

NASTAVNO-NAUČNOM VEĆU

Predmet: Referat o urađenoj doktorskoj disertaciji kandidata Anđelike Bjelajac

Odlukom br. 35/24 od 28. 01. 2016. godine, imenovani smo za članove Komisije za pregled, ocenu i odbranu doktorske disertacije kandidata Anđelike Bjelajac, dipl. inž. tehnologije pod nazivom: „**Poboljšanje apsorpcionih svojstava fotoanode na bazi nanocevi titan(IV)-oksida deponovanjem kadmijum-sulfida različitim tehnikama**”.

Posle pregleda dostavljene Disertacije i drugih pratećih materijala i razgovora sa Kandidatom, Komisija je sačinila sledeći

REFERAT

1. UVOD

1.1. Hronologija odobravanja i izrade disertacije

2010/2011. godine Anđelika Bjelajac, dipl. inž. tehnologije, upisala je doktorske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu, Univerziteta u Beogradu, naučna oblast Tehnološko inženjerstvo, uža naučna oblast Inženjerstvo materijala.

30. 04. 2015. godine Anđelika Bjelajac je prijavila temu doktorske disertacije pod naslovom: „Poboljšanje apsorpcionih svojstava fotoanode na bazi nanocevi titan(IV)-oksida deponovanjem kadmijum-sulfida različitim tehnikama”

07. 05. 2015. Na sednici Nastavno-naučnog veća Tehnološko-metalurškog fakulteta doneta je odluka (br. 35/194) o imenovanju članova Komisije za ocenu podobnosti teme i kandidata Anđelike Bjelajac, dipl. inž. tehnologije za izradu doktorske disertacije i naučne zasnovanosti teme pod nazivom „Poboljšanje apsorpcionih svojstava fotoanode na bazi nanocevi titan(IV)-oksida deponovanjem kadmijum-sulfida različitim tehnikama”.

04.06.2015. Nastavno-naučno veće Tehnološko-metalurškog fakulteta je donelo Odluku (br. 35/224) o prihvatanju Referata Komisije za ocenu podobnosti teme „Poboljšanje apsorpcionih svojstava fotoanode na bazi nanocevi titan(IV)-oksida deponovanjem kadmijum-sulfida različitim tehnikama” i kandidata Anđelike Bjelajac za izradu doktorske disertacije. Za mentora ove doktorske disertacije imenovana je dr Rada Petrović, redovni profesor TMF-a.

06.07.2015. Na sednici Veća naučnih oblasti tehničkih nauka Univerziteta u Beogradu data je saglasnost (Odluka br. 61206-3081/2-15) na predlog teme doktorske disertacije Anđelike Bjelajac, dipl. inž. tehnologije, pod nazivom: „Poboljšanje apsorpcionih svojstava fotoanode na bazi nanocevi titan(IV)-oksida deponovanjem kadmijum-sulfida različitim tehnikama”.

28. 01. 2016. – Na sednici Nastavno-naučnog veća Tehnološko-metalurškog fakulteta doneta je Odluka (br. 35/24 od 28. 01. 2016.) o imenovanju članova Komisije za ocenu i odbranu doktorske disertacije Anđelike Bjelajac, dipl. inž. tehnologije, pod nazivom: „Poboljšanje apsorpcionih svojstava fotoanode na bazi nanocevi titan(IV)-oksida deponovanjem kadmijum-sulfida različitim tehnikama”.

1.2. Naučna oblast disertacije

Istraživanja u okviru ove doktorske disertacije pripadaju naučnoj oblasti Tehnološko inženjerstvo, uža oblast Inženjerstvo materijala, za koju je matičan Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu. Mentor dr Rada Petrović, red. prof. TMF-a, je do sada iz oblasti ove doktorske disertacije publikovala preko 50 radova u međunarodnim časopisima sa SCI liste, rukovodila je izradom 7 odbranih doktorskih disertacija i bila član 14 komisija za odbranu doktorske disertacije, što govori o kompetentnosti da rukovodi izradom ove doktorske disertacije.

1.3. Biografski podaci o kandidatu

Anđelika Bjelajac je rođena 21. 06. 1986. god. u Kosovskoj Mitrovici. U Beogradu je završila osnovnu i srednju školu kao nosilac Vukove diplome. Školske 2005/06. godine je upisala Tehnološko-metalurški fakultet u Beogradu. Diplomirala je na istom fakultetu na Katedri za inženjerstvo materijala 2009. godine, sa prosečnom ocenom 9,42 i ocenom 10 na diplomskom radu. Školske 2009/10. godine upisala je i uspešno završila master studije na Politehničkom institutu u Grenoblu u Francuskoj u okviru internacionalnog master FAME (Functional Advanced Materials and Engineering) programa kao Erasmus Mundus stipendista. U izradi master teze radila je u SIMaP laboratoriji u Grenoblu u okviru Nacionalnog centra za naučna istraživanja (CNRS). Tema master rada bila je "3D rekonstrukcija zrna u polikristalnom silicijumu za fotonaponske ćelije". Školske 2010/11. godine upisala je doktorske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu na smeru Inženjerstvo materijala, pod rukovodstvom dr Rade Petrović, red. prof. TMF-a. Na doktorskim studijama je uspešno položila sve ispite predviđene planom i programom, uključujući i završni ispit, sa prosečnom ocenom 10. Član je Mense Srbije i Mreže tehnoloških brokera Srbije.

Od 2011. do 2013. godine radila je kao istraživač-pripravnik u Inovacionom centru Tehnološko-metalurškog fakulteta, a 2013. godine je izabrana u zvanje istraživač-saradnik. Od 2014. god. angažovana je u nastavi na predmetu Struktura i svojstva keramičkih materijala u IV semestru za studente studijskog programa Inženjerstvo materijala. Učestvovala je u izradi većeg broja diplomskih i master radova iz oblasti neorganske hemijske tehnologije i inženjerstva materijala.

