

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Zorka Ž. Vasiljević

**SINTEZA, STRUKTURA,
KARAKTERIZACIJA I
FOTOELEKTROHEMIJSKA PRIMENA
DEBELIH SLOJEVA PSEUDOBROKITA,
 Fe_2TiO_5**

Doktorska disertacija

Beograd, 2019.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Zorka Ž. Vasiljević

**SYNTHESIS, STRUCTURE,
CHARACTERIZATION AND
PHOTOELECTROCHEMICAL
APPLICATION OF PSEUDOBROOKITE,
 Fe_2TiO_5 , THICK LAYERS**

Doctoral dissertation

Belgrade, 2019.

Mentori:

dr Jelena Rogan, vanredni profesor

Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

dr Maria Vesna Nikolić, naučni savetnik

Univerziteta u Beogradu, Institut za multidisciplinarna istraživanja

Članovi komisije

dr Branimir Grgur, redovni profesor

Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

dr Aleksandra Dapčević, docent

Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

dr Nebojša Labus, viši naučni saradnik

Institut tehničkih nauka Srpske akademije nauka i umetnosti

Zahvalnica

Ova doktorska disertacija urađena je na Odseku za Nauku o Materijalima Instituta za Multidisciplinarna Istraživanja (IMSI) u okviru projekta III45007, pod nazivom „0–3D nanostrukture za primenu u elektronici i obnovljivim izvorima energije“, Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije, pod mentorstvom dr Maria Vesne Nikolić, naučnog savetnika Instituta za multidisciplinarna istraživanja, Univerziteta u Beogradu kojoj se posebno zahvaljujem za veliko angažovanje tokom svih faza u izradi ove disertacije, za smernice, dragocene stručne savete, veliko strpljenje i prijateljsku pomoć.

Dr Jeleni Rogan, vanrednom profesoru Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerzita u Beogradu i dr Branimir Grguru redovnom profesoru Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerzita u Beogradu, dugujem veliku zahvalnost na nesebičnoj pomoći, prenešenom znanju i savetima tokom izrade disertacije.

Dr Nebojši Labusu, višem naučnom saradniku Instituta tehničkih nauka SANU, zahvaljujem se na korisnim savetima i stručnoj pomoći tokom izrade ove doktorske disertacije.

Dr Aleksandri Dapčević, docentu na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu, zahvaljujem se na korisnim savetima, vrednim sugestijama i korekcijama doktorske disertacije.

Istraživanje nije bilo moguće bez pomoći dr Obrada Aleksića, naučnog savetnika (u penziji) i dr Miloljuba Lukovića, naučnog savetnika Instituta za multidisciplinarna istraživanja Univerziteta u Beogradu, kojima zahvaljujem na svesrdnoj podršci i pomoći tokom izrade doktorske disertacije.

Dr Milici Vujković, višem naučnom saradniku Fakulteta za Fizičku hemiju dugujem veliku zahvalnost na izuzetnom strpljenju i uloženom vremenu tokom analize uzoraka linearnom cikličnom voltametrijom.

Na kraju se zahvaljujem svojoj porodici na razumevanju, strpljenju i ogromnoj podršci.

Izvod

U poređenju sa fotonaponskim ćelijama, fotoelektrohemijske ćelije predstavljaju efikasan vid pretvaranja sunčeve energije u električnu, jer se pored energije dobija i vodonik koji se može iskoristiti kao gorivo. Fotoelektrohemijske ćelije sastoje se od poluprovodničke anode (p- ili n-tipa) koja apsorbuje svetlost, pri čemu se konverzija energije odigrava na granici faza poluprovodnik-elektrolit.

U ovoj doktorskoj disertaciji primenjena su tri istraživačka pravca za dobijanje filmova u svojstvu fotoaktivnih anoda. Prvi istraživački pravac bio je priprema nanočestičnog poluprovodnika - pseudobrukita, Fe_2TiO_5 , reakcijom u čvrstom stanju između anatasa, TiO_2 i hematita, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Analiza dobijanja najpre je praćena na tabletama radi optimizacije sastava, temperature i vremena sinterovanja. Ispitan je uticaj promene temperature sinterovanja ($750 - 1250\text{ }^\circ\text{C}$) na fazni sastav, temperaturu faznog prelaza, morfologiju, kao i električna svojstva sinterovanih uzoraka. Izabrane su dve oksidne smeše – maseni odnos prahova $40\%\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/60\%\text{TiO}_2$ (4F6T) i $60\%\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/40\%\text{TiO}_2$ (6F4T) što približno odgovara molskom odnosu početnih prahova hematita i anatasa od 1:3 i 1,5:2, sa ciljem da se dobije pseudobrukite i analizira uticaj viška anatasa. Uzorci sinterovani na temperaturi $850\text{ }^\circ\text{C}$ sadržali su rutil i pseudobrukite sa rombičnom strukturom čime je potvrđeno da gvožđe ubrzava faznu transformaciju anatasa u rutil pri čemu se formira i pseudobrukite faza. Dalje povišenje temperature uticalo je na povećanje gustine uzoraka, promene u veličini zrna i smanjenje električne otpornosti.

Drugi istraživački pravac bio je priprema elektrodnih filmova sito–štampanjem paste koje su dobijene mešanjem homogenizovanih prahova sa organskom smolom (butil celuloza), rastvaračem (terpinol) i malom količinom veziva – $\text{RO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ staklo (RO-oksidi retkih zemalja). Dobijene paste deponovane su sito–štampanjem na supstrat od alumine i potom sinterovane u hibridnoj peći 60 minuta u temperaturnom opsegu $800 - 950\text{ }^\circ\text{C}$. Rendgenskom difrakcionom analizom utvrđeno je da se na $800\text{ }^\circ\text{C}$ formira monoklinični pseudobrukite i da je završena fazna transformacija anatasa u rutil, kao i da je dalje povišenje temperature utiče na prelaz monokliničnog u rombični pseudobrukite. Uzorci sinterovani na $850\text{ }^\circ\text{C}$ imali su malu veličinu zrna sa homogenom

strukturu, dok je dalje povišenje temperature uticalo na formiranje pseudobrukita sa većim zrnima štapičastog oblika. Strujno-naponska analiza pokazala je da uzorak 60% α -Fe₂O₃/40%TiO₂ sinterovan na 850 °C ima mogućnost za primenu u fotoelektrohemijskim ćelijama.

