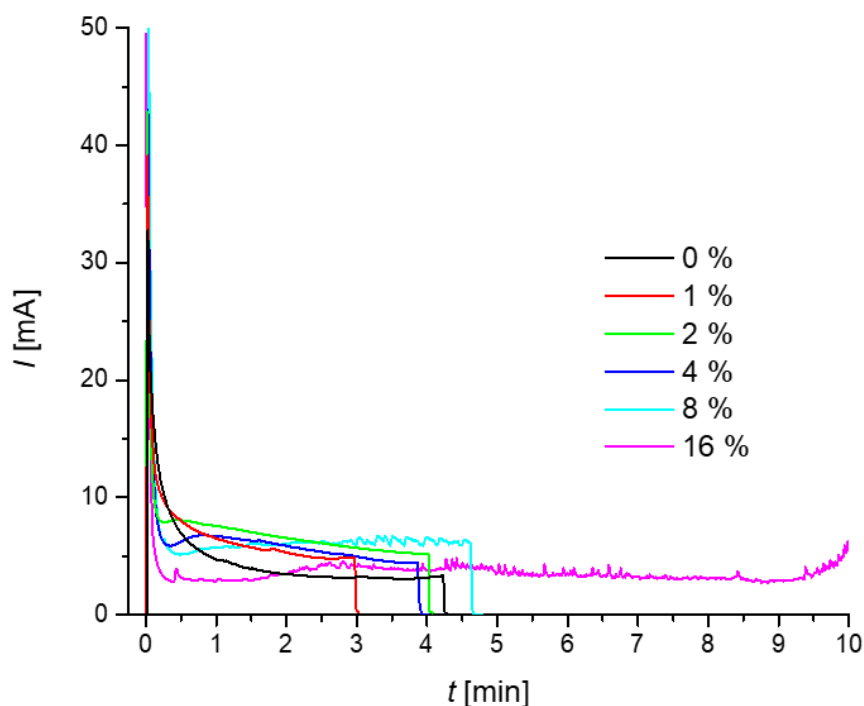
Volumni udio vode u elektrolitu je variran u rasponu od 0 do 16 %. Trajanje anodizacija uzoraka za različite sastave elektrolita prikazano je u tablici 5. U slučaju uzorka anodiziranog s elektrolitom bez vode nisu nastale TNC pa trajanje te anodizacije nije uzeto u obzir. Povećanje

udjela vode rezultira duljim trajanjem anodizacije, osim za TNC anodizirane s 4 % vode u elektrolitu gdje je gotovo isto trajanje kao što je u slučaju uzorka s 2 %.

Tablica 5. Trajanje anodizacija pri različitim volumnim udjelima vode u elektrolitu.

vol. udio vode u elektrolitu [%]	0	1	2	4	8	16
trajanje anodizacije [min]	4,3	3,0	4,0	3,9	4,8	10,1

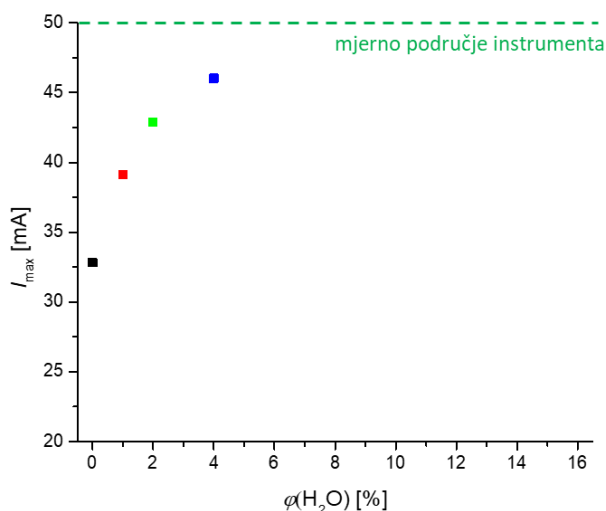
Na slici 62. prikazan je odziv jakosti struje tijekom anodizacije. Povećanjem udjela vode u elektrolitu nastaje deblji oksidni sloj (veći električni otpor) [64], što je vidljivo u izraženijem padu jakosti struje, odnosno nižim vrijednostima jakosti struje lokalnog minimuma (točke T3, slika 10.). Dulje trajanje anodizacije je posljedica većeg otpora nastalog debljim slojem oksida što uzrokuje slabije električno polje koje privlači  $F^-$  ione u međufaznu površinu graničnog sloja. Također, pri udjelima vode 8 i 16 % vidi se i oscilacija jakosti struje anodizacije karakteristična za elektrolite s velikim udjelima vode budući da nastaje veća količina mjehurića kisika koji ometaju transport naboja i iona [156].



Slika 62. Struja anodizacije Ti filmova koristeći elektrolite s različitim volumnim udjelima vode.

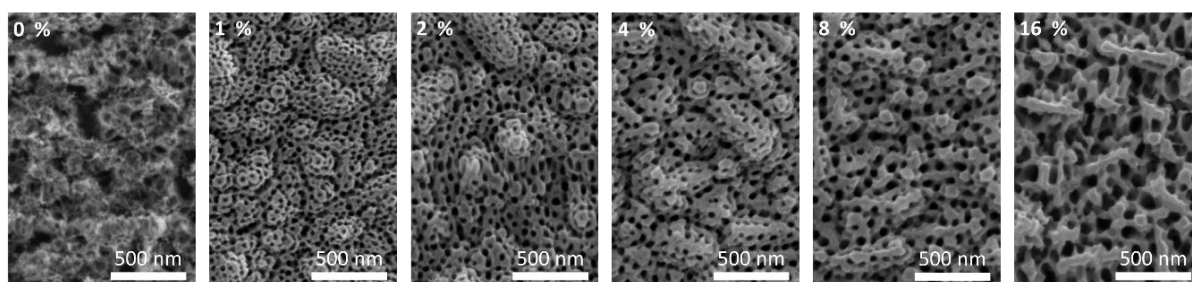
Na slici 63. prikazan je inicijalni skok jakosti struje (točka T1, slika 10.) tijekom anodizacija s različitim volumnim udjelima vode. Vidi se da porastom udjela vode raste i početni skok jakosti struje, što je posljedica smanjenja viskoznosti elektrolita dodatkom vode

koji rezultira većom pokretljivošću nosioca naboja. Za uzorke anodizirane s elektrolitom s najvišim udjelima vode u elektrolitu (8 i 16 %) skok jakosti struje je bio izvan mjernog područja instrumenta.



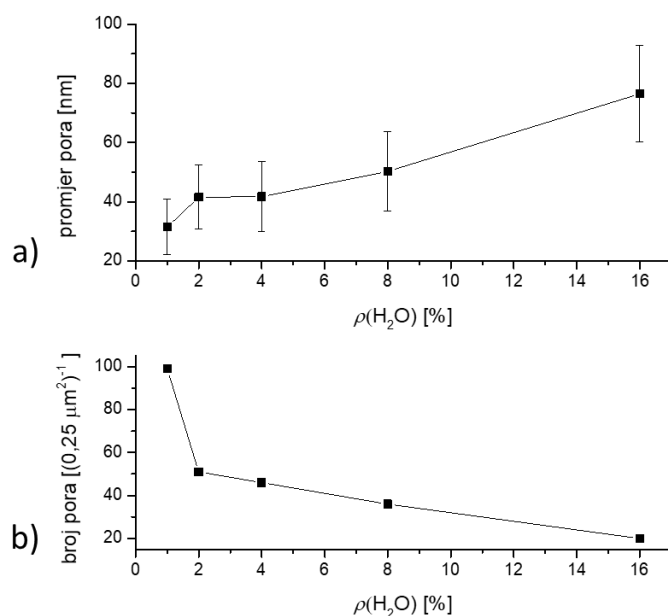
Slika 63. Inicijalni skok jakosti struje  $I_{\text{max}}$  tijekom anodizacije s različitim volumnim udjelima  $\varphi$  vode.

Površinska morfologija TNC pripremljenih anodizacijom s različitim udjelima vode u elektrolitu istražena je FE-SEM-om. Mikrografi su prikazani na slici 64. Anodizacijom Ti filmova elektrolitom bez vode ne nastaju TNC, budući da voda ima vrlo važnu ulogu u mehanizmima nastajanja i otapanja  $\text{TiO}_2$ , te nastajanja TNC (poglavlje 2.3.2.). Na mikrografima (slika 64.) i na slici 65. a) vidi se da povećanje udjela vode u elektrolitu rezultira povećanjem unutarnjeg promjera TNC i dovodi do većeg otapanja površine TNC, što je posljedica brže kinetike reakcije otapanja  $\text{TiO}_2$  pri većim koncentracijama vode u elektrolitu tijekom anodizacije [54,157].



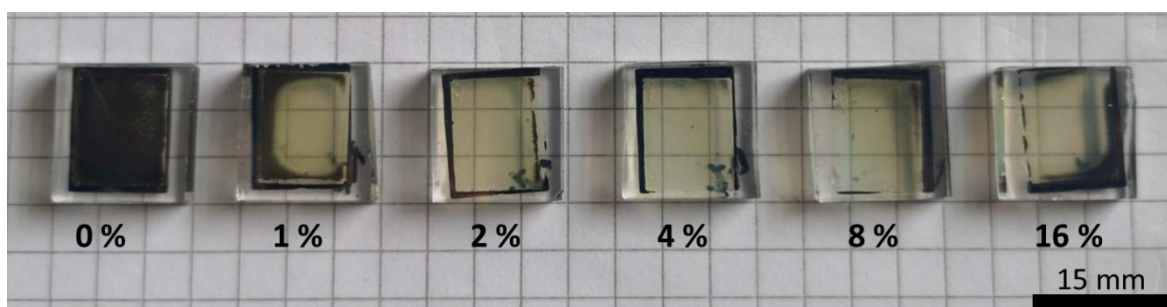
Slika 64. FE-SEM mikrografi TNC anodiziranih s različitim volumnim udjelima vode u elektrolitu.

Povećanje udjela vode u elektrolitu također rezultira manjim brojem pora TNC po jediničnoj površini (slika 65. b)) što je posljedica brže kinetike otapanja  $\text{TiO}_2$  i rasta TNC na ograničenom anodiziranom području.



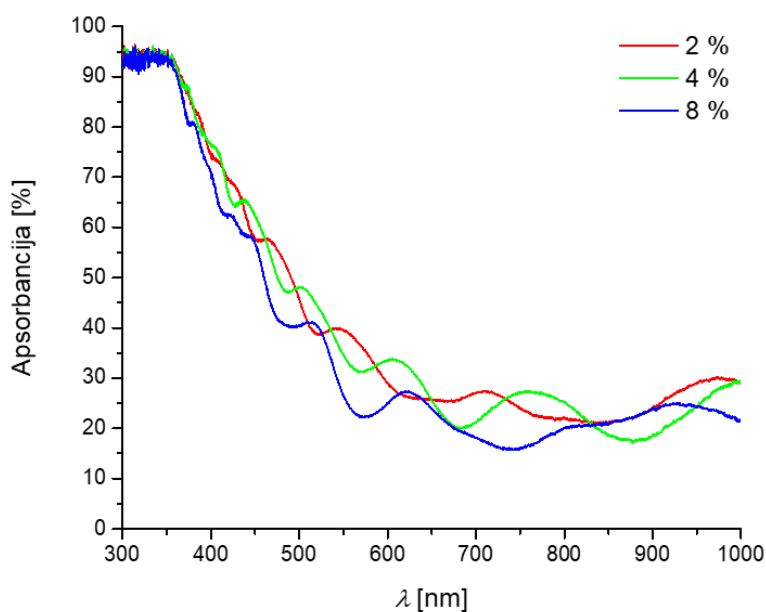
Slika 65. a) promjer i b) broj pora TNC pripremljenih anodizacijom s različitim volumnim udjelima vode u elektrolitu. Određeno Gwyddion programskim paketom na površini  $0,25 \mu\text{m}^2$ .

Na slici 66. prikazane su fotografije TNC dobivene anodizacijom s različitim udjelima vode u elektrolitu. Filmovi TNC s zadovoljavajućom homogenosti pripremljeni su s 2, 4 i 8 % vode. Tamni oštri rub uzoraka je područje neanodiziranog Ti koji je bio pokriven sa silikonskom brtvom (zaštićeno od utjecaja elektrolita i reakcije anodizacije).



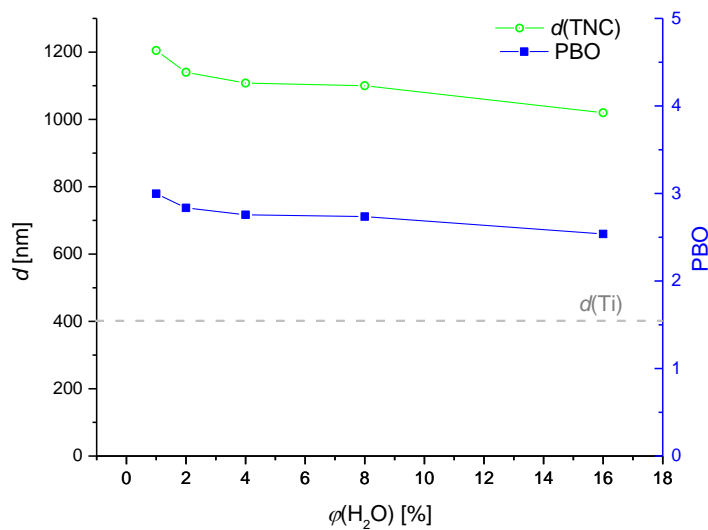
Slika 66. TNC dobivene anodizacijom tankih filmova Ti s različitim volumnim udjelima vode u elektrolitu.

Optička svojstva uzoraka pripremljenijih anodizacijom Ti tankog filma s elektrolitom koji sadrži 2, 4 i 8 %  $\text{H}_2\text{O}$  prikazana su na slici 67.



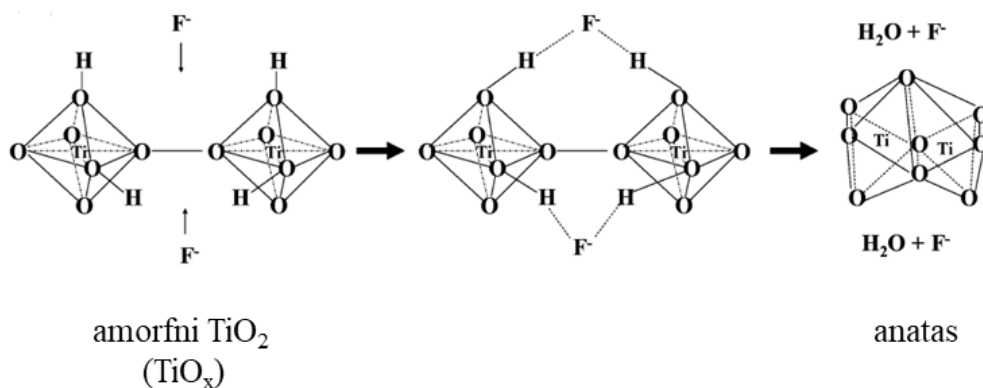
Slika 67. Optička svojstva (apsorbancija) TNC dobivenih anodizacijom tankih filmova Ti koristeći različite volumne udjele vode u elektrolitu.

Uočljiv je trend blagog smanjenja apsorbancije povećanjem udjela vode u elektrolitu, što je posljedica kraćih TNC. Smanjenje debljine TNC filma od 1205 do 1020 nm povećanjem udjela vode u elektrolitu, uslijed povećanja kinetike otapanja TNC potvrđeno je profilometrijom uzoraka (slika 68.). Porastom udjela vode u elektrolitu je smanjilo vrijednosti PBO s 3,00 na 2,53.



Slika 68. Debljina i PBO TNC pripremljenih anodizacijom Ti filmova s elektrolitima koje sadrže različite volumne udjele vode. Isprekidanom horizontalnom linijom naznačena je debljina Ti sloja prije anodizacije.

Istraživanje utjecaja vode na morfološka i optička svojstva TNC dalo je važne informacije za daljnje istraživanje moguće primjene. Međutim, za proučavanje utjecaja vode na strukturna svojstva TNC potrebna je kompleksnija instrumentacija kao što je transmisivna elektronska mikroskopija s izrazito visokom razlučivosti, što je ostalo izvan fokusa ovog doktorskog rada. Također, u proteklih nekoliko godina objavljeno je i nekoliko članaka koji se detaljno bave tom problematikom [134,158]. Dodatkom vode > 5 % u elektrolit nastaju TNC koje imaju nasumično orijentirana kristalna zrna. Visoki udjeli vode u elektrolitu (> 5 %) tijekom anodizacije uzrokuju pretjeranu ugradnju OH<sup>-</sup> iona u strukturu TNC koji iniciraju nasumičnu kristalizaciju tijekom postupka žarenja nakon anodizacije. Prisutnost nasumične orijentacije kristalnih zrna u TNC negativno utječe na prijenos naboja u TNC, a to je svojstvo vrlo bitno za primjenu u fotokatalizatorima i solarnim ćelijama. Nedavna istraživanja [145,158] pokazala su da udio vode u elektrolitu oko 2 % rezultira (001) preferiranom orijentacijom kristalnih zrna TNC nakon žarenja. Usmjereni rast u (001) smjeru posljedica je manje koncentracije ugrađenih OH<sup>-</sup> iona u strukturi TNC, zbog čega više dolazi do izražaja koncentriraniji sloj F<sup>-</sup> iona s vanjske strane TNC u graničnom sloju. Sloj bogat F<sup>-</sup> ionima smanjuje energiju potrebnu za kristalizaciju u anatasnu kristalnu strukturu mehanizmom prikazanog na slici 69. Utjecajem koncentriranijeg sloja F<sup>-</sup> iona nastaju jednoliko raspoređeni nukleusi kristalizacije pri nižim temperaturama (manjim energijama) koji postaju ishodišna mjesta za jednoliku i usmjerenu kristalizaciju koja se širi s vanjske strane TNC prema unutrašnjosti [158].



Slika 69. Uloga F<sup>-</sup> u kristalizaciji (001) usmjerenih kristalnih zrnaca TNC tijekom grijanja [159].

Zbog navedenih razloga za primjenu u fotokatalizi i solarnim ćelijama gdje je bitan prijenos naboja, za daljnja istraživanja za pripremu TNC odabran je volumni udio od 2 % vode u elektrolitu.

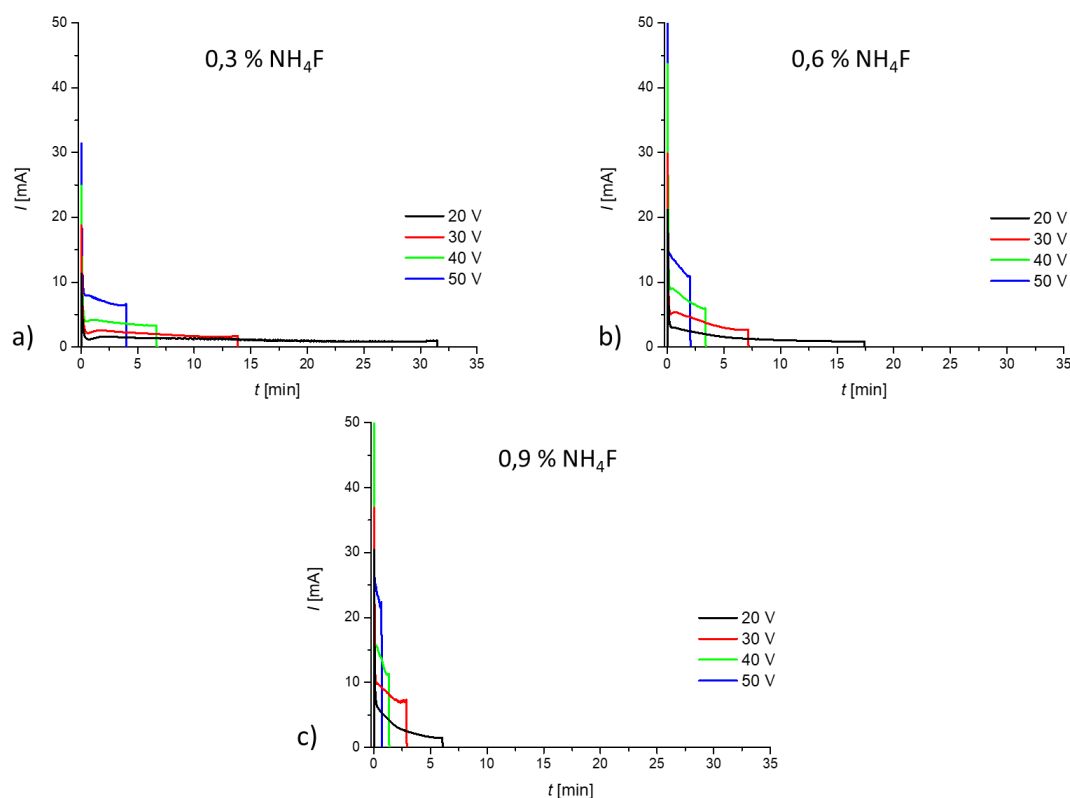
#### 4.1.2.2. Utjecaj koncentracije $\text{NH}_4\text{F}$ u elektrolitu i napona anodizacije

Za ispitivanje utjecaja koncentracije soli ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) u elektrolitu i napona anodizacije na svojstva TNC, kao podloge, korišteni su tanki filmovi Ti deponirani 1 h na FTO podloge. Provedena je anodizacije koristeći elektrolite s masenim udjelima 0,3, 0,6 i 0,9 wt %  $\text{NH}_4\text{F}$  i naponima 20, 30, 40, 50 V. Volumni dio vode u svim elektrolitima bio je konstantan, 2 vol%. U tablici 6. navedena su trajanja anodizacija pri različitim udjelima  $\text{NH}_4\text{F}$  i naponima anodizacije, te vidi se da povećanjem udjela  $\text{NH}_4\text{F}$  i napona anodizacije kraće traju.

Tablica 6. Trajanje anodizacije (u minutama) pri različitim masenim udjelima  $\text{NH}_4\text{F}$  i naponima anodizacije.

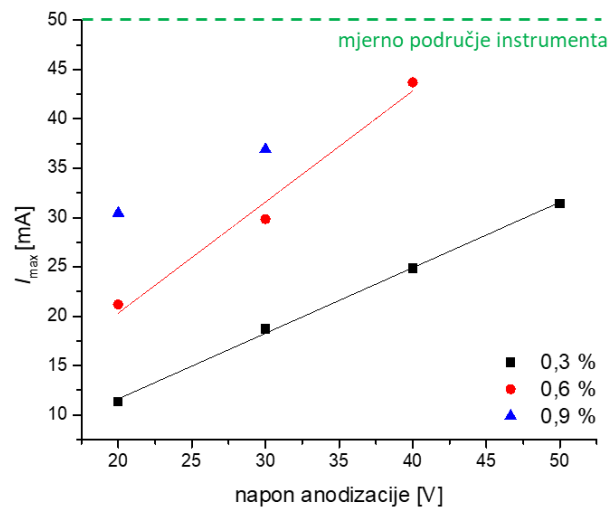
		napon anodizacije [V]			
		20	30	40	50
$w(\text{NH}_4\text{F})$ [%]	0,3	31,5	13,8	6,6	4,0
	0,6	17,4	7,1	3,4	2,1
	0,9	6,0	2,8	1,3	0,7

Vremenske promjene jakosti struje tijekom anodizacije uzoraka TNC s različitim koncentracijama  $\text{NH}_4\text{F}$  u elektrolitu i naponima anodizacije prikazane su na slici 70.



Slika 70. Vremenska promjena jakosti struje anodizacije za različite vrijednosti napona anodizacije, grupiranih prema korištenim udjelima  $\text{NH}_4\text{F}$  u elektrolitu : a) 0,3, b) 0,6 i c) 0,9 %.

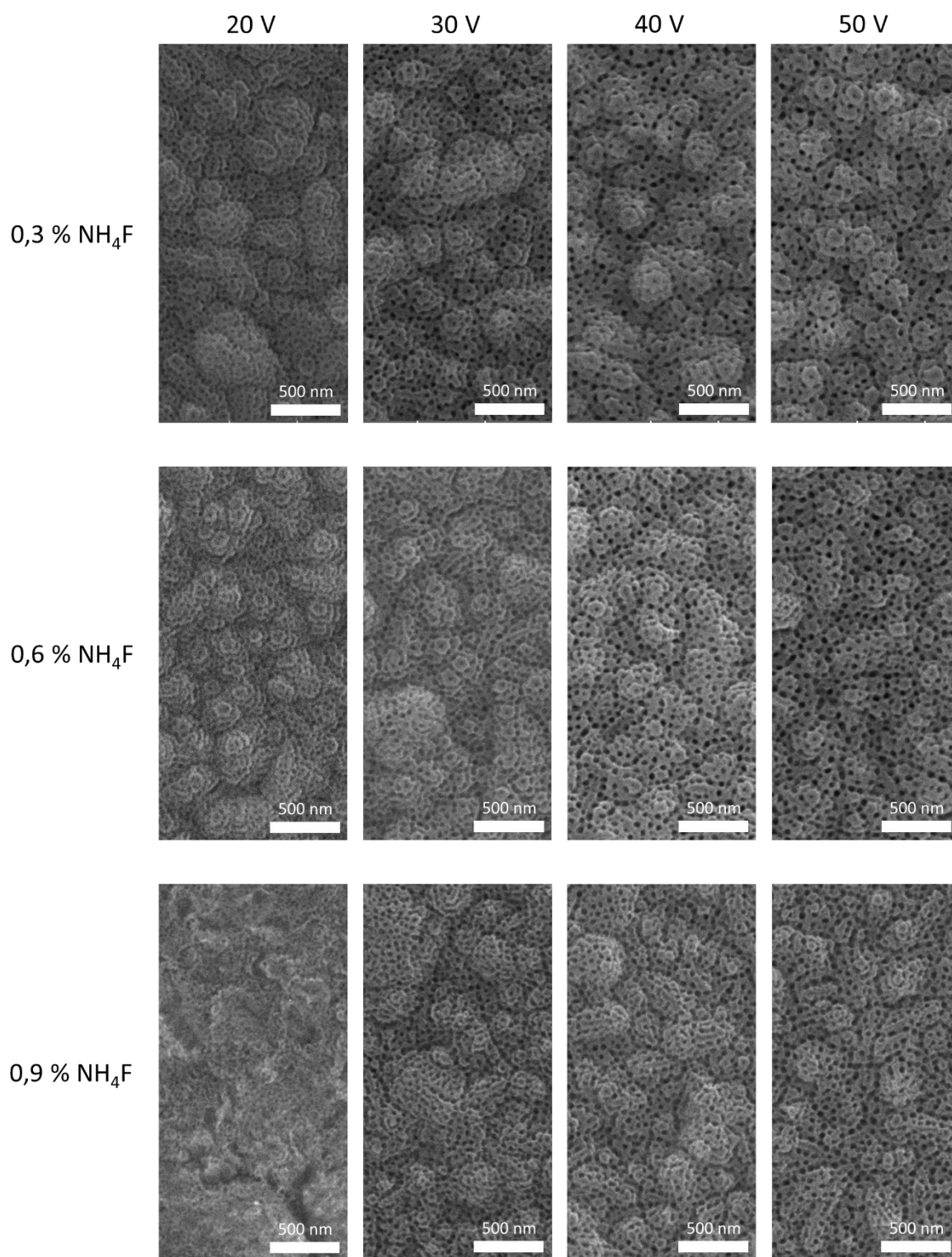
Kao što se vidi na slici 71. povećanjem oba parametra raste maksimalna vrijednost jakosti struje anodizacije (inicijalni skok struje, T1, slika 10.) i cijela se krivulja jakosti struje anodizacije (slika 70.) pomiče prema većim vrijednostima struje. To je posljedica povećanja gustoće struje anodizacije (zbog povećanja koncentracije nosioca naboja, odnosno disociranih iona  $\text{NH}_4^+$  i  $\text{F}^-$ ) i povećanja električnog polja (povećanjem napona). Za uzorke anodizirane u elektrolitu s 0,6 %  $\text{NH}_4\text{F}$  pri 50 V, te u elektrolitu s 0,9 %  $\text{NH}_4\text{F}$  pri 40 i 50 V, inicijalni skok struje bio je izvan mjernog područja uređaja ( $> 50 \text{ mA}$ ).



Slika 71. Inicijalni skok struje tijekom anodizacije s različitim udjelima  $\text{NH}_4\text{F}$  i naponima.

