

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Jelena D. Vujančević

**MODIFIKOVANJE STRUKTURE I
FOTOAKTIVNOSTI NANOCEVI TITAN(IV)-
OKSIDA DOPIRANJEM I PRIMENOM
FOTOOSETLJIVIH KOMPONENATA**

doktorska disertacija

Beograd, 2020.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Jelena D. Vujančević

**MODIFICATION OF STRUCTURE AND
PHOTOACTIVITY OF TITANIUM(IV) OXIDE
NANOTUBES BY DOPING AND APPLYING OF
PHOTOSENSITIVE COMPONENTS**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2020.

MENTORI:

Dr Đorđe Janačković, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Vera Pavlović, vanredni profesor
Univerzitet u Beogradu, Mašinski fakultet

ČLANOVI KOMISIJE:

Dr Rada Petrović, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Vladimir Pavlović, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu, Poljoprivredni fakultet

Dr Endre Horváth, naučni saradnik
Fakultet za inženjerstvo, arhitekturu i pejzažnu arhitekturu (*Haute école du paysage, d'ingénierie et d'architecture de Genève - HEPIA*), Ženeva, Švajcarska,
i gostujući naučnik
Federalni politehnički fakultet (*École Polytechnique Fédérale de Lausanne-EPFL*), Lozana, Švajcarska

Dr Anđelika Bjelajac, naučni saradnik
Politehnički fakultet (*Ecole polytechnique Palaiseau-IP Paris*), Pariz, Francuska

Datum odbrane:

ZAHVALNICA

Doktorska disertacija pod nazivom "Modifikovanje strukture i fotoaktivnosti nanocevi titan(IV)-oksida dopiranjem i primenom fotoosetljivih komponenata" urađena je pod rukovodstvom mentora dr Đorđa Janačkovića, redovnog profesora Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu i dr Vere Pavlović, vanrednog profesora Mašinskog fakulteta Univerziteta u Beogradu, kojima se neizmerno zahvaljujem na izdvojenom vremenu i uloženom trudu kao i na celokupnoj pomoći tokom izrade disertacije.

Takođe se zahvaljujem dr Radi Petrović, redovnom profesoru Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu, na korisnim sugestijama u finalnoj fazi izrade disertacije koje su znatno uticale na njen završni oblik.

Zahvaljujem se dr Vladimiru Pavloviću, redovnom profesoru Poljoprivrednog fakulteta Univerziteta u Beogradu, na korisnim diskusijama i savetima tokom mog istraživačkog rada kao i tokom izrade ove doktorske disertacije.

Zahvaljujem se dr Anđeliki Bjelajac, naučnom saradniku IP-Paris, na izdvojenom vremenu i trudu, sugestijama kao i podršci koju mi je nesebično pružala tokom celog istraživanja.

Eksperimentalni deo teze osmišljen je i urađen na Katedri za neorgansku hemijsku tehnologiju Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu i u Laboratoriji kondenzovanog stanja, Federalnog politehničkog fakulteta (Laboratoire de Physique de la Matière Complexe-LPMC, École Polytechnique Fédérale de Lausanne-EPFL), Lozana, Švajcarska. Srdačno se zahvaljujem dr Laslu Foru, redovnom profesoru na EPFL-u, Lozana, koji je omogućio realizaciju velikog dela istraživanja koja je tematika ove teze. Takođe mu dugujem zahvalnost što mi je omogućio stručno usavršavanje u njegovoj laboratoriji-LPMC, EPFL i boravak u prelepoj Lozani. Veliku zahvalnost dugujem dr Endru Horvatu, naučnom saradniku HEPIA-a i gostujućem naučniku u EPFL-u, na izdvojenom vremenu, iscrpnim diskusijama i prenesenom znanju tokom istraživačkog rada. Dr Pavau Andričeviću, naučnom saradniku EPFL-a, se zahvaljujem na fotoelektričnim merenjima, kao i na stručnoj pomoći i sugestijama tokom istraživačkog rada. Takođe se zahvaljujem i drugim kolegama sa EPFL-a, na njihovoj pomoći i prelepom druženju koje su mi pružili tokom mog boravka u Lozani.

Zahvalnost dugujem dr Vladimiru Blagojeviću, naučnom saradniku Instituta tehničkih nauka SANU, na iscrpnim diskusijama i sugestijama koje su bile od velike pomoći tokom izrade ove doktorske disertacije.

Ova doktorska teza ne bi bila moguća bez saradnje i pomoći: dr Jovane Ćirković sa Instituta za multidisciplinarna istraživanja Univerziteta u Beogradu, dr Maje Popović i dr Zlatka Rakočevića kao i dr Miodraga Mitrića sa Instituta za nuklearna istraživanja Vinča, Univerziteta u Beogradu, i dr Veljka Đokića sa Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu, kojima se srdačno zahvaljujem.

Zahvaljujem se svim dragim kolegama iz Instituta tehničkih nauka SANU i kolegama sa Katedre za neorgansku hemijsku tehnologiju Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu na korisnim savetima i pomoći.

Veliku zahvalnost dugujem Milici Ševkušić, bibliotekarki Instituta tehničkih nauka SANU, na svesrdnoj, nesebičnoj pomoći i izdvojenom vremenu, kao i svom prijatelju dr Jeleni Živojinović na podršci tokom izrade teze.

Svom velikom prijatelju, Milanu Popoviću, zahvaljujem se od srca što me je razumeo, motivisao i bodrio kada je bilo najteže.

Najveću zahvalnost dugujem svojoj porodici na stpljenju, podršci, razumevanju. Takođe im se zahvaljujem što su bili tu za mene kada je bilo najteže.

SAŽETAK

Ekološki izvori energije i ekonomične metode prečišćavanja vode i vazduha velika su potreba današnjeg tehnološki razvijenog sveta. Fotoaktivni materijali mogu da obezbede ekološku alternativu fosilnim gorivima kada je u pitanju proizvodnja energije i omoguće saniranje nastalih promena u životnoj sredini. Naime, fotoaktivni materijali apsorbuju svetlost i tada dolazi do pobuđivanja elektrona, koji su odgovorni za prenos električne struje ili učestvuju u procesu razgradnje zagađujućih materija. Postoji veliki broj fotoaktivnih materijala, među kojima se izdvaja TiO_2 , kojeg odlikuje hemijska inertnost, otpornost na fotoindukovanu i hemijsku koroziju i netoksičnost. Na fotoaktivnost TiO_2 utiču mnogi faktori, kao što su morfologija, kristalna struktura i stepen rekombinacije nosilaca naelektrisanja.

Cilj ove doktorske disertacije je poboljšanje fotokatalitičke i fotoelektrične aktivnosti TiO_2 nanocevi. U tu svrhu, TiO_2 nanocevi su sintetisane metodom elektrohemijske anodizacije pločice titana. Ispitivan je uticaj procesnih parametara anodizacije na morfologiju i fotokatalitičku aktivnost nanocevi TiO_2 u procesu razgradnje boje. Utvrđeno je da sa porastom napona anodizacije rastu visina i prečnik nanocevi, što utiče na pomeraj apsorpcione granice ka vidljivom delu spektra i na poboljšanje fotokatalitičke aktivnosti. Određen je uticaj temperature žarenja na kristalnu strukturu, morfologiju i fotokatalitičku aktivnost TiO_2 nanocevi. Žarenjem nanocevi na $450\text{ }^\circ\text{C}$ dobijena je kristalna modifikacija anatasa sa veoma malim sadržajem faze rutila. Sa daljim porastom temperature žarenja (600 i $650\text{ }^\circ\text{C}$) uočeno je prisustvo obe faze, anatasa i rutila, u različitim odnosima, a do kompletne transformacije anatasa u rutil došlo je na $700\text{ }^\circ\text{C}$. Pored promene kristalne strukture, uočen je uticaj temperature žarenja na morfologiju nanocevi. Sa povišenjem temperature žarenja, visina nanocevi se smanjivala, kao i poroznost nanocevi, da bi na $700\text{ }^\circ\text{C}$ došlo do kolapsa nanocevne morfologije. Sagledan je uticaj kristalne strukture i morfologije TiO_2 nanocevi na fotokatalitičku razgradnju boje metil-oranž. Zaključeno je da istovremeno prisustvo anatasa i rutila obezbeđuje bolju fotokatalitičku aktivnost u odnosu na čist anatas i čist rutil.

Kako bi se ispitao uticaj dopiranja TiO_2 azotom na fotokatalitičku aktivnost, nanocevi TiO_2 su žarene u atmosferi amonijaka, na temperaturi od $450\text{ }^\circ\text{C}$, pri različitim dužinama žarenja. Ispitivan je uticaj vremena žarenja na količinu i vrstu dopiranja. Uočeno je da žarenje u atmosferi amonijaka, pri različitim vremenima, nije uticalo na morfologiju nanocevi. Hemijska analiza površine TiO_2 nanocevi rendgenskom fotoelektronskom spektroskopijom pokazala je da sa dužim vremenom žarenja opada ukupan sadržaj azota u nanocevima. Osim toga, dužina žarenja u amonijaku je uticala i na prirodu inkorporiranja azota u TiO_2 . Pri kraćem vremenu žarenja zapažen je veći sadržaj intersticijskog azota, a manji sadržaj supstitucijskog azota. S dužim vremenom žarenja u amonijaku, sadržaj intersticijskog azota opada, dok sadržaj supstitucijskog raste. Apsorpcioni spektri su pokazali da uzorak sa najvećom količinom azota i najvećim sadržajem intersticijskog azota pokazuje najveći pomeraj granice apsorpcije ka većim talasnim dužinama. Isto je uočeno i za fotokatalitičku efikasnost. Najveću fotokatalitičku razgradnju boje postigao je uzorak žaren u amonijaku pri najkraćem vremenu.

Dalje istraživanje je išlo u smeru proširenja saznanja o pojedinačnim i kombinovanim uticajima dopiranja azotom i deponovanja kvatnih tačaka neorganskog senzivatora na fotokatalitičku aktivnost TiO_2 nanocevi. Zapaženo je da deponovanje kvantnih tačaka CdS nije uticalo na morfologiju nanocevi, ali je na pojedinim mestima došlo do aglomeracije CdS nanočestica, što je dovelo do zatvaranja otvora nanocevi. Utvrđeno je da je fotokatalitička efikasnost azotom dopiranih nanocevi poboljšana nakon deponovanja CdS nanočestica. Najveću fotokatalitičku efikasnost pokazao je uzorak sa najvećim sadržajem ukupnog azota i intersticijskog azota u kombinaciji sa deponovanim CdS nanočesticama.

Osim analize fotokatalitičke efikasnosti, ispitivan je i fotoelektrični efekat azotom dopiranih nanocevi TiO_2 . Analiziran je uticaj dopiranja azotom na fotodiodna svojstva heterospoja sastavljenog od nanocevi i monokristala perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Širina zabranjene zone $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ je 1,5-1,6 eV, usled čega ovo jedinjenje apsorbuje širok spektar sunčeve svetlosti. Snimane su strujno-naponske karakteristike fotodiode i zapaženo je da uzorak sa najvećim sadržajem intersticijskog azota pokazuje najveću fotostruju i povećanje fotoodgovora za 230 % u odnosu na nedopirane nanocevi.

Ispitivan je uticaj deponovanja vanadijum-oksida kao senzivatora, na strukturne promene u TiO_2 nanocevima i na fotodiodna svojstva kompozitnog materijala sastavljenog od monokristala perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ i TiO_2 nanocevi sa deponovanim vanadijum-oksidom. Hemijska analiza površine TiO_2 nanocevi pokazala je prisustvo vanadijuma u +V oksidacionom stanju. Zapaženo je da je deponovanje vanadijum-oksida dovelo do pogoršanja fotokatalitičke efikasnosti nanocevi. Pored fotokatalitičke efikasnosti, ispitivan je fotoelektrični efekat formiranog optoelektričnog uređaja TiO_2 /vanadijum-oksid/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Pokazano je da se fotoelektrične osobine fotodiode mogu poboljšati ili pogoršati u zavisnosti od morfologije nanocevi nakon deponovanja vanadijum-oksida.

Ključne reči: fotokataliza, fotostruja, TiO_2 nanocevi, anodizacija, N-dopiran TiO_2 , CdS, vanadijum-oksid, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

Naučna oblast: Tehnološko inženjerstvo.

Uža naučna oblast: Inženjerstvo materijala.

ABSTRACT

Environmental friendly power sources and cost-effective methods for water and air purification, are a necessity in modern technologically developed world. Photoactive materials can provide an environmentally friendly alternative to fossil fuels in power production and enable the remediation of changes in the environment. Namely, photoactive materials absorb light, which excites electrons that are responsible for generating electricity or participate in the process of decomposition of pollutants. There are a large number of photoactive materials, among which TiO_2 has attracted particular attention, due to its chemical inertness, resistance to photo and chemical corrosion and non-toxicity. The photoactivity of TiO_2 depends on many factors, such as morphology, crystal structure and the degree of recombination of charge carriers.

The aim of this doctoral dissertation is to improve the photocatalytic and photoelectric activity of TiO_2 nanotubes. For this purpose, TiO_2 nanotubes were synthesized by the electrochemical anodization of a titanium plate. The influence of the anodization process parameters on the morphology and photocatalytic activity of TiO_2 nanotubes for color degradation was investigated. It was found that an increased anodization voltage leads to increased heights and diameters of nanotubes, causing the shift of the absorption limit towards the visible part of the spectrum and the improvement of the photocatalytic activity. The influence of the annealing temperature on the crystal structure, morphology and the photocatalytic activity of TiO_2 nanotubes was determined. The anatase crystalline modification with a very low rutile phase content was obtained by annealing nanotubes at 450 °C. When the annealing temperature was further increased (600 and 650 °C), the presence of both phases, anatase and rutile, was observed in different ratios, and the complete transformation of anatase to rutile occurred at 700 °C. Besides the change in the crystal structure, the influence of the annealing temperature on the morphology of the nanotubes was observed as well. As the annealing temperature increased, the height and porosity of nanotubes decreased, so that the nanotube morphology collapsed at 700 °C. The influence of the crystal structure and morphology of TiO_2 nanotubes on the photocatalytic degradation of methyl-orange was observed. It was concluded that the simultaneous presence of anatase and rutile provides better photocatalytic activity than pure anatase and pure rutile.

In order to investigate the effect of nitrogen doping of TiO_2 on photocatalytic activity, TiO_2 nanotubes were annealed in an ammonia atmosphere, at a temperature of 450 °C, for different annealing times. The influence of the annealing time on the amount and type of doping was investigated. It was observed that annealing in an ammonia atmosphere, for different periods, did not affect the morphology of nanotubes. A chemical analysis of the surface of TiO_2 nanotubes by X-ray photoelectron spectroscopy showed that the total nitrogen content in nanotubes decreased with longer annealing times. In addition, the annealing duration in ammonia also influenced the nature of nitrogen incorporation into TiO_2 . With a shorter annealing time, a higher content of interstitial nitrogen and a lower amount of substitution nitrogen were observed. With a longer annealing time in ammonia, the amount of interstitial nitrogen decreased, while the substitution nitrogen increased. The absorption spectra showed that the sample with the highest amount of nitrogen and the highest content of interstitial nitrogen showed the largest shift towards higher wavelengths. The same applies to the photocatalytic efficiency. The greatest photocatalytic degradation of the dye was achieved in the sample annealed in ammonia for the shortest time.

Further research was directed towards expanding the knowledge of individual and combined effects of nitrogen doping and deposition of the quantum dots of inorganic sensors on the photocatalytic activity of TiO_2 nanotubes. It was observed that the deposition of CdS quantum dots did not affect the morphology of nanotubes, but in some places agglomeration of CdS nanoparticles occurred, due to which nanotube openings closed. The photocatalytic efficiency of nitrogen-doped nanotubes was improved after CdS nanoparticle deposition. The sample with the highest amount of

total nitrogen and interstitial nitrogen in combination with deposited CdS nanoparticles exhibited the highest photocatalytic efficiency.

In addition to the analysis of photocatalytic efficiency, the photoelectric effect of N-doped TiO₂ nanotubes was also investigated. The influence of nitrogen doping on the photodiode properties of a heterojunction composed of nanotubes and monocrystals of perovskite CH₃NH₃PbI₃ was analyzed. The energy gap of the CH₃NH₃PbI₃ is 1.5-1.6 eV, due to which it absorbs a wide range of sunlight. The current-voltage characteristics of the photodiode were recorded and it was observed that the sample with the highest amount of interstitial nitrogen showed the highest photocurrent and an increase in photoresponse by 230% compared to non-doped nanotubes.

The influence of vanadium oxide deposition as a sensitizer on the structural changes in TiO₂ nanotubes and on the photodiode properties of the heterojunction composed of the monocrystals of perovskite CH₃NH₃PbI₃ and TiO₂ nanotubes with deposited vanadium oxide, was investigated. A chemical analysis of the surface of TiO₂ nanotubes showed the presence of vanadium in the +V oxidation state. It was observed that the deposition of vanadium oxide led to a decreased photocatalytic efficiency of nanotubes. In addition to the photocatalytic efficiency, the photoelectric effect of the formed optoelectric device TiO₂ / vanadium oxide / CH₃NH₃PbI₃ was investigated. The photoelectric properties of the photodiode may improve or worsen depending on the morphology of nanotubes and vanadium oxide deposition.

Keywords: photocatalysis, photocurrent, TiO₂ nanotubes, anodization, N-doped TiO₂, CdS, vanadium-oxide, CH₃NH₃PbI₃.

Science field: Technical Engineering.

Scientific subfield: Materials Engineering.

SPISAK SLIKA

Slika 2.1.1. Kristalne strukture anatasa i rutila [15].....	4
Slika 2.1.2. Elektronska struktura TiO ₂ [18].....	6
Slika 2.1.3. Šematski prikaz mehanizma fotokatalize (A-akceptor elektrona, D-donor elektrona)....	7
Slika 2.1.4. Šematski prikaz solarne ćelije sa fotoosetljivom bojom – DSSC [24].....	8
Slika 2.1.5. Šematski prikaz solarne ćelije QDSSC (PZ – provodna zona, VZ – valentna zona, QD – kvantna tačka, Red – redukcionni oblik elektrolita, Ox – oksidacioni oblik elektrolita) [26].....	9
Slika 2.1.6. Šematski prikaz perovskitne solarne ćelije.....	10
Slika 2.1.7. Šematski prikaz rekombinacije nosilaca naelektrisanja u TiO ₂ (oznaka t _{r,s} – plitka mesta zarobljavanja (engl. <i>shallow traps</i>); t _{r,d} – duboka mesta zarobljavanja (engl. <i>deep traps</i>); t _s – površinska stanja (engl. <i>trap sites</i>); r-reakcija) [37].....	11
Slika 2.2.1. Transport elektrona kod nanočestica, nasumično raspoređenih nanocevi i uspravno orijentisanih nanocevi imobilisanih na supstratu od titana [45].....	14
Slika 2.2.2. Elektrohemijski sistem za anodizaciju pločice titana [59].....	15
Slika 2.2.3. Šematski prikaz anodizacije pločice titana: a) formiranje kompaktnog oksidnog sloja TiO ₂ bez prisustva F ⁻ jona, b) formiranje nanocevi TiO ₂ u prisustvu F ⁻ jona [63].....	16
Slika 2.2.4. Šematski prikaz mehanizma formiranja nanocevi: a) formiranje oksidnog sloja, b) pojava jamica u oksidnom sloju, c) formiranje pora, d) formiranje međuprostora, e) formiranje nanocevi [65].....	17
Slika 2.2.5. Faze anodizacije u funkciji struja-vreme [66].....	18
Slika 2.2.6. Različite morfologije nanocevi dobijene anodizacijom: a) nanocevi bambus strukture, b) glatke nanocevi i bambus strukture u zavisnosti od koncentracije vode, c) nanočipka, d) račvanje jednog kraja nanocevi, e) nanocevi sa duplim zidom, f) dvoslojne nanocevi [64].....	19
Slika 2.2.7. Fazna transformacija anatasa u rutil kod TiO ₂ nanocevi na pločici titana u zavisnosti od temperature žarenja: a) 500 °C, b) 600 °C, c) 700 °C i d) 800 °C [70].....	20
Slika 2.3.1. Elektronska struktura anatas TiO ₂ sa dopantima koji supstituišu anjon kiseonika[83]...	23
Slika 2.3.2. Elektronska struktura TiO ₂ sa dopantima na intersticijskom mestu [83].....	23
Slika 2.3.3. Šematski prikaz formiranja podstanja u zabranjenoj zoni TiO ₂ za supstitucijski i za intersticijski azot (PZ-provodna zona, VZ-valentna zona) [94].....	25
Slika 2.3.4. Šematski prikaz pozicije energetskih stanja TiO ₂ i V ₂ O ₅ poluprovodnika; pozicije energetskih stanja poluprovodnika nakon usklađivanja Fermijevih nivoa sa mehanizmom razdvajanja nosilaca naelektrisanja (PZ-provodna zona, VZ-valentna zona, Ef-Fermijev nivo) [109].....	27
Slika 2.3.5. Kaskadna raspodela energetskih nivoa antasa, rutila i V ₂ O ₅ i mehanizam fotooksidacije žive [112].....	28
Slika 2.3.6. Šematski prikaz p-n spoja: TiO ₂ poluprovodnik sa p-poluprovodnikom [113].....	28
Slika 2.3.7. Šematski prikaz transporta nosilaca naelektrisanja u p-n spoju TiO ₂ nanocevi-NiO [114].....	29

Slika 2.3.8. Šematski prikaz vezivanja QD za površinu TiO ₂ pomoću bifunkcionalnog vezujućeg agensa [26].....	31
Slika 2.3.9. Šematski prikaz sprezanja TiO ₂ nanocevi i CdS QD za fotokatalitičku primenu[125]...31	31
Slika 2.3.10. Kubna kristalna struktura perovskita opšte formule ABX ₃ [136].....	33
Slika 2.3.11. Goldšmitov faktor za perovskit APbI ₃ u zavisnosti od vrste katjona A: ako su veoma mali (Na, K, Rb), adekvatni (Cs, MA, FA) i veliki (IA – imidazol, EA – etilamin, GA – guandin) [145].....	34
Slika 2.3.12. Uticaj veličine katjona A na širinu zabranjene zone perovskita za: a) perovskit sa Pb ²⁺ kao katjonom B, b) perovskit sa Sn ²⁺ kao katjonom B [137].....	35
Slika 2.3.13. Uticaj vrste katjona A, katjona B i anjona X na širinu zabranjene zone perovskita [136, 147].....	36
Slika 2.3.14. Šematski prikaz i fotografije izgleda perovskita prilikom supstitucije katjona i anjona kod MAPbI ₃ [143].....	37
Slika 2.3.15. Tipične I-U karakteristike otpornika (plava linija), poluprovodničke diode (crvena linija) i solarne ćelije (zelena linija) [153].....	38
Slike 2.3.16. Energetski dijagram tipične solarne ćelije sa energetskim nivoima materijala od kojih je sačinjena [161].....	39
Slika 2.3.17. Šematski prikaz uticaja vlage na razgradnju monokristala MAPbI ₃ [136].....	40
Slika 2.3.18. Šematski prikaz sinteze 1D MAPbI ₃ tehnikom slip-coating (a–c), fotografija dobijenog filma na mikroskopskom staklu (d) i slika 1D morfologije MAPbI ₃ snimljena optičkim mikroskopom [157].....	41
Slika 2.3.19. Šematski prikaz kristalizacije perovskita iz rastvora usled povišenja temperature. Fotografije monokristala MAPbI ₃ (sivosrebrne boje), MAPbBr ₃ (narandžasto) i MAPbCl ₃ (transparentan kristal) [153].....	42
Slika 3.1. Fotografija monokristala CH ₃ NH ₃ PbI ₃ [178].....	45
Slika 3.2. Formiranje heterospoja između pločice titana i monokristala CH ₃ NH ₃ PbI ₃ : a) fotografija formiranog heterospoja (ljubičast deo pločice je deo sa TiO ₂ nanocevima). Volframove iglice predstavljaju električne kontakte (jedan kontakt na pločici titana a drugi kontakt na kristalu perovskita), b) šema formiranog heterospoja (oznaka F predstavlja silu koja je primenjena na kristal perovskita kako bi se formirao kontakt između TiO ₂ i perovskita) [178].....	45
Slika 4.1.1. SEM mikrografije koje prikazuju TiO ₂ nanocevi odozgo i sa strane. Prikaz se odnosi na nanocevi dobijene nakon anodizacije (a i b) i nanocevi dobijene žarenjem na: 450 °C (c i d), 600 °C (e i f), 650 °C (g i h), 700 °C (i i j) [182].....	51-52
Slika 4.1.2. Difraktogrami TiO ₂ nanocevi nakon anodizacije i nakon žarenja (A-anatas, R-rutil, Ti-titan) [182].....	54
Slika 4.1.3. Ramanovi spektri žarenih TiO ₂ nanocevi (A-anatas, R-rutil) [182].....	56
Slika 4.1.4. XPS spektri linija Ti 2p i O 1s linija za TiO ₂ nanocevi pre i nakon žarenja [182].....	57
Slika 4.1.5. (a) Uticaj temperature žarenja TiO ₂ nanocevi na fotokatalitičku razgradnju MO boje i (b) fotokatalitička efikasnost žarenih uzoraka.....	58

Slika 4.1.6. Mehanizmi fotokatoličke aktivnosti kombinacije anatas i rutil faze: a) prelaz elektrona sa anatasa na rutil, b) prelaz elektrona sa rutila na anatas (PZ-provodna zona, VZ-valentna zona, e_t i h_t - mesta zarobljavanja elektrona i šupljine) [200].....	59
Slika 4.2.1. SEM mikrografije TiO ₂ nanocevi a) žarenih u vazduhu i žarenih u amonijaku: b) N30, c) N60, d) N90.....	61
Slika 4.2.2. XRD difraktogrami uzoraka žarenih u vazduhu i u atmosferi amonijaka, u trajanju od 30, 60 i 90 minuta [178].....	63
Slika 4.2.3. XPS spektar N 1s linije pločice titana sa prikazom rezultata fitovanja [178].....	65
Slika 4.2.4. (a) XPS spektri N 1s linije (sa fitovanjima: siva linija-osnovna linija, roze linija-rezultujući spektar, crna linija-eksperimentalni spektar, plava linija-pik 1, zelena linija-pik 2, crvena linija-pik 3) za uzorke TiO ₂ -v, TiO ₂ -N30, TiO ₂ -N60 i TiO ₂ -N90; i (b) koncentracija različitih vrsta azota u zavisnosti od vremena žarenja u amonijaku [178].....	66
Slika 4.2.5. Apsorpcioni spektri nedopiranog i dopiranog TiO ₂ [178].....	68
Slika 4.2.6. Fotokatalitička aktivnost (a) i efikasnost nakon 120 minuta (b), nedopiranih i N-dopiranih TiO ₂ nanocevi.....	69
Slika 4.3.1. Apsorpcioni spektar CdS disperzije.....	70
Slika 4.3.2. FESEM mikrografije deponovanih CdS kvantnih tačaka na a) nedopiranim i azotom dopiranim b) N-30, c) N-60 i d) N-90 TiO ₂ nanocevima.....	71
Slika 4.3.4. UV-Vis spektri nedopiranih i azotom dopiranih TiO ₂ nanocevi na kojima je deponovan CdS.....	72
Slika 4.3.5. Fotokatalitička aktivnost nedopiranih i dopiranih TiO ₂ nanocevi sa deponovanim CdS nanočesticama.....	73
Slika 4.3.6. Fotokatalitička efikasnost nedopiranih i N-dopiranih nanocevi TiO ₂ , sa i bez depozicije CdS.....	74
Slika 4.3.7. Šematski prikaz energetskog dijagrama N-TiO ₂ -CdS sa mehanizom fotokatalize.....	75
Slika 4.4.1. Šematski prikaz heterospoja TiO ₂ nanocevi i monokristala CH ₃ NH ₃ PbI ₃ . Prikazana su tri tipa azota inkorporiranog u TiO ₂ : N _s – supstitucijski (plavi), N _i –intersticijski (zeleno) i N _{ch} – hemisorbovan azot (crven). Energetski dijagram heterospoja TiO ₂ /CH ₃ NH ₃ PbI ₃ i heterospoja N-TiO ₂ /CH ₃ NH ₃ PbI ₃ [178].....	76
Slika 4.4.2. Električna provodnost uzoraka TiO ₂ -v, TiO ₂ -N30, TiO ₂ -N60 i TiO ₂ -N90, merena impedansnom spektroskopijom [178].....	77
Slika 4.4.3. Strujno-naponske karakteristike osvetljenih i neosvetljenih heterospojeva TiO ₂ /CH ₃ NH ₃ PbI ₃ [178].....	78
Slika 4.4.4. Zavisnost strujnog odziva od vremena osvetljavanja i vremena prestanka osvetljavanja fotodiode [178].....	79
Slika 4.4.5. Izračunata osetljivost heterospoja nedopiranog i dopiranog heterospoja TiO ₂ /CH ₃ NH ₃ PbI ₃ [178].....	80
Slika 4.5.1. SEM mikrografije TiO ₂ nanocevi sintetisanih na: a) 10 V, b) 15 V i c) 20 V.....	81
Slika 4.5.2. FESEM mikrografija TiO ₂ nanocevi sintetisanih na 25 V (pogled odozgo).....	82

Slika 4.5.3. SEM mikrografije TiO ₂ nanocevi na kojima je deponovan vanadijum-oksidi: a) TV-10, b) TV-15 i c) TV-20.....	82
Slika 4.5.4. Bočni izgled nanocevi određen skenirajućim elektronskim mikroskopom uzoraka: a) T-10, b) T-15 i c) T-20.....	83
Slika 4.5.5. Bočni izgled nanocevi određen skenirajućim elektronskim mikroskopom uzoraka a) TV-10, b) TV-15 i c) TV-20.....	83
Slika 4.5.6. XPS spektri za Ti 2p, O 1s i V 2p za uzorke TV-10, TV-15 i TV-20.....	84
Slika 4.5.7. Difraktogrami TiO ₂ nanocevi sintetisanih na 15 V, sa i bez deponovanog sloja vanadijum-oksida (T - titan, A - anatas, R - rutil).....	85
Slika 4.5.8. UV-Vis spektri TiO ₂ nanocevi sintetisani na različitim naponima.....	86
Slika 4.5.9. Upoređivanje UV-Vis spektara uzoraka na kojima je deponovan vanadijum-oksidi i na kojima nije.....	87
Slika 4.5.10. DRS spektri TiO ₂ nanocevi na kojima je deponovan vanadijum-oksidi.....	87
Slika 4.5.11. Fotokatalitička aktivnost (a) i efikasnost (b) TiO ₂ nanocevi sa i bez deponovanog vanadijum-oksida.....	88
Slika 4.5.12. Strujno-naponske karakteristike osvetljenih i neosvetljenih uzoraka heterospoja TiO ₂ i CH ₃ NH ₃ PbI ₃ : a) nanocevi bez deponovanog vanadijum-oksida; i b) nanocevi sa deponovanim vanadijum-oksidi.....	90
Slika 4.5.13. Strujno-naponske karakteristike osvetljenih i neosvetljenih heterospojeva T-10/CH ₃ NH ₃ PbI ₃ i TV-10/CH ₃ NH ₃ PbI ₃	90
Slika 4.5.14. Strujno-naponske karakteristike osvetljenih i neosvetljenih heterospojeva T-15/CH ₃ NH ₃ PbI ₃ i TV-15/CH ₃ NH ₃ PbI ₃	91
Slika 4.5.15. Strujno-naponske karakteristike osvetljenih i neosvetljenih heterospojeva T-20/CH ₃ NH ₃ PbI ₃ i TV-20/CH ₃ NH ₃ PbI ₃	91

SPISAK TABELA

Tabela 2.1.1. Fizičke karakteristike anatasa i rutila [15].....	4
Tabela 2.3.1. Uticaj vrste katjona i anjona na širinu zabranjene zone perovskita [136].....	35
Tabela 4.1.1. Srednje vrednosti morfoloških parametara TiO ₂ nanocevi pre žarenja i nakon žarenja, sa standardnom devijacijom u zagradi [182].....	53
Tabela 4.1.2. Fazni sastav i veličine kristalita žarenih uzoraka. Veličina kristalita je za anatas određena iz difrakcione linije (101), a za rutil - iz linije (110) [182].....	54
Tabela 4.1.3. XPS rezultati za amorfne i žarene TiO ₂ nanocevi [182].....	57
Tabela 4.2.1. Statistički podaci morfoloških parametara TiO ₂ nanocevi, sa standardnom devijacijom u zagradi.....	62
Tabela 4.2.2. Veličina kristalita anatasa, određena iz difrakcione linije (101), za nanocevi TiO ₂ žarene u vazduhu i u amonijaku.....	63
Tabela 4.2.3. Ukupni udeo pojedinih elemenata unutar: pločice titana, TiO ₂ nanocevi žarenih u vazduhu i TiO ₂ nanocevi žarenih u amonijaku: TiO ₂ -N30, TiO ₂ -N60 i TiO ₂ -90 [178].....	64
Tabela 4.2.4. Rezultati fitovanja N 1s linije za TiO ₂ -v, TiO ₂ -N30, TiO ₂ -N60 i TiO ₂ -N90 (E.V. - energija veze).....	65
Tabela 4.2.5. Rezultati fitovanja Ti 2p linije i O 1s linije u XPS spektru uzoraka TiO ₂ -v, TiO ₂ -N30, TiO ₂ -N60 i TiO ₂ -N90.....	67
Tabela 4.3.1. Srednja vrednost hemijskog sastava uzoraka nedopiranih i azotom dopiranih nanocevi TiO ₂ , na kojima je deponovan CdS, dobijen EDS tehnikom. Standardna devijacija je prikazana u zagradi.....	72
Tabela 4.5.1. Morfološki parametri TiO ₂ nanocevi na kojima nije deponovan i na kojima je deponovan vanadijum-oksidi, sa standardom devijacijom u zagradi.....	83
Tabela 4.5.2. Rezultati dobijeni XPS analizom za TiO ₂ nanocevi bez deponovanog i sa deponovanim vanadijum-oksidi.....	84

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DEO	3
2.1. Struktura, fotoaktivnost i primena TiO₂	3
2.1.1. Kristalne modifikacije TiO ₂	3
2.1.2. Elektronska struktura TiO ₂	5
2.1.3. Fotoaktivnost TiO ₂	6
2.1.4. Primena TiO ₂ kao fotoaktivnog materijala	10
2.1.5. Unutrašnji faktori koji utiču na fotoaktivnost TiO ₂	10
2.2. Morfologija i sinteza TiO₂	13
2.2.1. Glavni tipovi nanostrukturnih materijala na bazi TiO ₂	13
2.2.2. Metode sinteze TiO ₂ nanocevi	14
2.2.3. Sinteza TiO ₂ nanocevi anodizacijom	15
2.2.4. Fazne transformacije amorfni nanocevi sintetisanih anodizacijom	20
2.3. Modifikacije fotoaktivnosti TiO₂ nanocevi	22
2.3.1. Dopiranje TiO₂	22
2.3.1.1. Dopiranje metalima.....	22
2.3.1.2. Dopiranje nemetalima	23
2.3.2. Uticaj fotoosetljivih komponenti na fotoaktivnost TiO₂ nanocevi	26
2.3.2.1. Deponovanje oksida metala na površinu TiO ₂	26
2.3.2.2. Deponovanje senzivatora u vidu kvantnih tačaka.....	29
2.3.2.4. Primena organometalnih jedinjenja kao senzivatora	32
3. EKSPERIMENTALNI DEO	43
3.1. Sinteza nedopiranih TiO₂ nanocevi, modifikovanje TiO₂ nanocevi dopiranjem azotom, deponovanjem CdS i vanadijum-oksida i stvaranje heterospoja	43
3.1.1. Sinteza nedopiranih TiO ₂ nanocevi.....	43
3.1.2. Dopiranje TiO ₂ nanocevi azotom.....	43
3.1.3. Deponovanje CdS kvantnih tačaka na TiO ₂ nanocevi	43
3.1.4. Deponovanje vanadijum-oksida na TiO ₂ nanocevima	44
3.1.5. Sinteza perovskita CH ₃ NH ₃ PbI ₃ i formiranje heterospoja TiO ₂ /CH ₃ NH ₃ PbI ₃	44
3.2. Ispitivanje strukture, morfologije i fotoaktivnosti TiO₂ nanocevi	46
3.2.1. Ispitivanje morfologije nanocevi metodom skenirajuće elektronske mikroskopije.....	46
3.2.2. Određivanje faznog sastava metodom rendgenske difrakcione analize.....	46
3.2.3. Ispitivanje hemijskog sastava i elektronskog stanja elemenata u površinskom sloju materijala, metodom fotoelektronske spektroskopije X zracima	47
3.2.4. Određivanje Ramanovih spektara	47
3.2.5. Određivanje UV-Vis difuzionih refleksionih spektara.....	48
3.2.6. Ispitivanje hemijskog sastava TiO ₂ nanocevi sa deponovanim CdS kvantnim tačkama primenom energetske-disperzivne spektroskopije (EDS) X zraka.	48
3.2.7. Ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti TiO ₂ nanocevi.....	48

3.3. Ispitivanje svojstava heterospoja TiO₂/CH₃NH₃PbI₃	48
3.3.1. Ispitivanje provodljivosti TiO ₂ nanocevi primenom impedansne spektroskopije	48
3.3.2. Ispitivanje fotoelektrične aktivnosti materijala sastavljenog od TiO ₂ nanocevi i perovskita CH ₃ NH ₃ PbI ₃	49
4. REZULTATI I DISKUSIJA	50
4.1. Analiza uticaja temperature žarenja na strukturu, morfologiju i fotokatalitičku aktivnost nedopiranih TiO₂ nanocevi.....	50
4.2. Uticaj dopiranja azotom na strukturu, morfologiju i fotokatalitička svojstva TiO₂ nanocevi.....	61
4.3. Analiza uticaja deponovanja CdS kvantnih tačaka na strukturne promene i fotokatalitička svojstva N-TiO₂ nanocevi.....	70
4.4. Analiza uticaja dopiranja azotom na strukturu i fotoaktivnost heterospoja sastavljenog od TiO₂ nanocevi i perovskita CH₃NH₃PbI₃	76
4.5. Uticaj deponovanja vanadijum-oksida na strukturne promene i fotoaktivnost heterospoja TiO₂ nanocevi - perovskit CH₃NH₃PbI₃.....	81
4.6. Uspostavljanje opšte korelacije između strukture i svojstava, u cilju dobijanja poboljšane fotoaktivnosti materijala na bazi TiO₂ nanocevi.....	92
5. ZAKLJUČAK.....	94
6. REFERENCE	97
BIOGRAFIJA.....	2
ПРИЛОГ 1.	4
ПРИЛОГ 2.	6
ПРИЛОГ 3.	8

1. UVOD

Povećano zagađenje životne sredine je negativna posledica savremenog tehnološkog napretka. Kako bi se sanirale i smanjile negativne posledice, sprovode se kontinuirana istraživanja u svrhu nalaženja novih rešenja za smanjenje emisije zagađujućih materija i saniranje stanja zagađene okoline. Iz tog razloga, radi se na pronalaženju ekoloških alternativa fosilnim gorivima i na razvoju ekonomski isplativih postupaka za prečišćavanje vode i vazduha. Imajući u vidu navedeno, fotoaktivni materijali su od posebnog značaja. Fotoaktivni materijali imaju sposobnost da uspešno iskoriste solarnu energiju koja dospeva na zemlju u svrhu proizvodnje električne energije ili u svrhu razgradnje zagađujućih materija.

Među različitim fotoaktivnim materijalima TiO_2 se izdvaja zbog niza prednosti kao što su netoksičnost, hemijska stabilnost, biološka inertnost, otpornost na koroziju i ekonomski prihvatljiva cena. TiO_2 je poluprovodnik koji apsorbuje svetlost talasne dužine $< 390 \text{ nm}$, odnosno 410 nm (zavisno od kristalne modifikacije). Apsorbovana svetlost pobuđuje elektrone iz valentne zone, koji zatim prelaze u provodnu, ostavljajući šupljine u valentnoj zoni. Pobuđen elektron difunduje do površine TiO_2 , gde redukuje kiseonik iz okruženja. Šupljina koja je difundovala do površine TiO_2 oksiduje molekul vode iz okruženja. Usled redukcije kiseonika i oksidacije vode formiraju se slobodni radikali, koji dovode do mineralizacije organskih zagađujućih materija, prevodeći ih u netoksična jedinjenja. Zahvaljujući ovom fotokatalitičkom efektu TiO_2 nalazi primenu u prečišćavanju vode i vazduha. Pored fotokatalitičkog efekta, TiO_2 odlikuje i fotoelektrični efekat. Naime, TiO_2 može da pretvori apsorbovanu svetlost u električnu energiju usled čega nalazi primenu u optoelektronici – fotodetektoru i solarne ćelije.

Fotoaktivnost materijala zavisi od količine apsorbovane svetlosti tj. od širine zabranjene zone, od brzine razdvajanja nosilaca naelektrisanja i stepena rekombinacije. Kako bi se poboljšala fotoaktivnost TiO_2 , neophodno je da se poveća količina apsorbovane svetlosti i smanji stopa rekombinacije, što se postiže optimizacijom kristalne strukture, optimizacijom morfologije, smanjivanjem širine zabranjene zone i poboljšanjem optičkih osobina TiO_2 nanošenjem fotoosetljivih komponenti.

Fotoosetljivost se može povećati nanostrukturiranjem TiO_2 , jer dolazi do promena raznih svojstva u odnosu na svojstva materijala makrodimenzija. Među različitim morfologijama nanostrukturnog TiO_2 , nanocevi TiO_2 poseduju niz prednosti: smanjenu površinsku rekombinaciju, efikasan transport elektrona i duži životni vek elektrona. Među različitim metodama sinteze TiO_2 nanocevi, anodizacija ima izvesnu prednost, jer se na pločici titana sintetišu uspravno orjentisane nanocevi u odnosu na supstrat, dok se morfološki parametri nanocevi mogu optimizovati podešavanjem procesnih parametara anodizacije.

Nanocevi sintetisane metodom anodizacije su amorfne i neophodno je žarenje kako bi se postigla kristalna struktura koja je provodljivija. Žarenjem TiO_2 nanocevi pri različitim temperaturama, dobijaju se različiti odnosi kristalnih faza anatasa i rutila. Različiti odnos kristalnih faza, kao i promena morfologije nanocevi tokom žarenja utiču na fotoaktivnost. Stoga, proces optimizacije fotoaktivnosti TiO_2 treba da uključi i optimizaciju uslova žarenja: temperaturu, vreme žarenja i atmosferu žarenja.

Dalje poboljšanje fotoaktivnosti TiO_2 nanocevi može se postići inkorporiranjem drugog materijala u kristalnu rešetku TiO_2 . Azot poseduje sličnu veličinu atoma kao i kiseonik, malu energiju jonizacije i veliku stabilnost, što ga čini adekvatnim kandidatom za dopiranje TiO_2 . Žarenjem amorfni TiO_2 nanocevi u atmosferi amonijaka, azot se može inkorporirati u kristalnu rešetku TiO_2 tokom procesa kristalizacije, a količina dopanta se može optimizovati variranjem vremena žarenja.

Dalje poboljšanje fotoaktivnosti može se postići senzitivisanjem površine nanocevi nanošenjem fotoosetljive komponente koja apsorbuje svetlost u širem opsegu talasnih dužina, čime se bolje iskorišćava sunčeva svetlost. Senzitivizacija površine nanocevi se može postići deponovanjem kvantnih tačaka, nanošenjem sloja oksida metala ili nanošenjem organsko-neorganskog perovskita.

Prednost kvantnih tačaka je mogućnost kontrolisanja širine zabranjene zone i višestruko stvaranje pobuđenih elektrona. Naime, jedan foton svetlosti dovodi do generisanja više nosilaca naelektrisanja u kvantnoj tački. Među različitim kvantnim tačkama, CdS se izdvaja jer je njegova granica provodne zone niža za 0,5 eV od granice provodne zone TiO₂. Shodno tome, dolazi do transporta fotogenerisanih elektrona iz provodne zone CdS u provodnu zonu TiO₂, pri čemu se smanjuje rekombinacija sa fotogenerisanim šupljinama u samom kadmijum-sulfidu, tj. vrši se bolje razdvajanje nosilaca naelektrisanja. Najčešće korišćene tehnike za deponovanje CdS kvantnih tačaka su *in-situ* tehnike, kod kojih se TiO₂ naizmenično potapa u rastvor Cd²⁺ i rastvor S²⁻ jona. Ovom tehnikom se postiže loša uniformnost deponovanog sloja, pa se za bolju kontrolu deponovanja CdS primenjuje *ex-situ* metode. Naime, kod ovih metoda se prethodno sintetiše disperzija CdS u koju se zatim potapaju TiO₂ nanocevi. CdS se za nanocevi vezuju pomoću surfaktanta.

Na apsorpciona svojstva TiO₂ može se uticati i deponovanjem oksida metala sa užom širinom zabranjene zone. Širina zabranjene zone vanadijum(V)-oksida je oko 2,24 eV što omogućava apsorpciju vidljivog dela spektra sunčeve svetlosti. Takođe, formiranje heterospoja između TiO₂ i vanadijum-oksida omogućava se bolje razdvajanje nosilaca naelektrisanja i smanjenje rekombinacije.

U cilju formiranja optoelektričnog uređaja, može se ostvariti heterospoj između TiO₂ nanocevi i određenog perovskita, kao što je metilamonijumolovo-trijodid (CH₃NH₃PbI₃). Širina zabranjene zone metilamonijumolovo-trijodida iznosi 1,5-1,6 eV, što znači da ovo jedinjenje apsorbuje svetlost talasne dužine do čak 830 nm. CH₃NH₃PbI₃ odlikuje visok koeficijent apsorpcije i dugački putevi nosilaca naelektrisanja, što ga čini dobrim senzivatorom. U kombinaciji sa TiO₂ omogućava se bolje razdvajanje nosilaca naelektrisanja. Razdvajanje nosilaca naelektrisanja u formiranom heterospoju, može se poboljšati ako je TiO₂ prethodno dopiran azotom ili je na površinu nanocevi deponovan sloj vanadijum-oksida.

Imajući u vidu navedeno, za predmet istraživanja u ovoj doktorskoj disertaciji je izabrano proučavanje uticaja dopiranja i deponovanja fotoosetljivih komponenti na strukturu, morfologiju i fotoaktivnost TiO₂ nanocevi, pri čemu istraživanja imaju za cilj ne samo proširenje fundamentalnih saznanja u toj oblasti, već i sagledavanje potencijalne primene u fotokatalizi i u optoelektronici.

2. TEORIJSKI DEO

2.1. Struktura, fotoaktivnost i primena TiO₂

Titan (Ti, lat. *titanium*) je četvrti najrasprostranjeniji metal (posle aluminijuma, gvožđa i magnezijuma), a deveti najrasprostranjeniji element na Zemlji. Spada u grupu prelaznih metala sa elektronskom konfiguracijom [Ar] 3d² 4s². Otkriven je 1791. godine, ali je tek nekoliko godina kasnije opisan i dato mu ime po Titanima, mitološkim bićima iz grčke mitologije. Široko je rasprostranjen u zemljinoj kori (0,63 % zemljine kore), i to najviše u rudi rutil (TiO₂) i ilmenit (FeTiO₃). Nalazišta rude rutila su u Brazilu, švajcarskim Alpima, SAD i u nekim afričkim državama, dok su nalazišta ilmenita u Kini, Norveškoj, na teritoriji bivšeg Sovjetskog Saveza, u Australiji i Kanadi. Titan i njegove legure podložni su oksidaciji: u kontaktu sa kiseonikom iz vazduha ili sa vodom, na površini metala se stvara pasivni oksidni sloj. Formirani pasivni sloj pruža zaštitu od korozije. Najvažnija jedinjenja titana su titan(IV)-oksid (poznat beli pigment), titan-tetrahlorid (sastav „dimnih zavesa“) i titan-trihlorid (katalizator za proizvodnju polipropilena) [1].

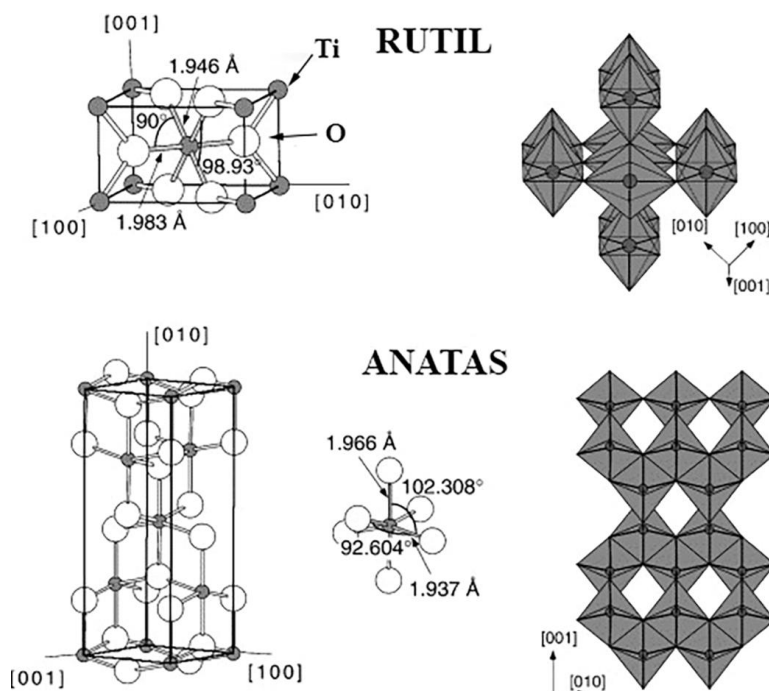
Titan(IV)-oksid (TiO₂) je prirodan oksid titana otkriven 1900. godine [2]. Industrijska proizvodnja TiO₂ počela je početkom XX veka, čime je zamenjen toksičan oksid olova u belim bojama. Za dobijanje TiO₂ iz rude koriste se dva postupka: sulfatni i hloridni postupak [3]. Kod sulfatnog postupka koristi se sumporna kiselina, koja reaguje sa rudom ilmenit, pri čemu nastaju gvožđe-sulfat i titanil-sulfat. Nakon hidrolize, taloženja, filtracije i žarenja na 900 °C dobija se TiO₂. Mane sulfatnog postupka su znatne količine otpada (gvožđe-sulfida) i lošiji kvalitet TiO₂. Kod hloridnog postupka koriste se gas hlor i ruda rutil, pri čemu se dobija titan-tetrahlorid. Nakon prečišćavanja i reoksidacije titan-tetrahlorida, dobija se veoma čist titan(IV)-oksid. Gas hlor se reciklira, što predstavlja jednu od prednosti hloridnog u odnosu na sulfatni postupak [2].

TiO₂ ima visok indeks prelamanja (2,54 – 2,75 na 550 nm) i zahvaljujući tome primenjuje se u proizvodnji antirefleksnih prevlaka kod silicijumskih solarnih ćelija, kao i za prevlake u raznim optičkim uređajima [4]. TiO₂ se primenjuje kao senzor gasova (vodonik [5], kiseonik [6], ugljen-monoksid [7], metanol i etanol [8]) zato što se električna provodnost TiO₂ menja u zavisnosti od koncentracije gasova na površini [9,10]. Odlikuje ga relativno visoka dielektrična konstanta ($\epsilon_{\text{rutil}} > 100$), zbog čega je našao primenu u proizvodnji kondenzatora [11]. Takođe, primenjuje se i u litijumskim baterijama, jer se pokazao kao dobar materijal za anodu [12]. TiO₂ je otporan na koroziju, netoksičan, hemijski inertan i biokompatibilan. Cena proizvodnje je relativno niska, a površ svega, može da koristi prirodno sunčevo svetlo u bliskoj UV oblasti, zbog čega je našao primenu u različitim oblastima privrede [2].

2.1.1. Kristalne modifikacije TiO₂

Titan(IV)-oksid se javlja u četiri polimorfne modifikacije: tetragonalni rutil, tetragonalni anatas, ortorombični brukit i monoklični TiO₂ (B). Rutil je termodinamički najstabilnija faza, dok su anatas i brukit metastabilni. Mala je razlika u Gibsovoj eneregiji između stabilnog rutila i metasabilnog anatasa i brukita. Anatas i brukit su stabilni u ambijentalnim uslovima, dok na višim temperaturama prelaze u rutil. Površinska energija anatasa je manja nego kod rutila, pa kako se čestice smanjuju, anatas postaje stabilnija faza. Kada se veličina čestica povećava, smanjuje se uticaj površinske energije, zbog čega površina ima zanemarljiv uticaj i rutil postaje dominantna faza. Zbog toga je anatas najstabilniji kada je veličina čestica < 11 nm, dok je brukit najstabilniji kada je veličina čestica od 11 nm do 35 nm, a iznad 35 nm najstabilniji je rutil [13]. U ovoj doktorskoj disertaciji, fokus je na anatasu i rutilu, kao najzastupljenijim kristalnim fazama TiO₂.

Osnovni koordinacioni poliedar anatasa i rutila je oktaedar TiO_6 . Kod rutila je svaki oktaedar povezan sa deset susjednih oktaedara, dok je kod anatasa svaki oktaedar u kontaktu sa osam susjednih. Kod anatasa oktaedari dele ivice, dok kod rutila dele roglove, a u oba slučaja formiraju tetragonalnu strukturu (slika 2.1.1.). Dužina veze Ti-O kod rutila iznosi 0,195-0,198 nm, dok kod anatasa iznosi 0,194-0,197 nm. Pored razlike u dužini veze Ti-O, uočava se i razlika u uglovima između O-Ti-O veza, što se vidi na slici 2.1.1. [14].



Slika 2.1.1. Kristalne strukture anatasa i rutila [15].

Ova razlika u rasporedu oktaedara, kao i stepen deformacije oktaedara, dovodi do razlike u svojstvima anatasa i rutila, što se vidi u tabeli 2.1.1.

Tabela 2.1.1. Fizičke karakteristike anatasa i rutila [15]

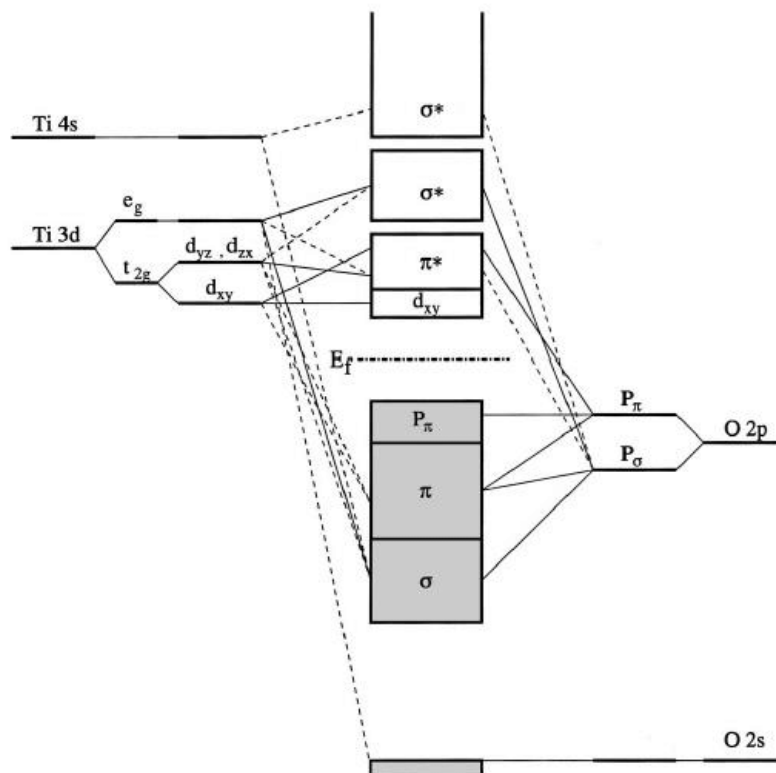
Kristalne faze	Gustina, g/cm^3	Parametri rešetke, nm		Dielektrična konstanta [16]
		$a=b$	c	
Anatas	3,83	0,3733	0,9370	45
Rutil	4,24	0,4584	0,2953	127

Transformacija anatasa u rutil je transformacija rekonstrukcijom tj. raskidaju se i formiraju nove veze. C-osa se kontrahuje, pri čemu se kontrahuje i zapremina za 8 %, čime se objašnjava veća gustina rutila u odnosu na anatas. Anatas ima dužu c-osu jer sadrži veći broj atoma po jediničnoj ćeliji. Na kinetiku fazne transformacije utiču: veličina, oblik i površina čestica, atmosfera, količina uzoraka, vrsta materijala od koje je posuda za uzorak napravljena, brzine žarenja, nečistoće (iz posude za uzorak, iz sirovina), tehnike merenja i drugo [17].

2.1.2. Elektronska struktura TiO₂

Titan(IV)-oksid spada u poluprovodnike. Poluprovodnike karakteriše postojanje tri energetske zone, sačinjene od energetskih stanja velikog broja atoma – valentne, provodne i zabranjene zone. Valentna zona je ispunjena tzv. valentnim elektronima iz spoljašne ljuske (orbitale) atoma, dok je provodna zona prazna. Prostor između valentne i provodne zone naziva se zabranjenom zonom. Kod sopstvenih, nedopiranih poluprovodnika zabranjena zona nema energetska stanja, zbog čega elektroni ne mogu da zauzmu poziciju u ovoj zoni. Samo se valentna i provodna zona sastoje od popunjenih i nepopunjenih energetskih stanja. U valentnoj zoni elektroni ne mogu da se kreću, dok u provodnoj zoni nema elektrona koji bi mogli da se kreću. Dovođenjem dovoljne energije poluprovodniku, elektroni prelaze iz valentne u provodnu zonu, gde mogu da se kreću. Energija se može dovesti zagrevanjem ili izlaganjem elektromagnetnim talasima, kada se poluprovodnik ozrači. Količina energije potrebna za pobuđivanje elektrona iz valentne zone zavisi od širine zabranjene zone. Ona se obeležava sa E_g (engl. *energy gap*) i predstavlja karakteristično svojstvo svakog poluprovodnika. Unutar zabranjene zone prisutan je još jedan energetski nivo koji se naziva Fermijev nivo (E_f). Fermijev nivo predstavlja najviši popunjen energetski podnivo na apsolutnoj nuli i ima fizički značaj uglavnom kod metala (provodnika). Kod poluprovodnika, Fermijev nivo se ne može sa tačnošću odrediti ali se ipak koristi u proučavanju provođenja struje u poluprovodnicima.

Pored poluprovodnika bez primesa (tzv. sopstveni poluprovodnici), postoje i poluprovodnici sa primesama (atomima). Na osnovu vrste primeše razlikuju se *n*-poluprovodnici i *p*-poluprovodnici. Inkorporiranjem primeše u poluprovodnike menja se broj nosilaca naelektrisanja, pa tako *n*-poluprovodnici sadrže više elektrona, zbog čega je Fermijev nivo bliži provodnoj zoni. *P*-poluprovodnici poseduju manji broj elektrona, pa je Fermijev nivo bliži valentnoj zoni. Poređenja radi, Fermijev nivo sopstvenih poluprovodnika je na sredini. TiO₂ je termodinamički najstabilniji kada je u nestehiometrijskom stanju, tj. kada su anjoni u deficitu, zbog čega je uobičajno da se u TiO₂ stvaraju kiseonikove vakancije, koje se kompenzuju stvaranjem Ti³⁺ stanja. Ti³⁺ stanja su donori elektrona koji formiraju lokalizovana stanja u zabranjenoj zoni. Iz tog razloga TiO₂ spada u *n*-poluprovodnike [2]. Valentnu zonu TiO₂ formiraju O 2p orbitale, dok provodnu zonu formiraju Ti 3d orbitale, kao što je prikazano na slici 2.1.2. Kod TiO₂, širina zabranjene zone zavisi od kristalne strukture i iznosi 3,0 eV za rutil i 3,2 eV za anatas.



Slika 2.1.2. Elektronska struktura TiO₂ [18].

2.1.3. Fotoaktivnost TiO₂

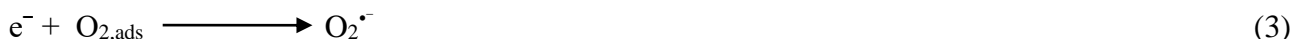
Karakteristika TiO₂ da se aktivira pod dejstvom svetlosti naziva se fotoaktivnošću. Kao što je u prethodnom poglavlju navedeno, ozračivanjem TiO₂ svetlošću talasne dužine koja odgovara energiji zabranjene zone od 3,0 do 3,2 eV (387–413 nm) dolazi do pobuđivanja elektrona (e⁻) iz valentne zone. Elektroni prelaze u provodnu zonu, ostavljajući upražnjeno mesto u valentnoj zoni, koja predstavlja pozitivnu naelektrisanu šupljinu (h⁺). To se vidi iz jednačine (1) [19].