Učestvovala je u realizaciji dva međunarodnih projekata: EUREKA E!4141 – Ecosafety – Mere za obezbeđivanje kvaliteta i sigurnosti u lancu ishrane, evidencioni broj kod MNTR R Srbije – 404-02- 00003/2008-01/01 (2008–2011) i FP7-REGPOT-2009-1 NANOTECH FTM, br: 245916, boraveći u više navrata na Nacionalnom institutu za lasere, plazmu i fiziku zračenja u Bukureštu (NILPRP), kao i na Institutu za fiziku i hemiju materijala u Strazburu (IPCMS) i Inženjerskom fakultetu u Terniju, Univerziteta u Perudi (UNIPG). Od 2011. do 2015. je učestvovala u istraživanjima u okviru nacionalnog projekta „Sinteza, razvoj tehnologija dobijanja i primena nanostrukturnih multifunkcionalnih materijala definisanih svojstava“, evidencioni broj III 45019, 2011–2015.

U junu 2015. godine odobren joj je projekat 20152050 “A close look of N-doped TiO₂ nanotubes sensitized with CdS quantum dots for application in solar cells” finansiran od strane Central European Research Infrastructure Consortium (CERIC-ERIC). U okviru projekta Anđelika Bjelajac je boravila u Trstu u Italiji i radila u sinhrotronu Elettra (Materials Science Beamline). Boravila je i radila u Pragu, u Češkoj republici u Laboratoriji za fiziku površine na Karlovom Univerzitetu (Surface Physics Laboratory, Charles University). Sem toga, dobitnik je stipendije Francuskog instituta u Beogradu u saradnji sa Francuskom ambasadam za jednomesečni naučni boravak u Strazburu u Francuskoj gde je radila na Institutu za fiziku i hemiju materijala (IPCMS), na Department for Surfaces and Interfaces (DSI).

Do sada je objavila tri rada u vrhunskim međunarodnim časopisima (M21), pet radova u časopisima međunarodnog značaja (M23), četiri rada saopštena na skupu međunarodnog značaja štampana u celini (M33) i devet radova saopštenih na skupu međunarodnog značaja štampanih u izvodu (M34). Anđelika Bjelajac je takođe bila recenzent naučnih časopisa: Materials Characterization (Ref. No.:MTL-15023), Thin Film Solid (Ref. No.: TSF-D-15-00012) i Applied Surface Science (Ref. No.: APSUSC-D-15-06265). Sem toga, održala je tri predavanja o solarnoj energiji na skupovima naučnog karaktera: Kongres studenata tehničkih nauka na Mašinskom fakultetu, Univerziteta u Beogradu, 27-28. mart 2014., 11. Međunarodni sajam zaštite životne sredine i prirodnih resursa ECOFAIR 2014, u Beogradu, 13-16.10.2014. i 12. Međunarodni sajam zaštite životne sredine i prirodnih resursa ECOFAIR 2015, u Beogradu, 16-18.10.2015.

Tečno govori engleski, služi se francuskim i španskim jezikom.

2. OPIS DISERTACIJE

2.1. Sadržaj disertacije

Doktorska disertacija Anđelika Bjelajac, dipl. inž. tehnologije napisana je na ukupno 169 strana, u okviru kojih se nalazi 10 poglavlja, sa ukupno 81 slikom, 11 tabela i 215 literaturnih navoda. Doktorska disertacija sadrži: Uvod, Teorijski deo, Eksperimentalni deo sa pet poglavlja u kojima su izneti rezultati ispitivanja zajedno sa diskusijom, Zaključak i Literaturu. Na početku disertacije dati su izvodi na srpskom i engleskom jeziku. Po svojoj formi i

sadržaju, podneti rad zadovoljava sve standarde Univerziteta u Beogradu za doktorsku disertaciju.

2.2. Kratak prikaz pojedinačnih poglavlja

U Uvodu (poglavljje 1) su obrazloženi predmet i ciljevi istraživanja u okviru doktorske disertacije. Objasnjeno je značaj i perspektivnost solarne energije kao alternativnog izvora energije. Fokus ovog rada je bilo na izučavanju poslednje generacije solarnih ćelija sa kvantnim tačkama kao senzivatorima. Ovaj tip solarnih ćelija se sastoji od nanoporoznog TiO_2 , čiji se apsorpciona granica od 400 nm može proširiti deponovanjem nanočestica halkogenih jedinjenja na površinu TiO_2 . U cilju povećanja specifične površine TiO_2 dostupne za deponovanje senzivatora sa direktnim kontaktom TiO_2 -kvantna tačka ukazano je na prednosti nanocevi TiO_2 u odnosu na nanočestični TiO_2 . Predstavljena je tehnika anodizacije titana za dobijanje filmova uređenih TiO_2 nanocevi. U ovom poglavlju je obrazložena upotreba kadmijum-sulfida kao senzivatora i ukratko su predstavljene dosadašnje korišćene tehnike deponovanja kadmijum-sulfida na TiO_2 nanocevi. Obrazložena je motivacija za istraživanja u okviru ove doktorske disertacije koja su bila usmerena na ispitivanje uticaja uslova *ex-situ* depozicije na morfološke i apsorpcione karakteristike CdS/TiO_2 fotoanode.

U Teorijskom delu disertacije dat je literaturni pregled predmetne oblasti, izložen kroz poglavlja 2, 3 i 4: Solarna ćelija, Solarne ćelije sa kvantnim tačkama kao senzivatorima i Deponovanje kadmijum-sulfida na nanocevi titan(IV)-oksida, redom.

U poglavlju 2 su dati osnovni teorijski podaci o solarnoj energiji i objašnjeno je princip rada solarne ćelije. Definisana je efikasnost solarne ćelije i drugi parametri koji su bitni za ispitivanje performansi solarne ćelije. Dat je prikaz prednosti i mana svih poznatih tipova solarnih ćelija i upoređene su cene i teorijske efikasnosti.