Također, povećanjem istih parametara vrijednosti lokalnog minimuma (T3, slika 10.) pomiče se prema višim vrijednostima jakosti struje i postepeno se gubi zbog veće koncentracije  $\text{F}^-$  iona koji u kombinaciji s jačim električnim poljem prodiru dublje i brže u oksidni sloj tvoreći (u većini slučajeva) šire pore i šire TNC što se može potkrijepiti sa SEM mikrografima prikazanih na slici 72.

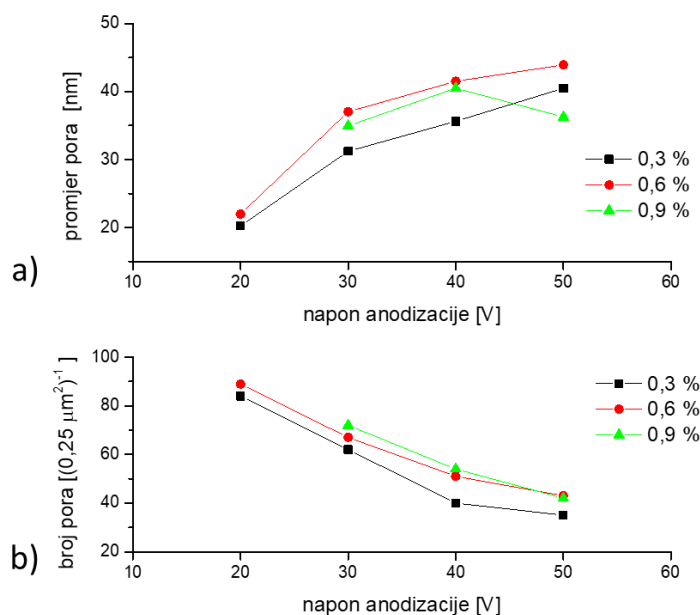




Slika 72. SEM mikrografi TNC anodiziranih s različitim udjelima  $\text{NH}_4\text{F}$  u elektrolitu i naponima anodizacije 20, 30, 40, 50 V.

Analizom mikrografa na slici 72. određen je promjer i broj pora TNC po jediničnoj površini (slika 73. a) i b)). Potvrđeno je da s porastom koncentracije  $\text{NH}_4\text{F}$  u elektrolitu i napona u većini slučajeva raste promjer pora TNC i da se smanjuje broj pora TNC po jedinici površine.

Porastom koncentracije  $F^-$  iona u elektrolitu povećava se gustoća struje što ubrzava kemijsko jetkanje  $TiO_2$ , dok povećanjem napona povećava se električno polje, pokretljivost i prodor  $F^-$  iona u oksidni sloj. Navedeni parametri definiraju raspodjelu i brzinu rasta pora tijekom anodizacije mijenjanjem gustoće struje i električnog polja što utječe na kinetike reakcija nastajanja i otapanja  $TiO_2$ , te TNC. Porastom oba parametara nastaju sve šire pore TNC, što je u skladu s rezultatima iz literature gdje je kao podloga korištena titanijeva folija [53,66,160].

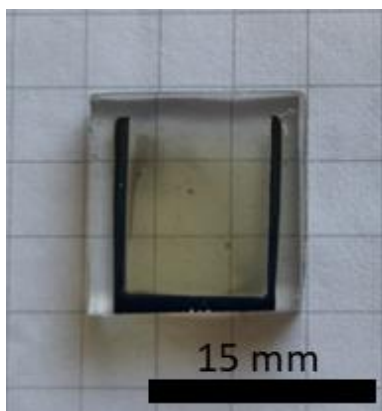


Slika 73. a) promjer i b) broj pora TNC pripremljenih anodizacijom Ti filmova s različitim udjelima  $NH_4F$  u elektrolitu i naponima anodizacije. Određeno Gwyddion programskim paketom na površini  $0,25 \mu m^2$ .

U slučaju TNC anodiziranih s elektrolitom koji sadrži 0,9 %  $NH_4F$  (slika 72, te slika 73. a) i b)), nije toliko izražen trend, odnosno nisu izmjerene očekivane najviše vrijednosti ovisnosti širine pora nastalih TNC o povećanju napona zbog više uočenih faktora. Vremenske ovisnosti struje anodizacije na slici 70. c) nalikuju više procesima nastanka kompaktnog oksidnog sloja (nedostatak lokalnog maksimuma T3 kao na slici 10.) što ukazuje na promjenu u ravnoteži, odnosno doprinosa reakcija nastanka oksidnog sloja i njegovog usmjerenog jetkanja/otapanja. Anodizacijom pri najnižim naponom (20 V) ne dolazi do adekvatnog prodiranja tako visoke koncentracije  $F^-$  iona u  $TiO_2$ , te više dolazi do izražaja površinsko otapanje  $TiO_2$  što rezultira neuređenom površinskom morfologijom oksidnog sloja s mjestimičnim sitnim i slabo definiranim porama TNC. Porastom vrijednosti napona anodizacije raste jakost električnog polja koje omogućava bolje prodiranje  $F^-$ , te tako nastaju TNC. Međutim, visoke koncentracije  $NH_4F$  i naponi (0,9 % i 30 – 50 V; također i u slučaju uzorka anodiziranog pri 0,6 %  $NH_4F$  i 50 V) dovode do prebrzog prodora elektrolita do FTO podloge i do pretjeranog jetkanja filma

na području gdje je najtanji, što je posljedica magnetronskog rasprašivanja bez rotacije podloga. Iako se ta razlika u debljini nije pokazala kao problem do ovog trena u istraživanju, pokazala se kao limitirajući faktor u slučaju korištenja visokih koncentracija soli 0,9 % i u slučaju uzoraka anodiziranih s 0,6%  $\text{NH}_4\text{F}$  i pri 50 V.

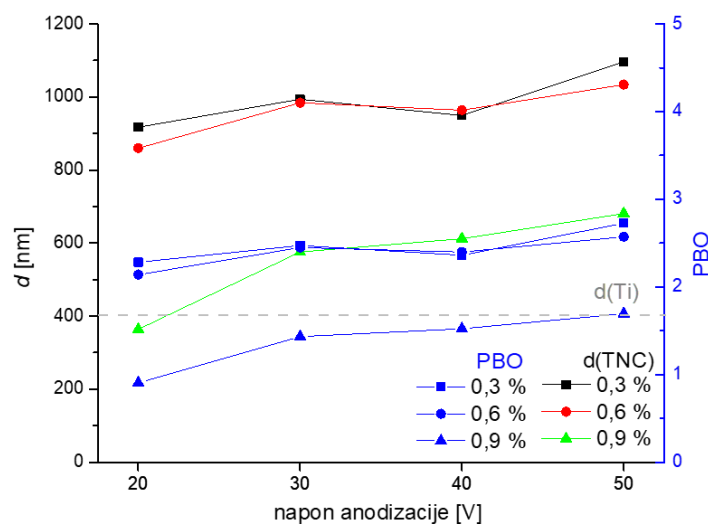
Zaključno, previsoke koncentracije  $\text{NH}_4\text{F}$  i napona anodizacije u kombinaciji s nejednolikim filmom Ti uzrokuju prebrzi prodor elektrolita do podloge (nedovoljno trajanje anodizacije). Sve navedeno ograničava nastajanje pora, što rezultira manjim promjerom pora u odnosu na uzorke anodizirane s nižim koncentracijama  $\text{NH}_4\text{F}$  u elektrolitu. Na slici 74. vidi se primjer uzorka koji je anodiziran s previsokim udjelom  $\text{NH}_4\text{F}$  i naponom anodizacije. Jasno se može uočiti područje uzorka gdje su se TNC u potpunosti delaminirane, odnosno gdje je bio najtanji Ti sloj (u ovom slučaju gornji dio uzorka na slici 74.). Prebrzim prodorom elektrolita do podloge također postoji vjerojatnost da zaostane i određena količina neizreagirano metalnog Ti (siva područja na slici 74.) koji značajno utječe na optička svojstva. TNC pripremljene pri tim uvjetima nisu pogodne za daljnju primjenu u fotokatalizi i solarnim ćelijama zbog nehomogenosti, smanjene transparentnosti ili samo djelomično prekrivene površine slojem TNC.



Slika 74. Primjer nejednolikog i na jednom dijelu pretjeranog izjetkanog uzorka (uz gornji rub).

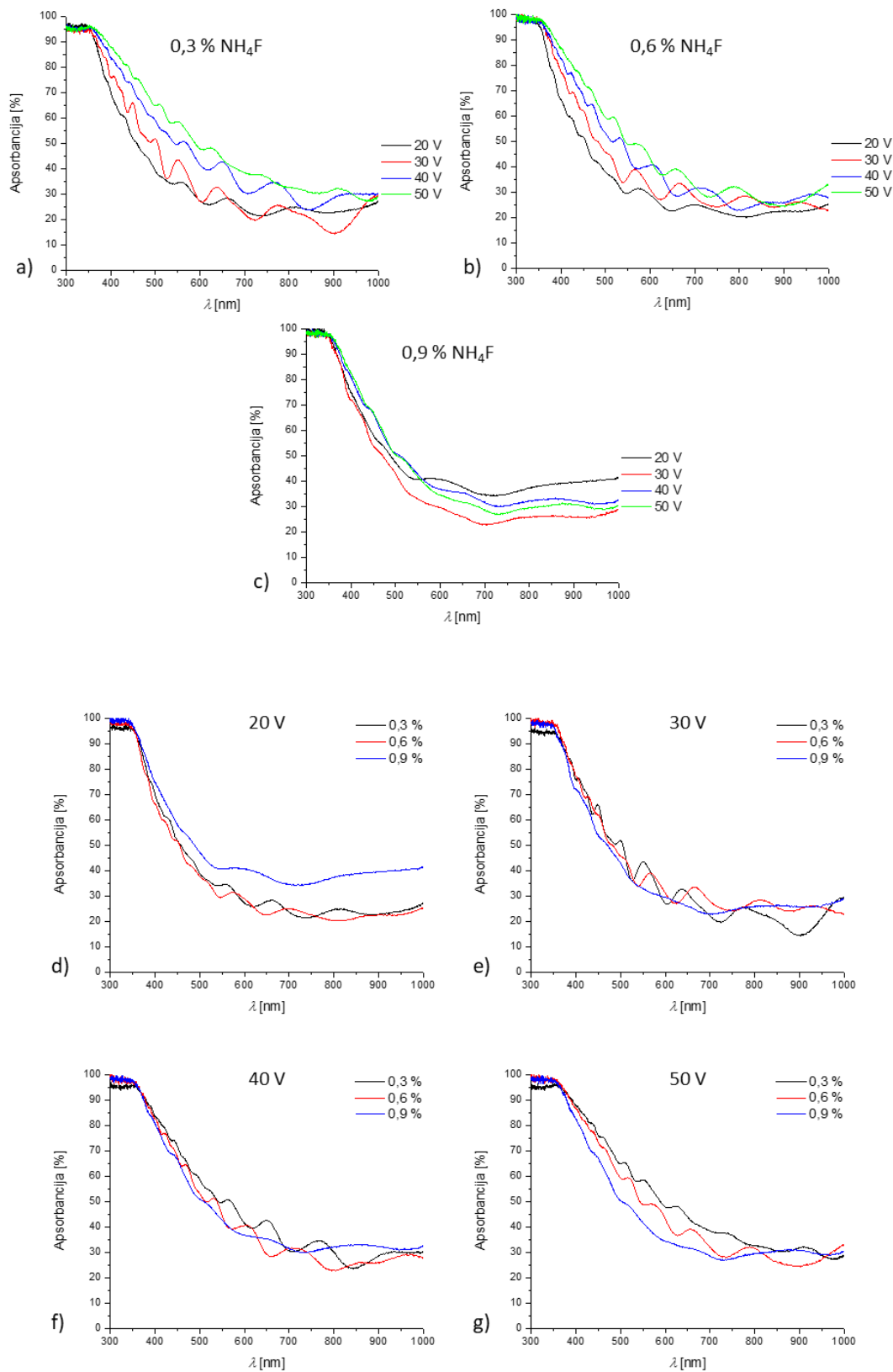
Debljine filmova TNC prikazanih na slici 75. pripremljenih anodizacijom s 0,3, 0,6 i 0,9 %  $\text{NH}_4\text{F}$  u elektrolitu i pri 20, 30, 40 i 50 V izmjerene su profilometrom. U slučaju svih uzoraka vidi se da povećanjem napona raste debljina sloja TNC. Međutim ustanovljeno je da povećanje udjela  $\text{NH}_4\text{F}$  u slučaju uzoraka anodiziranih s 0,3 i 0,6 %  $\text{NH}_4\text{F}$  ne utječe značajno na debljinu TNC filma. U slučaju uzoraka anodiziranih s 0,9 %  $\text{NH}_4\text{F}$ , prije spomenuta prekratka anodizacija uzrokovana prebrzim prodorom elektrolita do površine vodljive podloge i prebrze kinetike otapanja oksidnog sloja onemogućuju efikasnu konverziju Ti filma u TNC, te su konačni filmovi TNC najtanji u odnosu na ostale filmove anodizirane pri istim naponima.

Vrijednosti PBO TNC anodiziranih s 0,3 i 0,6 %  $\text{NH}_4\text{F}$  kreću se u rasponu od 2,14 – 2,73, dok za TNC anodiziranih s 0,9 %  $\text{NH}_4\text{F}$  kreću se u rasponu od 0,91 – 1,69.



Slika 75. Debljina i PBO TNC filmova pripremljenih anodizacijom Ti filmova s različitim koncentracijama  $\text{NH}_4\text{F}$  u elektrolitu i pri različitim naponima; izmjereno profilometrom. Isprekidanom horizontalnom linijom naznačena je debljina Ti sloja prije anodizacije.

Na slici 76. prikazana je spektralna ovisnost apsorpcije TNC uzoraka za različite kombinacije udjela soli u elektrolitu i napona anodizacije. Za sve pripremljene uzorke spektralna ovisnost apsorpcije se slično ponaša. U području valnih duljina ispod vrijednosti karakteristične za širinu energijskog procjepa TNC ( $\text{TiO}_2$ ) tj. za energije veće od širine energijskog procjepa gotovo svo upadno svjetlo apsorbira se u sloju TNC. Na prijelazu u vidljivi dio spektra apsorpcija se značajno smanjuje (uzorci su transparentni). Apsorbancija u vidljivom dijelu spektra raste s porastom napona anodizacije što je posljedica sve debljih filmova TNC (slika 76. a) – b) i slika 75.). Budući da porast koncentracije (0,3 – 0,6 %)  $\text{NH}_4\text{F}$  u elektrolitu ne utječe na debljinu filmova TNC, mijenjanjem koncentracije (slika 76.d) – g)) ne vidi se značajna promjena u apsorpciji u vidljivom dijelu. Međutim, uzorci anodizirani s 0,9 %  $\text{NH}_4\text{F}$  (slika 76. c), d) – g)) pokazuju određena odstupanja od navedenih ovisnosti apsorpcije o uvjetima pripreme. Uzrok odstupanja su nastajanje neuređenog oksidnog sloja kao što je u slučaju uzorka pripremljenog pri 20 V, te nehomogenosti ostalih filmova TNC nastalih kao posljedica prebrzog prodiranja elektrolita do vodljive podloge i zaostajanja neanodiziranog Ti koji je smanjivao transparentnost uzoraka.



Slika 76. Optička svojstva (apsorbancija) TNC dobivenih anodizacijom tankih filmova Ti koristeći različite napone i udjele NH<sub>4</sub>F. Radi usporedbe prikazani su grupirana mjerenja uzoraka pri rasponima napona u odnosu na a) 0,3, b) 0,6 i c) 0,9 % NH<sub>4</sub>F elektrolitu i rasponima koncentracija u odnosu na napone d) 20, e) 30, f) 40 i g) 50 V.

Uz sve navedeno, delaminacija dijelova uzorka na područjima gdje je Ti sloj bio najtanji, presudan je čimbenik zbog kojeg ti uzorci nisu korišteni u daljnjem istraživanju. U nastavku istraživanja korištene su TNC pripremljene anodizacijom pri 40 V i elektrolitom koji sadrži 0,6%  $\text{NH}_4\text{F}$  budući da nastaje homogeni TNC film s najširim porama TNC.

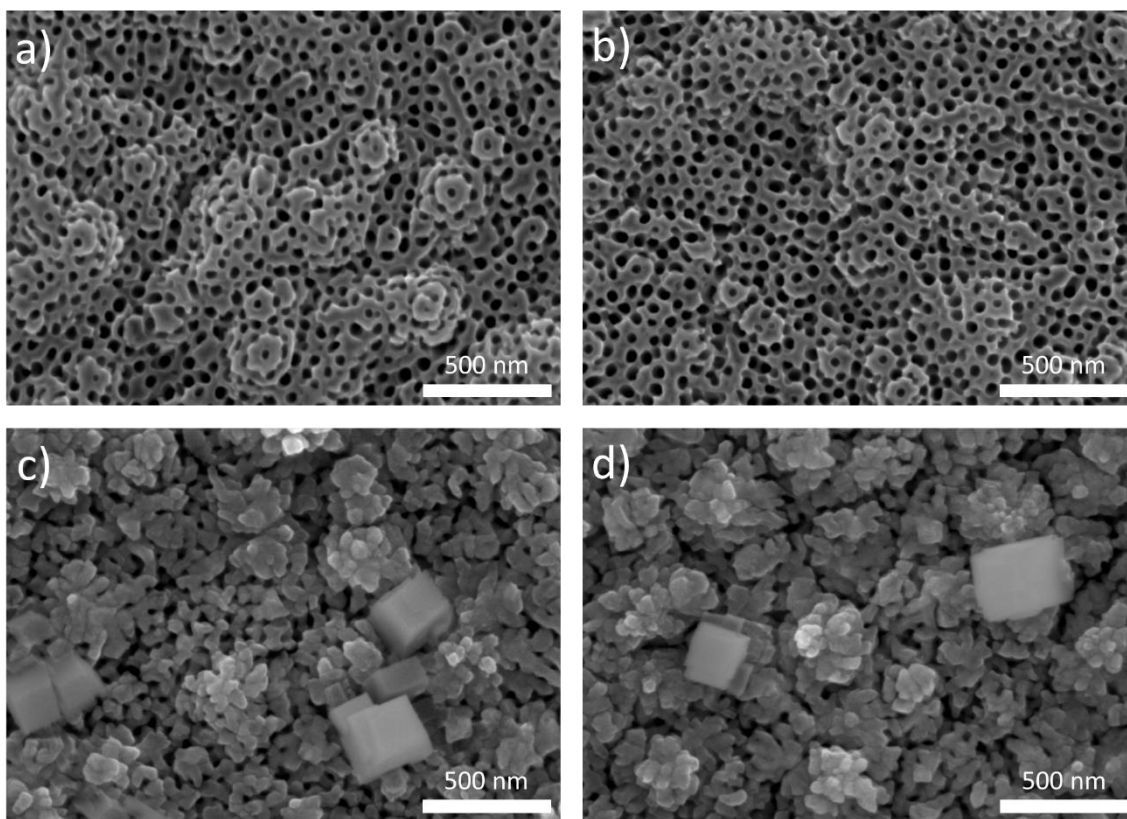
#### 4.1.3. Odabir TNC za daljnju primjenu

Na osnovu do sada izloženih rezultata određeni su optimalni uvjeti za pripremu TNC koje će biti prikladne za daljnju modifikaciju s BTO i za primjenu u fotokatalizi i u fotonaponskim sustavima. Za pripremu TNC koristio se napon od 40 V, te smjesa etilen-glikola, 0,6 wt%  $\text{NH}_4\text{F}$  i 2 vol%  $\text{H}_2\text{O}$  kao elektrolita. Kao polazišna točka korišteni su Ti tanki filmovi deponirani magnetronskim rasprašivanjem u trajanju od 1 h za fotokatalizu, te 0,25, 0,5 i 1 h za ETL slojeve u solarnim ćelijama. Ove vrijednosti su odabrane zbog ponovljivosti anodizacije, te mogućnosti pripreme relativno velikog homogenog i transparentnog područja TNC, uz što šire pore TNC kako bi se olakšao prodor perovskitnog sloja u slučaju PSC kao i onečišćujuće tvari pri fotokatalizi. Također, deblji filmovi TNC pripremljeni anodizacijom Ti filma deponiranog 1 h odabrani su za fotokatalizu budući da zbog debljine sloja najefikasnije apsorbiraju upadno UV zračenje (slika 60.) koje je presudno za stvaranje fotopobuđenih nosioca naboja i efikasnost fotokatalize.

## 4.2. Strukturna, električna i optička svojstva TNC modificiranih s $\text{BaTiO}_3$

### 4.2.1 Hidrotermalna reakcija s $\text{Ba}(\text{OH})_2$

Hidrotermalne reakcije provedene su pri 200 °C u trajanju od 2 h. Kad se reaktor ohladio, nakon 2 h, uzorci su izvađeni, temeljito isprani vodom i osušeni. Na slici 77. prikazani su FE-SEM mikrografi uzoraka TNC i TNC modificiranih hidrotermalnom reakcijom s otopinama 20, 30 i 40 mM  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ .

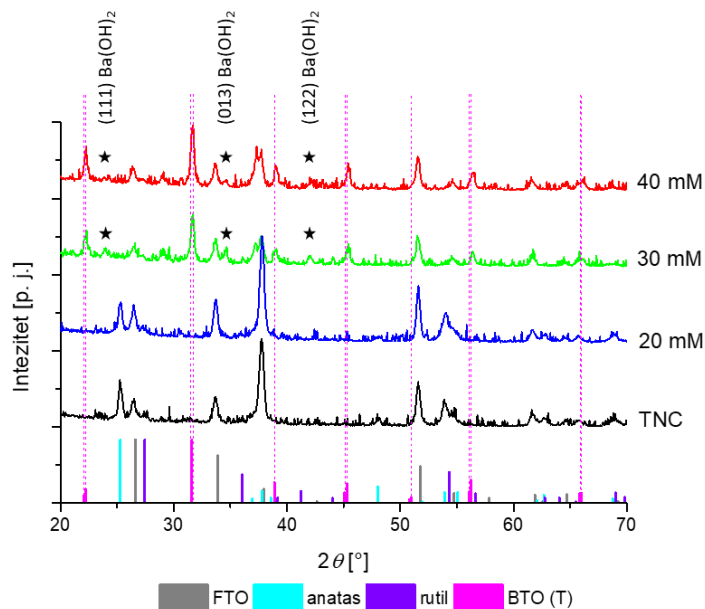


Slika 77. FE-SEM mikrografi a) nemodificiranih TNC, te modificiranih TNC hidrotermalnom reakcijom s otopinama b) 20 mM, c) 30 mM i d) 40 mM  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ .

Za TNC modificirane s najnižom koncentracijom  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  vidi se da nema morfoloških razlika u odnosu na nemodificirane TNC, što može biti posljedica izuzetno tankog sloja BTO. Povećanjem koncentracije  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  u reakcijskoj otopini dolazi do povećanja prekrivenosti TNC. U slučaju modifikacije s 30 mM otopinom (slika 77. c)) površina TNC sloja nije u potpunosti prekrivena, te su vidljivi pojedine pore TNC, dok su u slučaju modifikacije s 40 mM (slika 77. d)) pore TNC u većoj mjeri prekrivene. U oba slučaja 30 mM i 40 mM vidljivi su kristali BTO veličine 200 – 300 nm na površini.

Rendgenskom difrakcijom (slika 78.) ispitana je kristalna struktura kompozitnog materijala pripremljenog hidrotermalnim reakcijama. U difraktogramima nemodificiranih TNC vide se difrakcijski maksimumi karakteristični za kositrov oksid (FTO) (PDF 00-041-1445), anatas ( $\text{TiO}_2$ ) (PDF 03-065-5714), te maksimumi manjeg intenziteta karakteristični za rutil ( $\text{TiO}_2$ ) (PDF 01-071-6411). Difraktogram uzorka TNC modificiranog s 20 mM otopinom  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  ukazuje na istu nepromijenjenu kristalnu strukturu kao u slučaju nemodificiranog sloja TNC. Na osnovu ovih rezultata i FE-SEM mikrografa može se zaključiti da je nastali sloj modifikacije tanak tj. ispod mogućnosti detekcije instrumenata ili amorfan. Povećanjem koncentracije  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  u otopini hidrotermalne reakcije pojavljuju se difrakcijski maksimumi

tetragonskog BTO (PDF 01-079-2264), te se i smanjuju intenziteti difrakcijskih maksimuma podloge i  $\text{TiO}_2$ . Također se kod uzoraka modificiranih s 30 i 40 mM  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  pojavljuju i difrakcijski maksimumi izrazito malih intenziteta vezani uz zaostali  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  (PDF 00-045-1471).

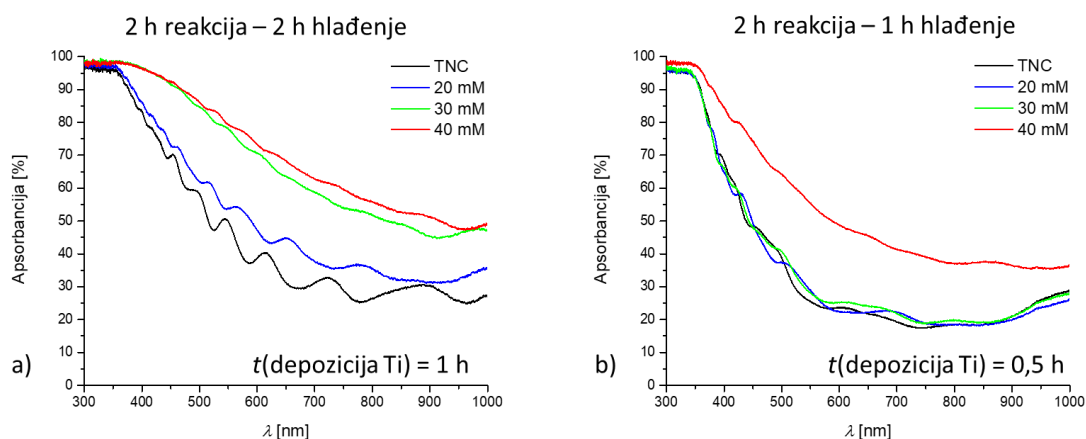


Slika 78. Eksperimentalni difraktogram TNC i modificiranih TNC hidrotermalnom reakcijom s 20, 30, 40 mM  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ .

Za pripremu uzoraka za eksperimente fotokatalitičke razgradnje koristile su TNC pripremljene anodizacijom Ti filmova deponiranih 1 h. Hidrotermalnom sintezom u autoklavu u trajanju 2h i hlađenjem 2 h pripremljeni su kompozitni materijali TNC s pokrovnim slojem BTO, te su jedino pri višim koncentracijama 30 i 40 mM  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  bili vidljivi difrakcijski maksimumi BTO, slika 78. Uzorci pripremljeni tim postupkom su pri višim koncentracijama imali mali udio zaostalog  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , koje ni temeljito ispiranje nije uklonilo s površine. Nastanak sloja BTO i zaostalog reaktanta reakcije ( $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ) na TNC je imalo utjecaj na optička svojstva kompozitnog materijala kao što se vidi na slici 79. a). Za uzorke pripremljenih s visokim koncentracijama  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  vidljiv je nagli skok u povećanju apsorbancije, te je također bilo vidljivo na makroskopskoj skali (vidljivo golim okom) da su uzorci mutniji i manje transparentni. Transparentnost je bitno svojstvo za primjenu u PSC, stoga je bilo potrebno prilagoditi hidrotermalnu reakciju za pripremu kompozitnog BTO/TNC ETL-a. Naime, hlađenjem hidrotermalnog reaktora smanjuje se topljivost  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  i neizreagirani reaktant počinje se taložiti na dnu reaktora i po uzorcima. Kako bi se pokušalo izbjeći taloženje po uzorcima reakcija se provela s držačima uzoraka (PTFE) koji su omogućili uspravno

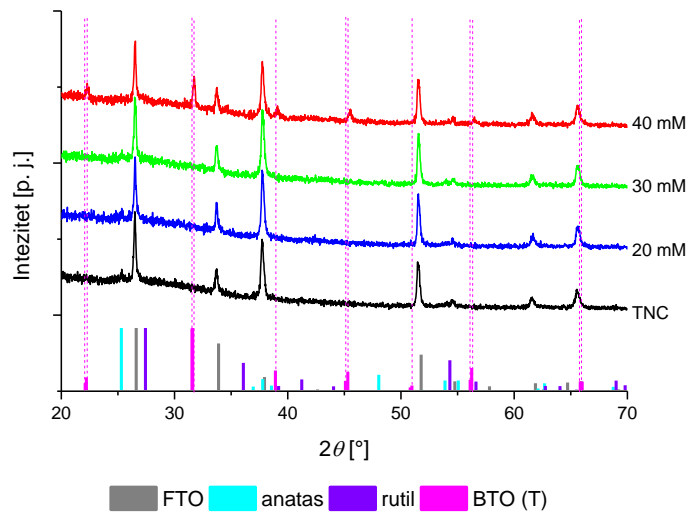


pozicioniranje uzoraka tijekom pripreme. Međutim takva izvedba s držačima nije bila prikladna, jer je uzrokovala površinska oštećenja podloga, tj. stakla na poleđini, nalik abraziji što značajno degradira optička svojstva stakla, odnosno uzorka. Taj fenomen oštećivanja stakla nije prisutan kad su uzorci polegnuti i horizontalno postavljeni u reaktoru. Zbog toga pozicija uzoraka unutar reaktora je ostala nepromijenjena (horizontalna na dnu reaktora), a istražio se utjecaj hlađenja reaktora na taloženje. Hidrotermalna reakcija je prekidana otvaranjem reaktora prije njegovog potpunog hlađenja na sobnu temperaturu (nakon 1 h hlađenja). Time je količina zaostalog  $\text{Ba(OH)}_2$  bila manja. Za ispitivanje takve pripreme kompozitnog BTO/TNC materijala kao ETL-a koristile su se kraće TNC odabrane prethodnim procesom optimizacije. Također se koristio isti raspon koncentracija  $\text{Ba(OH)}_2$  20, 30 i 40 mM za hidrotermalnu reakciju. Kao što se vidi na slici 79. b) tek se u slučaju uzorka pripremljenog s 40 mM  $\text{Ba(OH)}_2$  primjećuje veći porast apsorbancije.

