

UNIVERZITET U BEOGRADU

Tehnološko-metalurški fakultet

NASTAVNO-NAUČNOM VEĆU

Predmet: Podobnost teme i kandidata Anđelike Bjelajac, dipl. inž. tehnologije za izradu doktorske disertacije.

Odlukom Nastavno-naučnog veća Tehnološko-metalurškog fakulteta br. 35/194 od 11. 05. 2015. godine, imenovani smo za članove 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

Na osnovu materijala priloženog uz Zahtev kandidata, Komisija podnosi sledeći

R E F E R A T

1. Podaci o kandidatu

1.1. Biografski podaci

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 ovom fakultetu na Katedri za inženjerstvo materijala 2009. godine, sa prosečnom ocenom 9,43. Diplomski rad "Uticaj vezujućih agenasa na mehanička svojstva kompozitnog materijala polietilen- drvene čestice" je odbranila sa ocenom 10.

Školske 2009/10. godine upisala je 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 sa prosečnom ocenom 10 i odbranila je završni ispit sa temom „Solarne ćelije sa titan(IV)-oksidom kao fotoelektrodom i kvantnim tačkama kadmijum-sulfida kao senzivorima“ sa ocenom 10.

Član je Mense Srbije i Mreže tehnoloških brokera Srbije.

1.2. Stečeno naučnoistraživačko iskustvo

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 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).
- 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).

Sada učestvuje u istraživanjima u okviru projekta:

- „Sinteza, razvoj tehnologija dobijanja i primena nanostrukturnih multifunkcionalnih materijala definisanih svojstava“, evidencioni broj III 45019, 2011–2015.

Ispiti položeni na doktorskim studijama:

Naziv predmeta	Ocena
1. Odabrana poglavlja matematičke analize	10 (deset)
2. Hemijska kinetika	10 (deset)
3. Termodinamika čvrstog stanja	10 (deset)
4. Fizika čvrstog stanja	10 (deset)
5. Nauka o materijalima i inženjerstvo materijala	10 (deset)
6. Teorijski osnovi keramike i stakla	10 (deset)
7. Fazne ravnoteže u višekomponentnim sistemima	10 (deset)
8. Niskotemperaturni keramički procesi	10 (deset)
9. Biokompozitni materijali	10 (deset)
10. Sinteza, svojstva i primena biokeramičkih materijala	10 (deset)
11. Struktura stakla i staklastih materijala	10 (deset)
12. Završni ispit	10 (deset)

Spisak objavljenih naučnih radova i saopštenja

Naučni radovi objavljeni u vrhunskim časopisima međunarodnog značaja (**M21**)

1. **Bjelajac A.**, 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, 2015, pp. 7048–7053. ISSN: 0272-8842, IF (2013) 2,110.
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, 2014, pp. 225-230. ISSN: 0169–4332, IF (2013) 2,538.

Naučni radovi objavljeni u međunarodim časopisima (**M23**)

1. Albrbar A. J., **Bjelajac A.**, Djokić V., Miladinović J., Janačković Dj., Petrović R., *Photocatalytic efficiency of titania photocatalysts in saline waters*, *Journal of the Serbian Chemical Society*, Vol 79, No 9, 2014, pp. 1127–1140. ISSN: 0352–5139, IF (2012) 0,912.
2. Ahribesh A. A., Lazarević S., Potkonjak B., **Bjelajac A.**, Janačković Dj., Petrović R., *Sorption of cadmium ions from saline waters onto Fe(III)-zeolite*, *Hemijaska Industrija*, OnlineFirst, No 00, 2014, pp. 38-38. ISSN: 0367-598X, IF (2013) 0,562.
3. Simović B., Golubović A., Veljković I., Poleti D., Zdravković J., Mijin D., **Bjelajac A.**, *Hydro- and solvothermally-prepared ZnO and its catalytic effect on*

- photodegradation of reactive orange 16 dye*, Journal of the Serbian Chemical Society, Vol 79, No 11, 2014, pp. 1433-1443. ISSN: 0352-5139, IF (2012) 0,912.
4. Marjanovic V., Lazarevic S., Jankovic-Castvan I., Jokic B., **Bjelajac A.**, Janackovic Dj., Petrovic R., *Functionalization of thermo-acid activated sepiolite by amine-silane and mercapto-silane for chromium(VI) adsorption from aqueous solutions*, Hemijska industrija, Vol 67, No 5, 2013, pp. 715-728. ISSN: 0367-598X, IF (2013) 0,562.

Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u celini (**M33**)

1. Zdrle S. V., Grujic S. R., Tosic M. B., Zivanovic V. D., **Bjelajac A. Z.**, Matijasevic S. D., Nikolic J. D., *Crystallization and sintering phenomena of glasses in the system La_2O_3 -SrO- B_2O_3* Proceedings of 11th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Belgrade, 2012, pp. 477-479. ISBN: 978-86-82475-27-9
2. Zdrle S. V., Grujic S. R., Tosic M. B., Zivanovic V. D., **Bjelajac A. Z.**, Matijasevic S. D., Nikolic J. D., Zildzovic S. N., *Sintering of glasses in the ternary system La_2O_3 -SrO- B_2O_3 studied by hot-stage microscopy*, Proceedings of the 50th Meeting of the Serbian Chemical Society, Belgrade, 2012, pp. 99-101. ISBN: 978-86-7132-049-8
3. **Bjelajac A.**, Gajić D., Stevanović D., Brkić I., McGurk M., *Serbian National Technology Brokers Network: Structure, Opportunities and Challenges*, Proceedings of the International Conference on Technology Transfer, Nis, 2013, pp. 223-230. ISBN: 978-86-6125-083-5

Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u izvodu (**M34**)

1. **Bjelajac A.**, Djokić V., Petrović R., Radević J., Ćirković J., Nedeljković J. M., Janačković Dj., *CdS quantum dots sensitization of TiO_2 nanotubes using mercapto silane as a binding reagent*, Book of abstracts of the Sixteenth Annual Conference, Yucomat, Herceg Novi, Montenegro, 2014, pp. 105
2. Krstic Musovic S., Kaludjerovic B., Dodevski V., Aleksic R., **Bjelajac A.**, *Structural properties of hydrochar obtained by hydrothermal treatment of fructose*, Book of abstracts of the 2nd International Conference of the Serbian Ceramic Society, Belgrade, 2013, pp. 80
3. Dodevski V., Kaludjerović B., Krstić Mušović S., Aleksić R., **Bjelajac A.**, *Hydrothermal carbonization of plane tree seed*, Book of abstracts of the 2nd International Conference of the Serbian Ceramic Society, Belgrade, 2013, pp. 80
4. **A. Bjelajac**, V. Djokic, R. Petrovic, G. Socol, I. Mihailescu, O. Ersen, Ileana Florea, Dj. Janackovic, *Characterization of pulse laser deposited CdS on TiO_2 nanotubes arrays*, Book of abstracts of the Eleventh Young Researchers' Conference Materials Science and Engineering, Belgrade, 2012, pp. 59

1.3. Ocena podobnosti kandidata za rad na predloženoj temi

Na osnovu dosadašnjeg rada i pokazanih rezultata tokom doktorskih studija i u okviru naučno-istraživačkog rada na projektima kandidat Anđelika Bjelajac je pokazala izuzetnu sklonost i sposobnost za bavljenje naučno-istraživačkim radom. Položila je sve ispite na doktorskim studijama, kao i završni rad vezan za temu disertacije. Do sada je kao prvi autor objavila dva rada u vrhunskim časopisima međunarodnog značaja (**M21**) i dva saopštenja na skupu međunarodnog značaja (**M34**). Dati radovi i saopštenja u vezi su sa temom disertacije, pa Komisija smatra da kandidat ispunjava sve potrebne uslove za rad na predloženoj temi doktorske disertacije.