U poglavlju 3 objašnjeno je princip rada solarne ćelije sa kvantnim tačkama kao senzivatorima i detaljno je predstavljena svaka komponenta takve konfiguracije solarne ćelije. U okviru potpoglavljja Fotoanoda na bazi titan(IV)-oksida definisana je struktura i svojstva TiO_2 . Uz pregled literature navedene su različite tehnike sinteze TiO_2 nanocevi, sa posebnim pojašnjenjem tehnike anodizacije. Takođe, navedeno je kako dopiranje TiO_2 utiče na poboljšanje apsorpcije TiO_2 i predstavljene su tehnike dopiranja TiO_2 azotom. U potpoglavlju Kvantne tačke kadmijum-sulfida prikazana je struktura i svojstva CdS i objašnjeno je kvantni efekat nanočestica. Takođe, objašnjena je uloga redukujućeg elektrolita i dat je literaturni pregled o optimizaciji koncentracija konstituenata elektrolita. Sem toga, dato je poređenje materijala za kontraelektode, čime je objašnjena upotreba olovo-sulfida kao fotokatode.

U poglavlju 4 pojašnjene su mane najčešćih *in situ* i prednosti novih *ex situ* tehnika deponovanja CdS na nanocevi TiO_2 . Predstavljena je metoda pulsne laserske depozicije (PLD) i definisani su parametri čijom se kontrolom može uticati na svojstva depozita. Posebna vrsta PLD tehnike gde se kao meta koristi zamrznuta disperzija nanočestica je evaporacija matrice pulsnim laserima (MAPLE). U okviru poglavlja 4 objašnjeno je koji

uslovi moraju da budu zadovoljeni za bi deponovanje MAPLE tehnikom bilo efikasno. Treća izučavana *ex-situ* tehnika je hemijska depozicija korišćenjem vezujućih reagenasa. Objašnjeno je zbog čega je ključan odabir i upotreba surfaktanta koji stabilizuje nanočestice sprečavajući njihov dalji rast i/ili aglomeraciju. Predložena je upotreba merkaptosilana jer je bifunkcionalan, pa može jednim krajem ostvariti kontakt sa TiO₂ površinom uspostavljanjem Si-O-Ti veza, a drugim krajem sa CdS preko tiol grupe, zamenom liganada.

Eksperimentalni deo doktorske disertacije je dat u okviru poglavlja 5 do 9. U eksperimentalnom delu dat je opis metoda, materijala i tehnika korišćenih za sintezu i karakterizaciju izučavanih struktura. Za dobijanje nanocevi TiO₂ korišćena je metoda anodizacije pločice titana (poglavljje 5 i 9) i anodizacije titana spaterovanog na provodno staklo (poglavljje 6, 7 i 8). U poglavljju 8 objašnjeno je kako žarenje amorfnih anodizovanih TiO₂ nanocevi u atmosferi amonijaka može dovesti do dopiranja azotom. U eksperimentalnom radu u okviru poglavlja 5 i 6 definisani su parametri pulsne laserske depozicije uz variranje brojeva pulseva lasera za dobijanje optimalne količine deponovanog CdS na nanocevi TiO₂. U poglavljju 7 i 8 ispitivan je uticaj parametara deponovanja MAPLE tehnikom u cilju uniformnosti deponovanog sloja CdS i osiguranja kvantnog efekta deponovanih nanočestica. Za MAPLE tehniku bilo je neophodno prvo sintetisati kvantne tačke CdS i koristiti dimetil-sulfoksid (DMSO) kao matricu. Objašnjeno je kako se tretiranjem mikrotalasnim zračenjem Cd²⁺/DMSO rastvora pre (poglavljje 7) ili posle (poglavljje 8) dodavanja S²⁻/DMSO rastvora može uticati na veličinu sintetisanih CdS kvantnih tačaka. Za dobijanje kontraelektrode solarne ćelije korišćena je PLD metoda za deponovanje tankih filmova PbS na provodno staklo. Postupak sklapanja komponenti ćelije i merenje strujno-naponskih karakteristika objašnjen je u poglavljju 5 i ponovo primenjen u poglavljima 6, 7 i 8.

Analiza morfologije sintetisanih dopiranih i nedopiranih nanocevi TiO₂ pre i posle žarenja, kao i pre i posle depozicije CdS je urađena primenom skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM), dok je hemijski sastav bio utvrđen spektroskopijom dispergovane energije elektrona (EDS). Potvrda hrapavosti filmova sa 3D prikazom omogućena je primenom mikroskopije atomskih sila (AFM). Dopiranje TiO₂ azotom žarenjem u atmosferi amonijaka dokazano je fotoelektronskom spektroskopijom X-zracima (XPS), čime je i tip inkorporiranja određen. Primenom transmisione elektronske mikroskopije sa filtriranjem energije (EFTEM) analizirana se raspodela deponovanog CdS korišćenjem metode tri prozora. Kvalitativa analiza CdS deponovanog PLD metodom na TiO₂ nanocevi na supstratu titana je urađena uz pomoć spektroskopije gubitka energije elektrona (EELS). Korišćenjem UV-Vis spektrofotometra, upoređeni su apsorpcioni spektri dobijenih filmova merenjem difuzne reflektance (DRS). Za aproksimaciju širine zabranjene zone nedopiranih i dopiranih TiO₂ sa i bez CdS korišćen je Taukov plot Kubelka-Munk funkcije. Takođe izmereni su i upoređeni apsorpcioni spektri koloidnih disperzija sintetisanih nanočestica CdS, da bi se dokazao njihov kvantni efekat. Veličina CdS nanočestica je izračunata primenom modela efektivne mase (EMM) i upoređena sa rezultatima TEM analize. Difrakcijom elektrona izabranog područja (SAED) utvrđen je fazni sastav CdS nanočestica, dok je rendgenskom difrakcijom X zraka (XRD) utvrđen fazni sastav TiO₂ nanocevi. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovim transformacijama (FTIR) je omogućila poređenje koloida CdS u DMSO. Dokazivanje

fotonaponskog efekata dobijenih solarnih ćelija je vršeno pod simuliranim sunčevim zračenjem merenjem strujno-naponskih karakteristika.