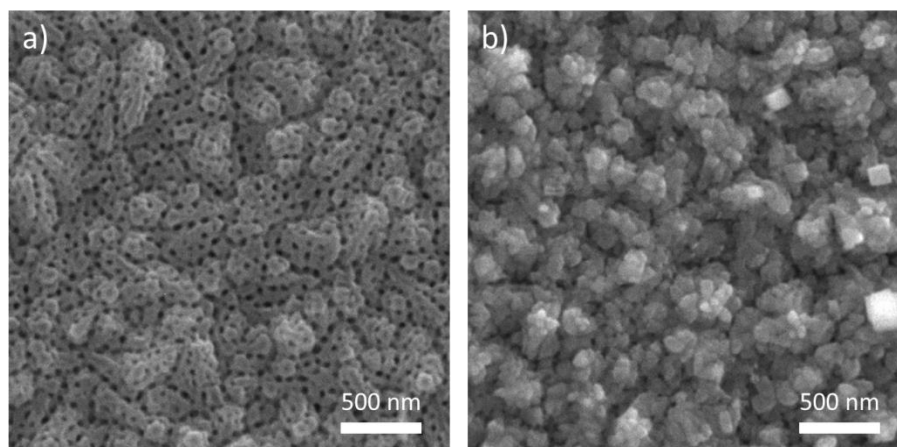


Slika 79. Optička svojstva (apsorbancija) TNC i TNC modificiranih hidrotermalnom reakcijom s  $\text{Ba(OH)}_2$  u trajanju reakcije 2 h s: a) hlađenjem 2 h ( $t(\text{depozicija Ti}) = 1$  h) i b) hlađenjem 1h ( $t(\text{depozicija Ti}) = 0,5$  h).

Rendgenskom difrakcijom (slika 80.) pripremljenih uzoraka utvrđeno je da su difrakcijski maksimumi vezani uz BTO vidljivi tek u slučaju kompozitnog uzorka pripremljenog s najvišom koncentracijom  $\text{Ba(OH)}_2$  u hidrotermalnoj reakciji. Nedostatak difrakcijskih maksimuma vezanih uz BTO, za uzorke pripremljenih s niskim reakcijskim koncentracijama  $\text{Ba(OH)}_2$  20 i 30 mM ukazuje na nastajanje amornog ili izuzetno tankog sloja BTO ispod mogućnosti detekcije uređaja, što se dodatno potkrepljuje i SEM mikrografima. Na mikrografima na slici 81. a) vidi se da pri nižim koncentracijama modifikacije (30 mM) nema vidljivih razlika u morfologiji u odnosu na nemođificirane TNC, međutim u slučaju uzorka pripremljenog hidrotermalnom reakcijom s 40 mM otopinom  $\text{Ba(OH)}_2$  prikazanog na slici 81. b), nastaje uočljiv sloj BTO koji gotovo u potpunosti pokriva pore TNC.



Slika 80. Eksperimentalni difraktogram uzoraka nemodificiranih TNC i modificiranih TNC hidrotermalnom reakcijom  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  u trajanju 2h i kraćim trajanjem hlađenja od 1h. Vertikalnim linijama na dnu grafa naznačeni su difrakcijski maksimumi (položaj i intenzitet) pojedinih komponenti.



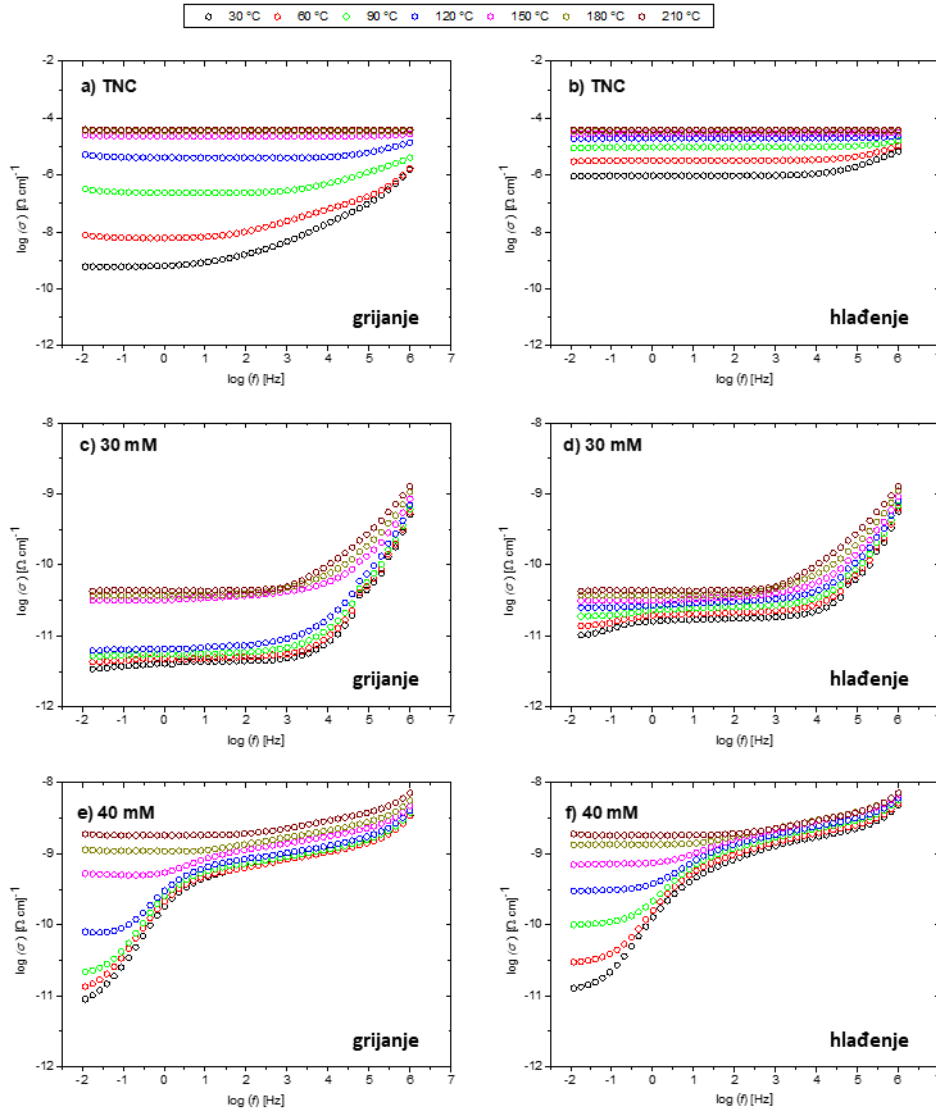
Slika 81. SEM mikrografi uzoraka TNC modificiranih hidrotermalnom reakcijom s: a) 30 i b) 40 mM  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  i trajanjem hlađenja od 1 h.

#### 4.2.1.1. Električna svojstva (impedancijska mjerenja)

Za mjerenje električnih svojstava nemodificiranih TNC i kompozitnih BTO/TNC materijala koristila se impedancijska spektroskopija. BTO/TNC materijali bili su pripremljeni hidrotermalnom reakcijom TNC dobivenih anodizacijom Ti tankih filmova deponiranih 1 h s 30 i 40 mM otopina  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  s potpunim hlađenjem reaktora od 2 h, budući da pri tim reakcijskim uvjetima je nastao dovoljno debeo sloj BTO koji je bio mjerljiv XRD i vidljiv elektronskom mikroskopijom. Kako bi se istražile pojedinosti ovih kompozitnih materijala pratila se promjena vodljivosti uzoraka ovisno o promjeni frekvencije napona i temperature. Iz

rezultata dobivenih tijekom hlađenja uzoraka pri konstantnom istosmjernom (DC) naponu izračunata je energije aktivacije ( $E_{DC}$ ). Prikaz rezultata u formi kompleksnih impedancijskih spektara dao je uvid u doprinose različitih materijala u ukupnoj vodljivosti i nastanka graničnog međufaznog sloja.

Spektri električne vodljivosti mjerenih tijekom grijanja i hlađenja uzoraka u inertnoj  $N_2$  atmosferi u rasponu frekvencija  $10^{-2} - 10^6$  Hz i temperatura  $30 - 210$  °C prikazani su na slici 82. Svi uzorci pokazuju karakteristična poluvodički svojstva, odnosno njihova vodljivost raste porastom temperature. Zamijećene promjene oblika krivulja i smanjenja vrijednosti vodljivosti kompozitnih uzoraka u odnosu na TNC je posljedica doprinosa BTO ukupnoj vodljivosti. Izoterme mjerenja vodljivosti su neovisne o frekvenciji u širokom rasponu vrijednosti frekvencije, uz zamijećenu disperziju pri višim frekvencijama (područje izmjeničnog napona) i nižim temperaturama. Frekvencijski neovisni platoi krivulja povezani su s DC vodljivosti i karakteristični su za brzi električni transport, dok disperzija u području izmjeničnog napona je posljedica neuređenosti materijala sustava koja dolazi do izražaja pri brzim promjenama smjera napona i nenasumičnim gibanjima naboja u materijalu [161]. U slučaju mjerenja TNC uzoraka vidi se da postoji razlika u vodljivosti tijekom grijanja (slika 82. a)) i hlađenja (slika 82. b) uzorka. U mjerenju tijekom hlađenja, vodljivost pri nižim temperaturama su „zaostale“ na višim vrijednostima u odnosu na mjerenja tijekom grijanja. Ta poboljšana vodljivost nakon grijanja je karakteristična za  $TiO_2$ , budući da grijanje u inertnoj atmosferi ( $N_2$ ) dovodi do desorpcije kisika koji je adsorbiran na granicama kristalnih zrnca  $TiO_2$  i inače ometa (blokira) transport naboja [162]. U slučaju kompozitnih uzoraka, povećanjem koncentracije  $Ba(OH)_2$  u hidrotermalnoj reakciji dolazi do postepenog smanjivanja (30 mM slika 82. c) i d)) i nestanka (40 mM slika 82. e) i f)) povećane vodljivosti mjerene tijekom hlađenja, što je posljedica prisutnosti sloja BTO na površini sloja TNC, odnosno pasiviranja i prekrivanja TNC čime se zarobljava adsorbirani kisik na površini TNC. Pošto je efekt povećanja vodljivosti nakon grijanja i dalje, iako u manjoj mjeri, zamijećen u slučaju uzorka pripremljenog s 30 mM  $Ba(OH)_2$ , može se zaključiti kako je nastali sloj BTO tanji, neuređeniji i nehomogeniji što omogućuje djelomičnu desorpciju kisika s nepokrivenih TNC.

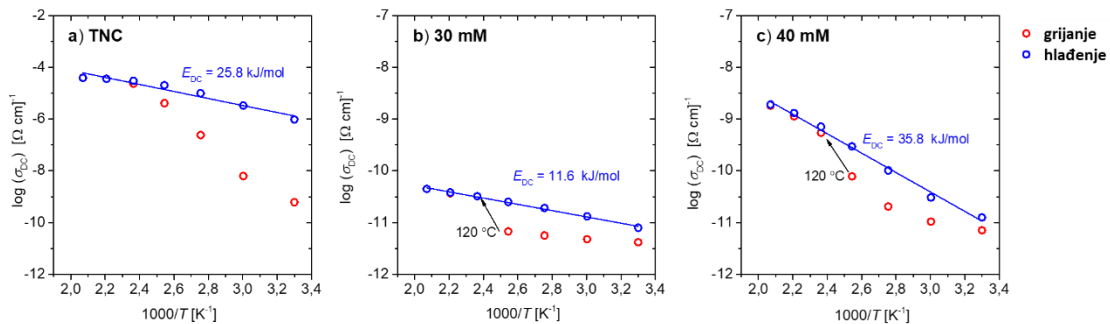


Slika 82. Spektri električne vodljivosti: a) i b) nemodificiranih TNC, te kompozitnih BTO/TNC uzoraka pripremljeni hidrotermalnom reakcijom s c) i d) 30 mM, e) i f) 40 mM otopina Ba(OH)<sub>2</sub>, mjereni pri grijanju (a), c) i e) i hlađenju (b, d) i f)) u rasponu temperatura 30 – 210 °C.

Vrijednosti DC vodljivosti tijekom mjerenja pri hlađenju pokazuju Arrheniusovu temperaturnu ovisnost, te se aktivacijska energija ( $E_{DC}$ ) može izračunati iz nagiba pravaca gdje je zamijećen linearni trend eksperimentalnih podataka prikazanih na slici 83. uz korištenje jednadžbe 4.1:

$$\sigma_{DC} = \sigma_0^* \cdot e^{\left(-\frac{E_{DC}}{k_B T}\right)} \quad (4.1)$$

gdje je  $\sigma_{DC}$  istosmjerna vodljivost,  $\sigma_0^*$  preeksponencijalni faktor,  $E_{DC}$  aktivacijska energija,  $k_B$  Boltzmannova konstanta, a  $T$  temperatura.



Slika 83. Prikaz temperaturne ovisnost DC vodljivosti ( $\log(\sigma_{DC})$ ) u režimima grijanja i hlađenja: a) nemodificiranih TNC i BTO/TNC kompozitnih uzoraka pripremljenih hidrotermalnom reakcijom b) 30 mM i c) 40 mM otopina  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ . Pravci su dobiveni modeliranjem eksperimentalnih podataka.

U tablici 7. nalaze se izračunate  $E_{DC}$  od pripremljenih uzoraka tijekom hlađenja uzoraka i  $\sigma_{DC}$  pri 30 °C uzoraka na kraju postupka hlađenja.

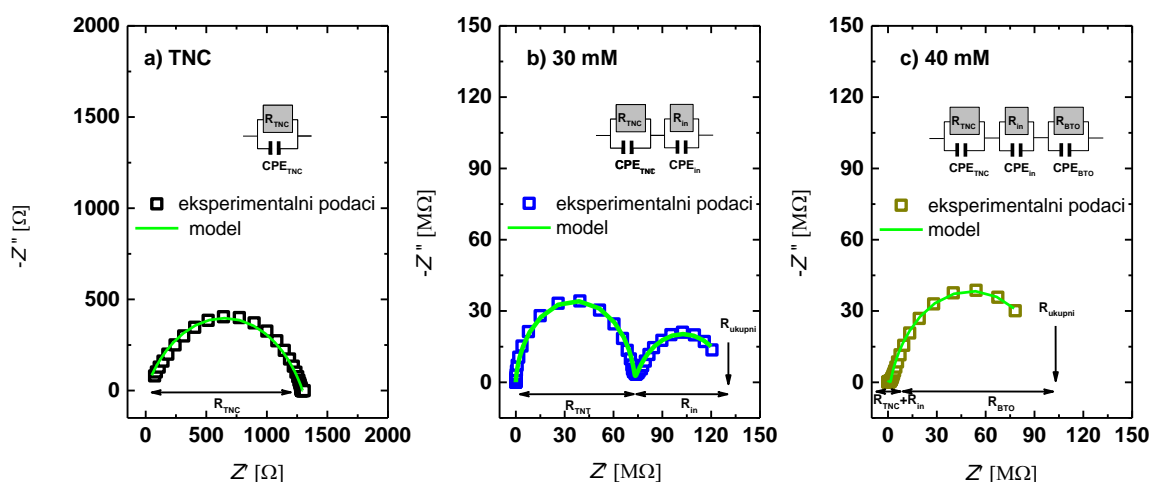
Tablica 7. Izračunate  $E_{DC}$  i  $\sigma_{DC}$  (pri 30 °C) u režimu hlađenja.

	$E_{DC}$ [kJ/mol]	$\sigma_{DC}$ [ $(\Omega\text{cm})^{-1}$ ]
TNC	25,8	$9,55 \cdot 10^{-7}$
30 mM	11,6	$7,94 \cdot 10^{-12}$
40 mM	35,8	$1,26 \cdot 10^{-11}$

Vrijednosti DC vodljivosti izmjerene pri 30 °C u slučaju nemodificiranih TNC (slika 83. a)) bile su u rasponu  $10^{-6} - 10^{-10} (\Omega\text{cm})^{-1}$ , dok su se u slučaju kompozitnih BTO/TNC uzoraka smanjile do raspona  $10^{-11} - 10^{-12} (\Omega\text{cm})^{-1}$  s manje izraženom razlikom između vrijednosti vodljivosti tijekom grijanja i hlađenja zbog prijašnje spomenutog svojstva desorpcije kisika s TNC tijekom grijanja. Pad  $E_{DC}$  s 25,8 na 11,6 kJ/mol za BTO/TNC uzorak modificiran s koncentracijom 30 mM (slika 83. b)) događa se zbog nastanka nehomogenog sloja BTO koji je djelomično onemogućio desorpciju kisika. Porast na 35,8 kJ/mol za uzorak modificiranog s koncentracijom 40 mM mogla bi biti posljedica uređenijeg i debljeg sloja BTO. Promjene  $E_{DC}$  su zanemarive  $24,4 \pm 9,9$  kJ/mol (odstupanje od 0,1 eV), međutim najbitnije je tu primijetiti kako se uspostavom debljeg i homogenijeg sloja BTO, kao što je u slučaju uzorka pripremljenog s 40 mM  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  (slika 83. c)) povisuju vrijednosti vodljivosti pri višim temperaturama u odnosu uzorka pripremljenog nižom koncentracijom (slika 83. b)), gdje je film tanji, neuređeniji i nehomogeniji. Također se za kompozitne BTO/TNC uzorke primjećuje nelinearno ponašanje vodljivosti tijekom grijanja nakon 120 °C koje je povezano s promjenom kristalne strukture (fazni prijelaz) BTO iz tetragonske u kubičnu kristalnu strukture [163].

Utjecaj fazne promjene BTO na vodljivost je više izražen u slučaju uzorka pripremljenog s 30 mM Ba(OH)<sub>2</sub> upravo zbog neuređenosti i manje debljine sloja BTO.

Prikazom impedancijskih podataka u kompleksnoj ravnini kao ovisnosti imaginarnog o realnom dijelu impedancije (Nyquist grafovi), na slici 84. mogu se razlučiti pojedini doprinosi ukupnoj vodljivosti uzoraka. U slučaju uzorka nemodificiranih TNC (slika 84. a)) vidi se polukružnica koja pripada TNC ( $R_{TNC}$ ). Pripremom kompozita BTO/TNC zamjećuju se nove polukružnice koje su povezane s nastankom sloja BTO na TNC. U slučaju uzorka pripremljenog s 30 mM Ba(OH)<sub>2</sub> sloj BTO je tanak i neuređen, te su na slici 84. b) vidljiva dva luka. Prvi luk se nalazi u visokofrekventnom području i vezan je uz provodnost volumno većinske faze TNC, te je drugi, manji luk povezan uz prisutnost neuređenog graničnog međufaznog (*interface*,  $R_{in}$ ) sloja BTO. Povećanjem koncentracije (40 mM) Ba(OH)<sub>2</sub> u reakciji (slika 84. c)) sloj postaje homogeniji i deblji, zbog čega doprinos BTO raste, odnosno pojavljuje se treći luk u niskofrekventnom području koji signalom nadvladava u odnosu na lukove povezane uz  $R_{TNC}$  i  $R_{in}$ .



Slika 84. Kompleksni impedancijski spektri (Nyquist grafovi) uzoraka: a) nemodificiranih TNC i kompozitnih BTO/TNC uzoraka pripremljenih hidrotermalnom reakcijom b) 30 mM i c) 40 mM otopina Ba(OH)<sub>2</sub>.

Za interpretaciju eksperimentalnih rezultata koristilo se modeliranje ekvivalentnih strujnih krugova (EEC) s paralelno spojenim otpornicima i CPE elementima, dok su zasebni doprinosi interpretirani kao serijski spoj navedenih paralelno spojenih elemenata. Parametri dobiveni modeliranjem prikazani su u tablici 8. Nemodificirane TNC su najvodljivije, s malom vrijednosti električnog otpora 1295 Ω te kapacitetom  $1,7 \times 10^{-7} s^{0,7} \Omega^{-1}$  i  $\psi_k$  0,70. Rastom sloja BTO na površini TNC ometa se prijenos elektrona, te se u kompleksnoj impedancijskoj ravnini pojavljuju novi doprinosi uz TNC sloj: granični međufazni sloj u slučaju uzorka modificiranog s 30 mM Ba(OH)<sub>2</sub> te i dodatni doprinos homogenijeg i debljeg BTO sloja u slučaju modifikacije

s 40 mM Ba(OH)<sub>2</sub>. TNC sloj u slučaju modificiranih uzoraka prikazuje doprinos vodljivosti nekoliko redova veličine niži, odnosno viši otpor i niži kapacitet. Razlog tome je da prilikom nastajanja graničnog međufaznog sloja i BTO sloja ostaje zarobljen adsorbirani kisik na TNC sloju što otežava brzi elektronski prijenos, što rezultira visokim otporom te utječe na ukupni otpor sustava. Dodatni doprinos ukupnom otporu u slučaju TNC modificiranih s 30 mM dolazi od graničnog međufaznog sloja BTO s električnim otporom  $5,9 \times 10^7 \Omega$ , kapaciteta  $3,5 \times 10^{-8} \text{ s}^{0,76} \Omega^{-1}$  i  $\psi_k$  0,76. U slučaju nastanka uređenijeg i debljeg BTO sloja, kao što je u slučaju TNC modificiranih s 40 mM Ba(OH)<sub>2</sub> ukupnim doprinosom prevladava električni otpor BTO sloja s  $9,9 \times 10^7 \Omega$  s kapacitetom  $4,2 \times 10^{-8} \text{ s}^{0,84} \Omega^{-1}$  i  $\psi_k$  0,84. Zanimljivo je za primjetiti da modifikacija s BTO utječe na mehanizam prijenosa naboja što rezultira povećanjem ukupnog otpora sustava. Također u trenutku uspostva homogenog debljeg sloja vodljivost naraste jer je olakšan elektronski prijenos preko uspostavljenog graničnog međufaznog sloja.

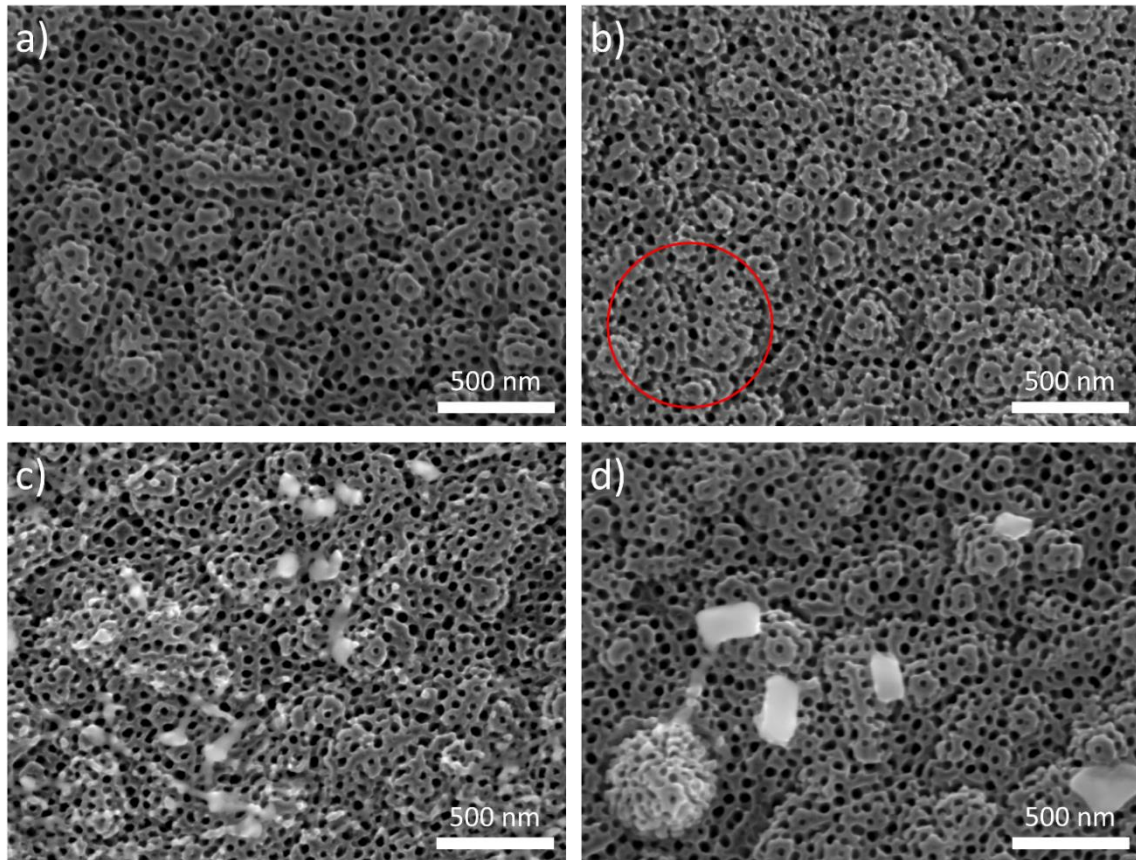
Tablica 8. Izračunati parametri uzoraka nemodificiranih TNC i kompozitnih BTO/TNC uzoraka pripremljenih hidrotermalnom reakcijom 30 mM i 40 mM otopina Ba(OH)<sub>2</sub> dobiveni modeliranjem impedancijskih spektara.