Treći istraživački pravac je bio priprema fotoanoda debljine oko 12 μ m sito–štampanjem dve paste, označene kao 1:1 Fe₂O₃/TiO₂ i 1:1,5 Fe₂O₃/TiO₂, na transparentni provodni supstrat koji su potom kalcinirani 2 sata na temperaturi od 650 °C. Rendgenskom difrakcionom analizom utvrđeno je da se oba uzorka sastoje od rombičnog pseudobrukita i male količine hematita i rutila. Skenirajućom elektronskom mikroskopijom pripremljenih fotoanoda pokazano je da su dobijene iregularne čestice sa srednjim prečnikom od oko 50 nm, dok je energetska disperzionom spektroskopijom pronađeno je da se oba uzorka sastoje od Fe, Ti i O i da je njihova raspodela homogena. Fotoluminescentnom spektroskopijom, kao i strujno-naponskom analizom pripremljenih fotoanoda utvrđeno je da je brzina rekombinacije fotoekscitovanih elektrona i šupljina manja kod uzorka 1:1,5 Fe₂O₃/TiO₂, te veći broj fotoekscitovanih parova elektron – šupljina može da učestvuje u reakciji oksido-redukcije na površini fotokatalizatora. Pri potencijalu 1,6 V za uzorak 1:1,5 Fe₂O₃/TiO₂ dobijena je gustina struje 0,03 mA cm⁻², dok je pokretljivost ovog uzorka iznosila 5,5 cm² V⁻¹s⁻¹, čime je potvrđeno da ovaj uzorak poseduje potencijal za primenu u fotoelektrohemijskim ćelijama.

Ključne reči: gvožđe(III)-oksid, titan(IV)-oksid, gvožđe(III)-titanat, fotoanoda, sito–štampanje, fotoelektrohemijska ćelija

Naučna oblast: Tehnološko inženjerstvo

Uža naučna oblast: Inženjerstvo materijala

Abstract

Compared to photovoltaic cells, photoelectrochemical cells represent an efficient way of converting solar into electrical energy, because besides energy, hydrogen is also available that could be used as a fuel. A photoelectrochemical cell consists of a semiconductor anode (p- or n-type) that absorbs light, whereby energy conversion takes place at the boundary of the semiconductor-electrolyte phase.

This doctoral dissertation is divided into three main research directions, related to the preparation of films in the form of photoactive anodes. The first one describes preparation of the nanoparticle semiconductor - pseudobrookite, Fe_2TiO_5 , by a solid state reaction between anatase, TiO_2 , and hematite, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Pseudobrookite formation was first monitored on tablets to optimize the composition, temperature and time of sintering. The influence of the sintering temperature (750 –1250°C) on the phase composition, phase transition temperature, morphology and electrical properties of bulk sintered powder mixtures composed of starting anatase and hematite nanopowders was investigated. Two oxide mixtures were first selected - nanopowders of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematite) and TiO_2 (anatase 99.7%) were mixed in the weight ratios 40:60 and 60:40, respectively which approximately corresponds to the molar ratios of starting hematite and anatase powders of 1:3 and 1.5:2, with the aim of obtaining pseudobrookite and analyzing the effect of excess anatase. Samples sintered at 850 °C contained rutile and pseudobrookite with an orthorhombic structure, which confirmed that iron accelerates the phase transformation of anatase to rutile, thereby forming a pseudobrookite phase. Higher sintering temperatures lead to increased sample density, changes in grain size and decreased electric resistivity.

The second research direction was the preparation of films starting from prepared oxide mixtures with an organic vehicle (butyl cellulose), solvent (terpinol) and a small amount of binding lead boron silicone oxide glass frit ($\text{RO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{B}_2\text{O}_3$). Pastes were deposited onto alumina substrate using the screen printing technique and then sintered 60 minutes at 800 – 950 °C. X-ray diffraction analysis determined formation of monoclinic pseudobrookite at 800 °C and completion of the phase transformation of anatase into rutile. Further increase in temperature leads to the transition of monoclinic

pseudobrookite into orthorhombic pseudobrookite. Samples sintered at 850 °C still had a small grain size, with a relatively homogenous distribution, while further increase in temperature lead to the formation of larger rod-shaped grains. Analysis of current voltage measurements of thick film samples sintered at 850 °C showed that the 60% α -Fe₂O₃/40%TiO₂ sample had potential for application as a photoanode for light driven water splitting.

The third research direction was the preparation of photoanodes of about 12 μ m thick film by printing two pastes, denoted as 1:1 Fe₂O₃/TiO₂ and 1: 1.5 Fe₂O₃/TiO₂, on a transparent conductive substrate, which was then calcined at a 650 °C for 2 hours. Diffraction analysis showed that both samples consisted of orthorhombic pseudobrookite and a small amount of hematite and rutile. Scanning electron microscopy of prepared photoanodes revealed that irregular particles with an average diameter of about 50 nm were obtained, whereas energy dispersive X-ray analysis showed that both samples consisted of homogeneously distributed Fe, Ti and O. Photoluminescence spectroscopy as well as current-voltage analysis of prepared photoanodes showed a lower rate of recombination of photoexcited charge carriers in the 1:1.5 Fe₂O₃/TiO₂ sample, and thus increased number of photoexcited pairs of electron – holes that can participate in the oxido-reduction reactions on the photocatalyst surface. A current density of 0.03 mA cm⁻² was obtained at a potential of 1.6 V for a 1:1.5 Fe₂O₃/TiO₂ sample, with the mobility of 5.5 cm²V⁻¹s⁻¹, which confirmed that this sample has potential for application in photoelectrochemical cells.