Nastali par elektron–šupljina, tzv. nosioci naelektrisanja, može da difunduje na površinu TiO₂ i da učestvuju u reakcijama oksido-redukcije organskih i neorganskih jedinjenja. Elektroni učestvuju u reakcijama redukcije, dok šupljine učestvuju u reakcijama oksidacije. Šupljina može da oksiduje molekul vode koji je adsorbovan na površinu TiO₂, a kao proizvod će nastati hidroksil-radikal (OH[•]) (jednačina 2):



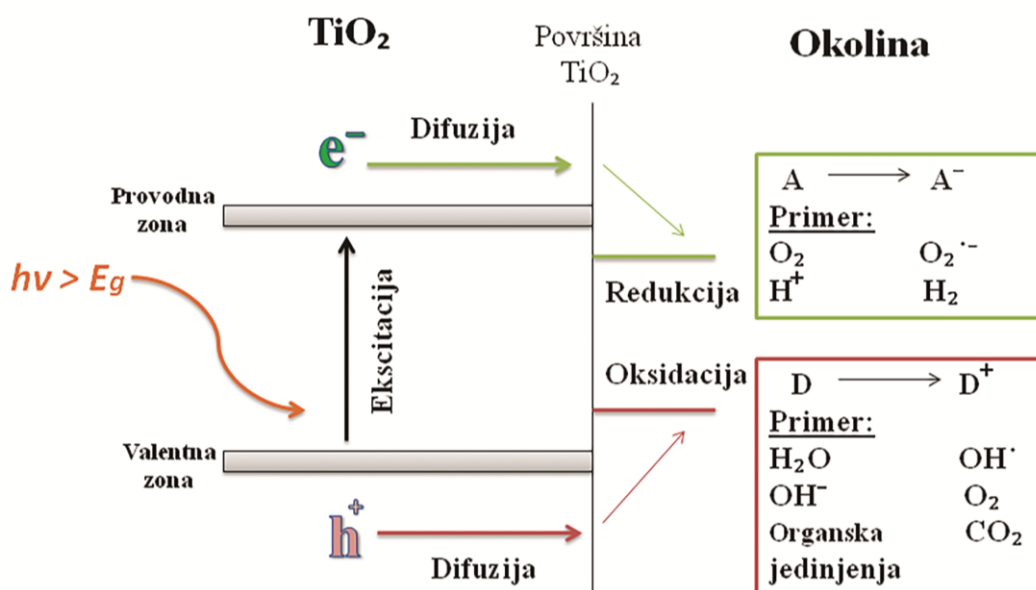
S druge strane, elektroni će redukovati adsorbovan kiseonik na površinu TiO₂ i nastaje superoksidni anjon radikal (O₂^{•-}):



Superoksidni anjon radikal stupa dalje u reakcije formirajući hidroperoksidni radikal (HO₂[•]), vodonik-peroksid (H₂O₂) ili hidroksil-radikale (OH[•]):



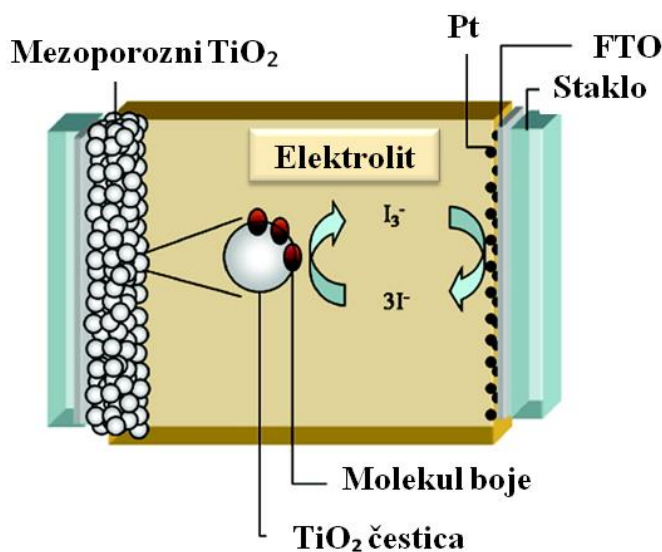
Zbog velike reaktivnosti, nastali radikali mogu da razgrade razna organska jedinjenja. Od spomenutih radikala hidroksil-radikal je najreaktivniji, tj. ima najveći oksidacioni potencijal. On može da mineralizuje većinu organskih materija do CO₂, H₂O i mineralnih kiselina (ako organska materija sadrži S, N ili Cl) [20]. Vodonik-peroksid nije radikal, ali zbog svoje sposobnosti da primi elektron (akceptor elektrona) može da doprinese oksidacionoj razgradnji organskih materija, ili može da bude direktan izvor hidroksil-radikala [21]. Pored toga, TiO₂ može direktno da oksidiše (pomoću šupljina) i redukuje (pomoću elektrona) razna organska i neorganska jedinjenja koja se adsorbuju na njegovu površinu. Uslov za to je da redoks potencijal jedinjenja leži unutar energije zabranjene zone TiO₂. Sposobnost TiO₂ da pod dejstvom svetlosti stupa u reakcije oksido-redukcije, pri čemu dolazi do razgradnje različitih zagađujućih materija, naziva se fotokataliza. Opisani mehanizam fotokatalize šematski je prikazan na slici 2.1.3.



Slika 2.1.3. Šematski prikaz mehanizma fotokatalize (A - akceptor elektrona, D - donor elektrona).

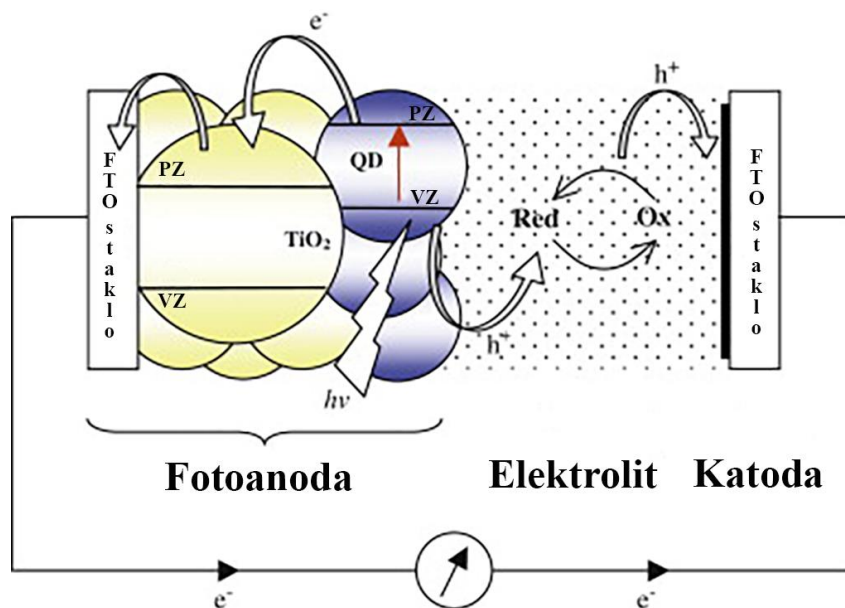
Pored učestvovanja nosilaca naelektrisanja u reakcijama oksido-redukcije, elektroni prilikom prelaska u provodnu traku mogu da se kreću i obezbede protok struje. Zato je TiO_2 našao primenu kao fotoanoda u solarnim ćelijama treće generacije. Solarne ćelije ili fotonaponske ćelije predstavljaju uređaje koji konvertuju sunčevu svetlostu u električnu energiju. Razlikuju se tri generacije solarnih ćelija. Solarne ćelije prve generacije su ćelije na bazi monokristala silicijuma i polikristalnog silicijuma. U osnovi ove ćelije je dioda, tj. spoj dva poluprovodnika različitih naelektrisanja, pozitivnog (p -tip) i negativnog (n -tip). Ovaj tzv. p - n spoj poseduje sopstveno električno polje koje omogućava usmereno kretanje nosilaca naelektrisanja u spoljašnje kolo (jednosmernu struju). Solarne ćelije druge generacije baziraju se na tankoslojnoj tehnologiji i rade po principu p - n spoja. Materijali koji se koriste za proizvodnju ćelije druge generacije su amorfni silicijum (a -Si), CdTe, CuInS₂, Cu(In, Ga)(Se, S) (CIGS) [22]. Ćelije treće generacije zasnivaju se na drugačijoj tehnologiji i načinu funkcionisanja u odnosu na prethodna dva tipa. Taj tip ćelije ne radi po principu p - n spoja, već su proces apsorpcije svetlosti i proces transporta nosilaca naelektrisanja dva odvojena procesa. Kod ovog tipa ćelija koristi se fotoosetljiva komponenta – senzivator, čija je uloga da apsorbuje vidljivi deo spektra sunčeve svetlosti, dok se poluprovodnik (obično TiO_2) koristi za transport fotoekscitovanih elektrona. U zavisnosti od vrste fotoosetljivih komponenti razlikuju se solarne ćelije sa fotoosetljivim bojama (engl. *Dye Sensitized Solar Cell* – DSSC), perovskitne solarne ćelije (engl. *Perovskite Solar Cell* – PSC) i solarne ćelije senzibilisane kvantnim tačkama (engl. *Quantum Dot Sensitized Solar Cell* – QDSSC) [23].

Osnovu solarne ćelije sa fotosetljivom bojom čine fotoanoda, katoda i elektrolit koji ispunjava prostor između elektroda, kao što se vidi na slici 2.1.4. Glavnu komponentu DSSC ćelije predstavlja fotoanoda koja se sastoji od supstrata na koji je nanosen mezoporozan sloj sačinjen od mreže čestica TiO_2 . Za supstrat se obično koristi provodno staklo poznato kao FTO staklo (engl. *fluorine doped tin oxide* – FTO). Staklo je provodno zato što je na jednoj strani stakla nanosen tanak sloj kalaj(IV)-oksida dopiran fluorom. Na površini TiO_2 je adsorbovana organska boja, na bazi kompleks boje Ru(II). Uloga boje je da apsorbuje vidljivi deo spektra, usled čega dolazi do pobuđivanja elektrona. Pobuđeni elektroni prelaze u provodnu zonu TiO_2 , dok se boja oksidiše. TiO_2 služi kao osnova za fotoosetljivu boju i omogućava protok fotogenerisanih elektrona do spoljašnjeg električnog kola. Da bi se boja vratila u svoje prvobitno, neutralno stanje, neophodno je da preuzme elektron od elektrolita, najčešće organskog rastvarača koji sadrži redoks par ($\text{I}_3^-/3\text{I}^-$). Pošto I^- jon preda svoj elektron molekulu boje, nastaje I_3^- jon koji difunduje do platinske katode, gde nadoknađuje svoj elektron i vraća se u svoje prvobitno stanje I^- [24].



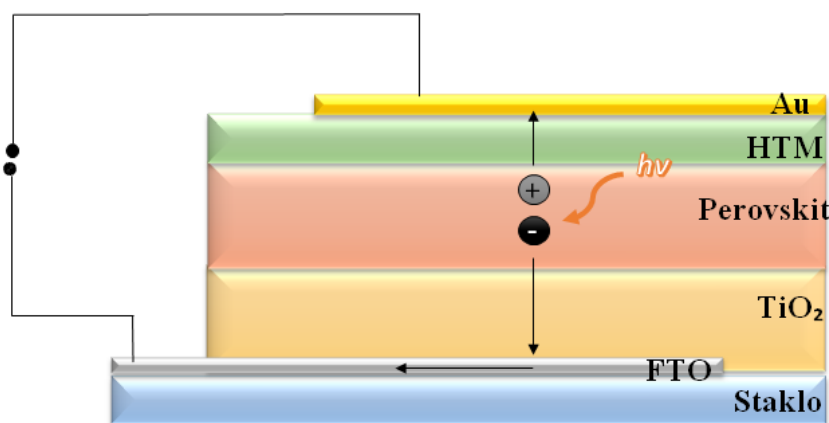
Slika 2.1.4. Šematski prikaz solarne ćelije sa fotoosetljivom bojom – DSSC [24].

Kod QDSSC, fotoosetljiva boja je zamenjena kvantnim tačkama, najčešće CdS, CdSe, PbS, Bi₂S₃, InAs. Prednost kvantnih tačaka u odnosu na organsku boju je u tome što s jednim upadnim fotonom svetlosti dolazi do pobuđivanja većeg broja elektrona i stabilnije su od boje. Ovaj tip solarne ćelije takođe se sastoji od fotoanode, katode i elektrolita (slika 2.1.5.). Fotoanoda se sastoji od filma TiO₂ senzibilisanog kvantnim tačkama deponovanog na FTO staklu. Kvantna tačka apsorbira vidljivi deo spektra sunčeve svetlosti, nakon čega dolazi do ekscitacije elektrona i prelaska u provodnu zonu TiO₂, i dalje, u spoljašnje kolo i do katode. Kao i kod DSSC, oksidovane kvantne tačke se regenerišu pomoću elektrolita (najčešće polisulfidni S²⁻/S_x²⁻) i vraćaju u svoje prvobitno stanje. Tako oksidovani elektrolit zatim difunduje do katode, gde se redukuje, i time se proces zatvara [25].



Slika 2.1.5. Šematski prikaz solarne ćelije QDSSC (PZ – provodna zona, VZ – valentna zona, QD – kvantna tačka, Red – redukcionni oblik elektrolita, Ox – oksidacioni oblik elektrolita) [26].

Kod perovskitnih solarnih ćelija za fotoosetljivu komponentu se koristi organsko-neorgansko halogeno jedinjenje, čija je uloga da apsorbira vidljivi deo spektra (slika 2.1.6.). Fotoanodu čini TiO₂ nanosen najčešće na FTO staklo. Pošto se perovskitni materijal rastvara u tečnom elektrolitu, elektrolit je zamenjen čvrstim materijalom za transportovanje šupljina, poznatim kao HTM (engl. *hole transport material*). Najčešće se za HTM koristi jedinjenje 2,2',7,7'-tetrakis(N,N-di-p-metoksifenilamin)-9,9'-spirobifluoran (spiro-OMeTAD). Nakon apsorpcije svetlosti, u perovskitu dolazi do formiranja para elektron–šupljina, a zbog prisustva TiO₂ sa jedne strane i HTM sa druge, dolazi do razdvajanja nosilaca naelektrisanja. Elektroni prelaze u provodnu zonu TiO₂ i dalje se transportuju u kolo ka metalnom kontaktu (najčešće zlato), dok šupljina prelazi u valentnu zonu HTM [27].



Slika 2.1.6. Šematski prikaz perovskitne solarne ćelije.

Sva tri tipa solarnih ćelija koriste različite senzivatore (organska boja, kvantne tačke, perovskit), materijale za transport šupljine, elektrolite. Zajednički im je sloj TiO_2 , koji predstavlja sloj za transport elektrona i čija je uloga da preusmerava protok elektrona ka anodi i kontaktima kako bi kroz kolo proticala struja.

2.1.4. Primena TiO_2 kao fotoaktivnog materijala

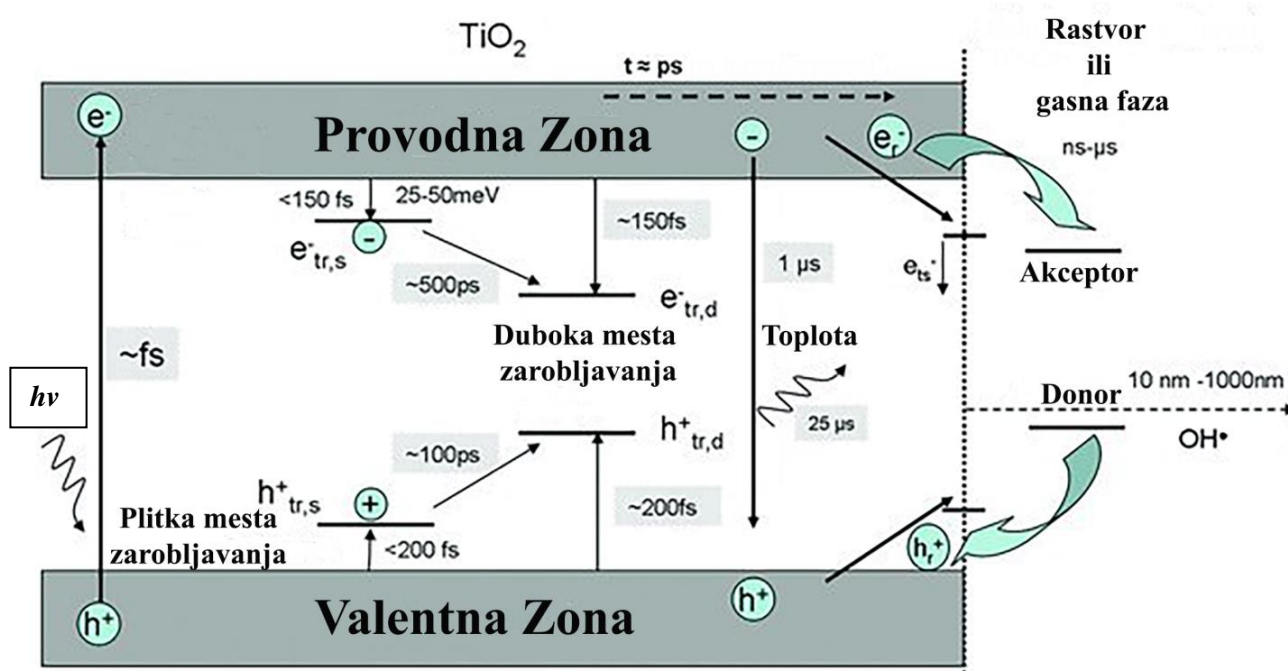
Fotoaktivnost TiO_2 omogućava široku primenu u brojnim procesima. Pored prenosa naelektrisanja, TiO_2 nakon apsorpcije svetlosti može da katalizuje hemijske reakcije, a da se sam tokom reakcije ne troši, što omogućava primenu u [28]:

- proizvodnji dezinfekcionih sredstava: TiO_2 ima antimikrobno dejstvo zbog mogućnosti stvaranja radikala koji mogu da oštete ćelijski zid bakterija i time dovedu do njihovog uništavanja [29,30];
- prečišćavanju vazduha: fotokatalitička sposobnost TiO_2 omogućava razgradnju štetnih supstanci u vazduhu (oksida azota, formaldehida, benzena i dr.) [31]; našao je primenu i u otklanjanju neprijatnih mirisa iz vazduha [32];
- prečišćavanju vode [33];
- samočišćenju stakla [34] ili spoljašnjih građevinski zidova [35]; kada se na ovakve površine nanese tanak transparentan sloj TiO_2 čestica, usled dejstva sunčeve svetlosti i kiseonika iz vazduha, čestice iz vazduha (smog, prljavština) se razgrađuju do CO_2 i H_2O (i drugih produkata, ako su prisutni heteroatom);
- proizvodnji vodonika fotoelektrohemijskim razlaganjem vode [36].

2.1.5. Unutrašnji faktori koji utiču na fotoaktivnost TiO_2

Za fotoaktivne procese od značaja je količina eksitovanih nosilaca naelektrisanja, jer se s većim brojem nosilaca naelektrisanja povećava efikasnost fotoaktivnog materijala. Međutim, fotoaktivnosti ne doprinose svi formirani nosioci naelektrisanja, jer se jedan deo nosilaca naelektrisanja gubi pre stupanja u reakcije oksido-redukcije ili pri drugim fotoaktivnim procesima. Naime, nosioci naelektrisanja na putu ka površini TiO_2 mogu biti zarobljeni u strukturnim defektima na površini ili u zapremini TiO_2 ili može doći do njihove rekombinacije [21].

Rekombinacija se javlja kada se elektron vrati u valentnu zonu, a da pri tome nije učestvovao u reakcijama oksido-redukcije (ili drugim fotoaktivnim procesima). Procesi rekombinacije i zarobljavanja nosilaca naelektrisanja nisu poželjni, zato što smanjuju fotoaktivnost TiO_2 . Razlikuju se radijativna i neradijativna rekombinacija. Tokom radijativne rekombinacije dolazi do oslobađanja fotona, a tokom neradijativne se oslobađa toplota [20]. Na slici 2.1.7. šematski je prikazan mehanizam nastajanja i rekombinacije nosilaca naelektrisanja sa okvirnim vremenskim intervalima trajanja svakog od tih procesa [37]. Prvi proces je ozračivanje poluprovodnika, kada dolazi do stvaranja i razdvajanja nosilaca naelektrisanja. Proces je veoma brz, reda veličine femtosekunde (10^{-15} s). U slučaju idealnih poluprovodnika, bez strukturnih defekata, dolazi do direktne rekombinacije, tj. elektroni iz provodne zone se vraćaju u valentnu zonu a da pri tom nisu učestvovali u prenosu električne energije ili u oksido-redukcionim reakcijama. Na slici 2.1.7. prikazana je neradijativna rekombinacija uz oslobađanje toplote koja se dešava za oko $1 \mu\text{s}$. Međutim, u realnosti poluprovodnici sadrže strukturne defekte koji predstavljaju centre rekombinacije. U strukturne defekte spadaju kiseonikove i katjonske vakancije. Pored njih, u poluprovodniku su prisutni i plitki centri zarobljavanja nosilaca naelektrisanja, koji se nalaze neposredno iznad vrha valentne zone i dna provodne zone [38]. Zarobljavanje nosilaca naelektrisanja u ovim centrima je brz proces koji se dešava za < 200 fs. Prednost plitkih centara je u tome što se dovođenjem dodatne energije elektroni mogu ponovo pobuditi i preći u provodnu zonu. Međutim, ako dođe do zarobljavanja elektrona dublje u zabranjenoj zoni, ti elektroni se ne mogu ponovo pobuditi, što dovodi do gubitka u fotoefikasnosti. Deo nosilaca naelektrisanja difundovaoće do površine poluprovodnika (reda veličine $\text{ps} = 10^{-12}$ s i zavisi od veličine čestice), gde će stupiti u reakcije oksido-redukcije. Reakciono vreme elektrona sa donorskim grupama (u slučaju fotokatalize) spada u red veličine ns- μs , dok je u slučaju šupljine reakciono vreme sa akceptorskim grupama nekoliko μs .



Slika 2.1.7. Šematski prikaz rekombinacije nosilaca naelektrisanja u TiO_2 (oznaka **tr,s** – plitka mesta zarobljavanja (engl. *shallow traps*); **tr,d** – duboka mesta zarobljavanja (engl. *deep traps*); **ts** – površinska stanja (engl. *trap sites*); **r**-reakcija [37].

Imajući u vidu da na fotoaktivnost utiče i migracija, odnosno difuzija fotogenerisanih nosilaca naelektrisanja, poželjno je da što veći broj nosilaca naelektrisanja difunduje na površinu TiO_2 . Difuzija elektrona zavisi od pokretljivosti fotogenerisanih elektrona, što je bitna karakteristika poluprovodnika. Pokretljivost zavisi od temperature i efektivne mase elektrona (m^*). Elektroni manje efektivne mase su pokretljiviji [39], a pokretljivost se dodatno može povećati snižavanjem temperature. Efektivna masa elektrona zavisi od elektronske strukture poluprovodnika. U slučaju TiO_2 , ona zavisi od kristalne strukture, pa je efektivna masa za rutil $20 m_0$, dok je za anatasa znatno manja – $1 m_0$ (m_0 je masa elektrona u mirovanju). Ovo govori da je pokretljivost elektrona kod anatasa 20 puta veća u odnosu na rutil [40]. S porastom pokretljivosti elektrona povećava se difuzija nosilaca naelektrisanja ka površini, a samim tim i fotoaktivnost.

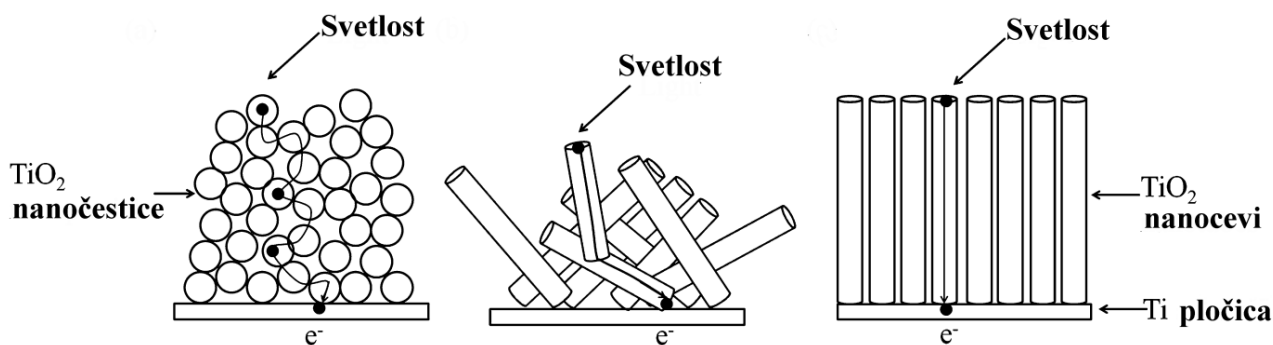
Iz navedenog se može zaključiti da mehanizam fotoaktivnosti obuhvata nekoliko etapa: stvaranje i razdvajanje nosilaca naelektrisanja, transport do površine i rekombinacija/zarobljavanje nosilaca naelektrisanja. Da bi se poboljšala fotoaktivnost TiO_2 , neophodno je da se smanji stepen rekombinacije, a da se ubrza razdvajanje nosilaca naelektrisanja i njihov transport do željenih mesta. Ovo se može postići na više načina:

- *optimizacijom kristalne strukture*: bilo kakav defekt u kristalnoj rešetki TiO_2 negativno utiče na fotoaktivnost jer favorizuje rekombinaciju; iz tog razloga, amorfni TiO_2 je manje fotoaktivan od kristalnih oblika, pa je važno da uzorak ima kristalnu strukturu i da ona bude optimalna.
- *optimizacijom morfologije*: nanostukturiranjem TiO_2 povećava se njegova specifična površina, čime se poboljšava adsorpcija zagađujućih materija u slučaju fotokatalize;
- *smanjivanjem širine zabranjene zone* dopiranjem TiO_2 metalima ili nemetalima;
- *poboljšavanjem optičkih osobina TiO_2* formiranjem heterospoja sa drugim poluprovodnikom;
- *poboljšavanjem optičkih svojstava TiO_2* putem nanošenja fotoosetljive komponente na površinu TiO_2 .

2.2. Morfologija i sinteza TiO₂

2.2.1. Glavni tipovi nanostrukturnih materijala na bazi TiO₂

Smanjivanje dimenzija TiO₂ materijala do 10⁻⁷–10⁻⁹ m dovodi ne samo do promene u stabilnosti kristalne faze, već i do promene u elektronskoj strukturi, pa svojstva materijala počinju da zavise od veličine čestica. To se dešava zbog veoma velikog povećanja ukupne površine i povećanja odnosa broja atoma na površini i u zapremini, odnosno usled toga što se veći broj atoma nalazi na površini materijala [28]. Ovako dobijen usitnjen materijal spada u grupu nanomaterijala, čija se svojstva razlikuju od svojstva materijala makro dimenzija (engl. *bulk*) jer više ne podležu zakonima klasične fizike već zakonima kvantne mehanike [28]. Do današnjih dana, razvijene su različite metode za dobijanje materijala različitih morfologija na bazi TiO₂. TiO₂ kod kog je samo jedna dimenzija nanometarska (tačnije < 100 nm) ima formu tankog filma ili prevlake (2D morfologija). 2D morfologija se odlikuje dobrom adhezijom za supstrat i visokom glatkoćom [41]. TiO₂ kod kog su dve dimenzije manje od 100 nm ima formu nanocevi, nanožica i nanoštapića i spada u jednodimenzionalnu – 1D morfologiju. Ova morfologija se odlikuje velikim odnosom zapremina–površina, a za njeno dobijanje se najčešće koriste elektrospinoвање, metoda potpomognuta matricom (engl. *template-assisted method*), hidrotermalna metoda i anodizacija. Kod 0D strukture (nultidimenzija) sve tri dimenzije (nanočestice, kvantne tačke) su nanometarske. Ove strukture se najčešće dobijaju hidrotermalnim postupkom i sol–gel metodom. Nanočestice imaju visoku specifičnu površinu, veliku zapreminu i veličinu pora, zbog čega je njihova morfologija pogodna za fotokatalitičku primenu i za solarne ćelije na bazi fotoosetljivih boja [41]. Međutim, prilikom upotrebe nanočestica javljaju se veliki gubici usled rekombinacije i zarobljavanja nosilaca naelektrisanja u defektima ili na granicama čestica [42]. U poređenju sa ostalim morfologijama, TiO₂ nanocevi se izdvajaju jer nanocevi omogućavaju efikasan transport elektrona duž cevi, a zbog odsustva granica zrna, smanjena je i rekombinacija nosilaca naelektrisanja. TiO₂ nanocevi se mogu sintetisati u formi praha, gde su nanocevi nasumično raspoređene, a mogu biti imobilisane na supstratu, tako da su nanocevi vertikalno orijentisane u odnosu na supstrat. Zapažen je duži difuzioni put i duži životni vek elektrona kod nasumično raspoređenih nanocevi u odnosu na nanočestice, bez obzira što je koeficijent difuzije elektrona isti i kod nanočestica i kod nasumično raspoređenih nanocevi [43]. Pored toga, problem prilikom primene TiO₂ nanočestica u fotokatalizi predstavljaju otežana reciklaža katalizatora i aglomeracija nanočestica u veće čestice [44]. Otežana reciklaža katalizatora se javlja i kod nasumično orijentisanih nanocevi zato što su u formi praha. Iz tog razloga, nanocevi imobilisane na supstratu pokazuju znatnu prednost u odnosu na nanocevi u vidu praha. Imobilizacijom na supstratu sprečava se aglomeracija nanocevi. Na slici 2.2.1. prikazan je transport elektrona kroz nasumično orijentisane nanočestice, nasumično orijentisane nanocevi i uspravno orijentisane i organizovane nanocevi. Očekuje se bolji transport elektrona i smanjenje rekombinacije kroz uspravno orijentisane nanocevi imobilisane na supstratu u odnosu na ostala dva slučaja.



Slika 2.2.1. Transport elektrona kod nanočestica, nasumično raspoređenih nanocevi i uspravno orijentisanih nanocevi imobilisanih na supstratu od titana [45].

2.2.2. Metode sinteze TiO₂ nanocevi

Prve nanocevi TiO₂ sintetisane su 1996. godine korišćenjem matrice od aluminijum-oksida i polimera, zbog čega je postupak nazvan „metoda potpomognuta matricom“ (engl. *template-assisted method*) [46]. Kod ove metode prvo se formira matrica koju čine uspravno orijentisani kanali aluminijum-oksida dobijeni anodizacijom pločice aluminijuma (AAO). Na nanokanale se nanosi polimer poli(metil metakrilat) (PMMA), a potom se aluminijum-oxid uklanja rastvorom NaOH. Na formiranoj polimernoj matrici deponuje se hidratizirani TiO₂. Matrica se zatim rastvara acetonom, tako da ostaju formirane nanocevi hidratiziranog TiO₂, koje se potom žare kako bi se dobila kristalna struktura TiO₂. Tokom vremena razvile su se različite vrste matrica: ZnO nanoštapići [47], višeslojne ugljenične nanocevi [48], anodizovan aluminijum-oxid [49], PMMA [50] ili mekane matrice sačinjene od silikonskih blok-polimera [51]. Prednost ove metode je dobijanje uspravno orijentisanih nanocevi, kontrolisanje dimenzija nanocevi, dobijanje višeslojnih nanocevi, dok su nedostaci: višefazna sinteza, što zahteva vreme i komplikuje proces sinteze, veća mogućnost oštećenja nanocevi i kontaminacija materijala tokom uklanjanja matrice [45].

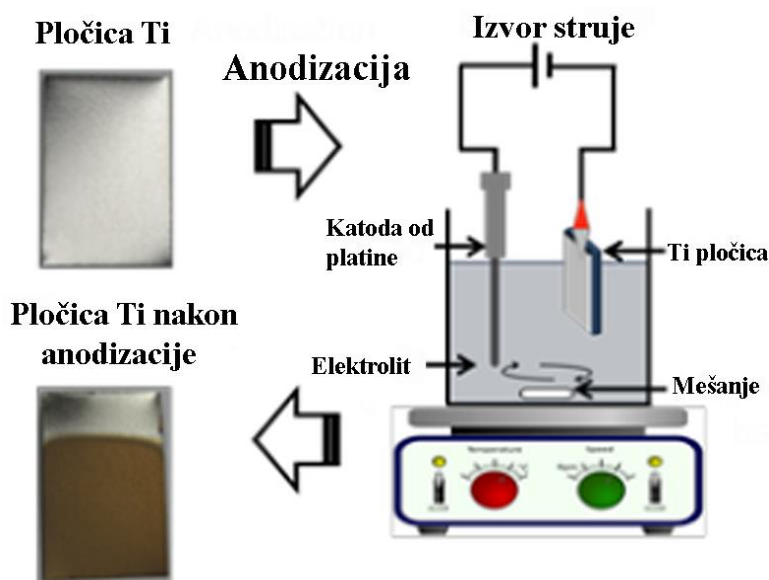
Hidrotermalna metoda je za sintezu TiO₂ nanocevi prvi put korišćena 1998. godine [52]. Sinteza se odvija u zatvorenoj reakcionoj posudi – autoklavu, na određenoj temperaturi i pod određenim pritiskom. Kao reagensi se obično koriste TiO₂ nanočestice i vodeni rastvor baze. Temperatura se podešava iznad tačke ključanja vode, kako bi se generisao pritisak zasićene pare. Stvoreni unutrašnji pritisak se reguliše temperaturom i prisustvom vodenog rastvora. Za sintezu TiO₂ nanocevi najčešće se koristi vodeni rastvor NaOH, koncentracije 5–20 M, pri temperaturi obično oko 110 °C tokom 20 h. Tokom sinteze dolazi do raskidanja veza Ti-O-Ti i formiranja Ti-O⁻-Na⁺ veza. Najčešće sledi faza ispiranja sa HCl, pri čemu dolazi do uklanjanja Na⁺ jona i formiranja nanolistova Ti-OH. Tokom faze dehidrogenacije, listovi se savijaju i formiraju se nanocevi TiO₂. Mnogo faktora utiče na hidrotermalnu sintezu nanocevi: vrsta TiO₂ perkusora, koncentracija NaOH, temperatura i vreme trajanja sinteze, ispiranje/izmena jona i kalcinacija. Prednosti hidrotermalne sinteze su visoka reaktivnost, to što se ne koriste visoke temperature, proces je ekološki zato što se koristi vodeni rastvor u zatvorenom sistemu. Kako sam mehanizam formiranja nanocevi nije u potpunosti razjašnjen, teže je dobiti željenu morfologiju nanocevi u odnosu na druge metode sinteze [53].

Cviling (Zwilling) i saradnici su 1999. godine zapazili da površina pločice titana postaje porozna nakon anodizacije uz prisustvo male količine fluoridnog jona u elektrolitu [54]. Pretpostavili su da je za pojavu porozne strukture odgovaran fluoridni jon. Međutim, tek 2001. godine Gong i saradnici uspevaju da metodom anodizacije pločice titana sintetišu uniformne, visokoorganizovane nanocevi [55]. Kao elektrolit su koristili vodeni rastvor fluorovodonične kiseline, te nanocevi sintetisane u ovom elektrolitu predstavljaju prvu generaciju anodizovanih TiO₂

nanocevi. Pošto upotreba ovog elektrolita ograničava visinu nanocevi do maksimalnih 500 nm, razvijeni su puferški neutralni elektroliti gde je HF zamenjen solima fluora kao što su natrijum-fluorid [56] i amonijum-fluorid [57]. Pomoću ovih elektrolita dobijaju se duže nanocevi, koje predstavljaju drugu generaciju nanocevi. Nanocevi treće generacije se dobijaju korišćenjem organskog elektrolita uz prisustvo fluoridnog jona. Kao organski elektrolit koristi se etilen-glikol ili glicerol [58]. Iz ovog se zaključuje da morfologija nanocevi zavisi od hemijskog sastava elektrolita. Pored toga, morfologija zavisi i od napona anodizacije, vremena, pH ratvora i drugih procesnih parametara. Prednost anodizacije su jednostavnost sinteze, mogućnost kontrolisanja morfologije nanocevi, mogućnost sinteze nanocevi na velikim površinama, što nije moguće postići metodom potpomognutom matricom ili hidrotermalnim postupkom.

2.2.3. Sinteza TiO₂ nanocevi anodizacijom

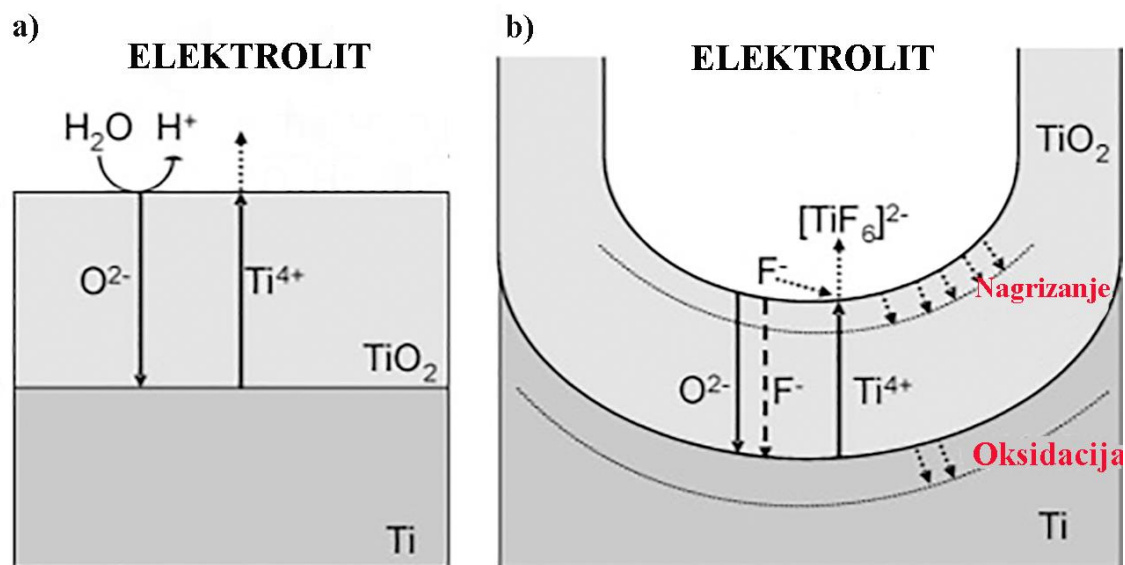
Anodizacija je elektrohemijsko formiranje oksidnog sloja na površini metala. Elektrohemijski sistem se sastoji od anode (metal koji se želi anodizirati), katode (inertni metal, najčešće platina), elektrolita i izvora struje. Za sintezu TiO₂ nanocevi anodizacijom obično se kao elektroda koristi pločica titana ili provodno transparentno staklo (FTO staklo) na kojem je prethodno deponovan film titana. Na slici 2.2.2. prikazana je eksperimentalna postavka anodizacije pločice titana.



Slika 2.2.2. Elektrohemijski sistem za anodizaciju pločice titana [59].

Proces anodizacije titana odvija se u nekoliko faza. (I) Na samom početku anodizacije dolazi do interakcije O²⁻ i OH⁻ jona iz elektrolita sa titanom, pri čemu se formira oksidni sloj TiO₂ na površini metala. Dalje, O²⁻ joni migriraju kroz formiran oksidni sloj ka granici metal-oksadni sloj (M-O), gde reaguju sa titanom (slika 2.2.3.a). (II) Pod dejstvom električnog polja Ti⁴⁺ joni migriraju od metala ka granici oksidni sloj-elektrolit (O-E), gde reaguju sa O²⁻ jonima, usled čega oksidni sloj raste (engl. *field assisted oxidaton* – oksidacija pod dejstvom električnog polja) (slika 2.2.3.a). (III) Sledeća faza anodizacije je rastvaranje oksidnog sloja pod dejstvom električnog polja (engl. *field assisted dissolution*). Električno polje polarizuje vezu Ti-O, pri čemu je čini slabijom, dolazi do rastvaranja oksida i otpuštanja Ti⁴⁺ jona u elektrolit, pri čemu slobodan O²⁻ jon migrira ka granici M-O i dolazi do ponavljanja faze (I). Na ovaj način, oksidni sloj raste i na granici O-E i na granici M-O (slika 2.2.3.a). Formiranje TiO₂ sloja je samolimitirajući proces, tj. oksidni sloja raste sa

vremenom, zbog čega opada uticaj struje na migraciju jona. Kada se dostigne određena debljina oksidnog sloja, struja nema više uticaj i dolazi do završetka faze oksidacije. Na ovaj način formira se kompaktni TiO₂ sloj na pločici titana, određene debljine [60–62].



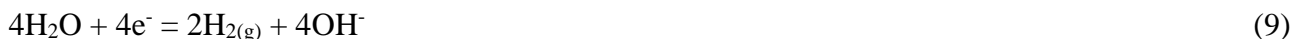
Slika 2.2.3. Šematski prikaz anodizacije pločice titana: a) formiranje kompaktnog oksidnog sloja TiO₂ bez prisustva F⁻ jona, b) formiranje nanocevi TiO₂ u prisustvu F⁻ jona [63].

(IV) Pod određenim uslovima može doći i do hemijskog nagrizanja oksidnog sloja ili metala (engl. *chemical etching, dissolution*), pri čemu nastaje porozan oksidni sloj, a u specifičnim uslovima dolazi i do formiranja nanocevi (slika 2.2.3.b). Tokom faza (I)–(III) formira se kompaktni oksidni sloj, dok se faza (IV) dešava samo u prisustvu F⁻ jona, usled čega oksidni sloj postaje porozan. Da bi se umesto poroznog sloja formirale organizovane nanocevi, neophodni su sledeći uslovi: napon 1–30 V za vodene elektrolite ili 5–150 V za nevodene elektrolite koji sadrže 0,05–0,5 M (0,1–1 mas.%) fluoridnog jona. Veoma je bitna koncentracija F⁻ jona, jer ako je ona veća od 1 %, doći će do povećanog rastvaranja metala, tzv. elektropoliranja metala, a ispod 0,1 % formiraće se kompaktni oksidni sloj [64]. Tek između ove dve koncentracije formiraju se nanocevi.

Mehanizam formiranja nanocevi započinje formiranjem oksidnog sloja na pločici titana (anodi) (slika 2.2.3.a i slika 2.2.4.a), što je prikazano sledećom jednačinom:



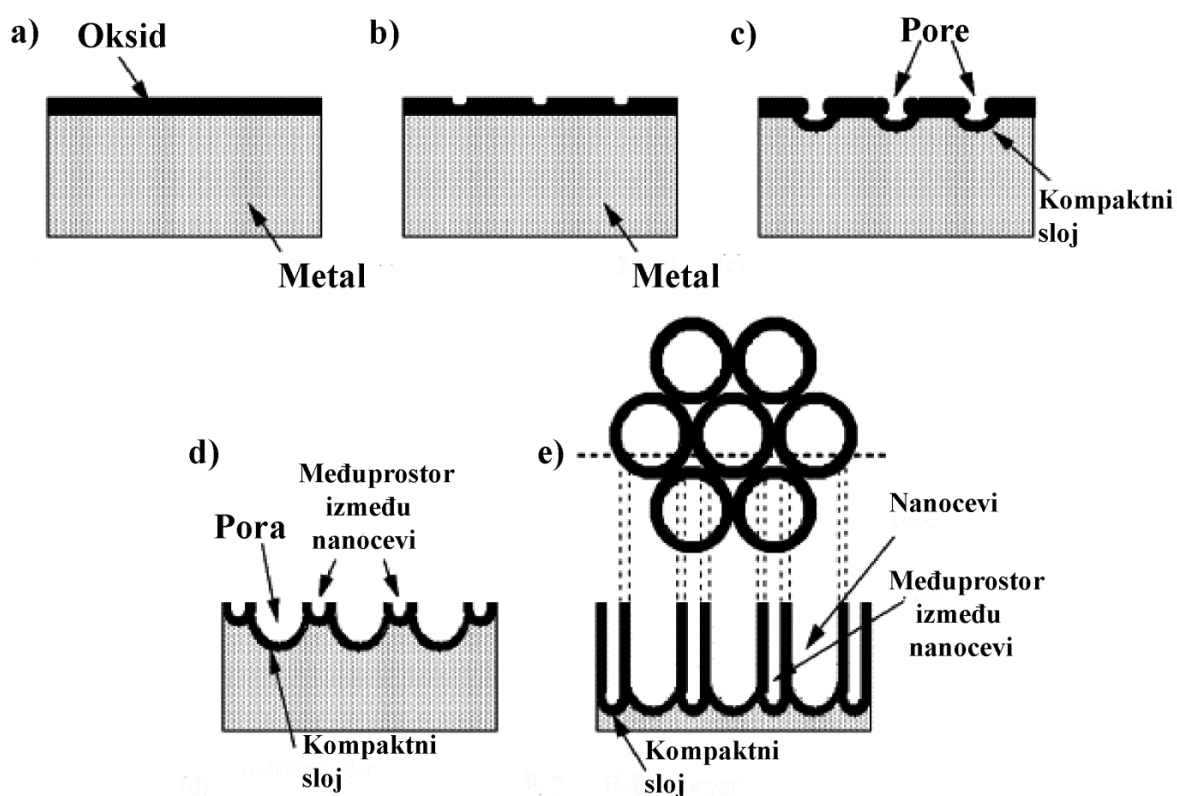
Na katodi se odigrava reakcija izdvajanja vodonika:



Nakon formiranja kompaktnog oksidnog sloja (engl. *barrier layer*), počinje njegovo lokalno rastvaranje (hemijsko nagrizanje) i formiranje jamica (engl. *pits*), kao što je prikazano na slici 2.2.4.b. Rastvaranje se dešava zbog prisustva F⁻ jona koji reaguju sa oksidom na granici O-E ili zbog migracije F⁻ jona kroz oksidni sloj do metala, gde reaguju sa titanom. U oba slučaja dolazi do stvaranja kompleksa [TiF₆]²⁻ koji je rastvoran (slika 2.2.3.b):



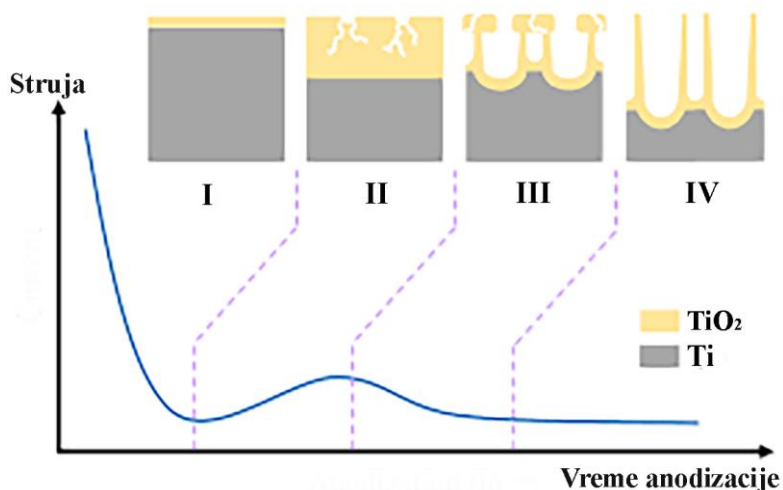
U jamicama je oksidni sloj tanji, zbog čega raste uticaj električnog polja na fazu rasta i fazu rastvaranja oksidnog sloja; jamica se produbljuje i nastaje pora (slika 2.2.4.c). Na dnu pore u tzv. kompaktnom sloju dolazi do preraspodele električnog polja, usled čega se odvija oksidacija metala na granici M-O, dok se na granici O-E odigrava rastvaranje oksidnog sloja (hemijsko nagrizanje) (slika 2.2.3.b). Vremenom dolazi do izjednačavanja brzine rasta i brzine rastvaranja oksidnog sloja, što dovodi do produbljenja pora u metalu, pri čemu debljina kompaktnog sloja ostaje nepromenjena. S produbljivanjem pora počinje da raste uticaj električnog polja u izbočenom delu oksidnog sloja (oksidni sloj između dve pore), gde sada dolazi do rasta i rastvaranja oksidnog sloja, zbog čega se formira međuprostor između nanocevi (engl. *voids*) (slika 2.2.4.d). Uspostavlja se ravnoteža između rasta udubljenja, odnosno pore i rasta međuprostora. Ovo dovodi do formiranja nanocevi i razdvajanja nanocevi (slika 2.2.4.e). Na vrhove nanocevi električno polje nema uticaj, već samo faza hemijskog rastvaranja. Nanocevi rastu dok se ne uspostavi ravnoteža između rastvaranja/formiranja oksidnog sloja električnim poljem i hemijskog rastvaranja vrha nanocevi. Kada se dostigne ova ravnoteža, vreme anodizacije više nema uticaj na dužinu nanocevi za primenjeni elektrolit i napon anodizacije. Pošto napon utiče na faze stvaranja i rastvaranja oksidnog sloja, primenom većeg napona dobijaju se duže nanocevi jer je potrebno više vremena da se uspostavi ravnoteža između faze oksidacije/rastvaranja pod dejstvom polja i hemijskog rastvaranja.



Slika 2.2.4. Šematski prikaz mehanizma formiranja nanocevi: a) formiranje oksidnog sloja, b) pojava jamica u oksidnom sloju, c) formiranje pora, d) formiranje međuprostora, e) formiranje nanocevi [65].

Hemijsko nagrivanje je ključ za samoorganizaciju nanocevi, jer smanjuje debljinu kompaktnog sloja održavajući elektrohemijsko nagrivanje aktivnim. Nanocevi se neće formirati ako je faza hemijskog nagrivanja preslaba ili prejaka, odnosno ili neće doći do formiranja nanocevi, ili će doći do uklanjanja oksidnog sloja. Elektrohemijsko nagrivanje zavisi kako od napona, tako i od sastava elektrolita. Ako je proces elektrohemijskog nagrivanja brži od hemijskog nagrivanja, raste debljina kompaktnog sloja. Hemijsko nagrivanje se povećava sa povećanjem koncentracije F^- jona i smanjivanjem pH vrednosti elektrolita. Nanocevi se mogu formirati samo pri koncentracionom opsegu 0,05–0,3 mol/L F^- jona u kiselom rastvoru. Napon i koncentraciju F^- jona treba usaglasiti, jer veći napon zahteva i veću koncentraciju F^- jona [65].

Anodizacija se može pratiti merenjem struje koja prolazi kroz elektrode (slika 2.2.5.). Na samom početku anodizacije vrednost struje je visoka jer je pločica titana provodna. Međutim, kada počne formiranje oksidnog kompaktnog sloja, struja se smanjuje jer je oksidni sloj manje provodan od pločice titana, tj. pruža otpor prolasku struje (faza I - faza formiranja oksidnog sloja / rastvaranja oksidnog sloja pod dejstvom električnog polja, slika 2.2.5.). Kada fluoridni jon počne da rastvara oksidni sloj i da stvara jamice i pore, dolazi do rasta struje u porama (faza II - hemijsko nagrivanje). Kada se uspostavi ravnoteža formiranja oksidnog sloja / rastvaranja oksidnog sloja pod dejstvom električnog polja i hemijskog nagrivanja, uspostavlja se konstantna vrednost struje koja blago opada (faza III i IV). Ako anodizacija dugo traje, doći će do erozije vrha nanocevi, što se može primetiti po rastu struje [65].

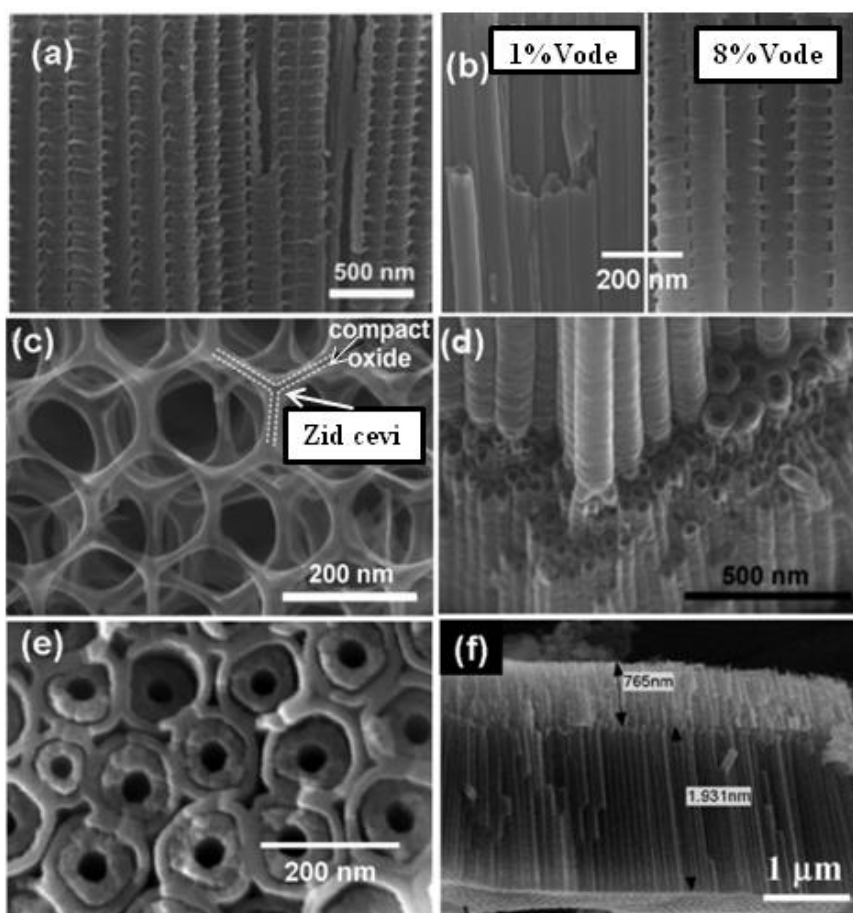


Slika 2.2.5. Faze anodizacije u funkciji struja-vreme [66].

Na morfologiju nanocevi utiču procesni parametri anodizacije, te tako vreme anodizacije utiče na visinu nanocevi, dok primenjen napon utiče na prečnik nanocevi. Sa rastom vremena anodizacije raste visina nanocevi. Međutim pri dugim vremenima vrhovi nanocevi se tanje, što dovodi do nehomogenosti i kolpasa nanocevi. S povećanjem napona od 1 V do 25 V raste prečnik nanocevi od 15 nm do 120 nm u 1M H_3PO_4 + 0,3 mas.% HF [67], dok se u glicerol/voda elektrolitu sa 0,27 M NH_4F dobijaju nanocevi prečnika 20 do 300 nm pri naponu od 2 do 40 V [68]. Iz prethodnog se moglo zapaziti da koncentracija fluoridnog jona igra bitnu ulogu u morfologiji nanocevi, kao i sam sastav elektrolita, pa su razvijeni različiti tipovi elektrolita od vodenih rastvora kiselina do organskih elektrolita sa solima fluora bez prisustva vode. Voda igra bitnu ulogu u procesu anodizacije, jer utiče na rast oksidnog sloja, ali sa druge strane ubrzava rastvaranje tj. ubrzava fazu hemijskog rastvaranja. Uočeno je da sadržaj vode utiče na visinu i prečnik nanocevi, pa se smanjivanjem koncentracije vode od 16,7 zapr.%, u glikol + NH_4F elektrolitu na 0 zapr.% smanjuje prečnik nanocevi od 105 nm na 45 nm, dok visina raste sa 860 nm na 1750 nm. Glatke

nanocevi se formiraju u slučaju odsustva vode u organskom elektrolitu. Pri većoj koncentraciji vode u elektrolitu na zidu nanocevi formiraju se prstenasti nabori. To se dešava zbog toga što je faza hemijskog rastvaranja brža od faze rasta oksidnog sloja [68]. Povišenje temperature vodenog rastvora HF elektrolita, pri konstantnom naponu, utiče na dužinu nanocevi i na debljinu zida, dok unutrašnji prečnik ostaje isti. Zapaženo je da sa snižavanjem temperature elektrolita raste debljina zida od 9 nm (za temperaturu 50 °C) do 34 nm (za temperaturu 5 °C). Isti trend se zapaža i kod dužine nanocevi, koja raste kako temperatura opada, od 120 nm (50 °C) do 224 nm (5 °C) [65]. Nakon anodizacije, nanocevi mogu se ukloniti u ultrazvučnom kupatilu, a zatim da se ponovi anodizacija na istoj pločici titana. Ovo je tzv. dvostepena anodizacija. Prva anodizacija predstavlja predtretman, tj. nakon uklanjanja prvog sloja nanocevi, na pločici titana ostaje muštra za sledeću anodizaciju. Na ovaj način formiraju se organizovanije nanocevi [69]. Prema Macak i saradnicima, visoko organizovane nanocevi mogu se dobiti upravo višestepenom anodizacijom pločice titana visoke čistoće, pri visokom naponu [63].

Pored standardnih, moguće je sintetisati i druge forme nanocevi. Primenom dva različita napona tokom anodizacije mogu se dobiti bambus nanocevi, tj. sporadično nanizani prstenovi duž nanocevi. Razmak između prstenova se reguliše vremenom zadržavanja na određenom naponu. Zahvaljujući ovoj morfologiji povećava se specifična površina za upotrebu u solarnim ćelijama sa fotoosetljivom bojom. Pored toga, mogu se sintetisati nanočipka, račvaste nanocevi, nanocevi sa duplim zidom, dupli sloj nanocevi, nanocevi sa dva različita prečnika i drugo (slika 2.2.6.) [64].

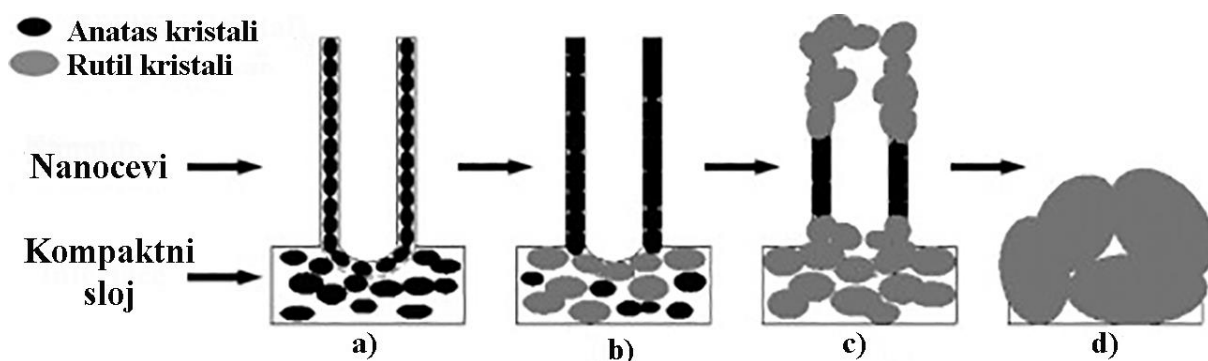


Slika 2.2.6. Različite morfologije nanocevi dobijene anodizacijom: a) nanocevi bambus strukture, b) glatke nanocevi i bambus strukture u zavisnosti od koncentracije vode, c) nanočipka, d) račvanje jednog kraja nanocevi, e) nanocevi sa duplim zidom, f) dvoslojne nanocevi [64].

2.2.4. Fazne transformacije amorfnih nanocevi sintetisanih anodizacijom

Nanocevi sintetisane anodizacijom su amorfne i neophodno je žarenje kako bi se postigla bolje provodna kristalna struktura sa manje defekata koji mogu predstavljati centre rekombinacije.

Imajući u vidu da mnogi faktori utiču na fazni prelaz anatasa u rutil, ne može se sa preciznošću odrediti tačna temperatura na kojoj dolazi do fazne transformacije. Ju (Yu) i Vang (Wang) [70] su uočili da kristalizacija amorfnih TiO_2 nanocevi na pločici titana započinje na $300\text{ }^\circ\text{C}$, dok su Vargeze (Varghese) i saradnici [71] zabeležili da kristalizacija započinje na temperaturi od $280\text{ }^\circ\text{C}$. Prelazak anatasa u rutil počinje na oko $430\text{ }^\circ\text{C}$, dok se kompletna transformacija dešava između 620 i $680\text{ }^\circ\text{C}$ [71]. S druge strane, neki autori tvrde da se čista faza anatasa zadržava do temperature $600\text{ }^\circ\text{C}$, a da do kompletne transformacije anatasa u rutil dolazi na $800\text{ }^\circ\text{C}$ [70]. Različite temperature faznih prelaza zabeležene su usled različitih uslova sinteze nanocevi, prisustva ili odsustva supstrata, vrste supstrata, načina žarenja nanocevi (zajedno sa supstratom ili bez njega) i uslova žarenja. Prilikom žarenja nanocevi bez supstrata (u vidu membrane tj. filma nanocevi) anatas faza se javlja na $300\text{ }^\circ\text{C}$ i zadržava se sve do $900\text{ }^\circ\text{C}$, kada se pojavljuje faza rutila. S porastom temperature žarenja raste i veličina kristalita anatasa. Na $800\text{ }^\circ\text{C}$ dolazi do sjedinjavanja nanocevi jedne uz druge i morfologije nanocevi počinje da se narušava [72]. Kada se nanocevi dobijaju anodizacijom pločice titana i žare zajedno sa pločicom, dolazi do brže transformacije anatasa u rutil. To se dešava zato što fazna transformacija anatasa u rutil počinje prvo na granici pločice titana i TiO_2 nanocevi. Kako dalje raste temperatura žarenja, kristali rutila se uvećavaju i pojavljuju se u zidu nanocevi, sve dok ne dovedu do potpunog narušavanja morfologije nanocevi, što se dešava na $\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ (slika 2.2.7.). Prema Zhang (Čanu) i Banfieldu (Banfield) [13] najniža energija aktivacije nukleacije rutila je na granici TiO_2 i supstrata (engl. *interface nucleation*). Zatim sledi energija aktivacije na površini (engl. *surface nucleation*), a najviše energije je potrebno za nukleaciju rutila u zapremini (engl. *bulk nucleation*), jer je teže raskinuti Ti i O vezu. Iz tog razloga, na nižoj energiji tj. nižoj temperaturi ($430\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$) dolazi prvo do pojave kristalita rutila na granici pločice titana i nanocevi (slika 2.2.7.b)). S porastom temperature, kristaliti se uvećavaju i kreće površinska nukleacija ($700\text{ }^\circ\text{C}$, slika 2.2.7.c), da bi se na $800\text{ }^\circ\text{C}$ postigla dovoljna energija i za zapreminsku nukleaciju (slika 2.2.7.d) [70]. Drugi autori [72] tvrde su da uzrok početka fazne transformacije na granici pločice titana i TiO_2 nanocevi kiseonikove vakancije. Naime, tokom žarenja, pločica titana reaguje sa TiO_2 , usled čega dolazi do pojave kiseonikovih vakancija na granici Ti/ TiO_2 , a time i do početka nukleacije rutila.



Slika 2.2.7. Fazna transformacija anatasa u rutil kod TiO_2 nanocevi na pločici titana u zavisnosti od temperature žarenja: a) $500\text{ }^\circ\text{C}$, b) $600\text{ }^\circ\text{C}$, c) $700\text{ }^\circ\text{C}$ i d) $800\text{ }^\circ\text{C}$ [70].

S obzirom na to da je kod rutila manja širina zabranjene zone (3,0 eV) u odnosu na anatas (3,2 eV), očekivalo se da će pokazati i bolju fotoaktivnost u odnosu na anatas. Međutim, po mnogim autorima, faza rutila pokazuje lošiju fotokatalitičku aktivnost. Macak i saradnici [73] su uočili da TiO₂ nanocevi žarene na 450 °C pokazuju bolju fotokatalitičku aktivnost u odnosu na uzorak žaren na 550 °C, jer prvi uzorak sadrži čistu anatas fazu, dok uzorak žaren na 550 °C sadrži i fazu rutila. Drugi autori su takođe zapazili da nanocevi žarene na 450 °C, koje sadrže čistu anatas fazu, pokazuju bolju fotokatalitičku aktivnost u odnosu na nanocevi žarene na 600 °C, gde je došlo do naglog pada aktivnosti usled pojave rutila [72]. S druge strane, druga grupa autora tvrdi da kombinacija anatas i rutila poboljšava fotoaktivnost. Utvrđeno je da nanocevi žarene na 500 °C koje sadrže 52 % rutila, pokazuju najveću fotokatalitičku aktivnost [74]. Ju (Yu) i Vang (Wang) su zabeležili da najveću fotokatalitičku aktivnost pokazuje uzorak žaren na temperaturi 600 °C [70]. U literaturi su izrečena oprečna mišljenja u vezi sa pitanjem da li čiste faze pokazuju bolju fotoaktivnost od kombinacije anatas/rutil.