Parametri	TNC	30 mM	40 mM
$R_{\text{TNC}} [\Omega]$	1295	$7,3 \times 10^7$	$7,3 \times 10^5$
$CPE_{\text{TNC}} [\text{s}^{\psi_k} \Omega^{-1}]$	$1,7 \times 10^{-7}$	$6,3 \times 10^{-12}$	$1,7 \times 10^{-11}$
$\psi_{k \text{ TNC}}$	0,70	0,96	0,90
$R_{\text{in}} [\Omega]$		$5,9 \times 10^7$	$6,5 \times 10^5$
$CPE_{\text{in}} [\text{s}^{\psi_k} \Omega^{-1}]$		$3,5 \times 10^{-8}$	$1 \times 10^{-8}$
$\psi_{k \text{ in}}$		0,76	0,75
$R_{\text{BTO}} [\Omega]$			$9,9 \times 10^7$
$CPE_{\text{BTO}} [\text{s}^{\psi_k} \Omega^{-1}]$			$4,2 \times 10^{-8}$
$\psi_{k \text{ BTO}}$			0,84

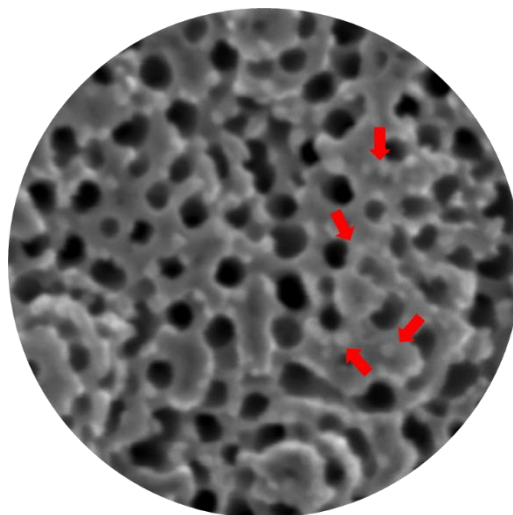
#### 4.2.2. Rotacijsko oblaganje s Ba(OH)<sub>2</sub>

Na slici 85. prikazani su FE-SEM mikrografi uzoraka TNC i TNC modificirani rotacijskim oblaganjem otopina Ba(OH)<sub>2</sub>, pripremljenim otapanjem 12,5, 25, 50 mM Ba(OH)<sub>2</sub> u smjesi vode i etanola (volumni udio 1:1). Modifikacijom uzorka TNC s 12,5 mM otopinom Ba(OH)<sub>2</sub>, prikazanog na slici 85. b) i uvećanim detaljem na slici 86. vidi se nasumična raspodjela sitnih kristalita na površini TNC. Postepenim porastom koncentracije otopine

Ba(OH)<sub>2</sub> s kojom su bile modificirane TNC, na površini uzoraka je zamijećen rast dimenzija kristalita, kao što se može vidjeti na slici 85. c) i d)



Slika 85. FE-SEM mikrografi a) TNC, te modificiranih TNC rotacijskim oblaganjem otopinama b) 12,5 mM, c) 25 mM i d) 50 mM Ba(OH)<sub>2</sub>.

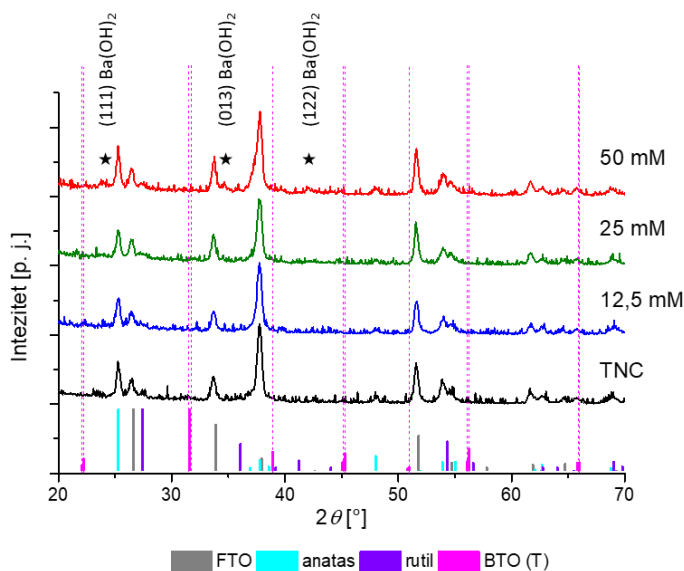


Slika 86. Uvećanje detalja označenog na slici 85.b) crvenom kružnicom. Crvenim strelicama označeni su kristaliti nastali modifikacijom.

Nastali kristaliti prikazani na slici 85. b) – d) su bez vidljivo definiranih rubova što potencijalno ukazuje na njihovu polikristaličnost ili amorfnost. Na difraktogramima prikazanima na slici



87., za sve uzorke vide se difrakcijski maksimumi karakteristični za kositrov oksid (FTO) (PDF 00-041-1445),  $\text{TiO}_2$  anatasnu kristalnu strukturu (PDF 03-065-5714), te difrakcijski maksimumi manjeg intenziteta karakteristični za  $\text{TiO}_2$  rutil (PDF 01-071-6411). Između uzoraka TNC i modificiranih TNC s rotacijskim oblaganjem, ne vidi se razlika između pripadajućih difraktograma. Međutim, u slučaju uzorka TNC modificiranog s najvišom koncentracijom otopine  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  naziru se difrakcijski maksimumi  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  vrlo slabog intenziteta (PDF 00-045-1471), što ukazuje da je za ostale uzorke koncentracija kristalita na površini ispod detekcijske granice XRD instrumenta. Također se na difraktogramu ne vide difrakcijski maksimumi vezani uz BTO, stoga se ne može tvrditi da je modifikacija bila uspješna s tog aspekta. Za poticanje reakcije između  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  i  $\text{TiO}_2$  (TNC) radi sinteze BTO bilo bi potrebno uložiti puno više energije, u ovom slučaju topline, što nije moguće zbog termolabilne podloge.



Slika 87. Eksperimentalni difraktogram TNC i TNC modificiranih metodom rotacijskog oblaganja  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ . Naznačeni su položaji i intenziteti difrakcijskih maksimuma za pojedine faze iz literature.

Energijskom disperzivnom rendgenskom spektroskopijom (EDS) određivao se udio zastupljenosti Ba na površini modificiranih uzorka kako bi se potvrdilo da porastom udjela u otopini zapravo rezultira porastom Ba na površini TNC, jer se po mikrografima na slici 85. kristaliti povećavaju porastom koncentracije. EDS svih modificiranih uzoraka se snimao pri povećanju 30 kx i mjerenje je zahvaćalo cijelo snimano područje, odnosno nije bilo limitirano na nanokristale. U tablici 9. navedeni su rezultati mjerenja gdje udio Ba u uzorcima prati trend povećanja koncentracije  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  u otopinama za modifikaciju. Udio Ba je relativno malen u

odnosu na Ti i O što je posljedica relativno dubokog prodiranja probe (elektronska zraka) u uzorak (~ 1  $\mu\text{m}$ ), čime je jači signal vezan uz  $\text{TiO}_2$  (iz TNC).

Tablica 9. Atomski udio kisika, titanija i barija u uzorcima TNC modificiranih rotacijskim oblaganjem otopina  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ .

		uzorci TNC modificirani s otopinama $c(\text{Ba}(\text{OH})_2)$ [mM]		
		12,5	25	50
atomski udio [%]	<b>O</b>	$68,7 \pm 0,4$	$69,1 \pm 0,3$	$68,8 \pm 0,8$
	<b>Ti</b>	$30,7 \pm 0,2$	$29,6 \pm 0,3$	$29,1 \pm 0,8$
	<b>Ba</b>	$0,6 \pm 0,3$	$1,3 \pm 0,2$	$2,1 \pm 0,8$

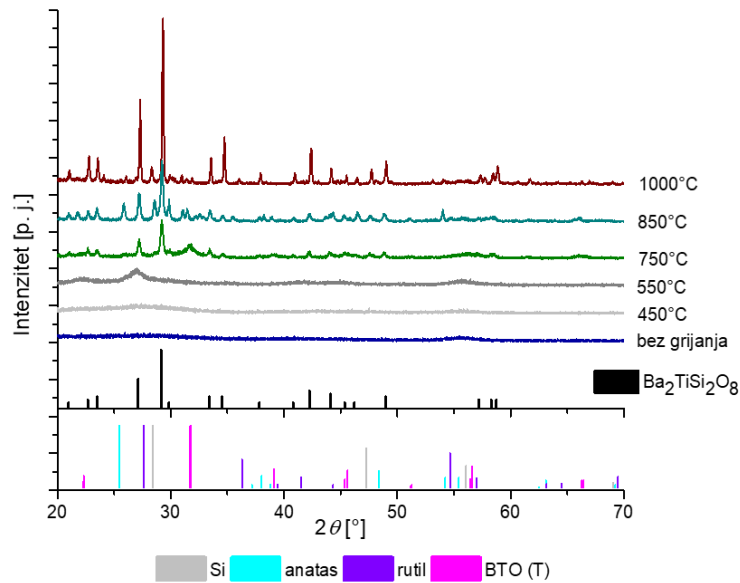
Metoda pripreme kompozitnih BTO/TNC materijala rotacijskim oblaganjem otopina  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  nije se pokazala prikladnom za sintezu BTO na površini TNC. Dobiveni  $\text{Ba}(\text{OH})_2/\text{TNC}$  kompozit nije fokus ovog doktorskog rada. Međutim ispitana su njegova fotokatalitička svojstva budući da nema objavljenih primjera primjene takvog materijala u literaturi te zbog jednostavnosti i dostupnosti metode ispitivanja. Primjena  $\text{Ba}(\text{OH})_2/\text{TNC}$  kompozita u PSC nije ispitana budući da nije dobiven ciljani kompozitni materijal s kojim se bavi ovaj doktorski rad.

#### 4.2.3. Sol-gel sinteza i magnetronsko rasprašivanje tankih filmova $\text{BaTiO}_3$

Ispitala se sol-gel reakcija za dobivanje BTO u formi tankog filma i utjecaj temperature žarenja na kristalnu strukturu filmova. Koristio se široki raspon temperatura žarenja 450, 550, 750, 850 i 1000  $^{\circ}\text{C}$ , te za preliminarno istraživanje nanosili su se filmovi na podloge kristalnog silicija koji može podnijeti puno veće temperature žarenja. Na difraktogramima na slici 88., snimljenim na MCX liniji sinhrotrona Elettra (Trst, Italija), vidi se da je pripremljeni film bez žarenja u potpunosti amorfan, te se tek na temperaturi žarenja 550  $^{\circ}\text{C}$  pojavljuju široki difrakcijski maksimumi malog intenziteta koji označavaju početak kristalizacije, odnosno sitne neuređene kristale. Od 750  $^{\circ}\text{C}$  do 1000  $^{\circ}\text{C}$  tanki film kristalizira i događa se neželjena difuzija Si iz podloge u tanki film pod utjecajem visoke temperature [164]. Nastaju mnogobrojni difrakcijski maksimumi vezani uz  $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$  [PDF 00-018-0197], također se zamjećuje i kemijski raspad na male udjele rutila i anatasa. U difraktogramima nisu zamijećeni difrakcijski maksimumi ni jedne kristalne faze BTO-a pri ciljanim nižim temperaturama žarenja (450 i 550  $^{\circ}\text{C}$ ), već se zamjećuju tek na 750  $^{\circ}\text{C}$ .

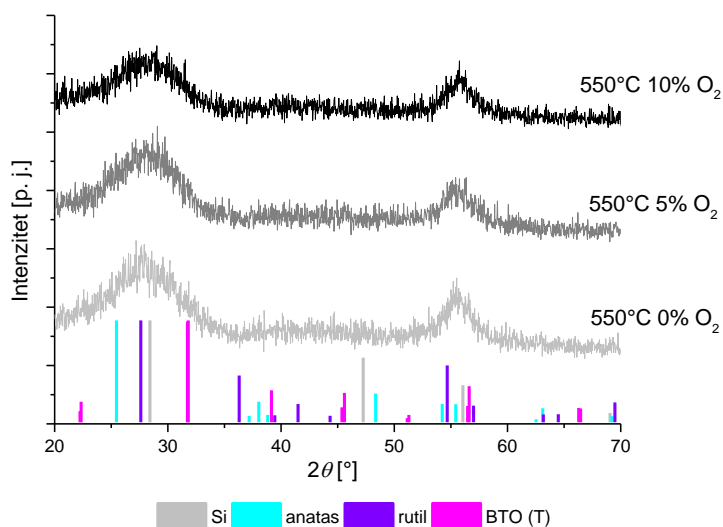
Budući da su potrebne visoke temperature obrade kako bi se pripremili tanki filmovi BTO sol-gel tehnikom, TNC nisu pogodne kao podloge ovog kompozitnog materijala.

Previsoke temperature  $> 600\text{ }^{\circ}\text{C}$  bi negativno utjecale na staklo, uzrokovale neželjene kristalne promjene anatas faze TNC i utjecale na optoelektrična svojstva FTO.



Slika 88. Eksperimentalni difraktogram sol-gel BTO tankih filmova pripremljenih rotacijskim oblaganjem i žarenjem pri različitim temperaturama.

U sklopu doktorskog rada također se ispitala prikladnost metode magnetronskog rasprašivanja BTO mete za pripremu tankih filmova BTO i za potencijalnu pripremu kompozitnih materijala. Pripremljeno je 9 setova uzoraka magnetronskim rasprašivanjem BTO mete na podloge Si kako bi se provelo preliminarno istraživanje prije nanošenja na TNC. Na difraktogramima na slici 89., snimljenim na MCX liniji sinhrotrona Elettra (Trst, Italija), prikazani su samo uzorci deponirani na Si podlogama pri najvišoj temperaturi od  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  i udjelima 0, 5 i 10 %  $\text{O}_2$  u radnom plinu Ar. Za prikaz rezultata odabrani su ti uzorci zbog najveće vjerojatnosti da bi se pri tim uvjetima mogao pripremiti BTO. Usprkos relativno visokoj temperaturi od  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  vidi se iz difraktograma da su dobiveni filmovi amorfni.



Slika 89. Eksperimentalni difraktogrami BTO tankih filmova pripremljenih magnetronskim rasprašivanjem pri 500 °C i udjelima kisika u radnom plinu 0 – 10 %.

U literaturnom pregledu 2.4. pokazana je važnost odabira podloga za depoziciju kristalnih filmova magnetronskim rasprašivanjem i kako korištenje kristalno uređenijih podloga ima veliki utjecaj na smanjivanje energije potrebne za kristalizaciju deponiranog BTO filma. Zbog toga  $\text{TiO}_2$  kao podloga, odnosno polikristalne TNC pripremljene na FTO, nisu prikladne za pripremu sloja BTO magnetronskim rasprašivanjem, budući da su potrebne previsoke temperature obrade koje bi negativno utjecale na anatase, FTO, te staklo.

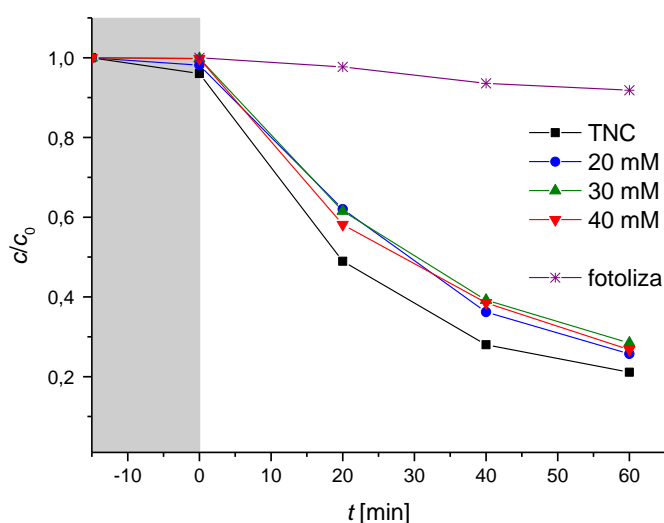
#### 4.3. Primjena TNC i $\text{BaTiO}_3/\text{TNC}$ kompozitnih materijala

U sklopu ovog doktorskog rada istražio se proces optimizacije pripreme TNC, te su ispitane četiri metode modifikacije TNC s namjerom pripreme kompozitnog BTO/TNC materijala. Za daljnje istraživanje primjene korišteni su optimizirani TNC slojevi i kompozitni materijali pripremljeni metodama hidrotermalne reakcije i rotacijskog oblaganja otopina  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ . Navedene su se metode pokazale vrlo jednostavnima za pripremu kompozitnih materijala i prikladne zbog korištenja relativno niskih temperatura obrade. U nastavku su predstavljeni rezultati primjene TNC i kompozita BTO/TNC za fotokatalitičku razgradnju onečišćujuće tvari (diklofenaka) u vodenoj otopini, te u perovskitnim solarnim ćelijama.

### 4.3.1. Fotokatalitička aktivnost

#### 4.3.1.1. Fotokataliza TNC modificiranih hidrotermalnom reakcijom Ba(OH)<sub>2</sub>

Na slici 90. prikazana je fotokatalitička razgradnja DIC uz prisutnost TNC i TNC modificiranih hidrotermalnom reakcijom kao katalizatora. Koristio se raspon koncentracija otopina Ba(OH)<sub>2</sub> 20, 30 i 40 mM za pripremu BTO/TNC kompozitnih fotokatalizatora, te je uočen trend smanjenja fotokatalitičke aktivnosti povećanjem koncentracije Ba(OH)<sub>2</sub> u otopini hidrotermalne reakcije. Prikazana je također i direktna razgradnja DIC svjetlošću bez prisutnosti fotokatalizatora, odnosno fotoliza, koja u odnosu na fotokatalitičku razgradnju ima minimalni utjecaj na razgradnju DIC.



Slika 90. Ovisnost koncentracije onečišćujuće tvari u vremenu tijekom fotokatalitičke razgradnje DIC uzorcima TNC i TNC modificiranih hidrotermalnom reakcijom s 20, 30 i 40 mM Ba(OH)<sub>2</sub>. Koncentracija onečišćujuće tvari,  $c$ , je normirana na početnu vrijednost,  $c_0$ . Područje označeno sivom bojom (sivim pravokutnikom) označava vremenski interval prije uključivanja izvora svjetla odnosno prije početka izlaganja UV svjetlu. Za usporedbu prikazana je fotoliza bez prisutnosti fotokatalizatora.

Kako bi se i kvantitativno usporedio učinak pojedinih uzoraka potrebno je odrediti kinetiku fotokatalitičke razgradnje. Koristio se model kinetike pseudo-prvog reda koji se može opisati jednadžbom:

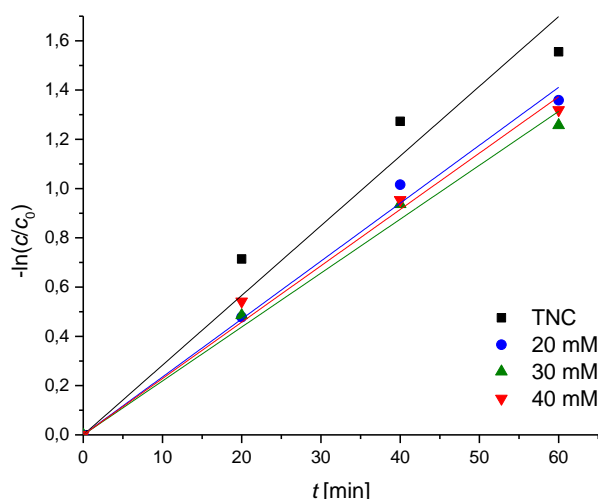
$$\ln\left(\frac{c}{c_0}\right) = -k_r t \quad (4.2)$$

gdje je  $c_0$  početna koncentracija onečišćujuće tvari,  $c$  koncentracija u nekom kasnijem trenutku  $t$  mjereno od trenutka početka izlaganja UV svjetlu i  $k_r$  konstanta brzine kemijske reakcije. Numeričke vrijednosti parametara jednadžbe 4.2, dobivene modeliranjem prikazane su u tablici 10. Na slici 91. prikazana je usporedba eksperimentalnih rezultata (točke) i rezultata

modeliranja (pravci). Nagib pravca regresije odgovara vrijednosti konstanti  $k$  iz jednadžbe (4.2).

Tablica 10. Rezultati prilagodbe teorijskog modela (jednadžba 4.2) eksperimentalnim rezultatima fotokatalize s TNC i modificiranih TNC s hidrotermalnom reakcijom: brzina fotokatalitičke reakcije ( $k_r$ ), vrijednost parametra  $k_r$  normirana na vrijednost za referentni uzorak TNC (rel.  $k_r$ ) i  $R^2$  koeficijent determinacije.

	$k_r$ [1/min]	rel. $k_r$	$R^2$
TNC	0,0298	1	0,9915
20 mM	0,0235	0,79	0,9963
30 mM	0,0219	0,73	0,9954
40 mM	0,0229	0,77	0,9947



Slika 91. Rezultati prilagodbe eksperimentalnih rezultata (simboli) fotokatalitičke razgradnje uzoraka TNC i modificiranih BTO/TNC uzoraka pripremljeni hidrotermalnom reakcijom teorijskom modelu (pravci) danom izrazom 4.2. Koncentracija onečišćujuće tvari prikazana je u log skali.

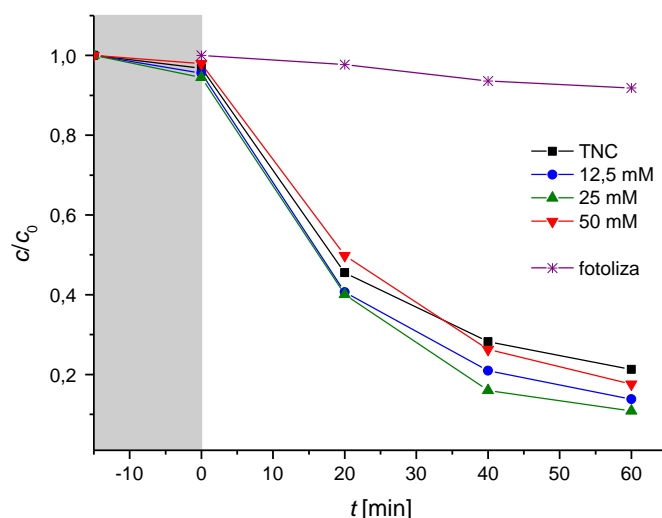
Pokrivanje TNC i rast BTO sloja (slika 77.) rezultiralo je smanjenom specifičnom površinom fotokatalizatora koja je ujedno i smanjila efikasnost fotokatalitičke razgradnje (21 – 23 %) kao što se vidi u tablici 10. Blagi rast fotokatalitičke aktivnosti u slučaju uzorka modificiranog s 40 mM  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  mogao bi biti posljedica nastanka debljeg i uređenijeg (poglavlje 4.2.1.1.) sloja BTO koji je također fotokatalitički aktivan. Rezultati smanjenja efikasnosti fotokatalitičke razgradnje DIC u slučaju modifikacije TNC s 20 mM  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  upućuje da je došlo do pasivacije površine TNC, odnosno prekrivanja površinskih defekata na atomskoj razini koji u slučaju anatasa (TNC) uvelike doprinose fotokatalitičkoj aktivnosti [165].

Također postoji još jedna zabilježena pojava koja podupire predloženu teoriju pasiviranja i pokrivanja TNC (smanjenja specifične površine), a to je koncentracija DIC u trenutku  $t = 0$  min, odnosno nakon što su uzorci bili u fotokatalitičkom reaktoru u mraku 15 min. Uzorci se drže u mraku unutar reaktora kako bi se ostvarila ravnoteža između adsorpcije i desorpcije tvari na površini fotokatalizatora. Na početku fotokatalize ( $t = 0$ ), kada se prvi put uzorkuje vodeni medij i kad se uključuju izvori svjetla, očekuje se mali pad koncentracije onečišćujuće tvari uslijed adsorpcije na fotokatalizatoru. U ovom slučaju, na slici 90., pad koncentracije u  $t = 0$  je manji što je veća koncentracija otopine  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  s kojom je provedena hidrotermalna modifikacija, što ukazuje na manju adsorpciju tvari na površini fotokatalizatora. Adsorpcija onečišćujuće tvari na površini uzorka je jako bitan faktor koji utječe na efikasnost fotokatalize, budući da se onečišćujuće tvari razgrađuju ukoliko su adsorbirane na površini fotokatalizatora.

Zaključno, eksperimentalni rezultati upućuju na smanjenje fotokatalitičke aktivnosti uslijed pretjeranog pokrivanja i pasiviranja površine TNC s BTO. U literaturi koja prikazuje uspješne modifikacije nanostrukturiranih fotokatalizatora (poglavlje 2.5.2.) najzastupljenije površinske modifikacije su u obliku nanočestica, odnosno sitnih „otoka“ koji ne pokrivaju u velikoj mjeri površinu nanostrukturiranog fotokatalizatora. Tako ne dolazi do pasiviranja površinskih defekata, već modifikacije sudjeluju u procesima razdvajanja naboja tvoreći p-n ili n-n spojeve, efekte površinske plazmonske rezonancije itd.

#### 4.3.1.2. Fotokataliza TNC modificiranih rotacijskim oblaganjem $\text{Ba}(\text{OH})_2$

Na slici 92. prikazana je fotokatalitička aktivnost uzoraka pripremljenih metodom rotacijskog oblaganja 12,5, 25, 50 mM otopina  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ . U odnosu na nemodificirani uzorak TNC, svi modificirani uzorci pokazuju poboljšanje fotokatalitičkih svojstava. Najbolji fotokatalizator, onaj pripremljen rotacijskim oblaganjem 25 mM  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  razgradio je gotovo 90 % DIC u 60 min. Na slici 92. je također prikazana i direktna razgradnja DIC fotolizom, koja u odnosu na fotokatalitičku razgradnju ima minimalni utjecaj na razgradnju DIC.



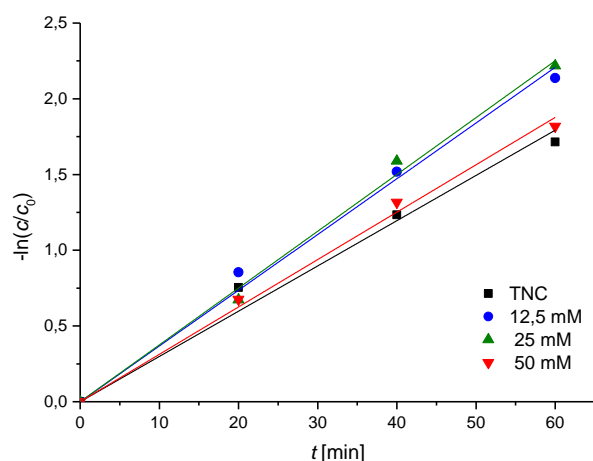
Slika 92. Ovisnost koncentracije onečišćujuće tvari u vremenu tijekom fotokatalitičke razgradnje DIC uzorcima TNC i TNC modificiranih s rotacijskim oblaganjem 12,5, 25, 50 mM Ba(OH)<sub>2</sub>. Koncentracija onečišćujuće tvari,  $c$ , normirana je na početnu vrijednost,  $c_0$ . Područje označeno sivom bojom (sivim pravokutnikom) označava vremenski interval prije uključivanja izvora svjetla odnosno prije početka izlaganja UV svjetlu. Za usporedbu prikazana je fotoliza bez prisutnosti fotokatalizatora.

Kako bi se kvantitativno usporedio učinak pojedinih fotokatalizatora koristio se model kinetike pseudo-prvog reda koji je opisan jednadžbom 4.2. Numeričke vrijednosti parametara jednadžbe 4.2, dobivene modeliranjem prikazane su u tablici 11. Na slici 93. prikazana je usporedba eksperimentalnih rezultata (točke) i rezultata modeliranja (pravci). Nagib pravca regresije odgovara vrijednosti konstanti  $k$  iz jednadžbe 4.2.

Tablica 11. Rezultati prilagodbe teorijskog modela (jednadžba 4.2) eksperimentalnim rezultatima fotokatalize s TNC i modificiranih TNC s rotacijskim oblaganjem Ba(OH)<sub>2</sub>: brzina fotokatalitičke reakcije ( $k_r$ ), vrijednost parametra  $k_r$  normirana na vrijednost za referentni uzorak TNC (rel.  $k$ ) i  $R^2$  koeficijent determinacije.