Keywords: iron(III) oxide, titanium(IV) oxide, iron(III) titanate, photoanode, screen printing, photoelectrochemical cell

Scientific field: Technological Engineering

Scientific subfield: Materials Engineering

SADRŽAJ

1	Uvod	1
2	Teorijski deo	3
2.1	Obnovljivi izvori energije	3
2.1.1	Solarna energija	3
2.1.2	Vodonična energija - gorivo budućnosti	4
2.2	Fotoelektrohemijska elektroliza vode	6
2.2.1	Osnovni princip rada fotoelektrohemijske ćelije	8
2.2.2	Zahtevi koje treba da ispuni dobar fotokatalizator	11
2.3	Primena nanostrukturiranih materijala pri izradi fotoanoda	16
2.4	Poluprovodnici	17
2.5	Međupovršina poluprovodnik/elektrolit	21
2.6	Procesi koji se dešavaju na međupovršini poluprovodnik/elektrolit kod mono- i nanokristalnih elektroda	23
2.7	Rekombinacija nosilaca naelektrisanja	28
2.8	Pregled literature u oblasti fotoanodnih materijala	29
2.8.1	Titan(IV)-oksid – svojstva, struktura i primena	29
2.8.2	Gvožđe(III)-oksid – svojstva, struktura, uticaj dodavanja Ti^{4+} – jona	32
2.8.3	Gvožđe(III)-titanat kao fotoanodni materijal	37
3	Eksperimentalni deo	41
3.1	Sito–štampanje	41
3.2	Metode karakterizacije	43
3.2.1	Rendgenska difrakcija (XRD)	43
3.2.2	Rendgenska fotoelektronska spektroskopija	44
3.2.3	Dilatometrija	45
3.2.4	Određivanje gustine	45
3.2.5	Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) i skenirajuća elektronska mikroskopija emisijom polja (FESEM)	45
3.2.6	Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM)	46
3.2.7	Holova metoda	46
3.2.8	Optička i električna svojstva	47
3.2.9	Fotoluminescentna spektroskopija	48

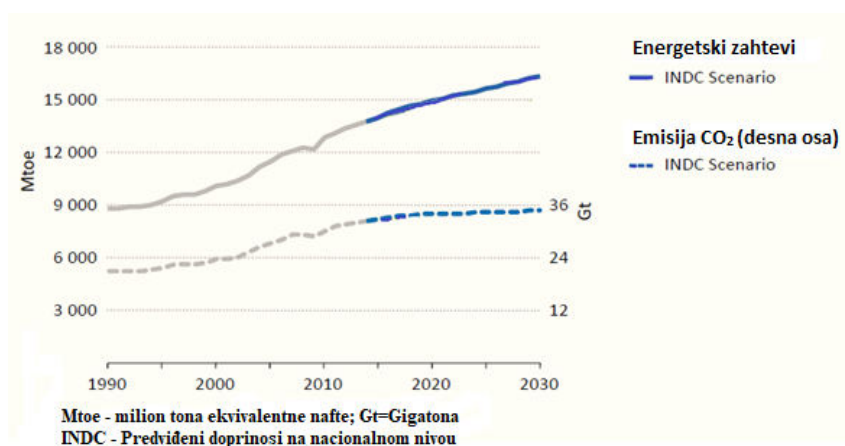
3.2.10 Fotoelektrohemijske ćelije.....	48
3.2.11 Elektrohemijska impedansna spektroskopija (EIS).....	49
4 Rezultati i diskusija	50
4.1 Karakterizacija proizvoda reakcije u čvrstom stanju.....	50
4.1.1 Strukturna i mikrostrukturna analiza komercijalnog nanopraha TiO ₂	50
4.1.2 Strukturna i mikrostrukturna analiza sinterovanih oksidnih smeša Fe ₂ O ₃ i TiO ₂	54
4.1.3 Električna i dielektrična svojstva	60
4.1.4 Impedansna analiza	64
4.2 Karakterizacija sito–štampanih filmova	67
4.2.1 Strukturna i mikrostrukturna analiza sito–štampanih filmova.....	67
4.2.2 Optičke karakteristike filmova.....	72
4.2.3 Strujno-naponska analiza filmova.....	75
4.3 Fotoelektrohemijska svojstva ćelija.....	76
4.3.1 Strukturna i mikrostrukturna analiza fotoanoda	76
4.3.2 Optička svojstva.....	82
4.3.3 Strujno-naponske karakteristike fotoelektrohemijskih ćelija.....	86
4.3.4 Transport nosilaca naelektrisanja fotoanoda.....	90
5 Zaključak	95
6 Literatura	98
Biografija.....	119
Prilog 1.....	121
Prilog 2.....	122
Prilog 3.....	123