2. Predmet i cilj istraživanja

Poslednjih decenija fokus mnogih naučnih istraživanja je pronalazak najboljeg načina da se zadovolje sve veće potrebe svetske populacije za energijom. Solarna energija može pokriti celokupnu energetske 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 TiO_2 , čija je apsorpciona granica od 400 nm proširena deponovanjem nanočestica halkogenih jedinjenja na površini TiO_2 . Kadmijum-sulfid (CdS) ima granicu provodne zone nižu za 0,5 eV od granice provodne zone TiO_2 , što doprinosi pogonskoj sili za transfer pobuđenih elektrona iz CdS u TiO_2 sprečavajući rekombinaciju elektrona sa fotogenerisanim šupljinama. S obzirom na to da je za transfer elektrona bitan direktan kontakt između senzivatora i TiO_2 neophodno je da se obezbedi velika specifična površina TiO_2 dostupna za depoziciju senzivatora. Od izučavanih nanostrukture TiO_2 , koji zadovoljavaju traženi kriterijum, dokazano je da nanocevi omogućavaju bolje performanse konačne solarne ćelije u odnosu na nanočestični TiO_2 . Jednodimenzionalnost nanocevi omogućava ubrzan transport ekcitovanih elektrona i smanjenje gubitka energije elektrona koji se dešava na međugranicama nanočestica. Utvrđeno je da su nanocevi TiO_2 , 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 TiO_2 nanocevima u rastvore sa Cd^{2+} i S^{2-} jonima. Iako su ove tehnike jednostavne za

korišćenje, njima se teško postiže uniformnost deponovanja i kontrola morfologije kvantnih tačaka. Začepljenje nanocevi TiO_2 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 TiO_2 potrebno je da surfaktant bude bifunkcionalan, kao što je (3-merkaptopropil)trimetoksisilan, $(\text{OCH}_3)_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{SH}$ (MS), koji ostvaruje jednim krajem kontakt sa TiO_2 površinom preko Si-O-Ti veza, a drugim krajem sa CdS preko tiol grupe, zamenom liganada.

Za deponovanje CdS na nanocevi TiO_2 se može koristiti i pulsna laserska depozicija (PLD), koja podrazumeva korišćenje mete od ispresovanog nanočestičnog praha CdS. Optimizacijom parametara depozicije, kao što je broj pulseva lasera, kontoliše se stepen prekrivenosti nanocevi TiO_2 . Posebna vrsta PLD tehnike gde se kao meta koristi zamrznuta disperzija CdS nanočestica je evaporacija matrice pulsnim laserima (MAPLE). Da bi došlo do evaporacije matrice potrebno je da matrica apsorbuje zračenje lasera pri čemu simultano dolazi do depozije CdS na nanocevi TiO_2 . Adekvatna matrica za dostupni KrF* laser ($\lambda = 248 \text{ nm}$) je dimetil sulfoksid (DMSO). Kontrola veličine nanočestica CdS sintetisanih u DMSO se može postići izlaganjem mikrotalasnom zračenju, pri čemu DMSO postaje izvor S^{2-} jona za dalji rast sintetisanih nanočestica CdS. Optimizacija sinteze se postiže variranjem dužine mikrotalasnog tretiranja kao i snage mikrotalasa.

Dopiranje TiO_2 azotom takođe utiče na povećanje apsorpcionog opsega TiO_2 . Jedna od efikasnih metoda za inkorporaciju azota u TiO_2 nanocevi je žarenje nedopiranog TiO_2 u struji NH_3 na temperaturama na kojima dolazi do formiranja anatas faze. Dokazano je da u odnosu na rutil fazu TiO_2 , u anatas fazi je smanjena rekombinacija nosilaca naelektrisanja što doprinosi poboljšanju performansi solarne ćelije.

Za bolje performance solarne ćelije sa CdS/ TiO_2 fotoanodom, potrebno je da tanak film CdS/ TiO_2 bude na provodnom transparentnom staklu, čime se omogućava i ozračivanje ćelije direktnim izlaganjem aktivne fotoanode. Zbog toga je na provodno staklo spatering metodom sa radio talasima potrebno naneti tanak film titana koji se dalje koristi za anodizaciju i dobijanje nanocevi TiO_2 . Drugi neophodni elementi solarne ćelije sa CdS/ TiO_2 fotoanodom su polisulfidni elektrolit, koji redukuje oksidovane nanočestice CdS pri prenosu elektrona u TiO_2 i kontra elektroda koja redukuje elektrolit. Tipično korišćena platinska kontra elektroda se zamenjuje olovo-sulfidnom (PbS), koja pokazuje bolju katalitičku aktivnost od platine. Sličnu katalitičku aktivnost imaju CoS i Cu_2S , međutim oni mogu reagovati sa polisulfidnim elektrolitom i kontaminirati fotoanodu sa TiO_2 , 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.