2.3. Modifikacije fotoaktivnosti TiO₂ nanocevi

2.3.1. Dopiranje TiO₂

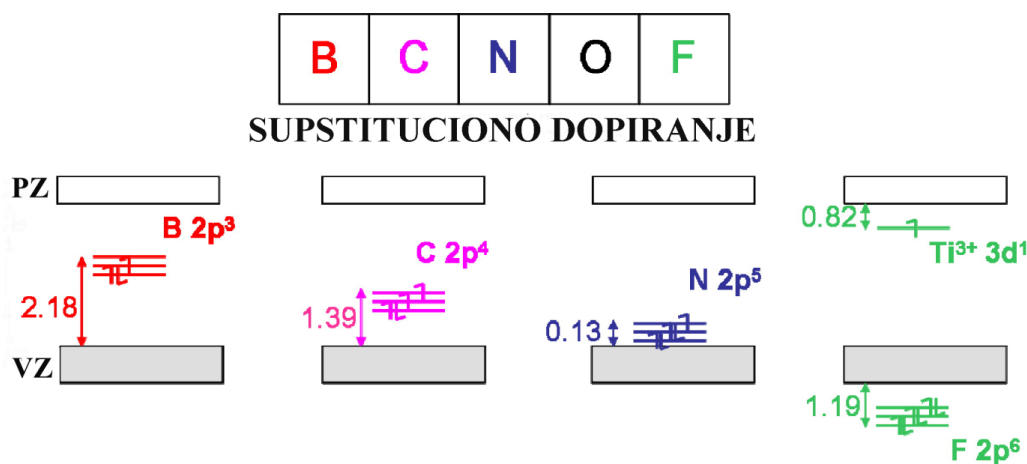
Jedan od načina poboljšanja fotoaktivnosti TiO₂ jeste modifikacija njegove elektronske strukture, što se može postići dopiranjem, tj. kontrolisanim dodavanjem male količine drugih materijala. Na ovaj način kontrolišu se fizičke i hemijske karakteristike TiO₂, bez formiranja druge faze. Cilj dopiranja je da se smanji širina zabranjene zone, bilo snižavanjem vrednosti provodne zone ili podizanjem nivoa valentne zone, da se stvore međustanja u zabranjenoj zoni i poboljša razdvajanje nosilaca naelektrisanja [17]. Joni titana se mogu zameniti katjonim metala, dok se joni kiseonika mogu zameniti anjonima, tj. nemetalima. Ako dopant zameni katjon ili anjon, radi se o supstitucionom dopiranju, a ako dopant uđe u intersticijske šupljine, radi se o intersticijskom dopiranju. Razvijene su različite metode za dopiranje TiO₂, od kojih se najčešće koriste hidrotermalna sinteza i sol-gel sinteza uz dodatak perkusora dopanta; žarenje TiO₂ u atmosferi gasa elementa koji se želi dopirati; jonska implantacija; elektrohemijaska anodizacija uz dodatak perkusora dopanta u elektrolit i drugo.

2.3.1.1. Dopiranje metalima

Jamašita (Yamashita) i saradnici su koristili jonsku implantaciju za dopiranje nanočestica TiO₂ jonima prelaznih metala (V, Mn, Fe). Posledica toga je pomeraj ka većim talasnim dužinama u apsorpcionom spektru, do čak 600–650 nm. Najveći pomeraj je zabeležen pri dopiranju vandijumom, a zatim sa Fe i Mn, a u sva tri slučaja zabeležena je fotokatalitička razgradnja 2-propanola pod dejstvom vidljivog zračenja ($\lambda > 450$ nm) [75]. Anpo je pokazao da se nakon dopiranja TiO₂ hromom, jonskom implantacijom, fotokatalitička razgradnja NO povećavala tri puta u odnosu na nedopiran TiO₂ pod vidljivom svetlošću [76]. TiO₂ nanocevi su uspešno dopirane bakrom tokom elektrohemijske anodizacije uz dodatak bakra(II)-nitrata (Cu(NO₃)₂ x 3H₂O) u organskom elektrolitu. Uočen je crveni pomeraj u apsorpcionom spektru nakon dopiranja, kao i poboljšanje fotokatalitičke efikasnosti [77]. Pored dopiranja bakrom, TiO₂ nanocevi su uspešno dopirane gvožđem, anodizacijom pločice titana u etilen-glikol elektrolitu uz dodavanje različitih količina kalijuma-heksacijanoferat(III), K₃Fe(CN)₆. Pri nižim koncentracijama K₃Fe(CN)₆ formiraju se lepo definisane i uniformne nanocevi, dok se pri višim koncentracijama gubi uniformnost nanocevi. Dopiranjem nanocevi TiO₂ gvožđem smanjila se širina zabranjene zone sa 3,18 eV (0 at.% Fe) na 2,03 eV (8,1 at.% Fe). Fotoelektrohemijska proizvodnja vodonika se povećala šest puta u slučaju sadržaja Fe od 4,7 at.% u odnosu na nedopirane nanocevi TiO₂ [78]. Koi (Choi) i saradnici su pokazali da dopiranje koloidnih čestica TiO₂ jonima metala čiji su jonski radijusi manji od Ti⁴⁺ u koncentraciji 0,1–0,5 at.%, značajno povećava fotoreaktivnost TiO₂ za sledeće dopante Fe³⁺, Ru³⁺, Os³⁺, Re³⁺, Rh³⁺, V⁴⁺, Mo⁵⁺, dok ista opada nakon dopiranja sa Al³⁺ i Co³⁺ [79]. Dopiranje sa Pt(IV/II), Cr(III), V(III) i Fe(III) ubrzava faznu transformaciju anatasa u rutil kod TiO₂ nanočestica, dok je dopiranje sa Ru(III) inhibira. Dopiranje TiO₂ sa Ag(I), Rb(I), Y(III) La(III) ne dovodi do crvenog pomeraja u apsorpcionom spektru zbog nekompatibilnog jonskog radijusa sa Ti(IV) jonom, usled čega ovi elementi nisu u mogućnosti da supstituišu titan u rešetki. TiO₂ dopiran platinom i hromom sadrži najveći procenat faze rutila i pokazuje najveću fotokatalitičku efikasnost [80]. Fotoaktivnost TiO₂ dopiranog jonima metala zavisi od mnogih faktora, kao što su koncentracija dopanta, energetski nivoi dopanta unutar TiO₂, njihove konfiguracije d-elektrona, distribucije dopanta i inteziteta svetlosti [80]. Međutim, dopiranje metalima može dovesti i do formiranja centara zarobljavanja nosilaca naelektrisanja u zabranjenoj zoni TiO₂, što može pogoršati fotoaktivnost TiO₂ [81,82].

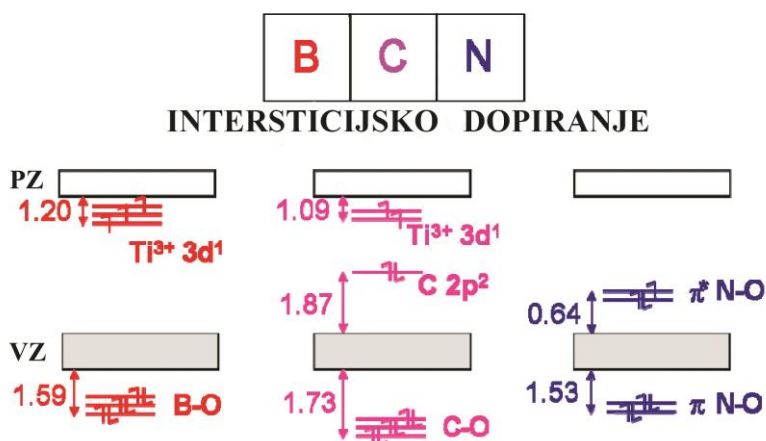
2.3.1.2. Dopiranje nemetalima

Uticaj dopiranja nemetalima kao što su bor, ugljenik, azot i fluor na elektronsku strukturu TiO₂ ispitivali su Di Valentin (Di Valentin) i Pakjoni (Pacchioni) [83]. Na osnovu DFT proračuna (funkcionalna teorija gustine – engl. *density functional theory*) došli su do zaključka da zamena atoma kiseonika atomima manjih atomskih brojeva (B, C, N), dovodi do formiranja lokalizovanih stanja u zabranjenoj zoni TiO₂ iznad valentne zone O 2p, pri čemu bor formira stanja najdublje u zabranjenoj zoni, dok azot formira stanja neposredno iznad valentne zone. Fluor ima veći atomski broj, elektronegativniji je od kiseonika, usled čega formira popunjena stanja ispod valentne zone O2p i Ti³⁺ stanja neposredno ispod provodne zone TiO₂ (slika 2.3.1.).



Slika 2.3.1. Elektronska struktura anatas TiO₂ sa dopantima koji supstituišu anjon kiseonika [83].

U slučaju da dopanti zauzmu intersticijsko mesto u kristalnoj rešetki TiO₂, bor će se ponašati kao doner tri elektrona, jer formira B³⁺ stanje i Ti³⁺ jone, dok će ugljenik biti doner dva elektrona. Azot se neće ponašati kao doner elektrona, već će omogućiti transfer elektrona preko svoje π veze sa kiseonikom (slika 2.3.2.).



Slika 2.3.2. Elektronska struktura TiO₂ sa dopantima na intersticijskom mestu [83].

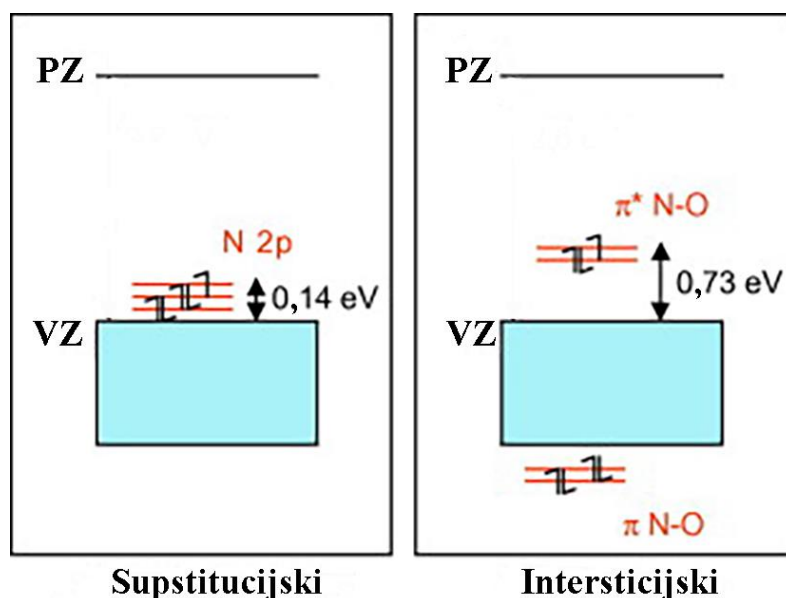
Ugljenikom dopirane TiO₂ nanocevi, sa rutilom kao jedinom kristalnom fazom, sintetisane su anodizacijom pločice titana koja je potom žarena u vazduhu na 500 °C, a zatim oksidovane u

plamenu prirodnog gasa na 820 °C, tokom 15 minuta. Rezultati su pokazali porast gustine struje pod dejstvom UV/Vis zračenja u poređenju sa nedopiranim nanocevima TiO₂ i C dopiranim filmom TiO₂ (bez morfologije nanocevi) [84]. Dobru fotokatalitičku aktivnost pod dnevnim svetlošću pokazao je C-TiO₂ sintetisan hidrolizom TiCl₄ i tetrabutylamonijum-hidroksidom, žaren na 400 °C [85]. C-TiO₂ sintetisan sol-gel metodom korišćenjem titan-butoksida i ugljenika, žaren na 250 °C pokazao je bolju fotoaktivnost u odnosu na komercijalni prah Degussa P25 [86].

Dopiranje sumporom značajno utiče na elektronsku strukturu, jer sumpor ima veći jonski radijus u odnosu na azot i fluor. Dopiranjem TiO₂ sumporom S⁴⁺ i nanošenjem funkcionalnih grupa koje sadrže sumpor na površinu TiO₂ solvothermalnom metodom (perkusor sumpora K₂S₂O₈) znatno se poboljšala fotokatalitička razgradnja fenola u poređenju sa TiO₂, N-TiO₂ i C-TiO₂, baš upravo zbog kombinacije dopiranja sumporom i vezivanja sumpora za površinu TiO₂ [87]. TiO₂ prah dopiran sumporom može se dobiti mešanjem praha TiCl₃ i NH₄SCN rastvora. Nakon sušenja suspenzije, dobijen prah je žaren na 400 °C. Sintetisan S-TiO₂ je pokazao bolju fotokatalitičku efikasnost pri razgradnji boje metilensko plavo i gasovitog acetaldehida u odnosu na čist anatas [88]. Momeni i saradnici [89] su sintetisali S-TiO₂ nanocevi elektrohemijском anodizacijom pločice titana u etilen-glikol elektrolitu uz dodatak različite koncentracije kalijum-disulfida (K₂S₂O₅). Pri nižoj koncentraciji (0,045 i 0,090 mol/L) K₂S₂O₅ formira se samo porozna struktura, dok se nanocevi formiraju pri koncentraciji od 0,132 mol/L K₂S₂O₅. Nanocevi dopirane sa 1,32 at.% sumpora (koncentracija 0,132 mol/L K₂S₂O₅) pokazale su najbolju fotoaktivnost, najveću vrednost fotostruje i najbolju razgradnju boje rodijum B.

Elektrohemijском anodizacijom mogu se uspešno dopirati nanocevi jodom i bromom. Sjuzdak (Siuzdak) i saradnici [90] su sintetisali nanocevi dvostepenom anodizacijom. Tokom prve anodizacije pločice titana, formirale su se nanocevi koje su zatim uklonjenje rastvorom oksalne kiseline. Ta ista pločica je ponovo korišćena za drugi stepen anodizacije. Korišćen je elektrolit na bazi etilen-glikola uz dodatak perkusora joda. Poredili su dve vrste perkusora joda: kalijum-jodid (KI) i perjodnu kiselinu (HIO₄). U eksperimentu sa KI, pločica titana je korišćena kao anoda, dok je za katodu korišćena platina. Međutim, prilikom korišćenja HIO₄, pločica titana je postavljena na mestu katode, a platina na mestu anode. Dopiranje jodom dovelo je do pomeranja apsorpcione granice sa 3,07 na 3,0 eV za uzorak sintetisan sa KI i na 2,95 eV za uzorak sintetisan sa HIO₄. S obzirom na to da je jonski radijus I⁻ jona (0,216 nm) mnogo veći od O²⁻ (0,124 nm) i Ti⁴⁺ (0,068 nm), teško da može da dođe do zamene kiseonika ili titana jonima joda, te se pre može očekivati ugradnja na površini nanocevi. Uočeno je da je dopiranje jodom dovelo do poboljšanja fotoaktivnosti usled smanjenje rekombinacije i poboljšanja optičkih osobina. Škoda (Szkoda) i saradnici [91] su koristili dvostepenu anodizaciju pločice titana u elektrolitu sa dodatkom H₃BO₃ kao perkusora bora. Bor se tokom anodizacije ugradio na intersticijsko mesto, što je dovelo do povećanja fotostruje 7,5 puta u odnosu na nedopirane nanocevi.

Od svih nemetala, najviše pažnje je privukao azot. Azot ima sličnu veličinu atoma kao kiseonik, malu energiju jonizacije i veliku stabilnost, što omogućava lakše inkorporiranje u strukturu TiO₂. Postoji nekoliko različitih teorija o mehanizmu uticaja azota na poboljšanje optičkih osobina TiO₂. Asahi i saradnici [82] tvrde da je razlog upravo mešanje O2p i N2p stanja, zbog čega se valentna zona TiO₂ pomera naviše, čime se smanjuje energija zabranjene zone i, na taj način, omogućava apsorpcija vidljivog dela spektra. S druge strane, neki autori tvrde da poboljšanje optičkih osobina TiO₂ ne potiče od samog azota već od kiseonikovih vakancija koje se javljaju zbog dopiranja azotom. Naime, kiseonikove vakancije dovode do stvaranja lokalnih stanja 0,8 eV ispod provodne zone TiO₂, koja su u stvari odgovorna za poboljšanja optičkih osobina TiO₂ [92,93]. Di Valentin i saradnici [94] tvrde da azot ne dovodi do pomeranja gornje ivice O 2p valentne zone u poređenju sa nedopiranim uzorkom, već dovodi do formiranja lokalizovanih stanja u zabranjenoj zoni TiO₂. Prema njihovom tumačenju, supstitucijski azot (N_s) stvara N 2p popunjena lokalizovana stanja 0,14 eV iznad valentne zone TiO₂, dok intersticijski azot (N_i) formira lokalizovana stanja sa π karakterom više u zoni. Popunjene vezujuće orbitale N_i su ispod valentne zone O 2p, dok su popunjene antivezujuće orbitale iznad valentne zone, i to 0,73 eV (slika 2.3.3.).



Slika 2.3.3. Šematski prikaz formiranja podstanja u zabranjenoj zoni TiO_2 za supsticijski i za intersticijski azot (PZ-provodna zona, VZ-valentna zona) [94].

Inkorporiranje azota u TiO_2 se može postići na više načina, od kojih se najčešće koriste: hidrotermalna metoda [95], potapanje TiO_2 u rastvor perkusora azota [96], jonska implantacija [97], anodizacija pločice titana u elektrolitu koji sadrži perkusor azota [98] i žarenje u atmosferi amonijaka ili azota [99].

N-TiO_2 , koji sadrži intersticijski azot sintetisan primenom mikrotalasa uz korišćenje uree kao perkusora azota, je pokazao bolju fotokatalitičku aktivnost za razgradnju metil-oranž boje i fenola pod vidljivim svetlošću u odnosu na N-TiO_2 sa supsticijskim azotom dobijenim žarenjem komercijalnog TiO_2 , Degussa P25, u atmosferi amonijaka [100]. Čen (Zheng) i saradnici su pokazali da TiO_2 nanocevi dobijene hidrotermalnom sintezom i žarene u atmosferi čistog NH_3 pokazuju bolju fotokatalitičku aktivnost pri razgradnji benzena u odnosu na N-TiO_2 žaren u atmosferi smeše gasova NH_3 /vazduh (odnos 1:1). Prema njihovom tumačenju, žarenje TiO_2 u atmosferi bogatijoj kiseonikom favorizuje inkorporiranje intersticijskog azota, dok atmosfera siromašna kiseonikom favorizuje supsticijski azot, čime se poboljšava fotokataliza [101]. Drugi autori tvrde da je nakon žarenja TiO_2 u atmosferi amonijaka neophodno dodatno žarenje u atmosferi vazduha da bi se uklonile površinske adsorbovane azotne grupe koje mogu da ometaju fotokatalizu [102]. Žarenjem TiO_2 u atmosferi NH_3 od 525 do 600 °C povećava se sadržaj azota inkorporiranog u TiO_2 . Na višim temperaturama dolazi do razlaganja NH_3 (temperatura samorazlaganja amonijaka je 651 °C), ubrzava se dopiranje jer se povećava količina kiseonikovih vakancija i pojavljuje se suspticijski azot, što otežava fotokatalizu [103]. Gomez i saradnici su sintetisali tanak film N-TiO_2 na silicijumskom vaferu hemijskom depozicijom iz parne faze, potpomognutom plazmom (engl. *plasma enhanced chemical vapor deposition*) i fizičkom depozicijom iz parne faze (engl. *physical vapor deposition*). Kontrolišući parametre sinteze, uspeali su da sintetišu uzorke sa čistom anatas ili rutil fazom, kao i sa kombinacijom ove dve faze, dopirane samo sa N_s ili samo N_i , ili kombinacijom N_s/N_i . Došli su do zaključka da najbolju fotaktivnost pokazuje uzorak sa kombinacijom kristalnih faza anatasa i rutila dopiran intersticijskim azotom [104]. Šen (Shen) i saradnici su dopirali TiO_2 jonskom implantacijom niske energije (200 eV). Uočili su da je verovatno zbog male energije, nedovoljne da raskine vezu Ti-O, TiO_2 dopiran intersticijskim azotom bez prisustva supsticijskog azota [105]. Gongming i saradnici su istakli neophodnost žarenja u vazduhu nakon jonske implantacije, pri čemu dolazi do prelaska intersticijskog azota u supsticijski [106]. Gicov (Ghicov) i saradnici su dopirali TiO_2 nanocevi dobijene anodizacijom pločice titana jonskom

implantacijom, pri čemu je došlo do amorfizacije površine i smanjenja vrednosti fotostruje u odnosu na nedopiran TiO_2 . Iz tog razloga, istakli su neophodnost žarenja u vazduhu nakon jonske implantacije [97]. N- TiO_2 nanocevi uspešno su sintetisane anodizacijom pločice titana koja je prethodno dopirana azotom metodom jonske implantacije [107]. N- TiO_2 nanocevi se mogu uspešno sintetisati anodizacijom pločice titana u elektrolitu etilen-glikolu sa ureom. Utvrđeno je da na fotoaktivnost utiču količina azota i procesni parametri sinteze. Pored toga, količina adsorbovanog ugljenika i OH-grupe poboljšavaju fotokatalizu [98]. Hejzazi i saradnici su sintetisali TiO_2 nanocevi anodizacijom u organskom elektrolitu, nakon čega su anodizovanu pločicu titana dopirali azotom hidrotermalnim putem koristeći dietilentriamin za perkusor azota, pri temperaturi od 150 do 250 °C u trajanju 6–18 h. Pored inkorporiranja intersticijskog azota, na površini TiO_2 su se vezale amino grupe i oksidovane azotne grupe. Ovo je uticalo da se fotoaktivnost poboljša četiri puta u odnosu na nemodifikovane TiO_2 nanocevi [108].

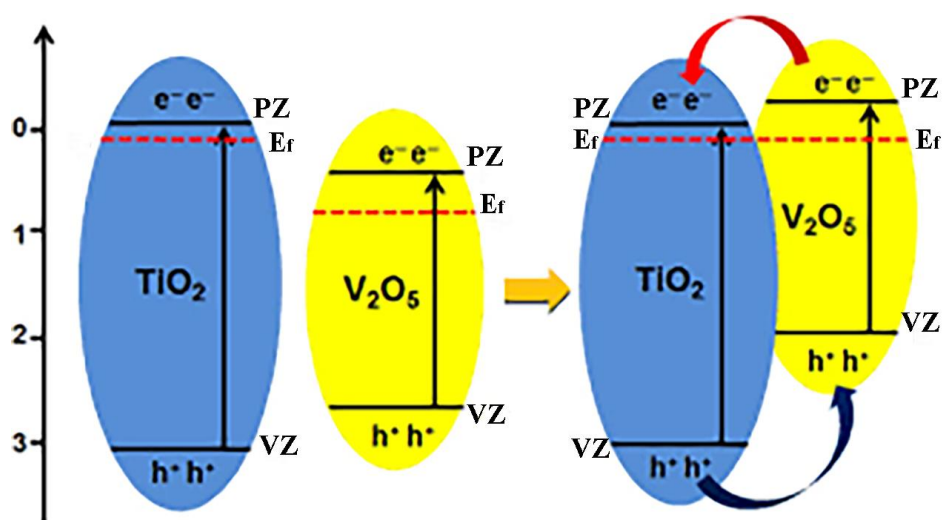
2.3.2. Uticaj fotoosetljivih komponenti na fotoaktivnost TiO_2 nanocevi

Pored dopiranja TiO_2 katjonima metala i anjonima nemetala, fotoaktivnost TiO_2 se može poboljšati kombinovanjem TiO_2 sa drugim poluprovodnicima. Na površinu TiO_2 mogu se deponovati organske boje, kvantne tačke, oksidi metala, p-poluprovodnici, itd.

2.3.2.1. Deponovanje oksida metala na površinu TiO_2

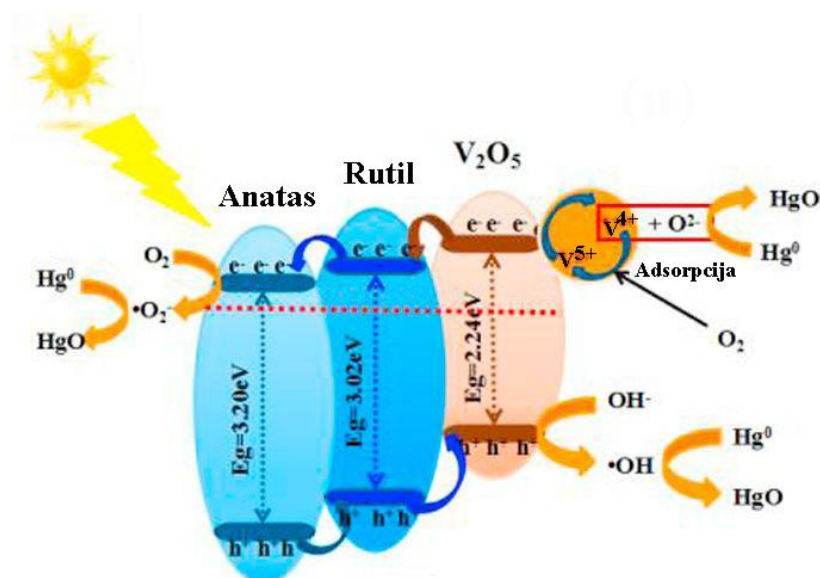
Formiranjem heterospoja TiO_2 sa drugim poluprovodnicima postiže se bolje razdvajanje nosilaca naelektrisanja i razdvajaju se mesta oksidacije i redukcije u procesu fotokatalize.

Heterospoj se može formirati između TiO_2 i oksida metala sa užom zabranjenom zonom, kao što je V_2O_5 (oko 2,24 eV). V_2O_5 je najstabilniji oksid u odnosu na ostale okside vanadijuma. Zbog relativno uske zabranjene zone, V_2O_5 apsorbuje vidljiv deo sunčeve svetlosti, dok sprezanje sa TiO_2 omogućava bolje razdvajanje ekscitovanih nosilaca naelektrisanja. Na slici 2.3.4. prikazane su pozicije energetskih nivoa TiO_2 i V_2O_5 kada nisu u kontaktu i nakon formiranja kontakta, pri čemu dolazi do izjednačavanja Fermijevih nivoa kako bi se uspostavila ravnoteža, a što dovodi do podizanja nivoa provodne i valentne zone V_2O_5 . Granica provodne zone V_2O_5 je zbog toga viša u odnosu na granicu provodne zone TiO_2 , što predstavlja pogonsku silu za prenos elektrona sa V_2O_5 na TiO_2 . Takođe, pozicija valentne zone V_2O_5 u odnosu na TiO_2 obezbeđuje pogonsku silu za transport šupljina sa TiO_2 na V_2O_5 . Uspostavljena kaskadna raspodela energetskih nivoa omogućava bolje razdvajanje nosilaca naelektrisanja, smanjivanje rekombinacije i gubitaka, čime se poboljšava fotoaktivnost.



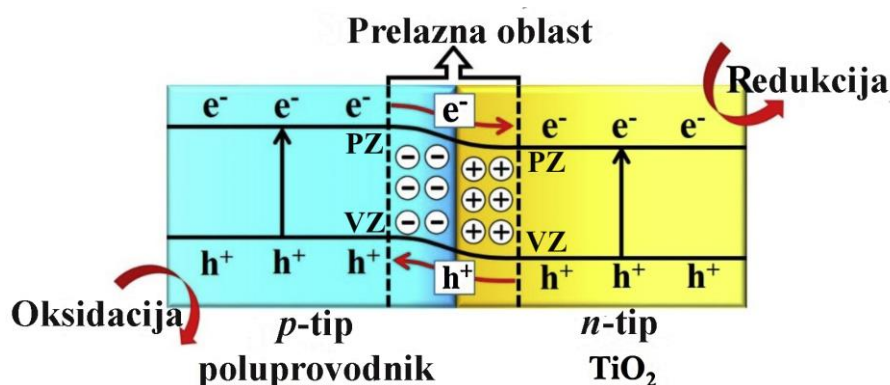
Slika 2.3.4. Šematski prikaz pozicije energetske stanja TiO_2 i V_2O_5 poluprovodnika; pozicije energetske stanja poluprovodnika nakon usklađivanja Fermijevih nivoa sa mehanizmom razdvajanja nosilaca naelektrisanja (PZ – provodna zona, VZ – valentna zona, E_f – Fermijev nivo) [109].

Heterospoj $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ može se formirati na različite načine. Vang (Wang) i saradnici su sintetisali nanovlakna TiO_2 primenom metode elektrospininga, a zatim su deponovali V_2O_5 metodom radio-frekventnog spaterovanja (RF – engl. *Radio-frequency*). Dobijena su nanovlakna glatkih zidova, koja su zatim žarena na $300\text{ }^\circ\text{C}$, 2 h, pri čemu se formirala razgranata 1D nanostruktura $\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$. Zidovi nanovlakana više nisu bili glatki, već su se formirali mali ogranci na zidovima vlakna, koji su pretežno bili sačinjeni od V i O, dok su sama vlakna bila pretežno od Ti i O elemenata. 1D razgranata nanostruktura $\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ pokazala je bržu razgradnju boje rodijum B u odnosu na čista nanovlakna TiO_2 , pod dejstvom vidljivog dela svetla. Vang i saradnici su objasnili da upravo sprezanje TiO_2 sa V_2O_5 omogućava bolje razdvajanje elektrona i šupljina, čime se smanjuje procenat rekombinacije, a razdvajaju se i centri oksidacije i redukcije, jer se na nanovlaknima skupljaju elektroni, dok se na granama skupljaju šupljine. Iz tog razloga je važno da se površina TiO_2 ne pokrije kompletno V_2O_5 poluprovodnikom, kako se ne bi blokirala mesta redukcije [110,111]. Džou (Zhou) i saradnici su dodatno poboljšali razdvajanje nosilaca naelektrisanja u sistemu $\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$. Naime, sintetisali su nanočestice TiO_2 , sa različitim odnosom faze anatasa i rutila, na koje su zatim deponovali V_2O_5 , potapanjem praha u vodeni rastvor amonijum-metavanadata (NH_4VO_3). Sama kombinacija kristalne strukture (anatas-rutil) pokazuje fotokatalitičku aktivnost koja je dodatno poboljšana dodavanjem V_2O_5 . Na ovaj način se formira kaskada energetske nivoa između anatasa, rutila i V_2O_5 , što dodatno povećava pogonsku silu, a time smanjuje rekombinaciju nosilaca naelektrisanja (slika 2.3.5.). Takođe su zapazili da sa povećanjem koncentracije V_2O_5 smanjuje fotokatalitička aktivnost, zato što se smanjuje broj centara za adsorpciju [112].



Slika 2.3.5. Kaskadna raspodela energetskih nivoa antasa, rutila i V_2O_5 i mehanizam fotooksidacije žive [112].

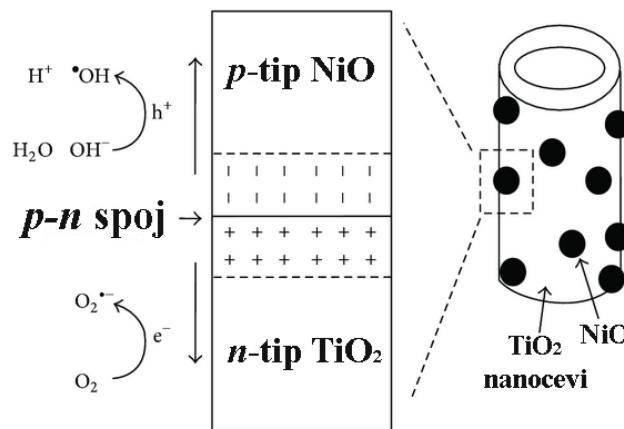
Drugi način formiranja heterospoja jeste sparivanje TiO_2 , koji je n -poluprovodnik, sa p -poluprovodnikom, pri čemu dolazi do formiranja $p-n$ spoja. Elektroni su većinski nosioci naelektrisanja u n -oblasti, dok su šupljine manjinski nosioci. U p -oblasti je suprotna situacija: većinski nosioci naelektrisanja su šupljine, a manjinski su elektroni. To dovodi do migracije šupljina iz oblasti koja je bogatija pozitivnim naelektrisanjem u oblast koja je u tom pogledu siromašnija, tj. iz p -oblasti u n -oblast. Takođe, elektroni iz n -oblasti prelaze u p -oblast. Zbog migracije naelektrisanja dolazi do promene većinskih nosilaca naelektrisanja uz sam $p-n$ spoj, tj. dolazi do formiranja *prelazne oblasti*. U prelaznoj oblasti se formira unutrašnje električno polje. Kada se osvetli $p-n$ spoj, oba poluprovodnika će apsorbovati svetlost, pri čemu će se formirati nosioci naelektrisanja u oba poluprovodnika. Međutim, zbog prisustva unutrašnjeg električnog polja u $p-n$ spoju će doći do razdvajanja naelektrisanja, te će elektroni iz p -poluprovodnika difundovati ka TiO_2 i obrnuto, šupljine iz TiO_2 u p -poluprovodnik (slika 2.3.6.) [113].



Slika 2.3.6. Šematski prikaz $p-n$ spoja: TiO_2 poluprovodnik sa p -poluprovodnikom [113].

Primer za to je heterospoj na bazi TiO_2 i NiO. Sim i saradnici su sintetisali TiO_2 nanocevi, andoizacijom pločice titana, na kojima su deponovali nanočestice NiO impregnacijom iz tečne faze

(engl. *wet impregnation method*). Rezultati su potvrdili da TiO₂-NiO pokazuje bolju fotokatalitičku efikasnost u odnosu na TiO₂ za razgradnju metilensko plave i ne zavisi od koncentracije NiO (slika 2.3.7.) [114].



Slika 2.3.7. Šematski prikaz transporta nosilaca naelektrisanja u *p-n* spoju TiO₂ nanocevi-NiO [114].

Brito i saradnici su sintetisali TiO₂ nanocevi anodizacijom pločice titana na koje su deponovali nanočestice Cu_xO. Ispitali su fotoelektrohemijsko razlaganje vode i zapazili poboljšanje vrednosti fotostruje i povećanu proizvodnju H₂. Prema autorima, do poboljšanja je došlo upravo zbog formiranja *p-n* spoja između ova dva poluprovodnika [115].

2.3.2.2. Deponovanje senzivatora u vidu kvantnih tačaka

Kvantne tačke ili nanotačke (engl. *quantum dot*, QD) su poluprovodnički kristali koji sadrže od 100 do 10.000 atoma. Naziv su dobili po kvantnom efektu koji se javlja usled smanjenja veličine čestice. Kada se veličina kristala smanji do veličine Borovog radijusa, dolazi do ograničavanja prostorne dimenzije nosilaca naelektrisanja. Pošto su kvantne tačke 0D morfologije, ograničeno je kretanje elektrona i šupljina u sve tri dimenzije. Zbog toga dolazi do cepanja postojećih energetske stanja na uže energetske zone koje podsećaju na energetske raspodelu atoma [116, 117]. Posledica toga je širenje zabranjene zone poluprovodnika, zbog čega dolazi do plavog pomeraja apsorpcione granice, odnosno pomeraja ka nižim talasnim dužinama u odnosu na makrodimeziju materijala. Prednost kvantnih tačaka je upravo u mogućnosti podešavanja širine zabranjene zone kako bi se apsorbovao širok spektar sunčevog zračenja. Širina zabranjene zone se podešava tokom sinteze, kontrolisanjem dimenzije kvantnih tačaka [118]. Veličine kvantnih tački mogu se okvirno izračunati primenom modela efektivne mase – EMM (engl. *Effective mass model*) [119, 120].

$$E_g^* = E_g^{bulk} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2r^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1,8e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 r} - \frac{0,124e^2}{\hbar^2(4\pi\epsilon_r\epsilon_0 r)^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right)^{-1} \quad (12)$$

gde su:

E_g^{bulk} – širina zabranjene zone makromaterijala (*bulk*) (J)

E_g^* – širina zabranjene zone kvantne tačke (J)

\hbar – redukovana Plankova konstanta = $1,05457168 \times 10^{-34}$ Js

r – poluprečnik čestice

m_o – masa slobodnog elektrona = $9,11 \times 10^{-31}$ kg

m_e^* – efektivna masa elektrona iz provodne zone

m_h^* – efektivna masa šupljine iz valentne zone

e – elementarno naelektrisanje = $1,602 \times 10^{-19}$ C

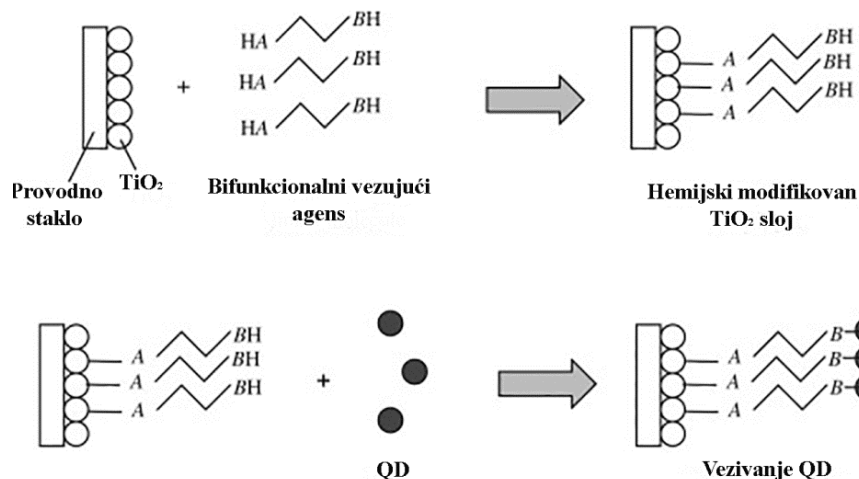
ϵ_o – dielektrična konstanta vakuuma = $8,854 \times 10^{-12}$ C²N⁻¹m⁻¹

ϵ_r – dielektrična konstanta materijala.

Pored mogućnosti da se kontroliše širina zabranjene zone, prednost kvantnih tačaka je i višestruko stvaranje pobuđenih elektrona (engl. *Multiexciton generation*). Dolazi, naime, do višestrukog generisanja para elektron–šupljina samo jednim fotonom svetlosti. Ovim se omogućava veće iskorišćenje sunčeve energije [26, 121].

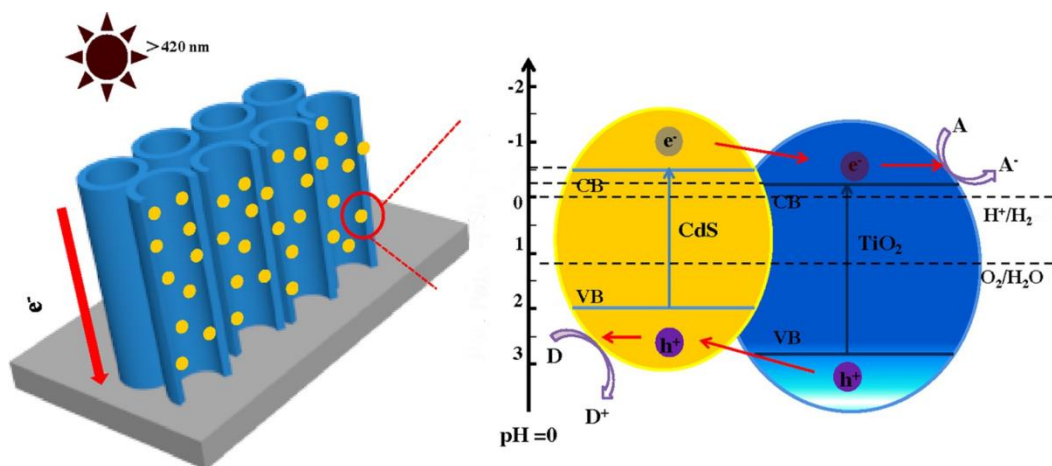
Najčešće korišćene kvantne tačke su jedinjenja halkogenih elemenata, kao što su CdSe, CdTe, CdS, CdS₂Se, PbS, InAs, Bi₂S₃. Kadmijum-sulfid ima prednost naspram drugih poluprovodnika, jer je položaj provodne zone za 0,5 eV viši od provodne zone TiO₂. Poluprovodnik je *n*-tipa a širina zabranjene zone je 2,42 eV, što znači da apsorbuje svetlost do 512 nm [122].

Postoje različite metode za sintezu i deponovanje kvantnih tačaka na površinu TiO₂ i one se mogu klasifikovati u dve osnovne: *in-situ* (sinteza CdS se dešava na samom TiO₂) i *ex-situ* (prvo se sintetišu QD, pa se onda nanose na TiO₂). Najpoznatije *in-situ* tehnike su hemijska depozicija iz tečne faze (engl. *chemical bath deposition*-CBD) i sukcesivna adsorpcija sloja jona i reakcija (engl. *successive ion-layer adsorption and reaction*-SILAR). Kod hemijske depozicije iz tečne faze, TiO₂ se potapa u rastvor sa Cd²⁺ i S²⁻ jonima, dok se kod SILAR metode rastvor Cd²⁺ i rastvor S²⁻ jona nalaze u odvojenim sudovima, tako da se TiO₂ potapa prvo u jedan a zatim u drugi rastvor i tako naizmenično. Obe tehnike su lake za izvođenje i jeftine, ali mana im je nemogućnost kontrole raspodele veličina QD i sklonost ka aglomeraciji. Kod *ex-situ* tehnika koriste se bifunkcionalni vezujući agensi koji se jednim krajem vezuju za QD, a drugim za TiO₂. Za bifunkcionalne vezujuće agense se koriste karboksilne kiseline: tioglikolna (TGA), merkaptopropionska (MPA), tiolsirćetna i 2,3-dimerkaptosukcinska (DMSA). Jedan kraj ovih kiselina je COOH grupa koja se vezuje za TiO₂ površinu, dok se tiol grupe –SH vezuju za CdS (slika 2.3.8.) [26]. Pored karboksilnih kiselina koriste se i merkaptosilani ((OCH₃)₃Si-(CH₂)₃-SH) [123].



Slika 2.3.8. Šematski prikaz vezivanja QD za površinu TiO_2 pomoću bifunkcionalnog vezujućeg agensa [26].

Tajeb (Taieb) i saradnici su sintetisali TiO_2 nanocevi na pločici titana anodizacijom, a zatim su ih potopili u rastvor CdS i poliola tokom 24 h. Na SEM i TEM mikrografijama su uočili agregaciju nanočestica CdS na površini nanocevi, ali i četiri puta veću fotostruju u odnosu na TiO_2 bez CdS QD. Pozicije provodnih zona u TiO_2 i CdS omogućavaju transport elektrona iz CdS u TiO_2 . Na taj način, više elektrona se akumulira u TiO_2 , a više šupljina se skuplja u CdS, kao što je prikazano na slici 2.3.9. [124].



Slika 2.3.9. Šematski prikaz spreznjenja TiO_2 nanocevi i CdS QD za fotokatalitičku primenu [125].

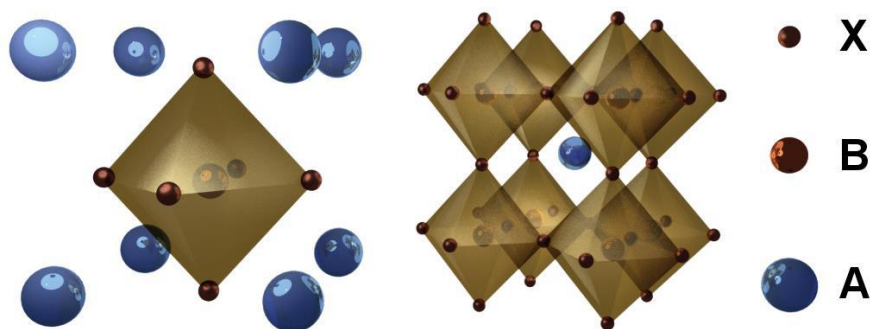
Fuđisima (Fujisima) i saradnici su poboljšali prekrivenost TiO_2 nanocevi na provodnom staklu kvantnim tačkama CdS kombinujući SILAR metodu sa fotodepozicijom. Naime, primenom ultraljubičastog zračenja talasne dužine od 310 nm do 400 nm tokom potapanja TiO_2 nanocevi u rastvor Cd^{2+} i S^{2-} poboljšava se depozicija CdS QD na nanocevima. Za vezujući agens koristili su merkaptosirćetnu kiselinu (MAA) i uočili su da sa povećanjem koncentracije MAA opada veličina čestica CdS sa 6 nm na 4 nm [126]. Sije (Xie) i saradnici su upotrebom ultrazvučne sonikacije tokom CBD sinteze olakšali ulazak CdS kvantnih tačaka unutar nanocevi, čime se sprečila njihova aglomeracija na vrhu nanocevi. Zbog bolje raspodele CdS na TiO_2 , fotokatalitička aktivnost se

poboljšala [127]. Gonzales-Moja (Gonzales-Moya) i saradnici su sintetisali TiO₂ nanocevi na pločici titana, a za sintezu i deponovanje CdS su koristili *in-situ* hidrotermalnu metodu sa MPA vezujućim agensom. Dobili su čestice veličine od 2,3 nm do 5,6 nm, koje su se aglomerisale na vrhu nanocevi, dok je koncentracija Cd iznosila 2,93 at.%, a pokrivenost TiO₂ je bila oko 21 % [128]. Bjelajac i saradnici su ispitali uticaj koncentracije merkaptosilana na veličinu CdS nanočestica, kao i uticaj vremena potapanja TiO₂ nanocevi u CdS disperziju na optičke osobine TiO₂ nanocevi. Zaključili su da je optimalna koncentracija MS 0,2 mM, dok je optimalno vreme potapanja 24h, te da se u tim uslovima poboljšavaju optičke osobine TiO₂-CdS [129]. Votson (Watson) i saradnici su došli do zaključka da transport elektrona sa CdS na TiO₂ zavisi od dužine lanca vezujućeg agensa. Naime, transport elektrona se smanjuje kako raste dužina lanca vezujućeg agensa a time se pogoršava fotokataliza [130,131]. Takođe, kada se smanjuje veličina kvantnih tačaka, transport elektrona od QD ka TiO₂ je brži, sa samim tim je i fotoaktivnost bolja [132].

Za deponovanje QD koriste se i fizički postupci, kao što je pulsna laserska depozicija – PLD. PLD se zasniva na principu usmerenog laserskog zračenje na metu koja je sačinjena od materijala koji se deponuje, pri čemu dolazi do izbacivanja jona/atoma/molekula sa površine mete. Bjelajac i saradnici su koristili PLD za nanošenje CdS QD na TiO₂ nanocevi dobijene anodizacijom pločice titana. Ispitali su uticaj broja pulseva lasera na strukturu, količinu i raspodelu CdS čestica [133]. Uočili su da je optimalan broj pulseva za optimalnu efikasnost solarne ćelije sa kvantnim tačkama 150. Pri nižim vrednostima pulseva, fotonaponske karakteristike ćelije opadaju, dok se pri većim deponuje višak CdS koji zatvara nanocevi. U cilju daljeg poboljšanja deponovanja CdS na TiO₂ nanocevi, Bjelajac i saradnici su primenili pulsnu lasersku depoziciju potpomognutu matricom [134]. U ovu svrhu su koristili metu dobijenu zamrzavanjem disperzije CdS nanočestica. Pre zamrzavanja mete, disperzija CdS je tretirana mikrotalasima, 10 puta po 1 minut. Zaključili su da primena mikrotalasa omogućava formiranje kompleksa Cd(S)-DMSO između CdS i TiO₂, koji omogućava bolji kontakt, što dalje poboljšava prenos elektrona, a time poboljšava fotoefikasnost, u odnosu na uzorak koji nije tretiran mikrotalasima.

2.3.2.4. Primena organometalnih jedinjenja kao senzivatora

Perovskiti su grupa materijala opšte formule ABX₃, gde je X obično anjon kiseonika ili halogenih elemenata, dok su A i B katjoni različitih veličina. Manji katjon B i anjoni X sačinjavaju BX₆ oktaedre koji formiraju trodimenzionalnu mrežu tako što dele rogljeve, dok se u sredini te mreže nalazi veći katjon A (slika 2.3.10.) [135].



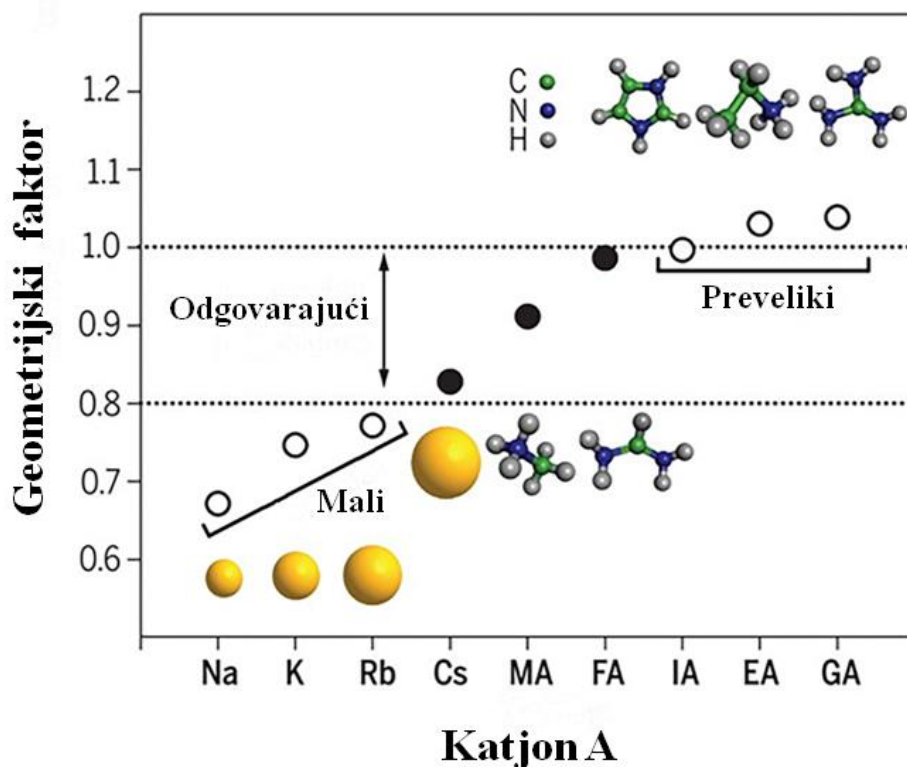
Slika 2.3.10. Kubna kristalna struktura perovskita opšte formule ABX_3 [136].

U zavisnosti od toga da li je X anjon kiseonika ili halogenih elemenata, perovskiti se dele u dve grupe: neorganski ABO_3 i halogeni ABX_3 . Neorganski perovskiti se dele na dopirane i svojstvene perovskite, dok se halogeni perovskiti dele na alkalno-halidne perovskite i organometalne-halogene perovskite [137]. Najviše su istraživani kiseonični perovskiti, koje odlikuju dobre električne i feroelektrične osobine, kao i superprovodljivost. Međutim, poslednjih godina, organometalni-halogeni perovskiti privukli su veliku pažnju zbog svog fotonaponskog efekta. Ova vrsta perovskita sadrži organski deo na poziciji katjona A, koji je najčešće alifatični ili aromatični amin (MA-metilamin $CH_3NH_3^+$, EA-etilamin $CH_3CH_2NH_2^+$, FA-formamidin $HC(NH_2)_2^+$). Poziciju B zauzimaju joni dvovalentnih metala, kao što su Pb^{2+} , Sn^{2+} , Mn^{2+} i drugi. Najpoznatiji predstavnik organometalnog perovskita je metilamonijumolovo-trijodid, $CH_3NH_3PbI_3$ ($MAPbI_3$).

Stabilnost perovskitne strukture zavisi od vrednosti jonskih radijusa i definisana je preko Goldšmitovog (geometrijskog) faktora stabilnosti (engl. *geometric tolerance factor*) [138]:

$$t_g = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (13)$$

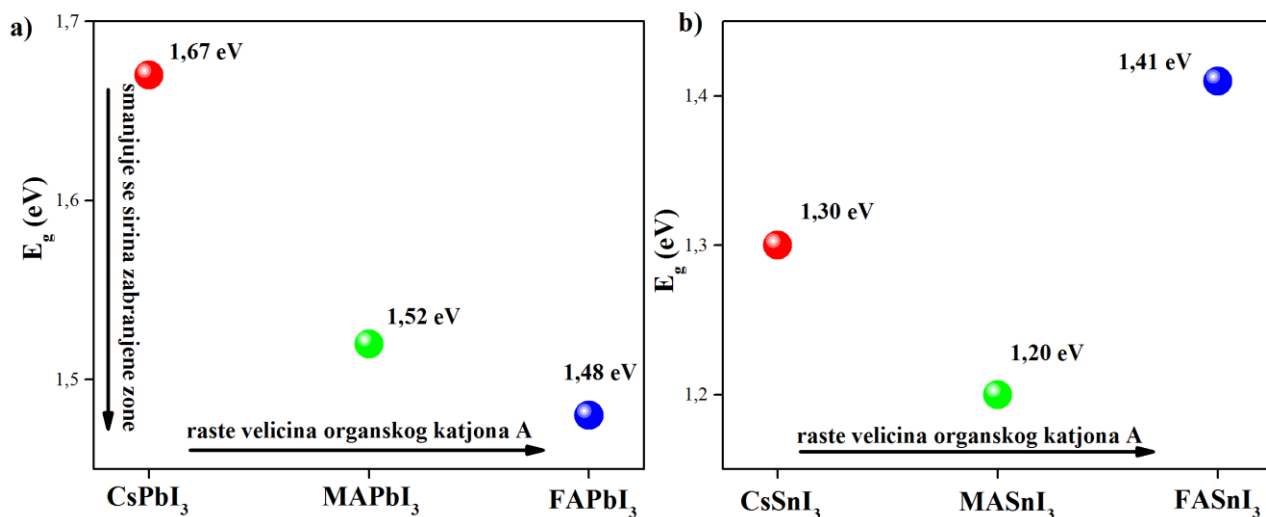
gde su r_A , r_B i r_X jonski radijusi katjona A, katjona B i anjona halogenih elemenata X. Perovskitna struktura je najstabilnija kada je Goldšmitov faktor 1, tačnije u kubnoj strukturi. Za $t_g < 1$ dolazi do distorzije jedinične ćelije i smanjivanja simetrije. Pri nižem Goldšmitovom faktoru, 0,7–0,9, favorizovane su tetragonalna, ortorombična i rombična struktura [139]. Jonski prečnik Pb^{2+} je 0,132 nm, za Γ^- je 0,206 nm i 0,18 nm za $CH_3NH_3^-$, a geometrijski faktor za $CH_3NH_3PbI_3$ iznosi 0,81. Zbog toga $CH_3NH_3PbI_3$ ima tetragonalnu strukturu na sobnoj temperaturi [140]. Kada se Γ^- jon zameni manjim Br^- jonom, dolazi do male promene faktora $t_g = 0,82$, zbog čega se očekivalo da $MAPbBr_3$ ima tetragonalnu strukturu kao $MAPbI_3$, ali eksperimentalno je dokazano da $MAPbBr_3$ na sobnoj temperaturi ima kubnu strukturu [141]. FA jon je veći od MA, zbog čega se povećava vrednost t_g faktora i favorizovana je kubna struktura, koja je i eksperimentalno dokazana [142]. Na slici 2.3.11. prikazan je uticaj vrste katjona A na stabilnost perovskita, gde se uočava da su najstabilniji perovskiti sa katjonima cezijum (Cs), MA i FA [143]. Tetragonalna struktura perovskita prelazi u kubnu strukturu pri višim temperaturama. To se kod $MAPbI_3$ dešava na 54,35 °C, dok je pri niskim temperaturama favorizovana ortorombična struktura [144].



Slika 2.3.11. Goldšmitov faktor za perovskit APbI_3 u zavisnosti od vrste katjona A: ako su veoma mali (Na, K, Rb), adekvatni (Cs, MA, FA) i veliki (IA – imidazol, EA – etilamin, GA – guandin) [145].

Perovskiti imaju niz prednosti u odnosu na druge fotoaktivne materijale: mogućnost podešavanja širine zabranjene zone, a samim tim i optičkih osobina; visok koeficijent apsorpcije u vidljivom delu spektra; veliku dužinu difuzije nosilaca naelektrisanja; veliku mobilnost nosilaca naelektrisanja; nisku neradijativnu rekombinaciju.

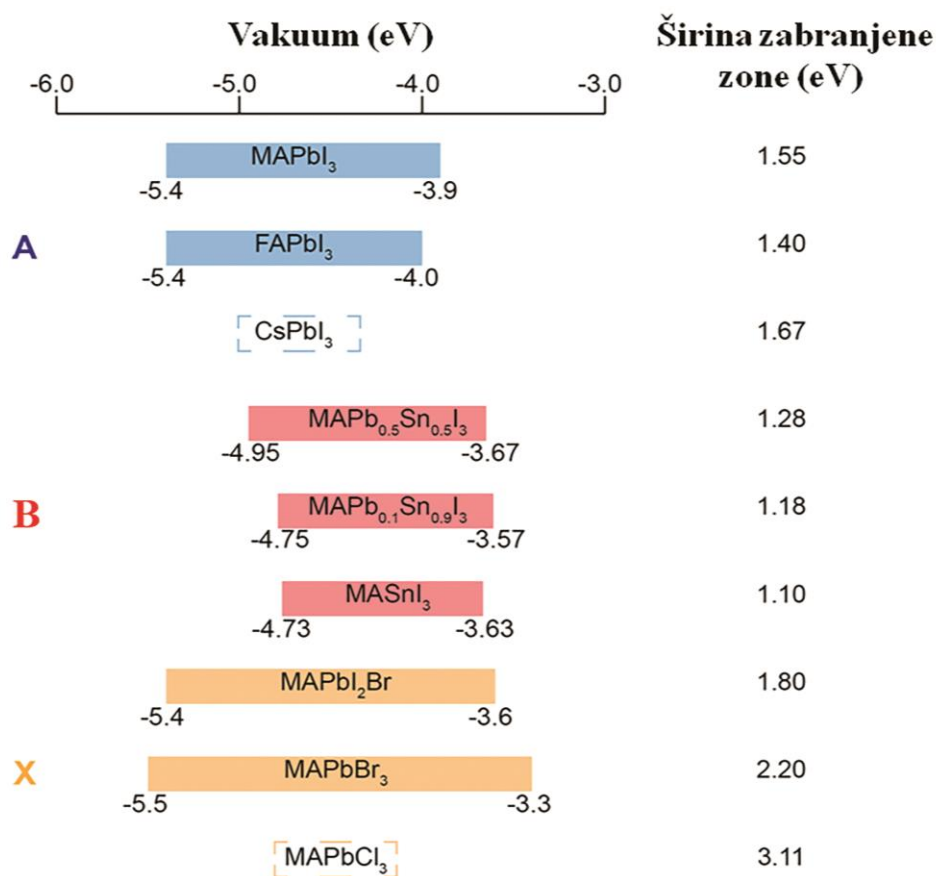
Elektronsku strukturu organometalnih perovskita formiraju neorganski joni, te tako u slučaju MAPbI_3 valentnu zonu čini σ -vezujuća Pb 6s – I 5p orbitala, dok provodnu zonu formira σ -antivezujuća Pb 6p – I 2s i π -antivezujuća Pb 6p – I 2p orbitale. Organski katjon ne učestvuje u formiranju elektronske strukture, ali utiče na simetriju oktaedra PbI_6 i na vezu Pb-I, a time i na zabranjenu zonu i optička svojstva. Kombinovanjem različitih katjona i anjona može se uticati na širinu zabranjene zone, što je od velikog značaja za primenu u fotonaponskim sistemima. Zamenom katjona metilamina (CH_3NH_2^+) većim formamidin katjonom ($\text{HC}(\text{NH}_2)_2^+$) menja se simetrija oktaedra PbI_6 , usled čega dolazi do smanjivanja širine zabranjene zone [140]. Međutim, ovaj trend se menja zamenom Pb^{2+} jona manjim jonom kalaja, Sn^{2+} . To dovodi do smanjenja širine zabranjene zone, ali, sa druge strane, smanjuje se stabilnost jedinjenja (slika 2.3.12. i tabela 2.3.1.) [137]. Veličina halogenog anjona utiče na širinu zabranjene zone MAPbX_3 , tako što sa smanjenjem veličine halogenog anjona raste širina zabranjenje zone (tabela 2.3.1.) [146]. Kako bi se apsorbovao kompletan sunčev spektar, sintetišu se perovskiti sa različitom kombinacijom anjona: $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ i $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$. Na slici 2.3.13. prikazana je zavisnost širine zabranjene zone od vrste katjona A, B i anjona X.



Slika 2.3.12. Uticaj veličine katjona A na širinu zabranjene zone perovskita za: a) perovskit sa Pb^{2+} kao katjonom B, b) perovskit sa Sn^{2+} kao katjonom B [137].

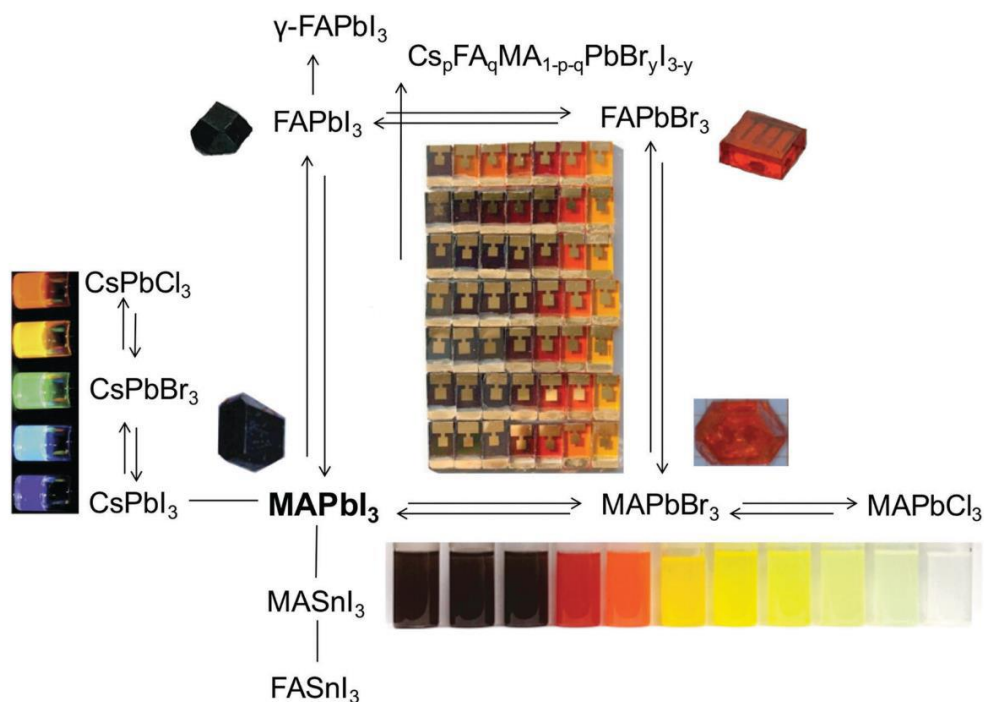
Tabela 2.3.1. Uticaj vrste katjona i anjona na širinu zabranjene zone perovskita [136].

Element perovskita	Uticaj atomskog faktora	Širina zabranjene zone, E_g
Katjon A	Smanjivanje veličina katjona $R_{FA^+} > R_{MA^+} > R_{Cs^+}$	Raste E_g $FAPbI_3 < MAPbI_3 < CsPbI_3$
Katjon B	Smanjivanje ugla veze X-B-X $Ge(166,27) > Sn(159,61) > Pb(155,19)$	Raste E_g $AGePI_3 < ASnI_3 < APbI_3$
Anjoni halogenih elemenata	$R_I > R_{Br^-} > R_{Cl^-}$	$MAPbCl_3 > MAPbBr_3 > MAPbI_3$



Slika 2.3.13. Uticaj vrste katjona A, katjona B i anjona X na širinu zabranjene zone perovskita [136, 147].