1 UVOD

Svetski dan očuvanja energije obeležava se 14. februara. Davne 1931. godine, Tomas Edison (engl. *Tomas Edison*) je rekao: „Sunčeva svetlost je neverovatan izvor energije. Svoj novac uložiću u razvoj solarne energije. Nadam se da nećemo prvo čekati dok nam potpuno nestanu nafta i ugalj, pa da se tek onda setimo toga“. Veća potrošnja energije je posledica sve većeg industrijskog razvoja i porasta broja stanovnika. Energija se danas najvećim delom proizvodi iz neobnovljivih, tradicionalnih izvora energija (ugalj, nafta, zemni gas) čije su zalihe ograničene, iscrpljene i skocentrisane u pojedinim delovima zemlje. Sa današnjom potrošnjom, sirova nafta kao najvažnije gorivo će trajati još samo 30 do 40 godina. Pored velike ekonomske zavisnosti od upotrebe fosilnih goriva, sagorevanjem fosilnih goriva oslobađaju se štetni gasovi koji utiču na zagađenje životne sredine. Emisija štetnih gasova (ugljen-dioksid (CO_2), metan (CH_4), azot-monoksid (NO), azot-dioksid (NO_2), sumpor-dioksid (SO_2)) je jedan od glavnih uzročnika klimatskih promena na Zemlji, S obzirom na to da se njihovim sagorevanjem i ispuštanjem značajno i trajno zagađuje okolina: vazduh, zemljište, reke, što za posledicu ima „efekat staklene bašte“. Efekat staklene bašte predstavlja proces zagrevanja Zemljine površine i prvih slojeva atmosfere koji je nastao poremećajem energetske ravnoteže između količine zračenja koje Zemljina površina prima od Sunca i vraća u svemir. Kada Sunčevi zraci stignu na površinu Zemlje, površina se zagreva i pri tom se deo energije odbija od tla u vidu infracrvenog zračenja, koje apsorbuju CO_2 i vodena para u atmosferi, pa ih ponovo usmeravaju prema tlu, stvarajući dodatnu toplotu. Tako atmosfera deluje kao prekrivač koji zaustavlja gubitak toplote. Ovako zadržavanje infracrvenog zračenja utiče na povećanje temperature Zemljine površine i prvih slojeva atmosfere. Međutim, pošto je sastav u atmosferi promenjen, najpre zbog čovekovog delovanja-emisija štetnih gasova iz fabrika, automobila, i drugih izvora, deo infracrvenog zračenja ne uspeva da se vrati u svemir već se zadržava u gasovima i atmosfera ga ponovo apsorbuje. Na ovaj način temperatura Zemljine površine se povećava pa je samim tim ugrožena i flora i fauna, te i život ljudi. Hrane će biti sve manje, ali vode sve više jer se zagrevanjem zemljine površine otapa led u polarnim oblastima. Topljenje lednika će dovesti do podizanja nivoa svetskog mora, ali i reka i jezera, što bi dovelo do plavljenja područja. Članice Međunarodne agencije za energiju

su objavile u „*World energy outlook 2015*“ da ukoliko se nastave ovakvi dosadašnji trendovi razvoja, do 2030. godine doći će do povećanja emisije ugljen-dioksida (CO₂) za 8% u odnosu na 2013. godinu (slika 1). U isto vreme, smatra se da će energetska zahteva porasti za 20% [1].

Zato se danas intenzivno radi na alternativnim, obnovljivim izvorima energije (Sunce, voda, vetar, biomasa, itd.) koji imaju mnogo manji uticaj na okolinu, a u isto vreme bi trebalo da budu ekonomski isplativi i održivi. Za razliku od neobnovljivih izvora koji su konačni i koji će jednog dana biti potrošeni, obnovljivi izvori energije (OIE) se nalaze u prirodi i obnavljaju se u potpunosti ili delimično. U poređenju sa ostalim OIE, Sunce ima potencijal da bude najznačajniji izvor električne energije. Najveći problem korišćenja energije Sunca je skladištenje sunčeve energije u onom obliku koji će moći da se koristi kada Sunce ne sija. S tim u vezi, vodonik se danas smatra jednim od glavnih goriva budućnosti. Ako bi se vodonik, kao sekundarni izvor energije (može se dobiti iz jedinjenja kao što su voda, glukoza i metanol), koristio u gorivnim galvanskim ćelijama, štetne emisije bi se izbegle u potpunosti jer je, u tom slučaju, jedini „izduvni gas“ vodena para [2]. Da bi se proizvodnja vodonika i njegovo korišćenje uklopili u koncept održivog razvoja, vodonik bi morao da bude proizveden od primarnog izvora energije, to jest Sunca. Dobijanje vodonika fotoelektrohemijskom elektrolizom vode predstavlja jedini proces od praktičnog značaja, S obzirom na to da se u ovom procesu koriste dva obnovljiva izvora energije – Sunce i voda [3]



Slika 1. Projekcija energetska zahteva i emisije CO₂ u narednih 20 godina Međunarodne agencije za energiju (izvor „*World energy outlook 2015*“)