Rezultati istraživanja su dati zajedno sa diskusijom nakon objašnjenja eksperimentalne procedure (poglavljja 5-9). U poglavlju 5 je dokazano da žarenjem u vazduhu na 450 °C anodizacijom dobijene amorfne nanocevi prelaze u bolje provodnu kristalnu fazu. SEM analizom nanocevi nakon deponovanja CdS PLD pokazano je da se količina deponovanog CdS može kontrolisati variranjem broja pulseva lasera. Hemijskim mapiranjem elemenata uz pomoć EFTEM metode analize dokazano je da je pulsna laserska depozicija adekvatna tehnika za deponovanje stehiometrijskog CdS unutar i između TiO₂ nanocevi širine ~90 nm. Merenjem DRS su ispitivana apsorpciona svojstva CdS/TiO₂ nanokompozitnih filmova. U ovom poglavlju doktorske disertacije pokazano je da deponovanje CdS na TiO₂ utiče na proširenje apsorpcionog opsega u vidljivom delu spektra. Primenom Taukove metode transformisane Kubelka-Munk funkcije su aproksimirane vrednosti širina zabranjenih zona uzoraka pri čemu je pokazano da dobijeni CdS/TiO₂ nanokompoziti imaju užu zabranjenu zonu od čistog TiO₂.

U poglavlju 6 opisano je dobijanje TiO₂ nanocevi postupkom anodizacije spaterovanog titana na FTO staklu. Primenom 50, 100, 150 i 200 pulseva lasera deponovan je CdS na supstrate sa ~60 nm širokim nanocevima TiO₂. Skenirajuća elektronska mikroskopija je korišćena za analizu morfologije dobijenih uzoraka pre i posle depozicije CdS. Spektroskopijom dispergovane energije je pokazano da sa povećanjem broja pulseva lasera pri deponovanju CdS na TiO₂ raste i količina Cd i S. Pulsna laserska depozicija je korišćena i za dobijanje PbS kontraelektroda. Strujno-naponske karakteristike solarnih ćelija sklopljenih spajanjem CdS/TiO₂ i PbS fotoelektroda su izmerene i upoređene pri standardizovanom zračenju. Fotonaponska ćelija sa fotoanodom dobijenom primenom 150 pulseva lasera za deponovanje CdS je pokazala najveću gustinu struje i napon u odnosu na ostale dobijene ćelije u okviru ove studije.

U poglavlju 7 dati su rezultati istraživanja o primeni MAPLE tehnike za deponovanje CdS na transparentne fotoanode sa nanocevima TiO₂. Variran je broj pulseva i podešavana gustina energije lasera čime je kontrolisana količina deponovanog CdS. Nanocevi TiO₂ su dobijene anodizacijom spaterovanog titana na FTO staklu. Pokazano je da se veličina nanočestica CdS sintetisanih u DMSO može kontrolisati izlaganjem mikrotalasnom zračenju, pri čemu DMSO postaje izvor S²⁻ jona za stvaranje CdS nukleusa i/ili dalji rast sintetisanih nanočestica CdS. Dobijene fotoanode sa različitim količinama CdS spojene su sa katodom i ubrizgan je polisulfidni elektrolit između, da bi se ispitaio uticaj količine deponovanog CdS na fotonaponske karakteristike sklopljenih solarnih ćelija pod standardizovanom sunčevom zračenju. Solarne ćelije dobijene korišćenjem CdS sola sintetisanog primenom mikrotalasnog zračenja pokazuju bolje fotonaponske karakteristike što se objašnjava činjenicom da se oko CdS kvantnih tačaka tretiranih mikrotalasima formira kompleks Cd(S)-DMSO koji poboljšava kontakt između CdS i nanocevi TiO₂. Bolji CdS/TiO₂ kontakt omogućava bolji prenos elektrona što obezbeđuje i bolje PV performanse solarnih ćelija.

U poglavlju 8 predstavljeni su rezultati ispitivanja efekta dopiranja azotom na proširenje apsorpcionog opsega TiO_2 . Dopiranje azotom je postignuto žarenjem amorfnih TiO_2 nanocevi u atmosferi amonijaka. Takođe je ispitivan uticaj mikrotalasnog zračenja na rast sintetisanih nanočestica CdS. Primenom EMM izračunate su veličine dobijenih kvantnih tačaka CdS u netretiranom i mikrotalasima tretiranom solu. Solovi se razlikuju i u strukturi što je pokazano FTIR analizom. Dobijene CdS(MW)/(N)- TiO_2 fotoanode su spojene sa PbS katodom i ubrizgan je polisulfidni elektrolit, da bi se ispitao uticaj dopiranja azotom, kao i deponovanja kvantnih tačaka CdS različitih veličina na fotonaponske karakteristike sklopljenih solarnih ćelija pod standardizovanim sunčevim zračenjem.

Pored PLD i MAPLE tehnika, u okviru ove doktorske disertacije izučavana je hemijska depozicija CdS na nanocevi TiO_2 dobijene anodizacijom titana korišćenjem merkpto-silana kao vezujućeg reagensa i rezultati ovog istraživanja dati su u poglavlju 9. Pri sintezi koloidnih disperzija CdS, nanočestice su stabilizovane korišćenjem merkpto-silana (MS), koji ima ulogu i vezujućeg reagensa zbog svoje bifunkcionalnosti. Ispitivan je i uticaj koncentracije MS na stabilizaciju koloida. Primenom SEM tehnike pokazano je da se dužim potapanjem, 72 h, deponuje veća količina CdS na nanocevi TiO_2 u odnosu na 24 h potapanje, ali i da dolazi do delimičnog zatvaranja nanocevi, što može uticati na smanjenje performansi solarne ćelije sa takvom fotoanodom usled sprečavanja prodiranja redukujućeg elektrolita. Ovom studijom je pokazano da se deponovanjem kvantnih tačaka CdS na nanocevi TiO_2 pomera apsorpciona granica ka većim vrednostima, što je tumačeno uz pomoć Kubelka-Munk modela i Taukovog grafika.