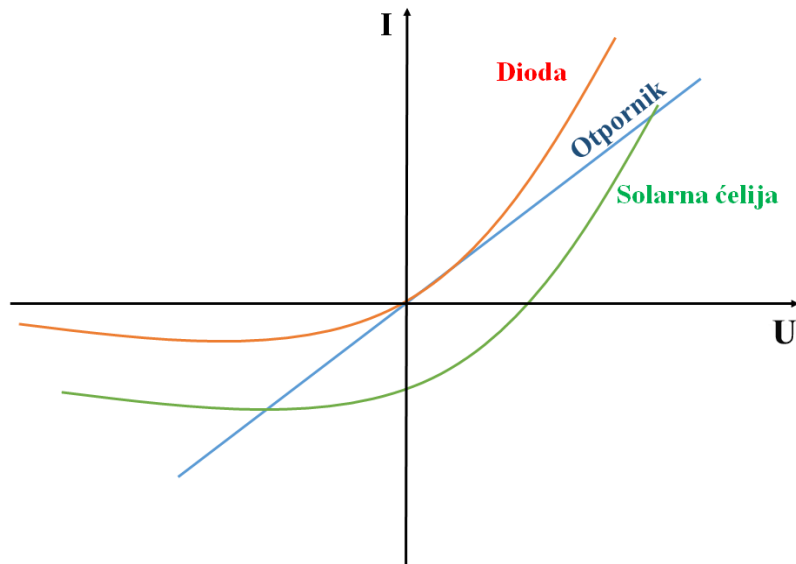
Pošto se supstitucijom anjona i katjona utiče na širinu zabranjenje zone, samim tim se utiče i na optičke osobine perovskita, kao što se vidi na slici 2.3.14.



Slika 2.3.14. Šematski prikaz i fotografije izgleda perovskita prilikom supstitucije katjona i anjona kod MAPbI_3 [143].

Pored mogućnosti podešavanja širine zabranjene zone i optičkih svojstava, organometalne perovskite odlikuje i visok koeficijent apsorpcije, kao i dugački putevi difuzije nosilaca naelektrisanja. Vrednosti lineranog koeficijenta apsorpcije su u opsegu 10^4 – 10^5 cm^{-1} u vidljivom delu spektra, što omogućava primenu perovskita u tankom sloju, čime se skraćuje put nosilaca naelektrisanja, a time se smanjuju rekombinacije. Za poluprovodnike koji se koriste u fotonaponskim uređajima veoma je bitna velika dužina difuzije nosilaca naelektrisanja. Dužina difuzije nosilaca naelektrisanja kod $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ je 100 nm [148], dok kod monokristala ide čak do 175 μm [149]. Na dužinu difuzije elektrona utiču pokretljivost i životni vek elektrona. Pošto elektroni i šupljine u $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ imaju malu efektivnu masu ($m_e = 0,23 m_0$, i $m_h = 0,29 m_0$) [150], $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ se odlikuje velikom pokretljivošću nosilaca naelektrisanja: $7,5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ za elektrone [151], dok je za šupljine od 12,5 do 66 $\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [152]. Odlikuju se i dugim životnim vekom i niskom stopom rekombinacije.

Upravo zbog niza prednosti, perovskiti su našli primenu u fotodetektorima. Fotodetektori su uređaji koji pretvaraju sunčevu svetlost u električni signal. Razlikuju se fotonaponski uređaji, ili tzv. solarne ćelije, i fotoprovodnici. Kod solarne ćelije, nosioci naelektrisanja stvoreni ozračivanjem razdvajaju se zbog prisustva električnog polja u p - n spoju, dok se kod fotoprovodnika to dešava pod dejstvom električnog polja iz spoljašnjeg izvora. Karakteristike fotodetektora se određuju snimanjem strujno-naponskih karakteristika (I - U). I - U kriva prikazuje zavisnost struje koja protiče kroz električni uređaj i primenjenog napona, a ovo daje informacije o tome kako uređaj radi. Na slici 2.3.15. prikazane su tipične I - U krive. Najjednostavniju I - U krivu daje otpornik. Predstavljena je lineranom zavisnošću između primenjenog napona i izmerene struje, što je definisano Ohmovim zakonom. Na grafiku se vidi kao prava linija (plave boje) koja prolazi kroz koordinatni početak. Diode predstavljaju poluprovodnički p - n spoj, zbog čega se na slici 2.3.15. uočava nelinearna zavisnost između struje i napona (crvena i zelena linija na slici 2.3.15.) [153].



Slika 2.3.15. Tipične I - U karakteristike otpornika (plava linija), poluprovodničke diode (crvena linija) i solarne ćelije (zelena linija) [153].

Karakteristike fotodetektora su fotostruja, faktor osetljivosti i vreme odziva. Fotostruja (I_{ph}) predstavlja povećanje struje nakon osvetljavanja materijala i može se predstaviti sledećom jednačinom:

$$I_{ph} = I_{svetlost} - I_{mrak} \quad (14)$$

gde je:

$I_{svetlost}$ – struja koja prolazi kroz uređaj tokom osvetljavanja

I_{mrak} – struja u mraku

Osetljivost (engl. *Responsivity*) je faktor koji pokazuje koliko efikasno fotodetektor reaguje na svetlost a izračunava se iz odnosa fotostruje i snage upadne svetlosti ($P_{svetlost}$):

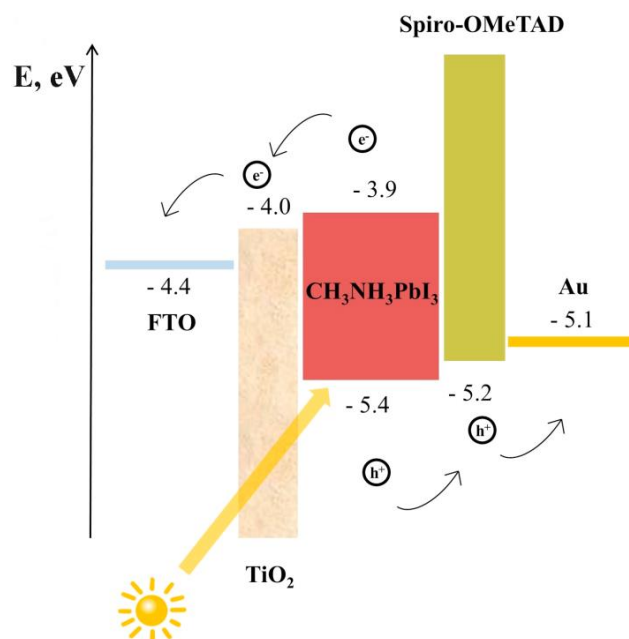
$$R = \frac{I_{ph}}{P_{svetlost}} \quad (15)$$

Vreme odziva (engl. *response time*) je definisano vremenom uspona – t_r (engl. *rise time*), i vremenom pada – t_f (engl. *time fall*). Vreme uspona predstavlja vreme za koji strujni odziv poraste od 10 % do 90 % kada se osvetli fotodetektor, dok vreme pada predstavlja vreme za koje strujni odziv opadne sa 90% na 10% svoje maksimalne vrednosti nakon prestanka osvetljenja.

Ksi (Xia) i saradnici [154] su sintetisali fotodetektor na bazi mezoporoznog sloja TiO_2 i polikristalnog filma $CH_3NH_3PbI_3$. Zapazili su da je osetljivost porasla sa $0,16 \mu A W^{-1}$ na $0,49 \mu A W^{-1}$ u poređenju sa TiO_2 fotodetektorom bez perovskita, dok se vreme uspona smanjilo sa

2,7 s na 0,02 s (3 V i intezitet svetlosti 100 mW cm^{-2}). Džou (Zhou) i saradnici [155] su sintetisali fotodetektor na bazi TiO_2 nanoštapići/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, čija je osetljivost iznosila $0,26$ i $0,85 \text{ A W}^{-1}$ za UV (364 nm) i vidljivi deo spektra (494 nm), redom. Andričević i saradnici [156] su napravili fotodetektor, na bazi MAPbBr_3 monokristala i ugljeničnih nanožica, koji je detektovao svetlost veoma malog inteziteta ($\sim 20 \text{ nW}$) od UV oblasti do 550 nm. Zabeležena je osetljivost od 290 mA W^{-1} na 2 V i vreme uspona od 0,4 s (vreme pada je 0,53 s). Brže vreme uspona ($< 500 \mu\text{s}$) i veća osetljivost (5 mA W^{-1}) zabeleženi su za fotodetektor MAPbI_3 nanožice/Pt koji su sintetisali Horvat (Horvath) i saradnici, pri osvetljenju od 340 nW i naponu od 1 V [157]. Veoma visoku osetljivost fotodetektora na bazi nanožica MAPbI_3 i grafena su dobili Spina i saradnici i iznosi $2,6 \times 10^6 \text{ A W}^{-1}$ pri vrlo niskom intezitetu svetla od svega $\sim 3 \text{ pW}$ i niskom naponu od 10 mV [158].

Prva perovskitna solarna ćelija sintetisana je 2009. godine, kada je boja na bazi rutenijuma (N719) zamenjena perovskitom (MAPbBr_3 i MAPbI_3) u solarnoj ćeliji sa fotoosetljivom bojom (DSSC) [159]. Perovskitni materijal se pokazao kao bolji u odnosu na boju N719, jer poseduje 10 puta veći koeficijent apsorpcije. Međutim, tečni elektrolit prisutan u tom tipu ćelije doveo je do rastvaranja perovskita, zbog čega je ćelija imala kratak vek trajanja. Tek 2011. godine, sa uvođenjem čvrstog materijala za transportovanje šupljina (HTM), počinje intenzivniji razvoj perovskitnih solarnih ćelija [160]. Perovskitne solarne ćelije se obično sastoje od materijala za transport elektrona (engl. *electron transport material*, ETM) i materijala za transport šupljina (HTM). Između ova dva sloja nalazi se sloj perovskita. Materijal za transport elektrona su *n*-poluprovodnici koji se nanose na provodno FTO staklo. Od *n*-poluprovodnika koriste se mezoporozni ZnO , Al_2O_3 , TiO_2 [27], dok se za HTM koriste organska jedinjenja, kao što su spiro-OMeTAD, P3HT ili neorganska jedinjenja CuIn i CuSCN [27]. Na slici 2.3.16. prikazan je energetska dijagram tipične perovskitne solarne ćelije sa energetskim nivoima materijala koji formiraju ovu vrstu solarne ćelije. Donja ivica provodne zone ETM mora biti niža od provodne zone perovskitnog materijala, dok valentna zona HTM mora biti viša od valentne zone perovskita. Na taj način, nakon generisanja nosilaca naelektrisanja u perovskitu, dolazi do boljeg razdvajanja elektrona i šupljina. Naime, elektroni se kreću ka TiO_2 i preko provodnog stakla ulaze u kolo sve do katode. Šupljine se transportuju do HTM, pa do katode, gde se susreću sa elektronima, i tu dolazi do njihove rekombinacije [161]. Efikasnost perovskitne solarne ćelije povećana je od 3,8% do 20% u kratkom vremenskom periodu, od svega 5 godina [162].



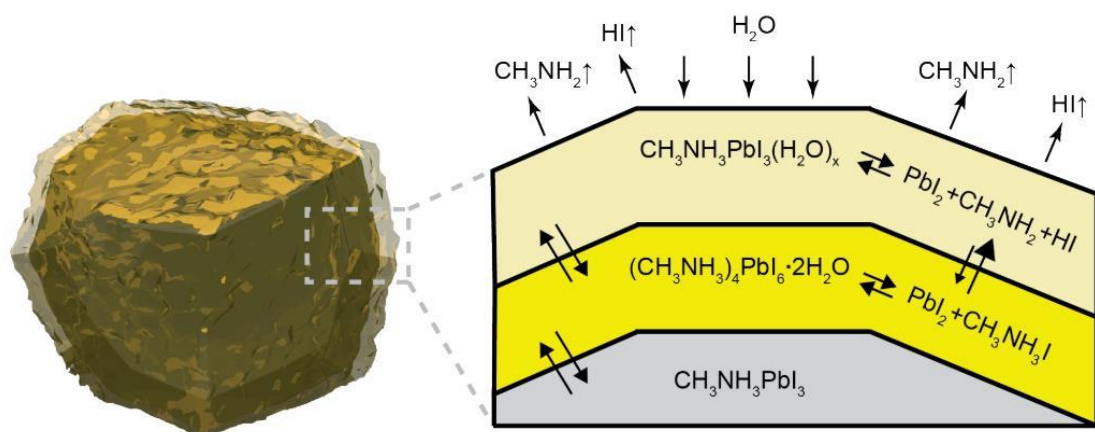
Slike 2.3.16. Energetska dijagram tipične solarne ćelije sa energetskim nivoima materijala od kojih je sačinjena [161].

Karakteristike solarne ćelije određuju se na osnovu podataka koji se dobijaju snimanjem strujno-naponske karakteristike. Standardna merenja se izvode kada se ćelija osvetli simuliranim sunčevim zračenjem (AM 1,5G ili 100 mW cm^{-2}), dok se meri strujni odziv pri zadanom naponu.

Perovskitne solarne ćelije se po ceni i efikasnosti sve više približavaju silicijumskim solarnim ćelijama, ali zbog nedovoljne stabilnosti i dalje nisu konkurentne silicijumskim solarnim ćelijama. Nekoliko faktora utiče na stabilnost perovskitnog materijala.

Prilikom snimanja strujno-naponskih karakteristika perovskita zapaža se pojava histerezisa. Naime, pri direktnoj (*forward bias*) i pri inverznoj polarizaciji (*reverse bias*) I-V kriva ide suprotnim putanjama. Zbog ove pojave performanse perovskitnih uređaja su smanjene. Histerezna kriva zavisi kako od samog perovskitnog materijala, tako i od tipa kontakta i načina snimanja (brzina snimanja, spoljašnjeg električnog polja, prekondicioniranje). Tačni uzrok histerezisa nije u potpunosti razjašnjen, ali postoje određene pretpostavke, npr. da su posledica feroelektričnog efekta, migracije jona, zarobljavanja nosilaca naelektrisanja. Postoji nekoliko pristupa koji mogu da dovedu do smanjenja histerezisne petlje, kao što je smanjivanje rekombinacije nosilaca naelektrisanja sintezom monokristala, smanjivanje migracije jona i povećanje transfera nosilaca naelektrisanja [163].

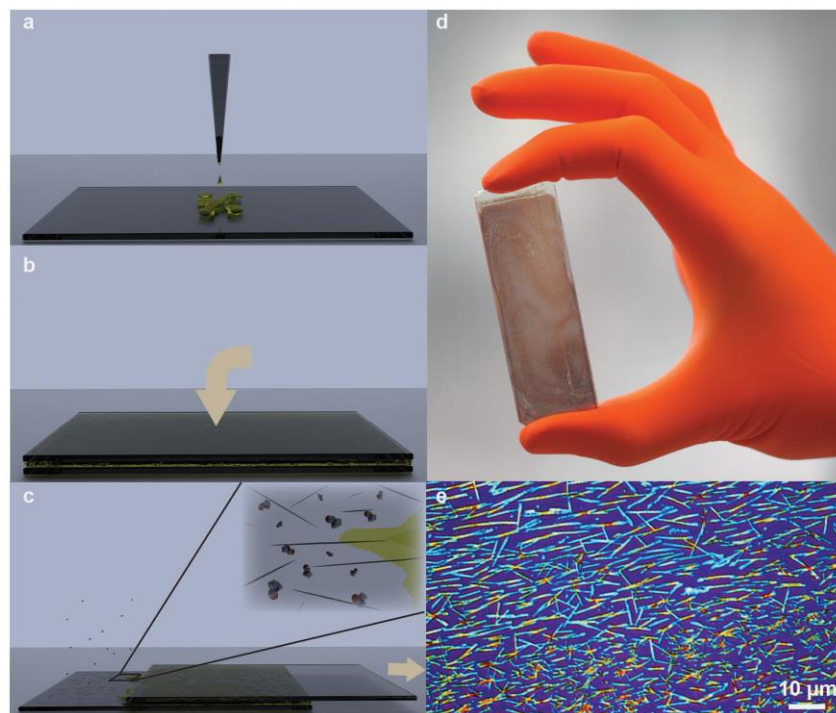
Metilamonijumolovo-trijodid je higroskopan, tj. apsorbuje vlagu, usled čega dolazi do njegove razgradnje. Pri vlažnosti vazduha $> 50 \%$ [164] dolazi do formiranja hidratnog oblika $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_4\text{PbI}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, koji se dalje razlaže na PbI_2 i $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (slika 2.3.17). Kako proces dalje napreduje, na kraju dolazi do oslobađanja HI i CH_3NH_2 . Hidratirani oblik $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_4\text{PbI}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ je nestabilan, pri ambijentalnim uslovima, tj. pri vlažnosti vazduha $< 30 \%$ vraća se u prvobitno stanje - $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Degradacija $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ se vizuelno uočava po promeni boje: $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ iz srebrnosive prelazi u tamno braon, pa u žuto. Iz tog razloga se uređaj sa perovskitom pravi u inertnoj atmosferi (*glow box*), mada je po nekim autorima određena vlažnost poželjna. Stabilnost $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ u ambijentalnim uslovima može se poboljšati zamenom I sa Br do 15 mol.% [165, 166].



Slika 2.3.17. Šematski prikaz uticaja vlage na razgradnju monokristala MAPbI_3 [136].

Sinteza MAPbI_3 obično započinje sintezom praha MAI. U balonu se nekoliko sati mešaju metilamin (MA) i jodovodonična kiselina (HI), uz hlađenje, jer je reakcija egzotermna, a i kako bi se smanjila isparljivost metilamina. Nakon uparavanja, ispiranja dietietrom i sušenja, dobijeni prah MAI se zajedno sa prahom PbI_2 rastvara u odgovarajućem organskom rastvaraču, kao što je gama-butirolakton (GBL, engl. *γ-butyrolactone*), a zatim nanosi na fotoanodu tehnikom rotirajućeg prevlačenja (engl. *spin coating*). Međutim, mana ove sinteze je loša pokrivenost fotoanode i pojava rupica (*pinholes*) na filmu zato što perkusori perovskita nisu jednako rastvorljivi u organskom rastvaraču. Iz tog razloga, razvijena je dvostepena sinteza (engl. *sequential deposition*) [167]. Na

fotoanodu se prvo nanosi PbI_2 , prethodno rastvoren u dimetilformamidu (*dimethylformamide*, DMF), tehnikom rotirajućeg prevlačenja. Nakon sušenja, film se potapa u rastvor MAI u 2-propanolu nekoliko sekundi, pri čemu dolazi do nukleacije i rasta kristala perovskita. Mane ove metode su nemogućnost kontrolisanja hrapavosti filma i ljuštenje filma usled brze kristalizacije, zbog čega ne reaguje sav PbI_2 . Joen i saradnici [168] su razvili metodu za kontrolu kristalizacije perovskita putem optimizacije vrste rastvarača (engl. *solvent engineering*). Perkusore perovskita (MAI i PbI_2) su rastvorili u GBL-u i DMSO-u (dimetil sulfoksid) i naneli na mezoporozni film TiO_2 , tehnikom rotirajućeg prevlačenja. Nakon isparavanja rastvarača, dodaje se toluen koji ne rastvara perovskitni materijal ali se može mešati sa GBL-om i DMSO-om. Na taj način se usporava faza kristalizacije i time poboljšava pokrivenost fotoanode [168]. Osim načina za kontrolisanje kristalizacije perovskita uz pomoć rastvarača, Jeon i saradnici su razvili metodu za kontrolu kristalizacije i morfologije perovskita uz pomoć aditiva (engl. *additive-assisted deposition*) [169]. Pored sinteze i nanošenja perovskita iz tečne faze, razvijene su i metode nanošenja iz parne faze (engl. *vapor-assisted deposition*) [170]. Prvo se na fotoanodu (FTO staklo sa kompaktnim slojem TiO_2) nanosi neorganski deo, tačnije PbI_2 , a zatim se zagreva na $100\text{ }^\circ\text{C}$ u atmosferi MAI, 2 h do formiranja perovskitnog filma. Neorganski i organski deo perovskita može se naneti i na fotoanodu evaporacijom u vakuumu (engl. *vacuum evaporation*) [171]. Međutim, primena vakuuma nije ekonomičan način za proizvodnju jeftinih solarnih ćelija [27]. Osim sinteze perovskita u vidu čestica, Horvat i saradnici su uspešno sintetisali nanožice MAPbI_3 . Zasićen rastvor MAPbI_3 u DMF-u nakapali su na mikroskopsko staklo i prekrili drugim mikroskopskim staklom, kako bi se višak rastvora istisnuo (slika 2.3.18.a i b). Zatim su gornje staklo povlačili, dok je donje staklo bilo fiksirano (slika 2.3.18.c). Na taj način su razmazali rastvor perovskita i uočili promenu boje iz žute u sivobraon (slika 2.3.18.d). Pod mikroskopom su uočili formirana vlakna dužine od nekoliko mikrona, kao što je prikazano na slici 2.3.18.e [157].



Slika 2.3.18. Šematski prikaz sinteze 1D MAPbI_3 tehnikom *slip-coating* (a–c), fotografija dobijenog filma na mikroskopskom staklu (d) i slika 1D morfologije MAPbI_3 snimljena optičkim mikroskopom [157].

Perovskitni filmovi dobijeni navedenim metodama su polikristalni, pa se javlja neradijativna rekombinacija zbog granice zrna i prisustva defekata [172]. S druge strane, monokristali perovskita imaju znatno manju gustinu defekata i veći difuzioni put nosilaca naelektrisanja u poređenju sa polikristalnim filmom perovskita. Kadro i Saidaminov [173, 174] su pokazali da su perovskiti rastvorljivi u odgovarajućem organskom rastvaraču na sobnoj temperaturi a sa rastom temperature smanjuje se rastvorljivost i dolazi do kristalizacije. Andričević i saradnici su dobili monokristal u obliku kocke, dužine ivice ~ 1 cm, rastvaranjem 0,8 g MAPbBr₃ u 1 ml DMF na sobnoj temperaturi i zagrevanjem na 40 °C, uz zadržavanje na ovoj temperaturi tokom nekoliko sati [156]. Istom metodom može se izazvati rast kristala MAPbI₃ i MAPbCl₃ u rastvaračima GBL i 50 zap.%DMF/50 zapr.% DMSO, redom. (slika 2.3.19.)



Slika 2.3.19. Šematski prikaz kristalizacije perovskita iz rastvora usled povišenja temperature. Fotografije monokristala MAPbI₃ (sivosrebrne boje), MAPbBr₃ (narandžasto) i MAPbCl₃ (transparentan kristal) [153].

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1. Sinteza nedopiranih TiO₂ nanocevi, modifikovanje TiO₂ nanocevi dopiranjem azotom, deponovanjem CdS i vanadijum-oksida i stvaranje heterospoja

3.1.1. Sinteza nedopiranih TiO₂ nanocevi

Nanocevi titan(IV)-oksida su sintetisane metodom elektrohemijske anodizacije pločice titana. Korišćena je komercijalna folija titana (čistoće 99,7 %; *Aldrich*), dimenzija $a \times b \times c = 10 \text{ mm} \times 25 \text{ mm} \times 0,25 \text{ mm}$. Pre početka sinteze, pločice titana su očišćene u ultrazvučnom kupatilu u trajanju od 20 minuta, u acetonu, etanolu i na kraju u dejonizovanoj vodi. Pločice su zatim isprane dejonizovanom vodom i osušene u sušnici na temperaturi do 80 °C, u atmosferi vazduha. Pripremljen je neorganski elektrolit rastvaranjem 553 μL fluorovodonične kiseline (HF, 40 mas.% u H₂O, *Centrohem*) i 252 μL sirćetne kiseline (CH₃COOH, 96 %, *Merck*) u 50 mL dejonizovane vode [5]. Očišćena pločica titana je korišćena kao anoda, dok je kao katoda korišćena pločica platine. Obe elektrode su bile povezane na izvor struje (*Electrophoresis power supply PEQLAB EV231*), a rastojanje između elektroda je iznosilo 10 mm. Anodizacija je vršena na sobnoj temperaturi, u trajanju od 30 minuta, pri naponu od 15 V. Tokom anodizacije, elektrolit je blago mešan pomoću magnetne mešalice. Nakon završene anodizacije, pločice titana su isprane dejonizovanom vodom i ostavljene da se osuše na vazduhu u trajanju od 24 h.

Anodizovane pločice titana su žarene u komornoj peći, u atmosferi vazduha, u trajanju od 30 minuta, pri brzini zagrevanja od 5 °C min⁻¹. Ispitivan je uticaj temperature žarenja na morfologiju i kristalnu strukturu TiO₂ nanocevi, pri čemu su vrednosti temperature žarenja iznosile: 450, 600, 650 i 700 °C.

3.1.2. Dopiranje TiO₂ nanocevi azotom

U cilju dopiranja TiO₂ nanocevi azotom, pločice titana su nakon anodizacije, žarene u cevnoj kvarcnoj peći u atmosferi amonijaka (NH₃; 3,8 *Messer*), radi inkorporiranja azota u TiO₂ strukturu tokom procesa kristalizacije. Pre početka žarenja, u peć je prvo pušten gas amonijaka, u cilju uklanjanja vazduha iz cevne peći i formiranja atmosfere amonijaka. Nakon postizanja željene atmosfere započeto je zagrevanje. Uzorci su žareni na temperaturi od 450 °C, pri brzini zagrevanja od 5 °C min⁻¹, uz konstantan protok azota (10 L min⁻¹). Žarenje je vršeno u trajanju od 30, 60 i 90 minuta radi ostvarivanja različite koncentracije dopanta u nanocevima TiO₂. Nakon završenog žarenja uzorci su ostavljeni u peći da se postepeno ohlade do sobne temperature, u atmosferi amonijaka. Uzorci žareni u amonijaku tokom 30 min, 60 min i 90 min označeni su sa TiO₂-N30, TiO₂-N60 i TiO₂-N90, redom. Za referentni uzorak korišćen je TiO₂ film žaren u vazduhu na 450 °C, 30 min i on je označen sa TiO₂-v.

3.1.3. Deponovanje CdS kvantnih tačaka na TiO₂ nanocevi

Disperzija CdS kvantnih tačaka je pripremljena rastvaranjem kadmijum-sulfata (0,0154 g, 3CdSO₄ x 8H₂O, *Zorka-Šabac*) i merkpto-silana (0,4 μL , (OCH₃)₃Si-(CH₂)₃-SH, 95 %, *Aldrich*) u 100 mL dejonizovane vode [129,175]. Rastvor je sipan u balon sa dva grla, koji je postavljen u ledeno kupatilo kako bi se temperatura reakcione smeše održala na 4 °C. Tokom reakcije rastvor je

mešan magnetnom mešalicom, uz propuštanje gasa azota radi uklanjanja vazduha. Nakon 20 minuta u reakcionu smešu je dodato 0,00312 g Na₂S, zbog čega se rastvor obojio u žuto, ukazujući da se formirao CdS. Po završetku reakcije (20 minuta) balon sa disperzijom CdS čestica je izvađen iz ledenog kupatila i ostavljen da dostigne sobnu temperaturu. TiO₂ nanocevi žarene u vazduhu (TiO₂-v) i u amonijaku (TiO₂-N30, TiO₂-N60 i TiO₂-N90) su potopljene u CdS disperziju, u kojoj su ostavljene 24 h. Uzorci koji su najpre žareni u amonijaku pri različitim vremenima žarenja i na kojima su zatim deponovane CdS nanočestice obeleženi su sa TiO₂-N30-CdS, TiO₂-N60-CdS, TiO₂-N90-CdS, a uzorak žaren u vazduhu na kojem je deponovan CdS je označen sa TiO₂-v-CdS.

3.1.4. Deponovanje vanadijum-oksida na TiO₂ nanocevima

TiO₂ nanocevi sintetisane anodizacijom pločice titana pri različitim naponima od 10 V, 15 V i 20 V su žarene u atmosferi vazduha, na temperaturi od 450 °C, u trajanju od 30 minuta. Uzorci su označeni sa T-10, T-15 i T-20. U cilju deponovanja vanadijum-oksida, uzorci T-10, T-15 i T-20 su potopljeni u vodeni rastvor 0,01 M vanadil-sulfata (VOSO₄, 99,9 %, *Aldrich*) u trajanju od 2 minuta. Uzorci su zatim isprani dejonizovanom vodom i ostavljeni da se osuše u sušnici na temperaturi od 100 °C, u atmosferi vazduha. Uzorci na kojima je deponovan vanadijum-oksid su označeni kao TV-10, TV-15, TV-20. Vanadijum(IV)-oksid se formira na površini TiO₂ nakon potapanja uzoraka u rastvor VOSO₄. U neutralnoj sredini, VO²⁺ je metastabilan, zbog čega je reakcija deponovanja vanadijum-oksida na površinu TiO₂ trenutna. Međutim, VO²⁺ u vazduhu oksidiše do VO₂⁺ [176].

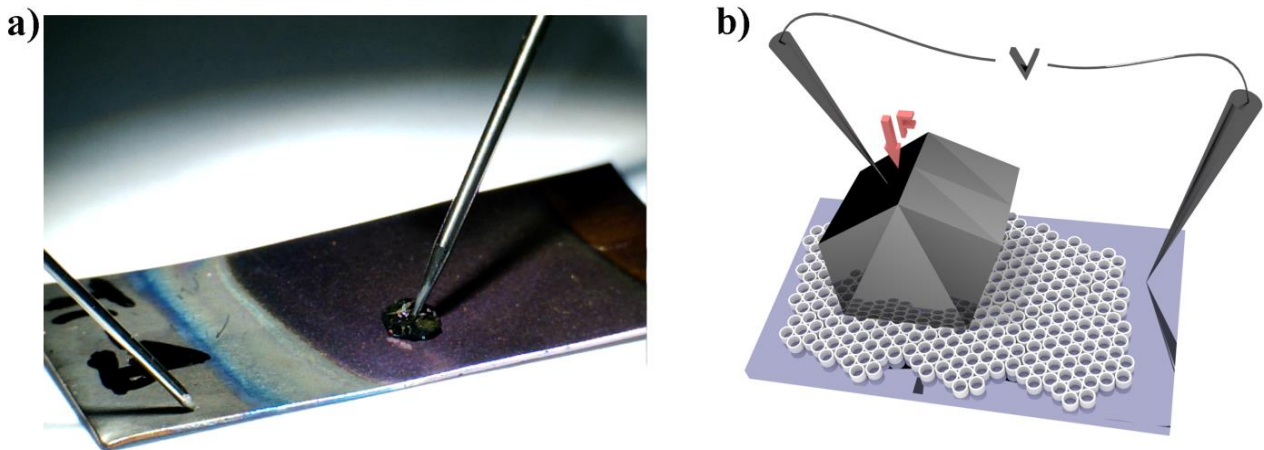
3.1.5. Sinteza perovskita CH₃NH₃PbI₃ i formiranje heterospoja TiO₂/CH₃NH₃PbI₃

Monokristal CH₃NH₃PbI₃ dobijen je kristalizacijom iz koncentrovanog vodenog rastvora jodovodonične kiseline (HI, 57 mas.% u H₂O; 99,99 %; *Sigma-Aldrich*), olovo(II)-acetat trihidrata (Pb(CH₃COO)₂, 99,99 %; *Acros Organics*) i odgovarajućeg sadržaja rastvora metilamina (CH₃NH₂, 40 mas.% u H₂O) [177]. Zasićen rastvor je održavan u temperaturnom intervalu 55 - 42 °C. Kristali CH₃NH₃PbI₃ su dobijeni nakon 7 dana. Fotografija dobijenih monokristala CH₃NH₃PbI₃ je prikazana na slici 3.1.



Slika 3.1. Fotografija monokristala $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ [178].

Heterospoj je napravljen postavljanjem i pritiskom monokristala $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ veličine oko 3 mm na površinu: nedopiranog TiO_2 ($\text{TiO}_2\text{-v}$), N-dopiranih TiO_2 nanocevi ($\text{TiO}_2\text{-N30}$, $\text{TiO}_2\text{-N60}$ i $\text{TiO}_2\text{-N90}$), TiO_2 nanocevi sintetisanih pri različitim naponima anodizacije (T-10, T-15 i T-20) i TiO_2 nanocevi na kojima je deponovan vanadijum-oksidi (TV-10, TV-15 i TV-20). Fotografija formiranog heterospoja između pločice titana sa nanocevima i monokristala $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ prikazana je na slici 3.2.a. Na slici 3.2.b prikazana je šema heterospoja TiO_2 nanocevi i monokristala $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, sa volframovim kontaktima gde je jedan kontakt na pločici titana a drugi na kristalu perovskita.



Slika 3.2. Formiranje heterospoja između pločice titana i monokristala $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$: a) fotografija formiranog heterospoja (ljubičast deo pločice je deo sa TiO_2 nanocevima). Volframove iglice predstavljaju električne kontakte (jedan kontakt na pločici titana a drugi kontakt na kristalu perovskita), b) šema formiranog heterospoja (oznaka F predstavlja silu koja je primenjena na kristal perovskita kako bi se formirao kontakt između TiO_2 i perovskita) [178].

3.2. Ispitivanje strukture, morfologije i fotoaktivnosti TiO₂ nanocevi

3.2.1. Ispitivanje morfologije nanocevi metodom skenirajuće elektronske mikroskopije

Uzorci žareni u atmosferi vazduha na različitim temperaturama (450, 600, 650 i 700 °C) su snimljeni skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM, *JEOL JSM-6390 LV*) pri naponu od 15 keV. Bočni izgled TiO₂ filma je snimljen pod nagibom od 25°, radi sagledavanja debljine TiO₂ filma.

Isti uređaj je korišćen i za: a) ispitivanje uticaja napona anodizacije i b) efekta depozicije vanadijum-oksida, na morfologiju nanocevi. Uzorci T-10, T-15, T-20, TV-10, TV-15 i TV-20 su snimljeni primenom napona od 10 keV.

Skenirajući elektronski mikroskop sa emisijom polja (FESEM *Tescan MIRA3 XMU*) je korišćen za ispitivanje uticaja žarenja u atmosferi amonijaka (TiO₂-N30, TiO₂-N60 i TiO₂-N90) i uticaja deponovanja CdS nanočestica na morfologiju TiO₂ nanocevi (TiO₂-v-CdS, TiO₂-N30-CdS, TiO₂-N60-CdS i TiO₂-N90-CdS), primenom napona od 20 keV.

Radi sagledavanja bočnog izgleda uzoraka T-10, T-15, T-20, TV-10, TV-15 i TV-20, pločice titana sa TiO₂ filmom su savijene kako bi se na formiranoj pukotini sagledao poprečni presek nanocevi. Bočni izgled je snimljen na uređaju FESEM *Tescan MIRA3 XMU*, pri naponu od 20 keV.

Svi uzorci su snimljeni bez naparavanja. Pre snimanja, uzorci su pričvršćeni za nosač mikroskopa pomoću provodne ugljenične trake.

Na osnovu SEM mikrografija određeni su morfološki parametri TiO₂ nanocevi. Morfološki parametri, kao što su spoljašnji prečnik (D_o), unutrašnji prečnik (D_i), debljina zida (W) i visina nanocevi (L) dobijeni su merenjem ~ 100 nanocevi, sa dve različite mikrografije za svaki uzorak i tri nasumično izabrana polja.

Uticaj temperature žarenja na morfologiju nanocevi ispitivan je računanjem poroznosti filma (P) na osnovu jednačine:

$$P = 1 - \frac{2\pi W(D_i + W)}{\sqrt{3}(D_i + 2W)^2} \quad (16)$$

Osim poroznosti, izračunata je i aktivna površina za fotokatalizu, tako što je zbir površine spoljašnjeg omotača, unutrašnjeg omotača nanocevi i površine gornje strane nanocevi (površina prstena koja predstavlja debljinu zida) pomnožen sa brojem nanocevi koje staju na površinu od 0,78 cm². Poslednja vrednost predstavlja površinu koja je bila ozračivana tokom fotokatalize. Površina dna nanocevi je zanemarena i nije uneta u proračun aktivne površine, jer se radi o jako maloj vrednosti [179].

3.2.2. Određivanje faznog sastava metodom rendgenske difrakcione analize

Uticaj temperature žarenja (450, 600, 650 i 700 °C) u vazduhu na fazni sastav i kristalnu strukturu TiO₂ nanocevi je ispitan na uređaju *Philips PW-1050*, koji radi na principu Bragg-Brentanove geometrije, sa Ni-filterom korišćenjem rendgenske cevi sa bakarnom antikatodom, odnosno upotrebom CuK_α zračenja talasne dužine $\lambda=1,54178$ Å. Napon na rendgenskoj cevi bio je

40 kV, a struja 20 mA. Za beleženje difraktovanog rendgenskog zračenja upotrebljen je scintilacioni detektor. Merenje je izvršeno u opsegu difrakcionih uglova 2θ od 10 do 90° sa korakom ugla od 0,05° i ekspozicijom od 6 s po koraku. Na dobijenom difraktogramu pomoću programskog paketa EVA v.9.0 i uz pomoć kristalografske baze PDF-2 izvršena je rendgenofazna analiza uzorka i urađena je semikvantitativna fazna analiza. Ova metod se zasniva na poređenju integralnih intenziteta difrakcionih maksimuma prisutnih faza. Na istom uređaju i pri istim uslovima su snimljeni i difraktogrami uzoraka T-15 i TV-15.

Uticao dužine žarenja u atmosferi amonijaka (TiO₂-N30, TiO₂-N60 i TiO₂-N90), na kristalnu strukturu, ispitivan je pomoću *Rigaku Ultima* IV difraktometra, u 2θ ugaonom opsegu od 23 do 60°, sa korakom 0,05° i vremenom izlaganja 3 s po koraku. Difraktogrami su snimljeni pod malim uglom od 2°, kako bi se povećao signal koji potiče od filma TiO₂ nanocevi. Pod istim uslovima sniman je uzorak TiO₂-v.

Veličina kristalita (D) izračunata je pomoću Šererove (Scherrer) jednačine [180]:

$$D = \frac{0,89 \lambda}{d \cos \theta} \quad (17)$$

gde je: λ – talasna dužina X- zraka, d – širina na polovini visine pika, a θ – ugao difrakcije.

3.2.3. Ispitivanje hemijskog sastava i elektronskog stanja elemenata u površinskom sloju materijala, metodom fotoelektronske spektroskopije X zracima

Elektronsko stanje elemenata u površinskom sloju nedopiranih TiO₂ nanocevi, žarenih pri različitim temperaturama u vazduhu (450, 600, 650 i 700 °C), ispitivano je na *Kratos Axis Ultra XPS* sistemu sa izvorom monohromatskih Al K _{α} X zraka (energija fotona: $h\nu = 1486,6$ eV). Merenje je vršeno pri vakuumu od $3,33 \times 10^{-6}$ Pa. Kalibracija je izvršena na osnovu C-C doprinosa u okviru C 1s pika na 284,5 eV. Uticaj napona anodizacije (T-10, T-15 i T-20) i depozicije vanadijum-oksida (TV-10, TV-15, TV-20) na hemijski sastav površine TiO₂ nanocevi je ispitivan na istom uređaju i po istoj proceduri. Za proces fitovanja korišćen je pseudo-Voigt profil (30 % Lorencijan, 70% Gausijan) sa Širli (Shirley) korekcijom bazne linije.

Hemijski sastav površine TiO₂ nanocevi dopiranih azotom (TiO₂-N30, TiO₂-N60 i TiO₂-N90) ispitivan je *SPECS UHV* sistemom opremljenim izvorom jona za spaterovanje. Za izvor zračenja korišćen je monohromatski izvor X-zraka Al K _{α} linija (energija fotona: 1486,74 eV), snage 400 W. Čišćenje površine uzoraka od atmosferskog zagađenja je vršeno spaterovanjem u trajanju od 1 min, primenom mlaza Ar⁺ jona. Kalibracija je odrađena na C 1s liniji na 284,8 eV. Za proces fitovanja korišćen je pseudo-Voigt profil (30 % Lorencijan, 70% Gausijan) sa Širli (Shirley) korekcijom bazne linije. U samom procesu fitovanja koji je vršen specijalizovanim softverom CasaXPS uvedena se ograničenja (engl. *constraints*) koja povećavaju pouzdanost dobijenog rezultata kao što je jednaka širina na poluvisini svih doprinosa u okviru jedne linije kao i pri fitovanju p linije fitovane su obe linije tako da je odnos intenziteta linija sa različitim angularnim momentom koje odgovaraju istoj hemijskoj fazi u skladu sa teorijskom vrednošću 2:1 za p liniju.

3.2.4. Određivanje Ramanovih spektara

Ramanovi spektri TiO₂ nanocevi žarenih u atmosferi vazduha pri različitim temperaturama (450, 600, 650 i 700 °C) su snimljeni na sobnoj temperaturi, pomoću uređaja *Horiba Jobin Yvon*

Aramis Raman/PL System u opsegu Ramanovog pomeraja od 100 do 1100 cm^{-1} , korišćenjem svetlosti He-Ne lasera, talasne dužine od 632,8 nm. Snimanje je izvršeno primenom rešetke sa 1800 zarezova po mm, kao i primenom mikroskopa koji omogućava uvećanje od 100x, uz mernu akviziciju od 10s/5 ciklusa.

3.2.5. Određivanje UV-Vis difuzionih refleksionih spektara

Uticaj napona anodizacije, temperature žarenja, dopiranja azotom, nanošenja CdS kvantnih tačaka i deponovanje vanadijum-oksida, na optičke osobine TiO_2 nanocevi, ispitan je pomoću UV-Vis spektrofotometra *Shimadzu UV-2600* sa integrisanom sferom u opsegu talasnih dužina 300-800 nm. Film BaSO_4 je korišćen za snimanje bazne linije.

Snimanje apsorpcione krive koloidne disperzije CdS kvantnih tačaka je urađeno pomoću UV-Vis spektrofotometra *Shimadzu 1800*.

3.2.6. Ispitivanje hemijskog sastava TiO_2 nanocevi sa deponovanim CdS kvantnim tačkama primenom energetsko-disperzivne spektroskopije (EDS) X zraka.

Hemijski sastavi azotom dopiranih TiO_2 nanocevi na kojima su deponovane CdS nanočestice (TiO_2 -v-CdS, TiO_2 -N30-CdS, TiO_2 -N60-CdS i TiO_2 -N90-CdS) ispitivani su primenom energetsko-disperzivne spektroskopije (EDS) X-zraka na SEM uređaju *Jeol 5800*. Izračunata je srednja vrednost sadržaja elemenata u uzorku na osnovu dve različite mikrografije i tri nasumično izabrana polja.

3.2.7. Ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti TiO_2 nanocevi

Fotokatalitičke aktivnosti nemodifikovanih i modifikovanih TiO_2 nanocevi su ispitivane u procesu fotorazgradnje metil-oranž (engl. *Methyl-Orange* - MO) boje u vodenom rastvoru. Uzorci su postavljeni u kivetu sa 3 mL rastvora MO, koncentracije 5 mg L^{-1} . Pre ozračivanja, uzorci su stajali potopljeni u rastvor boje 1 h u mraku, radi uspostavljanja adsorpcione-desorpcione ravnoteže. Na razdaljini od 1 cm postavljen je tačkast izvor UVA svetlosti (*Hamamatsu LC5*) intenziteta 5,2 mWcm^{-2} . Na svakih 15 minuta merena je apsorbanca rastvora pomoću UV-Vis spektrofotometra *Varian Cary 50 Scan*. Fotokatalitička aktivnost je predstavljena kroz zavisnost C/C_0 od vremena osvetljavanja - t , gde je C_0 početna koncentracija boje, dok je C koncentracija boje nakon određenog vremena zračenja t .

3.3. Ispitivanje svojstava heterospoja $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

3.3.1. Ispitivanje provodljivosti TiO_2 nanocevi primenom impendansne spektroskopije

Pre formiranja heterospoja TiO_2 sa monokristalom $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, snimana je električna provodnost samih nedopiranih i N-dopiranih TiO_2 nanocevi. Impendansna spektroskopska merenja su izvršena u mraku pod ambijetalnim uslovima na uređaju *PAIOS 3*. Primenjen je naizmenični naponski signal, čija se frekvencija menjala u opsegu od 10 MHz do 100 Hz, pri čemu je amplituda napona iznosila 70 mV.

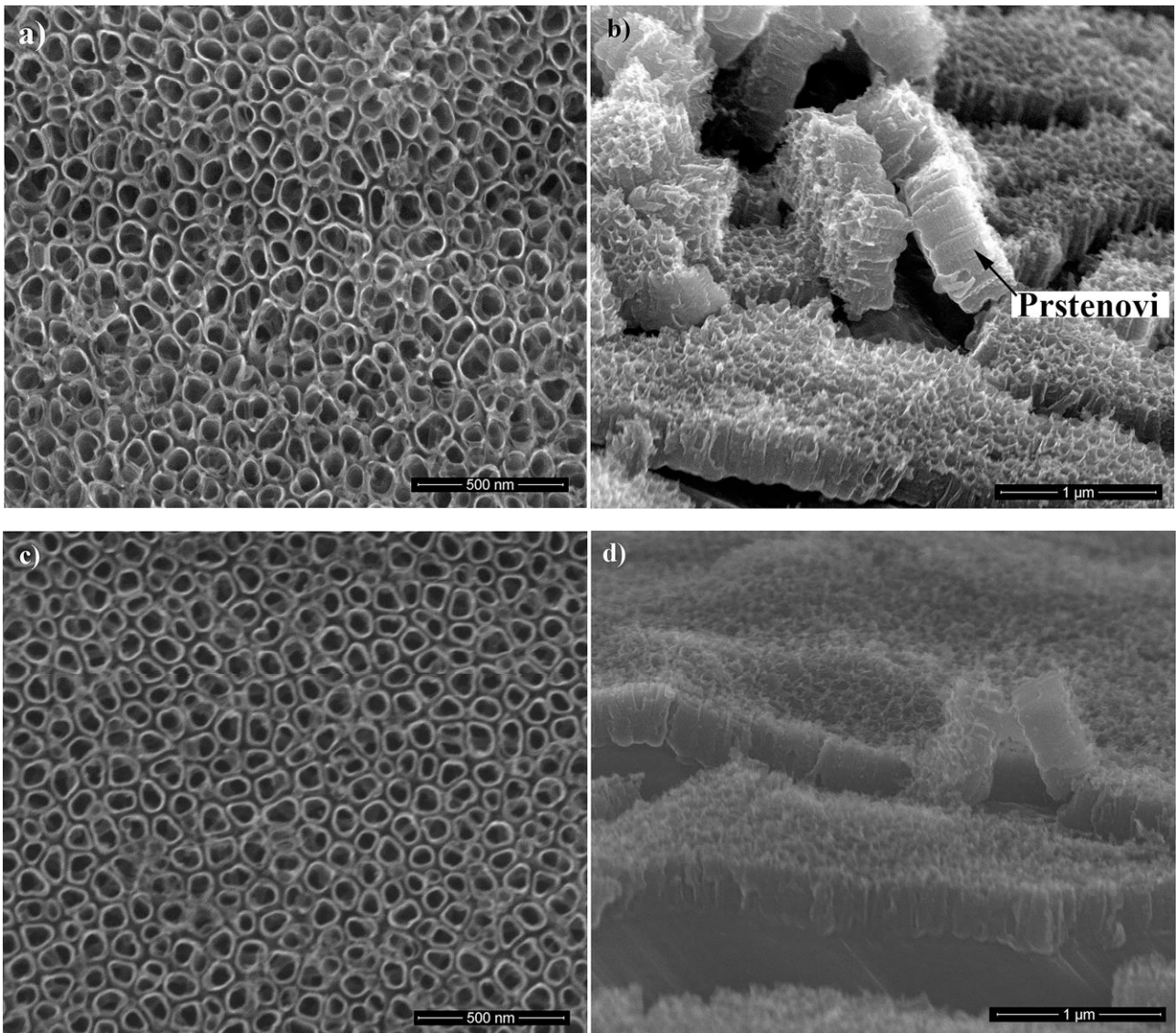
3.3.2. Ispitivanje fotoelektrične aktivnosti materijala sastavljenog od TiO₂ nanocevi i perovskita CH₃NH₃PbI₃

Fotoelektrična svojstva heterospoja TiO₂/CH₃NH₃PbI₃ okarakterisana su određivanjem strujno-naponskih svojstava pri osvetljenju uzorka belom svetlošću (izvor: *Fiberoptic-Heim LQ 1100*) intenziteta 1,83 mW mm⁻². Napon je bio zadan u opsegu od -10 V do 10 V, a struja je očitavana pomoću uređaja *Keithley 2400* opremljenog adapterom *National Instruments GPIB-USB-HS*. Za lokalizaciju uzorka korišćen je objektiv mikroskopa i mikromehaničko postolje. Fotostruja je merena u ambijentalnim uslovima, pri relativnoj vlažnosti vazduha od 30 % i temperaturi od 20 °C. Fotoelektrična svojstva su ispitivana za uzorke: TiO₂-v/CH₃NH₃PbI₃, TiO₂-N30/CH₃NH₃PbI₃, TiO₂-N60/CH₃NH₃PbI₃, TiO₂-N90/CH₃NH₃PbI₃, T-10/CH₃NH₃PbI₃, T-15/CH₃NH₃PbI₃, T-20/CH₃NH₃PbI₃, TV-10/CH₃NH₃PbI₃, TV-15/CH₃NH₃PbI₃, TV-20/CH₃NH₃PbI₃.

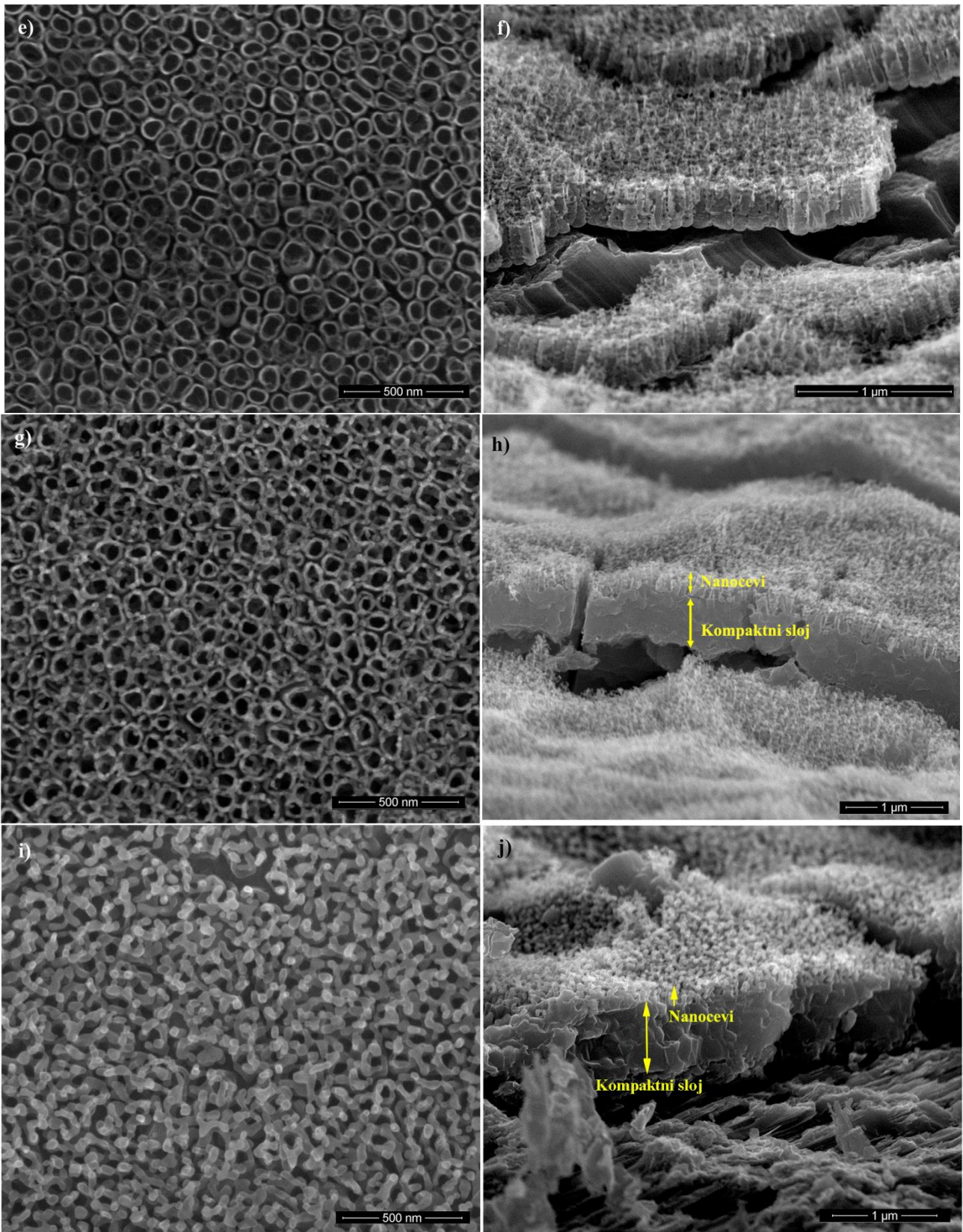
4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. Analiza uticaja temperature žarenja na strukturu, morfologiju i fotokatalitičku aktivnost nedopiranih TiO₂ nanocevi

Pločice titana su anodizovane u HF elektrolitu, na 15 V u trajanju od 30 minuta. SEM mikrografija pločice titana nakon završene anodizacije prikazana je na slici 4.1.1.a. Na slici se uočavaju pravilno formirane i jasno definisane nanocevi, otvorene poroznosti, ravnomerno raspoređene i uspravno orijentisane u odnosu na supstrat. Morfološki parametri nanocevi su prikazani u tabeli 4.1.1. Unutrašnji prečnik nanocevi (D_i) iznosi oko 90 nm, dok je debljina zida (W) oko 10 nm, a spoljašnji prečnik (D_o) ~ 110 nm. Bočni izgled nanocevi se može videti na slici 4.1.1.b, gde se uočava forma cevi, visine ~ 315 nm (L). Na zidovima nanocevi zapažaju se neravnine u vidu prstenova koji se javljaju zbog prisustva vode u elektrolitu [181]. Nakon anodizacije, pločice titana su žarene u atmosferi vazduha na različitim temperaturama: 450, 600, 650 i 700 °C. Kako bi se utvrdio uticaj temperature žarenja na morfologiju nanocevi, snimljene su SEM mikrografije koje su prikazane na slikama 4.1.1.c-j. Nakon žarenja na 450 °C zadržana je morfologija nanocevi (slika 4.1.1. c i d), sa malim odstupanjima u prečnicima i visini nanocevi, koje su u opsegu standardne devijacije, što je prikazano u tabeli 4.1.1. Sa daljim porastom temperature žarenja visina nanocevi se smanjuje, dok se između supstrata i filma uočava kompaktni sloj koji raste sa porastom temperature. Na 700 °C dolazi do narušavanja morfologije nanocevi, zidovi nanocevi se slepljuju i dolazi do smanjenja debljine filma na 105 nm (tabela 4.1.1.). Pošto se forma nanocevi ne nazire na 700 °C, morfološke parametre nanocevi za ovaj uzorak nije bilo moguće odrediti, osim visine filma. Poroznost (P) TiO₂ filma je izračunata pomoću jednačine 16 [31] a rezultati su prikazani u tabeli 4.1.1. Pored poroznosti izračunata je i aktivna površina uzoraka za fotokatalizu čiji su rezultati prikazani u tabeli 4.1.1. Iz tabele se uočava da pri porastu temperature žarenja dolazi do smanjenja poroznosti i aktivne površine. Sa porastom temperature, debljina zida nanocevi raste i samim tim se smanjuje prostor između njih, čime se smanjuje površina i poroznost.



Slika 4.1.1. SEM mikrografije koje prikazuju TiO_2 nanocevi odozgo i sa strane. Prikaz se odnosi na nanocevi dobijene nakon anodizacije (a i b) i nanocevi dobijene žarenjem na: 450 °C (c i d), 600 °C (e i f), 650 °C (g i h), 700 °C (i i j) [182].



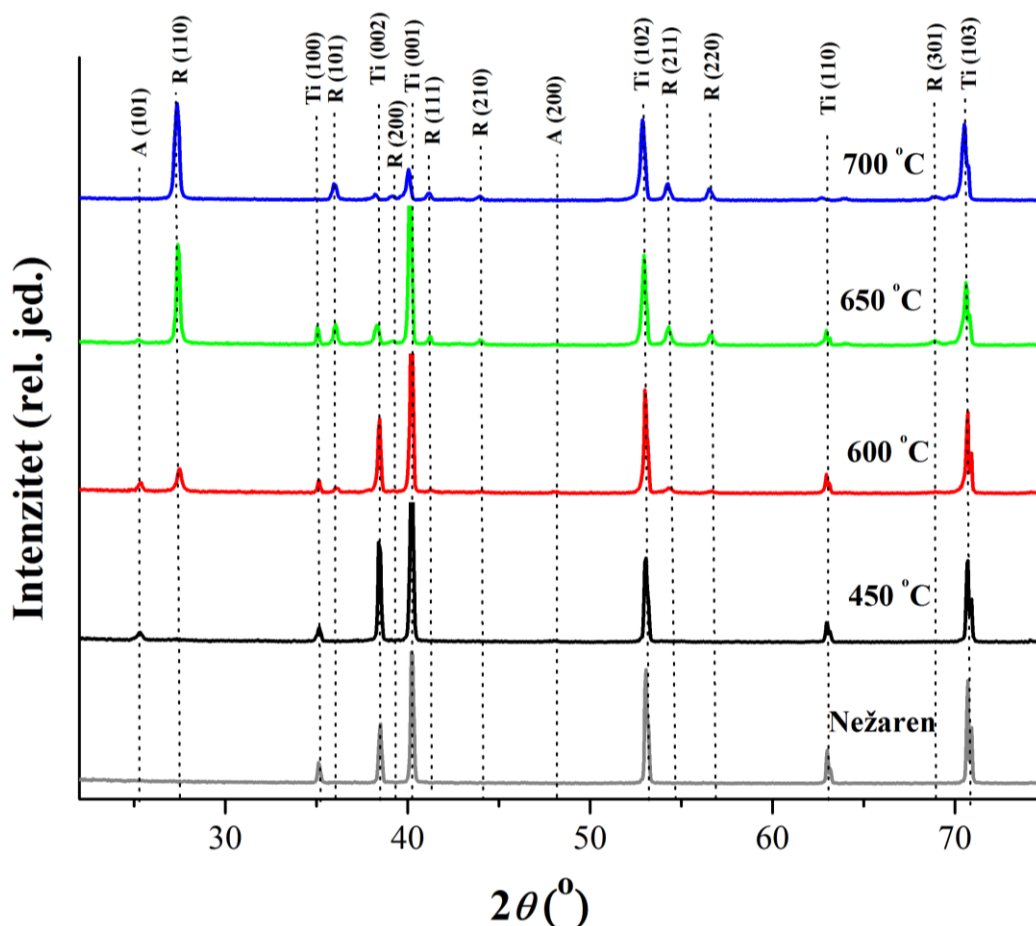
Slika 4.1.1. Nastavak slike.

Tabela 4.1.1. Srednje vrednosti morfoloških parametara TiO₂ nanocevi pre žarenja i nakon žarenja, sa standardnom devijacijom u zagradi [182].

Temperatura žarenja	D_o , nm	D_i , nm	W , nm	L , nm	P	Aktivna površina, cm ²
Nakon anodizacije, nežaren uzorak	110 (16)	90 (15)	10 (2)	314 (26)	0,70	16,2
450 °C	105 (14)	75 (14)	13 (2)	315 (26)	0,60	16,2
600 °C	105 (15)	84 (16)	13 (2)	222 (24)	0,62	12,2
650 °C	104 (13)	72 (12)	16 (3)	152 (15)	0,53	8,1
700 °C	-	-	-	105 (20)	-	-

U cilju određivanja uticaja temperature žarenja na kristalnu strukturu i fazni sastav TiO₂ nanocevi, analizirani su difraktogrami i Ramanovi spektri uzoraka. Na difraktogramu nežarenih TiO₂ nanocevi (slika 4.1.2.) uočavaju se samo pikovi titana koji potiču od supstrata (pločice titana), što ukazuje da su nanocevi pre žarenja amorfne. Nakon žarenja na 450 °C u atmosferi vazduha, pojavljuju se pikovi na 25,3° i 48° koji odgovaraju (101) i (200) kristalnim ravnima anatasa. Uočava se i vrlo slab (nejasno izražen) efekat na 27,4°, čiji intenzitet je faktički na nivou šuma, ali se nalazi na poziciji koja odgovara kristalnoj ravni rutila (110). Mor i saradnici [65] su zapazili da se rutil javlja na temperaturi 430 °C ako se za supstrat na kojem se sintetišu nanocevi koristi pločica titana. Međutim, ako je supstrat provodno transparentno staklo (tzv. FTO staklo) rutil se neće pojaviti ni na 500 °C. S druge strane, ako se žari samo film TiO₂ nanocevi (tzv. membrana TiO₂ bez supstrata), faza rutila se javlja tek na 900 °C [72]. Razlog zbog čega se rutil javlja na nižoj temperaturi prilikom korišćenja pločice titana je eventualno stvaranje kristalita rutila na dodirnoj površini između dna nanocevi i termički oksidovanog Ti supstrata. U tom svetlu se može tumačiti i vrlo slabo izražen efekat na 27,3°, na difraktogramu uzorka žarenog na 450 °C (slika 4.1.2.), koji ukazuje na postojanje izuzetno male koncentracije rutila. Prisustvo pikova anatasa na difraktogramu uzorka žarenog na 450 °C ukazuju na kristalnu strukturu zida nanocevi [183,184]. Kompaktni sloj ispod nanocevi, koji je uočen na SEM mikrografijama i koji raste sa porastom temperature žarenja, je u skladu sa ovom tvrdnjom, odnosno ukazuje na kristalizaciju supstrata u rutil neposredno ispod nanocevi. Pored pikova anatasa i rutila, u difraktogramu su i dalje prisutni pikovi titana. Signal pločice titana preovlađuje u difraktogramu žarenih uzoraka zbog male debljine TiO₂ filma. U difraktogramu uzorka žarenog na 600 °C javljaju se jasni pikovi rutila: 36,1° (101), 41,4° (111), 44° (210), 54,3° (211), 56,7° (220) i 68,9° (301). Sa daljim porastom temperature žarenja raste intenzitet pikova rutila, dok se intenzitet pikova anatasa smanjuje, ukazujući na faznu transformaciju anatasa u rutil. U difraktogramu uzorka žarenog na 700 °C preovlađuju pikovi rutila, dok se pikovi anatasa jedva uočavaju. Takođe dolazi do smanjenja intenziteta pikova titana zbog skoro potpune oksidacije pločice metala [185]. U tabeli 4.1.2. je prikazana veličina kristalita izračunata pomoću Šererove jednačine (jednačina 17), kao i fazni sastav uzoraka. Uočava se da je na 450 °C prisutna samo faza anatasa dok je na 700 °C skoro u potpunosti prisutna faza rutila. Uzorak žaren na 650 °C sadrži 97,5% rutila, ali treba imati na umu da taj udeo rutila potiče ne samo od rutila u zidovima nanocevi, već i od rutila u kompaktnom sloju koji se nalazi ispod nanocevi, što isto važi i za uzorak žaren na 600 °C (koji sadrži 79,7 % rutila). Veličina kristalita anatasa prvo raste sa porastom temperature žarenja. Na 650 °C počinje da opada veličina kristalita anatasa, dok veličina kristalita rutila raste. Tokom procesa transformacije anatasa u rutil dolazi do raskidanja dve od šest Ti-O veza da bi se formirale nove. Nukleacija i rast čestice rutila može se odvijati kroz nekoliko procesa. Nukleacija rutila se dešava na spoju dve čestice anatasa, pri čemu dolazi do formiranja veće čestice rutila, na

spoju čestice anatasa i rutila, kao i na spoju dve čestice rutila. Tokom procesa nukleacije čestice se rotiraju i reorganizuju ako im zapremina prostora to dozvoljava. Zbog toga, kristalizacija rutila u zidu nanocevi je otežana. Pošto je veća površina na granici pločice titana i nanocevi, olakšana je kristalizacija anatasa u rutil zbog čega nukleacije anatasa u rutil počinje u kompaktnom sloju ispod nanocevi. Kako dalje raste temperatura žarenja, počinje transformacija anatasa iz zida nanocevi u rutil. Veličina kristalita rutila se uvećava, usled čega dolazi do narušavanja morfologije nanocevi, kao što se vidi na slici 4.1.1.i-j za uzorak žaren na 700 °C [71].