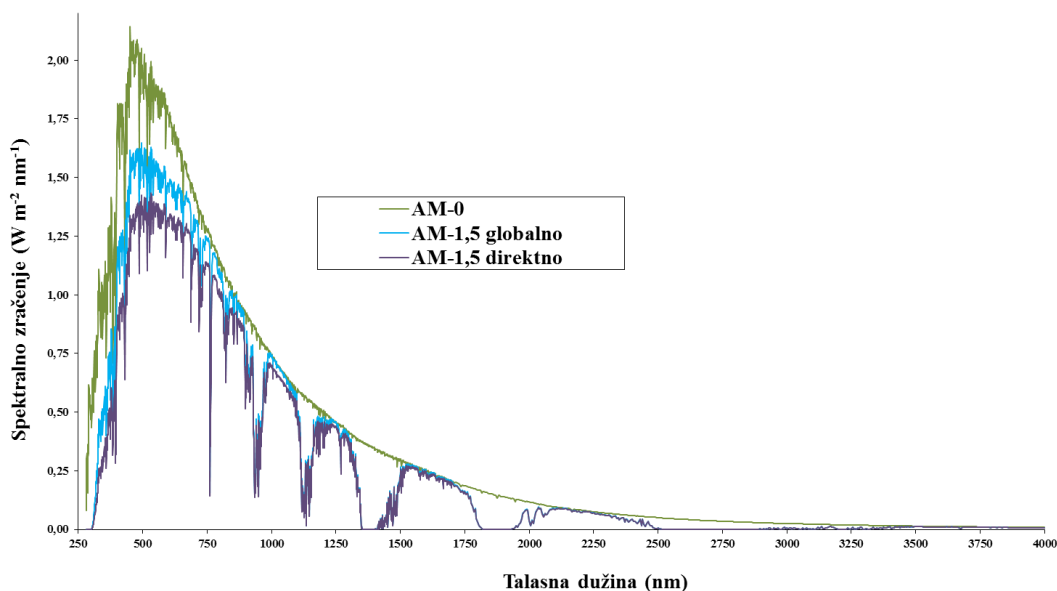
2 TEORIJSKI DEO

2.1 Obnovljivi izvori energije

2.1.1 Solarna energija

U odnosu na ostale izvore energije, Sunce ima najviše prednosti. Nema nijedne zemlje na svetu gde nema sunčeve svetlosti. Svi ostali oblici energije su upravo zavisni od same sunčeve energije, pa se samo Sunce može smatrati primarnim izvorom energije. Naime, sunčevo zračenje izaziva temperaturne promene u zemljinoj atmosferi koje utiču na energiju vetra, talasa, biomase, hidroenergiju i najzad na fosilna goriva koja u stvari predstavljaju proizvod fotosinteze u kojem inače učestvuje samo Sunce.

U toku 1 h Zemlju obasja onoliko sunčeve energije, koliko je potrebno čovečanstvu u jednoj godini [4]. Kao što je pokazano na slici 2, svake godine Zemlja primi od Sunca $4 \cdot 10^{24}$ J energije što je oko 10^4 puta više nego što je potrebno svetskoj populaciji da zadovolji svoje energetske potrebe [5].



Slika 2. Sunčev spektralni zračenje: ljubičasta - direktno zračenje na Zemlju, plava - zračenje na rubu atmosfere, zelena - zračenje u svakoj tački izvan atmosfere

Pored toga što tokom generisanja elektriciteta pomoću sunčeve energije nema emisije štetnih gasova, solarna energija u odnosu na ostale izvore energije ističe se sledećim prednostima [6]:

- Ekološki čista - tokom generisanja elektriciteta nema emisije štetnih gasova
- Ekonomska nezavisnost - za razliku od fosilnih goriva, sunčeva energija je besplatna
- Dostupnost - za razliku od fosilnih goriva, ima je u izobilju i dostupna je svima.

Glavni nedostaci upotrebe solarne energije su sledeći:

- Solarna energija ne može biti proizvedena tokom noći
- Vremenske prilike utiču na proizvodnju solarne energije
- Solarni kolektori, paneli i ćelije su još uvek skupi za širu upotrebu i zahtevaju veće površine za sakupljanje sunčeve energije

Kao što je poznato Sunce sija samo tokom dana, što znači da elektricitet ne može biti proizveden tokom noći te je skladištenje sunčeve energije veliki problem. Da bi se efikasno iskoristila sunčeva energija, neophodno je pronaći nosioca energije. Danas se vodonik (H_2) smatra glavnim nosiocem energije koji se može sintetisati na nekoliko efikasnih načina.

2.1.2 Vodonična energija - gorivo budućnosti

Kao slobodan, vodonik se u prirodi nalazi u maloj količini, a najviše je zastupljen u vodi. Na sobnoj temperaturi i na atmosferskom pritisku vodonik se nalazi u gasovitom stanju, bez boje, mirisa i ukusa, zapaljiv je i eksplozivan. Nije otrovan, ne zagađuje čovekovu okolinu. Njegovim sagorevanjem nastaje vodena para, neškodljiva po okolinu.

Vodonik se na našoj planeti ne pojavljuje u prirodnom obliku kao izvor energije, ali jeste nosilac, jer je vezan s drugim elementima. Osnovna sirovina za proizvodnju vodonika je voda, mada se još mogu koristiti metan i fosilna goriva. Međutim, da bi se vodonik koristio kao izvor energije, neophodno je da se kao primarni izvor energije za proizvodnju vodonika ne koriste fosilna goriva (ugalj, nafta, prirodni gas, biomasa), već neugljenični, obnovljivi izvori energije: hidroenergija, nuklearna energija, solarna energija i energija vetra. Vodonik se još uvek retko koristi kao glavno gorivo s obzirom

na to da se vodonik mora dobiti na jeftin i ekološki čist način. Drugi problem je transport i skladištenje, naročito ako su velike količine vodonika u pitanju [7]. Tehnologija za izdvajanje vodonika je u neprestanom razvoju. Međutim, mora se voditi računa i o ekonomskom aspektu, jer je neophodno svesti troškove na minimum, uz mogućnost proizvodnje velikih količina. Kao što je navedeno napred, s obzirom na to da Sunca ima u izobilju, potencijal vodonika dobijenog od energije Sunca je od velikog značaja.

Proizvodnja vodonika upotrebom sunčeve energije može se podeliti na tri načina [8–10]:

- Solarna toplotna konverzija,
- Fotonaponska konverzija, i
- Fotoelektrohemijska konverzija.

Kao što je već poznato, na temperaturama iznad 2000 °C, voda se razlaže na H₂ i O₂, bez elektrolize. Osnova solarne toplotne konverzije je upravo ta da se upotrebom sunčeve energije, vodonik može dobiti direktno. Međutim, usled povratne reakcije dobijenih gasova, efikasnost ovakvog načina dobijanja H₂ je izuzetno mala [11].

Pod pojmom fotonaponska konverzija podrazumeva se direktno pretvaranje Sunčevog zračenja u električnu energiju korišćenjem fotonaponskih pretvarača. Glavni problem koji se javlja kod ovakvih sistema jeste skladištenje same energije u elektrohemijским izvorima - akumulatorima, odnosno gubici koji se javljaju prilikom procesa punjenja i pražnjenja.