	$k_r$ [1/min]	rel. $k_r$	$R^2$
TNC	0,0298	1	0,9915
12,5 mM	0,0368	1,23	0,9962
25 mM	<b>0,0381</b>	<b>1,28</b>	0,9974
50 mM	0,0312	1,05	0,9975

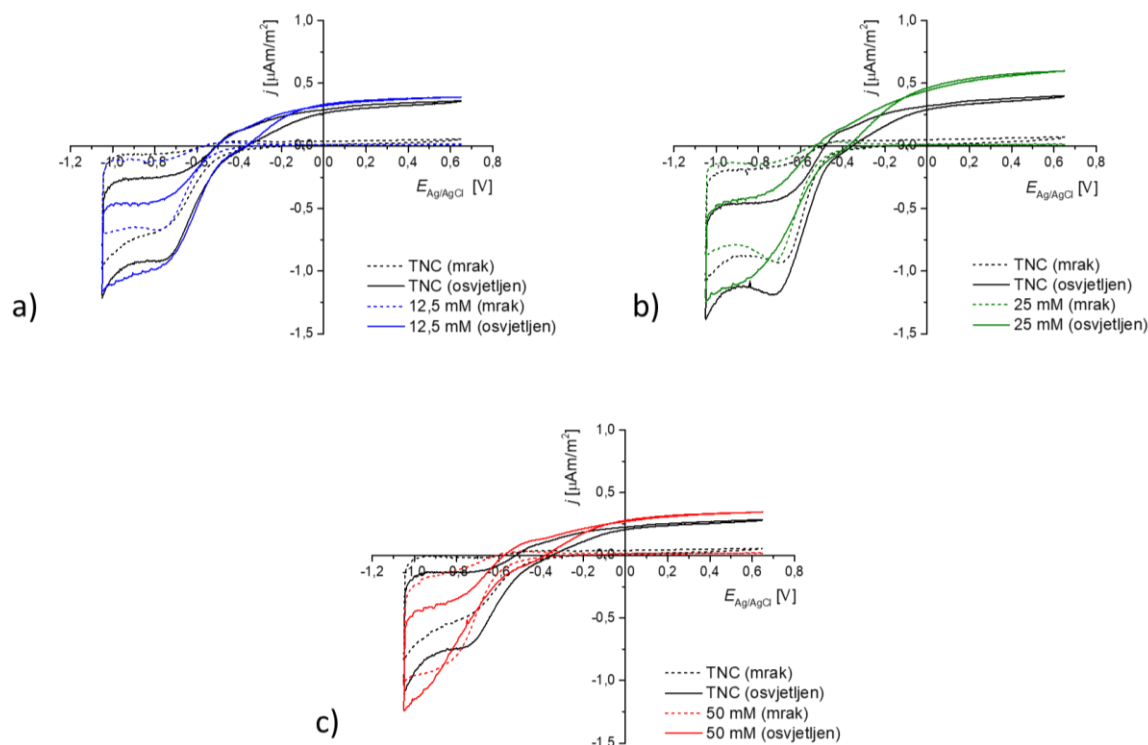




Slika 93. Rezultati prilagodbe eksperimentalnih rezultata (simboli) teorijskom modelu (pravci) danom izrazom 4.2. Koncentracija onečišćujuće tvari prikazana je u log skali.

U tablici 11. prikazani su rezultati rel.  $k_r$  koji odgovaraju relativnoj vrijednosti  $k_r$  modificiranih uzoraka u odnosu na nemodificirane TNC. Iz rezultata se može zaključiti da su sve modifikacije uzrokovale povećanje efikasnosti fotokatalize naspram nemodificiranih TNC. Najbolja efikasnost fotokatalitičke razgradnje je postignuta za uzorak TNC modificiran rotacijskim oblaganjem 25 mM otopine  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  čije povećanje efikasnosti naspram nemodificiranih TNC iznosi 28 %.

Provedena su mjerenja cikličke voltametrije kako bi se mogao bolje razumjeti mehanizam poboljšanja efikasnosti TNC modifikacijama rotacijskim oblaganjem s otopinama  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ . Voltamogrami CV uzoraka prije i poslije modifikacije rotacijskim oblaganjem s otopinama  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  su prikazani na slici 94. a) – c).



Slika 94. Voltamogrami u mraku i pri osvjetljenju uzoraka TNC prije i poslije modifikacije s rotacijskim oblaganjem: a) 12,5, b) 25 i c) 50 mM Ba(OH)<sub>2</sub>.

Na voltamogramima CV mjerenja, svi uzorci pokazuju povećanje oksidacijske struje (dijelovi krivulja s pozitivnim vrijednostima na y-osi na slici 94. a) – c)) pri osvjetljenju, odnosno fotooksidacijske struje, uz dodatno povećanje nakon modifikacije. Kako bismo usporedili modifikacije različitih koncentracija Ba(OH)<sub>2</sub> i odredili koliko iznose povećanja struje između uzoraka TNC, potrebno je bilo odrediti koliko iznose povećanja fotooksidacijske struje prije i poslije modifikacije za svaki uzorak izračunom faktora porasta gustoće struje  $f_{CV}$  prikazanog u jednadžbi 4.3. Vrijednosti gustoće struje  $j$  korištene u proračunu su pri 0,65 V za sve uzorke.

$$f_{CV} = \frac{j_{\text{pri osvjetljenju}} - j_{\text{mrak}}}{j_{\text{mrak}}} \quad (4.3)$$

Rezultati računa porasta gustoće struje prije i nakon modifikacije prikazane su u tablici 12.

Tablica 12. Faktor porasta gustoće struje prije i nakon modifikacije u ovisnosti o koncentraciji modifikacijske otopine.

	$f_{cv}$ (prije modifikacije)	$f_{cv}$ (nakon modifikacije)
12,5 mM	5,64	32,99
25 mM	4,61	<b>47,98</b>
50 mM	4,03	20,45

Kao što se vidi u tablici 12. vrijednosti porasta struje su veće nakon modifikacije TNC, te porast struje prati trend porasta efikasnosti fotokatalize, s najvećim porastom struje za uzorak modificiranog s 25 mM Ba(OH)<sub>2</sub>. Rezultati su komplementarni rezultatima eksperimenta fotokatalitičke razgradnje, te se na osnovu njih može predložiti mehanizam koji objašnjava poboljšanje efikasnosti TNC uslijed modifikacije s Ba(OH)<sub>2</sub>. Modifikacije pripremljene rotacijskim oblaganjem Ba(OH)<sub>2</sub> na površini TNC služile su kao zamke fotopobuđenih šupljina [166], smanjujući brzinu rekombinacije. Smanjena rekombinacija rezultirala je povećanjem broja nosioca naboja koji mogu sudjelovati u procesu fotokatalitičke razgradnje, odnosno sudjelovati (u najvećoj mjeri) u stvaranju ·OH radikala iz vode. CV mjerenje uzoraka TNC nakon modifikacija pokazuje povećanje fotooksidacijske gustoće struje, što direktno ukazuje na povećanje koncentracije ·OH radikala nastalih tijekom osvjetljavanja uzoraka koji imaju glavnu ulogu u mehanizmu oksidacije na fotokatalizatorima. Porastom koncentracije Ba(OH)<sub>2</sub> raste efikasnost fotokatalitičke razgradnje. Uzorak TNC modificiran s 25 mM otopinom Ba(OH)<sub>2</sub> je najbolji fotokatalizator iz ovog seta uzoraka koji ima optimalan broj, veličinu i pokrivenost TNC kristalitima Ba(OH)<sub>2</sub> kakvi se vide na slici 85. c). U slučaju uzorka modificiranog s 50 mM otopinom Ba(OH)<sub>2</sub> nastali veći kristaliti (slika 85. d)) u većoj mjeri prekrivaju površinu TNC smanjujući im specifičnu površinu što ima negativni utjecaj na poboljšanje nastajanja ·OH radikala odnosno efikasnost fotokatalize.

Priprema i primjena kompozitnog materijala Ba(OH)<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub> do sada nije bila objavljena u literaturi vezanoj uz fotokatalizu. Zbog prikazanog efekta poboljšanja efikasnosti fotokatalize dodatkom Ba(OH)<sub>2</sub> na TNC, takav novi kompozitni materijal bi bio zanimljiv za buduća daljnja istraživanja.

### 4.3.2. Perovskitne solarne ćelije

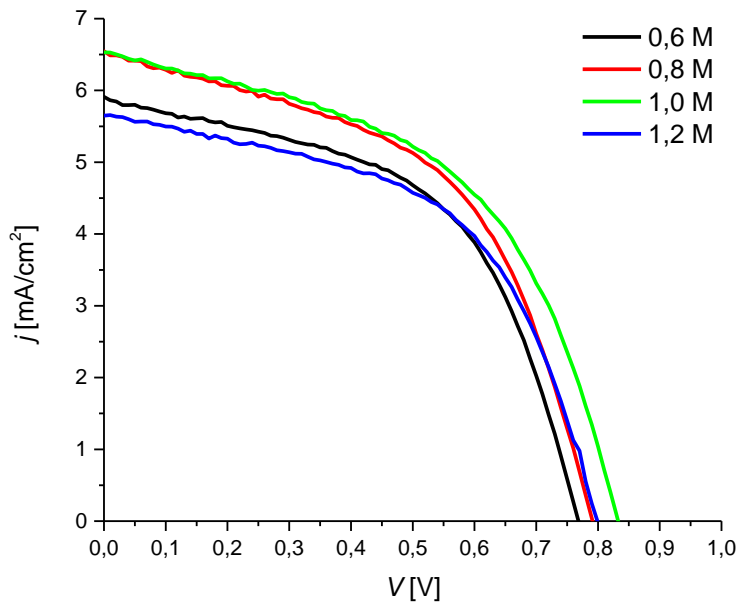
#### 4.3.2.1. Optimizacija TNC ETL-a i perovskitnog sloja

Preliminarno istraživanje na Institutu Ruđer Bošković fokusiralo se na pripremu i optimizaciju prikladnih podloga, tankih filmova TNC za nanošenje ostalih slojeva koji čine PSC.

Jedan od glavnih izazova pripreme PSC na nanostrukturiranim ETL-ovima je optimizacija sustava ETL – perovskit, odnosno omogućiti što veći prodor sloja perovskita u nanostrukturirani sloj uz optimalnu debljinu pokrovnog sloja perovskita. Salazar i sur. [167] pratili su prodor perovskita u sloj TNC ovisno o masenom udjelu perovskita u otopini koja se nanosila na TNC, i duljini TNC. Pokazali su da je za spomenuti vrlo kompleksni sustav potrebno pažljivo optimizirati veliki broj parametara, te da preniske ili previsoke koncentracije otopine perovskita, kao ni preduge TNC nisu prikladne za upotrebu u PSC. Također je važno napomenuti da granične vrijednosti parametara za pripremu optimalnih perovskitnih slojeva značajno ovise o vrsti pripremljenih TNC i perovskitnom sustavu koji se koristi. Zbog toga apsolutne vrijednosti parametara koje se navode u radu Salazara i sur. [167] nisu nužno usporedive s vrijednostima parametara korištenih za pripremu perovskitnog sloja u sklopu ovog doktorskog rada. U slučaju preniske koncentracije perovskita u otopini ne dolazi do potpunog ispunjavanja TNC ili pripremljeni pokrovni sloj iznad TNC nije dovoljno debeo. S druge strane u slučaju previsoke koncentracije dolazi do nastajanja predebelog pokrovnog sloja. Korištenjem predugih TNC također nije moguće osigurati dovoljno duboko prodiranje perovskita u sloj TNC, te nepopunjeni unutarnji prostor unutar TNC postaje područje pojačane rekombinacije fotopobuđenih nosioca naboja i visokog otpora što uvelike smanjuje efikasnost ćelije. Pretanak pokrovni sloj perovskita na TNC povećava vjerojatnost kontakta ETL-a i HTL-a što povećava rekombinaciju i vjerojatnost kratkog spoja, dok predebeli pokrovni sloj nije pogodan zbog relativno male difuzijske duljine elektrona unutar perovskitnog sloja čime se smanjuje udio „uspješno“ razdvojenih i sakupljenih nosioca naboja, odnosno smanjuje efikasnost PSC.

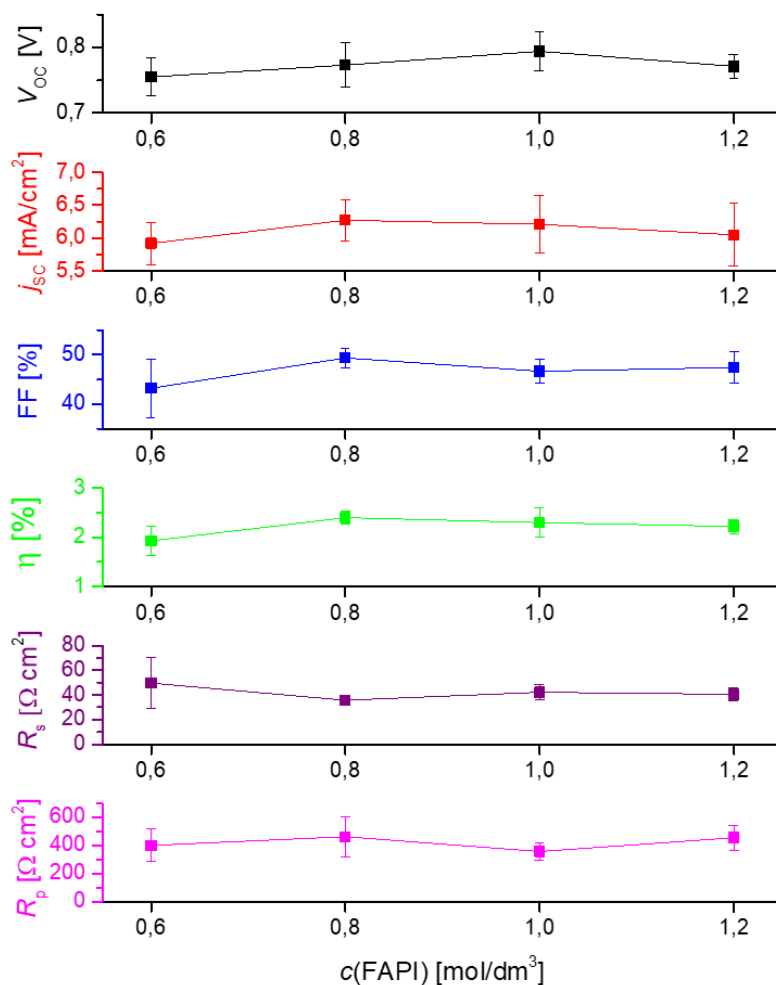
U sklopu ovog istraživanja utjecaja perovskitnog prekursora na parametre PSC, ispitan je utjecaj molarne koncentracije (0,6, 0,8, 1,0 i 1,2 M)  $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$  (FAPI) prekursora u otopini za pripremu perovskitnog sloja na ETL-ovima TNC pripremljenih anodizacijom Ti filmova deponiranih 0,5 h. Početna debljina filmova Ti odabrana je budući da se nalazi u setu uzoraka pri kojim se dobivaju homogene TNC (depozicije Ti od 0,25, 0,5 i 1 h) i zbog toga jer

duljinom pripadaju sredini ispitivanog raspona debljina. Na slici 95. prikazana su  $j$ - $V$  karakteristike najboljih PSC pripremljenih s različitim koncentracijama perovskitne otopine.



Slika 95. Vrijednosti  $j$ - $V$  karakteristika PSC u ovisnosti o koncentraciji perovskitnog prekursora u otopini za pripremu perovskitnog sloja na TNC.

Srednje vrijednosti parametara pripremljenih PSC (struja kratkog spoja, napon otvorenog kruga, faktor ispunje, efikasnost pretvorbe, te serijski i paralelni otpori) izračunati iz  $j$ - $V$  karakteristika pripremljenih ćelija nalaze se na slici 96.

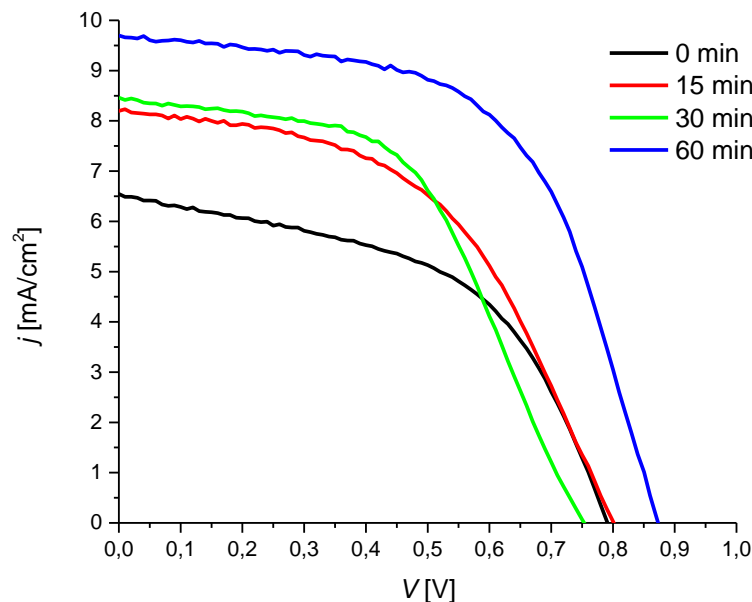


Slika 96. Parametri PSC pripremljenih s različitim koncentracijama perovskitnog prekursora u otopinama perovskita na TNC.

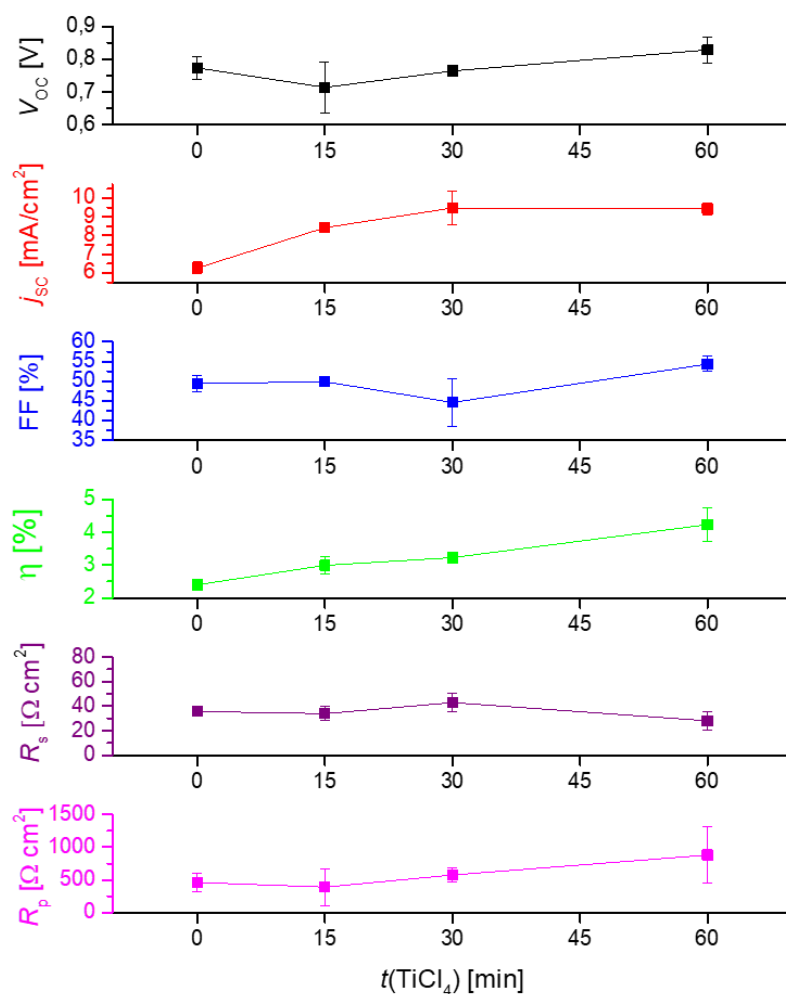
PSC pripremljene na ovaj način imaju značajno nižu efikasnost u usporedbi s rezultatima iz literature za dani perovskitni sustav zbog toga što nisu bili optimizirani ostali slojevi i postupak pripreme električnih kontakata na solarnim ćelijama, te zbog nemogućnosti mjerenja  $I$ - $V$  karakteristika u inertnoj atmosferi (*glovebox*) neposredno nakon pripreme. Zbog toga su i standardne devijacije parametara značajne u odnosu na srednju vrijednost pojedinih parametara (slika 96.). Usprkos tome, međusobnom usporedbom parametara PSC, optimalna koncentracija perovskitnog prekursora u otopini nalaze se u intervalu od 0,8 do 1,0 M. Zbog toga je u daljnjim istraživanjima utjecaja ostalih parametara za pripremu PSC korištena perovskitna otopina od 0,8 M.

TiO<sub>2</sub> je materijal s mnogobrojnim primjenama. Za svaku od tih primjena potrebno je u nekoj mjeri prilagoditi materijal i njegova svojstva kako bi materijal bio što efikasniji u tom sustavu primjene. Npr. za primjenu nanostrukturiranoga TiO<sub>2</sub> u fotokatalizi, njegova velika

specifična površina s puno površinskih defekata (koje su karakteristične za anatas) omogućuje da se onečišćujuća tvar efikasno adsorbira na površini  $\text{TiO}_2$  (fotokatalizatora). Također, defekti mogu stvarati dodatne energijske nivoe unutar  $E_g$  koji omogućavaju fotokatalizatoru iskorištavanje (apsorpciju) elektromagnetskog zračenja s manjim energijama od  $E_g$ . Međutim, u slučaju PSC, korištenje nanostrukturiranih  $\text{TiO}_2$  ETL-ova s puno površinskih defekata otežava kristalizaciju perovskita. Uz to defekti postaju i centri rekombinacije fotopobuđenih nosioca naboja i povećavaju električni otpor. Jedan od načina da se prekriju površinski defekti na  $\text{TiO}_2$  ETL-ovima, odnosno pasiviraju, je postupak uranjanja  $\text{TiO}_2$  ETL-ova u vodenu otopinu  $\text{TiCl}_4$ , te se grijanjem otopine ostvaruje reakcije pasivacije defekata. Nakon postupka pasivacije potrebno je isprati ETL-ove vodom i provesti žarenje u peći. Za postupak pasivacije u sklopu doktorskog rada odabrana je koncentracija  $\text{TiCl}_4$  od 40 mM koja je bliska optimalnim koncentracijama navedenim u literaturi pri kojoj se postiže pasivacija površine, bez promijene površinske morfologija ETL-a [134,140]. Na slici 97. prikazane su vrijednosti  $j$ - $V$  karakteristike najboljih pripremljenih PSC s pasiviranim ETL-ovima TNC s 40 mM otopinama  $\text{TiCl}_4$  pri 70 °C u trajanju od 0 (bez pasiviranja), 15, 30 i 60 min. Na slici 98. prikazane su srednje vrijednosti parametara ćelija. Koncentracija otopine FAPI prekursora za pripremu perovskitnog aktivnog sloja je bila 0,8 M.



Slika 97. Vrijednosti  $j$ - $V$  karakteristika PSC pripremljenih s pasiviranim ETL-ovima TNC u 40 mM otopinama  $\text{TiCl}_4$  pri 70 °C u trajanju od 0 (bez pasiviranja), 15, 30 i 60 min; koncentracija prekursora  $c(\text{FAPI}) = 0,8 \text{ M}$ .



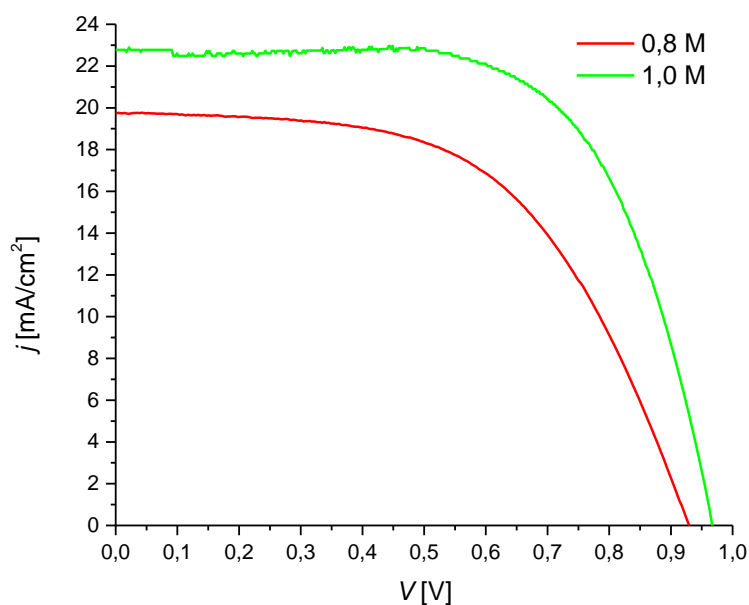
Slika 98. Parametri PSC pripremljenih s pasiviranim ETL-ovima TNC u 40 mM otopinama  $\text{TiCl}_4$  pri 70 °C u trajanju od 0 (bez pasiviranja), 15, 30 i 60 min; koncentracija prekursora  $c(\text{FAPI}) = 0,8 \text{ M}$ .

Pasiviranje TNC pokazalo se kao uspješan pristup poboljšanju kvalitete PSC. Sve PSC s pasiviranim ETL slojem TNC pokazale su poboljšanje parametara ćelija porastom trajanja reakcije s  $\text{TiCl}_4$ , dok poboljšanje  $j_{sc}$  dolazi do zasićenja u slučaju PSC s trajanjem pasiviranja od 30 min. Najveće poboljšanje ostalih parametara zabilježeno za PSC s najdulje ispitivanim trajanjem procesa pasivacije od 60 min i te PSC su 76,67 % efikasnije ( $\eta = 4,24 \%$ ) u odnosu na one s nepasiviranim ETL-om ( $\eta = 2,40 \%$ ). Ovaj postupak pasivacije funkcionira na način da se u vodenoj otopini  $\text{TiCl}_4$  stvaraju titanijevi kompleksi  $[\text{Ti}(\text{OH})_n\text{Cl}_m]^{2-}$  (u kojima su  $n + m = 6$ ) koji se vežu na površinu  $\text{TiO}_2$ , te slijedom reakcija dehidratacija nastaje anatasna faza. Pasiviranje površine TNC najviše utječe na porast  $j_{sc}$  budući da ono smanjuje broj defekata, odnosno količinu rekombinacijskih centara na granicama zrna. Uz porast  $j_{sc}$  pasivacijom



također dolazi i do pomaka minimuma vodljive vrpce na niže energijske razine [139] što se odražava i na povećanje parametara  $V_{OC}$ , FF,  $\eta$ .

Druga faza istraživanja, nastavak je istraživanja provedenih u Zagrebu, a provodila se na Tehničkom sveučilištu u Grazu gdje su mjerenja  $I$ - $V$  karakteristika pripremljenih ćelija provedena u strogo kontroliranim uvjetima inertne atmosfere dušika. Na taj je način bilo moguće preciznije i s većom sigurnošću odrediti optimalnu koncentraciju perovskita u prekursorskoj otopini za pripremu aktivnog sloja. Usporedile su se PSC pripremljene s 0,8 i 1 M otopina FAPI na pasiviranim TNC ETL-ovima (u trajanju od 60 min). Na slici 99. prikazane su  $j$ - $V$  karakteristike najboljih pripremljenih ćelija, te su u tablici 13. prikazani njihovi parametri.



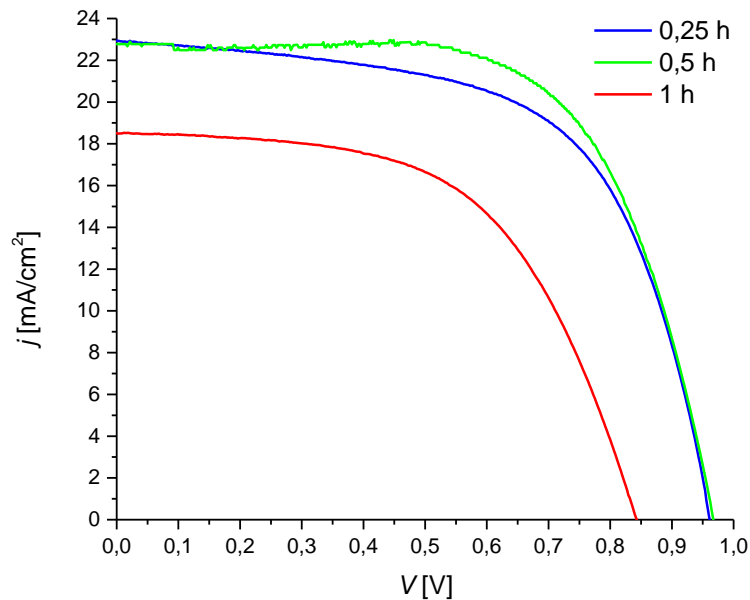
Slika 99.  $j$ - $V$  karakteristika PSC pripremljenih s 0,8 i 1,0 M perovskitnim prekursorom na pasiviranim TNC; mjereno u inertnoj atmosferi.

Tablica 13. Parametri PSC pripremljenih s 0,8 i 1,0 M perovskitnim prekursorom na pasiviranim TNC; mjereno u inertnoj atmosferi.