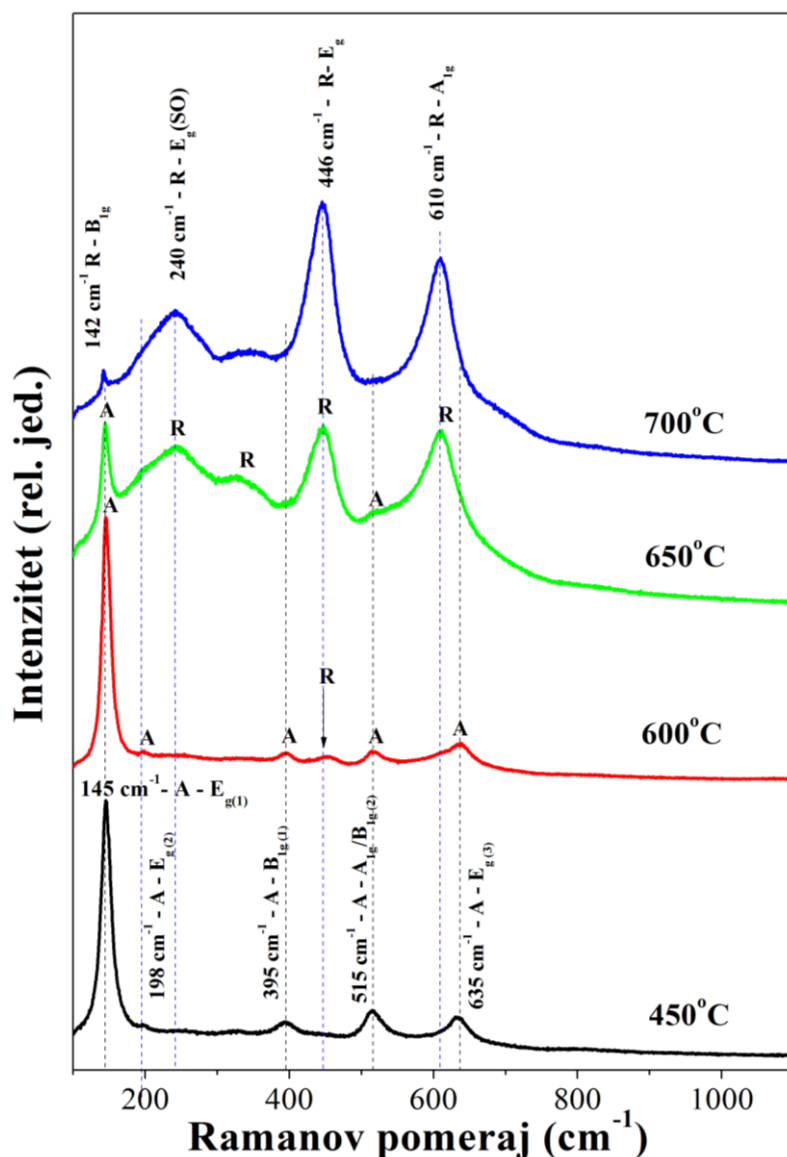


Slika 4.1.2. Difraktogrami TiO₂ nanocevi nakon anodizacije i nakon žarenja (A-anatas, R-rutil, Ti-titan) [182].

Tabela 4.1.2. Fazni sastav i veličine kristalita žarenih uzoraka. Veličina kristalita je za anatas određena iz difrakcione linije (101), a za rutil - iz linije (110) [182].

Temperatura žarenja, °C	Udeo anatasa faze, %	Količina rutil faze, %	Veličina kristalita anatasa, nm	Veličina kristalita rutila, nm
450	99,7	0,3	23,1	5,4
600	20,3	79,7	28,9	25,7
650	2,5	97,5	26,2	34,6
700	0,6	99,4	24,2	27,3

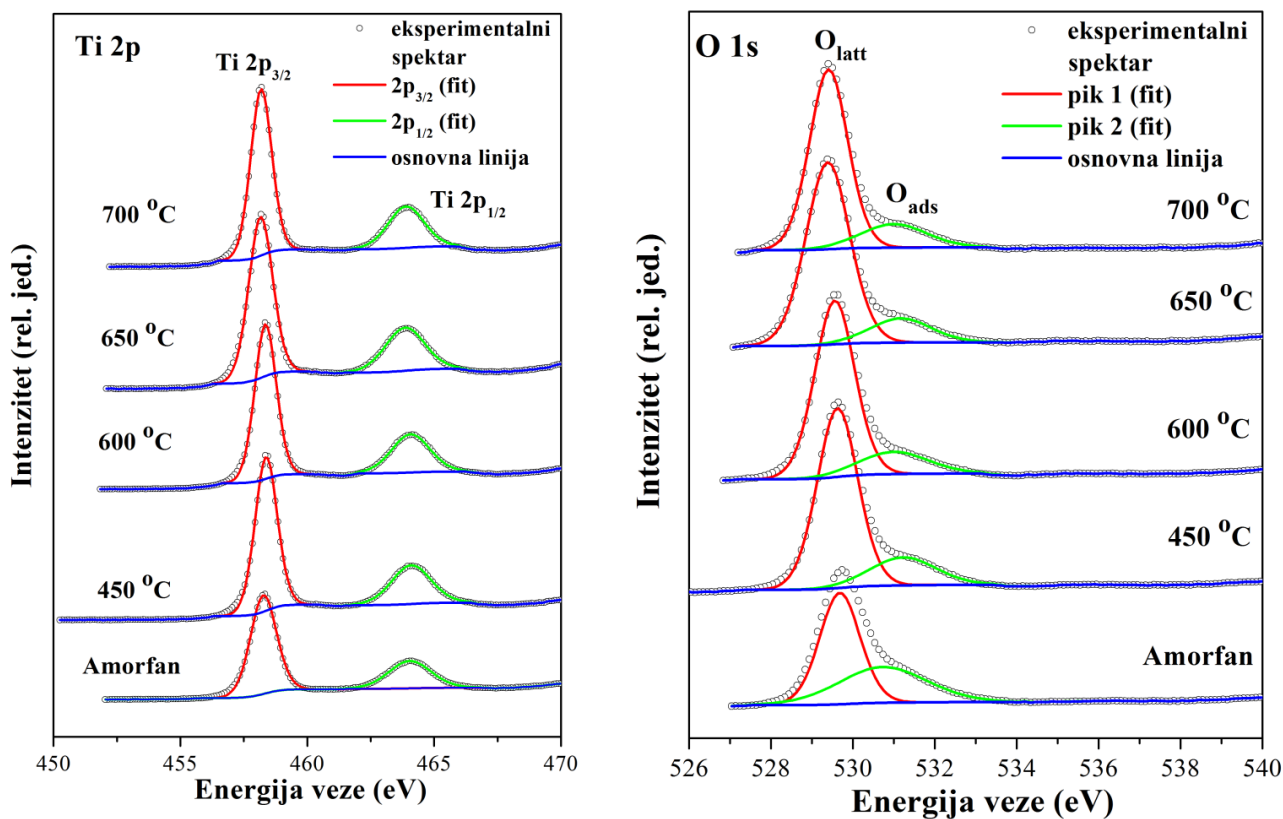
Na Ramanovom spektru uzorka koji je dobijen žarenjem na 450 °C u vazduhu se primećuju samo mode anatasa (označenog sa A na slici 4.1.3.). Reč je o pet karakterističnih Ramanovih pikova, koji potiču od 6 Raman-aktivnih vibracionih moda ($A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g$) u anatasu. Na spektru se uočavaju: $E_{g(1)}$ moda na 145 cm^{-1} , $E_{g(2)}$ moda na 198 cm^{-1} , $B_{1g(1)}$ moda na 395 cm^{-1} , Raman pik na 515 cm^{-1} kojem doprinos daju A_{1g} i $B_{1g(2)}$ mode, kao i Raman pik na 635 cm^{-1} koji potiče od $E_{g(3)}$ mode [186–188]. Poređenjem rezultata Ramanove spektroskopije sa rezultatima XRD analize, za uzorak žaren na 450 °C, uočava se da u Ramanovom spektru nisu prisutne mode rutil faze, dok je u difraktogramu prisutan vrlo slab signal faze rutila. Pomenute razlike potiču od toga što se XRD metodom detektuje ukupni zapreminski udeo rutilne faze, prisutne i u zidu nanocevi i u kompaktnom sloju između pločice titana i nanocevi, dok je Ramanova spektroskopija metoda karakterizacije površinskog sloja. Na osnovu toga može se pretpostaviti da slab signal rutila u difraktogramu potiče od supstrata tj. od prisustva rutila u supstratu a ne u zidu nanocevi, dok zid nanocevi čini samo faza anatasa. Sa povišenjem temperature žarenja do 600 °C počinje da se nazire i pojava mode na $\sim 452\text{ cm}^{-1}$, koja odgovara jednoj od dve nominalno najjače mode kristalne modifikacije rutila. S obzirom da je Ramanova spektroskopija metoda karakterizacije površinskog sloja materijala, rutil prisutan na 600 °C potiče prvenstveno od prisustva te faze u zidu nanocevi, a eventualno u vrlo maloj meri i od pločice titana. Žarenjem na 650 °C, sadržaj faze rutila (označene sa R na sl. 4.1.3.) raste, što se može zaključiti na osnovu jasne izraženosti Raman moda karakterističnih za rutil, kao što su: E_g moda na 446 cm^{-1} , A_{1g} moda na 609 cm^{-1} i pojava širokog pika na $\sim 242\text{ cm}^{-1}$ koji potiče od rasejanja drugog reda i postojanja izvesnih neuređenosti u kristalnoj fazi rutila (*second-order*, SO) pripisanog modi E_g (SO) [188,189]. Pri tome se bitno smanjuje intenzitet najjače mode anatasa, a ostale mode se gube ili se jedva naziru, odnosno bivaju pokrivene modama rutila. Pri žarenju na 700 °C faza rutila postaje dominantna, a možda je čak i jedina prisutna faza, jer i najintenzivnija moda anatasa nestaje i biva zamenjena karakterističnom B_{1g} modom rutila na 142 cm^{-1} . Pri tome raste intenzitet i dve najjače mode rutila (smeštene na 446 cm^{-1} i 610 cm^{-1}). Faza rutila pokazuje četiri Raman-aktivne vibracione mode, od kojih su već pomenute B_{1g} , E_g i A_{1g} , dok je B_{2g} moda (koja se očekuje na $826 - 827\text{ cm}^{-1}$) uglavnom suviše slaba i stoga ostaje nezapažena [190,191].



Slika 4.1.3. Ramanovi spektri žarenih TiO₂ nanocevi (A-anatas, R-rutil) [182]

XPS metoda je korišćena kako bi se ispitaio uticaj temperature žarenja na hemijski sastav površine anodizovane pločice titana, tj. na elektronsko stanje elemenata površinskog sloja uzoraka. Na slici 4.1.4. prikazani su visokorezolucioni XPS spektri Ti 2p i O 1s linija na kojima je izvršeno fitovanje radi određivanja elektronskih stanja elemenata u TiO₂ nanocevima. Pozicije Ti 2p pikova uzoraka žarenih na 450 i 600 °C se ne razlikuju bitno u odnosu na nežaren uzorak. Vrednosti pozicija Ti 2p_{3/2} pika u spektrima pomenutih uzoraka iznose 458,37 i 458,35 eV redno, dok vrednosti pozicija Ti 2p_{1/2} pika iznose 464,10 i 464,07 eV. Kod uzoraka žarenih na višim temperaturama, oba pika, Ti 2p_{3/2} i Ti 2p_{1/2}, se blago pomeraju ka nižim vrednostima, ali ta pomeranja ostaju bitno manja od onih koja bi ukazala na prisustvo Ti³⁺ stanja. Pored toga, razlika pozicija Ti 2p_{1/2} i Ti 2p_{3/2} pikova za sve uzorke, žarene i nežarene, ostaje ~ 5,7-5,8 eV (označeno sa (BE(Ti 2p_{1/2}) - BE(Ti 2p_{3/2})) u tabeli 4.1.3.), što dodatno dokazuje da je prisutno samo Ti⁴⁺ stanje [192,193]. Linija O 1s fitovana je sa dva doprinosa, pri čemu prvi pik na 529,5 ± 0,2 eV potiče od kiseonika vezanog za Ti u rešetki TiO₂ (*lattice oxygen* - O_{latt}). Odnos O_{latt}/Ti 2p za sve žarene uzorke je 2,1 (tabela 4.1.3.), što potvrđuje očekivanu stehiometriju strukture. Pozicija drugog pika na ~ 531,0 eV kod žarenih uzoraka ukazuje na prisustvo različitih adsorbovanih kiseoničnih grupa

(O_{ads}), kao što su npr. hidroksilne grupe, ali i na prisustvo adsorbovanih molekula vode iz vazduha [194]. Količina adsorbovanih kiseoničnih grupa (O_{ads}/O_{tot}) se smanjuje sa rastom temperature žarenja, kao što se vidi iz tabele 4.1.3. Odnos $O_{latt}/Ti2p$ za amorfni uzorak iznosi 1,6, što ukazuje na postojanje nestehiometrije, verovatno zbog prisustva kiseonikovih vakancija u nanocevima. Žarenjem, kiseonikove vakancije se popunjavaju tokom procesa kristalizacije.



Slika 4.1.4. XPS spektri linija Ti 2p i O 1s linija za TiO_2 nanocevi pre i nakon žarenja [182].

Tabela 4.1.3. XPS rezultati za amorfne i žarene TiO_2 nanocevi [182].

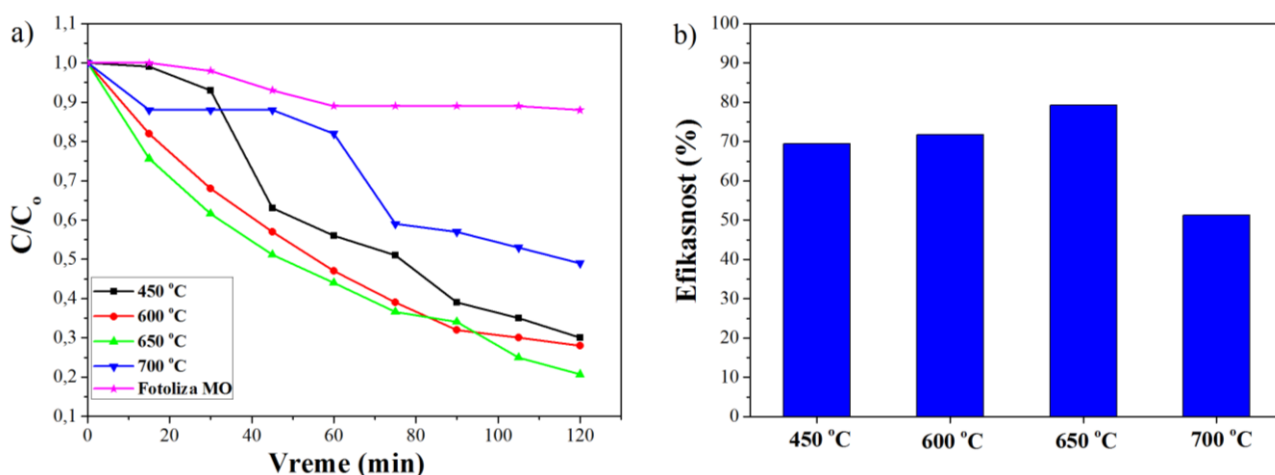
Uzorci	O_{latt}/O_{tot} , površina %	O_{ads}/O_{tot} , površina %	$O_{latt}/Ti\ 2p$, atomski odnos	BE (Ti $2p_{1/2}$) - BE (Ti $2p_{3/2}$), eV
Amorfan	58,7	41,3	1,6	5,77
450 °C	79,9	20,1	2,1	5,73
600 °C	82,0	18,0	2,1	5,72
650 °C	84,3	15,7	2,1	5,69
700 °C	81,5	18,5	2,1	5,72

Uticaj temperature žarenja TiO_2 nanocevi na fotokatalitičku razgradnju metil-oranž boje je prikazan na slici 4.1.5.a. Radi boljeg sagledavanja odnosa fotokatalitičke efikasnosti uzoraka,

izračunat je procenat razgradnje na osnovu jednačine 18, gde C_0 predstavlja početnu koncentraciju boje, dok C_{120} predstavlja koncentraciju boje nakon 120 minuta fotokatalize. Rezultati su prikazani na slici 4.1.5.b.

$$\text{Efikasnost} = \frac{C_0 - C_{120}}{C_0} \times 100 \quad (18)$$

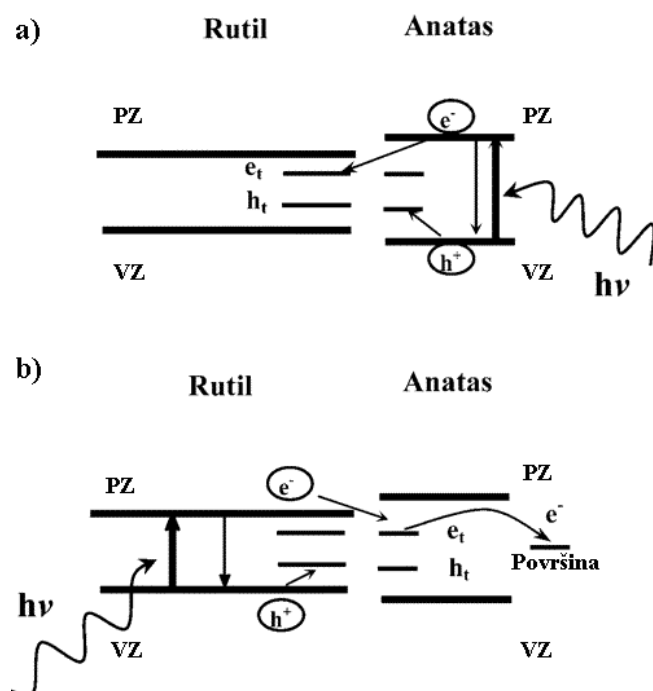
Uočava se da fotokatalitička efikasnost nanocevi raste sa povišenjem temperature žarenja i dostiže maksimum na temperaturi 650 °C, nakon čega značajno opada. Na osnovu morfoloških parametara nanocevi izračunata je dostupna površina za fotokatalizu, tj. aktivna površina (tabela 4.1.1.), ali fotokatalitička efikasnost nije korigovana za aktivnu površinu nanocevi. Ipak, može se zaključiti da TiO₂ nanocevi žarene na 650 °C poseduju najmanju aktivnu površinu, ali i najveću efikasnost u odnosu na ostale uzorke. Rast efikasnosti sa temperaturom žarenja je verovatno uzrokovan povećanjem udela faze rutila, da bi maksimalnu vrednost dostigla na 650 °C, gde je postignut optimalan odnos anatasa/rutil za najveću fotokatalitičku efikasnost. Sa druge strane, na 700 °C naglo opada fotokatalitička aktivnost zbog narušavanja morfologije nanocevi (što se uočava sa mikrografije na slici 4.1.1.(i, j)), gubljenja poroznosti i nestanka anatasa faze.



Slika 4.1.5. (a) Uticaj temperature žarenja TiO₂ nanocevi na fotokatalitičku razgradnju MO boje i (b) fotokatalitička efikasnost žarenih uzoraka.

Ju (Yu) i Vang (Wang) [70] su žarili TiO₂ nanocevi na temperaturi od 300 °C na kojoj se formirala samo anatasa faza. Zbog niske temperature, kristaliničnost nanocevi je bila lošija, usled čega je i fotokatalitička aktivnost ovih uzoraka bila lošija. Sa porastom temperature žarenja povećao se udeo anatasa faze, poboljšala se kristaliničnost nanocevi, a time i fotokatalitička efikasnost. TiO₂ nanocevi žarene na 600 °C pokazale su najveću aktivnost zbog postignute bolje kristaliničnosti, kao i kombinacije anatasa i rutila, pri čemu je zadržana morfologija nanocevi. Sa daljim porastom temperature došlo je do pada fotokatalitičke aktivnosti, jer je rutil postao dominantna faza, a došlo je i do narušavanja morfologije nanocevi i gubitka poroznosti. I drugi autori [195] su utvrdili da je temperatura od 300 °C niska za postizanje dobre kristaliničnosti nanocevi, dok je temperatura od 800 °C visoka, jer dolazi do gubitka morfologije nanocevi i formiranja čiste faze rutila. Optimalne

temperature žarenja nanocevi se kreću u intervalu od 450 do 700 °C. Liang i saradnici [195] su utvrdili da najbolju fotokatalitičku aktivnost pokazuju nanocevi žarene na 500 °C, sa sadržajem rutila od 52 %. Sa druge strane, Liu i saradnici [196] su dobili najbolju fotokatalitičku efikasnost sa nanocevima žarenim na 650 °C, gde preovlađuje rutil. Na osnovu pregledane literature i dobijenih eksperimentalnih podataka može se zaključiti da bolju fotokatalitičku efikasnost pokazuju nanocevi sa kombinacijom anatas/rutil, u odnosu na čist anatas ili čist rutil [197]. Čista faza anatasa generalno pokazuje bolju fotokatalitičku efikasnost od čiste faze rutila jer ima veći adsorpcioni potencijal za organske boje [198] i nižu stopu rekombinacije nosilaca naelektrisanja. Sa druge strane, rutil poseduje manju širinu zabranjene zone, ali visok stepen rekombinacije, zbog čega pokazuje malu fotokatalitičku efikasnost [20]. Kombinacija anatasa i rutila omogućava bolje razdvajanje nosilaca naelektrisanja i poboljšanu fotokatalitičku efikasnost, u odnosu na čistu fazu anatasa ili čistu fazu rutila. Predložena su dva mehanizma sinergijskog dejstva anatasa i rutila. Na slici 4.1.6.a prikazan je prvi mehanizam tzv. mehanizam "levak". Po ovoj teoriji, anatas predstavlja aktivnu komponentu u mešavini anatas/rutil, pošto je čista faza anatasa fotokatalitički aktivnija u poređenju sa fazom rutila. Shodno tome, anatas je komponenta koja apsorbira svetlost, usled čega dolazi do generisanja nosilaca naelektrisanja u anatasu. Elektroni zatim prelaze iz provodne zone anatasa na mesta zarobljavanja elektrona u zabranjenoj zoni rutila. Ovo omogućava bolje razdvajanje nosilaca naelektrisanja. U ovom slučaju rutil predstavlja "levak" za elektrone, tj. pomoćnu komponentu u procesu fotokatalize [199]. Po drugoj teoriji, rutil apsorbira više svetlosti, jer ima manju širinu zabranjene zone, usled čega dolazi do generisanja nosilaca naelektrisanja u rutilu. Elektroni prelaze iz provodne zone rutila na mesta zarobljavanja u anatasu. Elektroni zatim migriraju do površine anatasa, gde učestvuju u reakcijama oksido-redukcije (slika 4.1.6.b). Po ovoj teoriji, rutil predstavlja "antenu" za elektrone [200].

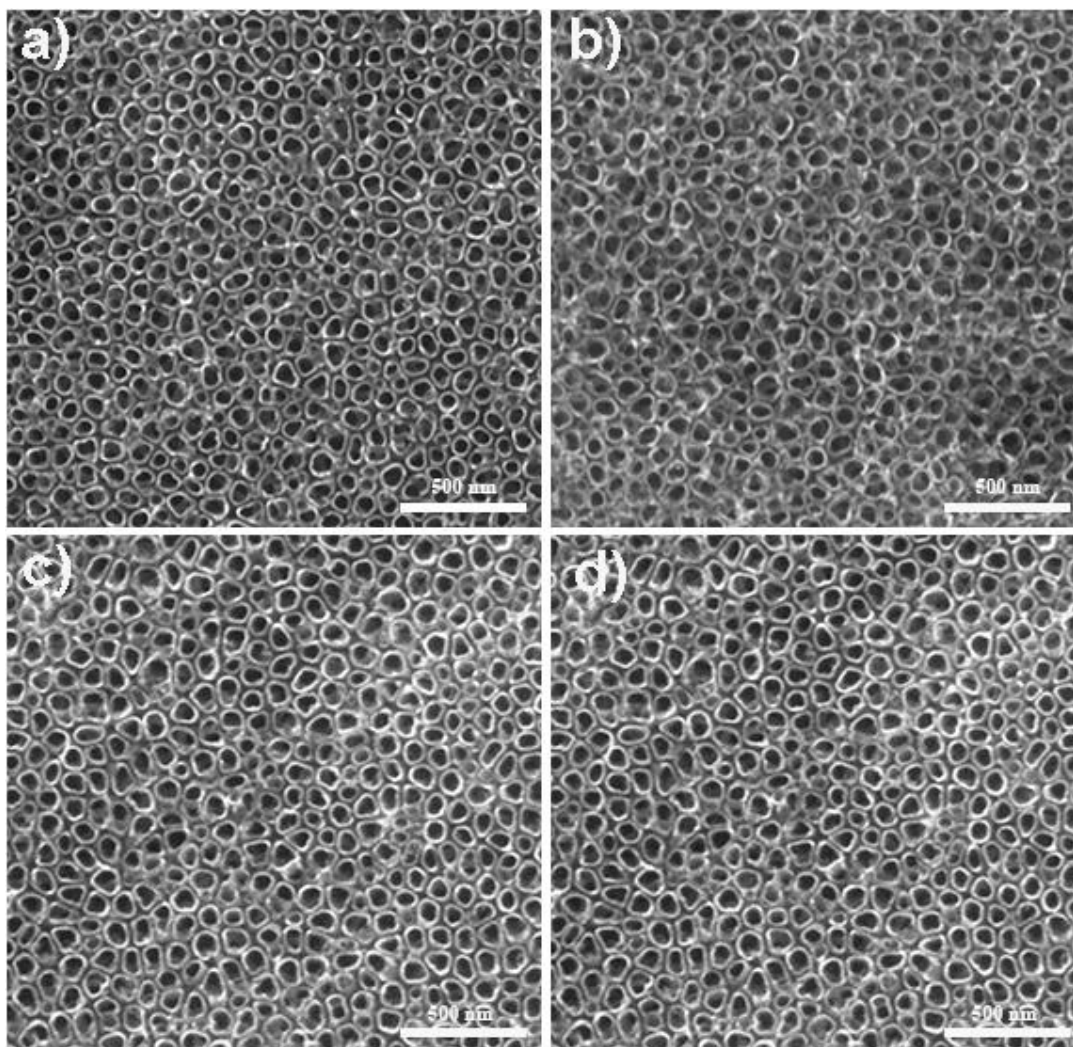


Slika 4.1.6. Mehanizmi fotokatalitičke aktivnosti kombinacije anatas i rutil faze: a) prelaz elektrona sa anatasu na rutil, b) prelaz elektrona sa rutila na anatas (PZ-provodna zona, VZ-valentna zona, e_t i h_t - mesta zarobljavanja elektrona i šupljine) [200].

Teorija "rutil-antena" se može primeniti da se objasni i fotokatalitička efikasnost nanocevi. Rutil je pretežno pri dnu nanocevi, dok je anatas na površini. Rutil će omogućiti apsorpciju veće količine svetlosti, a zatim će se nosioci naboja transportovati do površine anatasa preko mesta zarobljavanja u anatasu i tako omogućiti bolje razdvajanje nosilaca naboja i smanjivanje stepena rekombinacije, što je ključ za fotokatalitičku aktivnost.

4.2. Uticaj dopiranja azotom na strukturu, morfologiju i fotokatalitička svojstva TiO₂ nanocevi

U cilju poboljšanja fotokatalitičke aktivnosti, TiO₂ nanocevi su dopirane azotom, žarenjem u atmosferi amonijaka. U prethodnom poglavlju je pokazano da se žarenjem nanocevi u vazduhu na 650 °C postiže najveća fotokatalitička efikasnost. Međutim, temperatura razlaganja amonijaka je 650 °C, i iz tehničkih razloga za dalje istraživanje je odlučeno da se uzorci žare na 450 °C. TiO₂ nanocevi sintetisane su anodizacijom pločice titana na 15 V, nakon čega su žarene u atmosferi amonijaka na 450 °C, pri različitim vremenima (30, 60 i 90 minuta). Na slici 4.2.1. prikazane su FESEM mikrografije TiO₂ nanocevi žarenih u atmosferi vazduha (TiO₂-v) i atmosferi amonijaka (TiO₂-N30, TiO₂-N60, TiO₂-N90). Morfološki parametri TiO₂ nanocevi su prikazani u tabeli 4.2.1. a dobijeni su merenjem spoljašnjeg prečnika, unutrašnjeg prečnika i debljine zida za 100 nanocevi, sa dve različite mikrografije za svaki uzorak i tri nasumično izabrana polja. Kako se vidi iz tabele, unutrašnji prečnik nanocevi je oko 70 nm, dok je debljina zida oko 13 nm. Uočava se da različita dužina žarenja u atmosferi amonijaka nije uticala na morfologiju nanocevi. Takođe, ne zapaža se razlika između TiO₂ nanocevi žarenih u vazduhu i TiO₂ nanocevi žarenih u amonijaku.

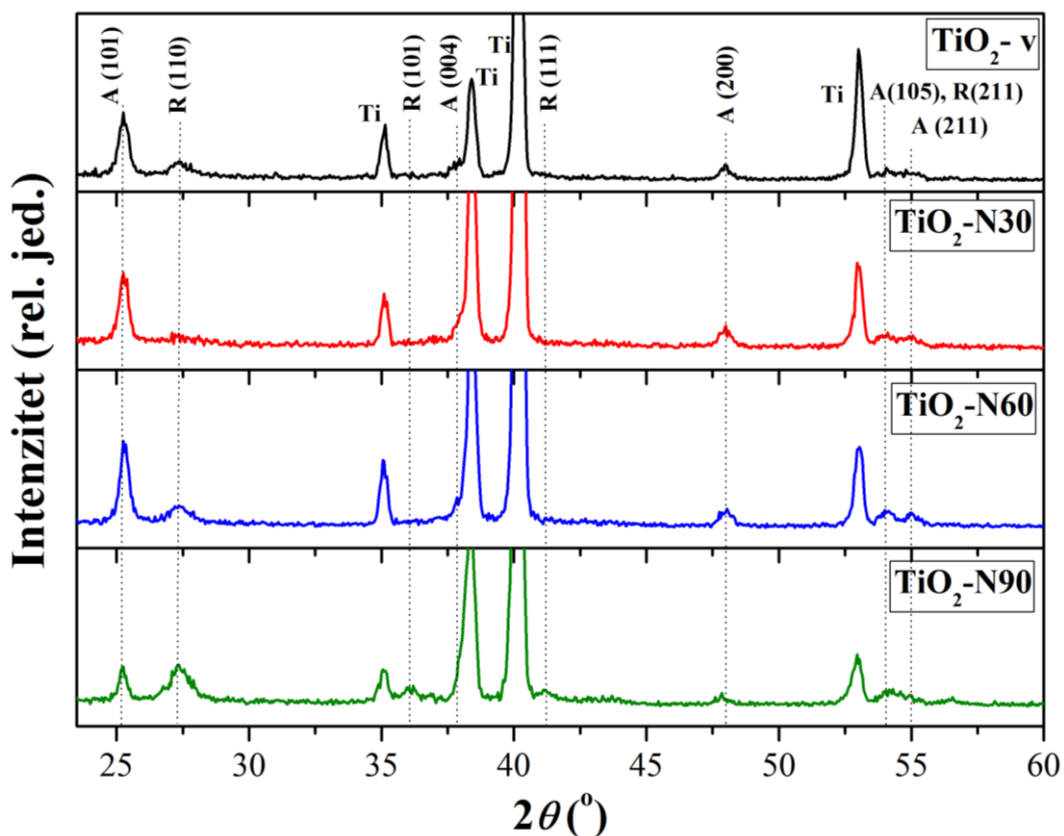


Slika 4.2.1. SEM mikrografije TiO₂ nanocevi a) žarenih u vazduhu i žarenih u amonijaku: b) N30, c) N60, d) N90.

Tabela 4.2.1. Statistički podaci morfoloških parametara TiO₂ nanocevi, sa standardnom devijacijom u zagradi.

Uzorci	Spoljašnji prečnik, nm	Unutrašnji prečnik, nm	Debljina zida, nm
TiO₂-v	103 (11)	75 (10)	13 (2)
TiO₂-N30	101 (11)	73 (11)	13 (2)
TiO₂-N60	103 (12)	76 (10)	13 (2)
TiO₂-N90	100 (12)	75 (16)	12 (2)

Difraktogrami uzoraka prikazani na slici 4.2.2. pokazuju uticaj uslova žarenja (atmosfera i vreme) na kristalnu strukturu TiO₂. Zbog tankog i poroznog filma TiO₂, pikovi titana koji potiču od supstrata su dominantni u difraktogramu. Uzorci žareni u vazduhu tokom 30 min, pokazuju pikove na ~ 25°, 48° i 55° koji odgovaraju fazi anatas i mali pik na 27° koji ukazuje na prisustvo rutil faze. Međutim kada se uzorak žari u amonijaku, 30 min, uočavaju se samo pikovi anatasa, dok rutil faza nije detektovana. Sa dužim vremenom žarenja u amonijaku pojavljuju se pikovi rutila, čiji intenzitet raste, dok se istovremeno intenzitet pikova anatasa smanjuje. Pojava rutilne faze na 450 °C (žarenje u vazduhu) je verovatno uzrokovana termičkom oksidacijom supstrata, što je bilo prikazano i objašnjeno u prethodnom poglavlju 4.1. Vitiello (Vitiello) i saradnici [201] su zapazili da su u difraktogramu, TiO₂ nanocevi žarenih u vazduhu na 600 °C, pikovi rutila intenzivniji nego pikovi rutila u difraktogramu uzorka žarenog u amonijaku pri istim uslovima. Može se pretpostaviti da je toplotna oksidacija titana brža u atmosferi vazduha nego u atmosferi amonijaka. Međutim, usled dužeg vremena žarenja (60 i 90 minuta) u amonijaku i kod ovih uzoraka se pojavljuje i raste pik rutila, što govori da vreme žarenja utiče na rast rutilnog sloja ispod nanocevi. Korišćenjem Šererove jednačine (jednačina 17) izračunata je veličina kristalita za anatas fazu i prikazana je u tabeli 4.2.2. Uočava se da trend rasta veličine kristalita sa dužim vremenom žarenja.



Slika 4.2.2. XRD difraktogrami uzoraka žarenih u vazduhu i u atmosferi amonijaka, u trajanju od 30, 60 i 90 minuta [178].

Tabela 4.2.2. Veličina kristalita anatasa, određena iz difrakcione linije (101), za nanocevi TiO_2 žarene u vazduhu i u amonijaku.

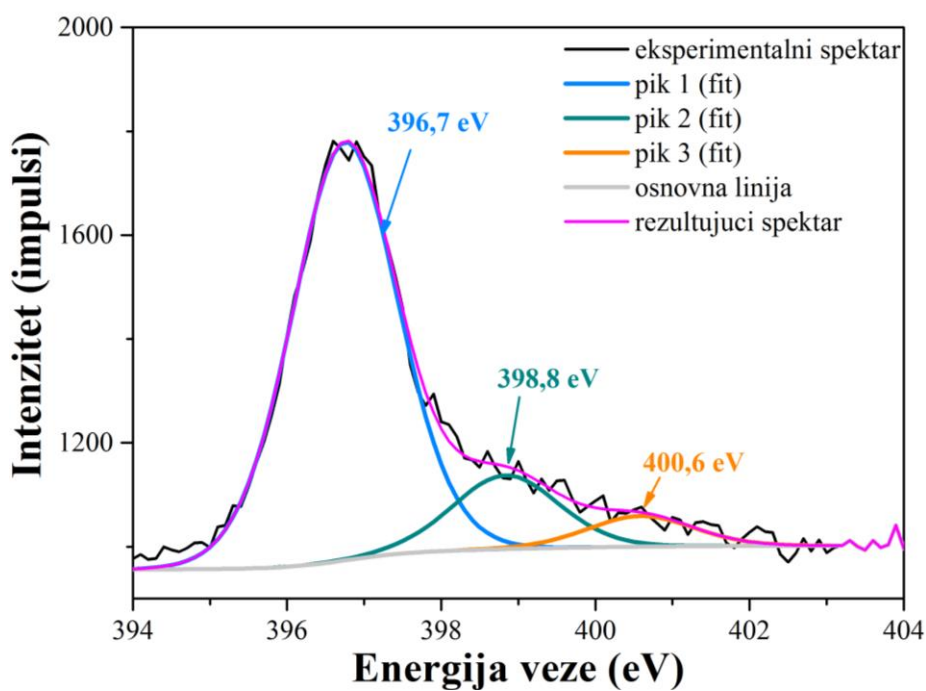
Uzorci	Veličina kristalita anatasa, nm
$\text{TiO}_2\text{-v}$	18
$\text{TiO}_2\text{-N30}$	19
$\text{TiO}_2\text{-N60}$	20
$\text{TiO}_2\text{-N90}$	23

Hemijska analiza površine TiO_2 nanocevi žarenih u vazduhu i TiO_2 nanocevi žarenih u amonijaku, rađena je XPS metodom, a rezultati su prikazani u tabeli 4.2.3. Zapaža se prisustvo ugljenika u svim uzorcima, zbog uobičajene kontaminacije površine uzorka ugljen-dioksidom iz vazduha. Takođe se uočava prisustvo azota u svim uzorcima. S obzirom da je azot prisutan u pločici titana, izvršeno je fitovanje XPS spektra N1s linije tog uzorka (slika 4.2.3.), radi utvrđivanja prirode azota u pločici. Tri komponente daju doprinos ovom piknu na 396,8, 398,8 i 400,6 eV. Iz literaturnih podataka je poznato da je pik kojem odgovara energija veze oko 396 eV karakterističan za azot koji je vezan za titan, što ukazuje da pik na 396,8 eV potiče od prisustva azota u samoj pločici titana. Pik na 398,8 eV se obično pripisuje azotu vezanom za kiseonik ili vodonik, tj. azotu koji gradi vezu Ti-

O-N ili N-H [202], dok pik na ~ 400 eV ukazuje na postojanje NO_x vrste, vezane za površinu uzorka [203]. Iz ovog se zaključuje da se azot nalazi kako u pločici, tako i na površini pločice titana. Sa druge strane, kod nedopiranog TiO_2 se uočavaju samo dva pika: na 399,8 i 401,9 eV, dok pik na ~ 396 eV nije prisutan (slika 4.2.4.a). Pik na 399,8 eV ukazuje na azot koji se nalazi na intersticijskom mestu u kristalnoj strukturi TiO_2 [94, 204–206]. Poreklo ovog pika je verovatno povezano sa difuzijom azota iz pločice titana u TiO_2 nanocevi, tokom procesa anodizacije. Pik na 401,9 eV odgovara molekularnom azotu adsorbovanom na površini uzorka i predstavlja površinsku kontaminaciju [82]. Što se tiče uzoraka žarenih u amonijaku, N 1s pik se sastoji od tri komponente, a kod uzorka $\text{TiO}_2\text{-N30}$ one se nalaze na položajima: ~ 396 eV, $\sim 399,8$ eV i $\sim 401,9$ eV (slika 4.2.4.a). Pik na ~ 396 eV pripisuje se N^{3-} anjonu koji supstituiše kiseonik u rešetki (tzv. supstitucijski azot) [82, 94, 207], dok se pozicije pikova na ~ 399 i 401 eV verovatno odnose na intersticijalni, odnosno hemisorbovan azot. Iz tabele 4.2.3. zapaža se da se sa dužim vremenom žarenja u amonijaku ukupna količina azota smanjuje. Međutim, iz tabele 4.2.4. i slike 4.2.4.b se zapaža da iako se smanjuje ukupna količina azota, količina supstitucijskog azota se povećava, a intersticijskog smanjuje. Prilikom žarenja u atmosferi amonijaka, azot iz atmosfere difunduje u TiO_2 , tokom čega se smanjuje gradijent koncentracije azota. Takođe sa padom gradijenta koncentracije, smanjuje se i difuzija azota iz supstrata, zbog čega opada i količina intersticijskog azota. Ne bi trebalo da se zanemari da uzrok povećanja supstitucijskog azota, a smanjivanja intersticijskog, može biti i difuzija azota sa intersticijskog na supstitucijsko mesto pri dužem vremenu žarenja. Takođe, sa dužim vremenom žarenja se smanjuje i količina hemisorbovanog azota, što sve zbirno dovodi do pada ukupne koncentracije azota.

Tabela 4.2.3. Ukupni udeo pojedinih elemenata unutar: pločice titana, TiO_2 nanocevi žarenih u vazduhu i TiO_2 nanocevi žarenih u amonijaku: $\text{TiO}_2\text{-N30}$, $\text{TiO}_2\text{-N60}$ i $\text{TiO}_2\text{-90}$ [178].

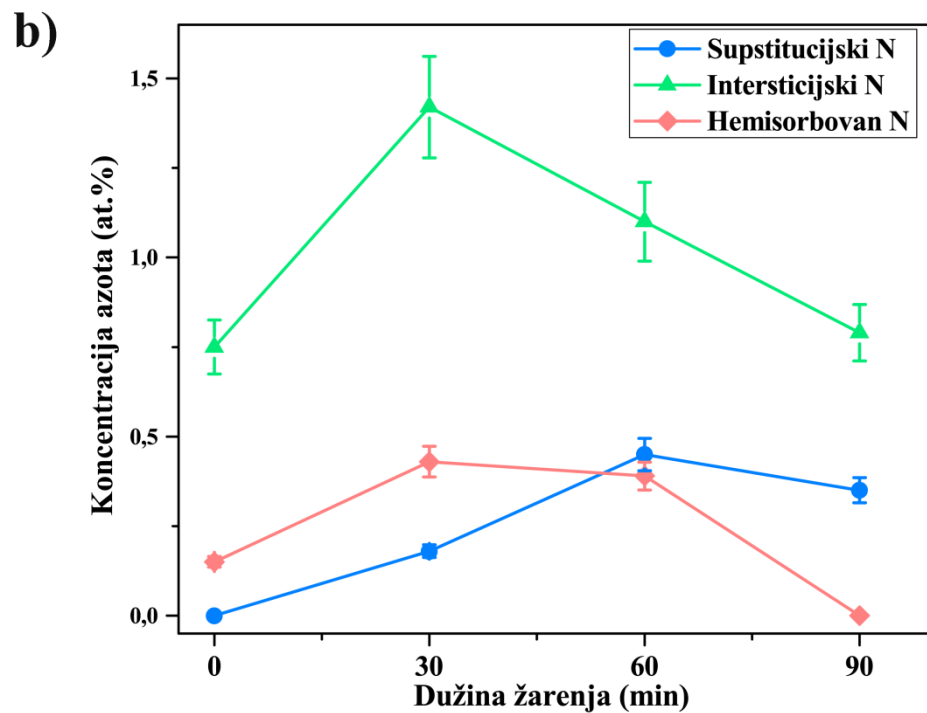
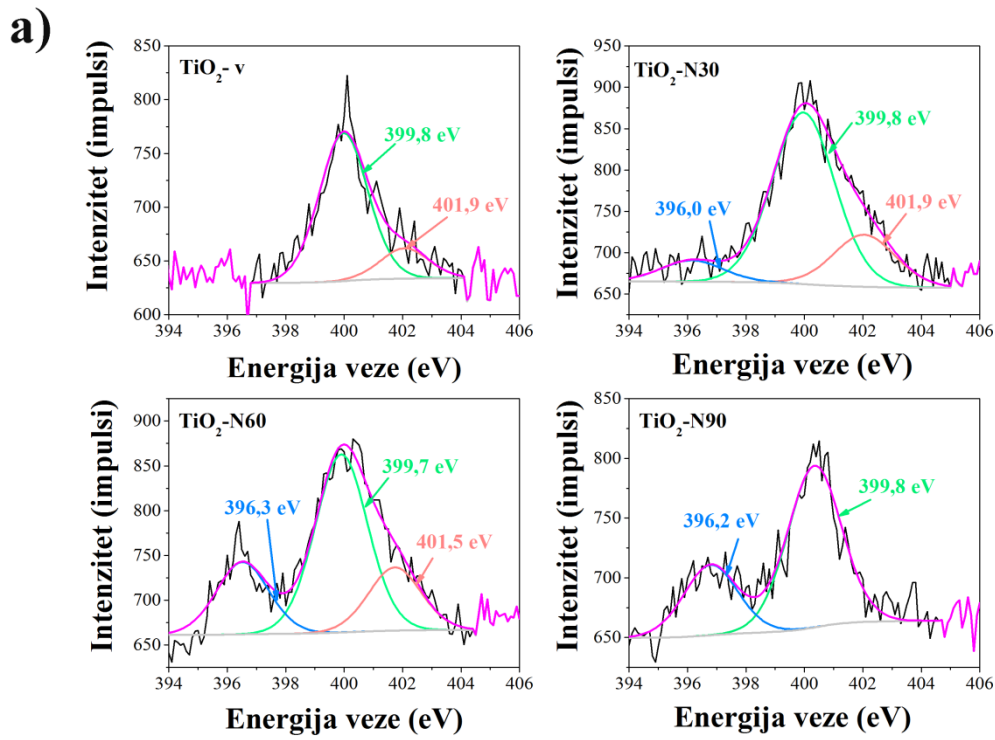
Uzorci	Ti, at. %	O, at. %	N, at. %	C, at. %
Ti pločica	13,19	47,90	5,40	33,50
$\text{TiO}_2\text{-v}$	22,53	55,31	0,90	21,26
$\text{TiO}_2\text{-N30}$	20,04	54,91	2,03	23,02
$\text{TiO}_2\text{-N60}$	20,58	52,10	1,94	25,37
$\text{TiO}_2\text{-N90}$	21,86	55,61	1,15	21,39



Slika 4.2.3. XPS spektar N 1s linije pločice titana sa prikazom rezultata fitovanja [178].

Tabela 4.2.4. Rezultati fitovanja N 1s linije za TiO₂-v, TiO₂-N30, TiO₂-N60 i TiO₂-N90 (E.V. - energija veze).

<i>Uzorci</i>	<i>Supstitucijski azot (pik 1)</i>		<i>Intersticijski azot (pik 2)</i>		<i>Hemisorbovan azot (pik 3)</i>	
	E.V. (eV)	at. %	E.V. (eV)	at. %	E.V. (eV)	at. %
TiO₂-v	/	/	399,8	0,75	401,9	0,15
TiO₂-N30	396,0	0,18	399,8	1,42	401,9	0,43
TiO₂-N60	396,3	0,45	399,7	1,10	401,5	0,39
TiO₂-N90	396,2	0,35	399,8	0,79	/	/



Slika 4.2.4. (a) XPS spektri N 1s linije (sa fitovanjima: siva linija-osnovna linija, roze linija-rezultujući spektar, crna linija-eksperimentalni spektar, plava linija-pik 1, zelena linija-pik 2, crvena linija-pik 3) za uzorke $\text{TiO}_2\text{-v}$, $\text{TiO}_2\text{-N30}$, $\text{TiO}_2\text{-N60}$ i $\text{TiO}_2\text{-N90}$; i (b) koncentracija različitih vrsta azota u zavisnosti od vremena žarenja u amonijaku [178].

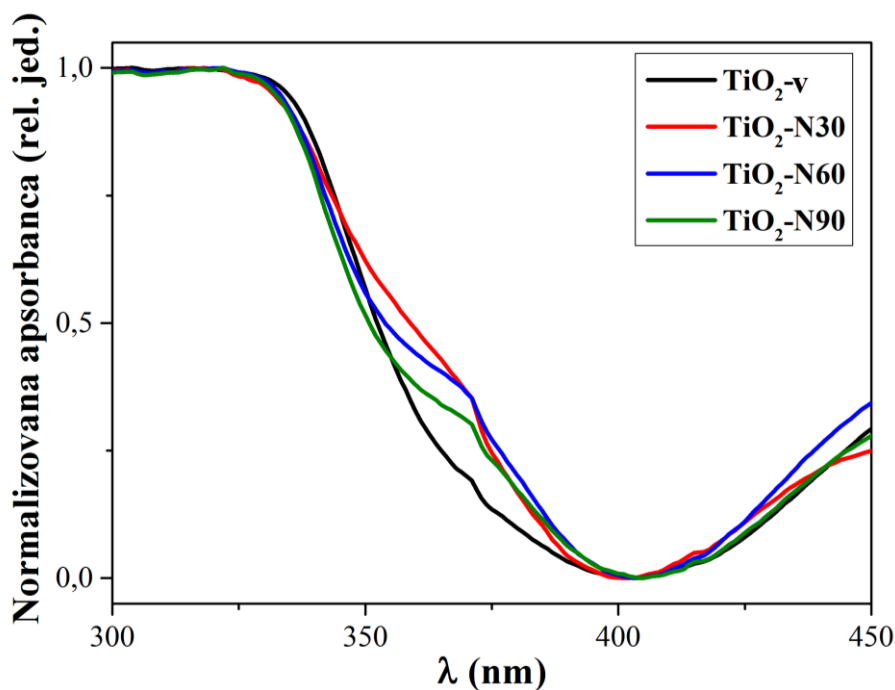
U tabeli 4.2.5. prikazani su rezultati fitovanja pikova Ti $2p_{3/2}$ i O 1s, kako bi se utvrdilo da li je dopiranje uticalo na oksidaciona stanja titana i kiseonika. Pozicija Ti $2p_{3/2}$ pika je $458,8 \pm 0,1$ eV

za nedopiran i N-dopiran TiO₂, što ukazuje da je titan u Ti⁴⁺ oksidacionom stanju. Ne zapaža se pomeraj Ti pika ka nižoj energiji veze, koji bi ukazao na redukciju titana u Ti³⁺ stanje. Ti³⁺ stanje je najčešće praćeno postojanjem kiseonikovih vakancija, a javlja se žarenjem u redukcionoj atmosferi. Fitovanjem O 1s pika, identifikovane su tri komponente. Prva komponenta na 530,1±0,1 eV se pripisuje "O²⁻" jonima u TiO₂ kristalnoj rešetki. Druga komponenta na 531,5±0,1 eV odgovara kiseonikovim vrstama u hidroksilnim grupama hemisorbovanim na površini, a treća na ~532,5 eV predstavlja kiseonik vezan za slabo adsorbovne vrste na površini TiO₂ (adsorbovana voda) [208]. Ovo ukazuje da dopiranje nije značajno uticalo na poziciju Ti 2p i O 1s linija.

Tabela 4.2.5. Rezultati fitovanja Ti 2p linije i O 1s linije u XPS spektru uzoraka TiO₂-v, TiO₂-N30, TiO₂-N60 i TiO₂-N90.

<i>Uzorci</i>	<i>Ti 2p_{3/2}</i>	<i>O 1s</i>					
	E.V.(eV)	Pik 1 E.V. (eV)	at.%	Pik 2 E.V. (eV)	at.%	Pik 3 E.V. (eV)	at.%
TiO₂-v	458,8	530,0	83,42	531,3	10,78	532,3	5,79
TiO₂-N30	458,9	530,1	75,86	531,6	15,61	532,5	8,53
TiO₂-N60	458,8	530,1	83,50	531,5	11,99	532,5	4,51
TiO₂-N90	458,7	530,0	85,49	531,4	10,86	532,3	3,64

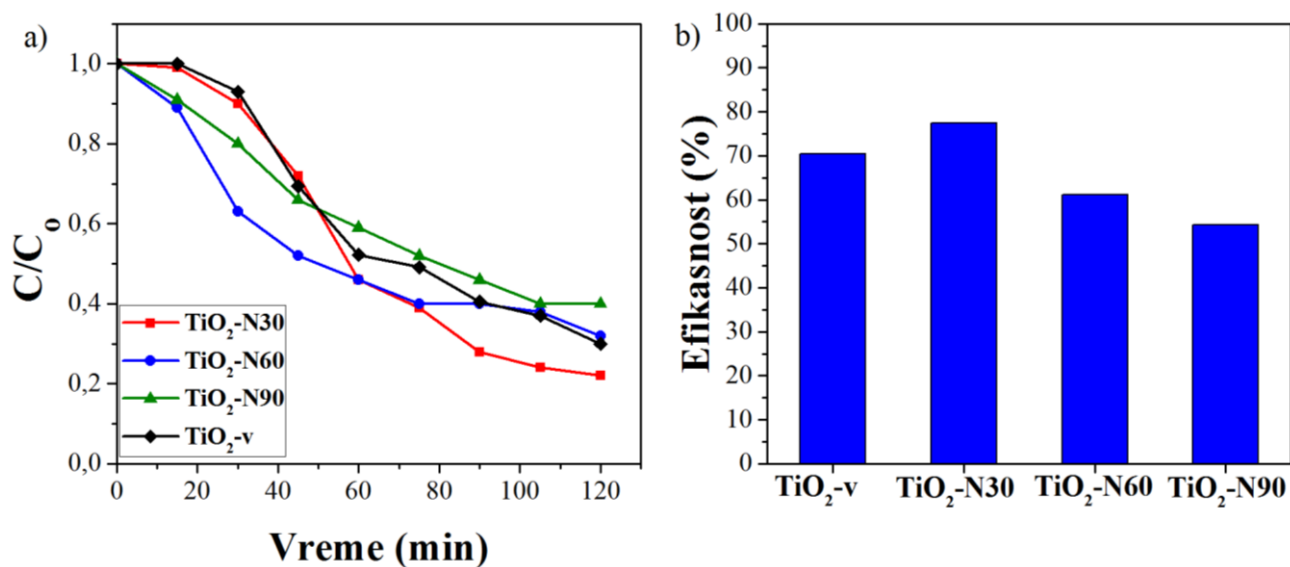
U cilju određivanja uticaja dopiranja azotom na optičke osobine TiO₂ nanocevi, određeni su difuzioni refleksioni spektri. Apsorpcioni spektri, preračunati iz spektara difuzione reflektance, su prikazani na slici 4.2.5., gde se uočava pomeraj ka višim talasnim dužinama (crveni pomeraj) sa dopiranjem. Najveći pomeraj pokazuje uzorak TiO₂-N30, koji ujedno sadrži i najveću količinu azota. Razlog za pojavu crvenog pomeraja može biti stvaranje lokalnih stanja u zabranjenoj zoni TiO₂. Zabeleženo je od strane Di Valentina [94] da supstitucijski azot stvara lokalna stanja koja su za 0,14 eV iznad valentne zone O 2p nivoa, dok intersticijalni azot formira lokalna stanja dublje u zabranjenoj zoni, na položaju koji je za 0,73 eV iznad valentne zone titan(IV)-oksida. Upravo formiranje lokalnih stanja u zabranjenoj zoni TiO₂ može biti uzrok pojave "pika" ("sholuder") ka većim talasnim dužinama za sva tri uzorka dopirana azotom. Uzorci N-60 i N-90 imaju manji pomeraj i razlog može biti manja koncentracija azota i prisustvo faze rutila. Naime, TiO₂-N30, prema difraktogramu, ne sadrži rutil, dok TiO₂-N60 i TiO₂-N90 sadrže rutilnu fazu. Prema Di Valentinu i saradnicima [209], usled dopiranja rutila azotom dolazi do snižavanja valentne zone TiO₂, što dovodi do blagog pomeraja ka kraćim talasnim dužinama za 0,08 eV. Sa druge strane, dopiranjem anatasa azotom formira se podnivo iznad valentne zone TiO₂, a kao posledica toga javlja se pomeraj ka većim talasnim dužinama.



Slika 4.2.5. Apsorpcioni spektri nedopiranog i dopiranog TiO₂ [178].

Fotokatalitička aktivnost nedopiranih i dopiranih TiO₂ nanocevi ispitivana je tokom razgradnje metil-oranž boje pri UV zračenju (slika 4.2.6.). Efikasnost nakon 120 minuta je prikazana na slici 4.2.6.b. Zapaža se da TiO₂-N30 pokazuje najveću fotokatalitičku efikasnost, a TiO₂-N90 najnižu. Sa druge strane, TiO₂-v pokazuje za nijansu lošiju fotokatalitičku aktivnost u odnosu na uzorak TiO₂-N30, ali bolju od TiO₂-N60 i TiO₂-N90. Uzorak TiO₂-N30 sadrži najveću količinu azota i najveći apsorpcioni pomerač, te je za očekivati da pokaže najbolju efikasnost. Međutim, uzorci TiO₂-N60 i TiO₂-N90 sadrže veću količinu azota u odnosu na nedopiran uzorak, ali pokazuju nižu fotokatalitičku aktivnost. Na osnovu literature može se zaključiti da različiti faktori utiču na fotokatalitičku razgradnju boje: kristalna struktura, morfologija, odnos supstitucijskog i intersticijskog azota, prisustvo Ti³⁺ centara [210], kiseonikovih vakancija i kiseoničnih grupa na površini TiO₂. S obzirom da ne postoji znatna razlika u morfološkim parametrima nanocevi žarenih u vazduhu i u amonijaku, kao i da nije dokazano prisustvo Ti³⁺ centara, ovi faktori se isključuju kao potencijalni uzročnici različite fotokatalitičke aktivnosti. Sa druge strane, zapaženo je da TiO₂-N30 sadrži najveću količinu kiseoničnih grupa na površini, dok TiO₂-N90 sadrži najmanje ovih grupa (tabela 4.2.5.), što može da govori o uticaju ovih grupa na fotokatalizu. Sledeći faktor koji može da utiče na fotokatalizu je veličina kristalita. Uticaj veličine kristalita na fotokatalizu su uočili Jang i saradnici [211]. Naime sa smanjivanjem veličine kristalita dolazi do povećanja razgradnje metilensko plave boje pod UV svetlošću. Takođe su Mazierski i saradnici [98] zapazili da veličina kristalita ima uticaj na fotokatalitičku aktivnost N-TiO₂. Sintetisali su N-TiO₂ nanocevi na pločici titana anodizacijom u organskom elektrolitu uz dodatak uree kao perkusora azota. Menjali su koncentraciju uree u opsegu 0,1 - 0,5 mas.%, dok su ostali parametri sinteze ostali isti. Zaključili su da uzorak sintetisan pri koncentraciji uree od 0,2 mas.% pokazuje najbolju fotokatalitičku aktivnost, jer sadrži najmanje kristalite. S obzirom da je na osnovu XRD analize zabeležen trend rasta veličine kristalita sa dužim vremenom žarenja (tabela 4.2.2.) tj. TiO₂-v i TiO₂-N30 imaju manje kristalite u odnosu na TiO₂-N60 i TiO₂-N90, može se pretpostaviti da je to jedan od razloga za bolju fotokatalitičku efikasnost TiO₂-v i TiO₂-N30. Kao što je prethodno napomenuto, prisustvo rutila kod azotom dopiranih uzoraka može pogoršati optičke osobine TiO₂, što može dovesti i do blagog pada fotokatalitičke efikasnosti, kao što se vidi za

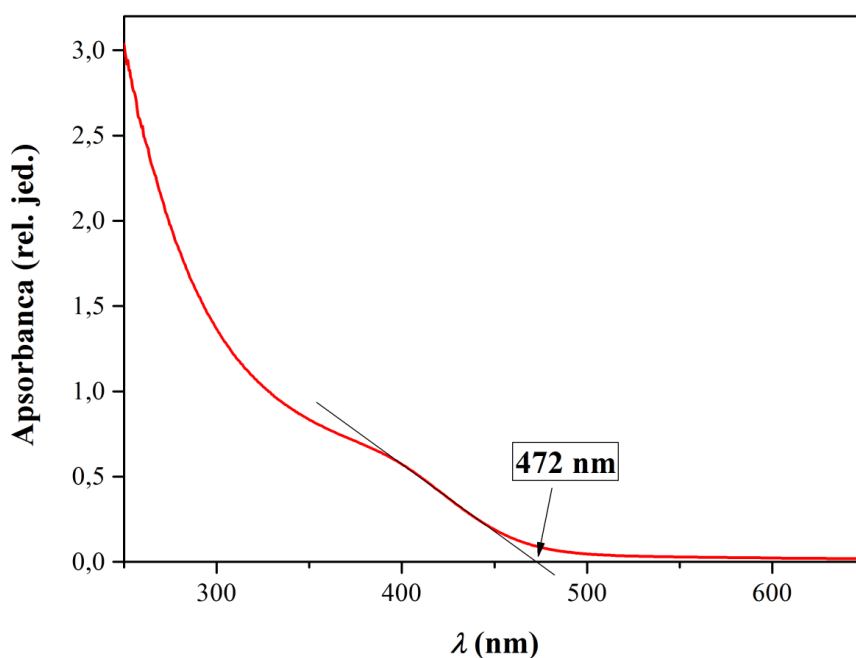
uzorke $\text{TiO}_2\text{-N60}$ i $\text{TiO}_2\text{-N90}$. I na kraju, ne treba zanemariti da odnos supstitucijskog i intersticijskog azota igra bitnu ulogu u fotokatalitičkoj efikasnosti. Kesada-Kabrera (Quesada-Cabrera) i saradnici [212] su pokazali da najveću fotokatalitičku efikasnost pokazuje film TiO_2 sa najvećom koncentracijom intersticijskog azota. Fotokatalitička efikasnost uzorka sa većim sadržajem supstitucijskog azota je u rangu fotokatalitičke efikasnosti nedopiranog TiO_2 . Takođe su Kafizas i saradnici [213] uočili poboljšanje fotoaktivnosti TiO_2 dopiranog intersticijskim azotom za 30 % u odnosu na TiO_2 koji je dopiran supstitucijskim azotom. Romero-Gomez i saradnici [104] su zapazili da uzorci sa nižim sadržajem intersticijskog azota pokazuju slabiju fotoaktivnost u odnosu na nedopiran anatas film. Može se zaključiti da na fotokatalitičku aktivnost N- TiO_2 nanocevi utiče više faktora: odnos supstitucijskog i intersticijskog azota, količina adsorbovanih kiseoničnih grupa, veličina kristalita i prisustvo faze rutila.