U Zaključku (poglavlje 10) disertacije sumirani su najznačajniji zaključci proizašli iz rada na ovoj disertaciji.

U delu Literatura citirane su reference korišćene tokom izrade doktorske disertacije.

3. OCENA DISERTACIJE

3.1. Savremenost i originalnost

Naučna istraživanja su poslednjih decenija u velikoj meri usmerena na pronalaženje načina da se na ekonomičan i efikasan način zadovolje sve veće potrebe svetske populacije za energijom. Solarna energija može pokriti celokupnu energetska potrošnju svetske populacije i zadovoljiti buduće energetske potrebe. Iako komercijalne solarne ćelije na bazi silicijuma imaju efikasnost i preko 20 %, troškovi proizvodnje ovog tipa solarne ćelije su veoma visoki. Zbog toga su veliki naponi naučnika poslednjih godina usmereni na razvoj novog i jeftinijeg tipa solarne ćelije. Među izučavanim strukturama su solarne ćelije sa kvantnim tačkama kao senzivorima (engl. quantum dots sensitized solar cells, QDSSCs), čija je uloga poboljšanje apsorpcionih svojstava fotoanode na bazi titan(IV)-oksida (TiO_2). Kvantne tačke u odnosu na dotadašnje korišćene organske boje u Gracelovoj ćeliji (engl. Gratzel) su jeftinije, stabilnije i pokazuju efekat višestrukog pobuđivanja elektrona. Ove ćelije se sastoje od nanoporoznog

TiO₂, čija je apsorpciona granica od 400 nm proširena deponovanjem nanočestica halkogenih jedinjenja na površini TiO₂. Kadmijum-sulfid (CdS) ima granicu provodne zone nižu za 0,5 eV od granice provodne zone TiO₂, što doprinosi pogonskoj sili za transfer pobuđenih elektrona iz CdS u TiO₂ sprečavajući rekombinaciju elektrona sa fotogenerisanim šupljinama. S obzirom na to da je za transfer elektrona bitan direktan kontakt između senzivatora i TiO₂ neophodno je da se obezbedi velika specifična površina TiO₂ dostupna za depoziciju senzivatora. Od izučavanih nanostrukture TiO₂, koji zadovoljavaju traženi kriterijum, dokazano je da nanocevi omogućavaju bolje performanse konačne solarne ćelije u odnosu na nanočestični TiO₂. Jednodimenzionalnost nanocevi omogućava ubrzan transport ekcitovanih elektrona i smanjenje gubitka energije elektrona koji se dešava na međugranicama nanočestica. Utvrđeno je da su nanocevi TiO₂, dobijene anodizacijom titana, veoma pogodne za depoziciju senzivatora zahvaljujući otvorenoj strukturi i uspravnoj orijentaciji u odnosu na supstrat titana. Najčešće korišćene tehnike za deponovanje kvantnih tačaka su *in-situ* tehnike, kao na primer hemijska depozicija potapanjem (engl. *chemical bath deposition*, CBD) i sukcesivna adsorpcija jonskog sloja i reakcija (engl. *successive ionic layer adsorption and reaction*, SILAR), koje se svode na naizmenično potapanje supstrata sa TiO₂ nanocevima u rastvore sa Cd²⁺ i S²⁻ jonima. Iako su ove tehnike jednostavne za korišćenje, njima se teško postiže uniformnost deponovanja i kontrola morfologije kvantnih tačaka. Začepljenje nanocevi TiO₂ je još jedan od problema koje je teško izbeći. Zbog toga se javila potreba za razvitkom novih *ex-situ* metoda deponovanja koje bi mogle da prevaziđu nedostatke *in-situ* tehnika. Kod *ex-situ* tehnika primenom prethodno sintetisanih disperzija nanočestica CdS, ključan je odabir i upotreba surfaktanta koji stabilizuje nanočestice sprečavajući njihov dalji rast i/ili aglomeraciju. Da bi se obezbedilo vezivanje stabilisanih nanočestica CdS za površinu TiO₂ potrebno je da surfaktant bude bifunkcionalan, kao što je (3-merkaptopropil)trimetoksisilan, (OCH₃)₃Si-(CH₂)₃-SH, koji ostvaruje jednim krajem kontakt sa TiO₂ površinom preko Si-O-Ti veza, a drugim krajem sa CdS preko tiol grupe, zamenom liganada.

U okviru ove doktorske disertacije detaljno je proučena primena PLD metode za deponovanje CdS na nanocevi TiO₂. Ova metoda podrazumeva korišćenje mete od ispresovanog nanočestičnog praha CdS. Optimizacijom parametara depozicije, kao što je broj pulseva lasera, kontoliše se stepen prekrivenosti nanocevi TiO₂. Posebna vrsta PLD tehnike gde se kao meta koristi zamrznuta disperzija CdS nanočestica je MAPLE tehnika. Kao adekvatna matrica koja apsorbuje zračenje lasera, pri čemu simultano dolazi do depozije CdS na nanocevi TiO₂, odabran je DMSO. Kontrola veličine nanočestica CdS sintetisanih u DMSO se može postići izlaganjem mikrotalasnom zračenju, pri čemu DMSO postaje izvor S²⁻ jona za dalji rast sintetisanih nanočestica CdS. Optimizacija sinteze se postiže variranjem dužine mikrotalasnog tretiranja kao i snage mikrotalasa.