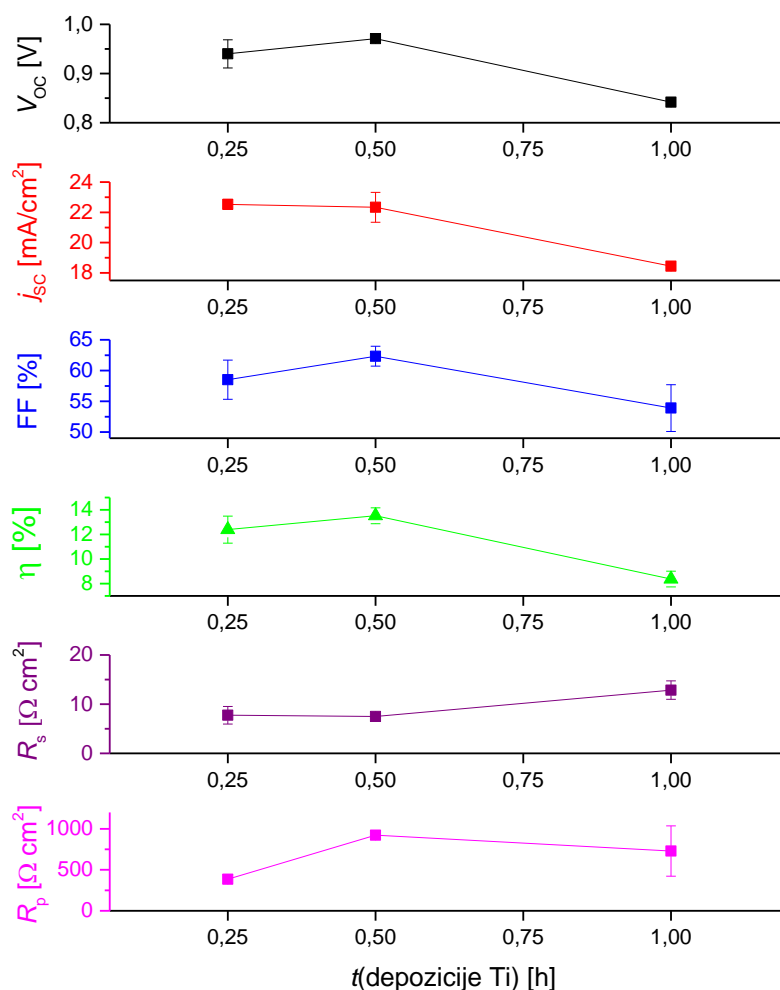
$c(\text{FAPI})$ [mol/dm <sup>3</sup> ]	$V_{oc}$ [V]	$j_{sc}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	FF [%]	$\eta$ [%]	$R_s$ [ $\Omega\text{cm}^2$ ]	$R_p$ [ $\Omega\text{cm}^2$ ]
0,8	$0,899 \pm 0,038$	$19,67 \pm 0,26$	$56,3 \pm 2,8$	$9,95 \pm 0,33$	$12,5 \pm 2,4$	$1192 \pm 677$
1,0	<b><math>0,9710 \pm 0,0021</math></b>	<b><math>22,33 \pm 0,99</math></b>	<b><math>62,3 \pm 1,6</math></b>	<b><math>13,52 \pm 0,65</math></b>	<b><math>7,51 \pm 0,34</math></b>	<b><math>923 \pm 44</math></b>

Iz dobivenih rezultata PSC vidi se drastično poboljšanje svih parametara u odnosu na istraživanja provedenih u Zagrebu, što je pokazatelj osjetljivosti PSC na način i uvjete pripreme pojedinih slojeva i uvjete mjerenja. Ispitivanjem utjecaja koncentracije perovskitnog prekursora dobiveni su rezultati koji ukazuju da je najefikasnija PSC na pasiviranim TNC pripravljena s perovskitnim prekursorom koncentracije 1,0 M.

Zadnji korak optimizacije TNC ETL-a je ispitivanje utjecaja debljine sloja TNC na parametre PSC. Pripremljene su pasivirane TNC anodizacijom Ti filmova deponiranih 0,25, 0,5 i 1 h što odgovara debljinama TNC sloja od 250, 520 i 1140 nm (poglavlje 4.1.1.), a za pripremu perovskitnog sloja koristila se 1,0 M otopina perovskitnog prekursora. Na slici 100. prikazane su  $j$ - $V$  karakteristike pripremljenih ćelija, te na slici 101. prikazani su njihovi parametri.

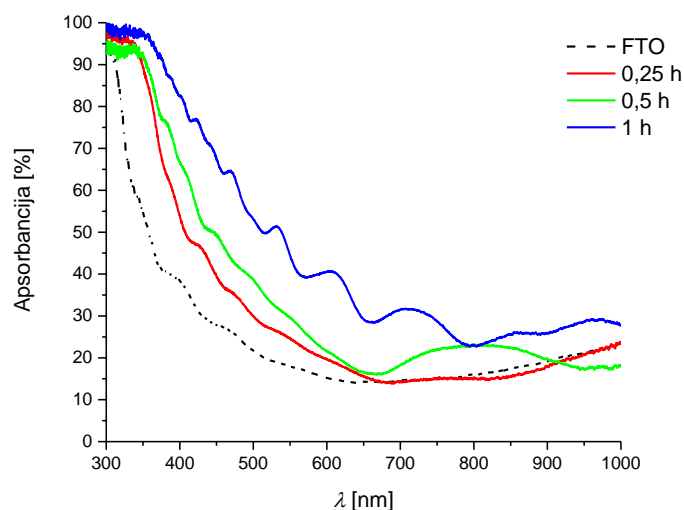


Slika 100.  $j$ - $V$  karakteristike PSC pripremljenih prekursorom  $c(\text{FAPbI}_3) = 1,0 \text{ M}$  na pasiviranim TNC ETL-ovima dobivenih anodizacijom Ti tankih filmova pripremljenih magnetronskim rasprašenjem različitog trajanja depozicije; mjereno u inertnoj atmosferi.



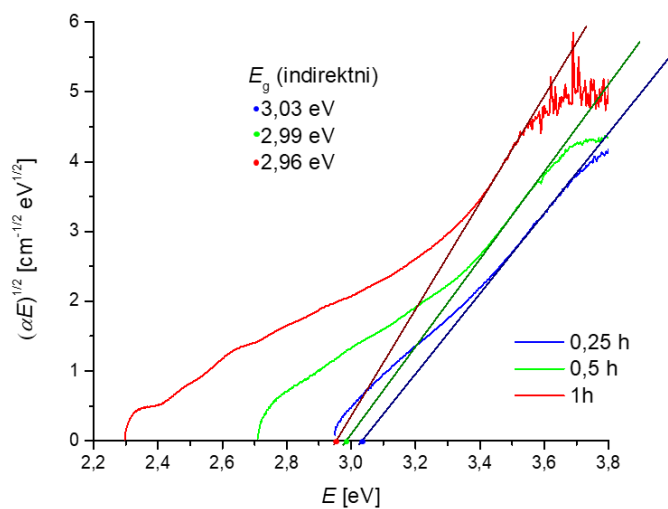
Slika 101. PSC pripremljenih prekursorom  $c(\text{FAPbI}_3) = 1,0 \text{ M}$  na pasiviranim TNC ETL-ovima dobivenih anodizacijom Ti tankih filmova pripremljenih magnetronskim rasprašenjem različitog trajanja depozicije; mjereno u inertnoj atmosferi.

Istraživanjem utjecaja debljine sloja TNC na PSC pokazalo je da su TNC pripremljene anodizacijom Ti tankog filma nanesenog magnetronskim rasprašivanjem u trajanju od 0,50 h optimalne duljine (520 nm) i najprikladnije za ovaj sustav PSC, usprkos rezultatima UV-Vis spektroskopije prikazanih na slici 102. (izvadak slike 60.) koji su ukazivali na mogućnost da bi najkraće TNC bile najprikladnije zbog najveće transparentnosti odnosno, najmanje apsorbancije. U ovom je slučaju duljina anodizacije bila presudna, odnosno debljina filma i promjer pora. Najtanji film ujedno je i imao najkraće trajanje anodizacije koje je rezultiralo s najužim porama TNC, kao što se vidi na slici 55., što otežava prodor perovskitnog sloja u TNC čineći PSC manje efikasnom. Također, najtanji film TNC bi potencijalno imao i najmanji mogući prodor perovskitnog filma u strukturu TNC.



Slika 102. Optička svojstva (apsorbancija) TNC dobivenih anodizacijom tankih filmova Ti deponiranih 0,25, 0,5 i 1 h magnetronskim rasprašenjem; izvadak slike 60.

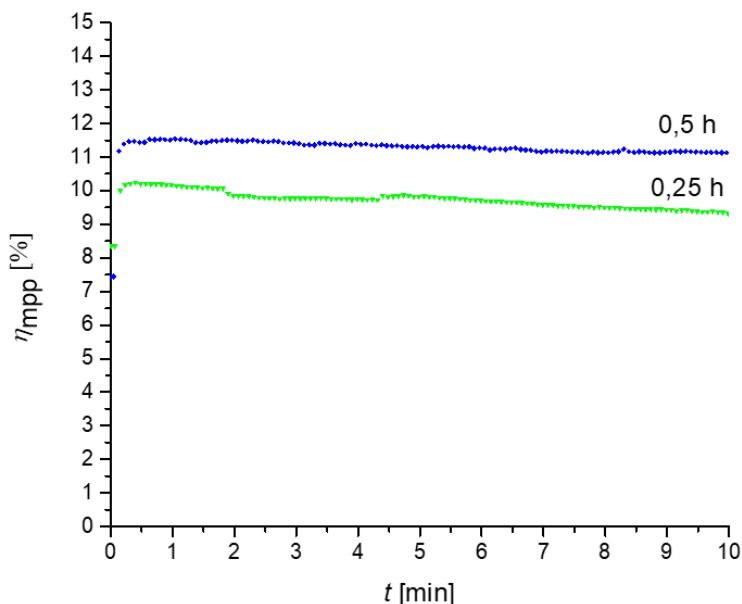
Koristeći Taučov proračun (jednadžba 3.5) za indirektno dozvoljene prijelaze  $n = 2$  izračunat je (optički)  $E_g$  iz optičkih mjerenja TNC filmova dobivenih anodizacijom tankih filmova Ti deponiranih 0,25, 0,5 i 1 h magnetronskim rasprašenjem. Na slici 103. vidi se da porastom debljine TNC smanjuje  $E_g$ , međutim promjena vrijednosti je toliko mala da je zanemariva.



Slika 103. Određivanje vrijednosti optičkog  $E_g$  TNC dobivenih anodizacijom tankih filmova Ti deponiranih 0,25, 0,5 i 1 h magnetronskim rasprašenjem.

Ispitana je također i stabilnost najefikasnijih PSC pripremljenih na TNC ETL-ovima (depozicije Ti 0,25 i 0,5 h), tako da se pratila promjena efikasnosti ovisno o vremenu u uvjetima rada PSC pri maksimalnoj snazi (eng. *maximum power point tracking* MPPT). Na slici 104. može se pratiti promjena efikasnosti u trajanju ispitivanja od 10 min. Za PSC s TNC ETL-om

pripremljenog iz Ti tankih filmova deponiranih u trajanju 0,25 h zabilježen je pad efikasnosti od 8,9 % (10,240 – 9,327 %), dok je u slučaju od 0,5 h zabilježen pad efikasnosti od 3,4 % (11,524 – 11,127 %).



Slika 104. Promjena efikasnosti u vremenu pri maksimalnoj snazi za PSC pripremljene na pasiviranim TNC (depozicije 0,25 i 0,5 h Ti).

Istraživanjem uvjeta pripreme ETL i aktivnog perovskitnog sloja određena je morfologija TNC s optimalnom duljinom od 520 nm i optimalnim promjerom pora nanocjevčica od približno 40 nm, optimalna koncentracija perovskitnog prekursora i uvjete pasivacije. Cijeli proces optimizacije rezultirao je pripremom PSC na pasiviranim, usmjerenim tankofilmnim TNC dobivenih anodizacijom tankih magnetronskih filmova Ti s efikasnošću konverzije od 13,5 %. U trenutačnoj literaturi postoji širok raspon rezultata efikasnosti PSC pripremljenih na TNC dobivenih anodizacijom magnetronski rasprašenih Ti filmova. Najviše objavljenih rezultata vezano je uz PSC pripremljene s MAPI perovskitom na TNC ETL-u. Prvi takav rad s visokom efikasnosti i sa svim slojevima PSC objavljen je 2015. godine u kojemu su Qin i sur. [42] DC magnetronskim rasprašivanjem i anodizacijom pripremili odvojene TNC duljine 400 – 450 nm, širine pora 55 – 85 nm i debljina stjenki 15 – 20 nm. Koristili su dietilenglikolski elektrolit s dodatkom 2% HF i 3% vode. Najefikasnije PSC pripremljene u tom radu imale su efikasnost 14,8 % (13,2 ± 0,9). Kronološki zatim slijedi rad Choi i sur. iz 2016 [135] u kojem su uspoređivali TiO<sub>2</sub> ETL-ove istih debljina u obliku tankih planarnih filmova i TNC. Filmovi su bili debljine 20 – 80 nm. Najefikasniji ETL je bio TNC ETL debljine 40 nm 15,2 %

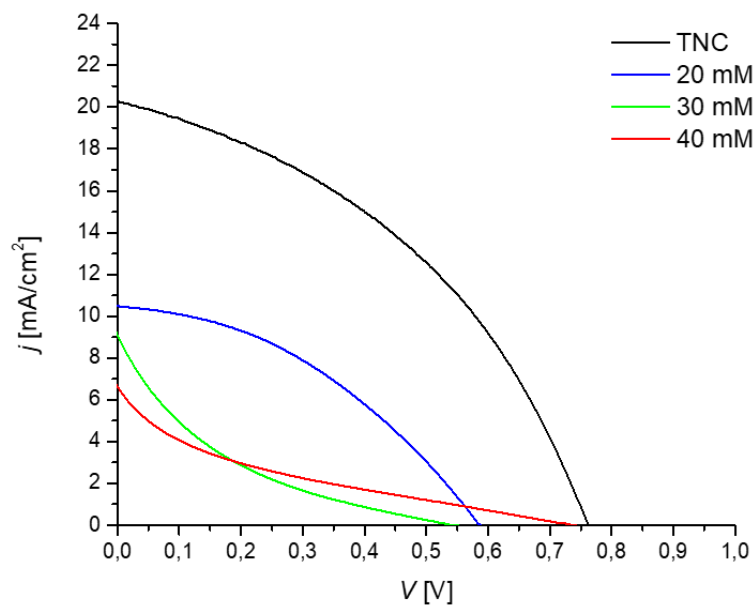
u odnosu na najefikasniji planarni film 12,5 % iste debljine. TNC su u radu bile pripremljene anodizacijom 5 V 5 min uz miješanje s glikolskim elektrolitom koji je sadržavao 0,25 wt% i 0,3 vol% vode. U radu promjer pora nije naveden, ali iz TEM mikrografa bi se dalo naslutiti da su manje od 20 nm. Najefikasnije do sada PSC pripremljene su na ETL-u nalik TNC sloju objavljene u radu Huang i sur. [133] 2017. PSC efikasnosti 15,2 % pripremljene su na neuređenom poroznom ETL-u debljine oko 400 nm, s najširim porama od 80 – 150 nm koje su omogućile adekvatni prodor MAPI perovskita u poroznu strukturu. Neobična struktura filma bi mogla biti do anodizacije filmova Ti s udjelom TiO<sub>2</sub> što nije jasno navedeno u eksperimentalnom postupku rada uz anodizaciju s neuobičajenim etilen-glikolskim elektrolitom koji je sadržavao 0.3 wt% NH<sub>4</sub>F, 2 vol% vode i 10 vol% polietilen-glikola. Trenutno nema objavljenih PSC pripremljenih s FAPI perovskitom na TNC ETL-u. Najsrodnije PSC objavljene u literaturi koje bi se mogle usporediti s rezultatima iz ovog doktorskog rada su iz rada Kisslingera i sur. iz 2019. budući da su koristili složeni perovskitni sloj FAMAPBI (dodatni organometalni MA<sup>+</sup> ion i bromidni ion). TNC pripremljene u sklopu tog rada su spojene i nalikuju nanoporoznom TNC sloju kakav je pripremljen u sklopu ovog doktorskog rada. Debljina sloja TNC u radu bila je oko 300 nm, a pripremljen je anodizacijom s etilen-glikolskim elektrolitom koji je sadržavao 2 % vode i 0,3 % NH<sub>4</sub>F iz početnog filma Ti debljine 500 nm. Svi navedeni slučajevi su koristili postupak pasivacije s TiCl<sub>4</sub>, osim u radu Qin i sur. budući da su jako tanki filmovi.

Iz prikazanih rezultata iz trenutačne literature, za buduća istraživanja bi bilo interesantno ispitati koji bi uvjeti pripreme utjecali na daljnje širenje pora i što bi potencijalno uzrokovalo njihovo razdvajanje i formaciju zasebnih tubularnih struktura, te kako to utječe na parametre PSC.

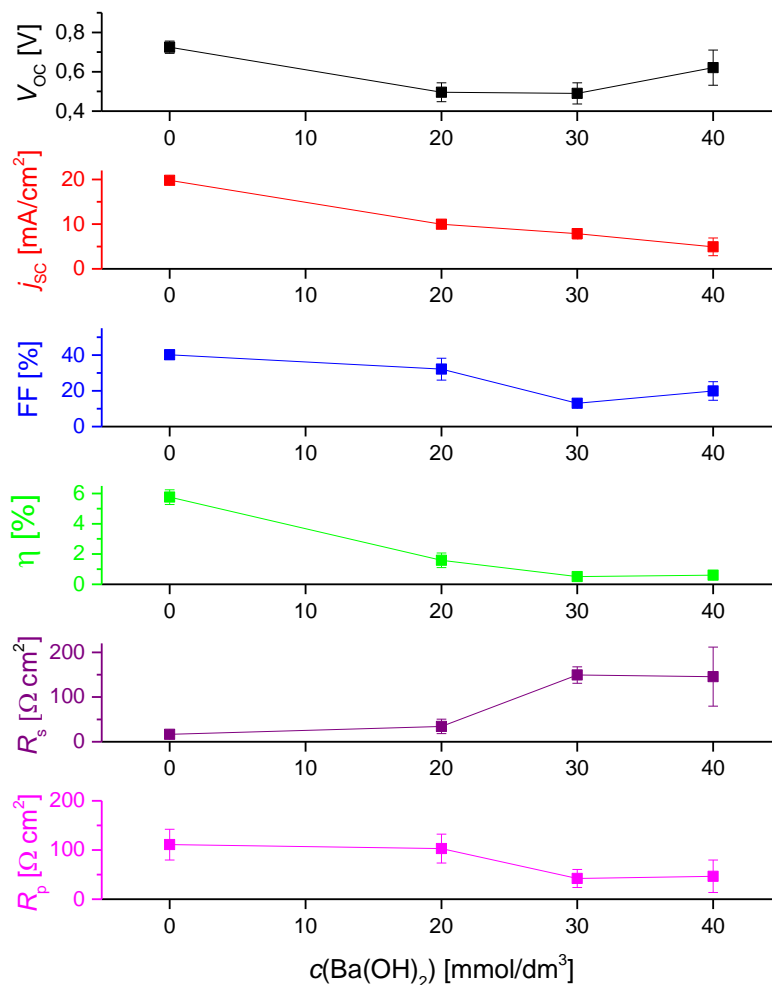
#### 4.3.2.2. Solarne ćelije s kompozitnim BTO/TNC ETL-om

Pripremljene su PSC na nemodificiranim i nepasiviranim TNC te na kompozitnim BTO/TNC ETL-ovima. TNC su pripremljene iz Ti filmova deponiranih magnetronskim rasprašivanjem u trajanju 1 h, anodizacijom pri 40 V s etilen-glikolskim elektrolitom koji sadrži 0,6 % NH<sub>4</sub>F i 2,0 % H<sub>2</sub>O i žarenjem pri 450 °C 2 h. Za pripremu kompozitnih materijala koristila se prilagođena hidrotermalnom sinteza s 20, 30 i 40 mM Ba(OH)<sub>2</sub> koja je prekinuta u procesu hlađenja, odnosno uzorci su izvađeni 1 h nakon reakcije koja je trajala 2 h pri 200 °C. To je učinjeno kako bi se osigurala bolja optička svojstva kompozitnih TNC, tj. kako bi se izbjeglo pretjerano taloženje hidroksida koji bi smanjio transparentnost.

Suprotno zaključcima iz literature u ovom slučaju nije opažen sinergijski efekt BTO sloja na TNC u PSC: efekt poboljšanja efikasnosti PSC uslijed stvaranja većih kristalita FAPI perovskita na BTO, ostvarivanja energijski povoljnijeg prijelaza fotopobuđenih elektrona s perovskita na BTO te na  $\text{TiO}_2$  ili potencijalno pasiviranja površine TNC. Nastanak BTO i zaostalog  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  na TNC stvorilo je kompozitni materijal koji se nije prikazao kao prikladni ETL u PSC. Kao što se vidi na slici 105., te u parametrima ćelija prikazanih na slici 106. implementacija kompozitnih ETL-ova rezultira dodatnim električnim otporima (impedancijska mjerenja, poglavlje 4.2.1.1.) u sustavu koji drastično smanjuju efikasnost PSC u odnosu na nemodificirane i ne pasivirane TNC.



Slika 105. Srednje vrijednosti  $j$ - $V$  karakteristika PSC pripremljenih na TNC ETL-ovima modificiranih 2 h hidrotermalnom reakcijom s otopinama  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  koncentracija 20, 30 i 40 mM i hlađenjem 1 h.

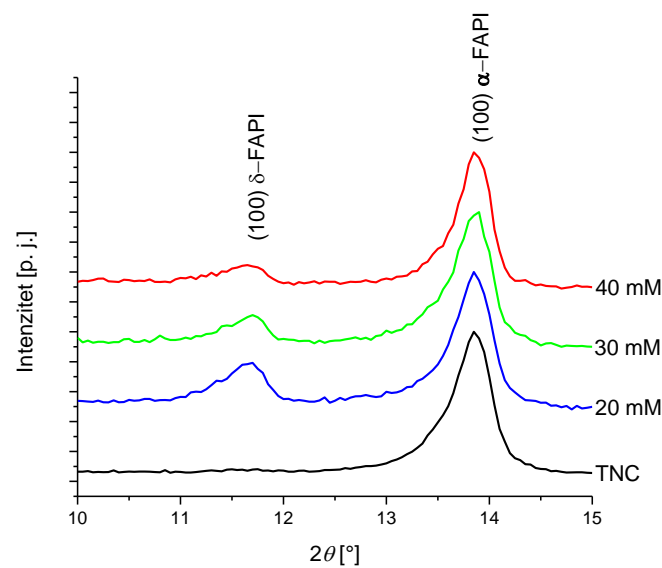


Slika 106. Parametri PSC pripremljenih na nemodificiranom TNC ETL-u (0 mM) i TNC ETL-ovima modificiranih 2 h hidrotermalnom reakcijom s otopinama  $\text{Ba(OH)}_2$  koncentracija 20, 30 i 40 mM i hlađenjem 1 h.

Povećanje koncentracije prekursora u hidrotermalnoj reakciji za pripremu kompozitnog TNC ETL-a rezultiralo je negativnim utjecajem na parametre PSC u odnosu na nemodificiran TNC ETL. U slučaju kompozitnog ETL-a pripremljenog s najvišom koncentracijom dolazi i do blagog porasta  $V_{oc}$ , FF i  $\eta$  u odnosu na prethodnu koncentraciju.  $j_{sc}$  je parametar čije su vrijednosti proporcionalno ovisne o intenzitetu upadnog zračenja, stoga je njegov pad posljedica rasta BTO sloja koji uzrokuje rast apsorbanције (slika 79.) zračenja. Rast apsorbancije sloja BTO na TNC rezultira smanjenjem intenziteta zračenja koji dopire do aktivnog sloja čime se generira manje fotopobuđenih nosioca naboja. Također potpuno prekrivanje pora TNC uzrokuje veliko smanjenje specifične površine ETL-a koje još dodatno smanjuju parametre PSC. Također uvođenje novog materijala, u ovom slučaju poluvodičkog BTO, u ETL sustav je rezultiralo povećavanjem vrijednosti  $R_s$  što je u skladu s impedancijskim mjerenjima provedenim na kompozitnim materijalima.



Neočekivani porast  $V_{oc}$  parametra, koji ovisi o intrinzičnim električnim poljima između slojeva i rekombinaciji unutar PSC, mogao bi se pripisati promjeni omjera kristalnih faza perovskita, odnosno  $\delta$ - (heksagonske) [168] i  $\alpha$ - (kubične) FAPI [169], nastalih pri kristalizaciji na različitim ETL-ovima, što se može vidjeti na difraktogramima na slici 107. Naime, porastom koncentracije prekursora hidrotermalne reakcije nastaje homogeniji sloj BTO na površini što omogućava usmjereniji rast perovskitnog [14,92–94] kristala i nastajanje manjeg udjela  $\delta$ -FAPI kristalne faze koja nije fotoaktivna. Također, perovskitni film koji je kristalno uniformniji, odnosno s najmanje  $\delta$ -FAPI kristalne faze, ujedno ima i manje defekata nastalih između granica različitih kristalnih struktura koji su i izvor električnih otpora i centri rekombinacije.



Slika 107. Difraktogrami FAPI perovskita pripremljenih na nemodificiranom TNC i kompozitnim BTO/TNC ETL-ovima pripremljenim hidrotermalnim reakcijama 20, 30 i 40 mM  $Ba(OH)_2$  i trajanjem hlađenja 1 h.

## 5. ZAKLJUČAK

Predmet istraživanja ovog doktorskog rada su tanki filmovi vertikalno usmjerenih nanocjevčica titanijeva dioksida i njihovog kompozita s barijevim titanatom za primjenu u fotokatalitičkoj razgradnji onečišćujućih tvari u tekućinama, te u trećoj generaciji solarnih ćelija (perovskitne solarne ćelije). Istražen je utjecaj uvjeta pripreme (tankih filmova titanija magnetronskim rasprašenjem i nanocjevčica titanijeva dioksida elektrokemijskom anodizacijom) na strukturalna, optička i električna svojstva tankih filmova nanocjevčica. Eksperimentalno su utvrđeni optimalni uvjeti pripreme TNC kao što su debljina sloja Ti, kemijski sastav elektrolita i napon anodizacije za dvije navedene pripreme kako bi se pripremili slojevi optimalnog unutrašnjeg promjera i duljine nanocjevčica te ujednačene transparentnosti po cijeloj površini uzorka. Tako je utvrđeno da za daljnju primjenu optimalna svojstva imaju uzorci TNC pripremljeni anodizacijom Ti filmova deponiranih 0,25, 0,5, i 1 h koristeći napon anodizacije od 40 V i etilen-glikolski elektrolit s udjelima 0,6 %  $\text{NH}_4\text{F}$  i 2 %  $\text{H}_2\text{O}$ .

U svrhu pripreme kompozita TNC s BTO ispitala su se četiri metode sinteze BTO sloja: hidrotermalna sinteza, rotacijsko oblaganje koristeći  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  otopine, sol-gel sinteza i magnetronsko rasprašivanje BTO mete. Hidrotermalna sinteza s vodenim otopinama  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  bila je jedina uspješna metoda u sintezi BTO na TNC pri relativno niskoj temperaturi što je potvrđeno XRD mjerenjima. Rotacijskim oblaganjem otopine  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  pripremio se manje poznati kompozitni materijal  $\text{Ba}(\text{OH})_2/\text{TNC}$  koji do sada nije bio zatupljen u literaturi, a pokazao se interesantnim za daljnja istraživanja u fotokatalizi. U slučaju sol-gel sinteze i magnetronskog rasprašivanja dobiveni su amorfnii filmovi koji nisu prikladni za pripremu kompozitnih BTO/TNC materijala i za daljnja istraživanja. Pokazalo se da su potrebne previsoke temperature za sintezu i da je odabir podloge na koju se nanose filmovi izrazito bitan kako bi se smanjila energija potrebna za njihovu kristalizaciju. U ovom slučaju previsoke temperature obrade bi imale negativni utjecaj na kristalnu strukturu i optoelektrična svojstva TNC, FTO i stakla.