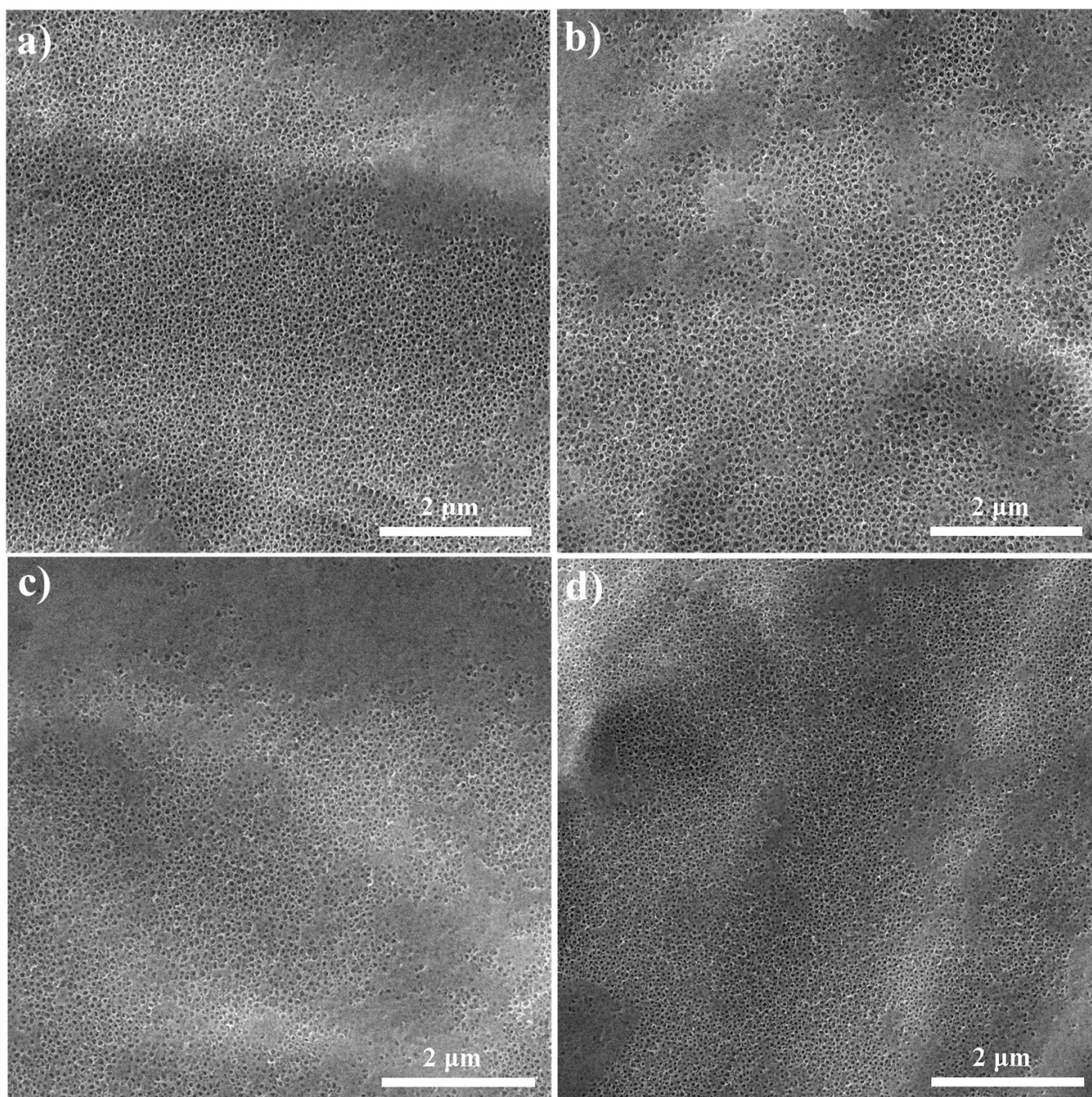
Slika 4.2.6. Fotokatalitička aktivnost (a) i efikasnost nakon 120 minuta (b), nedopiranih i N-dopiranih TiO_2 nanocevi.

4.3. Analiza uticaja deponovanja CdS kvantnih tačaka na strukturne promene i fotokatalitička svojstva N-TiO₂ nanocevi

Kako bi se dodatno poboljšala fotoaktivnost nanocevi TiO₂ dopiranih azotom, deponovane su kvantne tačke CdS. Nedopirane i N-dopirane TiO₂ nanocevi potpoljene su u disperziju CdS tokom 24 h. U cilju utvrđivanja veličine sintetisanih čestica CdS, izmerena je apsorbanca disperzije CdS, na UV-Vis spektrofotometru, a spektar je prikazan na slici 4.3.1. Granica adsorpcije je dobijena ekstrapolacijom linearnog dela krive do preseka sa x-osom i iznosi 472 nm. S obzirom da apsorpciona granica za CdS uzorak makroskopskih dimenzija (engl. *bulk*) iznosi 512 nm, uočava se da sintetisana koloidna disperzija pokazuje plavi pomeraj (pomeraj ka kraćim talasnim dužinama) u odnosu na pomenutu vrednost. Izgled apsorpcione krive ukazuje na širu raspodelu veličina čestica CdS disperzije, jer apsorpciona kriva ne seče x-osu. Maksimalna veličina čestice je izračunata na osnovu modela efektivne mase (jednačina 12) i iznosi 4,9 nm [43,44]. Kako bi se utvrdilo da li su se na nanocevima deponovale kvantne tačke, uzorci su snimljeni elektronskim mikroskopom (FESEM). Na slici 4.3.2. prikazane su mikrografije TiO₂ nanocevi, nedopiranih i dopiranih azotom, na kojima su deponovane CdS kvantne tačke. Uzorci na kojima nije deponovan CdS prikazani su u prethodnom poglavlju, na slici 4.2.1. Sa slike 4.3.2. se uočava neravnomerna raspodela depozita po vrhovima nanocevi, pri čemu je došlo i do zatvaranja poroznosti pojedinih nanocevi. Veći deo nanocevi je zadržao otvorenu poroznost. Međutim, sama depozicija CdS nanočestice nije uticala na morfologiju nanocevi. S obzirom da je veličina čestice manja od rezolucije elektronskog mikroskopa, pojedinačne čestice se ne mogu uočiti na prikazanim mikrografijama.



Slika 4.3.1. Apsorpcioni spektar CdS disperzije.



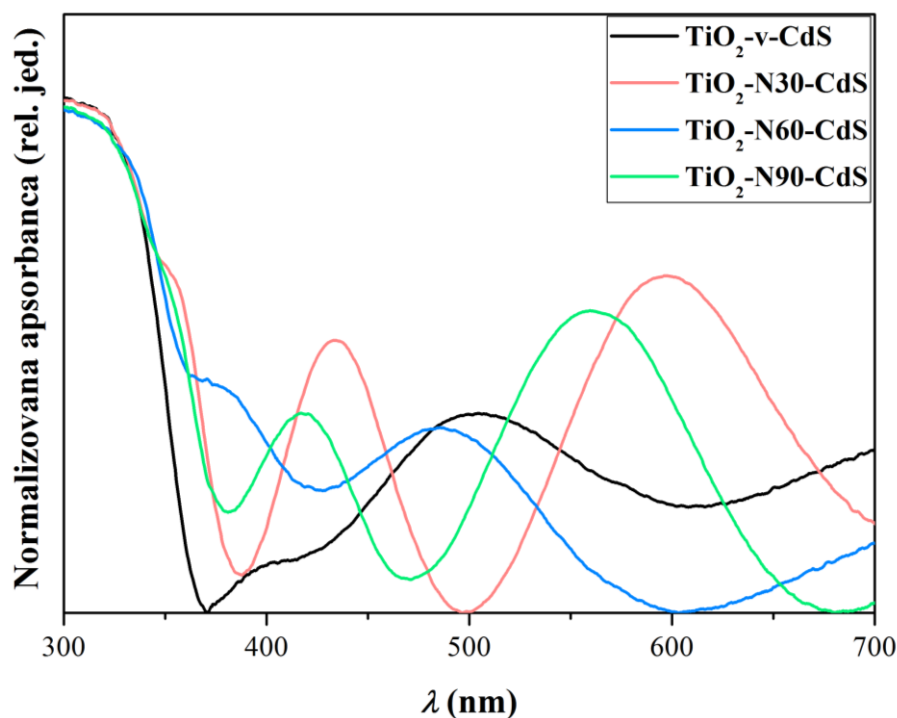
Slika 4.3.2. FESEM mikrografije deponovanih CdS kvantnih tačaka na a) nedopiranim i azotom dopiranim b) N-30, c) N-60 i d) N-90 TiO₂ nanocevima.

Kako bi se utvrdio hemijski sastav depozita na TiO₂ nanocevima izvršena je EDS analiza. U tabeli 4.3.1. prikazani su rezultati dobijeni EDS analizom. Kod svih uzoraka se pored Ti i O zapaža i prisustvo Cd i S, čiji je odnos približno jednak 1, što govori o stehiometriji CdS. Prisustvo veće koncentracije sumpora u odnosu na Cd može biti posledica prisustva sumpora u MS. Količina deponovanog CdS se kreće u opsegu od 0,08 do 0,16 at.%. Razlika u količini depozita verovatno potiče od neravnomerne raspodele CdS nanočestica. Zapaža se i prisustvo Si koji potiče od merkaptosilana.

Tabela 4.3.1. Srednja vrednost hemijskog sastava uzoraka nedopiranih i azotom dopiranih nanocevi TiO_2 , na kojima je deponovan CdS, dobijen EDS tehnikom. Standardna devijacija je prikazana u zagradi.

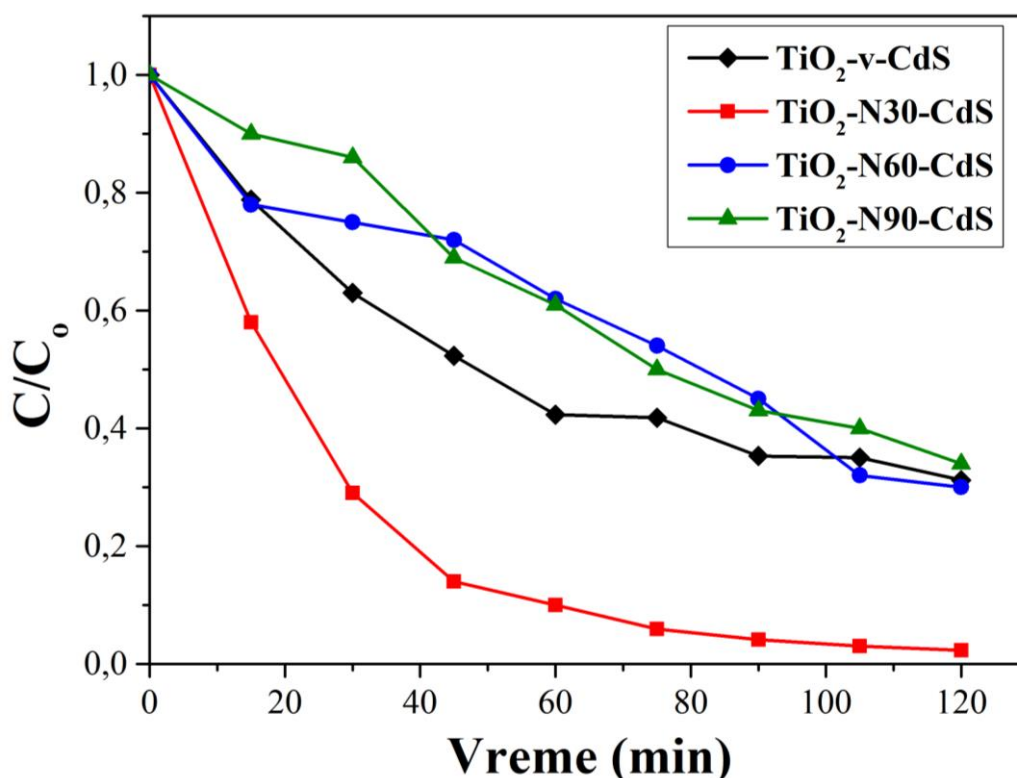
Uzorci	Ti, at.%	O, at.%	Cd, at.%	S, at.%	Si, at.%
TiO₂-v-CdS	42,14 (3,72)	57,53 (3,64)	0,08 (0,05)	0,09 (0,05)	0,16 (0,03)
TiO₂-N30-CdS	43,23 (6,69)	56,35 (6,70)	0,11 (0,05)	0,11 (0,06)	0,20 (0,04)
TiO₂-N60-CdS	43,32 (4,76)	56,13 (6,75)	0,14 (0,07)	0,16 (0,08)	0,25 (0,05)
TiO₂-N90-CdS	44,6 (7,32)	54,97 (7,38)	0,10 (0,06)	0,12 (0,08)	0,21 (0,05)

Na slici 4.3.4. prikazani su UV-Vis spektri nedopiranih i N-dopiranih TiO_2 nanocevi na kojima je deponovan CdS. Uočava se da uzorci koji su žareni u amonijaku pokazuju crveni pomeraj nakon depozicije CdS, u odnosu na uzorak TiO_2 -v-CdS. Kod uzorka TiO_2 -v-CdS zapaža se glavni pik u UV oblasti, koji potiče od samog titan-dioksida, dok manji pikovi u vidljivoj oblasti, na oko 400 nm i oko 500 nm su rezultat morfologije nanocevi. N-dopirani TiO_2 sa deponovanim CdS pokazuje crveni pomeraj, i to pomeraj glavnog pika u UV oblasti, što verovatno potiče od formiranih podstanja (lokalizovana stanja) u zabranjenoj zoni TiO_2 , koje stvara dopant, kao što je to primećeno u prethodnom poglavlju (slika 4.2.5.). Međutim, dva intenzivna apsorpciona pika u vidljivoj oblasti verovatno potiču od interakcije N- TiO_2 i CdS, tj. od postojanja prelaza elektrona između TiO_2 i CdS [214] zbog superpozicije talasa koji potiču od TiO_2 i od CdS [129]. Ovo ukazuje da deponovanje CdS nanočestica u kombinaciji sa dopiranjem azotom poboljšava optičke osobine TiO_2 .



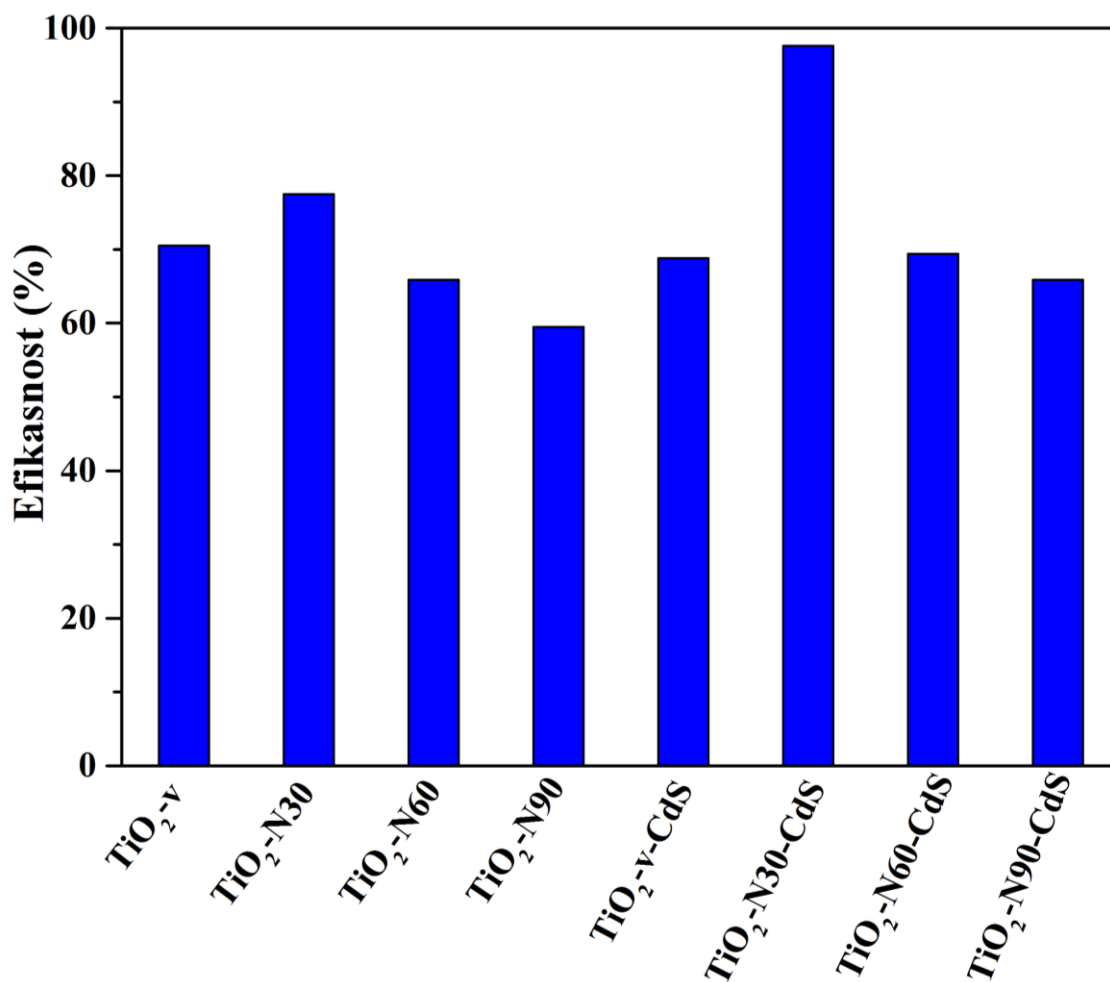
Slika 4.3.4. UV-Vis spektri nedopiranih i azotom dopiranih TiO_2 nanocevi na kojima je deponovan CdS.

Na slici 4.3.5. prikazana je fotokatalitička aktivnost nedopiranih i dopiranih TiO₂ nanocevi sa deponovanim CdS nanočesticama, gde se uočava da TiO₂-N30-CdS pokazuje skoro potpunu razgradnju boje nakon 2 h, dok ostali uzorci imaju sličnu aktivnost.



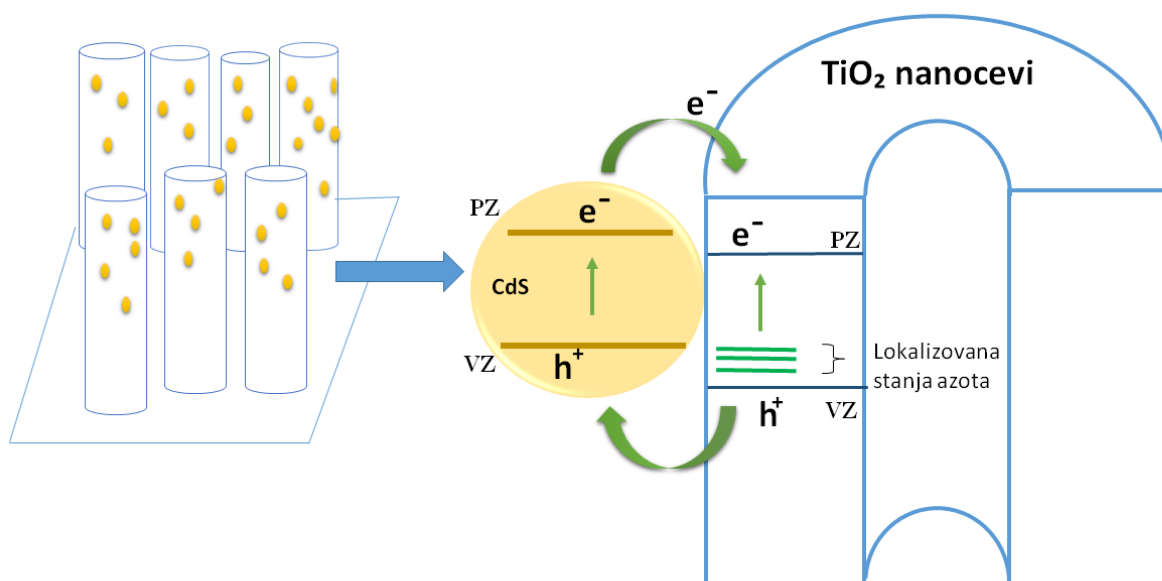
Slika 4.3.5. Fotokatalitička aktivnost nedopiranih i dopiranih TiO₂ nanocevi sa deponovanim CdS nanočesticama.

U cilju daljeg sagledavanja uticaja deponovanja CdS na nanocevi, upoređene su fotokatalitičke efikasnosti uzoraka sa deponovanim CdS i bez deponovanja, što je prikazano na slici 4.3.6. Uočava se da uzorak TiO₂-N30-CdS pokazuje ubedljivo najbolju fotokatalitičku efikasnost. Ostali uzorci su manje-više slične efikasnosti, pri čemu uzorci na kojima je deponovan CdS pokazuju nešto bolja fotokatalitička svojstva u odnosu na uzorke bez CdS. Uzorci nedopiranog TiO₂ sa i bez CdS kvantnih tačaka pokazuju skoro istu fotokatalitičku efikasnost. Međutim, uzorci dopirani azotom nakon depozicije CdS pokazuju porast efikasnosti, ukazujući na povoljan uticaj kombinacije dopiranja azotom i depozicije CdS. Gao i saradnici [215] su deponovali CdS kvantne tačke na azotom dopirane TiO₂ nanocevi SILAR metodom. Primenom metode fotoluminiscencije utvrdili su da uzorak CdS/TiO₂-N pokazuje smanjivanje rekombinacije eksitovanih nosilaca naelektrisanja u poređenju sa uzorcima N-TiO₂ i TiO₂, čime je poboljšana fotokatalitička aktivnost. Takođe su Aragon i saradnici [216] zapazili da čestice CdS deponovane na mezoporozni N-TiO₂ predstavljaju glavni izvor elektrona, što je poboljšalo fotoaktivnost TiO₂. Čen (Cheng) i saradnici [217] su uočili da bolju fotostruju pokazuje uzorak N-TiO₂-CdS u odnosu na TiO₂ i TiO₂-CdS, zbog kombinacije dopanta i deponovanja fotosetljive komponente na površini uzorka, što podstiče generisanje elektrona.



Slika 4.3.6. Fotokatalitička efikasnost nedopiranih i N-dopiranih nanocevi TiO₂, sa i bez depozicije CdS.

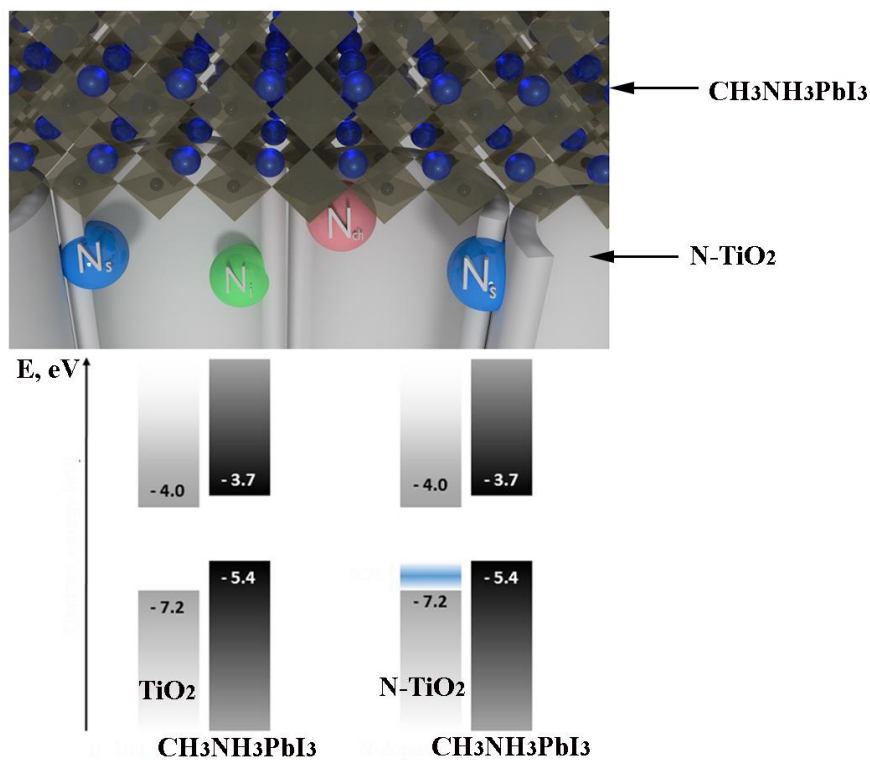
Jedan od uzroka bolje fotoaktivnosti N-TiO₂ u kombinaciji sa CdS je u tome što se deponovanjem CdS poboljšava apsorpcija svetlosti, pri čemu dolazi do ekscitacije elektrona koji iz provodne zone CdS prelaze u provodnu zonu TiO₂, jer je provodna zona CdS negativnija od provodne zone TiO₂, što predstavlja pokretačku silu koja usmerava kretanje elektrona. Sa druge strane, azot formira lokalna stanja u zabranjenoj zoni TiO₂ i pri apsorpciji svetlosti generišu se elektroni koji prelaze u provodnu zonu TiO₂, dok šupljine prelaze u valentnu zonu CdS, jer je valentna zona TiO₂ dopiranog azota pozitivnija u odnosu na valentnu zonu CdS (slika 4.3.7.) [218]. TiO₂-N30 uzorak sadrži najviše intersticijskog azota, koji formira lokalna stanja 0,75 eV iznad valentne zone TiO₂, za razliku od supstitucijskog azota koji formira lokalna stanja 0,14 eV iznad valentne zone [94], što dovodi do lakšeg prelaska pozitivnih šupljina ka valentnoj zoni CdS. Kako količina intersticijskog azota opada, kao i sadržaj ukupnog azota, tako se smanjuje fotokatalitička aktivnost TiO₂-N60-CdS i TiO₂-N90-CdS.



Slika4.3.7. Šematski prikaz energetskog dijagrama N-TiO₂-CdS sa mehanizom fotokatalize.

4.4. Analiza uticaja dopiranja azotom na strukturu i fotoaktivnost heterospoja sastavljenog od TiO₂ nanocevi i perovskita CH₃NH₃PbI₃

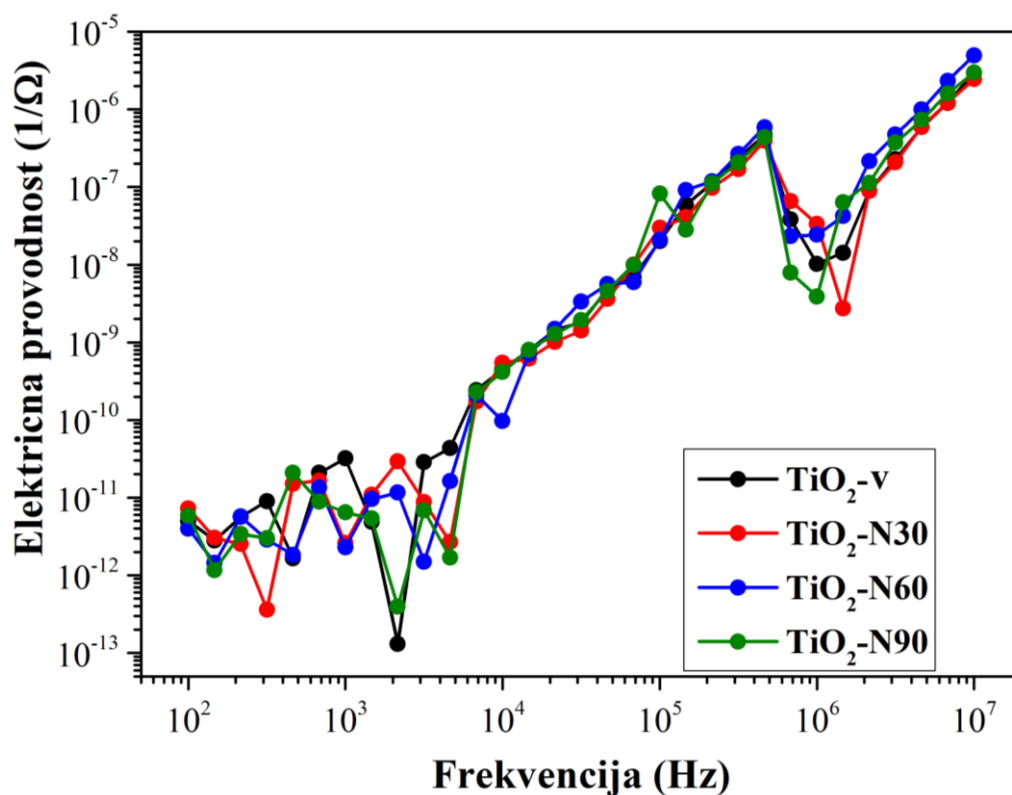
Drugi način poboljšanja fotoaktivnosti TiO₂ je formiranje heterospoja nanošenjem fotoosetljive komponente - monokristala perovskita CH₃NH₃PbI₃ na površinu nanocevi. Fotoaktivnost heterospoja TiO₂/CH₃NH₃PbI₃ je određivana merenjem strujno-naponskih karakteristika. Takođe je ispitivan uticaj dopanta na fotoaktivnost formiranog heterospoja. Na slici 4.4.1. prikazana je šema formiranog heterospoja između N-dopiranih TiO₂ nanocevi i kristala perovskita. U poglavlju 4.2. dokazano je supstitucijsko i intersticijsko inkorporiranje azota u kristalnoj strukturi TiO₂, kao i adsorpcija azotnih grupa na površinu TiO₂, koje su na slici 4.4.1. šematski prikazane u vidu krugova. Takođe su prikazani energetske dijagrami heterospoja nedopiranog TiO₂ i perovskita, kao i N-dopiranog TiO₂ i perovskita. Kod N-dopiranog TiO₂ formiraju se lokalizovana stanja u zabranjenoj zoni, što može da olakša kretanje fotogenerisanih šupljina u smeru perovskita [94].



Slika 4.4.1. Šematski prikaz heterospoja TiO₂ nanocevi i monokristala CH₃NH₃PbI₃. Prikazana su tri tipa azota inkorporiranog u TiO₂: N_s – supstitucijski (plavi), N_i –intersticijski (zeleno) i N_{ch} – hemisorbovan azot (crven). Energetski dijagram heterospoja TiO₂/CH₃NH₃PbI₃ i heterospoja N-TiO₂/CH₃NH₃PbI₃ [178].

Pre određivanja fotonaponskih karakteristika heterospoja, merene su fotonaponske karakteristike samih TiO₂ nanocevi, nedopiranih i dopiranih. Razlog tome je bio da se utvrdi da li dopiranje azotom doprinosi povećanju električne provodnosti u odnosu na nedopiran TiO₂. Utvrđeno je da su otpornosti nedopiranih i dopiranih nanocevi istog reda veličine i iznad 1 GΩ, što je približno granici opsega mernog uređaja. Zbog visoke vrednosti otpornosti nanocevi, nisu mogle da se detektuju promene u struji između dopiranih i nedopiranih nanocevi. Zbog toga uzorci su

snimani i impedansnom spektroskopijom. Takođe primenom impedansne spektroskopije je uočeno da dopirane i nedopirane TiO₂ nanocevi imaju istu električnu provodnost, što potvrđuje konstantaciju da bolja detektivnost fotodetektora ne potiče od razlike u provodnosti TiO₂ elektroda (slika 4.4.2.).

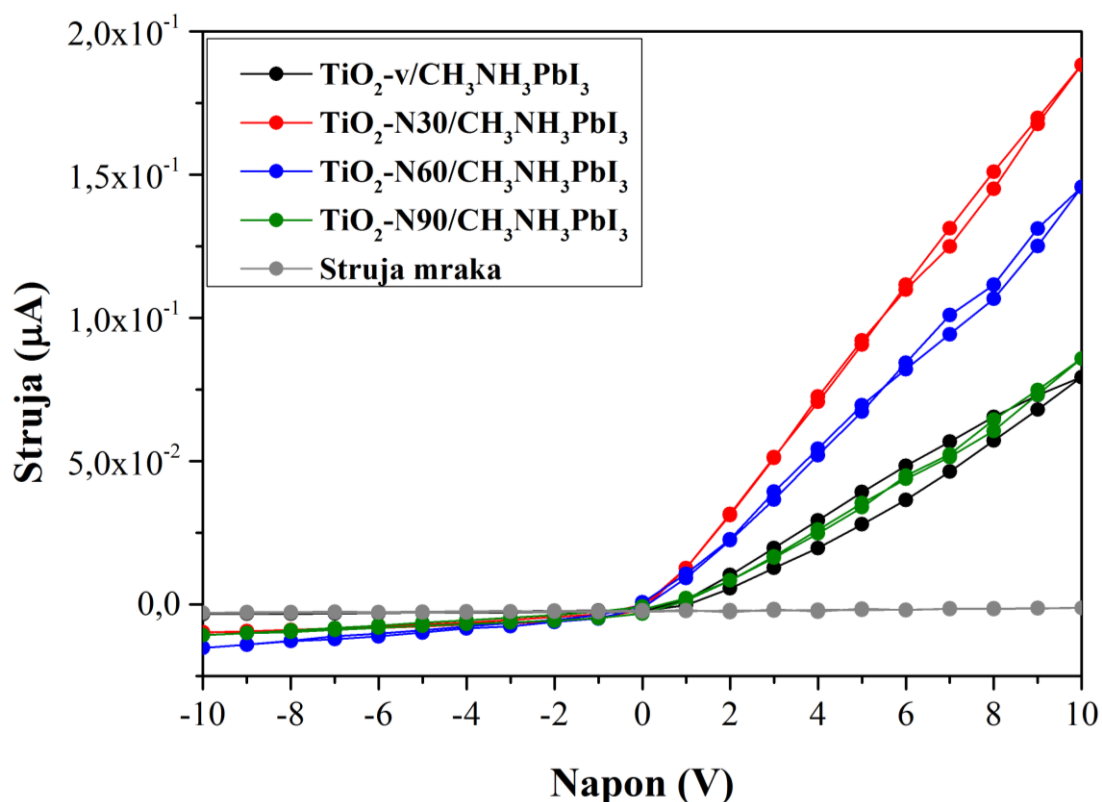


Slika 4.4.2. Električna provodnost uzoraka TiO₂-v, TiO₂-N30, TiO₂-N60 i TiO₂-N90, merena impedansnom spektroskopijom [178].

Strujno-naponske karakteristike heterospoja nedopiranih i N-dopiranih TiO₂ nanocevi sa CH₃NH₃PbI₃ prikazane su na slici 4.4.3. Merenja su urađena pri ambijentalnim uslovima, u mraku i pod osvetljenjem bele svetlosti. U cilju dobijanja konstantnog i uporedivog signala za sve uzorke, uzorci su pripremljeni pre strujno-naponskih merenja, primenom napona od 100 V u trajanju od 75 sekundi. Pod ovim uslovima je došlo do porasta i stabilizacije električne provodnosti perovskitnog materijala, što je omogućilo dobijanje konstantnog (stabilnog) i poredivog signala za sve razmatrane uzorke. Naime, u kristalu perovskita dolazi do jonske migracije usled dejstva jakog električnog polja [219]. U toku strujno-naponskih merenja, zbog primene napona od 10 V, dolazi do pojave velike histerezis krive i rast struje sa svakim narednim ponovljenim merenjem. Primenom dovoljno visokog napona, u određenom vremenskom intervalu, obezbeđuje se da je kristal uvek u istom stanju. Na slici 4.4.3. se zapaža diodno ponašanje heterospoja TiO₂-CH₃NH₃PbI₃. Uočava se da uzorci TiO₂-N30 i TiO₂-N60 pokazuju veću fotostruju od nedopiranog TiO₂, dok uzorak TiO₂-N90 pokazuje vrednost fotostruje sličnu kao i nedopiran uzorak. Vrednost fotostruje je najveća za nanocevi žarene 30 minuta u amonijaku. Međutim, sa dužim vremenom žarenja u amonijaku dolazi do pada intenziteta struje, sve dok uzorak TiO₂-N90 ne dostigne sličnu vrednost fotostruje kao nedopiran uzorak. Razlog za tu pojavu može da bude priroda azota koji je inkorporiran u TiO₂. TiO₂ nanocevi žarene 30 minuta u amonijaku sadrže najveću količinu intersticijskog azota (1,42 at.%), a najmanju količinu supstitucijskog azota, ali pokazuju najveću vrednost fotostruje. Sa druge strane TiO₂-N90 ima 0,79 at.% intersticijskog azota, slično kao i nedopiran TiO₂ (0,75 at.%), a i skoro istu

vrednost fotostruje kao i nedopiran. Ovo ukazuje da postoji korelacija između količine intersticijskog azota i fotostruje. Karbrera (Carbrera) i saradnici [212] su analizirali uticaj količine intersticijskog i supstitucijskog azota u TiO_2 na fotorazgradnju stearinske kiseline. Uočen je porast fotoaktivnosti sa rastom količine intersticijskog azota. Takođe je zapaženo da uzorak sa najmanjom količinom intersticijskog azota pokazuje fotoaktivnost kao nedopiran uzorak, bez obzira što sadrži najveću količinu supstitucijskog azota, pri čemu TiO_2 dopiran intersticijskim azotom pokazuje 30 % bolju fotokatalitičku aktivnost u odnosu na TiO_2 dopiran supstitucijskim azotom. Pretpostavlja se da je uzrok ovome bolja stabilnost nosilaca naelektrisanja u intersticijski dopiranom anatazu, dok se rekombinacija javlja češće kod supstitucijski dopiranog uzorka.

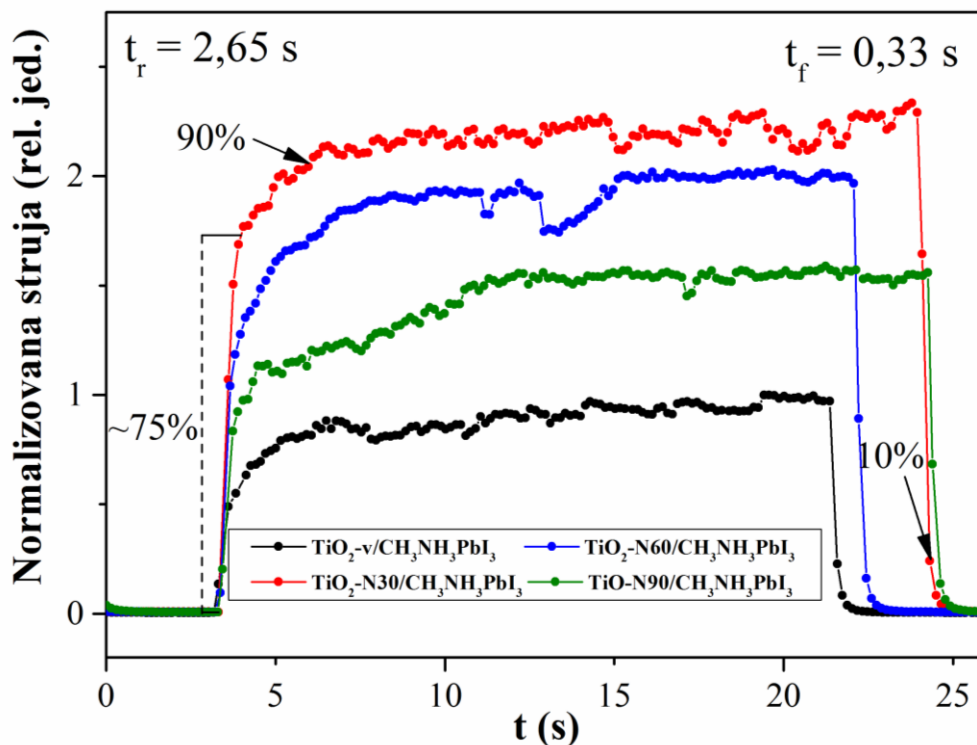
Zapaženo poboljšanje fotoaktivnosti dopiranih TiO_2 je u korelaciji sa difuznim refleksionim spektrima (DRS) i XPS rezultatima (slike 4.2.4. i 4.2.5. iz poglavlja 4.2.). TiO_2 -N30 ima najveću količinu intersticijskog azota i najveći crveni pomeraj u DRS spektru, a pri tom i najveći porast vrednosti fotostruje. Kako se količina intersticijskog azota smanjuje, tako se optičke i električne osobine pogoršavaju. Dokaz za to je uzorak TiO_2 -N90, koji poseduje veću količinu supstitucijskog azota, ali i najmanju količinu intersticijskog, pri čemu ima i manju fotostruju.



Slika 4.4.3. Strujno-naponske karakteristike osvetljenih i neosvetljenih heterospojeva $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ [178].

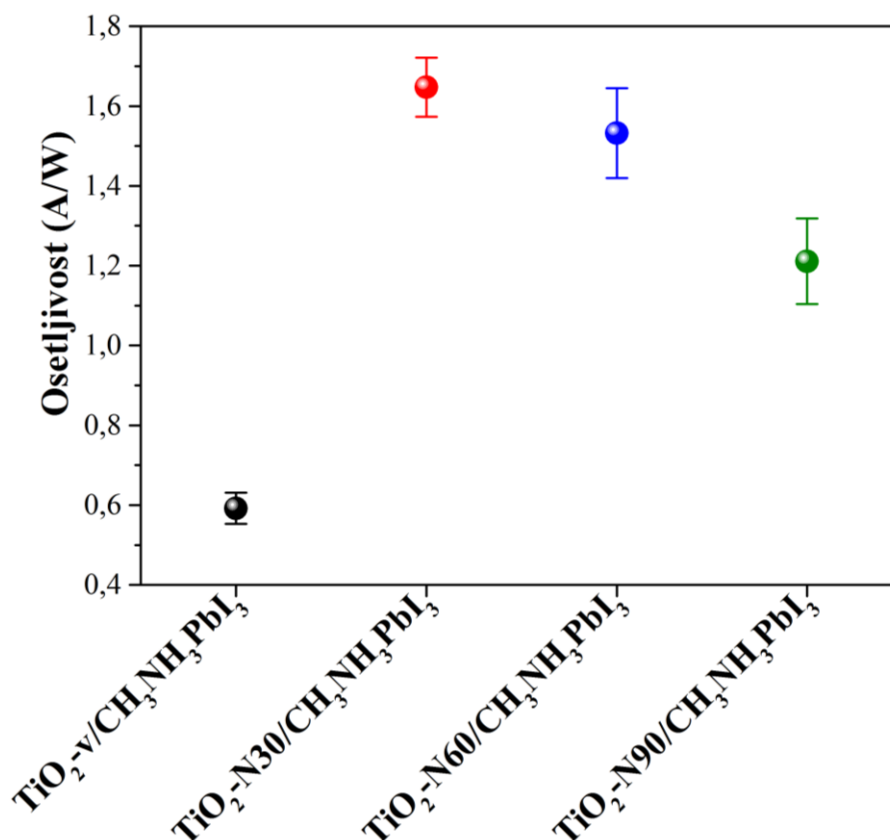
U cilju daljeg poređenja fotodiode određene su karakteristike fotodiode: proračunata je osetljivost ili koeficijent konverzije fotodiode (engl. *responsivity*) – R , i izmereno je vreme za koje struja poraste kada se osvetli heterospoj $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ – t_r (vreme uspona – *rise time*), kao i vreme za koje struja opadne nakon prestanka osvetljavanja – t_f (vreme pada – *fall time*). Na slici 4.4.4. prikazana je zavisnost strujnog odziva od vremena osvetljavanja heterospoja i vremena prestanka osvetljavanja (engl. *on-off* merenja), merena pod ambijentalnim uslovima. Na ovom grafiku se takođe zapaža da fotostruja raste sa dopiranjem. Fotodiode TiO_2 -N30/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

pokazuje za oko 230 % veći fotoodgovor nego referentni nedopiran uzorak. Na osnovu ovog merenja izračunato je vreme uspona – t_r i vreme pada – t_f , koje predstavlja vreme za koji strujni odziv poraste od 10 % do 90 %, odnosno opadne sa 90 % na 10 % svoje maksimalne vrednosti. Zapaža se sa grafika da postoji brzi odziv sistema, tj. brzi porast struje do 75% od njene maksimalne vrednosti, a dalje struja nastavlja da raste sporije, do dostizanja zasićenja. Konstantovano je da vreme uspona iznosi 2,65 sekundi. Nakon prestanka osvetljavanja, vreme pada iznosi 0,33 sekundi, što je dosta kraće od vremena uspona. Razlog dužeg vremena uspona je verovatno postojanje jonske migracije, što se javlja kod perovskitnih materijala prilikom upotrebe viših vrednosti napona [220].



Slika 4.4.4. Zavisnost strujnog odziva od vremena osvetljavanja i vremena prestanka osvetljavanja fotodiode [178].

Osetljivost ili faktor konverzije predstavlja odnos generisane struje i upadne snage korišćene svetlosti, a prikazan je na slici 4.4.5. Osetljivost $\text{TiO}_2\text{-N30}$ je tri puta veća nego nedopiranog TiO_2 . Sa dužim vremenom žarenja u amonijaku, osetljivost opada.



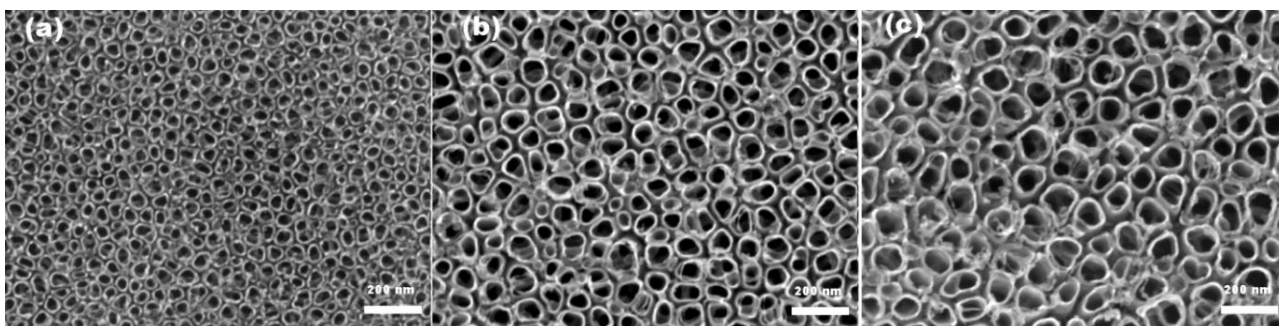
Slika 4.4.5. Izračunata osetljivost heterospoja nedopiranog i dopiranog heterospoja $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ [178].

Tian [221] i Ma [222] su analizirali uticaj dopiranja TiO_2 fotoelektrode azotom na performanse solarne ćelije sa fotoosetljivim bojama. Zapaženo je da veza O-Ti-N utiče na smanjenje širine zabranjene zone i na poboljšanje napona otvorenog kola, čime se postiže viša efikasnost zbog veće konverzije upadne svetlosti u električni signal. To je povezano sa pojavom novog apsorpcionog pika u vidljivom delu spektra između 400 i 550 nm kod N-dopiranih uzoraka. Takođe, ispitan je uticaj dopiranja azotom na vreme transporta elektrona i vreme života elektrona u TiO_2 . Uočeno je da se skraćuje vreme transporta elektrona, dok se vreme života produžava dopiranjem, što sveukupno dovodi do povećanja energetske efikasnosti [223]. Takođe je uočeno formiranje lokalizovanih stanja u zabranjenoj zoni TiO_2 , što dovodi do povećanja koncentracije elektrona i poboljšanja apsorpcije svetlosti solarne ćelije [224]. Čanu (Zhang) i saradnici [225] su sintetisali N-dopiranu TiO_2 fotoelektrodu za perovskitnu solarnu ćeliju. Pokazali su da inkorporiranje azota u kristalnu rešetku TiO_2 povećava efikasnost solarne ćelije za 14,7 %, u odnosu na nedopiranu fotoelektrodu. Daljim ispitivanjem su utvrdili da je bolji transport elektrona između N- TiO_2 i $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$, nego između TiO_2 i $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$. Takođe su pokazali da N- $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ pokazuje manju otpornost i manju rekombinaciju, usled smanjenja mesta zarobljavanja, jer se broj kiseoničnih vakancija smanjuje u odnosu na nedopirani uzorak.

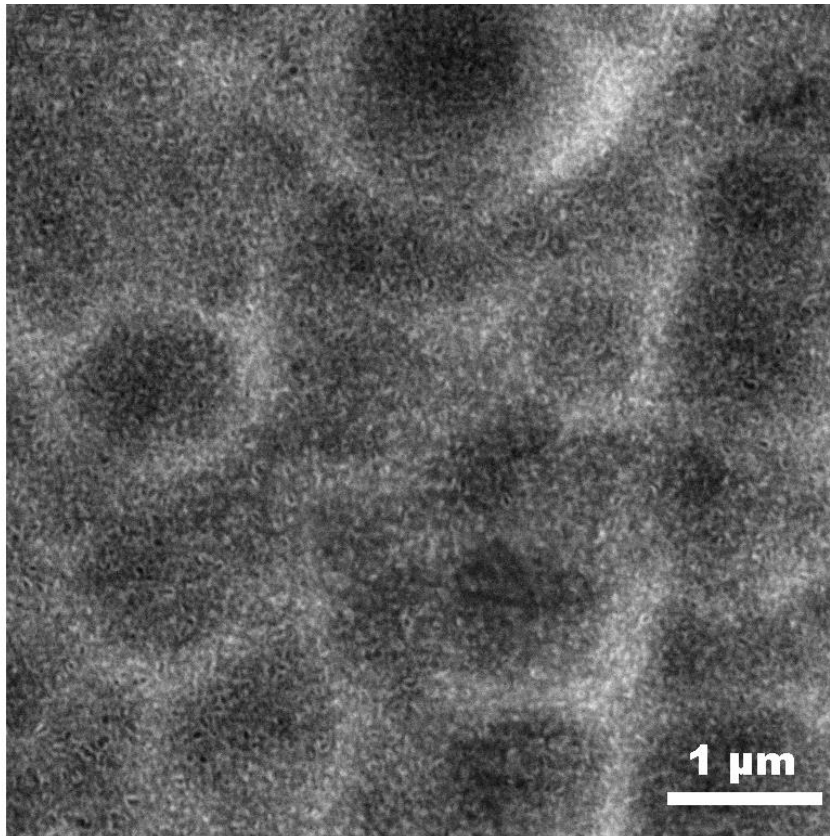
Može se zaključiti da se dopiranjem azotom poboljšava transport elektrona i smanjuje otpornost fotoelektrode, što N- TiO_2 čini dobrim kandidatom za perovskitne solarne ćelije.

4.5. Uticaj deponovanja vanadijum-oksida na strukturne promene i fotoaktivnost heterospoja TiO₂ nanocevi - perovskit CH₃NH₃PbI₃

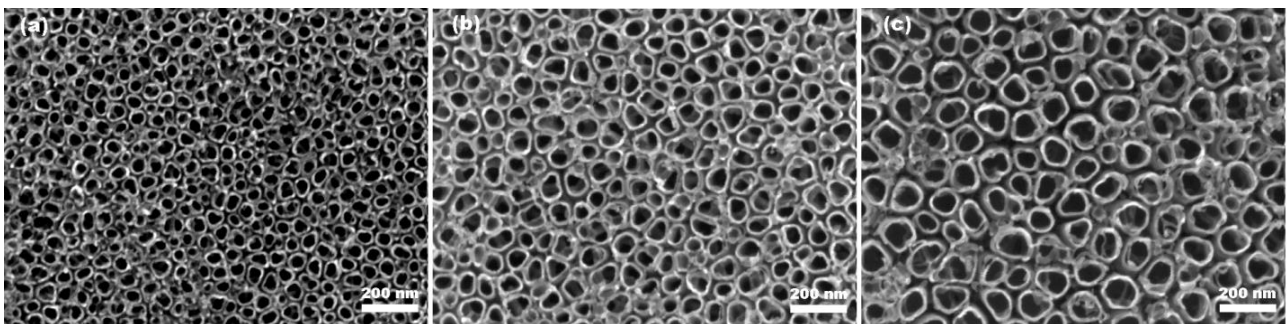
Dalje ispitivanje fotoaktivnosti TiO₂ je išlo u smeru analize uticaja morfologije nanocevi na fotokatalitičku razgradnju boje. U tu svrhu sintetisane su nanocevi različitih prečnika i visine, variranjem napona anodizacije (10 V, 15 V, 20 V i 25 V). Pored ispitivanja uticaja morfologije nanocevi na fotoaktivnost, analiziran je i uticaj deponovanja vanadijum-oksida na TiO₂ nanocevi. Na slici 4.5.1. prikazane su mikrografije uzoraka sintetisanih na 10 V (T-10), 15 V (T-15) i 20 V (T-20). Kod svih uzoraka se zapažaju uspravno orijentisane i lepo definisane nanocevi sa otvorenom poroznošću. Prikazane mikrografije su snimljene na istom uvećanju, te se može zapaziti da sa povećanjem napona raste i prečnik nanocevi. Radi utvrđivanja tačnog uticaja napona na morfološke parametre, sprovedena je statistička analiza i rezultati su prikazani u tabeli 4.5.1. Uočava se da sa porastom napona od 10 V do 20 V spoljašnji prečnik raste od ~ 62 nm do ~ 114 nm, a debljina zida od ~ 8 nm do ~ 12 nm. Morfološke karakteristike za uzorak sintetisan na 25 V nisu prikazane u tabeli, jer kao što se vidi sa slike 4.5.2. nisu dobijene nanocevi, već se formirala sunderasta morfologija. Razlog za to je visok napon, jer su pri korišćenju vodenog rastvora HF kao elektrolita poželjni niži naponi, dok se kod organskih elektrolita (na bazi etilen-glikola ili glicerina) mogu koristiti naponi i do 150 V [64,65]. Sa druge strane, napon ispod 10 V kod HF elektrolita dovodi do formiranja pora, ali ne i do formiranja nanocevi [65]. Iz tog razloga neophodno je uskladiti tip elektrolita sa naponom anodizacije. Za dalju analizu korišćeni su uzorci sintetisani na 10 V, 15 V i 20 V, na kojima je deponovan sloj vanadijum-oksida. Mikrografije uzoraka TV-10, TV-15 i TV-20 su prikazane na slici 4.5.3. a morfološki parametri uzoraka u tabeli 4.5.1. Iz tabele se uočava trend blagog porasta debljine zida, ali je taj porast u domenu standardne devijacije, pa se na osnovu toga ne može doneti zaključak da je došlo do deponovanja vanadijum-oksida. Dužina nanocevi kod uzoraka sintetisanih na 10 V, sa i bez vanadijum-oksida, je oko 160 nm, dok je prilikom anodizacije na 15 i 20 V njena vrednost u opsegu 260-300 nm (slika 4.5.4. i 4.5.5.). Iz ovog se može zaključiti da na dužinu nanocevi pored vremena utiče i napon anodizacije, dok deponovanje vanadijum-oksida nije uticalo na visinu nanocevi.



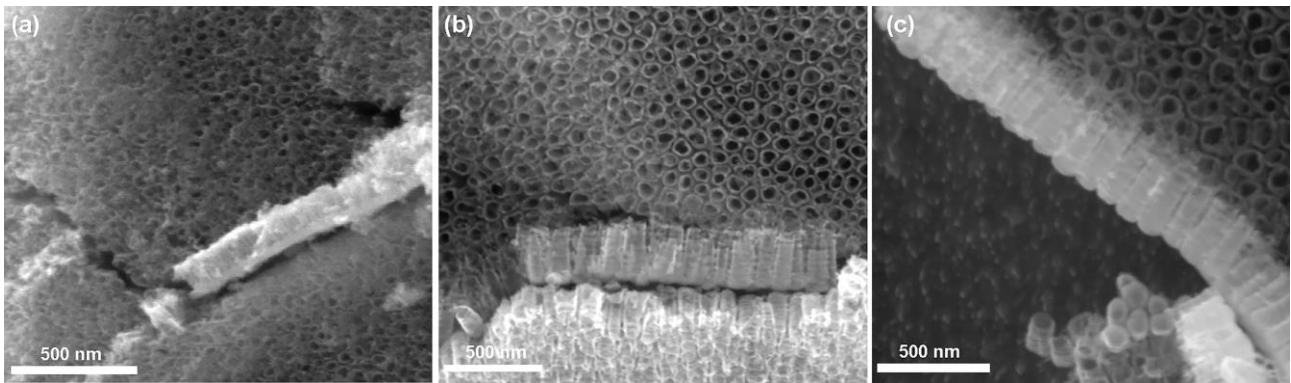
Slika 4.5.1. SEM mikrografije TiO₂ nanocevi sintetisanih na: a) 10 V, b) 15 V i c) 20 V.



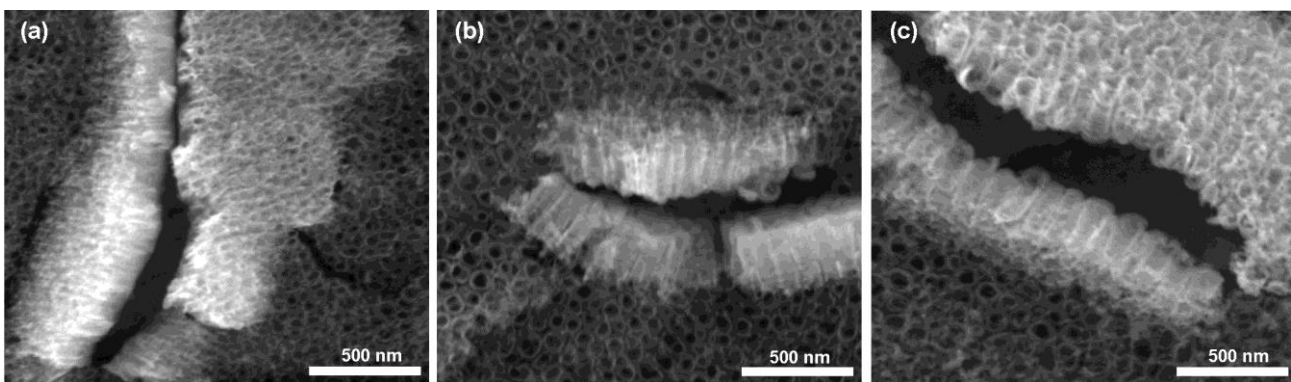
Slika 4.5.2. FESEM mikrografija TiO_2 nanocevi sintetisanih na 25 V (pogled odozgo).



Slika 4.5.3. SEM mikrografije TiO_2 nanocevi na kojima je deponovan vanadijum-oksidi: a) TV-10, b) TV-15 i c) TV-20.



Slika 4.5.4. Bočni izgled nanocevi određen skenirajućim elektronskim mikroskopom uzoraka: a) T-10, b) T-15 i c) T-20.



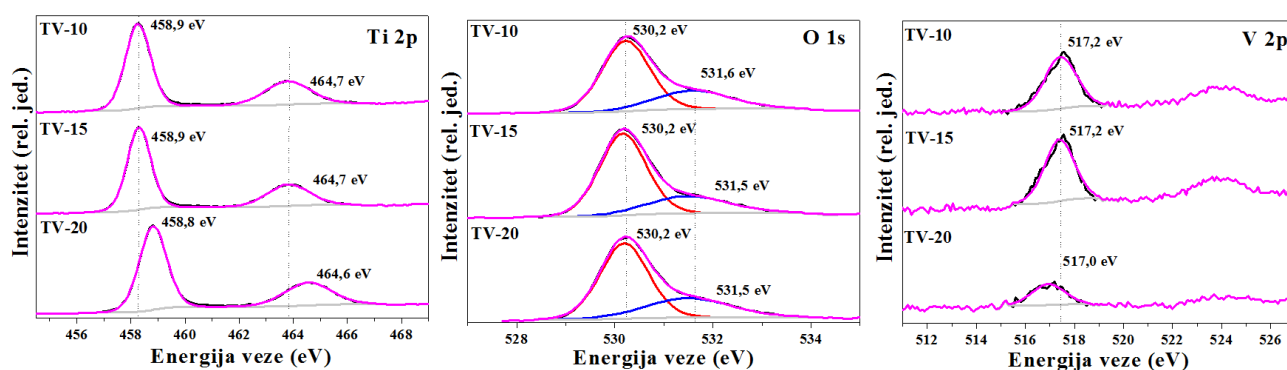
Slika 4.5.5. Bočni izgled nanocevi određen skenirajućim elektronskim mikroskopom uzoraka a) TV-10, b) TV-15 i c) TV-20.

Tabela 4.5.1. Morfološki parametri TiO₂ nanocevi na kojima nije deponovan i na kojima je deponovan vanadijum-oksidi, sa standardom devijacijom u zagradi.

Uzorci	Debljina zida, nm	Spoljašnji prečnik, nm	Aktivna površina, cm ²	Uzorci	Debljina zida, nm	Spoljašnji prečnik, nm	Aktivna površina, cm ²
T-10	8 (2)	62 (8)	14,3	TV-10	9 (2)	66 (8)	13,4
T-15	9 (2)	93 (14)	16,6	TV-15	10 (2)	89 (12)	17,1
T-20	12 (3)	114 (15)	15,0	TV-20	12 (3)	114 (14)	15,0

Hemijski sastav površine uzoraka je ispitivan primenom fotoelektronske spektroskopije X zracima. Na slici 4.5.6. prikazani su Ti 2p, O 1s i V 2p spektri za uzorke na kojima je deponovan vanadijum-oksidi. Položaj pika Ti 2p_{3/2} je kod sva tri TV uzorka u intervalu 458,8 - 458,9 eV, dok je položaj Ti 2p_{1/2} pika u intervalu 464,6 - 464,7 eV. Ove pozicije potvrđuju Ti⁴⁺ stanje u rešetki TiO₂ [226]. Pomeraj Ti 2p pikova u odnosu na uzorke bez vanadijum-oksida je neznan, što govori da deponovanje vanadijum-oksida nije uticalo na valentno stanje titana. Nakon fitovanja XPS spektra O 1s linije kod TV uzoraka, zapažaju se dva doprinosa, od kojih je glavni doprinos pozicioniran na 530,2 eV i odgovara O²⁻ jonima u kristalnoj rešetki TiO₂ i vanadijum-oksida (O_{latt} – lattice oxygen).

Drugi doprinos, na poziciji 531,5 - 531,6 eV, se može pripisati postojanju kiseoničnih vrsta na površini uzorka - O_{ads} (to može da bude npr. slabo vezan kiseonik, ili hidroksilna grupa) [193, 194]. Udeo pika koji odgovara površinskim kiseoničnim vrstama je najmanji kod TV-15 (tabela 4.5.2.). Po nekim autorima veći sadržaj površinskih kiseoničnih grupa se povezuje sa boljom fotokatalitičkom aktivnošću [193]. Može se primetiti (tabela 4.5.2.) da sa porastom napona anodizacije od 10 do 15 V dolazi do opadanja udela površinskih kiseoničnih vrsta. Ipak, pri daljem povećanju napona anodizacije, na vrednost od 20 V, nije zapažen jednoznačni trend u promeni udela O_{ads} , odnosno taj udeo raste kod uzoraka sa deponovanjem vanadijum-oksida, dok isti opada kod uzoraka bez vanadijum-oksida. Položaji O 1s pikova kod TV uzoraka su blago pomereni ka većim vrednostima energije veze (za $\leq 0,2$ eV), u odnosu na uzorke na kojima nije deponovan vanadijum-oksid. Pik vanadijuma se uočava samo kod uzoraka na kojima je deponovan vanadijum-oksid. Energija veze za V $2p_{3/2}$ se kreće u opsegu 517,0 - 517,2 eV, dok se vrednosti za V $2p_{1/2}$ kreću u opsegu 524,3 - 524,8 eV. Može se zaključiti da položaji V 2p pikova odgovaraju +V stanju. Ovo dokazuje da je prekursor vanadijuma, gde je vanadijum bio u +IV oksidacionom stanju, oksidisao nakon sušenja uzorka na 100 °C u atmosferi vazduha i da se na površini TiO_2 nanocevi formirao V_2O_5 [227]. U tabeli 4.5.2. je data koncentracija elemenata u uzorcima, gde se uočava da TV-10 i TV-15 sadrže istu koncentraciju vanadijuma, dok se kod uzorka TV-20 uočava manji sadržaj vanadijuma.