Predmet naučnog istraživanja u okviru predložene teme je proučavanje uticaja deponovanja CdS različitim tehnikama na apsorpciona svojstva fotoanode sa nanocevima TiO_2 .

Naučni ciljevi istraživanja su:

- Dobijanje i karakterizacija nanocevi TiO_2 postupkom anodizacije pločica titana, kao i spaterovanih filmova titana na provodnom transparentnom staklu
- Ispitivanje uticaja dopiranja azotom na apsorpciona svojstva nanocevi TiO_2
- Optimizacija uslova pulsne laserske depozicije CdS na TiO_2 nanocevi i ispitivanje uticaja uslova deponovanja na morfološke i apsorpcione karakteristike TiO_2 nanocevi
- Ispitivanje uticaja koncentracije merkaptosilana kao surfaktanta na stabilnost i veličinu nanočestica CdS i utvrđivanje uticaja *ex-situ* depozicije na apsorpciona svojstva TiO_2 nanocevi
- Sintaza kvantnih tačaka CdS u dimetil sulfoksidu (DMSO) i ispitivanje uticaja mikrotalasnog zračenja na morfologiju kvantnih tačaka
- Ispitivanje apsorpcionih svojstava fotoanoda dobijenih deponovanjem kvantnih tačaka CdS u DMSO matrici MAPLE tehnikom na nedopirane i azotom dopirane TiO_2 nanocevi
- Ispitivanje fotonaponskih karakteristika solarnih ćelija sa PbS fotokatodom dobijenom PLD metodom na provodno transparentno staklo i fotoanodom sa TiO_2 nanocevima i CdS deponovanim PLD i MAPLE tehnikama

Najvažniji literaturni podaci koji podržavaju temu su:

- [1] Rühle S., Anderson A. Y., Barad H. N., Kupfer B., Bouhadana Y., Rosh-Hodesh E., Zaban A., *All-oxide photovoltaics*, The Journal of Physical Chemistry Letters, Vol 3, 2012, pp. 3755–3764.
- [2] Jun H. K., Careem M. A., Arof A. K., *Quantum dot-sensitized solar cells – perspective and recent developments: A review of Cd chalcogenide quantum dots as sensitizers*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol 22, 2013, pp. 148–167.
- [3] Rühle S., Shalom M., Zaban A., *Quantum-dot-sensitized solar cells*, ChemPhysChem, Vol 11, 2010, pp. 2290–2304.
- [4] Sun W., Yu Y., Pan H., Gao X., Chen Q., Peng L., *CdS Quantum dots sensitized TiO_2 nanotube-array photoelectrodes*, Journal of the American Chemical Society, Vol 130, No 4, 2008, pp. 1124–1125.
- [5] Chen S., Paulose M., Ruan C., Mor G. K., Varghese O. K., Kouzoudis D., C. A. Grimes, *Electrochemically synthesized CdS nanoparticle-modified TiO_2 nanotube-array photoelectrodes: Preparation, characterization, and application to photoelectrochemical cells*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Vol 177, No 2-3, 2006, pp. 177–184.
- [6] Tachan Z., Shalom M., Hod I., Rühle S., Tirosh S., Zaban A., *PbS as a highly catalytic counter electrode for polysulfide-based quantum dot solar cells*, The Journal of Physical Chemistry C, Vol 115, No 13, 2011, pp. 6162–6166.