Ispitana su fotokatalitička svojstva kompozitnih uzoraka pripremljenih hidrotermalnom reakcijom i rotacijskim oblaganjem  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  praćenjem fotokatalitičke razgradnje DIC. Kompozitni uzorci pripremljeni hidrotermalnom reakcijom pokazali su smanjenje fotokatalitičke aktivnosti u odnosu na nemodificirane TNC, što se pripisalo pokrivanju površine TNC s BTO. Pokrivanje površine je dovelo do smanjenja specifične površine i pasiviranje površinskih defekata bitnih za fotokatalitičku aktivnost. Svi kompozitni uzorci pripremljeni

rotacijskim oblaganjem različitih koncentracija  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  pokazali su poboljšanje fotokatalitičke aktivnosti u odnosu na nemodificirane TNC. Poboljšanje fotokatalitičke razgradnje je posljedica modifikacije površine TNC s nanokristalitima  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  koji su smanjili rekombinaciju pospješivanjem razdvajanja fotopobuđenih naboja, bez pretjeranog pokrivanja površine. To je rezultiralo povećanjem koncentracije nastalih  $\cdot\text{OH}$  radikala uključenih u glavni mehanizam fotokatalitičke razgradnje. Povećanje koncentracije  $\cdot\text{OH}$  radikala potvrđeno je porastom gustoće fotooksidacijske struje nakon modifikacije TNC uzoraka s  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  u CV mjerenjima pri osvjetljenju. Najbolji pripremljeni fotokatalizator bio je uzorak TNC modificiran rotacijskim oblaganjem 25 mM otopine  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  čije je povećanje efikasnosti naspram nemodificiranih TNC iznosilo 28 %, te je uzrokovalo degradaciju  $\approx 90$  % DIC unutar 60 min. Upotreba ovog kompozitnog materijala za fotokatalitičku razgradnju onečišćujućih tvari u tekućinama do sada nije ispitana i opisana u literaturi, te kao takva ima potencijala za daljnja istraživanja i primjenu.

Što se tiče primjene za fotonaponsku konverziju, istražila se mogućnost primjene TNC kao ETL-a u n-i-p izvedbi PSC. Istraživanje se provelo u dvije faze, odnosno lokacije: na Institutu Ruđer Bošković i na Tehničkom sveučilištu u Grazu. Ispitao se utjecaj molarne koncentracije perovskitnog (FAPI) prekursora koji se nanosio na TNC za pripremu aktivnog sloja, utjecaj pasiviranja površinskih defekata anatasa u TNC (tretman otopinom  $\text{TiCl}_4$ ), te utjecaj debljine sloja TNC na parametre ćelija ( $V_{\text{OC}}$ ,  $j_{\text{SC}}$ , FF,  $\eta$ ,  $R_s$  i  $R_p$ ). Najefikasnija PSC s  $\eta = 13,5$  % bila je pripremljena iz perovskitnog prekursora  $c(\text{FAPI}) = 1$  M, na pasiviranom (40 mM  $\text{TiCl}_4$  pri 70 °C u trajanju od 1 h) TNC ETL-u dobivenom anodizacijom Ti tankog filma deponiranog 0,5 h magnetronskim rasprašenjem. U usporedbi s do sada najboljim rezultatima predstavljenim u literaturi, PSC pripremljene u okviru ovog doktorskog rada imaju usporedivu ili veću efikasnost konverzije, dok su u slučaju PSC koje sadrže FAPI na TNC trenutačno jedine. Međutim, pripremom kompozitnog ETL-a BTO/TNC pripremljenog hidrotermalnom reakcijom s kraćim vremenom hlađenja došlo je do pada svih parametara PSC uslijed rasta električnog otpora, pogoršavanja optičkih svojstava ETL-a, te nastanka određene količine nefotoaktivne  $\delta$ -FAPI kristalne faze u perovskitnom aktivnom sloju dodatkom novog materijala (BTO) u sustav PSC.

Analizom rezultata istraživanja provedenih u okviru ovog doktorskog rada pokazano je da TNC pripremljene u formi tankog filma imaju potencijalnu primjenu za fotokatalitičku razgradnju onečišćujućih tvari, te u fotonaponskim ćelijama. Njihova prednost u odnosu na druge materijale je prije svega mogućnosti pripreme transparentnog sloja TNC čvrsto vezanih na različitim podlogama što omogućava široku primjenu TNC tehnologije. S druge strane

ograničavajući faktor za primjenu kompozita BTO/TNC je relativno visoka temperatura potrebna za sintezu kristalnog BTO na  $\text{TiO}_2$  što značajno degradira optoelektrična svojstva kompozitnog materijala s podlogom kao cjeline. Hidrotermalna sinteza se pokazala kao jedina metoda prikladna za pripremu BTO pri nižim temperaturama, no to zahtjeva dodatna istraživanja utjecaja uvjeta pripreme na svojstva BTO/TNC kompozita.

## 6. LITERATURA

- [1] URL: <https://www.webofscience.com/wos/woscc/summary/8dd48606-1db2-4464-b7fd-16f34da00a09-63e2b9fd/relevance/1> (pristupio 04.01.2023.).
- [2] D. Ziental, B. Czarczynska-Goslinska, D. T. Mlynarczyk, A. Glowacka-Sobotta, B. Stanisz, T. Goslinski, L. Sobotta, Titanium dioxide nanoparticles: prospects and applications in medicine, *Nanomaterials* 10 (2020) 387.
- [3] M. Shakeel, F. Jabeen, S- Shabbir, M. S. Asghar, M. S. Khan, A. S. Chaudhry, Toxicity of nano-titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>-NP) through various routes of exposure: A Review. *Biol. Trace. Elem. Res.* 172 (2016) 1 – 36.
- [4] S. Shabbir, M. F. -A. Kulyar, Z. A. Bhutta, P. Boruah, M. Asif, Toxicological consequences of titanium dioxide nanoparticles (TiO<sub>2</sub>NPs) and their jeopardy to human population. *Bionanoscience.* 11 (2021) 621 – 632.
- [5] H. Liang, X. Li, J. Nowotny, Photocatalytical properties of TiO<sub>2</sub> nanotubes, *Solid State Phenom.* 162 (2010) 295 – 328.
- [6] Y. Wen, B. Liu, W. Zeng, Y. Wang, Plasmonic photocatalysis properties of Au nanoparticles precipitated anatase/rutile mixed TiO<sub>2</sub> nanotubes. *Nanoscale* 5 (2013) (20) 9739.
- [7] S. Hejazi, S. Mohajernia, Y. Wu, P. Andryskova, G. Zoppellaro, I. Hwang, O. Tomanec, R. Zboril, P. Schmuki, Intrinsic Cu nanoparticle decoration of TiO<sub>2</sub> nanotubes: A platform for efficient noble metal free photocatalytic H<sub>2</sub> production. *Electrochem. Commun.* 98 (2019) 82 – 86.
- [8] Y. C. Lim, A. S. Siti, P. Nur Amiera, K. Devagi, Y. P. Lim, Electrochemical deposition of copper decorated titania nanotubes and its visible light photocatalytic performance. *AIP Conf. Proc.* 1877 (2017) 070002.
- [9] Z. Hu, X. Li, S. Zhang, Q. Li, J. Fan, X. Qu, K. Lv, Fe<sub>1</sub>/TiO<sub>2</sub> hollow microspheres: Fe and Ti dual active sites boosting the photocatalytic oxidation of NO. *Small* 16 (2020) 2004583.
- [10] D. Zanardo, E. Ghedini, F. Menegazzo, E. Cattaruzza, M. Manzoli, G. Cruciani, M. Signoretto, Titanium dioxide-based nanocomposites for enhanced gas-phase photodehydrogenation, *Materials* 12 (2019) 3093.

- [11] J. Zhu, Y. Jian, D. Long, H. Wang, Y. Zeng, J. Li, R. Xiao, S. Pu, Degradation of ammonia gas by  $\text{Cu}_2\text{O}/\{001\}\text{TiO}_2$  and its mechanistic analysis, *RSC Adv.* 11 (2021) 3695 – 3702.
- [12] N. Wang, X. Li, Y. Wang, Y. Hou, X. Zou, G. Chen, Synthesis of  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$  nanotube composite film by a two-step route. *Mater.Lett.* 62 (2008) 3691 – 3693.
- [13] M. Dobromir, C. Konrad-Soare, G. Stoian, A. Semchenko, D. Kovalenko, D. Luca, Surface wettability of  $\text{ZnO}$ -Loaded  $\text{TiO}_2$  nanotube array layers. *Nanomaterials* 10 (2020) 1901.
- [14] Y. Okamoto, Y. Suzuki, Mesoporous  $\text{BaTiO}_3/\text{TiO}_2$  double layer for electron transport in perovskite solar cells, *J. Phys. Chem. C* 120 (2016) 13995-14000.
- [15] W. W. Lee, W.-H. Chung, W.-S. Huang, W.-C. Lin, W.-Y. Lin, Y.-R. Jiang, C.-C. Chen, Photocatalytic activity and mechanism of nanocubic barium titanate prepared by a hydrothermal method, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 44 (2013) 660-669.
- [16] A. J. Reynolds, J. C. Conboy, Barium titanate nanoparticle based nonlinear optical humidity sensor. *Sens. Actuators B: Chem.* 273 (2018) 921-926.
- [17] J. Nowotny, *Oxide semiconductors for solar energy conversion: Titanium dioxide*, CRC Press, Boca Raton, SAD, 2012, str. 31-32.
- [18] B. Sapoval, C. Herman, *Physics of semiconductors*, Springer-Verlag, New York, SAD, 1995, str. 2 – 50.
- [19] A. Rahman, A review on semiconductors including applications and temperature effects in semiconductors. *ASRJETS* 7 (2014) 21.
- [20] A. H. M. Smets, K. Jäger, O. Isabella, R. A. C. M. M. van Swaij, M. Zeman, *Solar energy: The physics and engineering of photovoltaic conversion, technologies and systems*, UIT Cambridge, Cambridge, Ujedinjeno Kraljevstvo, 2016, str. 30 – 86.
- [21] F. Parrino, L. Palmisano, *Titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) and its applications*, Vol. 1, Elsevier, Amsterdam, Nizozemska, 2021, str. 14 – 16.
- [22] T. Song, U. Paik,  $\text{TiO}_2$  as an active or supplemental material for lithium batteries. *J. Mater. Chem. A* 4 (2016) 14 – 31.
- [23] A. Afzal, A. Habib, I. Ulhasan, M. Shahid, A. Rehman, Antireflective self-cleaning  $\text{TiO}_2$  coatings for solar energy harvesting applications. *Front. Mater.* 8 (2021) 687059
- [24] A. Fernandes, P. Makoś, Z. Wang, G. Boczka, Synergistic effect of  $\text{TiO}_2$  photocatalytic advanced oxidation processes in the treatment of refinery effluents. *Chem. Eng. J.* 391 (2020) 123488.

- [25] G.R. Torres, T. Lindgren, J. Lu, C.-G. Granqvist, S.-E. Lindquist, Photoelectrochemical study of nitrogen-doped titanium dioxide for water oxidation. *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 5995 – 6003.
- [26] V. Kumaravel, K.M. Nair, S. Mathew, J. Bartlett, J.E. Kennedy, H.G. Manning, B.J. Whelan, N.S. Leyland, S.C. Pillai, Antimicrobial TiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings for surfaces, dental and orthopaedic implants. *Chem. Eng. J.* 416 (2021) 129071.
- [27] I. Cappelli, A. Fort, A. Lo Grasso, E. Panzardi, M. Mugnaini, V. Vignoli, RH sensing by means of TiO<sub>2</sub> nanoparticles: A comparison among different sensing techniques based on modelling and chemical/physical interpretation. *Chemosensors* 8 (2020) 89.
- [28] C. Chen, Y. Cheng, Q. Dai, H. Song, Radio frequency magnetron sputtering deposition of TiO<sub>2</sub> thin films and their perovskite solar cell applications. *Sci. Rep.* 5 (2016) 17684.
- [29] J. Zhang, P. Zhou, J. Liu, J. Yu, New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO<sub>2</sub>, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 20382 – 20386.
- [30] B. J. Morgan, G. W. Watson, Intrinsic n-type defect formation in TiO<sub>2</sub>: A comparison of rutile and anatase from GGA+ U calculations. *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 2321 – 2328.
- [31] C. J. Cleveland, C. Morris, *Handbook of Energy*, Elsevier, Amsterdam, Nizozemska, 2013, str. 405 – 450.
- [32] A.M. Smith, S. Nie, Semiconductor nanocrystals: Structure, properties, and band gap engineering. *Acc. Chem. Res.* 43 (2010) 190 – 200.
- [33] N. Joudeh, D. Linke, Nanoparticle classification, physicochemical properties, characterization, and applications: A comprehensive review for biologists. *J. Nanobiotechnology* 29 (2022) 262.
- [34] H. Soonmin, Hardani, P. Nandi, B. S. Mwankemwa, T. D. Malevu, M. I. Malik, Overview on different types of solar cells: An update. *Appl. Sci.* 13 (2023) 2051.
- [35] M. T. Noman, M. A. Ashraf, A. Ali, Synthesis and applications of nano-TiO<sub>2</sub>: A review, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 26 (2019) 3262 – 3291.
- [36] M. Ge, C. Cao, J. Huang, S. Li, Z. Chen, K. Zhang, S. S. Al-Deyab, Y. Lai, A review of one-dimensional TiO<sub>2</sub> nanostructured materials for environmental and energy applications, *J. Mater. Chem. A* 4 (2016) 6772 – 6801.
- [37] V. Zwillig, E. Darque-Ceretti, A. Boutry-Forveille, D. David, M. Y. Perrin, M. Aucouturier, Structure and physicochemistry of anodic oxide films on titanium and TA6V alloy, *Surf. Interface Anal.* 27 (1999) 629 – 637.

- [38] P. Roy, S. Berger, P. Schmuki, TiO<sub>2</sub> nanotubes: Synthesis and applications. *Angew. Chem. Int. Ed.* 50 (2011) 2904 – 2939.
- [39] K. Lee, A. Mazare, P. Schmuki, One-dimensional titanium dioxide nanomaterials: nanotubes, *Chem. Rev.* 114 (2014) 9385 – 9454.
- [40] Y. Fu, A. Mo, A review on the electrochemically self-organized titania nanotube arrays: synthesis, modifications, and biomedical applications, *Nanoscale Res. Lett.* 13 (2018) 187.
- [41] S. Kathirvel, C. Su, C.-Y. Yang, Y. -J. Shiao, B. -R. Chen, W. -R. Li, The growth of TiO<sub>2</sub> nanotubes from sputter-deposited Ti film on transparent conducting glass for photovoltaic applications, *Vacuum* 118 (2015) 17 – 25.
- [42] P. Qin, M. Paulose, M. I. Dar, T. Moehl, N. Arora, P. Gao, O. K. Varghese, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, Stable and efficient perovskite solar cells based on titania nanotube arrays, *Small* 11 (2015) 5533 – 5539.
- [43] J. M. Macak, K. Sirotna, P. Schmuki, Self-organized porous titanium oxide prepared in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/NaF electrolytes. *Electrochim. Acta* 50 (2005) 3679 – 3684.
- [44] M. Paulose, H. E. Prakasam, O. K. Varghese, L. Peng, K. C. Popat, G. K. Mor, T. A. Desai, C. A. Grimes, TiO<sub>2</sub> nanotube arrays of 1000 μm length by anodization of titanium foil: Phenol red diffusion. *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 14992 – 14997.
- [45] R. Hahn, J. M. Macak, P. Schmuki, Rapid anodic growth of TiO<sub>2</sub> and WO<sub>3</sub> nanotubes in fluoride free electrolytes. *Electrochemistry Communications* 9 (2007) 947 – 952.
- [46] M. Ge, S. -H. Li, J. -Y. Huang, K. -Q. Zhang, S. S. Al-Deyab, Y. -K. Lai, TiO<sub>2</sub> nanotube arrays loaded with reduced graphene oxide films: Facile hybridization and promising photocatalytic application. *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 3491 – 3499.
- [47] C. A. Grimes, G. K. Mor, TiO<sub>2</sub> nanotube arrays: Synthesis, properties and applications, Springer Science, New York, SAD, 2009, str. 48 – 59.
- [48] G. K. Mor, O. K. Varghese, M. Paulose, C. A. Grimes, Transparent highly ordered TiO<sub>2</sub> nanotube arrays via anodization of titanium thin films. *Adv. Funct. Mater.* 15 (2005) 1291 – 1296.
- [49] URL: <https://materialsproject.org/materials/mp-2657/> (pristupio 20.04.2023.)
- [50] URL: <https://materialsproject.org/materials/mp-46> (pristupio 20.04.2023.)
- [51] A. Krumpmann, J. Dervaux, L. Derue, O. Douhéret, R. Lazzaroni, R. Snyders, A. Decroly, Influence of a sputtered compact TiO<sub>2</sub> layer on the properties of TiO<sub>2</sub> nanotube photoanodes for solid-state DSSCs. *Mater. Des.* 120 (2017) 298 – 306.



- [52] G. K. Mor, O. K. Varghese, M. Paulose, K. Shankar, C. A. Grimes, A review on highly ordered, vertically oriented TiO<sub>2</sub> nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 90 (2006) 2011 – 2075.
- [53] K. Indira, U. K. Mudali, T. Nishimura, N. A. Rajendran, Review on TiO<sub>2</sub> nanotubes: Influence of anodization parameters, formation mechanism, properties, corrosion behavior, and biomedical applications. *J. Bio. Tribo. Corros.* 1 (2015) 28.
- [54] K. Zhang, S. Cao, C. Li, J. Qi, L. Jiang, J. Zhang, X. Zhu, X. Rapid Growth of TiO<sub>2</sub> nanotubes under the compact oxide layer: Evidence against the digging manner of dissolution reaction, *Electrochem. Commun.* 103 (2019) 88 – 93.
- [55] T. Gong, C. Li, X. Li, H. Yue, X. Zhu, Z. Zhao, R. Lv, J. Zhu, Evidence of oxygen bubbles forming nanotube embryos in porous anodic oxides, *Nanoscale Adv.* 3 (2021) 4659 – 4668.
- [56] M. Yu, C. Li, Y. Yang, S. Xu, K. Zhang, H. Cui, X. Zhu, Cavities between the double walls of nanotubes: Evidence of oxygen evolution beneath an anion-contaminated layer, *Electrochem. Commun.* 90 (2018) 34 – 38.
- [57] Q. Dou, P. Shrotriya, W. F. Li, K. R. Hebert, Stress-generating electrochemical reactions during the initial growth of anodic titanium dioxide nanotube layers, *Electrochim. Acta* 295 (2019) 418 – 426.
- [58] S. P. Albu, N. Taccardi, I. Paramasivam, K. R. Hebert, P. Schmuki, Oxide growth efficiencies and self-organization of TiO<sub>2</sub> nanotubes, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) H697 – H703.
- [59] S. P. Albu, P. Schmuki. Influence of anodization parameters on the expansion factor of TiO<sub>2</sub> nanotubes, *Electrochim. Acta* 91 (2013) 90 – 95.
- [60] S. J. Garcia-Vergara, P. Skeldon, G. E. Thompson, H. Habazaki, A flow model of porous anodic film growth on aluminium. *Electrochim. Acta* 52 (2006) 681 – 687.
- [61] J. E. Houser, K. R. Hebert, The role of viscous flow of oxide in the growth of selfordered porous anodic alumina films, *Nat. Mater.* 8 (2009) 415 – 420.
- [62] A. Ruiz-Clavijo, O. Caballero-Calero, M. Martín-González, Revisiting anodic alumina templates: from fabrication to applications. *Nanoscale* 13 (2021) 2227 – 2265.
- [63] C. W. Lai, S. Sreekantan, Photoelectrochemical properties of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays: Effect of electrolyte pH and annealing temperature. *J. Exp. Nanosci.* 9 (2014) 230–239.
- [64] S. Berger, J. Kunze, P. Schmuki, A. T. Valota, D. J. LeClere, P. Skeldon, G. E. Thompson, Influence of water content on the growth of anodic TiO<sub>2</sub> nanotubes in

- fluoride-containing ethylene glycol electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) C18 – C23.
- [65] L. Mohan, C. Dennis, N. Padmapriya, C. Anandan, N. Rajendran, Effect of electrolyte temperature and anodization time on formation of TiO<sub>2</sub> nanotubes for biomedical applications, *Mater. Today Commun.*, 23 (2020) 101103.
- [66] J. Wang, Z. Lin, Anodic formation of ordered TiO<sub>2</sub> nanotube arrays: effects of electrolyte temperature and anodization potential. *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 4026 – 4030.
- [67] N. K. Allam, C. A. Grimes, Effect of cathode material on the morphology and photoelectrochemical properties of vertically oriented TiO<sub>2</sub> nanotube arrays. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 92 (2008) 1468 – 1475.
- [68] S. Yoriya, Effect of inter-electrode spacing on electrolyte properties and morphologies of anodic TiO<sub>2</sub> nanotube array films. *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 9454 – 9464.
- [69] A. Karvounis, F. Timpu, V. V. Vogler-Neuling, R. Savo, R. Grange, Barium titanate nanostructures and thin films for photonics, *Adv. Opt. Mater.* 24 (2020) 2001249.
- [70] B. Jiang, J. Iocozzia, L. Zhao, H. Zhang, Y. -W. Harn, Y. Chen, Z. Lin, Barium titanate at the nanoscale: controlled synthesis and dielectric and ferroelectric properties. *Chem. Soc. Rev.* 48 (2019) 1194 – 1228.
- [71] M. Cernea, Methods for preparation of BaTiO<sub>3</sub> thin films, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 6 (2004) 1349 – 1356.
- [72] G. Pfaff, BaTiO<sub>3</sub> preparation by reaction of TiO<sub>2</sub> with Ba(OH)<sub>2</sub>, *J. Europ. Cer. Soc.* 8 (1991) 35 – 39.
- [73] H. -J. Chen, Y. -W. Chen, Hydrothermal synthesis of barium Titanate. *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 473 – 483.
- [74] J. O. Eckert, C. C. Hung-Houston, B. L. Gersten, M. M. Lencka, R. E. Riman, Kinetics and mechanisms of hydrothermal synthesis of barium titanate. *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996) 2929 – 2939
- [75] W. S. Al-Arjan, M. M. F. Algaradah, J. Brewer, A. L. Hector, Sol–gel preparation of well-adhered films and long range ordered inverse opal films of BaTiO<sub>3</sub> and Bi<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. *Mater. Res. Bull.* 74 (2016) 234 – 240.
- [76] R. Ashiri, A. Nemati, M. Sasani Ghamsari, Crack-free nanostructured BaTiO<sub>3</sub> thin films prepared by sol–gel dip-coating technique. *Ceram. Int.* 40 (2014) 8613 – 8619.
- [77] H. Basantakumar Sharma, A. Mansingh, Sol-gel processed barium titanate thin films. *Ferroelectr.* 22 (1997) 75 – 82.

- [78] Y. Zhang, X. Zhao, J. Chen, S. Li, W. Yang, X. Fang, Self-Polarized BaTiO<sub>3</sub> for greatly enhanced performance of ZnO UV photodetector by regulating the distribution of electron concentration, *Adv. Funct. Mater.* 30 (2020) 1907650.
- [79] C. J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic Press, Elsevier, London, Ujedinjeno Kraljevstvo, 1990, str. 1 – 10.
- [80] Q. X. Jia, J. L. Smith, L. H. Chang, W. A. Anderson, Characteristics of BaTiO<sub>3</sub> thin films on Si deposited by RF magnetron sputtering. *Philos.l Mag. B* 77 (1998) 163 – 175.
- [81] N. -Y. Lee, T. Sekine, Y. Ito, K. Uchino, Deposition profile of RF-magnetron-sputtered BaTiO<sub>3</sub> thin films, *Jpn. J. Appl. Phys.* 33 (1994) 1484 – 1488.
- [82] Y. K. V. Reddy, D. Mergel, S. Reuter, V. Buck, M. Sulkowski, Structural and optical properties of BaTiO<sub>3</sub> thin films prepared by radio-frequency magnetron sputtering at various substrate temperatures, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 39 (2006) 1161 – 1168.
- [83] K. Uchino, N. -Y. Lee, T. Toba, N. Usuki, H. Aburatani, Y. Ito, Changes in the crystal structure of RF-magnetron sputtered BaTiO<sub>3</sub> thin films, *J. Ceram. Soc. Japan* 100 (1992) 1091 – 1093.
- [84] T. A. Rabson, J. -T. Lee, Q. Su, M. A. Robert, Low-temperature deposition of (110)-oriented barium titanate thin films and their electrical properties. *Integr. Ferroelectr.* 24 (1999) 75 – 84.
- [85] J. H. Kim, S. Hishita, The effects of substrates on the thin-film structures of BaTiO<sub>3</sub>, *J. Mater. Sci.* 30 (1995) 4645 – 4650
- [86] S. Gone, V. Sridhar, D. Pamu, Low-temperature electrical characteristics of nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub> thin films for cryogenic applications. *Mater. Lett.* 11 (2021) 100090.
- [87] K. Nakashima, K. Onagi, Y. Kobayashi, T. Ishigaki, Y. Ishikawa, Y. Yoneda, S. Yin, M. Kakihana, T. Sekino, Stabilization of size-controlled BaTiO<sub>3</sub> nanocubes via precise solvothermal crystal growth and their anomalous surface compositional reconstruction. *ACS Omega* 6 (2021) 9410 – 9425.
- [88] O. Kovalenko, S. D. Škapin, M. Maček Kržmanc, D. Vengust, M. Spreitzer, Z. Kutnjak, A. Ragulya., Formation of single-crystalline BaTiO<sub>3</sub> nanorods from glycolate by tuning the supersaturation conditions. *Ceram. Int.* 48 (2022) 11988 – 11997.

- [89] J. Yang, J. Zhang, C. Liang, M. Wang, P. Zhao, M. Liu, J. Liu, R. Che, Ultrathin BaTiO<sub>3</sub> nanowires with high aspect ratio: A simple one-step hydrothermal synthesis and their strong microwave absorption. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (2013) 7146 – 7151.
- [90] Y. Zhang, Z. Bi, R. Xu, Y. Zhai, Y. Ma, J. Zhou, C. Liu, Y. Chen, S. Ruan, Regulation of the electron concentration distribution in TiO<sub>2</sub>/BaTiO<sub>3</sub> photodetector. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 158 (2023) 107369.
- [91] T. S. Lilge, A. Ramires Das Neves Stigger, C. D. Fernandes, L. T. Gularte, C. W. Raubach, S. Da Silva Cava, P. L. Gomes Jardim, M. E. Giroldo Valerio, M. L. Moreira, Increase of Voc using heterojunctions of BaTiO<sub>3</sub> without sensitization. *Ceram. Int.* 46 (2020) 4907–4913.
- [92] J. Qin, Z. Zhang, W. Shi, Y. Liu, H. Gao, Y. Mao, Enhanced performance of perovskite solar cells by using ultrathin BaTiO<sub>3</sub> interface modification, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10 (2018) 36067 – 36074.
- [93] J. Zhang, X. Meng, P. Su, L. Liu, S. Feng, J. Wang, T. Liu, J. Yang, H. Yang, W. Fu, Applying BaTiO<sub>3</sub>-coated TiO<sub>2</sub> core–shell nanoparticles films as scaffold layers to optimize interfaces for better-performing perovskite solar cells, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 30 (2019) 7733 – 7742.
- [94] X. Zhang, J. Zhang, P. Su, S. Feng, R. Xu, C. Bian, W. Fu, H. Yang, Z. Li, Perovskite-type BaTiO<sub>3</sub> nanocrystal modifier in TiO<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> interface to enhance the performance of planar perovskite solar cells, *J. Electron. Mater.* 49 (2020) 4601 – 4609.
- [95] X. Wei, Hydrothermal Synthesis of BaTiO<sub>3</sub> thin films on nanoporous TiO<sub>2</sub> covered Ti substrates. *J. Cryst. Growth* 286 (2006) 371 – 375.
- [96] C. Cao, J. Yan, Y. Zhang, L. Zhao, Stability of titania nanotube arrays in aqueous environment and the related factors. *Sci Rep* 6 (2016) 23065.
- [97] M. Vara, M. Chi, Y. Xia, Facile synthesis of BaTiO<sub>3</sub> nanocubes with the use of anatase TiO<sub>2</sub> nanorods as a precursor to titanium hydroxide. *Chem. Nano. Mat.* 2 (2016) 873–878
- [98] C. Wu, Y. Tang, K. Zhao, B. Mao, X. Ru, *In situ* synthesis of TiO<sub>2</sub>@ BaTiO<sub>3</sub> coaxial nanotubes coating on the titanium Surface, *J. Alloys Compd.* 845 (2020) 156301.
- [99] J. Zhang, B. Tian, L. Wang, M. Xing, J. Lei, Photocatalysis: Fundamentals, materials and applications, Lecture notes in chemistry 100, Springer, Singapur, 2018 str. 1 – 5.
- [100] X. Sun, C. Wang, D. Su, G. Wang, Y. Zhong. Application of photocatalytic materials in sensors. *Adv. Mater. Technol.* 5 (2020) 1900993.