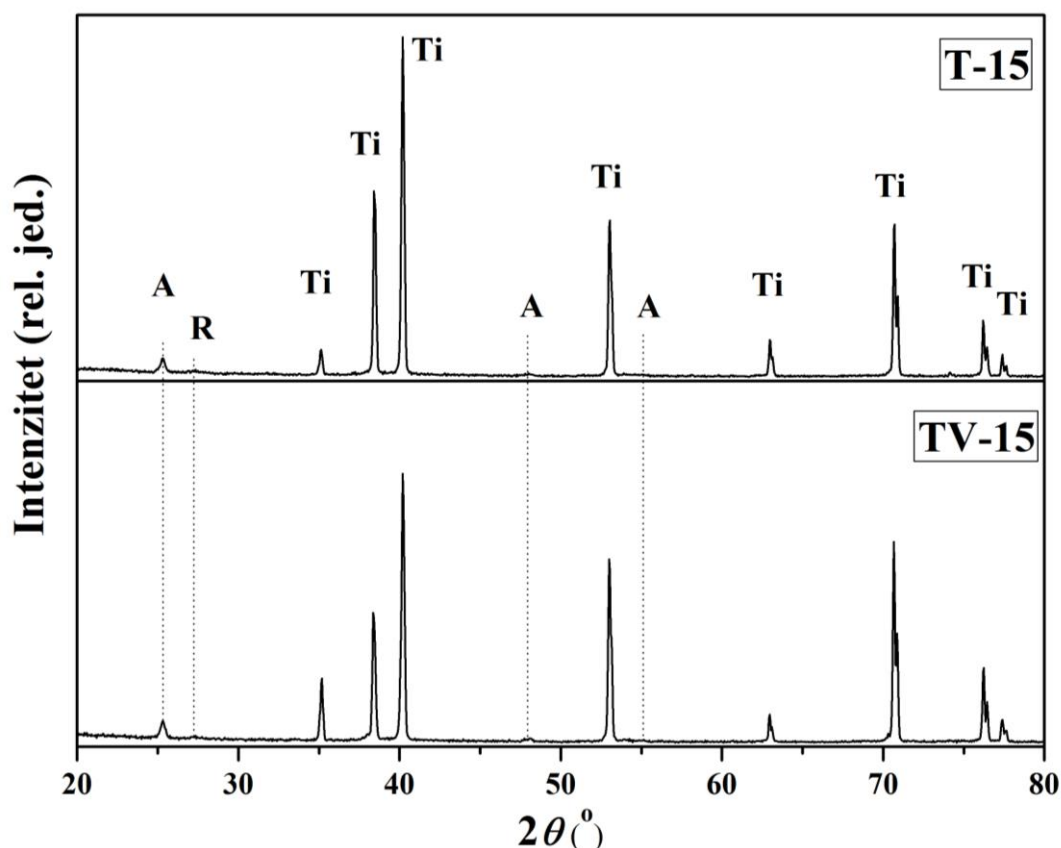
Slika 4.5.6. XPS spektri za Ti 2p, O 1s i V 2p za uzorke TV-10, TV-15 i TV-20.

Tabela 4.5.2. Rezultati dobijeni XPS analizom za TiO_2 nanocevi bez deponovanog i sa deponovanim vanadijum-oksidom.

Uzorci	Ti, at%	O, at%	V, at%	$\frac{O_{ads}}{O_{ads}+O_{latt}}$, %
T-10	18,86	49,30	0	29,10
T-15	20,47	51,57	0	26,80
T-20	19,60	48,90	0	26,10
TV-10	16,23	50,56	1,81	29,45
TV-15	16,46	49,83	1,81	26,32
TV-20	17,11	49,12	0,72	30,79

Na slici 4.5.7. su prikazani difraktogrami uzoraka T-15 i TV-15. Na difraktogramu uzorka T-15 dominiraju pikovi titana, koji potiču od supstrata - pločice titana, jer je film TiO_2 tanak

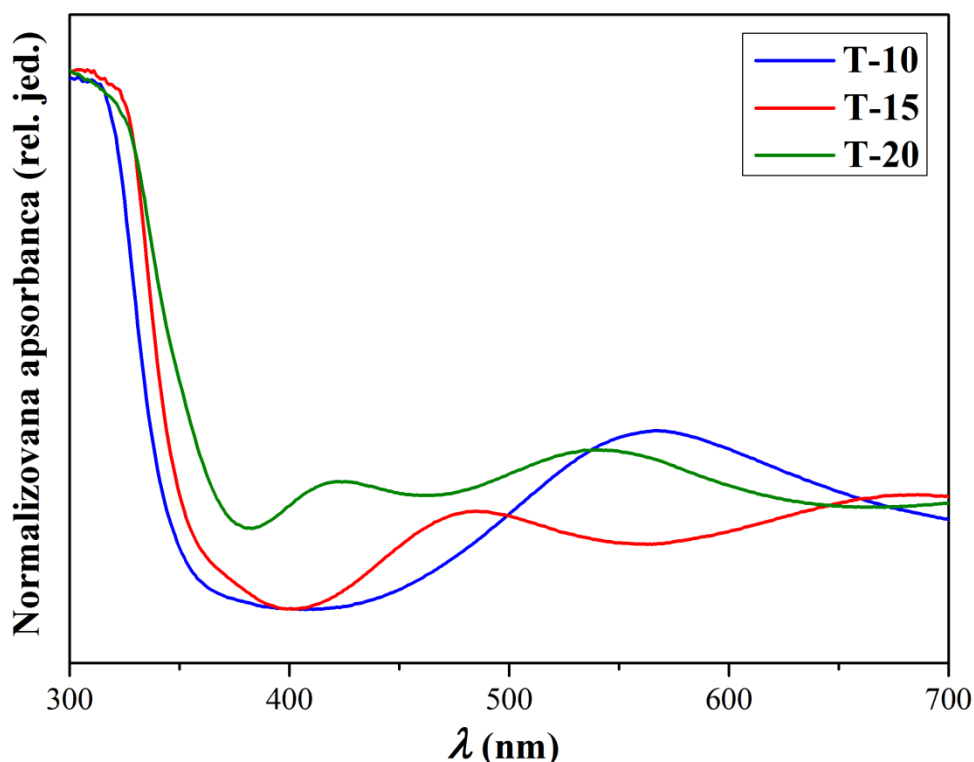
(< 300 nm). Pored pikova titana zapažaju se tri pika anatasa (na 25°, 48° i 55°) i vrlo slab efekat na 27,3° koji odgovara kristalnoj ravni rutila (potiče od toplotne oksidacije pločice titana – poglavlje 4.1.). Na difraktogramu TV-15 se takođe uočavaju pikovi titana, anatasa i rutila, kao i na difraktogramu T-15. Pikovi vanadijum-oksida nisu uočeni. Ne uočava se pomeraj pikova za TV-15 uzorak u odnosu na T-15. Razlog tome može biti to što je vanadijum-oksid deponovan iz vodenog rastvora perkusora vanadijum(IV)-oksida koji je izomorfan sa TiO₂, zbog čega ne mogu da se zapaze promene u difraktogramu [228,229]. Takođe, jonski radijusi za V⁴⁺ i V⁵⁺ su slični kao i za Ti⁴⁺ zbog čega se ne očekuje da dođe do promene parametara rešetke [230]. Dodatno treba imati u vidu da je ovde reč o maloj količini vanadijuma (čije je prisustvo potvrđeno na osnovu XPS analize), jer iz literaturnih podataka sledi da se vanadijum(V)-oksid na difraktogramu zapaža tek pri količinama vanadijuma od preko 10 % [193].



Slika 4.5.7. Difraktogrami TiO₂ nanocevi sintetisanih na 15 V, sa i bez deponovanog sloja vanadijum-oksida (T - titan, A - anatas, R - rutil).

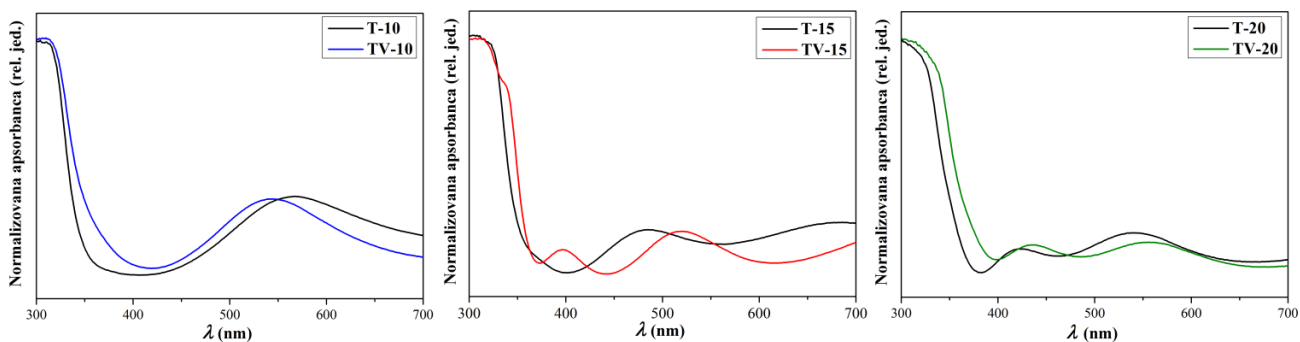
Uticaj napona anodizacije na optička svojstva TiO₂ nanocevi ispitivan je UV-Vis spektrofotometrom, a rezultati za uzorke na kojima nije deponovan vanadijum-oksid su prikazani na slici 4.5.8. Zapaža se pomeraj apsorbanse ka većim talasnim dužinama (crveni pomeraj) sa povećanjem napona anodizacije. S obzirom da sa povećanjem napona raste prečnik nanocevi i visina, može se pretpostaviti da morfološke karakteristike nanocevi utiču na optičke osobine TiO₂. Sa rastom visine nanocevi granica apsorpcije se pomera ka vidljivom delu spektra, zbog povećanja količine TiO₂. Sa smanjivanjem prečnika nanocevi zapaža se pomeraj ka manjim talasnim dužinama, jer nanocevi sa manjim prečnikom reflektuju više upadne svetlosti, zbog veće prosečne dielektrične konstante [231]. U DRS spektru T-10 uzorka (slike 4.5.8.) zapažaju se dva pika, prvi u

UV oblasti i drugi u vidljivoj oblasti. Međutim, kod T-15 uzorka drugi pik u vidljivoj oblasti je pomeren ka kraćim talasnim dužinama, koji je još više pomeren za uzorak T-20. Kod uzoraka T-15 i T-20 zapaža se još jedan pik u vidljivom delu spektra koji se ne zapaža kod T-10 (koji poseduje samo jedan pik u vidljivom delu spektra). Prvi intenzivni pik u UV oblasti je karakterističan za TiO₂, tj. za prelaz elektrona iz O 2p orbitale valentne zone u provodnu zonu Ti 3d orbitale [232]. Druga dva intenzivna pika su u vidljivom delu spektra. Prvi je na položaju oko 400 - 500 nm i odnosi se na zarobljene šupljine, dok je drugi na položaju oko 550 - 650 nm i on se odnosi na zarobljene elektrone u Ti⁴⁺ centru. Ova pojava se tumači preko postojanja određenih lokalizovanih stanja u zabranjenoj zoni u TiO₂ nanocevima [231, 233]. Drugi autori pak tvrde da pikovi u vidljivom delu spektra TiO₂ potiču od kiseonikovih vakancija ili zarobljenih elektrona u Ti³⁺ centrima koji se nalaze 0,1 - 0,8 eV ispod provodne zone TiO₂ [232].

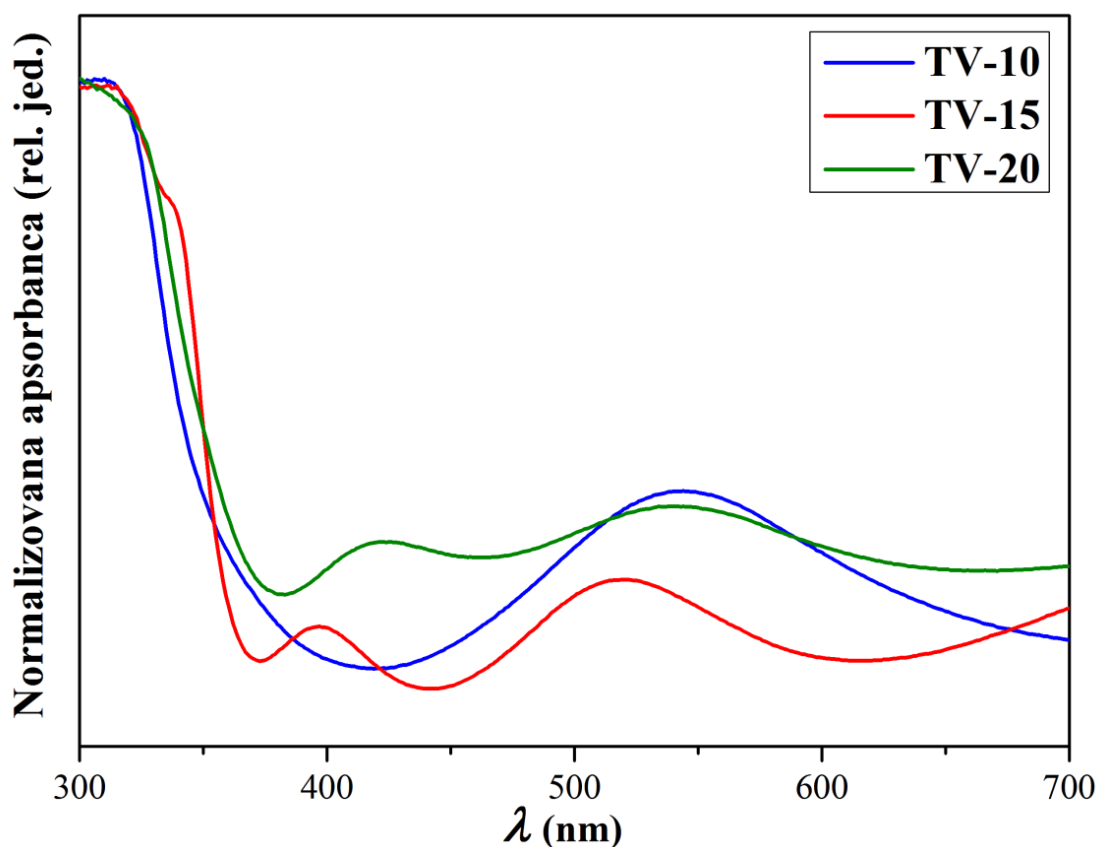


Slika 4.5.8. UV-Vis spektri TiO₂ nanocevi sintetisani na različitim naponima.

Nakon deponovanja vanadijum-oksida na TiO₂ nanocevi, uočava se da dolazi do daljeg crvenog pomeraja (slika 4.5.9. i 4.5.10.). Uzorak TV-10 ima istu količinu vanadijuma kao i TV-15, na osnovu XPS analize, a pokazuje najmanji pomeraj. Ovo verovatno ukazuje da postoji veza između deponovanog sloja vanadijum-oksida i morfologije TiO₂ nanocevi. U literaturi je zabeležen pomeraj ka vidljivom delu spektra kod dopiranja TiO₂ vanadijumom, zbog prelaska elektrona sa 3d stanja dopanta u provodnu zonu TiO₂ [112, 234]. Takođe su Liu i saradnici [235] zapazili bolje optičke osobine u UV i vidljivoj oblasti kod TiO₂ na kojem je deponovan sloj V₂O₅, dok su isti trend zapazili i Vang (Wang) i saradnici nakon napanavanja TiO₂ nanovlakana sa V₂O₅ [110]. Apsorpcioni pik vanadijum(V)-oksida se očekuje na oko 500 nm [236], ali na slici 4.5.10. se on ne uočava, verovatno zbog prisustva pika karakterističnog za TiO₂ nanocevi, koji se nalazi na oko 550 nm.



Slika 4.5.9. Upoređivanje UV-Vis spektara uzoraka na kojima je deponovan vanadijum-oksidi i na kojima nije.

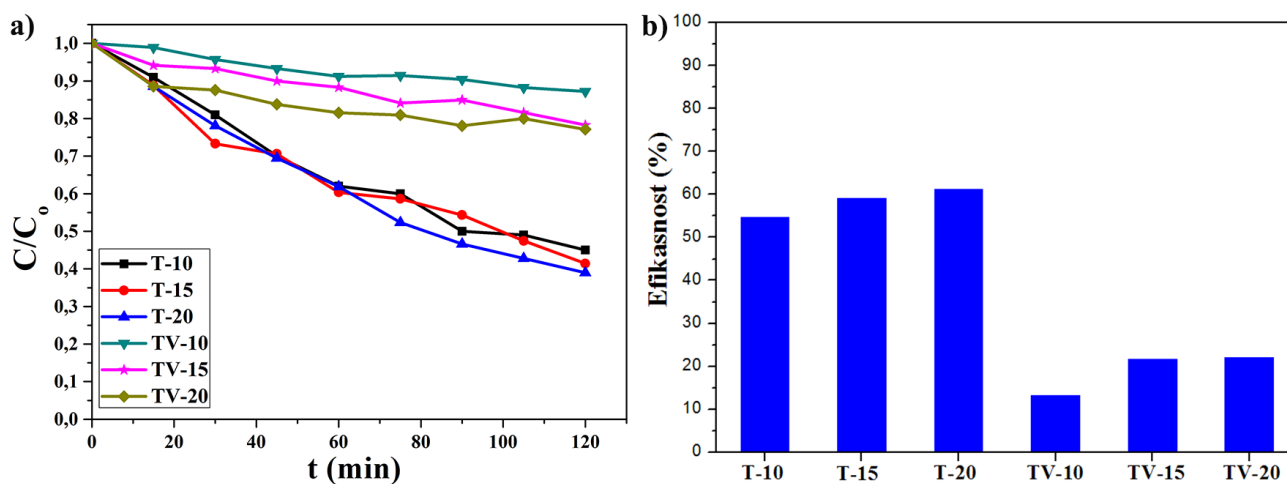


Slika 4.5.10. DRS spektri TiO_2 nanocevi na kojima je deponovan vanadijum-oksidi.

U cilju određivanja uticaja morfologije nanocevi i deponovanja vanadijum-oksida na fotoaktivnost TiO_2 nanocevi, ispitivana je fotokatalitička razgradnja boje metil-oranž. Za fotokatalizu je korišćen TiO_2 film u obliku kruga, prečnika 1 cm. Na osnovu površine kruga i morfoloških parametara nanocevi, izračunata je aktivna površina tj. dostupna površina TiO_2 za fotokatalizu. Vrednosti aktivnih površina su prikazani u tabeli 4.5.1. Kako bi se fotokatalitička aktivnost nanocevi različite morfologije mogla porediti, sve fotokatalitičke aktivnosti su normalizovane na aktivnu površinu T-10. Na slici 4.5.11.a prikazana je normalizovana kriva fotokatalitičke razgradnje MO sa vremenom, gde se zapaža da efikasnost TiO_2 bez vanadijum-

oksida raste sa porastom napona anodizacije. Pošto napon anodizacije ima uticaj na prečnik i visinu nanocevi, može se pretpostaviti da morfološki parametri imaju uticaj na fotorazgradnju MO.

Minimalna debljina TiO₂ filma neophodna za fotokatalizu je oko 150 nm. Zapaženo je da fotokatalitička aktivnost raste sa porastom dužine nanocevi do određene vrednosti (oko 5 μm), nakon čega dolazi do zasićenja, kada fotokatalitička aktivnost postaje konstantna [179]. Unutrašnji prečnik i debljina zida nanocevi takođe imaju uticaja na fotokatalitičku aktivnost i to tako što fotokatalitička aktivnost prvo raste pa zatim opada, kako sa porastom unutrašnjeg prečnika tako i sa porastom debljine zida nanocevi. Sa povećanjem unutrašnjeg prečnika ili povećanjem debljine zida nanocevi dolazi do smanjivanja aktivne površine spoljašnjeg i unutrašnjeg zida nanocevi. Osim toga količina TiO₂ po jedinici površine se smanjuje sa porastom prečnika. Sve ovo utiče da efikasnost počinje da opada nakon dostizanja određene geometrije nanocevi [179]. Na fotokatalizu utiče čitav skup efekata: apsorpcija svetlosti, veličina aktivne površine nanocevi i transport reaktanata u nanocevima, a ovi efekti zavise od unutrašnjeg prečnika i debljine zida nanocevi [179]. Sa slike 4.5.11. se uočava da uzorci bez deponovanog vanadijum-oksida pokazuju dobra fotokatalitička svojstva. Fotokatalitička aktivnost raste sa porastom napona anodizacije. Uzorak sintetisan na 20 V pokazuje najveću efikasnost ali takođe se zapaža da razlike u efikasnosti između uzoraka nisu velike. Morfologija nanocevi ima uticaj na fotokatalitičko ponašanje TiO₂, pa tako duže nanocevi i nanocevi sa većim prečnikom pokazuju bolju fotokatalizu. Sa porastom visine nanocevi povećava se količina TiO₂, što poboljšava apsorpciju upadne svetlosti, a time se ostvaruje i povećano stvaranje nosilaca naelektrisanja [237]. Iz tog razloga je optimizacija morfoloških karakteristika TiO₂ nanocevi od izuzetne važnosti za fotoaktivnost TiO₂. Sudeći po slici 4.5.11. T-20 uzorak poseduje optimalnu dužinu, prečnik i debljinu zida nanocevi u odnosu na ostale uzorke.



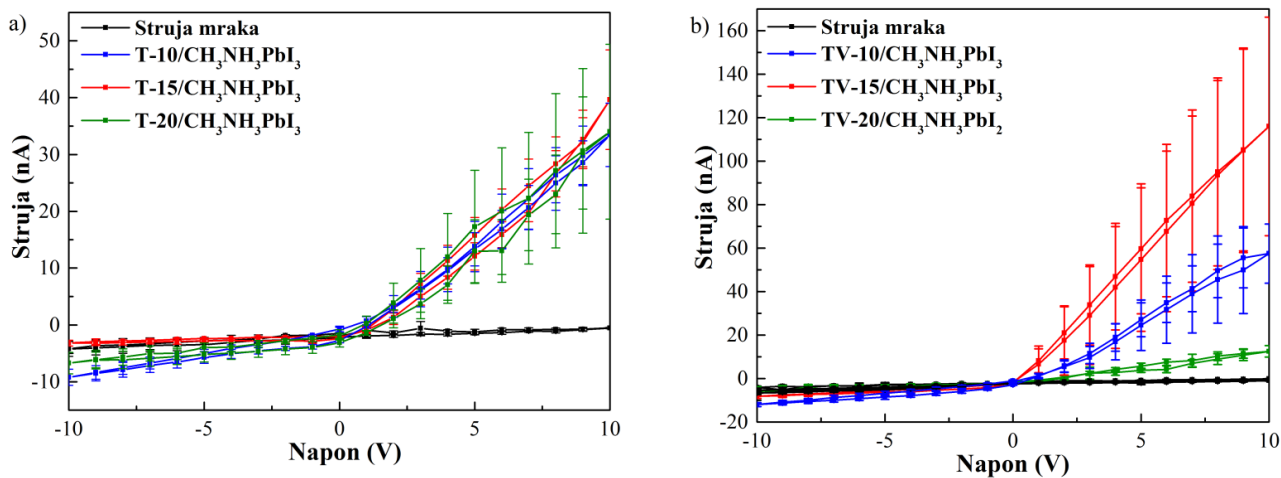
Slika 4.5.11. Fotokatalitička aktivnost (a) i efikasnost (b) TiO₂ nanocevi sa i bez deponovanog vanadijum-oksida.

Međutim, nakon deponovanja vanadijum-oksida dolazi do pogoršanja fotokatalitičkih svojstava u odnosu na uzorke bez deponovanog sloja. Bez obzira što uzorci sa deponovanim vanadijum-oksidom pokazuju apsorpcioni pomeraj ka vidljivoj oblasti, u odnosu na uzorke bez vanadijum-oksida (slika 4.5.10.), došlo je do pada fotokatalitičke efikasnosti. Mahendra i saradnici [238] su dopirali TiO₂ vanadijumom hidrotermalnim putem i uočili da se fotokatalitička efikasnost pogoršava u odnosu na nedopiran TiO₂, iako je širina zabranjene zone za V-TiO₂ uzorka iznosila 1,95 eV. Daljim poređenjem TV-15 i TV-10, koji sadrže istu količinu vanadijuma (1,81 at.% na osnovu XPS analize), sa TV-20, koji sadrži manje vanadijuma, uočava se da TV-15 i TV-10

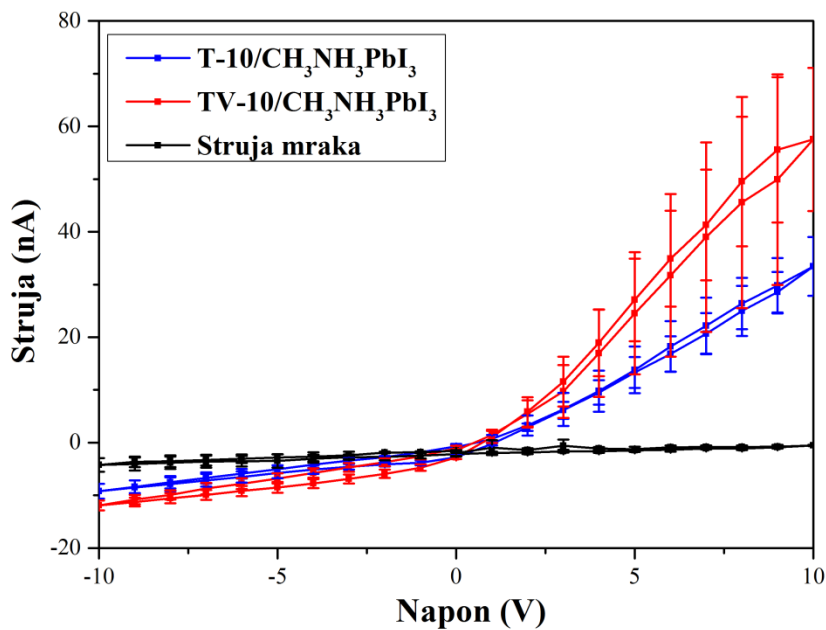
pokazuju manju fotokatalitičku efikasnost u odnosu na TV-20, pri čemu TV-10 ima najmanju fotokatalitičku efikasnost, a sadrži istu količinu vanadijuma kao i TV-15. Jedan od razloga za takvo ponašanje može biti to što TV-10 uzorak ima dosta kraće nanocevi i tanji zid, zbog čega sloj vanadijum-oksida prekriva više aktivnu površinu nanocevi (aktivna površina je inače najmanja kod ovog uzorka) i smanjuje mesta za adsorpciju boje, što negativno utiče na fotokatalizu [235]. Ovo ukazuje na značaj simultanog razmatranja uticaja morfoloških parametara nanocevi i uticaja koncentracije deponovanog vanadijum-oksida. Treba imati u vidu da na fotokatalizu može negativno da utiče i rekombinacija, koja se verovatno povećava sa depozicijom vanadijum-oksida. Iako uzorak TV-20 sadrži manju količinu vanadijuma (0,72 at.%, XPS analiza) i deblji zid nanocevi, što znači da je veći deo aktivne površine slobodan za adsorpciju, efikasnost nije poboljšana, u odnosu na nemodifikovan TiO_2 , verovatno zbog povećane rekombinacije. Imajući sve navedeno u vidu, može se zaključiti da sa deponovanjem vanadijum-oksida fotokatalitička efikasnost opada, a u zavisnosti od morfoloških parametara nanocevi taj pad efikasnosti je manje ili više izražen. Pri tome, slike 4.5.11 a) i b) ipak ukazuju da fotokatalitička aktivnost raste sa porastom napona anodizacije, ne samo kod uzoraka bez, već i kod uzoraka sa deponovanim vanadijum-oksidom.

Dalje ispitivanje uticaja morfoloških parametara TiO_2 nanocevi i deponovanog vanadijum-oksida na fotoaktivnost TiO_2 je išlo u smeru formiranja heterospoja sa *p*-poluprovodnikom. U tom cilju, na TiO_2 je nanesen monokristal $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Merena je strujno-naponska karakteristika heterospoja, koja je predstavljena na slici 4.5.12. Sa slike 4.5.12.a se uočava uticaj morfologije nanocevi na fotoaktivnost heterospoja. Zapaža se da uzorak T-15 pokazuje nešto veću jačinu struje nego T-10 i T-20, ali je ta razlika u granicama greške, te se ne može sa sigurnošću izvesti zaključak da morfologija nanocevi ima značajan uticaj na intenzitet fotostruje. Drugi autori su uočili da dužina nanocevi ima uticaj na električnu provodnost a samim tim i na jačinu fotostruje, tj. uočili su da sa porastom dužine nanocevi raste i fotostruja, dok sam prečnik nanocevi nema značajan uticaj na intenzitet fotostruje [239]. Međutim, u ovom slučaju su nanocevi verovatno suviše kratke (< 300 nm) da bi se video uticaj visine nanocevi na strujno-naponsku karakteristiku heterospoja. Nakon deponovanja vanadijum-oksida uočava se da deponovan sloj ima uticaj na intenzitet fotostruje heterospoja (slika 4.5.12.b). Najveću vrednost fotostruje pokazuje uzorak TV-15. Uzorak TV-10 sadrži istu koncentraciju vanadijuma kao i TV-15, ali pokazuje manji intenzitet fotostruje, verovatno zbog znatno manje dužine cevi. TV-20 ima najmanju fotostruju, a i najmanju koncentraciju vanadijuma na osnovu XPS analize. Međutim kada se uporede uzorci sintetisani pri istim naponima, sa i bez vanadijum-oksida (slike 4.5.13, 4.5.14 i 4.5.15.), uočava se da se intenzitet fotostruje smanjio nakon deponovanja vanadijum-oksida za napon anodizacije od 20 V, dok se za napon anodizacije od 15 V i 10 V povećao. Literaturni pregled ukazuje da V_2O_5 poboljšava razdvajanje nosilaca naelektrisanja, zbog čega se očekuje da poboljšava fotoaktivnost TiO_2 [235]. Međutim, TV-20 je pokazao smanjivanje fotoaktivnosti fotodiode u odnosu na nemodifikovane TiO_2 nanocevi. Minić i saradnici su uočili da je nakon deponovanja vanadijum-oksidnog nanosloja na TiO_2 nanočestice došlo do pada efikasnosti solarne ćelije za 40% [240]. Oni su to protumačili nedostatak dovoljnog preklapanja atomskih orbitala između TiO_2 i vanadijum(V)-oksida, usled čega vanadijum formira lokalizovana stanja koji predstavljaju mesta zarobljavanja elektrona. Elektroni ostaju zarobljeni u sloju vanadijum(V)-oksida i smanjuje se prenos elektrona ka TiO_2 , čime se šansa za rekombinaciju povećava. Pored navedenog, na fotoaktivnost verovatno utiče i debljina vanadijum-oksidnog filma, koja dalje zavisi i od debljine zida nanocevi. Preovlađivanje V^{5+} jona u epitaksijalnom vanadijum-oksidnom filmu se smanjuje sa povećanjem debljine filma, te se deblji film vanadijum-oksida ponaša više kao V(IV) nego kao V(V) sloj, što nepovoljno utiče na fotoaktivnost [228]. T-15 ima kritičnu debljinu zida nanocevi, zbog čega je ostvarena bolja prekrivenost vanadijum-oksidom, a debljina zida nanocevi je optimalna da se maksimizira transport elektrona, a dovoljna mala da se ne ometa transport elektrona između vanadijum(V)-oksidnog sloja i TiO_2 . Kada se ta kritična veličina poveća ili smanji, efikasnost opada, ili zbog manje debljine i manjeg broja aktivnih centara na površini ili slabijeg transfera

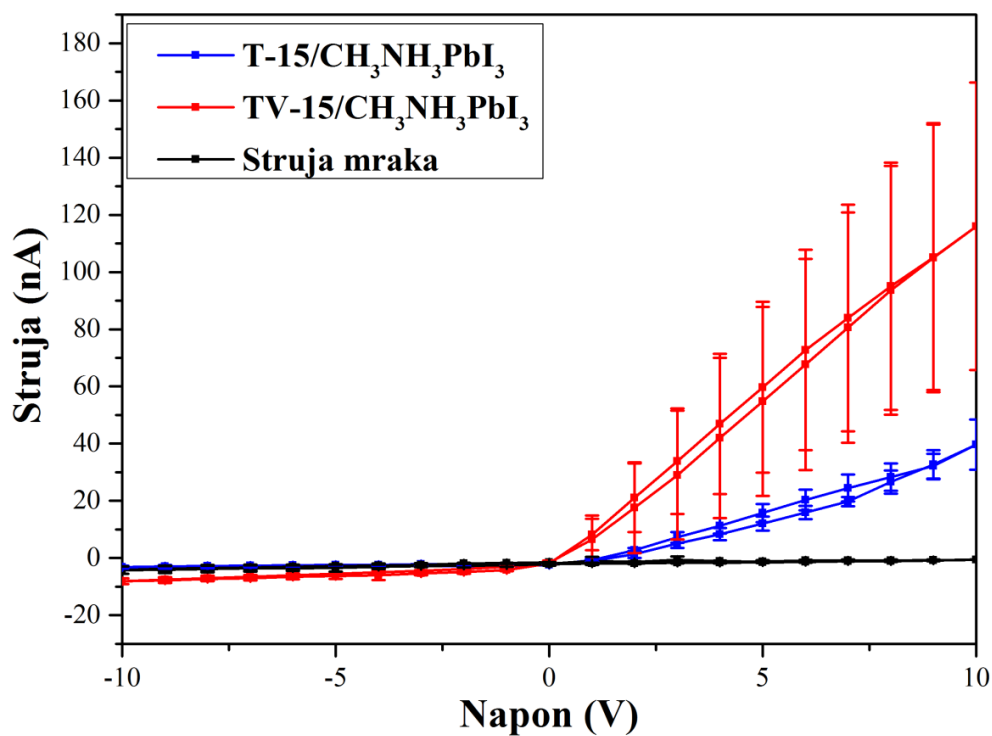
elektrona, ili zbog toga što vanadijum-oksidi počinje da ima sve više rekombinacija (počinje da se ponaša kao nezavisni sloj i elektroni ostaju zarobljeni) pri većoj debljini zida.



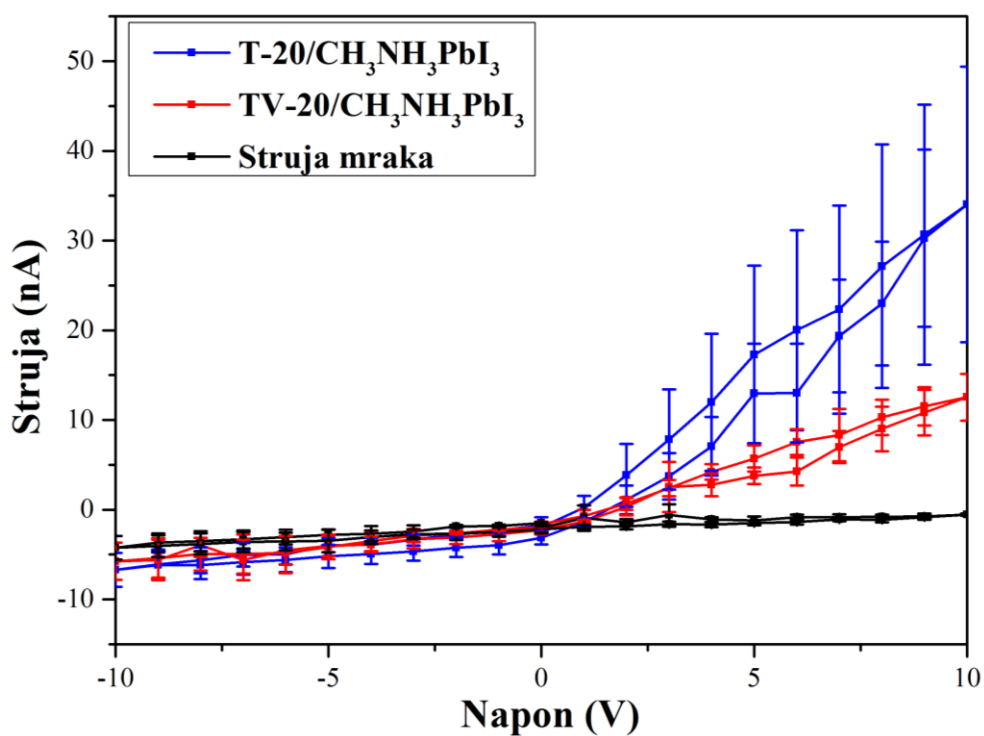
Slika 4.5.12. Strujno-naponske karakteristike osvetljenih i neosvetljenih uzoraka heterospoja TiO_2 i $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$: a) nanocevi bez deponovanog vanadijum-oksida; b) nanocevi sa deponovanim vanadijum-oksidom.



Slika 4.5.13. Strujno-naponske karakteristike osvetljenih i neosvetljenih heterospojeva $\text{T-10/CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ i $\text{TV-10/CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.



Slika 4.5.14. Strujno-naponske karakteristike osvetljenih i neosvetljenih heterospojeva T-15/CH₃NH₃PbI₃ i TV-15/CH₃NH₃PbI₃.



Slika 4.5.15. Strujno-naponske karakteristike osvetljenih i neosvetljenih heterospojeva T-20/CH₃NH₃PbI₃ i TV-20/CH₃NH₃PbI₃.

4.6. Uspostavljanje opšte korelacije između strukture i svojstava, u cilju dobijanja poboljšane fotoaktivnosti materijala na bazi TiO₂ nanocevi

Tokom izrade ove disertacije ispitivan je i utvrđen uticaj različitih procesnih parametara na strukturu i svojstva TiO₂ nanocevi. Najpre je razmatran uticaj parametara anodizacije na morfologiju nanocevi TiO₂. Konstatovano je da se primenom napona od 10 V do 20 V dobijaju uspravno orijentisane, lepo definisane nanocevi, otvorene poroznosti, koje zatim dobijaju sunderastu morfologiju pri naponu od 25 V. Pri tom, visina nanocevi, prečnik nanocevi i debljina zida nanocevi rastu sa porastom napona anodizacije. To dovodi do tzv. crvenog pomeraja (ka većim talasnim dužinama) u DRS spektrima, što dalje uzrokuje i bolju fotokatalitičku aktivnost i efikasnost. Razlog za to verovatno leži u povećanoj količini nanostrukturnog TiO₂ sa rastom visine nanocevi.

U ovim istraživanjima je utvrđeno da na morfološke karakteristike nanocevi, osim procesnih parametara anodizacije, utiče i temperatura žarenja. Naime, anodizovane nanocevi su amorfne, pa se njihova kristalizacija postiže žarenjem. Žarenjem nanocevi u atmosferi vazduha na nižim temperaturama (450 °C), zadržava se morfologija nanocevi bez vidljivih promena u odnosu na nežaren uzorak. Usled daljeg rasta temperature žarenja smanjuje se visina nanocevi, pri čemu na 700 °C dolazi do kompletnog kolapsa i gubitka nanocevne morfologije. Procenjeno je da je uticaj temperature žarenja na morfologiju nanocevi uzrokovan promenom kristalne strukture u samim nanocevima, kao i u supstratu. Naime, na 450 °C se formira čista anatas faza, na 600 i 650 °C postoji mešavina anatasa i rutila, dok je na 700 °C prisutna čista rutilna faza. Prisustvo faza je ispitivano i rendgenskom difrakcionom analizom i Ramanovom spektroskopijom. Najbolju fotokatalitičku aktivnost su pokazali uzorci žareni na 600 i 650 °C, zbog optimalnog odnosa anatasa i rutila.

Dalje poboljšanje fotoaktivnosti TiO₂ je postignuto dopiranjem TiO₂ azotom. Naime, azot formira lokalna stanja u zabranjenoj zoni TiO₂, pa se pri apsorpciji svetlosti generišu elektroni koji prelaze u provodnu zonu TiO₂. Uzorci sintetisani na 15 V su dopirani azotom, žarenjem u atmosferi amonijaka na 450 °C, tokom različitih vremenskih intervala. Dužina žarenja u amonijaku je uticala na koncentraciju dopanta u TiO₂ i na tip inkorporiranja dopanta. Na osnovu XPS analize je utvrđeno da je azot bio inkorporiran i na intersticijsko i na supstitucijsko mesto. Takođe je deo azotnih jedinjenja bio adsorbovan na površinu TiO₂. Dopiranjem azotom ostvareno je poboljšanje optičkih svojstava TiO₂ u odnosu na uzorak žaren u atmosferi vazduha na 450 °C, što je sagledano analizom DRS spektara. Takođe, fotokatalitička efikasnost je poboljšana, a najveću efikasnost je pokazao uzorak sa najvećom koncentracijom kako ukupnog azota, tako i intersticijskog azota.

Na TiO₂ nanocevi dopirane azotom deponovane su CdS nanočestice. Veličina CdS čestica je određena iz apsorpcionog spektra CdS disperzije i iznosi 4,9 nm. Deponovanje CdS nanočestica nije uticalo na morfologiju nanocevi. Međutim, uočeno je da su nasumično zatvoreni otvori nanocevi, usled prisustva aglomerisanih CdS nanočestica. Analiza UV-Vis spektara je ukazala da deponovanje CdS nanočestica u kombinaciji sa dopiranjem azotom poboljšava optičke osobine TiO₂. Kombinacijom uticaja intersticijskog azota unutar TiO₂ i uticaja CdS nanočestica na fotokatalitički proces, značajno je poboljšana i fotokatalitička aktivnost N-dopiranih TiO₂ nanocevi, što je utvrđeno ispitivanjem razgradnje metil-oranž boje. Veća fotokatalitička aktivnost je protumačena boljom apsorpcijom svetlosti, pri čemu dolazi do ekscitacije elektrona koji iz provodne zone CdS prelaze u provodnu zonu TiO₂. S druge strane, azot formira lokalna stanja u zabranjenoj zoni TiO₂ i pri apsorpciji svetlosti generišu se elektroni koji prelaze u provodnu zonu TiO₂, dok šupljine prelaze u valentnu zonu CdS. Na taj način dolazi do boljeg razdvajanja nosilaca naelektrisanja i smanjenje stepena rekombinacije.

U okviru daljih proučavanja, vanadijum-oksidi je, kao fotoosetljiva komponenta, izabran za deponovanje na žarenim nedopiranim nanocevima. Pre žarenja, nanocevi su sintetisane pri naponima anodizacije od 10 V, 15 V i 20 V. Nakon žarenja u vazduhu, uzorci su potopljeni u

rastvor vanadijum (IV) perkusora. XPS analizom je dokazano je da je prekursor vanadijuma, gde je vanadijum bio u +IV oksidacionom stanju, oksidisao nakon sušenja uzorka na 100 °C u atmosferi vazduha i da se na površini TiO₂ nanocevi formirao V₂O₅. Na osnovu SEM i FESEM mikrografija, analizirana je mikrostruktura nanocevi i razmotreni su podaci o debljini zida, spoljašnjem prečniku nanocevi i aktivnoj površini. Utvrđen je uticaj morofologije nanocevi i deponovanog vanadijum-oksida na fotoaktivnost TiO₂. Iako deponovanje vanadijum-oksida nije uticalo na morfološke i strukturne karakteristike TiO₂ nanocevi, ipak se na osnovu promena u apsorpcionim spektrima uočava poboljšanje optičkih osobina. Fotokatalitička aktivnost je smanjena nakon deponovanja vanadijum-oksida, verovatno usled smanjivanja broja aktivnih mesta za adsorpciju boje ili usled povećane rekombinacije.

Drugi deo istraživanja je bio baziran na formiranju optoelektričnih uređaja, tj. na formiranju fotodiode ostvarivanjem heterospoja između N-dopiranih TiO₂ nanocevi i monokristala CH₃NH₃PbI₃. Strujno-naponska karakteristika fotodiode se poboljšava sa povećanjem sadržaja intersticijskog azota, usled boljeg transporta elektrona i smanjenja otpornosti fotoelektroda. Sa druge strane, fotoelektrične osobine fotodiode na bazi V₂O₅/TiO₂ i monokristala CH₃NH₃PbI₃ zavise od korelacije morfoloških osobina TiO₂ nanocevi i deponovanog vanadijum-oksida. T-15 ima kritičnu veličinu debljine zida zbog čega je stvorena bolja prekrivenost vanadijum-oksidom, pri čemu je debljina zida nanocevi optimalna da se maksimizira transport elektrona, a dovoljna mala da se ne ometa transport između vanadijum-oksidnog sloja i TiO₂. Kada se ta kritična debljina zida povećava ili smanjuje, efikasnost opada - ili zbog manje debljine zida nanocevi i manjeg broja aktivnih centara na površini, ili zbog slabijeg transfera elektrona, ili zbog toga što u sloju vanadijum-oksida počinje da se odvija sve veći broj rekombinacija (počinje da se ponaša kao nezavisni sloj i elektroni ostaju zarobljeni) na većim vrednostima debljine zida nanocevi.

5. ZAKLJUČAK

Predmet ove doktorske disertacije je sagledavanje uticaja parametara sinteze na strukturu i fotoaktivnost titan(IV)-oksidnih nanocevi. U cilju poboljšanja fotoaktivnosti, istraživanja su se bazirala na optimizaciji morfoloških parametara, optimizaciji kristalne strukture, kao i na poboljšanju apsorpcionih svojstava dopiranjem azotom i nanošenjem fotoosetljivih komponenti kao što su CdS nanočestice i vanadijum-oksidi. Fotoaktivnost modifikovanih i nemođifikovanih nanocevi ispitivana je fotokatalitičkom razgradnjom boje metil-oranž. Pored toga, deo istraživanja je bio baziran na dobijanju fotoelektričnog uređaja formiranjem heterospoja između azotom dopiranih TiO₂ nanocevi i monokristala perovskita CH₃NH₃PbI₃, kao i heterospoja između TiO₂/vanadijum-oksida i CH₃NH₃PbI₃.

U prvom delu istraživanja, nanocevi TiO₂ su uspešno sintetisane elektrohemijском anodizacijom pločice titana u HF elektrolitu, pri naponu od 15 V, što je potvrđeno SEM mikrografijama. Difraktogram je ukazao da se anodizacijom dobijaju amorfne nanocevi, pa su u cilju postizanja kristalne strukture nanocevi žarene u atmosferi vazduha. Kristalna modifikacija anatasa, sa vrlo malim sadržajem rutilne faze, je dobijena žarenjem na temperaturi 450 °C. Nakon žarenja na temperaturama 600 i 650 °C potvrđeno je prisustvo obe kristalne modifikacije, anatasa i rutila, u različitim odnosima, dok je skoro kompletna fazna transformacija anatasa u rutil postignuta na temperaturi od 700 °C. Fazni sastav nanocevi nakon žarenja je analiziran i primenom Ramanove spektroskopije. Ramanovom spektroskopijom je utvrđeno da uzorak žaren na 450 °C ne sadrži fazu rutila, te se predpostavlja da prisustvo slabog signala faze rutila uočen na difraktogramu potiče od oksidacije pločice titana ispod nanocevi. XRD metoda detektuje ukupni zapreminski udeo rutilne faze, koja je prisutna i u zidu nanocevi i u kompaktnom sloju između pločice titana i nanocevi. Prisustvo rutila u sloju između pločice titana i nanocevi je protumačeno termičkom oksidacijom pločice titana (Ti supstrata). Uticaj temperature žarenja na morfologiju nanocevi je utvrđen snimanjem i analizom SEM mikrografija. Konstatovano je da je forma nanocevi zadržana sve do temperature do 700 °C, na kojoj je zatim došlo do narušavanja morfologije nanocevi. Visina nanocevi se sa 315 nm smanjila na 105 nm sa porastom temperature žarenja 700 °C. Takođe je došlo i do smanjivanja poroznosti TiO₂ filma sa porastom temperature, usled malih promena u morfologiji nanocevi. XPS metodom je utvrđeno da promena temperature žarenja od 450 do 700 °C nije uticala na elektronsko stanje Ti jona u površinskom sloju TiO₂ nanocevi, a da je, sa druge strane, dovela do promene u koncentraciji adsorbovanog kiseonika i kiseoničnih grupa na površini uzoraka. U cilju sagledavanja uticaja morfologije i kristalne strukture na fotoaktivnost nanocevi TiO₂, ispitivana je fotokatalitička razgradnja boje metil-oranž. Uočeno je da uzorak žaren na 650 °C pokazuje najveću, a uzorak žaren na 700 °C najmanju efikasnost. Poboljšana efikasnost nakon žarenja na 650 °C je postignuta zbog optimalanog odnosa anatasa i rutila, pri čemu je ostala očuvana i forma nanocevi. Zaključeno je da je istovremeno prisustvo anatasa i rutila pokazalo bolju fotokatalitičku efikasnost u odnosu na čistu anatas fazu i čistu rutilnu fazu. Na drastično smanjenje fotokatalitičke efikasnosti kod uzorka žarenog na 700 °C je uticalo i narušavanje morfologije nanocevi.

Pored toga što se na fotoaktivnost može uticati modifikacijom morfologije i udela pojedinih kristalnih faza, poboljšanje se može postići i dopiranjem azotom. Žarenjem amornih nanocevi TiO₂ u atmosferi amonijaka, postignuto je inkorporiranje azota u kristalnu rešetku TiO₂. FESEM mikrografije su ukazale da žarenje nanocevi u atmosferi amonijaka, pri različitim vremenima, nije uticalo na promenu morfologije nanocevi u odnosu na uzorak žaren u vazduhu. Na difraktogramima je uočeno da je prisutna anatas faza i mala količina rutila, koja potiče od toplotne oksidacije pločice titana, kao i kod nanocevi žarenih u amonijaku. Uočen je blagi porast veličine kristalita sa dužim žarenjem u amonijaku. Hemijska analiza površine nanocevi TiO₂ je pokazala prisustvo azota u kristalnoj rešetki TiO₂. Dužina žarenja u amonijaku nije uticala samo na ukupnu koncentraciju azota u nanocevima, već i na prirodu inkorporiranja azota, te je žarenjem tokom 30 minuta postignuta

najveća količina intersticijskog azota od 1,42 at.%, ali i najmanja količina supstitucijskog azota od 0,18 at.%. Sa dužim vremenom žarenja u amonijaku količina intersticijskog azota se smanjila, dok se količina supstitucijskog azota povećala. Apsorpcioni spektri azotom dopiranih nanocevi su pokazali da je došlo do crvenog pomeraja sa inkorporiranjem azota, čime su poboljšane optičke osobine. Najveću fotokatalitičku efikasnost su pokazale nanocevi sa najvećom ukupnom koncentracijom azota i najvećom koncentracijom intersticijskog azota, a najmanjom koncentracijom supstitucijskog azota.

Za razliku od procesa dopiranja, gde se anjon ugrađuje u kristalnu rešetku, sa stanovišta povećanja fotoaktivnosti TiO_2 je bitan i proces nanošenja fotosetljive komponente, koja apsorbuje svetlost u širem opsegu talasnih dužina. U tu svrhu površina TiO_2 je senzitivisana CdS kvantnim tačkama, pomoću vezujućeg reagensa merkpto-silana. Analiziran je uticaj deponovanja CdS kvantnih tačaka na strukturne promene N- TiO_2 nanocevi na osnovu FESEM mikrografija i uočeno je da nije došlo do promene morfologije nanocevi. Međutim, došlo je do aglomeracije jednog broja CdS nanočestica i do zatvaranja otvora nanocevi na pojedinim mestima, pri čemu je najveći deo uzorka zadržao otvorenu poroznost. EDS analiza je pokazala prisustvo Cd i S u koncentraciji od 0,08 do 0,16 at.%. Nanocevi TiO_2 dopirane azotom na kojima je deponovan CdS su pokazale crven pomeraj u apsorpcionom spektru, u odnosu na nedopirane nanocevi na kojima je deponovan CdS. Zapaženo je da je fotokatalitička aktivnost poboljšana deponovanjem CdS nanočestica. Pri tome je uzorak sa najvećom koncentracijom intersticijskog azota, u kombinaciji sa deponovanim CdS česticama, pokazao najveću efikasnost.

U cilju daljeg poboljšanja fotoaktivnosti, na površinu azotom dopiranih nanocevi TiO_2 je nanesen monokristal metilamonijumolovo-jodida, čija je širina zabranjene zone 1,5-1,6 eV, usled čega on apsorbuje širok spektar sunčeve svetlosti. Određene su strujno-naponske karakteristike formiranog heterospoja, gde je uočeno da najveću vrednost fotostruje pokazuje uzorak TiO_2 žaren 30 minuta u amonijaku, na 450 °C, koji sadrži najveću količinu ukupnog azota. Ovaj uzorak takođe sadrži i najveću količinu intersticijskog azota u odnosu na ostale uzorke. Merenja strujnog odziva sa vremenom osvetljavanja i vremenom prestanka osvetljavanja, su pokazala da heterospoj TiO_2 - $\text{N}_30/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ pokazuje povećanje fotoodgovora za 230 % u odnosu na referentni nedopiran uzorak.

U okviru ove disertacije analiziran je uticaj napona anodizacije na morfologiju nanocevi, tj. na prečnik i visinu nanocevi, kao i na debljinu zida. Na osnovu SEM mikrografija je zaključeno da se sa porastom napona od 10 V do 20 V, prečnik nanocevi povećava od 62 nm do 114 nm, dok se debljina zida povećava od 8 do 12 nm, a visina nanocevi od 160 nm do 300 nm. Porast visine i prečnika nanocevi je uticao na pojavu tzv. crvenog pomeraja u apsorpcionom spektru i na poboljšanje fotokatalitičke aktivnosti. Uzorak sintetisan na 20 V je pokazao najveću fotokatalitičku aktivnost usled optimalne dužine nanocevi i prečnika nanocevi. Dalje poboljšanje fotoaktivnosti je išlo u smeru nanošenja vanadijum-oksida, kao fotosetljivog sloja, na površinu nanocevi sintetisanih pri različitim naponima anodizacije. Na osnovu SEM mikrografija je zaključeno da deponovani sloj nije uticao na morfologiju nanocevi. Na osnovu XPS analize površine uzoraka sa deponovanim slojem je utvrđeno prisustvo vanadijuma u oksidacionom stanju +V, tj. dokazano je da je prekursor vanadijuma, gde je vanadijum bio u +IV oksidacionom stanju, oksidisao nakon sušenja uzorka na 100 °C u atmosferi vazduha i da se na površini TiO_2 nanocevi formirao V_2O_5 . Prisustvo vanadijum-oksida na površini nanocevi TiO_2 je dovelo do dodatnog crvenog pomeraja u apsorpcionom spektru, u odnosu na nanocevi bez deponovanog sloja vanadijum-oksida. Međutim bez obzira na crveni pomeraj u apsorpcionom spektru, dolazi do pogoršanja fotokatalitičke aktivnosti, verovatno usled prekrivanja površine nanocevi za adsorpciju boje, čime se pogoršava fotokataliza.

U cilju formiranja optoelektričnog uređaja, formiran je heterospoj između TiO_2 /vanadijum-oksida i monokristala $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Merenja strujno-naponskih karakteristika su pokazala da nanocevi sa debljinom zida od 10 nm i visinom oko 260 nm pokazuju najveću vrednost fotostruje,

usled adekvatnih morfoloških parametara i prisustva 1,81 at% vanadijuma(V) na površini nanocevi.

Rezultati ove doktorske disertacije su ukazali da se fotokatalitička aktivnost nanocevi TiO_2 može povećati sintezom dužih nanocevi, putem adekvatnog izbora parametara anodizacije, i naknadnim žarenjem u opsegu 450-650 °C. Dalje poboljšanje se može postići dopiranjem azotom, žarenjem u atmosferi amonijaka 30 minuta i naknadnim deponovanjem CdS nanočestica. Takođe je dokazano da prisustvo intersticijskog azota u TiO_2 poboljšava i fotonaponske karakteristike heterospoja $\text{TiO}_2\text{-N}_30/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Uticaj depozicije vanadijum-oksida na fotoaktivnost TiO_2 nanocevi nije jednoznačan. Pokazalo se da, zavisno od morfologije nanocevi, nakon deponovanja vanadijum-oksida može doći do pogoršanja ili poboljšanja fotokatalize TiO_2 nanocevi i fotoaktivnosti heterospoja $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

6. REFERENCE

- [1] N.N. Greenwood, A. Earnshaw, Titanium, Zirconium and Hafnium, in: *Chem. Elem.*, Elsevier, 1997: pp. 954–975. doi:10.1016/B978-0-7506-3365-9.50027-4.
- [2] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Prog. Solid State Chem.* 32 (2004) 33–177. doi:10.1016/j.progsolidstchem.2004.08.001.
- [3] R. Thompson, *Industrial inorganic chemicals: production and uses*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 1995.
- [4] H.A. Macleod, *Thin-film optical filters*, McGraw-Hill, New York, 1986.
- [5] G.K. Mor, M.A. Carvalho, O.K. Varghese, M. V. Pishko, C.A. Grimes, A room-temperature TiO₂-nanotube hydrogen sensor able to self-clean photoactively from environmental contamination, *J. Mater. Res.* 19 (2004) 628–634. doi:10.1557/jmr.2004.19.2.628.
- [6] L. Zheng, M. Xu, T. Xu, TiO_{2-x} thin films as oxygen sensor, *Sens. Actuators B Chem.* 66 (2000) 28–30. doi:10.1016/S0925-4005(99)00447-5.
- [7] E. Comini, V. Guidi, C. Frigeri, I. Riccò, G. Sberveglieri, CO sensing properties of titanium and iron oxide nanosized thin films, *Sens. Actuators B Chem.* 77 (2001) 16–21. doi:10.1016/S0925-4005(01)00666-9.
- [8] C. Garzella, E. Comini, E. Tempesti, C. Frigeri, G. Sberveglieri, TiO₂ thin films by a novel sol-gel processing for gas sensor applications, *Sens. Actuators B Chem.* 68 (2000) 189–196. doi:10.1016/S0925-4005(00)00428-7.
- [9] J. Bai, B. Zhou, Titanium dioxide nanomaterials for sensor applications, *Chem. Rev.* 114 (2014) 10131–10176. doi:10.1021/cr400625j.
- [10] X. Chen, S.S. Mao, Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications, and applications, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2891–2959. doi:10.1021/cr0500535.
- [11] S. Marinel, D.H. Choi, R. Heuguet, D. Agrawal, M. Lanagan, Broadband dielectric characterization of TiO₂ ceramics sintered through microwave and conventional processes, *Ceram. Int.* 39 (2013) 299–306. doi:10.1016/j.ceramint.2012.06.025.
- [12] Y. Liu, Y. Yang, Recent progress of TiO₂-based anodes for Li ion batteries, *J. Nanomater.* 2016 (2016) 1–15. doi:10.1155/2016/8123652.
- [13] H. Zhang, J.F. Banfield, Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania, *J. Mater. Chem.* 8 (1998) 2073–2076. doi:10.1039/a802619j.
- [14] L. Liu, X. Chen, Titanium dioxide nanomaterials: Self-structural modifications, *Chem. Rev.* 114 (2014) 9890–9918. doi:10.1021/cr400624r.
- [15] U. Diebold, The surface science of titanium dioxide, *Surf. Sci. Rep.* 48 (2003) 53–229. doi:10.1016/S0167-5729(02)00100-0.
- [16] J.Y. Kim, H.S. Jung, J.H. No, J.R. Kim, K.S. Hong, Influence of anatase-rutile phase transformation on dielectric properties of sol-gel derived TiO₂ thin films, *J. Electroceramics.* 16 (2006) 447–451. doi:10.1007/s10832-006-9895-z.
- [17] D.A.H. Hanaor, C.C. Sorrell, Review of the anatase to rutile phase transformation, *J. Mater. Sci.* 46 (2011) 855–874. doi:10.1007/s10853-010-5113-0.
- [18] R. Asahi, Y. Taga, W. Mannstadt, A.J. Freeman, Electronic and optical properties of anatase,

Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. 61 (2000) 7459–7465.
doi:10.1103/PhysRevB.61.7459.

- [19] M. Pelaez, N.T. Nolan, S.C. Pillai, M.K. Seery, P. Falaras, A.G. Kontos, P.S.M. Dunlop, J.W.J. Hamilton, J.A. Byrne, K. O'Shea, M.H. Entezari, D.D. Dionysiou, A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications, *Appl. Catal. B Environ.* 125 (2012) 331–349. doi:10.1016/j.apcatb.2012.05.036.
- [20] A. Sclafani, J.M. Herrmann, Comparison of the photoelectronic and photocatalytic activities of various anatase and rutile forms of titania in pure liquid organic phases and in aqueous solutions, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 13655–13661. doi:10.1021/jp9533584.
- [21] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, Environmental applications of semiconductor photocatalysis, *Chem. Rev.* 95 (1995) 69–96. doi:10.1021/cr00033a004.
- [22] L. El Chaar, L.A. Iamont, N. El Zein, Review of photovoltaic technologies, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 15 (2011) 2165–2175. doi:10.1016/j.rser.2011.01.004.
- [23] M.A. Mingsukang, M.H. Buraidah, A.K. Arof, Third-generation-sensitized solar cells, in: *Nanostructured Solar Cell*, IntechOpen, Rijeka, 2017: Ch. 2. doi:10.5772/65290.
- [24] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, Dye-sensitized solar cells, *Chem. Rev.* 110 (2010) 6595–6663. doi:10.1021/cr900356p.
- [25] S. Emin, S.P. Singh, L. Han, N. Satoh, A. Islam, Colloidal quantum dot solar cells, *Sol. Energy.* 85 (2011) 1264–1282. doi:10.1016/j.solener.2011.02.005.
- [26] H.K. Jun, M.A. Careem, A.K. Arof, Quantum dot-sensitized solar cells-perspective and recent developments: A review of Cd chalcogenide quantum dots as sensitizers, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 22 (2013) 148–167. doi:10.1016/j.rser.2013.01.030.
- [27] J. Fan, B. Jia, M. Gu, Perovskite-based low-cost and high-efficiency hybrid halide solar cells, *Photonics Res.* 2 (2014) 111–120. doi:10.1364/PRJ.2.000111.
- [28] J. Bajat, *Inženjerstvo površina materijala*, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, 2015.
- [29] J. Podporska-Carroll, E. Panaitescu, B. Quilty, L. Wang, L. Menon, S.C. Pillai, Antimicrobial properties of highly efficient photocatalytic TiO₂ nanotubes, *Appl. Catal. B Environ.* 176–177 (2015) 70–75. doi:10.1016/j.apcatb.2015.03.029.
- [30] V.P. Pavlović, J.D. Vujančević, P. Mašković, J. Čirković, J.M. Papan, D. Kosanović, M.D. Dramićanin, P.B. Petrović, B. Vlahović, V.B. Pavlović, Structure and enhanced antimicrobial activity of mechanically activated nano TiO₂, *J. Am. Ceram. Soc.* 102 (2019) 7735–7745. doi:10.1111/jace.16668.
- [31] A.G. Kontos, A. Katsanaki, T. Maggos, V. Likodimos, A. Ghicov, D. Kim, J. Kunze, C. Vasilakos, P. Schmuki, P. Falaras, Photocatalytic degradation of gas pollutants on self-assembled titania nanotubes, *Chem. Phys. Lett.* 490 (2010) 58–62. doi:10.1016/j.cplett.2010.03.009.
- [32] M. Nozawa, K. Tanigawa, M. Hosomi, T. Chikusa, E. Kawada, Removal and decomposition of malodorants by using titanium dioxide photocatalyst supported on fiber activated carbon, *Water Sci. Technol.* 44 (2001) 127–133. doi:10.2166/wst.2001.0523.
- [33] S.Y. Lee, S.J. Park, TiO₂ photocatalyst for water treatment applications, *J. Ind. Eng. Chem.* 19 (2013) 1761–1769. doi:10.1016/j.jiec.2013.07.012.
- [34] E.I. Cedillo-González, R. Riccò, M. Montorsi, M. Montorsi, P. Falcaro, C. Siligardi, Self-

cleaning glass prepared from a commercial TiO₂ nano-dispersion and its photocatalytic performance under common anthropogenic and atmospheric factors, *Build. Environ.* 71 (2014) 7–14. doi:10.1016/j.buildenv.2013.09.007.