- [7] Brus L. E., *Electron–electron and electron–hole interactions in small semiconductor crystallites: the size dependence of the lowest excited electronic state*, The Journal of Chemical Physics, Vol 80, No 9, 1984, pp. 4403–4409.
- [8] Michalow K. A., Logvinovich D., Weidenkaff A., Amberg M., Fortunato G., Heel A., Graule T., Rekas M., *Synthesis, characterization and electronic structure of nitrogen-doped TiO₂ Nanopowder*, Catalysis Today, Vol 144, No 1–2, 2009, pp. 7–12
- [9] Shalom M., Rühle S., Hod I., Yahav S., Zaban A., *Energy level alignment in CdS quantum dot sensitized solar cells using molecular dipoles*, Journal of the American Chemical Society, Vol 131, No 29, 2009, pp. 9876–9877
- [10] György E., Pérez del Pino A., Roqueta J., Ballesteros B., Miguel A. S., Maycock C. D., Oliva A. G., *Synthesis and laser immobilization onto solid substrates of CdSe/ZnS core–shell quantum dots*, The Journal of Physical Chemistry C Vol 115, No 31, 2011, pp. 15210–15216
- [11] Hod I., Zaban A., *Materials and interfaces in quantum dot sensitized solar cells: Challenges, advances and prospects*, Langmuir, Vol 30, No 25, 2014, pp. 7264–7273
- [12] Ferrer E., Nater S., Rivera D., Colon J. M., Zayas F., Gonzalez M., Castro M. E., *Turning “on” and “off” nucleation and growth: Microwave assisted synthesis of CdS clusters and nanoparticles*, Materials Research Bulletin, Vol 47, No 11, 2012, pp. 3835–3843
- [13] Lin C., Teng C., T. Li, Y. Lee, H. Teng, *Photoactive p-type PbS as a counter electrode for quantum dot-sensitized solar cells*, Journal of Materials Chemistry A, Vol 1, 2013, pp. 1155–1162.

3. Polazne hipoteze

Solarne ćelije sa kvantnim tačkama kao senzivorima se sastoje od nanoporoznog TiO₂, čiji je apsorpciona granica od 400 nm proširen deponovanjem nanočestica halkogenih jedinjenja na površini TiO₂. Polazne hipoteze ove doktorske disertacije se baziraju na činjenici da kadmijum-sulfid ima granicu provodnu zovu 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. Rad na ovoj doktorskoj disertaciji je zamišljen pod pretpostavkom da se povećanjem specifične površine TiO₂ dostupne za depoziciju senzivatora, obezbeđuje veći broj direktnih kontakata između senzivatora i TiO₂, što je bitno za transfer elektrona. Nanocevi TiO₂ dobijene postupkom anodizacije titana su veoma pogodne za depoziciju senzivatora zahvaljujući otvorenoj strukturi i uspravnoj orijentaciji u odnosu na supstrat titana. Najčešći problem kod *in-situ* tehnika deponovanja CdS je začepljenje nanocevi što onemogućava penetraciju elektrolita, koji redukuje CdS. Zbog toga će istraživanja u okviru ove doktorske disertacije biti usmerena na ispitivanju uticaja uslova *ex-situ* depozicije na morfološke i apsorpcione karakteristike CdS/TiO₂ fotoanode. 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. Kako je merkaptosilan bifunkcionalan, pretpostavlja se da bi molekul merkaptosilana ostvario jednim krajem kontakt sa TiO_2 površinom preko Si-O-Ti veza, a drugim krajem sa CdS preko tiol grupe, zamenom liganada. Druga tehnika čiji će uticaj parametara depozicije na morfološke i apsorpcijske karakteristike TiO_2 nanocevi biti izučavani je pulsna laserska depozicija (PLD). Pretpostavka je da se variranjem broja pulseva lasera može kontrolisati stepen prekrivenosti nanocevi TiO_2 kadmijum-sulfidom. Kod MAPLE tehnike deponovanja CdS, neophodno je koristiti dimetil sulfoksid (DMSO) kao matricu koja bi apsorbirala zračenje lasera. Pretpostavka je da se kontrola veličine nanočestica CdS sintetisanih u DMSO može postići izlaganjem mikrotalasnom zračenju, pri čemu DMSO postaje izvor S^{2-} jona za dalji rast sintetisanih nanočestica CdS. Optimizacija uslova sinteze se može postići variranjem dužine mikrotalasnog tretiranja kao i snage mikrotalasa.

Ranija istraživanja su pokazala da dopiranje TiO_2 azotom takođe utiče na povećanje apsorpcijskog opsega TiO_2 . Pretpostavlja se da će žarenje nedopiranog TiO_2 u struji NH_3 dovesti do inkorporacije azota u TiO_2 nanocevi.

U cilju poboljšanja performansi solarne ćelije sa CdS/ TiO_2 fotoanodom, koristiće se olovo-sulfidna kontra elektroda, koja apsorbuje svetlost do bliske infracrvene oblasti što omogućava otpuštanje većeg broja elektrona za redukciju elektrolita.