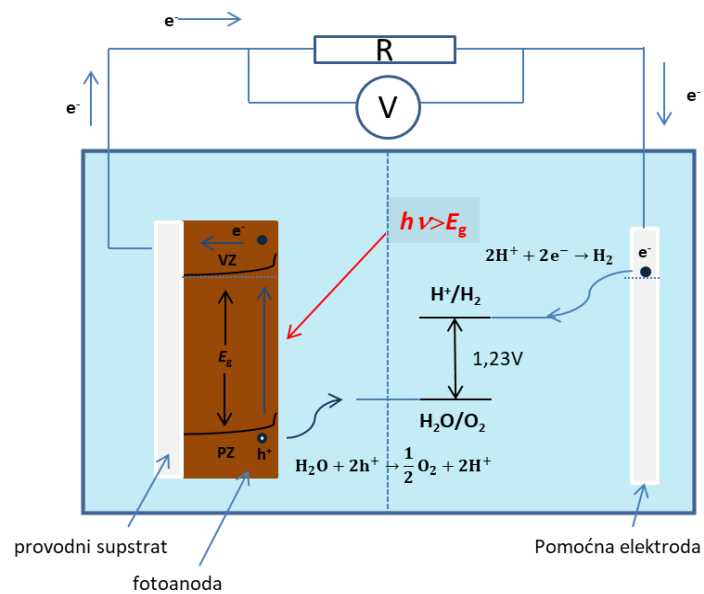
Fotoelektrohemijske ćelije za razliku od fotonaponskih ćelija kod kojih se formira p-n spoj, sastoje se od poluprovodničke anode (p- ili n-tipa) koja apsorbuje svetlost, pri čemu se konverzija energije odigrava na granici faza poluprovodnik-elektrolit. Intezivan razvoj fotoelektrohemijske je počeo davne 1972. godine kada su Fudžišima (engl. *Fujishima*) i Honda (engl. *Honda*) [12] razložili vodu na H₂ i O₂ na poluprovodničkoj fotoanodi od titan(IV)-oksida (TiO₂) pod uticajem UV-zračenja. Fotoelektrohemijske ćelije su veoma jednostavne i sastoje se od dve elektrode – poluprovodne anode i metalne katode koje su uronjene u rastvor elektrolita i izlažu se svetlosti. Kada foton sa energijom koja je jednaka ili veća od energetskeg procepa

poluprovodnog materijala „udara“ na fotokatalizator, elektron (e^-) biva ekscitovan iz valentne zone (VZ) u provodnu zonu (PZ), ostavljajući za sobom šupljinu (h^+). Tada pobuđen poluprovodnik reaguje sa adsorbovanom vodom i vraća se u svoje početno stanje, pri čemu se molekuli vode razlažu na vodonik i kiseonik [13]. Prednosti ovakvih ćelija jesu što je sam sistem veoma jednostavan, odnosno uređaj ne zahteva generator ili elektrolizer [14]. Spoj poluprovodnik/elektrolit se veoma lako formira (poluprovodnik je uronjen u rastvor elektrolita), pri čemu je cena dobijanja vodonika znatno smanjena u odnosu na ostale vidove konverzije energije u vodonik. Ograničenja fotoelektrohemijskih ćelija ogledaju su u još uvek maloj efikasnosti ćelija koja su određena apsorpcijom svetlosti i karakteristikama poluprovodnih materijala-energija energetskog procepa, transfer elektrona i struktura zona, te su brojne studije posvećene dizajniranju, pripremi, procesiranju i modifikovanju fotoaktivnih poluprovodnika [15, 16].

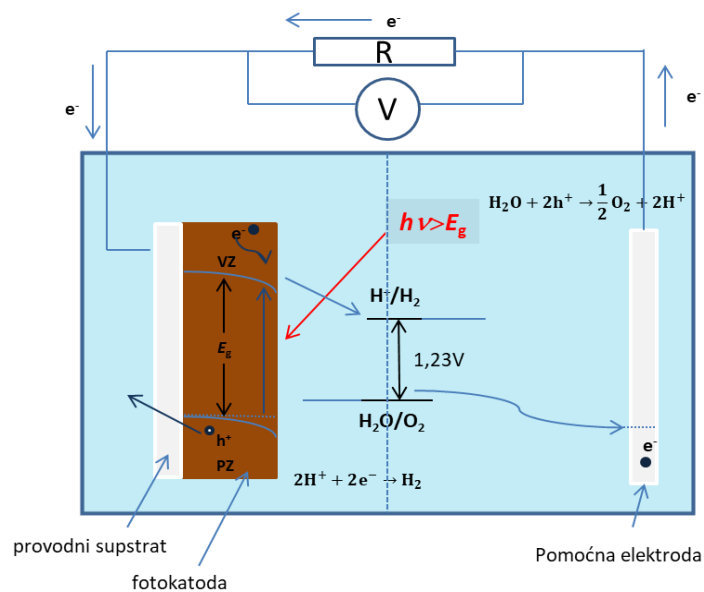
2.2 Fotoelektrohemijska elektroliza vode

Fotoelektrohemijska elektroliza vode predstavlja ekološki značajan proces pri kome fotoelektroda (n- ili p-tipa) u fotoelektrohemijskoj ćeliji (slike 3 i 4) apsorbuje sunčevu svetlost i razdvaja vodu direktno na H_2 i O_2 .