- [35] M.V. Diamanti, M. Ormellese, M.P. Pedefferri, Characterization of photocatalytic and superhydrophilic properties of mortars containing titanium dioxide, *Cem. Concr. Res.* 38 (2008) 1349–1353. doi:10.1016/j.cemconres.2008.07.003.
- [36] A. Miyoshi, S. Nishioka, K. Maeda, Water splitting on rutile TiO₂-based photocatalysts, *Chem. - A Eur. J.* 24 (2018) 18204–18219. doi:10.1002/chem.201800799.
- [37] I. Paramasivam, H. Jha, N. Liu, P. Schmuki, A Review of photocatalysis using self-organized TiO₂ nanotubes and other ordered oxide nanostructures, *Small.* 8 (2012) 3073–3103. doi:10.1002/smll.201200564.
- [38] A.V. Emeline, V.N. Kuznetsov, V.K. Ryabchuk, N. Serpone, Heterogeneous photocatalysis: basic approaches and terminology, in: *New and Future Developments in Catalysis*, Elsevier B.V., Amsterdam, 2013: pp. 1-47, Ch.1. doi:10.1016/B978-0-444-53872-7.00001-7.
- [39] X. Liu, K. Sohlberg, Role of effective carrier mass in the photocatalytic efficiency of La-doped NaTaO₃, *Comput. Mater. Sci.* 123 (2016) 1–7. doi:10.1016/j.commatsci.2016.06.013.
- [40] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinès, P.E. Schmid, F. Lévy, Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films, *J. Appl. Phys.* 75 (1994) 2042–2047. doi:10.1063/1.356306.
- [41] K. Nakata, A. Fujishima, TiO₂ photocatalysis: Design and applications, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 13 (2012) 169–189. doi:10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001.
- [42] P. Roy, D. Kim, K. Lee, E. Spiecker, P. Schmuki, TiO₂ nanotubes and their application in dye-sensitized solar cells, *Nanoscale.* 2 (2010) 45–59. doi:10.1039/b9nr00131j.
- [43] Y. Ohsaki, N. Masaki, T. Kitamura, Y. Wada, T. Okamoto, T. Sekino, K. Niihara, S. Yanagida, Dye-sensitized TiO₂ nanotube solar cells: Fabrication and electronic characterization, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7 (2005) 4157–4163. doi:10.1039/b511016e.
- [44] L.L. Costa, A.G.S. Prado, TiO₂ nanotubes as recyclable catalyst for efficient photocatalytic degradation of indigo carmine dye, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 201 (2009) 45–49. doi:10.1016/j.jphotochem.2008.09.014.
- [45] Y.L. Pang, S. Lim, H.C. Ong, W.T. Chong, A critical review on the recent progress of synthesizing techniques and fabrication of TiO₂-based nanotubes photocatalysts, *Appl. Catal. A Gen.* 481 (2014) 127–142. doi:10.1016/j.apcata.2014.05.007.
- [46] P. Hoyer, Formation of a titanium dioxide nanotube array, *Langmuir.* 12 (1996) 1411–1413. doi:10.1021/la9507803.
- [47] J. Qiu, X. Li, X. Gao, X. Gan, B. Weng, L. Li, Z. Yuan, Z. Shi, Y.H. Hwang, Branched double-shelled TiO₂ nanotube networks on transparent conducting oxide substrates for dye sensitized solar cells, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 23411–23417. doi:10.1039/c2jm34574a.
- [48] J.H. Kim, X.H. Zhang, J.D. Kim, H.M. Park, S.B. Lee, J.W. Yi, S. Il Jung, Synthesis and characterization of anatase TiO₂ nanotubes with controllable crystal size by a simple MWCNT template method, *J. Solid State Chem.* 196 (2012) 435–440. doi:10.1016/j.jssc.2012.06.045.
- [49] C. Bae, Y. Yoon, H. Yoo, D. Han, J. Cho, B.H. Lee, M.M. Sung, M. Lee, J. Kim, H. Shin, Controlled fabrication of multiwall anatase TiO₂ nanotubular architectures, *Chem. Mater.* 21

(2009) 2574–2576. doi:10.1021/cm803112p.

- [50] M. Karaman, F. Sariipek, Ö. Köysüren, H.B. Yildiz, Template assisted synthesis of photocatalytic titanium dioxide nanotubes by hot filament chemical vapor deposition method, *Appl. Surf. Sci.* 283 (2013) 993–998. doi:10.1016/j.apsusc.2013.07.058.
- [51] S.J. Ku, G.C. Jo, C.H. Bak, S.M. Kim, Y.R. Shin, K.H. Kim, S.H. Kwon, J.B. Kim, Highly ordered freestanding titanium oxide nanotube arrays using Si-containing block copolymer lithography and atomic layer deposition, *Nanotechnology*. 24 (2013). doi:10.1088/0957-4484/24/8/085301.
- [52] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, Formation of titanium oxide nanotube, *Langmuir*. 14 (1998) 3160–3163. doi:10.1021/la9713816.
- [53] C.L. Wong, Y.N. Tan, A.R. Mohamed, A review on the formation of titania nanotube photocatalysts by hydrothermal treatment, *J. Environ. Manage.* 92 (2011) 1669–1680. doi:10.1016/j.jenvman.2011.03.006.
- [54] 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. doi:10.1002/(SICI)1096-9918(199907)27:7<629::AID-SIA551>3.0.CO;2-0.
- [55] D. Gong, C.A. Grimes, O.K. Varghese, W. Hu, R.S. Singh, Z. Chen, E.C. Dickey, Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation, *J. Mater. Res.* 16 (2001) 3331–3334. doi:10.1557/JMR.2001.0457.
- [56] N. Baram, Y. Ein-Eli, Electrochemical impedance spectroscopy of porous TiO₂ for photocatalytic applications, *J. Phys. Chem. C*. 114 (2010) 9781–9790. doi:10.1021/jp911687w.
- [57] S. Sreekantan, Z. Lockman, R. Hazan, M. Tasbihi, L.K. Tong, A.R. Mohamed, Influence of electrolyte pH on TiO₂ nanotube formation by Ti anodization, *J. Alloys Compd.* 485 (2009) 478–483. doi:10.1016/j.jallcom.2009.05.152.
- [58] M. Nischk, P. Mazierski, M. Gazda, A. Zaleska, Ordered TiO₂ nanotubes: The effect of preparation parameters on the photocatalytic activity in air purification process, *Appl. Catal. B Environ.* 144 (2014) 674–685. doi:10.1016/j.apcatb.2013.07.041.
- [59] M.A.A. Taib, K.A. Razak, M. Jaafar, Z. Lockman, Initial growth study of TiO₂ nanotube arrays anodised in KOH/fluoride/ethylene glycol electrolyte, *Mater. Des.* 128 (2017) 195–205. doi:10.1016/j.matdes.2017.04.097.
- [60] V.P. Parkhutik, V.I. Shershulsky, Theoretical modelling of porous oxide growth on aluminium, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 25 (1992) 1258–1263. doi:10.1088/0022-3727/25/8/017.
- [61] D.D. Macdonald, On the formation of voids in anodic oxide films on aluminum, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) L27. doi:10.1149/1.2056179.
- [62] G.E. Thompson, Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications, *Thin Solid Films*. 297 (1997) 192–201. doi:10.1016/S0040-6090(96)09440-0.
- [63] J.M. Macak, H. Tsuchiya, A. Ghicov, K. Yasuda, R. Hahn, S. Bauer, P. Schmuki, TiO₂ nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 11 (2007) 3–18. doi:10.1016/j.cossms.2007.08.004.
- [64] P. Roy, S. Berger, P. Schmuki, TiO₂ nanotubes: Synthesis and applications, *Angew. Chemie Int. Ed.* 50 (2011) 2904–2939. doi:10.1002/anie.201001374.

- [65] G.K. Mor, O.K. Varghese, M. Paulose, K. Shankar, C.A. Grimes, A review on highly ordered, vertically oriented TiO₂ nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 90 (2006) 2011–2075. doi:10.1016/j.solmat.2006.04.007.
- [66] K. Lee, Anodic growth of porous metal oxides and their applications, Friedrich-Alexander Universität, Erangen-Nürnberg, Germany, 2013.
- [67] S. Bauer, S. Kleber, P. Schmuki, TiO₂ nanotubes: Tailoring the geometry in H₃PO₄/HF electrolytes, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 1321–1325. doi:10.1016/j.elecom.2006.05.030.
- [68] J.M. Macak, H. Hildebrand, U. Marten-Jahns, P. Schmuki, Mechanistic aspects and growth of large diameter self-organized TiO₂ nanotubes, *J. Electroanal. Chem.* 621 (2008) 254–266. doi:10.1016/j.jelechem.2008.01.005.
- [69] S. Li, G. Zhang, D. Guo, L. Yu, W. Zhang, Anodization fabrication of highly ordered TiO₂ nanotubes, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 12759–12765. doi:10.1021/jp903037f.
- [70] J. Yu, B. Wang, Effect of calcination temperature on morphology and photoelectrochemical properties of anodized titanium dioxide nanotube arrays, *Appl. Catal. B Environ.* 94 (2010) 295–302. doi:10.1016/j.apcatb.2009.12.003.
- [71] O.K. Varghese, D. Gong, M. Paulose, C.A. Grimes, E.C. Dickey, Crystallization and high-temperature structural stability of titanium oxide nanotube arrays, *J. Mater. Res.* 18 (2003) 156–165. doi:10.1557/JMR.2003.0022.
- [72] D. Fang, Z. Luo, K. Huang, D.C. Lagoudas, Effect of heat treatment on morphology, crystalline structure and photocatalysis properties of TiO₂ nanotubes on Ti substrate and freestanding membrane, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 6451–6461. doi:10.1016/j.apsusc.2011.02.037.
- [73] J.M. Macak, M. Zlamal, J. Krysa, P. Schmuki, Self-organized TiO₂ nanotube layers as highly efficient photocatalysts, *Small.* 3 (2007) 300–304. doi:10.1002/sml.200600426.
- [74] H. Liang, X. Li, Effects of structure of anodic TiO₂ nanotube arrays on photocatalytic activity for the degradation of 2,3-dichlorophenol in aqueous solution, *J. Hazard. Mater.* 162 (2009) 1415–1422. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.06.033.
- [75] H. Yamashita, M. Harada, J. Misaka, M. Takeuchi, K. Ikeue, M. Anpo, Degradation of propanol diluted in water under visible light irradiation using metal ion-implanted titanium dioxide photocatalysts, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 148 (2002) 257–261. doi:10.1016/S1010-6030(02)00051-5.
- [76] M. Anpo, Use of visible light. Second-generation titanium oxide photocatalysts prepared by the application of an advanced metal ion-implantation method, *Pure Appl. Chem.* 72 (2000) 1787–1792. doi:10.1351/pac200072091787.
- [77] M.M. Momeni, Y. Ghayeb, Z. Ghonchehi, Fabrication and characterization of copper doped TiO₂ nanotube arrays by in situ electrochemical method as efficient visible-light photocatalyst, *Ceram. Int.* 41 (2015) 8735–8741. doi:10.1016/j.ceramint.2015.03.094.
- [78] M.M. Momeni, Y. Ghayeb, Fabrication, characterization and photoelectrochemical behavior of Fe–TiO₂ nanotubes composite photoanodes for solar water splitting, *J. Electroanal. Chem.* 751 (2015) 43–48. doi:10.1016/j.jelechem.2015.05.035.
- [79] W. Choi, A. Termin, M.R. Hoffmann, The Role of metal ion dopants in quantum-sized TiO₂: Correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 13669–13679. doi:10.1021/j100102a038.

- [80] J. Choi, H. Park, M.R. Hoffmann, Effects of single metal-ion doping on the visible-light photoreactivity of TiO₂, *J. Phys. Chem. C*. 114 (2010) 783–792. doi:10.1021/jp908088x.
- [81] N. Serpone, Is the band gap of pristine TiO₂ narrowed by anion- and cation-doping of titanium dioxide in second-generation photocatalysts?, *J. Phys. Chem. B*. 110 (2006) 24287–24293. doi:10.1021/jp065659r.
- [82] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides, *Science*. 293 (2001) 269–271. doi:10.1126/science.1061051.
- [83] C. Di Valentin, G. Pacchioni, Trends in non-metal doping of anatase TiO₂: B, C, N and F, *Catal. Today*. 206 (2013) 12–18. doi:10.1016/j.cattod.2011.11.030.
- [84] C. Xu, Y.A. Shaban, W.B. Ingler, S.U.M. Khan, Nanotube enhanced photoresponse of carbon modified (CM)-n-TiO₂ for efficient water splitting, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 91 (2007) 938–943. doi:10.1016/j.solmat.2007.02.010.
- [85] S. Sakthivel, H. Kisch, Daylight photocatalysis by carbon-modified titanium dioxide, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 42 (2003) 4908–4911. doi:10.1002/anie.200351577.
- [86] Y. Park, W. Kim, H. Park, T. Tachikawa, T. Majima, W. Choi, Carbon-doped TiO₂ photocatalyst synthesized without using an external carbon precursor and the visible light activity, *Appl. Catal. B Environ.* 91 (2009) 355–361. doi:10.1016/j.apcatb.2009.06.001.
- [87] Y. Niu, M. Xing, B. Tian, J. Zhang, Improving the visible light photocatalytic activity of nano-sized titanium dioxide via the synergistic effects between sulfur doping and sulfation, *Appl. Catal. B Environ.* 115–116 (2012) 253–260. doi:10.1016/j.apcatb.2011.12.039.
- [88] M. Katoh, H. Aihara, T. Horikawa, T. Tomida, Spectroscopic study for photocatalytic decomposition of organic compounds on titanium dioxide containing sulfur under visible light irradiation, *J. Colloid Interface Sci.* 298 (2006) 805–809. doi:10.1016/j.jcis.2006.01.023.
- [89] M.M. Momeni, Y. Ghayeb, Z. Ghonchehi, Visible light activity of sulfur-doped TiO₂ nanostructure photoelectrodes prepared by single-step electrochemical anodizing process, *J. Solid State Electrochem.* 19 (2015) 1359–1366. doi:10.1007/s10008-015-2758-2.
- [90] K. Siuzdak, M. Szkoda, M. Sawczak, A. Lisowska-Oleksiak, J. Karczewski, J. Ryl, Enhanced photoelectrochemical and photocatalytic performance of iodine-doped titania nanotube arrays, *RSC Adv.* 5 (2015) 50379–50391. doi:10.1039/C5RA08407E.
- [91] M. Szkoda, A. Lisowska-Oleksiak, K. Siuzdak, Optimization of boron-doping process of titania nanotubes via electrochemical method toward enhanced photoactivity, *J. Solid State Electrochem.* 20 (2016) 1765–1774. doi:10.1007/s10008-016-3185-8.
- [92] S. Livraghi, M.C. Paganini, E. Giamello, A. Selloni, C. Di Valentin, G. Pacchioni, Origin of photoactivity of nitrogen-doped titanium dioxide under visible light, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 15666–15671. doi:10.1021/ja064164c.
- [93] G. Liu, L. Wang, H.G. Yang, H.M. Cheng, G.Q. Lu, Titania-based photocatalysts - Crystal growth, doping and heterostructuring, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 831–843. doi:10.1039/b909930a.
- [94] C. Di Valentin, E. Finazzi, G. Pacchioni, A. Selloni, S. Livraghi, M.C. Paganini, E. Giamello, N-doped TiO₂: Theory and experiment, *Chem. Phys.* 339 (2007) 44–56. doi:10.1016/j.chemphys.2007.07.020.
- [95] L. Sun, J. Cai, Q. Wu, P. Huang, Y. Su, C. Lin, N-doped TiO₂ nanotube array photoelectrode

for visible-light-induced photoelectrochemical and photoelectrocatalytic activities, *Electrochim. Acta.* 108 (2013) 525–531. doi:10.1016/j.electacta.2013.06.149.

- [96] B. Yuan, Y. Wang, H. Bian, T. Shen, Y. Wu, Z. Chen, Nitrogen doped TiO₂ nanotube arrays with high photoelectrochemical activity for photocatalytic applications, *Appl. Surf. Sci.* 280 (2013) 523–529. doi:10.1016/j.apsusc.2013.05.021.
- [97] A. Ghicov, J.M. Macak, H. Tsuchiya, J. Kunze, V. Haeublein, L. Frey, P. Schmuki, Ion implantation and annealing for an efficient N-doping of TiO₂ nanotubes, *Nano Lett.* 6 (2006) 1080–1082. doi:10.1021/nl0600979.
- [98] P. Mazierski, M. Nischk, M. Gołkowska, W. Lisowski, M. Gazda, M.J. Winiarski, T. Klimczuk, A. Zaleska-Medynska, Photocatalytic activity of nitrogen doped TiO₂ nanotubes prepared by anodic oxidation: The effect of applied voltage, anodization time and amount of nitrogen dopant, *Appl. Catal. B Environ.* 196 (2016) 77–88. doi:10.1016/j.apcatb.2016.05.006.
- [99] P. Le, L. Hieu, T.-N. Lam, N. Hang, N. Truong, L. Tuyen, P. Phong, J. Leu, Enhanced photocatalytic performance of nitrogen-doped TiO₂ nanotube arrays using a simple annealing process, *Micromachines.* 9 (2018) 618. doi:10.3390/mi9120618.
- [100] F. Peng, L. Cai, H. Yu, H. Wang, J. Yang, Synthesis and characterization of substitutional and interstitial nitrogen-doped titanium dioxides with visible light photocatalytic activity, *J. Solid State Chem.* 181 (2008) 130–136. doi:10.1016/j.jssc.2007.11.012.
- [101] L. Zeng, W. Song, M. Li, X. Jie, D. Zeng, C. Xie, Comparative study on the visible light driven photocatalytic activity between substitutional nitrogen doped and interstitial nitrogen doped TiO₂, *Appl. Catal. A Gen.* 488 (2014) 239–247. doi:10.1016/j.apcata.2014.09.041.
- [102] X. Chen, X. Wang, Y. Hou, J. Huang, L. Wu, X. Fu, The effect of postnitridation annealing on the surface property and photocatalytic performance of N-doped TiO₂ under visible light irradiation, *J. Catal.* 255 (2008) 59–67. doi:10.1016/j.jcat.2008.01.025.
- [103] J. Wang, D.N. Tafen, J.P. Lewis, Z. Hong, A. Manivannan, M. Zhi, M. Li, N. Wu, Origin of photocatalytic activity of nitrogen-doped TiO₂ nanobelts, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 12290–12297. doi:10.1021/ja903781h.
- [104] P. Romero-Gómez, V. Rico, A. Borrás, A. Barranco, J.P. Espinós, J. Cotrino, A.R. González-Eliphe, Chemical state of nitrogen and visible surface and schottky barrier driven photoactivities of N-Doped TiO₂ thin films, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 13341–13351. doi:10.1021/jp9024816.
- [105] H. Shen, L. Mi, P. Xu, W. Shen, P.N. Wang, Visible-light photocatalysis of nitrogen-doped TiO₂ nanoparticulate films prepared by low-energy ion implantation, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 7024–7028. doi:10.1016/j.apsusc.2007.02.023.
- [106] G. Wang, X. Xiao, W. Li, Z. Lin, Z. Zhao, C. Chen, C. Wang, Y. Li, X. Huang, L. Miao, C. Jiang, Y. Huang, X. Duan, Significantly enhanced visible light photoelectrochemical activity in TiO₂ nanowire arrays by nitrogen implantation, *Nano Lett.* 15 (2015) 4692–4698. doi:10.1021/acs.nanolett.5b01547.
- [107] X. Hou, F. Liu, K. Yao, H. Ma, J. Deng, D. Li, B. Liao, Photoelectrical properties of nitrogen doped TiO₂ nanotubes by anodic oxidation of N⁺ implanted Ti foils, *Mater. Lett.* 124 (2014) 101–104. doi:10.1016/j.matlet.2014.03.050.
- [108] S. Hejazi, N. Truong Nguyen, A. Mazare, P. Schmuki, Aminated TiO₂ nanotubes as a photoelectrochemical water splitting photoanode, *Catal. Today.* 281 (2017) 189–197.

doi:10.1016/j.cattod.2016.07.009.

- [109] J. Xu, T. Zhang, Fabrication of spent FCC catalyst composites by loaded V_2O_5 and TiO_2 and their comparative photocatalytic activities, *Sci. Rep.* 9 (2019) 1–10. doi:10.1038/s41598-019-47155-y.
- [110] Y. Wang, Y.R. Su, L. Qiao, L.X. Liu, Q. Su, C.Q. Zhu, X.Q. Liu, Synthesis of one-dimensional TiO_2/V_2O_5 branched heterostructures and their visible light photocatalytic activity towards Rhodamine B, *Nanotechnology*. 22 (2011) 225702. doi:10.1088/0957-4484/22/22/225702.
- [111] Y. Wang, J. Zhang, L. Liu, C. Zhu, X. Liu, Q. Su, Visible light photocatalysis of V_2O_5/TiO_2 nanoheterostructures prepared via electrospinning, *Mater. Lett.* 75 (2012) 95–98. doi:10.1016/j.matlet.2012.01.074.
- [112] X. Zhou, J. Wu, Q. Li, Y. Qi, Z. Ji, P. He, X. Qi, P. Sheng, Q. Li, J. Ren, Improved electron-hole separation and migration in V_2O_5 /rutile-anatase photocatalyst system with homo-hetero junctions and its enhanced photocatalytic performance, *Chem. Eng. J.* 330 (2017) 294–308. doi:10.1016/j.cej.2017.07.146.
- [113] J. Low, B. Cheng, J. Yu, Surface modification and enhanced photocatalytic CO_2 reduction performance of TiO_2 : a review, *Appl. Surf. Sci.* 392 (2017) 658–686. doi:10.1016/j.apsusc.2016.09.093.
- [114] L.C. Sim, K.W. Ng, S. Ibrahim, P. Saravanan, Preparation of improved p-n junction NiO/TiO_2 nanotubes for solar-energy-driven light photocatalysis, *Int. J. Photoenergy*. 2013 (2013). doi:10.1155/2013/659013.
- [115] J.F. de Brito, F. Tavella, C. Genovese, C. Ampelli, M.V.B. Zanoni, G. Centi, S. Perathoner, Role of CuO in the modification of the photocatalytic water splitting behavior of TiO_2 nanotube thin films, *Appl. Catal. B Environ.* 224 (2018) 136–145. doi:10.1016/j.apcatb.2017.09.071.
- [116] W.R. Algar, A.J. Tavares, U.J. Krull, Beyond labels: A review of the application of quantum dots as integrated components of assays, bioprobes, and biosensors utilizing optical transduction, *Anal. Chim. Acta.* 673 (2010) 1–25. doi:10.1016/j.aca.2010.05.026.
- [117] A.J. Nozik, M.C. Beard, J.M. Luther, M. Law, R.J. Ellingson, J.C. Johnson, Semiconductor quantum dots and quantum dot arrays and applications of multiple exciton generation to third-generation photovoltaic solar cells, *Chem. Rev.* 110 (2010) 6873–6890. doi:10.1021/cr900289f.
- [118] Z. Marković, B. Marković Todorović, Nanostrukturne solarne ćelije, Akademska misao, Beograd, 2013.
- [119] L.E. Brus, A simple model for the ionization potential, electron affinity, and aqueous redox potentials of small semiconductor crystallites, *J. Chem. Phys.* 79 (1983) 5566–5571. doi:10.1063/1.445676.
- [120] L.E. Brus, Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state, *J. Chem. Phys.* 80 (1984) 4403–4409. doi:10.1063/1.447218.
- [121] A.J. Nozik, Quantum dot solar cells, *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures*. 14 (2002) 115–120. doi:10.1016/S1386-9477(02)00374-0.
- [122] S.K. Haram, B.M. Quinn, A.J. Bard, Electrochemistry of CdS nanoparticles: A correlation between optical and electrochemical band gaps, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 8860–8861.

doi:10.1021/ja0158206.

- [123] L. Spanhel, E. Arpac, H. Schmidt, Semiconductor clusters in the sol-gel process: synthesis and properties of CdS nanocomposites, *J. Non. Cryst. Solids.* 147–148 (1992) 657–662. doi:10.1016/S0022-3093(05)80694-5.
- [124] S. Ben Taieb, T.N. Pham Truong, S. Chaguetmi, J. Ben Naceur, A. Bardaoui, M. Gannouni, P. Decorse, L. Mouton, S. Nowak, F. Mammeri, R. Chtourou, S. Ammar, An easy-to achieve approach for the fabrication of CdS QDs sensitized TiO₂ nanotubes and their enhanced photoelectrochemical performance, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 332 (2017) 337–344. doi:10.1016/j.jphotochem.2016.09.001.
- [125] Y. Zhu, Y. Wang, Z. Chen, L. Qin, L. Yang, L. Zhu, P. Tang, T. Gao, Y. Huang, Z. Sha, G. Tang, Visible light induced photocatalysis on CdS quantum dots decorated TiO₂ nanotube arrays, *Appl. Catal. A Gen.* 498 (2015) 159–166. doi:10.1016/j.apcata.2015.03.035.
- [126] M. Fujishima, Y. Nakabayashi, K. Takayama, H. Kobayashi, H. Tada, High coverage formation of CdS quantum dots on TiO₂ by the photocatalytic growth of preformed seeds, *J. Phys. Chem. C.* 120 (2016) 17365–17371. doi:10.1021/acs.jpcc.6b04091.
- [127] Y. Xie, G. Ali, S.H. Yoo, S.O. Cho, Sonication-assisted synthesis of CdS quantum-dot-sensitized TiO₂ nanotube arrays with enhanced photoelectrochemical and photocatalytic activity, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2 (2010) 2910–2914. doi:10.1021/am100605a.
- [128] J.R. González-Moya, Y. Garcia-Basabe, M.L.M. Rocco, M.B. Pereira, J.L. Princival, L.C. Almeida, C.M. Araújo, D.G.F. David, A.F. Da Silva, G. MacHado, Effects of the large distribution of CdS quantum dot sizes on the charge transfer interactions into TiO₂ nanotubes for photocatalytic hydrogen generation, *Nanotechnology.* 27 (2016). doi:10.1088/0957-4484/27/28/285401.
- [129] A. Bjelajac, R. Petrović, J.M. Nedeljković, V. Djokić, T. Radetić, J. Čirković, D. Janačković, Ex-situ sensitization of ordered TiO₂ nanotubes with CdS quantum dots, *Ceram. Int.* 41 (2015) 7048–7053. doi:10.1016/j.ceramint.2015.02.010.
- [130] R.S. Dibbell, D.F. Watson, Distance-dependent electron transfer in tethered assemblies of CdS quantum dots and TiO₂ nanoparticles, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 3139–3149. doi:10.1021/jp809269m.
- [131] S. Qian, C. Wang, W. Liu, Y. Zhu, W. Yao, X. Lu, An enhanced CdS/TiO₂ photocatalyst with high stability and activity: Effect of mesoporous substrate and bifunctional linking molecule, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 4945–4952. doi:10.1039/c0jm03508d.
- [132] P.A. Sant, P.V. Kamat, Interparticle electron transfer between size-quantized CdS and TiO₂ semiconductor nanoclusters, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 198–203. doi:10.1039/b107544f.
- [133] A. Bjelajac, V. Djokic, R. Petrovic, G.E. Stan, G. Socol, I.N. Mihailescu, D. Janackovic, R. Physics, Pulsed laser deposition method for fabrication of CdS/TiO₂ and PbS photoelectrodes for solar energy application, *Dig. J. Nanomater. Biostructures.* 10 (2015) 1411–1418.
- [134] A. Bjelajac, R. Petrovic, G. Socol, I.N. Mihailescu, M. Enculescu, V. Grumezescu, V. Pavlovic, D. Janackovic, CdS quantum dots sensitized TiO₂ nanotubes by matrix assisted pulsed laser evaporation method, *Ceram. Int.* 42 (2016) 9011–9017. doi:10.1016/j.ceramint.2016.02.159.
- [135] T.C. Sum, N. Mathews, Advancements in perovskite solar cells: Photophysics behind the photovoltaics, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 2518–2534. doi:10.1039/c4ee00673a.

- [136] M. Spina, Hybrid halide perovskite nanostructures: Beyond photovoltaics, Ecole Polytechnique federale de Laussane, Laussane, Switzerland, 2015.
- [137] P. Gao, M. Grätzel, M.K. Nazeeruddin, Organohalide lead perovskites for photovoltaic applications, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 2448–2463. doi:10.1039/c4ee00942h.
- [138] V.M. Goldschmidt, Die Gesetze der Krystallochemie, *Naturwissenschaften.* 14 (1926) 477–485. doi:10.1007/BF01507527.
- [139] M. Rini, R. Tobey, N. Dean, J. Itatani, Y. Tomioka, Y. Tokura, R.W. Schoenlein, A. Cavalleri, Control of the electronic phase of a manganite by mode-selective vibrational excitation, *Nature.* 449 (2007) 72–74. doi:10.1038/nature06119.
- [140] T. Jesper Jacobsson, J.P. Correa-Baena, M. Pazoki, M. Saliba, K. Schenk, M. Grätzel, A. Hagfeldt, Exploration of the compositional space for mixed lead halogen perovskites for high efficiency solar cells, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 1706–1724. doi:10.1039/c6ee00030d.
- [141] P. Zhao, J. Xu, X. Dong, L. Wang, W. Ren, L. Bian, A. Chang, Large-size $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ single crystal: Growth and in situ characterization of the photophysics properties, *J. Phys. Chem. Lett.* 6 (2015) 2622–2628. doi:10.1021/acs.jpcclett.5b01017.
- [142] M.F. Aygüler, M.D. Weber, B.M.D. Puscher, D.D. Medina, P. Docampo, R.D. Costa, Light-emitting electrochemical cells based on hybrid lead halide perovskite nanoparticles, *J. Phys. Chem. C.* 119 (2015) 12047–12054. doi:10.1021/acs.jpcc.5b02959.
- [143] J.-P. Correa-Baena, A. Abate, M. Saliba, W. Tress, T. Jesper Jacobsson, M. Grätzel, A. Hagfeldt, The rapid evolution of highly efficient perovskite solar cells, *Energy Environ. Sci.* 10 (2017) 710–727. doi:10.1039/C6EE03397K.
- [144] P.P. Boix, K. Nonomura, N. Mathews, S.G. Mhaisalkar, Current progress and future perspectives for organic/inorganic perovskite solar cells, *Mater. Today.* 17 (2014) 16–23. doi:10.1016/j.mattod.2013.12.002.
- [145] J.P. Correa-Baena, M. Saliba, T. Buonassisi, M. Grätzel, A. Abate, W. Tress, A. Hagfeldt, Promises and challenges of perovskite solar cells, *Science.* 358 (2017) 739–744. doi:10.1126/science.aam6323.
- [146] L.Y. Huang, W.R.L. Lambrecht, Electronic band structure, phonons, and exciton binding energies of halide perovskites CsSnCl_3 , CsSnBr_3 , and CsSnI_3 , *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 88 (2013) 1–12. doi:10.1103/PhysRevB.88.165203.
- [147] B. Wang, X. Xiao, T. Chen, Perovskite photovoltaics: a high-efficiency newcomer to the solar cell family, *Nanoscale.* 6 (2014) 12287–12297. doi:10.1039/C4NR04144E.
- [148] G. Xing, N. Mathews, S. Sun, S.S. Lim, Y.M. Lam, M. Grätzel, S. Mhaisalkar, T.C. Sum, Long-range balanced electron-and hole-transport lengths in organic-inorganic $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, *Science.* 342 (2013) 344–347. doi:10.1126/science.1243167.
- [149] Q. Dong, Y. Fang, Y. Shao, P. Mulligan, J. Qiu, L. Cao, J. Huang, Electron-hole diffusion lengths $> 175 \mu\text{m}$ in solution-grown $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ single crystals, *Science.* 347 (2015) 967–970. doi:10.1126/science.aaa5760.
- [150] G. Giorgi, J.I. Fujisawa, H. Segawa, K. Yamashita, Small photocarrier effective masses featuring ambipolar transport in methylammonium lead iodide perovskite: A density functional analysis, *J. Phys. Chem. Lett.* 4 (2013) 4213–4216. doi:10.1021/jz4023865.
- [151] D.B. Mitzi, Templating and structural engineering in organic-inorganic perovskites, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (2001) 1–12. doi:10.1039/b007070j.

- [152] 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. doi:10.1021/ic401215x.
- [153] P.R. Andricevic, Carbon/Hybrid perovskite interfaces: From light emission to radiation detection, EPFL PP - Lausanne, 2019. doi:10.5075/epfl-thesis-9801.
- [154] H.R. Xia, J. Li, W.T. Sun, L.M. Peng, Organohalide lead perovskite based photodetectors with much enhanced performance, *Chem. Commun.* 50 (2014) 13695–13697. doi:10.1039/c4cc05960c.
- [155] H. Zhou, Z. Song, P. Tao, H. Lei, P. Gui, J. Mei, H. Wang, G. Fang, Self-powered, ultraviolet-visible perovskite photodetector based on TiO₂ nanorods, *RSC Adv.* 6 (2016) 6205–6208. doi:10.1039/C5RA27840F.
- [156] P. Andričević, M. Kollár, X. Mettan, B. Náfrádi, A. Sienkiewicz, D. Fejes, K. Hernádi, L. Forró, E. Horváth, Three-dimensionally enlarged photoelectrodes by a protogenetic inclusion of vertically aligned carbon nanotubes into CH₃NH₃PbBr₃ single crystals, *J. Phys. Chem. C.* 121 (2017) 13549–13556. doi:10.1021/acs.jpcc.7b03421.
- [157] E. Horváth, M. Spina, Z. Szekrényes, K. Kamarás, R. Gaal, D. Gachet, L. Forró, Nanowires of methylammonium lead iodide (CH₃NH₃PbI₃) prepared by low temperature solution-mediated crystallization, *Nano Lett.* 14 (2014) 6761–6766. doi:10.1021/nl5020684.
- [158] M. Spina, M. Lehmann, B. Náfrádi, L. Bernard, E. Bonvin, R. Gaál, A. Magrez, L. Forró, E. Horváth, Microengineered CH₃NH₃PbI₃ nanowire/graphene phototransistor for low-intensity light detection at room temperature, *Small.* 11 (2015) 4824–4828. doi:10.1002/sml.201501257.
- [159] 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. doi:10.1021/ja809598r.
- [160] H.S. Kim, C.R. Lee, J.H. Im, K.B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, S.J. Moon, R. Humphry-Baker, J.H. Yum, J.E. Moser, M. Grätzel, N.G. Park, Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%, *Sci. Rep.* 2 (2012) 1–7. doi:10.1038/srep00591.
- [161] I. Mesquita, L. Andrade, A. Mendes, Perovskite solar cells: Materials, configurations and stability, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 82 (2018) 2471–2489. doi:10.1016/j.rser.2017.09.011.
- [162] W.S. Yang, J.H. Noh, N.J. Jeon, Y.C. Kim, S. Ryu, J. Seo, S. Il Seok, High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange, *Science* 348 (2015) 1234–1237. doi:10.1126/science.aaa9272.
- [163] M.L. Petrus, J. Schlipf, C. Li, T.P. Gujar, N. Giesbrecht, P. Müller-Buschbaum, M. Thelakkat, T. Bein, S. Hüttner, P. Docampo, Capturing the Sun: A review of the challenges and perspectives of perovskite solar cells, *Adv. Energy Mater.* 7 (2017) 1–27. doi:10.1002/aenm.201700264.
- [164] J.H. Noh, S.H. Im, J.H. Heo, T.N. Mandal, S. Il Seok, Chemical management for colorful, efficient, and stable inorganic-organic hybrid nanostructured solar cells, *Nano Lett.* 13 (2013) 1764–1769. doi:10.1021/nl400349b.
- [165] M. Spina, A. Karimi, W. Andreoni, C.A. Pignedoli, B. Náfrádi, L. Forró, E. Horváth, Mechanical signatures of degradation of the photovoltaic perovskite CH₃NH₃PbI₃ upon water vapor exposure, *Appl. Phys. Lett.* 110 (2017). doi:10.1063/1.4978687.

- [166] J. Yang, T.L. Kelly, Decomposition and cell failure mechanisms in lead halide perovskite solar cells, *Inorg. Chem.* 56 (2017) 92–101. doi:10.1021/acs.inorgchem.6b01307.
- [167] J. Burschka, N. Pellet, S.J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel, Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells, *Nature*. 499 (2013) 316–319. doi:10.1038/nature12340.
- [168] N.J. Jeon, J.H. Noh, Y.C. Kim, W.S. Yang, S. Ryu, S. Il Seok, Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells, *Nat. Mater.* 13 (2014) 897–903. doi:10.1038/nmat4014.
- [169] Y.J. Jeon, S. Lee, R. Kang, J.E. Kim, J.S. Yeo, S.H. Lee, S.S. Kim, J.M. Yun, D.Y. Kim, Planar heterojunction perovskite solar cells with superior reproducibility, *Sci. Rep.* 4 (2014) 26–28. doi:10.1038/srep06953.
- [170] Q. Chen, H. Zhou, Z. Hong, S. Luo, H.S. Duan, H.H. Wang, Y. Liu, G. Li, Y. Yang, Planar heterojunction perovskite solar cells via vapor-assisted solution process, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 622–625. doi:10.1021/ja411509g.
- [171] M. Liu, M.B. Johnston, H.J. Snaith, Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition, *Nature*. 501 (2013) 395–398. doi:10.1038/nature12509.
- [172] S.D. Stranks, Nonradiative losses in metal halide perovskites, *ACS Energy Lett.* 2 (2017) 1515–1525. doi:10.1021/acsenerylett.7b00239.
- [173] J.M. Kadro, K. Nonomura, D. Gachet, M. Grätzel, A. Hagfeldt, Facile route to freestanding $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ crystals using inverse solubility, *Sci. Rep.* 5 (2015) 1–6. doi:10.1038/srep11654.
- [174] M.I. Saidaminov, A.L. Abdelhady, B. Murali, E. Alarousu, V.M. Burlakov, W. Peng, I. Dursun, L. Wang, Y. He, G. Maculan, A. Goriely, T. Wu, O.F. Mohammed, O.M. Bakr, High-quality bulk hybrid perovskite single crystals within minutes by inverse temperature crystallization, *Nat. Commun.* 6 (2015) 1–6. doi:10.1038/ncomms8586.
- [175] J.M. Nedeljković, R.C. Patel, P. Kaufman, C. Joyce-Pruden, N. O’Leary, Synthesis and optical properties of quantum-size metal sulfide particles in aqueous solution, *J. Chem. Educ.* 70 (1993) 342–345. doi:10.1021/ed070p342.
- [176] D.M. Minić, V.A. Blagojević, Hydrothermal synthesis and controlled growth of vanadium oxide nanocrystals, *CrystEngComm*. 15 (2013) 6617–6624. doi:10.1039/c3ce40830b.
- [177] X. Mettan, R. Pisoni, P. Matus, A. Pisoni, J. Jaćimović, B. Náfrádi, M. Spina, D. Pavuna, L. Forró, E. Horváth, Tuning of the thermoelectric figure of merit of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{MI}_3$ ($\text{M}=\text{Pb}, \text{Sn}$) photovoltaic perovskites, *J. Phys. Chem. C.* 119 (2015) 11506–11510. doi:10.1021/acs.jpcc.5b03939.
- [178] J. Vujančević, P. Andričević, A. Bjelajac, V. Đokić, M. Popović, Z. Rakočević, E. Horváth, M. Kollár, B. Náfrádi, A. Schiller, K. Domanski, L. Forró, V. Pavlović, Đ. Janačković, Dry-pressed anodized titania nanotube/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ single crystal heterojunctions: The beneficial role of N doping, *Ceram. Int.* 45 (2019) 10013–10020. doi:10.1016/J.CERAMINT.2019.02.045.
- [179] B. Liu, K. Nakata, S. Liu, M. Sakai, T. Ochiai, T. Murakami, K. Takagi, A. Fujishima, Theoretical kinetic analysis of heterogeneous photocatalysis by TiO_2 nanotube arrays: the effects of nanotube geometry on photocatalytic activity, *J. Phys. Chem. C.* 116 (2012) 7471–7479. doi:10.1021/jp300481a.
- [180] A. L. Patterson, The scherrer formula for X-ray particle size determination, *Phys. Rev.* 56

(1939) 978–982. doi:10.1103/PhysRev.56.978.

- [181] Z. Su, W. Zhou, Formation, morphology control and applications of anodic TiO₂ nanotube arrays, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 8955–8970. doi:10.1039/c0jm04587j.
- [182] J. Vujancevic, A. Bjelajac, J. Cirkovic, V. Pavlovic, E. Horvath, L. Forró, B. Vlahovic, M. Mitric, D. Janackovic, V. Pavlovic, Structure and photocatalytic properties of sintered TiO₂ nanotube arrays, *Sci. Sinter.* 50 (2018) 39–50. doi:10.2298/SOS1801039V.
- [183] S.P. Albu, H. Tsuchiya, S. Fujimoto, P. Schmuki, TiO₂ nanotubes - annealing effects on detailed morphology and structure, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2010 (2010) 4351–4356. doi:10.1002/ejic.201000608.
- [184] S. Das, R. Zazpe, J. Prikryl, P. Knotek, M. Krbal, H. Sopha, V. Podzemna, J.M. Macak, Influence of annealing temperatures on the properties of low aspect-ratio TiO₂ nanotube layers, *Electrochim. Acta.* 213 (2016) 452–459. doi:10.1016/j.electacta.2016.07.135.
- [185] Y. Li, Q. Ma, J. Han, L. Ji, J. Wang, J. Chen, Y. Wang, Controllable preparation, growth mechanism and the properties research of TiO₂ nanotube arrays, *Appl. Surf. Sci.* 297 (2014) 103–108. doi: 10.1016/j.apsusc.2014.01.086.
- [186] T. Ohsaka, F. Izumi, Y. Fujiki, Raman spectrum of anatase, TiO₂, *J. Raman Spectrosc.* 7 (1978) 321–324. doi:10.1002/jrs.1250070606.
- [187] H.C. Choi, Y.M. Jung, S. Bin Kim, Size effects in the Raman spectra of TiO₂ nanoparticles, *Vib. Spectrosc.* 37 (2005) 33–38. doi:10.1016/j.vibspec.2004.05.006.
- [188] Y. Hara, M. Nicol, Raman spectra and the structure of rutile at high pressures, *Phys. Status Solidi.* 94 (1979) 317–322. doi:10.1002/pssb.2220940137.
- [189] B. Santara, P.K. Giri, K. Imakita, M. Fujii, Microscopic origin of lattice contraction and expansion in undoped rutile TiO₂ nanostructures, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 47 (2014) 215302. doi:10.1088/0022-3727/47/21/215302.
- [190] Y. Lai, X. Gao, H. Zhuang, J. Huang, C. Lin, L. Jiang, Designing superhydrophobic porous nanostructures with tunable water adhesion, *Adv. Mater.* 21 (2009) 3799–3803. doi:10.1002/adma.200900686.
- [191] S.K. Gautam, F. Singh, I. Sulania, R.G. Singh, P.K. Kulriya, E. Pippel, Micro-Raman study on the softening and stiffening of phonons in rutile titanium dioxide film: Competing effects of structural defects, crystallite size, and lattice strain, *J. Appl. Phys.* 115 (2014) 143504. doi:10.1063/1.4868079.
- [192] Z. Lou, Y. Li, H. Song, Z. Ye, L. Zhu, Fabrication of Fe₂TiO₅/TiO₂ nanoheterostructures with enhanced visible-light photocatalytic activity, *RSC Adv.* 6 (2016) 45343–45348. doi:10.1039/C6RA06763H.
- [193] X. Zhu, J. Chen, X. Yu, X. Zhu, X. Gao, K. Cen, Controllable synthesis of novel hierarchical V₂O₅/TiO₂ nanofibers with improved acetone oxidation performance, *RSC Adv.* 5 (2015) 30416–30424. doi:10.1039/C5RA01001B.
- [194] Z. Fan, H. Guo, K. Fang, Y. Sun, Efficient V₂O₅/TiO₂ composite catalysts for dimethoxymethane synthesis from methanol selective oxidation, *RSC Adv.* 5 (2015) 24795–24802. doi:10.1039/c4ra16727a.
- [195] H. Chao Liang, X. Zhong Li, Effects of structure of anodic TiO₂ nanotube arrays on photocatalytic activity for the degradation of 2,3-dichlorophenol in aqueous solution, *J. Hazard. Mater.* 162 (2009) 1415–1422. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.06.033.

- [196] N. Liu, I. Paramasivam, M. Yang, P. Schmuki, Some critical factors for photocatalysis on self-organized TiO₂ nanotubes, *J. Solid State Electrochem.* 16 (2012) 3499–3504. doi:10.1007/s10008-012-1799-z.
- [197] Y.K. Kho, A. Iwase, W.Y. Teoh, L. Mädler, A. Kudo, R. Amal, Photocatalytic H₂ evolution over TiO₂ nanoparticles. The synergistic effect of anatase and rutile, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 2821–2829. doi:10.1021/jp910810r.
- [198] U. Stafford, K.A. Gray, P.V. Kamat, A. Varma, An in situ diffuse reflectance FTIR investigation of photocatalytic degradation of 4-chlorophenol on a TiO₂ powder surface, *Chem. Phys. Lett.* 205 (1993) 55–61. doi:10.1016/0009-2614(93)85166-L.
- [199] R.I. Bickley, T. Gonzalez-Carreno, J.S. Lees, L. Palmisano, R.J.D. Tilley, A structural investigation of titanium dioxide photocatalysts, *J. Solid State Chem.* 92 (1991) 178–190. doi:10.1016/0022-4596(91)90255-G.
- [200] D.C. Hurum, A.G. Agrios, K.A. Gray, T. Rajh, M.C. Thurnauer, Explaining the enhanced photocatalytic activity of Degussa P25 mixed-phase TiO₂ using EPR, *J. Phys. Chem. B.* 107 (2003) 4545–4549. doi:10.1021/jp0273934.
- [201] R.P. Vitiello, J.M. Macak, A. Ghicov, H. Tsuchiya, L.F.P. Dick, P. Schmuki, N-Doping of anodic TiO₂ nanotubes using heat treatment in ammonia, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 544–548. doi:10.1016/j.elecom.2006.01.023.
- [202] S.A. Al-Thabaiti, R. Hahn, N. Liu, R. Kirchgeorg, S. So, P. Schmuki, S.N. Basahel, S.M. Bawaked, NH₃ treatment of TiO₂ nanotubes: From N-doping to semimetallic conductivity, *Chem. Commun.* 50 (2014) 7960–7963. doi:10.1039/c4cc02069c.
- [203] C. Feng, Y. Wang, Z. Jin, J. Zhang, S. Zhang, Z. Wu, Z. Zhang, Photoactive centers responsible for visible-light photoactivity of N-doped TiO₂, *New J. Chem.* 32 (2008) 1038–1047. doi:10.1039/b719498f.
- [204] C.W. Dunnill, I.P. Parkin, Nitrogen-doped TiO₂ thin films: photocatalytic applications for healthcare environments, *Dalt. Trans.* 40 (2011) 1635–1640. doi:10.1039/C0DT00494D.
- [205] A.C. Breeson, G. Sankar, G.K.L. Goh, R.G. Palgrave, Rutile to anatase phase transition induced by N doping in highly oriented TiO₂ films, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 24722–24728. doi:10.1039/C6CP04003A.
- [206] C.-W. Wang, W.-D. Zhu, J.-B. Chen, X. Hou, X.-Q. Zhang, Y. Li, J. Wang, F. Zhou, Low-temperature ammonia annealed TiO₂ nanotube arrays: Synergy of morphology improvement and nitrogen doping for enhanced field emission, *Thin Solid Films.* 556 (2014) 440–446. doi:10.1016/j.tsf.2014.01.066.
- [207] M. Batzill, E.H. Morales, U. Diebold, Influence of nitrogen doping on the defect formation and surface properties of TiO₂ rutile and anatase, *Phys. Rev. Lett.* 96 (2006) 026103. doi:10.1103/PhysRevLett.96.026103.
- [208] J.-C. Dupin, D. Gonbeau, P. Vinatier, A. Levasseur, Systematic XPS studies of metal oxides, hydroxides and peroxides, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000) 1319–1324. doi:10.1039/a908800h.
- [209] C. Di Valentin, G. Pacchioni, A. Selloni, Origin of the different photoactivity of N-doped anatase and rutile TiO₂, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 70 (2004) 1–4. doi:10.1103/PhysRevB.70.085116.
- [210] X. Xin, T. Xu, J. Yin, L. Wang, C. Wang, Management on the location and concentration of Ti³⁺ in anatase TiO₂ for defects-induced visible-light photocatalysis, *Appl. Catal. B Environ.*

176–177 (2015) 354–362. doi:10.1016/j.apcatb.2015.04.016.

- [211] H.D. Jang, S. Kim, S. Kim, Effect of particle size and phase composition of titanium dioxide nanoparticles on the photocatalytic properties, *J. Nanopart. Res.* 3 (2001) 141–147 doi:10.1023/A:1017948330363.
- [212] R. Quesada-Cabrera, C. Sotelo-Vazquez, J.A. Darr, I.P. Parkin, Critical influence of surface nitrogen species on the activity of N-doped TiO₂ thin-films during photodegradation of stearic acid under UV light irradiation, *Appl. Catal. B Environ.* 160–161 (2014) 582–588. doi:10.1016/j.apcatb.2014.06.010.
- [213] A. Kafizas, C. Crick, I.P. Parkin, The combinatorial atmospheric pressure chemical vapour deposition (cAPCVD) of a grading substitutional/interstitial N-doped anatase TiO₂ thin-film; UVA and visible light photocatalytic activities, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 216 (2010) 156–166. doi:10.1016/j.jphotochem.2010.06.034.
- [214] P. Zhou, Z. Le, Y. Xie, J. Fang, J. Xu, Studies on facile synthesis and properties of mesoporous CdS/TiO₂ composite for photocatalysis applications, *J. Alloys Compd.* 692 (2017) 170–177. doi:10.1016/j.jallcom.2016.09.039.
- [215] D. Gao, C. Wang, Y. Jian, W. Li, P. Dong, Fabrication, characterization and photocatalytic properties of CdS nanoparticles modified by N-doped TiO₂ NTs, *Mater. Sci. Pol.* 36 (2018) 348–353. doi:10.2478/msp-2018-0053.
- [216] A.G. Aragon, W. Kierulf-Vieira, T. Łęcki, K. Zarębska, J. Widera-Kalinowska, M. Skompska, Synthesis and application of N-doped TiO₂/CdS/poly(1,8-diaminocarbazole) composite for photocatalytic degradation of 4-chlorophenol under visible light, *Electrochim. Acta.* 314 (2019) 73–80. doi:10.1016/j.electacta.2019.05.060.
- [217] C. Cheng, H. Wang, J. Li, H. Yang, A. Xie, P. Chen, S. Li, F. Huang, Y. Shen, Ordered macroporous CdS-sensitized N-doped TiO₂ inverse opals films with enhanced photoelectrochemical performance, *Electrochim. Acta.* 146 (2014) 378–385. doi:10.1016/j.electacta.2014.08.136.
- [218] J.W. Shi, Z. Wang, C. He, H. Wang, J.W. Chen, M.L. Fu, G. Li, C. Niu, CdS quantum dots modified N-doped titania plates for the photocatalytic mineralization of diclofenac in water under visible light irradiation, *J. Mol. Catal. A Chem.* 399 (2015) 79–85. doi:10.1016/j.molcata.2015.01.030.
- [219] P. Calado, A.M. Telford, D. Bryant, X. Li, J. Nelson, B.C. O'Regan, P.R.F. Barnes, Evidence for ion migration in hybrid perovskite solar cells with minimal hysteresis, *Nat. Commun.* 7 (2016) 13831. doi:10.1038/ncomms13831.
- [220] H.T. Yi, X. Wu, X. Zhu, V. Podzorov, Intrinsic charge transport across phase transitions in hybrid organo-inorganic perovskites, *Adv. Mater.* 28 (2016) 6509–6514. doi:10.1002/adma.201600011.
- [221] H. Tian, L. Hu, C. Zhang, W. Liu, Y. Huang, L. Mo, L. Guo, J. Sheng, S. Dai, Retarded charge recombination in dye-sensitized nitrogen-doped TiO₂ solar cells, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 1627–1632. doi:10.1021/jp9103646.
- [222] T. Ma, M. Akiyama, E. Abe, I. Imai, High-efficiency dye-sensitized solar cell based on a nitrogen-doped nanostructured titania electrode, *Nano Lett.* 5 (2005) 2543–2547. doi:10.1021/nl051885l.
- [223] W. Guo, L. Wu, Z. Chen, G. Boschloo, A. Hagfeldt, T. Ma, Highly efficient dye-sensitized solar cells based on nitrogen-doped titania with excellent stability, *J. Photochem. Photobiol.*

A Chem. 219 (2011) 180–187. doi:10.1016/J.JPHOTOCHEM.2011.01.004.

- [224] M. Motlak, M.S. Akhtar, N.A.M. Barakat, A.M. Hamza, O.-B. Yang, H.Y. Kim, High-efficiency electrode based on nitrogen-doped TiO₂ nanofibers for dye-sensitized solar cells, *Electrochim. Acta.* 115 (2014) 493–498. doi:10.1016/j.electacta.2013.10.212.
- [225] Z.-L. Zhang, J.-F. Li, X.-L. Wang, J.-Q. Qin, W.-J. Shi, Y.-F. Liu, H.-P. Gao, Y.-L. Mao, Enhancement of perovskite solar cells efficiency using N-doped TiO₂ nanorod arrays as electron transfer layer, *Nanoscale Res. Lett.* 12 (2017) 1-7. doi:10.1186/s11671-016-1811-0.
- [226] M.C. Biesinger, L.W.M. Lau, A.R. Gerson, R.S.C. Smart, Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2010) 887–898. doi: 10.1016/j.apsusc.2010.07.086.
- [227] G. Silversmit, D. Depla, H. Poelman, G.B. Marin, R. De Gryse, Determination of the V2p XPS binding energies for different vanadium oxidation states (V⁵⁺ to V⁰⁺), *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena.* 135 (2004) 167–175. doi:10.1016/j.elspec.2004.03.004.
- [228] W. Gao, C.M. Wang, H.Q. Wang, V.E. Henrich, E.I. Altman, Growth and surface structure of vanadium oxide on anatase (0 0 1), *Surf. Sci.* 559 (2004) 201–213. doi:10.1016/j.susc.2004.04.028.
- [229] W. Gao, E.I. Altman, Growth and structure of vanadium oxide on anatase (1 0 1) terraces, *Surf. Sci.* 600 (2006) 2572–2580. doi:10.1016/j.susc.2006.04.022.
- [230] T. Wang, T. Xu, Effects of vanadium doping on microstructures and optical properties of TiO₂, *Ceram. Int.* 43 (2017) 1558–1564. doi:10.1016/j.ceramint.2016.10.132.
- [231] H.-F. Zhuang, C.-J. Lin, Y.-K. Lai, L. Sun, J. Li, Some critical structure factors of titanium oxide nanotube array in its photocatalytic activity, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 4735–4740. doi:10.1021/es0702723.
- [232] P. Mazierski, J. Nadolna, W. Lisowski, M.J. Winiarski, M. Gazda, M. Nischk, T. Klimczuk, A. Zaleska-Medynska, Effect of irradiation intensity and initial pollutant concentration on gas phase photocatalytic activity of TiO₂ nanotube arrays, *Catal. Today.* 284 (2017) 19-26. doi:10.1016/j.cattod.2016.09.004.
- [233] Y. Lai, L. Sun, Y. Chen, H. Zhuang, C. Lin, J.W. Chin, Effects of the structure of TiO₂ nanotube array on Ti substrate on its photocatalytic activity, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) D123-D127. doi:10.1149/1.2203112.
- [234] W. Avansi, R. Arenal, V.R. De Mendonça, C. Ribeiro, E. Longo, Vanadium-doped TiO₂ anatase nanostructures: The role of V in solid solution formation and its effect on the optical properties, *CrystEngComm.* 16 (2014) 5021–5027. doi:10.1039/c3ce42356e.
- [235] Y. Liu, L. Wang, W. Jin, C. Zhang, M. Zhou, W. Chen, Synthesis and photocatalytic property of TiO₂@V₂O₅ core-shell hollow porous microspheres towards gaseous benzene, *J. Alloys Compd.* 690 (2017) 604–611. doi:10.1016/j.jallcom.2016.08.137.
- [236] J. Liu, R. Yang, S. Li, Synthesis and photocatalytic activity of TiO₂/V₂O₅ composite catalyst doped with rare earth ions, *J. Rare Earths.* 25 (2007) 173–178. doi:10.1016/S1002-0721(07)60068-4.
- [237] C. Adán, J. Marugán, E. Sánchez, C. Pablos, R. van Grieken, Understanding the effect of morphology on the photocatalytic activity of TiO₂ nanotube array electrodes, *Electrochim. Acta.* 191 (2016) 521–529. doi:10.1016/j.electacta.2016.01.088.
- [238] I.P. Mahendra, A. Huda, H.M. Ngoc, P.T. Nghia, T. Tamrin, B. Wirjosentono, Investigation

of TiO₂ doped with nitrogen and vanadium using hydrothermal / sol-gel method and its application for dyes photodegradation, Arab J. Basic Appl. Sci. 26 (2019) 242–253. doi:10.1080/25765299.2019.1610209.

- [239] M. Krbal, H. Sopha, V. Podzemna, S. Das, J. Prikryl, J.M. Macak, TiO₂ nanotube/chalcogenide-based photoelectrochemical cell: nanotube diameter dependence Study, J. Phys. Chem. C. 121 (2017) 6065–6071. doi:10.1021/acs.jpcc.6b11283.
- [240] D.M. Minić, L. Vesce, D.G. Minić, A. Di Carlo, V.A. Blagojević, Effect of deposition of Vanadium Oxide nanolayer on performance of TiO₂ dye-sensitized solar cell electrode, in: Int. Conf. Fundam. Appl. Asp. Phys. Chem., Society of Physical Chemists of Serbia, Belgrade, Serbia, 2012: pp. 324–326.

Biografija

Jelena Vujančević rođena je 09.12.1985. godine u Petrovcu na Mlavi. Srednju medicinsku školu u Zemunu završila je 2004. godine, nakon čega je upisala Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu. Diplomirala je na Katedri za neorgansku hemijsku tehnologiju na temu "Adsorpcija anjonskih boja iz vodenih rastvora na funkcionalizovanim kiselinski aktiviranim sepiolitima". Nakon diplomiranja, volontirala je u laboratoriji kontrole kvaliteta pijaće vode Beogradskog vodovoda i u razvojnoj laboratoriji Naftne industrije Srbije (NIS). Završila je obuku i postala licencirani Savetnik za hemikalije. 2013. godine zapošljava se u firmi za proizvodnju maziva i antifrizu "Win-oil company pak d.o.o.", kao procesni tehnolog, gde je bila zadužena za planiranje i organizaciju proizvodnog procesa. Zatim se, u aprilu 2014. godine, zapošljava u Institutu tehničkih nauka Srpske akademije nauka, kao istraživač pripravnik.

U oktobru 2013. godine upisala je doktorske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu, odsek Inženjerstvo materijala, pod mentorstvom dr Đorđa Janačkovića, redovnog profesora na Katedri za neorgansku hemijsku tehnologiju.

Do kraja 2019. godine bila je angažovana na projektu OI 172057 "Usmerena sinteza, struktura i svojstva multifunkcionalnih materijala", čiji je rukovodilac bio dr Vladimir Pavlović, redovni profesor na Poljoprivrednom fakultetu Univerziteta u Beogradu, pri čemu su istraživanja na projektu bila finansirana od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije. Od januara 2020. godine angažovana je na projektu finansirano od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije, Ugovor o realizaciji i finansiranju naučnoistraživačkog rada Instituta tehničkih nauka SANU pod rednim brojem 451-03-68 / 2020-14 / 200175.

Stručno se usavršavala u laboratoriji kondezovanog stanja Politehničkog federalnog univerziteta u Lozani, Švajcarska (*Laboratoire de Physique de la Matiere Complexe-LPMC, Ecole Polytechnique Federale de Lausanne-EPFL*) kod profesora dr Lasla Foro (februar 2015. i septembar 2017. godine). Takođ, u okviru konzorcijuma *Central European Research Infrastructure Consortium (CERIC-ERIC)* stručno se usavršavala u laboratoriji za fiziku površine materijala na Karlovom univerzitetu (*Surface Physics Laboratory, Charles University*), Prag, Češka Republika, tokom marta 2018. godine i u Institutu Ruđer Bošković, Zagreb, Hrvatska tokom aprila 2018. godine.

Do sada je objavila dva rada u međunarodnim časopisima izuzetnih vrednosti (M21a), jedan rad u vrhunskom međunarodnom časopisu (M21), 4 rada u istaknutim međunarodnim časopisima (M22), jedno predavanje po pozivu sa međunarodnog skupa štampanog u izvodu (M32), dva saopštenja sa međunarodnog skupa štampano u celini (M33) i 14 saopštenja sa međunarodnog skupa štampano u izvodu (M34). Recenzirala je rad za međunarodni časopis izuzetnih vrednosti "ACS Applied materials and interfaces".

Rad u međunarodnom časopisu izuzetnih vrednosti (M21a):

1. Vujančević J., Andričević P., Bjelajac A., Đokić V., Popović M., Rakočević Z., Horváth E., Kollár M., Náfrádi B., Schiller A., Domanski K., Forró L., Pavlović V., Janačković Đ.: Dry-pressed anodized titania nanotube/CH₃NH₃PbI₃ single crystal heterojunctions: the beneficial role of N doping, *Ceramics International*, vol. 45, no. 8, pp. 10013-10020, 2019 (IF=3,830) ISSN 0272-8842

Rad u istaknutom međunarodnom časopisu (M22):

1. Vujančević J., Bjelajac A., Ćirković J., Pavlović V., Horvath E., Forró L., Vlahović B., Mitrić M., Janačković Đ., Pavlović V.: Structure and photocatalytic properties of sintered TiO₂ nanotube arrays, *Science of Sintering*, vol. 50, no. 1, pp. 39-50, 2018 (IF=1,172) ISSN 0350-820X

**Прилог 1.
Изјава о ауторству**

Име и презиме аутора: **Јелена Вујанчевић**

Број индекса: **4027/2013**

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

"Модификовање структуре и фотоактивности наноцеви титан(IV)-оксида допирањем и применом фотоосетљивих компонената"

- Резултат сопственог истраживачког рада;
- да дисертација у целини ни у деловима није била предложена за стицање друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа;
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио/ла интелектуалну својину других лица.

Потпис аутора

У Београду, 09.12.2020.

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора: **Јелена Вујанчевић**

Број индекса: **4027/2013**

Студијски програм: **Инжењерство материјала**

Наслов рада:

"Модификовање структуре и фотоактивности наноцеви титан(IV)-оксида допирањем и применом фотоосетљивих компонената"

Ментори:

1. **Др Ђорђе Јанаћковић**, редовни професор Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет
2. **Др Вера Павловић**, ванредни професор Универзитета у Београду, Машински факултет

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањена у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис аутора

У Београду, 09.12.2020.

Прилог 3.
Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

"Модификовање структуре и фотоактивности наноцеви титан(IV)-оксида допирањем и применом фотоосетљивих компонената"

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
- ③ Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.
Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

Потпис аутора

У Београду, 09.12.2020.

1. **Ауторство.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. **Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. **Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.