4. Naučne metode istraživanja

Analiza morfologije sintetisanih dopiranih i nedopiranih nanocevi TiO_2 pre i posle žarenja, kao i pre i posle depozicije CdS biće izvršena skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM), dok će hemijski sastav biti utvrđen spektroskopijom dispergovane energije elektrona (EDS). Primenom transmisijne elektronske mikroskopije sa filtriranjem energije (EFTEM) analiziraće se raspodela deponovanog CdS korišćenjem metode tri prozora. Kvalitativna analiza CdS deponovanog PLD metodom na TiO_2 nanocevi na supstratu titana biće urađena uz pomoć spektroskopije gubitka energije elektrona (EELS). Korišćenjem UV-Vis spektrofotometra biće izmereni i upoređeni apsorpcijski spektri dobijenih filmova. Takođe biće izmereni i upoređeni apsorpcijski spektri koloidnih disperzija sintetisanih nanočestica CdS, da bi se dokazao njihov kvantni efekat. Veličina CdS nanočestica biće izračunata primenom modela efektivne mase (EMM) i upoređena sa rezultatima TEM analize. Difrakcijom elektrona izabranog područja (SAED) biće utvrđen fazni sastav CdS nanočestica, dok će rendgenskom difrakcijom X zraka (XRD) biti utvrđen fazni sastav TiO_2 nanocevi. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovim transformacijama (FTIR) će omogućiti poređenje koloida CdS u DMSO. Dokazivanje fotonaponskog efekata dobijenih solarnih ćelija će se vršiti pod simuliranim sunčevim zračenjem merenjem strujno-naponskih karakteristika.

5. Očekivani naučni doprinos

Očekivani naučni doprinos se ogleda u:

- Optimizacija uslova dobijanja transparente fotoanode sa nanocevima TiO_2 postupkom anodizacije spaterovanih filmova titana na provodnom transparentnom staklu
- Povećanje apsorpcionog opsega TiO_2 dopiranjem azotom
- Poboljšanje apsorpcionih svojstava TiO_2 primenom pulsne laserske depozicije za deponovanje CdS unutar i između nanocevi TiO_2
- Poboljšanje apsorpcionih svojstava TiO_2 deponovanjem CdS nanočestica stabilisanih merkaptom silanom
- Optimizacija uslova sinteze kvantnih tačaka CdS u rastvoru DMSO
- Poboljšanje apsorpcionih svojstava fotoanode na bazi nedopiranih i azotom dopiranih TiO_2 nanocevi deponovanjem CdS MAPLE tehnikom
- Utvrđivanje zavisnosti fotonaponskih karakteristika solarnih ćelija sa PbS fotokatodom i CdS/ TiO_2 fotoanodom od postupka deponovanja CdS.

6. Plan istraživanja i struktura rada

Predmet rada ove doktorske disertacije je poboljšanje apsorpcionih svojstava fotoanode na bazi nanocevi titan(IV)-oksida deponovanjem kadmijum-sulfida različitim tehnikama. Nanocevi TiO_2 će biti sintetisane procesom anodizacije, u jednom slučaju pločica titana, a u drugom slučaju titana spaterovanog na provodnom staklu. U slučaju korišćenja nanocevi dobijenih anodizacijom pločica titana, CdS će biti deponovan pulsnom laserskom depozicijom, dok će dopirane i nedopirane nanocevi TiO_2 na provodnom staklu biti korišćene za deponovanje CdS postupcima potapanja u disperzije stabilisanih CdS čestica i MAPLE tehnikom. Solarne ćelije će biti napravljene sklapanjem dobijenih CdS/ TiO_2 fotoanoda sa PbS fotokatodom. Efikasnost solarnih ćelija će biti određena na osnovu merenja strujno-naponskih karakteristika pod simuliranim sunčevim zračenjem.

Planirano je da doktorska disertacija sadrži sledeća poglavlja: Uvod, Solarne energije, Tipovi solarnih ćelija, Solarne ćelije sa kvantnim tačkama kao senzitivatorima, Fotoanoda na bazi titan(IV)-oksida, Kvantne tačke kadmijum-sulfida, Eksperimentalni deo, Rezultati i diskusija, Zaključak i Literatura.