Za bolje performanse solarne ćelije sa CdS/TiO₂ fotoanodom, potrebno je da tanak film CdS/TiO₂ bude na provodnom transparentnom staklu, čime se omogućava i ozračivanje ćelije direktnim izlaganjem aktivne fotoanode. Zbog toga je u okviru ove doktorske disertacije spatering metodom nanet tanak film titana na provodno staklo dalje korišćen za anodizaciju i dobijanje transparentnih fotoanoda sa nanocevima TiO₂. Drugi neophodni elementi solarne

ćelije sa CdS/TiO₂ fotoanodom su polisulfidni elektrolit, koji redukuje oksidovane nanočestice CdS pri prenosu elektrona u TiO₂ i kontra elektroda koja redukuje elektrolit. Tipično korišćena platinska kontra elektroda je zamenjena olovo-sulfidnom, koja pokazuje bolju katalitičku aktivnost od platine. Sličnu katalitičku aktivnost imaju CoS i Cu₂S, međutim oni mogu reagovati sa polisulfidnim elektrolitom i kontaminirati fotoanodu sa TiO₂, što dalje utiče na smanjenje efikasnosti solarne ćelije. Takođe PbS apsorbuje svetlost do bliske infracrvene oblasti što omogućava otpuštanje većeg broja elektrona za redukciju elektrolita.

Dopiranje TiO₂ azotom takođe utiče na povećanje apsorpcionog opsega TiO₂. Jedna od efikasnih metoda za inkorporaciju azota u TiO₂ nanocevi je žarenje amorfnog TiO₂ u struji NH₃ na temperaturama na kojima dolazi do formiranja anatas faze. Dokazano je da u odnosu na rutil fazu TiO₂, u anatas fazi je smanjena rekombinacija nosilaca naelektrisanja što doprinosi poboljšanju performansi solarne ćelije. Zbog toga je u okviru ove doktorske disertacije detaljno proučeno dobijanje, karakterizacija i primena nedopiranih, dopiranih i nanokompozitnih CdS/TiO₂ sa proširenim apsorpcionim opsegom u odnosu na čist TiO₂.

Na osnovu opsežnog pregleda literature, može se zaključiti da se istraživanja u okviru ove doktorske disertacije uklapaju u svetske trendove i ukazuju na značaj i aktuelnost proučavane problematike. Originalnost ove doktorske disertacije se ogleda u primeni i ispitivanju uticaja parametara različitih tehnika deponovanja CdS na TiO₂ nanocevi, koje do sada nisu istražene: PLD i MAPLE. PLD i MAPLE tehnike imaju široku primenu, ali istraživanja u okviru ove doktorske disertacije su ovim tehnikama deponovanja dala dodatnu upotrebnu vrednost. U okviru ove doktorske disertacije je po prvi put diskutovan uticaj mikrotalasnog zračenja pri sintezi CdS u DMSO na fotonaponske performanse solarne ćelije sa fotoanodom dobijenom MAPLE tehnikom korišćenjem mete od mikrotalasno tretiranog sola CdS. Takođe, pri dopiranju TiO₂ nanocevi azotom, po prvi put je diskutovan fenomen difuzije kalaja iz FTO podloge u TiO₂ nanocevi žarenjem u atmosferi amonijaka, što doprinosi poboljšanju apsorpcionih svojstava TiO₂ fotoanode. Sem toga, originalnost istraživačkog rada ove doktorske disertacije je primena novog surfaktanta, merkpto-silana, za stabilizaciju CdS kvantnih tačaka, čime je omogućena hemijska depozicija CdS na nanocevi TiO₂ potapanjem u CdS sol sa kontrolom količine CdS depozita.

3.2. Osvrt na referentnu i korišćenu literaturu

U literaturnom pregledu doktorske disertacije navedeno je 215 literaturnih navoda, od kojih najveći broj čine najnoviji radovi iz međunarodnih časopisa sa tematikom značajnom za izradu doktorske disertacije. Navedene reference sadrže eksperimentalne rezultate istraživanja u oblasti solarnih ćelija brojnih istraživača, analizu i diskusiju dobijenih rezultata i izvedene zaključke, kao i teorijske osnove primenjenih metoda ispitivanja, njihove mogućnosti i ograničenja. U okviru literaturnih navoda nalaze se i reference kandidata Anđelike Bjelajac, dipl. inž. tehnologije, proistekle iz ove disertacije, koje su objavljene u vrhunskim međunarodnim časopisima i saopštene na značajnim međunarodnim konferencijama. Kandidat je proširila do sada poznata saznanja o postupcima sinteze, modifikacije i

karakterizacije nedopiranih, dopiranih i CdS/TiO₂ nanokompozitnih fotoanoda sa poboljšanim apsorpcionim svojstvima u odnosu na čist TiO₂.

Iz obrazloženja predložene teme doktorske disertacije i objavljenih radova koje je kandidat priložila, kao i iz popisa literature koja je korišćena u istraživanju, uočava se adekvatno poznavanje predmetne oblasti istraživanja, kao i poznavanje aktuelnog stanja istraživanja u ovoj oblasti u svetu.

3.3. Opis i adekvatnost primenjenih naučnih metoda

U ovoj doktorskoj disertaciji primenjene su savremene naučne metode za karakterizaciju sintetisanih nedopiranih, dopiranih i nanokompozitnih CdS/TiO₂ fotoanoda i ispitivanje njihovih apsorpcionih svojstava, kao i njihove morfologije i efikasnosti solarnih ćelija dobijenih sklapanjem pripremljenih fotoanoda i katoda. Analiza morfologije sintetisanih dopiranih i nedopiranih nanocevi TiO₂ pre i posle žarenja, kao i pre i posle depozicije CdS je urađena primenom skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM), dok je hemijski sastav bio utvrđen spektroskopijom dispergovane energije elektrona (EDS). Potvrda hrapavosti filmova sa 3D prikazom omogućena je primenom mikroskopije atomskih sila (AFM). Dopiranje TiO₂ azotom žarenjem u atmosferi amonijaka dokazano je fotoelektronskom spektroskopijom X-zracima (XPS), čime je određen i tip inkorporiranja azota. Primenom transmisione elektronske mikroskopije sa filtriranjem energije (EFTEM) analizirana se raspodela deponovanog CdS korišćenjem metode tri prozora. Kvalitativa analiza CdS deponovanog PLD metodom na TiO₂ nanocevi na supstratu titana je urađena uz pomoć spektroskopije gubitka energije elektrona (EELS). Korišćenjem UV-Vis spektrofotometra, upoređeni su apsorpcioni spektri dobijenih filmova merenjem difuzne reflektance (DRS). Za aproksimaciju širine zabranjene zone nedopiranih i dopiranih TiO₂ sa i bez CdS korišćen je Taukov plot Kubelka-Munk funkcije. Takođe izmereni su i upoređeni apsorpcioni spektri koloidnih disperzija sintetisanih nanočestica CdS, da bi se dokazao njihov kvantni efekat. Veličina CdS nanočestica je izračunata primenom modela efektivne mase (EMM) i upoređena sa rezultatima TEM analize. Difrakcijom elektrona izabranog područja (SAED) utvrđen je fazni sastav CdS nanočestica, dok je rendgenskom difrakcijom X zraka (XRD) utvrđen fazni sastav TiO₂ nanocevi. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovim transformacijama (FTIR) je omogućila poređenje koloida CdS u DMSO. Dokazivanje fotonaponskog efekata dobijenih solarnih ćelija je vršeno pod simuliranim sunčevim zračenjem merenjem strujno-naponskih karakteristika.