Fotoelektroda je napravljena od substrata na koji je nanešen fotoaktivni materijal. Samim tim fotoelektrohemijska ćelija (engl. *photoelectrochemical cell*, PEC) (slika 3) predstavlja heterogen fotoreaktor. Sud je transparentan za vidljivu svetlost ili je opremljen optičkim prozorom koji omogućava da svetlost stigne do fotoelektrode. Geometrija fotoćelije odnosno fotoreaktora treba da obezbedi maksimalno moguću izloženost svetlosti, tako da fotoni mogu da stignu na fotoelektrodu. Sud bi takođe trebalo da sadrži i membranu čija je uloga sprečavanje povratne reakcije odnosno rekombinacije proizvoda fotoelektrolize, kao i mogućnosti stvaranja eksplozivne smeše između H_2 i O_2 . Takođe, sud treba da bude otporan na elektrolite koji se koriste za fotolizu. Princip rada PEC zasniva se na konverziji energije Sunca u električnu energiju unutar suda u kojem se nalazi vodeni elektrolit [17, 18]. Najčešće korišćeni fotoaktivni materijali su poluprovodnici - oksidi metala ili sulfidi ili konvencionalni fotonaponski materijali. Fotoelektroda može biti n- ili p-tipa ili kombinacija n- i p-tipa.



Slika 3. Šema fotoelektrohemijske ćelije u kojoj se odigrava razgradnja vode na fotoanodi



Slika 4. Šema fotoelektrohemijske ćelije u kojoj se odigrava razgradnja vode na fotokatodi

2.2.1 Osnovni princip rada fotoelektrohemijske ćelije

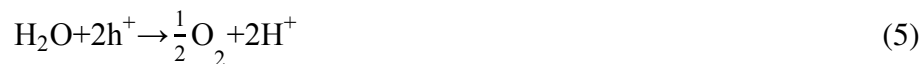
PEC ćelija se sastoji od dve elektrode – radne i pomoćne. Radna elektroda napravljena je od poluprovodnika p- ili n-tipa, dok se za pomoćnu elektrodu za sada najčešće koristi platina (Pt). Međutim, da bi se odredio potencijal radne elektrode, dodaje se i referentna elektroda. Sve tri elektrode su povezane na potenciostat koji daje strujno-naponsku karakteristiku. Kada se jednom osvetli, fotoni sa jednakom ili većom energijom od energetskog procepa (E_g) poluprovodnika stvaraju eksciton¹ koji se nakon toga razdvaja na parove elektron (e^-) – šupljina (h^+) na radnoj elektrodi (jednačina 1). Ovako nastali fotoelektroni ili šupljine u zavisnosti od tipa poluprovodnika mogu reagovati sa redoks parom koji se nalazi u elektrolitu, preskokom na poslednji polupopunjeni, Fermijev nivo (E_f), pri čemu se odigrava fotoelektrohemijska reakcija. Ukoliko se radi o elektrodi p-tipa, šupljine će reagovati sa OH^- -jonima iz rastvora, pri čemu se kao proizvod oksidacije dobija O_2 (jednačina 2). Sa druge strane, fotogenerisani elektroni iz provodne zone se prebacuju preko spoljašnjeg kola na katodu na kojoj se odigrava razgradnja vode kako bi se dobio H_2 (jednačina 3). Zbirna reakcija data je u jednačini 4.



U slučaju elektrode n-tipa, kao i u slučaju kod poluprovodnika p-tipa, nakon stvaranja ekscitona koji se razdvaja na elektrone i šupljine (jednačina 1), šupljine reaguju sa molekulima vode pri čemu se dobijaju kiseonik i H^+ - joni (jednačina 5). H^+ - joni se zatim unutar rastvora kreću ka katodi. Istovremeno, fotoekscitovani elektroni sa fotoanode putem spoljašnjeg polja idu ka katodi gde učestvuju u redukciji H^+ - jona u H_2

¹ Eksciton predstavlja kvazi česticu neutralnog stanja kod koga su elektron i šupljina povezani elektrostatičkim Kulonovim silama. Eksciton se formira kada materijal apsorbuje foton veće energije nego što je njegov energetski procep. Nakon apsorbovanja, foton ekscituje elektron iz valentne zone u provodnu zonu, pri čemu za sobom ostavlja pozitivno naelektrisanu šupljinu. Eksciton se razdvaja slobodne elektrone i šupljine nakon delovanja električnog polja, toplote, itd.

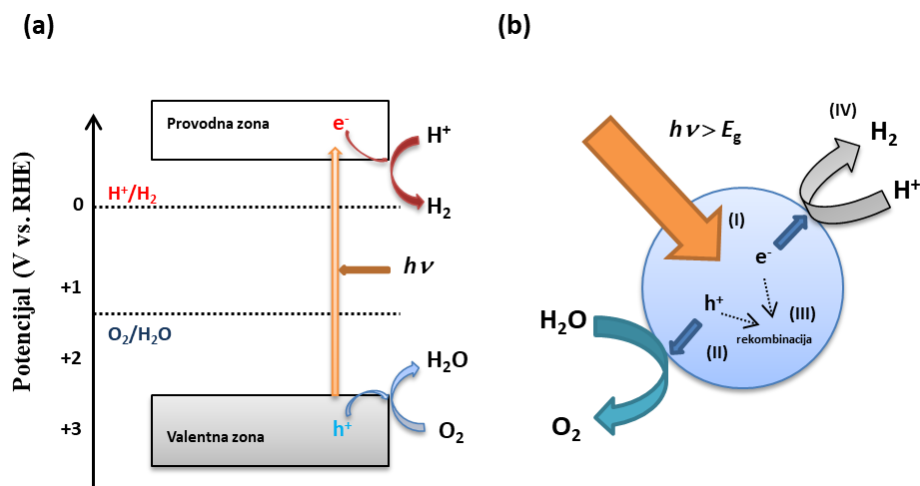
(jednačina 6). Zbirna reakcija fotoelektrohemijske elektrolize u slučaju n-tipa poluprovodnika data je u jednačini 7.