- [101] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature* 238 (1972) 37 – 38.
- [102] Y. Lan, Y. Lu, Z. Ren, Mini Review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications, *Nano Energy* 2 (2013) 1031 – 1045.
- [103] K. C. Goddeti, C. Leem Y. K. Lee, J. Y. Park, Three-dimensional hot electron photovoltaic device with vertically aligned TiO<sub>2</sub> nanotubes. *Sci. Rep.* 8 (2018) 7330
- [104] K. Chen, X. Feng, H. Tian, Y. Li, K. Xie, R. Hu, Y. Cai, H. Gu, Silver-decorated titanium dioxide nanotube arrays with improved photocatalytic activity for visible light irradiation. *J. Mater. Res.* 29 (2014) 7.
- [105] M. Hosseini-Sarvari, Z. Hosseinpour, Synthesis of Ag nanoparticles decorated on TiO<sub>2</sub> nanotubes for surface adsorption and photo-decomposition of methylene blue under dark and visible light irradiation. *Res. Chem. Intermed.* 45 (2019) 1829 – 1840.
- [106] J. Li, Z. Lou, B. Li, Nanostructured materials with localized surface plasmon resonance for photocatalysis. *Chin. Chem. Lett.* 33 (2022) 1154 – 1168.
- [107] S.V. Boriskina, H. Ghasemi, G. Chen, Plasmonic Materials for energy: From physics to applications. *Mater. Today* 16 (2013) 375 – 386.
- [108] L.C. Sim, K.W. Ng, S. Ibrahim, P. Saravanan, Preparation of improved p-n Junction NiO/TiO<sub>2</sub> nanotubes for solar-energy-driven light photocatalysis, *Int. J. Photoenergy* 1 (2013) 1 – 10.
- [109] R. Li, Q. Li, L. Zong, X. Wang, J. Yang, BaTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> heterostructure nanotube arrays for improved photoelectrochemical and photocatalytic activity. *Electrochimica Acta* 91 (2013) 30 – 35.
- [110] M. Plodinec, A. Šantić, J. Zavašnik, M. Čeh, A Gajović, Giant persistent photoconductivity in BaTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> heterostructures, *Appl. Phys. Lett.* 105 (2014) 125101.
- [111] S. Wang, C. Yu, X. Chen, K. Zhang, H. Gao, X. Yu, X. Zhao, L. Fang, X. Chen, J. Zhang, Synthesis and characterization of BaTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> heterojunction photocatalyst for novel application in photocatalytic degradation of TBBPA under simulated sunlight irradiation. *ChemistrySelect* 7 (2022) e202202764.
- [112] K. V. Karthik, Ch. V. Reddy, K. R. Reddy, R. Ravishankar, G. Sanjeev, R. V. Kulkarni, N. P. Shetti, A. V. Raghu, Barium titanate nanostructures for photocatalytic hydrogen generation and photodegradation of chemical pollutants. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 30 (2019) 20646 – 20653.

- [113] G. Pirgholi-Givi, Y. Azizian-Kalandaragh, J. Farazin, Comparison of the photocatalytic activity of perovskite structures: bismuth, barium, and tin titanate nanostructures for photodegradation of methylene blue from water, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 408 (2021) 113104.
- [114] A. Shah, A. Azam, Degradation of organic and toxic pollutants by embedding the barium titanate nanoparticles in polyaniline matrix (BaTiO<sub>3</sub> @PANI). *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 577 (2019) 012089.
- [115] P. Wang, C. Fan, Y. Wang, G. Ding, P. A. Yuan, Dual chelating sol–gel synthesis of BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles with effective photocatalytic activity for removing humic acid from water. *Mater. Res. Bull.* 48 (2013) 869 – 877.
- [116] Y. Cui, J. Briscoe, S. Dunn, Effect of ferroelectricity on solar-light-driven photocatalytic activity of BaTiO<sub>3</sub> —Influence on the carrier separation and Stern layer formation. *Chem. Mater.* 25 (2013) 4215 – 4223.
- [117] URL: <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html> (pristupio 12.12.2022.).
- [118] Q. Tai, K. -C. Tang, F. Yan, Recent progress of inorganic perovskite solar cells. *Energy Environ. Sci.* 12 (2019) 2375 – 2405.
- [119] N. H. Tiep, Z. Ku, H. J. Fan, Recent advances in improving the stability of perovskite solar cells. *Adv. Energy Mater.* 6 (2016) 1501420.
- [120] A. Goetzberger, J. Knobloch, B. Voss, *Crystalline silicon solar cells*, John Wiley & Sons, West Sussex, Ujedinjeno Kraljevstvo, 1998, str. 1 – 96
- [121] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 6050 – 6051.
- [122] D. Zhou, T. Zhou, Y. Tian, X. Zhu, Y. Tu. Perovskite-based solar cells: Materials, methods, and future perspectives. *J. Nanomater.* 2018 (2018) 1 – 15.
- [123] K. M. M. Salim, S. Masi, A. F. Gualdrón-Reyes, R. S. Sánchez, E. M. Barea, M. Krečmarová, J. F. Sánchez-Royo, I. Mora-Seró, Boosting long-term stability of pure formamidinium perovskite solar cells by ambient air additive assisted fabrication, *ACS Energy Lett.* 6 (2021) 3511 – 3521.
- [124] W. Shockley, H. J. Queisser, Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *J. Appl. Phys.* 32 (1961) 510.
- [125] M. Saliba, J. -P. Correa-Baena, C. M. Wolff, M. Stollerfoht, N. Phung, S. Albrecht, D. Neher, A. Abate, How to make over 20% efficient perovskite solar cells in regular (n–i–p) and inverted (p–i–n) architectures, *Chem. Mater.* 30 (2018) 4193 – 4201.

- [126] L. Bertoluzzi, C. C. Boyd, N. Rolston, J. Xu, R. Prasanna, B. C. O'Regan, M. D. McGehee, Mobile ion concentration measurement and open-access band diagram simulation platform for halide perovskite solar cells, *Joule* 4 (2020) 109 – 127.
- [127] U. Thakur, R. Kisslinger, K. Shankar, One-dimensional electron transport layers for perovskite solar cells, *Nanomaterials* 7 (2017) 95.
- [128] Z. Cao, C. Li, X. Deng, S. Wang, Y. Yuan, Y. Chen, Z. Wang, Y. Liu, L. Ding and F. Hao, Metal oxides alternatives for efficient electron transport in perovskite solar cells: Beyond TiO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub>, *J. Mater. Chem. A* 8 (2020) 19768 – 19787
- [129] Y. Zhou, X. Li, H. Lin, To be higher and stronger—Metal oxide electron transport materials for perovskite solar cells, *Small* 16 (2020) 1902579.
- [130] H. Y.-. Yang, W. -Y. Rho, S. Lee, S. Kim, Y. -B. Hahn, TiO<sub>2</sub> nanoparticles/nanotubes for efficient light harvesting in perovskite solar cells, *Nanomaterials* 9 (2019) 326.
- [131] X. Gao, J. Li, S. Gollon, M. Qiu, D. Guan, X. Guo, J. Chen, C. A. Yuan, TiO<sub>2</sub> nanotube network electron transport layer for high efficiency perovskite solar cells, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 4956 – 4961.
- [132] X. Gao, J. Li, J. Baker, Y. Hou, D. Guan, J. Chen, C. Yuan, Enhanced photovoltaic performance of perovskite CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> solar cells with freestanding TiO<sub>2</sub> nanotube array films, *Chem. Commun.* 50 (2014) 6368 – 6371.
- [133] A. Huang, J. Zhu, J. Zheng, Y. Yu, Y. Liu, S. Yang, B. Bao, L. Lei, P. Jin, Mesoporous perovskite solar cells based on highly ordered TiO<sub>2</sub> network scaffold via anodization of Ti Thin Film, *Nanotechnology* 28 (2017) 055403.
- [134] R. Kisslinger, A. M. Askar, U. K. Thakur, S. Riddell, D. Dahunsi, Y. Zhang, S. Zeng, A. Goswami, K. Shankar, Preferentially oriented TiO<sub>2</sub> nanotube arrays on non-native substrates and their improved performance as electron transporting layer in halide perovskite solar cells. *Nanotechnology* 30 (2019) 204003.
- [135] J. Choi, S. Song, M. T. Hörantner, H. J. Snaith, T. Park, Well-defined nanostructured, single-crystalline TiO<sub>2</sub> electron transport layer for efficient planar perovskite solar cells. *ACS Nano* 10 (2016) 6029 – 6036.
- [136] M. Ohring, *Materials science of thin films: Deposition and structure*, Academic Press, San Diego, SAD, 2002, str.147 – 213.
- [137] G. Liu, B. Yang, H. Chen, Y. Zhao, H. Xie, Y. Yuan, Y. Gao, C. Zhou, *In situ* surface modification of TiO<sub>2</sub> by CaTiO<sub>3</sub> to improve the UV stability and power conversion efficiency of perovskite solar cells. *Appl. Phys. Lett.* 115 (2019) 213501.

- [138] V. Kojić, Razvoj perovskitnih polikristalnih tankih filmova stabiliziranih za okolišne uvjete kao aktivnih slojeva za fotonaponske ćelije, doktorski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (2022).
- [139] H. K. Adli, T. Harada, S. Nakanishi, S. Ikeda, Effects of  $\text{TiCl}_4$  treatment on structural and electrochemical properties of a porous  $\text{TiO}_2$  layer in  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskite solar cells, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 26898 – 26905.
- [140] G. Choe, J. Kang, I. Ryu, S. W. Song, H. M. Kim, S. Yim, Influence of the concentration of  $\text{TiCl}_4$  solution used for post-treatment on mesoporous  $\text{TiO}_2$  layers in hybrid lead halide perovskite solar cells, *Sol. Energy* 15 (2017) 1148 – 1156.
- [141] G. Zhu, L. Yang, C. Zhang, G. Du, N. Fan, Z. Luo, X. Zhang, J. Zhang, Uveiling the critical role of oxidants and additives in doped spiro-OMeTAD toward stable and efficient perovskite solar cells, *ACS Appl. Energ. Mat.* 5 (2022) 3595.
- [142] F. M. Rombach, S. A. Haque, T. J. Macdonald, Lessons learned from Spiro-OMeTAD and PTAA in perovskite solar cells. *Energy Environ. Sci.* 14 (2021) 5161 – 5190.
- [143] A. Ul-Hamid, A beginners' guide to scanning electron microscopy, Springer, Cham, Švicarska, 2018, str.1 – 20.
- [144] A. A. Bunaciu, E. G. Udriștioiu, H. Y. Aboul-Enein, X-Ray diffraction: instrumentation and applications. *Crit. Rev. Anal. Chem.* 45 (2015) 289 – 299.
- [145] A. Pandey, S. Dalal, S. Dutta, A. Dixit, Structural characterization of polycrystalline thin films by X-ray diffraction techniques, *J. Mater. Sci: Mater. Electron.* 32 (2021) 1341 – 1368.
- [146] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. *Phys. Status Solidi B*, 15 (1966) 627 – 637.
- [147] B. D. Viezbicke, S. Patel, B. E. Davis, D. P. Birnie, Evaluation of the Tauc Method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system, *Phys. Status Solidi B*, 252 (2015) 1700 – 1710.
- [148] D. Ehrt, UV-absorption and radiation effects in different glasses doped with iron and tin in the ppm range. *C. R. Chim.* 5 (2002) 679 – 692.
- [149] J. R. Macdonald, W. B. Johnson, Fundamentals of Impedance Spectroscopy, u E. Barsoukov, J. R. Macdonald (ur.), *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*. Wiley-Interscience, New Jersey, SAD, 2005, str. 1 – 27.
- [150] J. T. S. Irvine, D. C. Sinclair, A. R. West, Electroceramics: Characterization by impedance spectroscopy. *Adv. Mater.* 2 (1990) 132 – 138.



- [151] R. Greef, R. Peat, L. M. Peter, D. Pletcher, J. Robinson, Instrumental methods in electrochemistry, Ellis Horwood Ltd, Chichester, Ujedinjeno Kraljevstvo, 1985, str. 178 – 200.
- [152] 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, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 11 (2007) 3 – 18.
- [153] A. Hagfeldt, U. Björkstén, S. E. Lindquist, Photoelectrochemical studies of colloidal TiO<sub>2</sub>-films: The charge separation process studied by means of action spectra in the UV region. *Sol. Energy Mater Sol. Cells*, 27 (1992) 293 – 304.
- [154] Z. Zhang, Q. Wang, H. Xu, W. Zhang, Q. Zhou, H. Zeng, J. Yang, J. Zhu, X. Zhu, TiO<sub>2</sub> nanotube arrays with a volume expansion factor greater than 2.0: Evidence against the field-assisted ejection theory, *Electrochem. Commun.* 114 (2020) 106717.
- [155] S. Berger, J. Kunze, P. Schmuki, D. LeClere, A.T. Valota, P. Skeldon, G. E. Thompson. A lithographic approach to determine volume expansion factors during anodization: Using the example of initiation and growth of TiO<sub>2</sub>-Nanotubes, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 5942 – 5948.
- [156] A. Valota, D. J. LeClere, P. Skeldon, M. Curioni, T. Hashimoto, S. Berger, J. Kunze, P. Schmuki, G. E. Thompson, Influence of water content on nanotubular anodic titania formed in fluoride/glycerol electrolytes. *Electrochim. Acta* 54 (2009) 4321 – 4327.
- [157] Y. Sun, Q. Zhao, G. Wang, K. Yan, Influence of water content on the formation of TiO<sub>2</sub> nanotubes and photoelectrochemical hydrogen generation. *J. Alloys Compd.* 711 (2017) 514 – 520.
- [158] I. J. Park, D. H. Kim, W. M. Seong, B. S. Han, G. S. Han, H. S. Jung, M. Yang, W. Fan, S. Lee, J. -K. Lee, K. S. Hong, Observation of anatase nanograins crystallizing from anodic amorphous TiO<sub>2</sub> nanotubes. *Cryst. Eng. Comm.* 17 (2015) 7346 – 7353.
- [159] J. Yu, G. Dai, B. Cheng, Effect of crystallization methods on morphology and photocatalytic activity of anodized TiO<sub>2</sub> nanotube array films, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 19378 – 19385.
- [160] S. Sreekantan, K. A. Saharudin, L. C. Wei, Formation of TiO<sub>2</sub> nanotubes via anodization and potential applications for photocatalysts, biomedical materials, and photoelectrochemical cell. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 21 (2011) 012002.
- [161] A. Šantić, A. Moguš-Milanković, Charge carrier dynamics in materials with disordered structures: A case study of iron phosphate glasses. *Croat. Chem. Acta* 85 (2012) 245 – 254.

- [162] M. A. Ponce R. Parra, R. Savu, E. Joanni, P. R. Bueno, M. Cilense, J.A. Varela, M. S. Castro, Impedance spectroscopy analysis of TiO<sub>2</sub> thin film gas sensors obtained from water-based anatase colloids, *Sens Actuators B: Chem.* 139 (2009) 447 – 452.
- [163] J. Su, J. Zhang, Recent development on modification of synthesized barium titanate (BaTiO<sub>3</sub>) and polymer/BaTiO<sub>3</sub> dielectric composites, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 30 (2019) 1957 – 1975.
- [164] T. M. Stawski, W. J. C. Vijselaar, O. F. Göbel, S. A. Veldhuis, B. F. Smith, D. H. A. Blank, J. E. ten Elshof, Influence of high temperature processing of sol–gel derived barium titanate thin films deposited on platinum and strontium ruthenate coated silicon wafers. *Thin Solid Films* 520 (2012) 4394 – 4401.
- [165] J. Yan, G. Wu, N. Guan, L. Li, Z. Li, X. Cao, Understanding the effect of surface/bulk defects on the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>: Anatase versus rutile. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 10978.
- [166] M. Thambidurai, H. A. Dewi, P. C. Harikesh, S. Foo, K. M. Muhammed Salim, N. Mathews, C. Dang, Highly efficient perovskite solar cells with Ba(OH)<sub>2</sub> interface modification of mesoporous TiO<sub>2</sub> electron transport layer, *ACS Appl. Energy Mater.* 1 (2018) 5847 – 5852.
- [167] R. Salazar, M. Altomare, K. Lee, J. Tripathy, R. Kirchgeorg, N. T. Nguyen, M. Mokhtar, A. Alshehri, S. A. Al-Thabaiti, P. Schmuki, Use of anodic TiO<sub>2</sub> nanotube layers as mesoporous scaffolds for fabricating CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite-based solid-state solar cells, *Chem. Electro. Chem.* 2 (2015) 824 – 828.
- [168] C. C. Stoumpos, C. D. Malliakas, M. G. Kanatzidis, Semiconducting tin and lead iodide perovskites with organic cations: Phase transitions, high mobilities, and near-infrared photoluminescent properties, *Inorg. Chem.* 52 (2013) 9019 – 9038.
- [169] M. T. Weller, O. J. Weber, J. M. Frost, A. Walsh, Cubic perovskite structure of black formamidinium lead iodide,  $\alpha$ -[HC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]PbI<sub>3</sub>, at 298 K, *J. Phys. Chem. Lett.* 6 (2015) 3209 – 3212.

## 7. POPIS SIMBOLA

### Kratice

ABS	akrilonitril butadien stiren
ABX <sub>3</sub>	opća formula perovskita
AC	izmjenični napon
AM0	standard sunčevog zračenja koje dopire do atmosfere Zemlje
AM1.5	standard sunčevog zračenja koje dopire do površine Zemlje mjereno na ravnoj plohi koja je pod kutom od 37°
BSE	povratno raspršeni elektroni
BTO	barijev titanat
C	kondenzator
CB	vodljiva vrpca
CPE	element konstantne faze
CV	ciklička voltometrija
DC	istosmjerni napon
DIC	diklofenak
DMF	dimetilformamid
DMSO	dimetilsulfoksid
DSSC	bojom senzibilizirana solarna ćelija
EDS	energijska disperzivna rendgenska spektroskopija
ETL	sloj za prijenos elektrona
FA <sup>+</sup>	formamidinijev kation
FAMAPBI	miješani FAPI perovskit s dodatnim organometalnim MA ionom i bromidnim ionom
FAPI	formamidinijev olovni jodid
FE-SEM	pretražna elektronska mikroskopija s emisijom elektrona primjenom polja
FK209 Co(III) TFSI	tris(2-(1H-pirazol-1-il)-4-tert-butilpiridin) kobalt(III) tri[bis(trifluorometan)sulfonimid]
FTO	kositrov oksid dopiran s fluorom
GIXRD	rendgenska difrakcija pri fiksnom malom upadnom kutu
HPLC	tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti

HTL	sloj za prijenos šupljina
ICDD	<i>International Centre for Diffraction Data</i>
IRB	Institut Ruđer Bošković
IS	impedancijska spektroskopija
LiTFSI	litijev bis(trifluorometansulfonil)imid
LPPR	efekt lokalizirane površinske plazmonske rezonancije
MA <sup>+</sup>	metilamonijev kation
MAPI	metilamonijev olovni jodid
MPPT	praćenje promjene efikasnosti u uvjetima rada ćelije pri maksimalnoj snazi
<i>oks</i>	oksidirana vrsta
PEDOT	poli(3,4-etilenioksitiofen)
PEG	polietilen-glikol
PDF	<i>Powder Diffraction File</i>
PSC	perovskitna solarna ćelija
PTFE	politetrafluor etilen
QDSSC	solarne ćelije senzibilizirane kvantnim točkama
R	otpornik
RC	ekvivalentni strujni krug paralelno spojenog otpornika i kondenzatora
<i>red</i>	reducirana vrsta
RF	radiofrekventno
SEM	pretražna elektronska mikroskopija
SHE	standardna vodikova elektroda
Spiro-OMeTAD	2,2',7,7'-tetrakis[N,N-di(4-metoksifenil)amino]-9,9'-spirobifluoren
T1–6	točke 1 – 6 na slici 10.
tBP	4-tert-butilpiridin
TNC	nanocjevčice titanijeva dioksida
TU Graz	Tehničko sveučilište u Grazu
UV	zračenje ultraljubičastog djela spektra elektromagnetnog zračenja
VB	valentna vrpca
Vis	zračenje vidljivog djela spektra elektromagnetnog zračenja

X	halogeni element
XRD	Rendgenska difrakcija

## Simboli

$\alpha$	koeficijent apsorpcije
$\alpha_0$	upadni kut pri GIXRD mjerenju
$\beta$	kut otklona
$\varepsilon_0$	dielektrična konstanta vakuuma
$\varepsilon_r$	relativna dielektrična konstanta
$\eta$	efikasnost pretvorbe sučeve energije u solarnim ćelijama
$\theta$	kut
$\lambda$	valna duljina
$\nu$	frekvencija fotona
$\xi$	električno polje
$\sigma_0^*$	predeksponencijalni faktor
$\sigma_{DC}$	istosmjerna vodljivost
$\rho$	prostorna gustoća naboja
$\varphi$	volumni udio
$\psi$	elektrostatski potencijal
$\psi_k$	empirijska frekvencijski neovisna konstanta
$a_{oks}$	aktivitet oksidiranog oblika
$a_{red}$	aktiviteti reduciranog oblika
$A$	apsorbancija
$A_0$	frekvencijski neovisna konstanta
$c$	koncentracija
$c_0$	početna koncentracija
$C$	električni kapacitet
$d$	debljina filma
$d_{hkl}$	razmak ravnina kristalne rešetke
$E$	energija
$E_p$	elektrodni potencijal redoks sustava
$e^-$	elektron

$E_{DC}$	aktivacijska energija
$E_F$	Fermijev nivo
$E_{fn}$	kvazi-Fermijev nivo $e^-$ u p- tipu poluvodičkog materijala (u p-n spoju)
$E_{fp}$	kvazi-Fermijev nivo za $h^+$ u n- tipu poluvodičkog materijala (u p-n spoju)
$E_g$	energijski procjep
$E^\circ$	standardni elektrodni potencijal redoks sustava
$E_{p,a}$	potencijal anodnog strujnog vrha
$E_{p,k}$	potencijala katodnog strujnog vrha
$f$	frekvencija
$F$	Faradayeva konstanta
$f_{CV}$	faktor porasta gustoće struje
FF	faktor ispune
$h$	Planckova konstanta
$h^+$	šupljina
$h\nu$	energija fotona
$I$	jakost struje
$I_0$	jakost struje zasićenja
$I_{in}$	intenzitet upadne zrake
$I_{mpp}$	struja pri maksimalnoj snazi
$I_{p,a}$	anodna struja
$I_{p,k}$	katodna struja
$I_{ph}$	fotopobuđeni tok struje
$I_{sc}$	jakost struja kratkog spoja
$j$	gustoća struje
$\vec{k}$	valni vektor
$k$	koeficijent ekstinkcije
$k_B$	Boltzmannova konstanta
$k_r$	konstanta brzine kemijske reakcije
$K$	koeficijent proporcionalnosti
$m$	stehiometrijski koeficijenti reduciranog oblika

$n$	stehiometrijski koeficijenti oksidiranog oblika
$n_i$	faktor idealnosti
$N$	broj
$N_A$	gustoća ioniziranih atoma akceptora u p-tipu poluvodičkog materijala
$N_D$	gustoća ioniziranih atoma donora u n-tipu poluvodičkog materijala
pH	negativni logaritam množinske koncentracije vodikovih iona u otopini
$P_{in}$	snaga upadnog zračenja
$P_{max}$	maksimalna snaga
$q$	elementarni naboj
$R$	reflektancija
$R$	električni otpor
$R^2$	koeficijent determinacije
$R_{BTO}$	električni otpor sloja barijevog titanata
$R_{in}$	električni otpor graničnog međufaznog sloja
$R_p$	paralelni električni otpor
$R_s$	serijski električni otpor
$R_{TNC}$	električni otpor sloja nanocjevčica titanijeva dioksida
$t$	vrijeme
$T$	temperatura
$T$	transmitancija
$T_c$	Curiejeva temperatura
$V$	napon
$V_{in}$	intrinzični potencijal
$V_{mpp}$	napona pri maksimalnoj snazi
$V_{oc}$	napon otvorenog kruga
$w$	maseni udio
$x$	prostorna udaljenost
$x_{zo}^n$	duljina zone osiromašenja u n-tipu poluvodičkog materijala
$x_{zo}^p$	duljina zone osiromašenja u p-tipu poluvodičkog materijala
$z$	broj elektrona koji sudjeluju u redoks reakciji



$Z$	impedancija
$Z'$	realna komponenta impedancije
$Z''$	imaginarna komponenta impedancije
$Z_C$	impedancija kondenzatora
$Z_R$	impedancija otpornika
$Z_{RC}$	impedancija paralelnog RC električnog kruga
$Z_{uk}$	ukupna impedancija

## ŽIVOTOPIS

Mario Boháč [REDACTED] Osnovnu školu i XI. Gimnaziju završio je u Zagrebu. Diplomirao je 2017. godine na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije u Sveučilištu u Zagrebu s diplomskim radom „Relevantni aspekti integriranih sustava obnovljivih izvora energije“ pod vodstvom prof. dr. sc. Zvonimira Glasnovića. U periodu od 2018 – 2019. godine bio je zaposlen kao analitički kemičar u kontroli kvalitete u PLIVI d.o.o. i unutar Globalnog analitičkog servisnog laboratorija (GASL) unutar TEVA PHARMACEUTICALS d.o.o. Od 2019. zaposlen je kao asistent Hrvatske zaklade za znanost na Zavodu za fiziku materijala na Institutu Ruđer Bošković u Zagrebu. Također iste godine i upisuje poslijediplomski sveučilišni (doktorski) studij kemije, smjer kemijsko inženjerstvo i primijenjena kemija, na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Objavio je 8 znanstvenih radova od kojih je na jednom prvi autor. Sudjelovao je na domaćim i međunarodnim znanstvenim konferencijama (15 sažetaka u zbornicima skupova).

### Popis objavljenih radova

- **M. Boháč**, T. Čižmar, V. Kojić, J. Marčec, K. Juraić, I. Grčić, A. Gajović, Novel, simple and low-cost preparation of Ba-modified TiO<sub>2</sub> nanotubes for diclofenac degradation under UV/Vis radiation, *Nanomaterials* 11 (2021) 2714, 14.
- K. Juraić, P. Dubček, **M. Boháč**, A. Gajović, A. Hodzic, S. Bernstorff, M. Čeh, D. Gracin, Surface morphology of textured transparent conductive oxide thin film seen by various probes: visible light, X-rays, electron scattering and contact probe. *Materials* 15 (2022) 4814, 15.
- K. Juraić, **M. Boháč**, J. R. Plaisier, A. Hodzic, P. Dubček, D. Gracin, I. Grčić, J. Marčec, T. Čižmar, A. Gajović, Titania thin film coated glass for simultaneous ammonia degradation and UV light blocking layer in photovoltaics, *Sustainability* 14 (2022) 10970, 13.
- D. Stanić, K. Kojić, **M. Boháč**, T. Čižmar, K. Juraić, T. Rath, A. Gajović, Simulation and optimization of FAPbI<sub>3</sub> perovskite solar cells with a BaTiO<sub>3</sub> layer for efficiency enhancement, *Materials* 15 (2022) 7310-7324.
- V. Kojić; **M. Boháč**, A. Bafti, L. Pavić, K. Salamon, T. Čižmar, D. Gracin, K. Juraić, M. Leskovac, I. Capan, A. Gajović, Formamidinium lead iodide perovskite films with

polyvinylpyrrolidone additive for active layer in perovskite solar cells, enhanced stability and electrical conductivity, *Materials* 14 (2021) 4594, 18.

- T. Čižmar, I. Grčić, **M. Boháč**, M. Razum, L. Pavić, A. Gajović, Dual use of copper-modified TiO<sub>2</sub> nanotube arrays as materials for photocatalytic NH<sub>3</sub> degradation and relative humidity sensing, *Coatings* 11 (2021) 1500, 15.
- K. Juraić, D. Gracin, M. Čulo, Ž. Rapljenović, J. R. Plaisier, A. Hodzic, Z. Siketić, L. Pavić, **M. Boháč**, Origin of magnetotransport properties in APCVD deposited tin oxide thin films, *Materials* 13 (2020) 5182, 15.
- T. Sharifi, K. Salamon, **M. Boháč**, R. Peter, T. Čižmar, M. Petravić, K. Juraić, I. Grčić, A. Gajović, Photocatalytic properties of semi-transparent W<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> thin films for water treatment. *Catal. today* (2022) (u postupku objavljivanja)