Primenjene tehnike su se pokazale kao adekvatne za ispitivanje dobijenih nanokompozita: FESEM, HRTEM, AFM zbog visoke rezolucije i mogućnost karakterizacije na nano nivou; DRS je neophodna metoda za karakterizaciju optički hrapavih filmova, dok je Kubelka Munk model sa Taukovim plotom uobičajena tehnika tumačenja apsorpcionih karakteristika poluprovodnika; EELS, EFTEM i EDS tehnikom je omogućena hemijska analiza na nano nivou; XRD metodom je dobijen fazni sastav izučavanih TiO₂ filmova; XPS tehnikom je dokazano dopiranje TiO₂ filmova azotom i procenjen je udeo intersticijskih i supstitucijskih doprinosa.

3.4. Primenljivosti ostvarenih rezultata

Na osnovu objavljenih literaturnih podataka iz ove oblasti, eksperimentalnih ispitivanja i dobijenih rezultata u okviru ove doktorske disertacije, ostvaren je veliki doprinos u razvoju novih nedopiranih i dopiranih CdS/TiO₂ fotoanoda poboljšanih apsorpcionih svojstava u odnosu na čist TiO₂. Podaci dobijeni ispitivanjem fotonaponske efikasnosti sklopljenih ćelija važni su sa aspekta potencijalne primene dobijenih materijala u oblastima zaštite životne sredine i obnovljivih izvora energije.

Rezultati i zaključci izneti u disertaciji značajni su za dalji razvoj izučavanih materijala i tehnika u cilju dobijanja solarnih ćelija, čija teorijski predviđena efikasnost iznosi ~80%.

3.5. Ocena dostignutih sposobnosti kandidata za samostalni naučni rad

Kandidat Anđelika Bjelajac, dipl. ing. tehnologije je tokom izrade doktorske disertacije ispoljila izuzetnu stručnost u pripremi i realizaciji eksperimenata, korišćenju različitih tehnika karakterizacije materijala i analizi rezultata. Kandidat poseduje sve kvalitete koji su neophodni za samostalni naučni rad.

4. OSTVARENI NAUČNI DOPRINOS

4.1. Prikaz ostvarenih naučnih doprinosa

U okviru ove doktorske disertacije ostvaren je značajan doprinos u razvoju novih nedopiranih i dopiranih CdS/TiO₂ fotoanoda poboljšanih apsorpcionih svojstava u odnosu na čist TiO₂.

Najznačajniji naučni doprinosi ove disertacije su:

- Optimizacija uslova dobijanja transparente fotoanode sa nanocevima TiO₂ postupkom anodizacije spaterovanih filmova titana na provodnom transparentnom staklu
- Povećanje apsorpcionog opsega nanocevi TiO₂ dopiranjem azotom
- Poboljšanje apsorpcionih svojstava TiO₂ primenom pulsne laserske depozicije za deponovanje CdS unutar i između nanocevi TiO₂
- Poboljšanje apsorpcionih svojstava TiO₂ deponovanjem CdS nanočestica stabilisanih merkaptosilanom
- Optimizacija uslova sinteze kvantnih tačaka CdS u rastvoru DMSO
- Poboljšanje apsorpcionih svojstava fotoanode na bazi nedopiranih i azotom dopiranih TiO₂ nanocevi deponovanjem CdS MAPLE tehnikom
- Utvrđivanje zavisnosti fotonaponskih karakteristika solarnih ćelija sa PbS fotokatodom i CdS/TiO₂ fotoanodom od postupka deponovanja CdS.

4.2. Kritička analiza rezultata istraživanja

Istraživanja u okviru ove disertacije su koncipirana nakon detaljne analize literature iz oblasti sinteze, karakterizacije i primene fotoanoda na bazi nanocevi titan(IV)-oksida sa CdS senzivorima. Uprkos mnogobrojnim istraživanjima u ovoj oblasti, efikasnost solarnih ćelija sa CdS/TiO₂ fotoanodom je i dalje mala za potencijalnu praktičnu primenu. Poslednjih godina istraživanja su usmerena u pravcu izučavanja novih tehnika deponovanja kvantnih tačaka CdS, te su zbog toga glavni naučni ciljevi istraživanja u okviru ove doktorske disertacije usmereni na ispitivanje uticaja parametara depozicije CdS na apsorpciona svojstva anodizacijom sintetisanih TiO₂ nanocevi, nedopiranih i dopiranih.

Na osnovu definisanih ciljeva istraživanja, određena je metodologija istraživanja koja je primenjena u doktorskoj disertaciji. Uvidom u dostupnu literaturu iz ove oblasti istraživanja, i rezultata istraživanja dobijenih u okviru ove disertacije, može se primetiti da su dobijeni veoma obećavajući rezultati u pogledu potencijalne praktične primene sintetisanih CdS/TiO₂ fotoanoda u oblastima zaštite životne sredine i obnovljivih izvora energije.