U poglavlju *Uvod* biće definisan predmet istraživanja i ciljevi disertacije. Poglavlje *Solarne energije* će sadržati osnovne informacije o značaju solarne energije kao alternativnom izvoru energije. Poglavlje *Tipovi solarnih ćelija* će dati prikaz prednosti i mana svih poznatih tipova solarnih ćelija i uporediti ih. U poglavlju *Solarne ćelije sa kvantnim tačkama kao senzitivatorima* biće objašnjen princip rada solarne ćelije

sa kvantnim tačkama kao senzivorima i detaljno će svaka komponenta takve konfiguracije solarne ćelije biti predstavljena. U poglavlju *Fotoanoda na bazi titan(IV)-oksida* biće definisana struktura i svojstva TiO_2 . Uz pregled literature biće navedene različite tehnike sinteza TiO_2 nanocevi, sa posebnim pojašnjenjem tehnike anodizacije. U poglavlju *Kvantne tačke kadmijum-sulfida* biće prikazana struktura i svojstva CdS i objašnjen kvantni efekat nanočestica.

Poglavlje *Eksperimentalni deo* sadržaće opis metode anodizacije za sintezu nanocevi TiO_2 , dopiranje nanocevi TiO_2 azotom, kao i opis svih korišćenih tehnika deponovanja CdS na nanocevi TiO_2 : hemijska uz pomoć merkaptosilana kao bifunkcionalnog reagensa, PLD i MAPLE tehnika. Biće navedene korišćene tehnike karakterizacije.

Karakterizacija nedopiranih i dopiranih nanocevi TiO_2 pre i posle depozicije CdS biće izvršena određivanjem: morfoloških karakteristika skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM), hemijskog sastava energetskom disperzionom spektroskopijom (EDS) i rendgenskom fotoelektronskom spektroskopijom (XPS), faznog sastava rendgenskom difrakcionom analizom (XRD). Apsorpciona svojstva dobijenih fotoanoda i koloidnih disperzija CdS biće analizirana UV-Vis spektrofotometrijom. Primenom transmisiona elektronske mikroskopije sa filtriranjem energije (EFTEM) i spektroskopije gubitka energije elektrona (EELS) analiziraće se raspodela deponovanog CdS. Veličina CdS nanočestica biće izračunata primenom modela efektivne mase (EMM) i upoređena sa rezultatima TEM analize. Difrakcijom elektrona izabranog područja (SAED) biće utvrđen fazni sastav CdS nanočestica. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovim transformacijama (FTIR) će omogućiti poređenje koloida CdS u DMSO.

Poglavlje *Rezultati i diskusija* prikazaće i komentarisati dobijene rezultate poredeći ih sa relevantnim literaturnim podacima.

Zaključak će sumirati dobijene rezultate doktorske disertacije.

Literatura će sadržati navode citirane u disertaciji i radove kandidata nastale istraživanjem u okviru ove doktorske disertacije.

7. Zaključak

Na osnovu iznetih podataka o dosadašnjem radu i postignutim rezultatima, Komisija smatra da kandidat Anđelika Bjelajac, dipl. inž. tehnologije ispunjava sve potrebne uslove za rad na predloženoj temi doktorske disertacije. Takođe, na osnovu izloženog, Komisija smatra da je tema predložene doktorske disertacije pod naslovom „**Poboljšanje apsorpcionih svojstava fotoanode na bazi nanocevi titan(IV)-oksida deponovanjem**

kadmijum-sulfida različitim tehnikama“, naučno zasnovana, i predlaže Nastavno-naučnom veću Tehnološko-metalurškog fakulteta da je prihvati i da izveštaj prosledi Stručnom veću Univerziteta u Beogradu na konačno usvajanje. Istraživanja u okviru ove doktorske disertacije pripadaju naučnoj oblasti **Tehnološko inženjerstvo**, za koju je matičan Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu. Za mentora se predlaže dr Rada Petrović, redovni profesor Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu.

Beograd, 21. 05. 2015.

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
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
Inovacioni centar Tehnološko-metalurškog
fakulteta Univerziteta u Beogradu