4.3. Verifikacija rezultata u časopisima i saopštenjima na konferencijama

Kandidat Anđelika Bjelajac, dipl. inž. tehnologije je svoje rezultate potvrdila objavljivanjem radova u vrhunskim i vodećim međunarodnim časopisima i saopštavanjem većeg broja radova na međunarodnim skupovima. Iz disertacije su proistekla dva rada objavljena u vrhunskim međunarodnim časopisima (M21), jedan u međunarodnom časopisu (M23), a jedan rad je u fazi recenzije u vrhunskom međunarodnom časopisu.

Radovi u vrhunskim međunarodnim časopisima (M21):

1. **Bjelajac A. Z.**, Petrović R., Nedeljković J. M., Djokić V., Radetić T., Ćirković J., Janačković Dj.: Ex-situ sensitization of ordered TiO₂ nanotubes with CdS quantum dots, *Ceramics International* vol. 41 no. 5, pp. 7048-7053, 2015 (**IF (2014) = 2,605**; ISSN 0272-8842)
2. **Bjelajac A.**, Djokic V., Petrovic R., Socol G., Mihailescu I. N., Ersen O., Florea I., Janackovic Dj.: Visible light-harvesting of TiO₂ nanotubes array by pulsed laser deposited CdS, *Applied Surface Science* vol. 309, pp. 225-230, 2014 (**IF (2014) = 2,711**; ISSN 0169-4332)

Rad u međunarodnom časopisu (M23):

1. **Bjelajac A.**, Djokic V., Petrovic R., Stan G. E., Socol G., Popescu-Pelin G., Mihailescu I. N., Janackovic Dj.: Pulsed laser deposition method for fabrication of CdS/TiO₂ and PbS photoelectrodes for solar energy application, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, vol. 10, no. 4, pp. 1411-1418, 2015 (**IF (2014) = 0,945**; ISSN 1842-3582)

Radovi saopšteni na skupu međunarodnog značaja štampani u celini (M33):

1. **Bjelajac A.**, Petrović R., Nedeljković J. M., Djokić V., Radetić T., Ćirković J., Janačković Dj.: "Effect of Mercapto Silane Concentration on CdS Nanoparticles Stabilization," Proceedings and book of abstracts of the MME SEE 2015, Metallurgical & Materials Engineering Congress of South-East Europe, Belgrade, Serbia, 2015., pp. 307-312

Radovi saopšteni na skupu međunarodnog značaja štampani u izvodu (M34):

1. **Bjelajac A.**, Petrović R., Pavlović V., Ćirković J., Vukajlović J., Janačković Dj.: "Microwave assisted synthesis of CdS quantum dots in DMSO," Programme and Book of abstracts of the 11th Conference for Young Scientists in Ceramics, SM- 2015, Novi Sad, Serbia, 2015., pp. 57
2. **Bjelajac A.**, Djokić V., Petrović R., Radević J., Ćirković J., Nedeljković J. M., Janačković Dj.: "CdS quantum dots sensitization of TiO₂ nanotubes using mercapto silane as a binding reagent," Book of abstracts of the Sixteenth Annual Conference Yucomat 2014, Herceg Novi, Montenegro, 2014., p.105
3. **Bjelajac A.**, Djokic V., Petrovic R., Socol G., Mihailescu I., Ersen O., Florea I., Janackovic Dj., "Characterization of pulse laser deposited CdS on TiO₂ nanotubes arrays", Programme and Book of abstracts of the Eleventh Young Researchers' Conference Materials Science and Engineering, Belgrade, Serbia, 2012., pp. 59

4. ZAKLJUČAK

Kratak osvrt na disertaciju u celini

Na osnovu svega napred iznetog Komisija smatra da doktorska disertacija Anđelike Bjelajac, dipl. inž. tehnologije, pod nazivom: „**Poboljšanje apsorpcionih svojstava fotoanode na bazi nanocevi titan(IV)-oksida deponovanjem kadmijum-sulfida različitim tehnikama**”, predstavlja značajan i originalni naučni doprinos u oblasti Tehnološkog inženjerstva, uža oblast Inženjerstvo materijala, što je potvrđeno objavljivanjem radova u vodećim međunarodnim časopisima i saopštavanjem većeg broja radova na međunarodnim skupovima. Naučni doprinos ove doktorske disertacije u oblasti fotonaponskih ćelija sa kvantnim tačkama se ogleda u primeni novih tehnika deponovanja kadmijum-sulfida na nanocevi TiO₂, čime su poboljšana apsorpciona svojstva u odnosu na čist TiO₂. Pored toga, pokazano je da dopiranje nanocevi TiO₂ žarenjem u atmosferi amonijaka dovodi do proširenje apsorpcionog opsega u vidljivom delu spektra.

Predlog Komisije Nastavno-naučnom veću

Imajući u vidu kvalitet, obim i naučni doprinos postignutih rezultata, Komisija predlaže Nastavno-naučnom veću Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu da prihvati ovaj Referat i da ga zajedno sa podnetom disertacijom Anđelike Bjelajac, dipl. inž.

tehnologije, pod nazivom: „**Poboljšanje apsorpcionih svojstava fotoanode na bazi nanocevi titan(IV)-oksida deponovanjem kadmijum-sulfida različitim tehnikama**” izloži na uvid javnosti u zakonski predviđenom roku i uputi na konačno usvajanje Veću naučnih oblasti tehničkih nauka Univerziteta u Beogradu, te da nakon završetka ove procedure, pozove kandidata na usmenu odbranu disertacije.

Beograd, 09.02.2016.

Članovi komisije:

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

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

.....
Dr Jovan M. Nedeljković, naučni savetnik
Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke
Vinča

.....
Dr Ion N. Mihailescu, naučni savetnik, Nacionalni
institut za lasere, plazmu i fiziku zračenja (NILPRP),
Magurele, Rumunija, red. prof. Univerziteta u
Bukureštu, Fakultet za fiziku

.....
Dr Veljko Đokić, naučni saradnik
Univerziteta u Beogradu, Inovacioni centar
Tehnološko-metalurškog fakulteta