Kada su E_f poluprovodnika i redoks potencijal na istom nivou sa obe strane međupovršine poluprovodnik/elektrolit uspostavljena je ravnoteža, tako da se prenos naelektrisanja zaustavlja, a samim tim i generisanje fotonapona. Ovde je bitno napomenuti da su glavni parametri za spontano odigravanje fotoelektrolize vode, pozicija ivica valentne i provodne zone. Naime, poluprovodnik mora da ima energiju provodne zone veću od redoks potencijala i energiju valentne zone manju od oksidacionog potencijala i energetski procep oko 2 eV [19].

Na slici 5a prikazan je osnovni princip rada elektrolize vode na čestici poluprovodnika koji je identičan fotoelektrohemijskoj elektrolizi vode. Nakon zračenja svetlosti sa energijom većom ili jednakom energetskom procepu fotokatalizatora, elektroni iz valentne zone su pobuđeni u provodnu zonu, ostavljajući za sobom šupljinu. Fotogenerisani elektroni i šupljine, nastali na ovakav način, učestvuju u daljim oksidacionim i redukcionim reakcijama. Da bi se odigrala elektroliza vode, dno provodne zone mora biti negativnije od redukcionog potencijala $\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2$ (0 V vs. SHE pri pH=0), dok vrh valentne zone mora biti pozitivniji od oksidacionog potencijala $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2$ (1,23 V vs. SHE). Stoga, energija fotona koja je neophodna da bi se odigrala fotoelektroliza vode iznosi 1,23 eV, što odgovara talasnoj dužini od 1000 nm. Međutim, realni napon pri kojem se odigrava fotoliza je veći i iznosi oko 1,8 eV, zbog moguće rekombinacije elektrona i šupljina, kao i termodinamičkih gubitaka unutar sistema. Najmanji energetski procep koji je do sada postignut iznosi 2,3 eV [20]. Poluprovodnici sa manjim energetskim procepima zahtevaju prednapon ili spoljašnje redoks reagense kako bi se reakcija odigravala. Alternativno, mogu se kombinovati dva ili više materijala. Svi ovi faktori moraju biti razmotreni pre nego što se krene sa pripremom i testiranjem fotoelektrohemijske elektrolize [21].

Kao što je pokazano na slici 5b, fotoelektrohemijska elektroliza vode na fotokatalizatoru se odigrava u 4 stupnja: (1) fotokatalizator apsorbuje energiju veću od energetskog procepa samog poluprovodnika i generiše u masi fotopobuđene parove elektron – šupljina ($e^- - h^+$), (2) fotopobuđeni nosioci naelektrisanja se razdvajaju i migriraju na aktivna mesta površine fotokatalizatora bez rekombinacije, (3) paralelno sa stupnjem (2) može da dođe do rekombinacije fotogenerisanih parova $e^- - h^+$ na radijativni ili neradijativni način, kao i do zarobljavanja parova unutar defekata u masi ili na aktivnoj površini i (4) elektroni i šupljine stižu do aktivnih mesta na površini fotokatalizatora gde se odigrava oksidacija i redukcija vode pri čemu se dobija smeša H_2 i O_2 u odnosu 2:1.



Slika 5. a) Osnovni princip rada fotoelektrohemijskog razlaganja vode na poluprovodniku b) Proces koji se dešavaju tokom fotoelektrohemijske elektrolize vode na čestici poluprovodnika

Prva dva stupnja značajno zavise od strukturnih i elektronskih karakteristika poluprovodnika. Ukoliko fotokatalizator apsorbuje više sunčeve svetlosti, više će biti generisano slobodnih nosioca naelektrisanja, odnosno parova $e^- - h^+$ koji će biti sposobni da razlažu vodu. Defekti u ovom slučaju deluju kao rekombinacioni centri koji uzrokuju rekombinovanje između elektrona i šupljina, što za posledicu ima pretvaranje energije u toplotu ili zračenje umesto razlaganja vode na H_2 i O_2 . Sa povećanjem stepena kristaliničnosti, gustina defekata se smanjuje što se može postići sinterovanjem fotokatalizatora. Sa druge strane, sa smanjenjem veličine čestica, može se povećati fotokatalitička aktivnost poluprovodnika, jer je smanjen difuzioni put koji

fotogenerisani elektroni i šupljine treba da pređu do aktivnih centara na površini. Četvrti stupanj zavisi od broja aktivacionih centara na površini fotokatalizatora i od same površine fotokatalizatora. Naime, na površini fotokatalizatora postoje aktivni centri na kojima reaktanti teže da reaguju sa fotogenerisanim slobodnim nosiocima naelektrisanja pri čemu će nastati novi proizvodi. Veća površina znači više reakcionih centara za oksido-redukcione reakcije s tim što se kod fotoelektrohemijskih ćelija oksidacija dešava na fotoanodi, dok do redukcije dolazi na fotokatodi. Za ovo su potrebni materijali sa poroznom strukturom ili manjom veličinom čestica. Ovaj korak se može ubrzati dodavanjem kokatalizatora kao što su na primer platina (Pt) i paladijum (Pd), ili oksidi prelaznih metala (na primer NiO_x , RuO_2) na površinu fotokatalizatora tako što se disperguju nanočestice, veličine < 50 nm [22]. Hetero spoj koji se formira između poluprovodnika i kokatalizatora daje unutrašnje električno polje koje olakšava razdvajanje parova $e^- - h^+$ i utiče na brži transport nosioca naelektrisanja. Štaviše, ovi kokatalizatori poseduju bolju provodnost, manji nadnapon i veću katalitičku aktivnost nego sami poluprovodnici, tako da oni mogu da budu aktivni centri za odvijanje fotokatalitičkih reakcija. Međutim, kod malih čestica može da se javi kvantno ograničenje veličine zrna koji će dovesti do pomeranja u apsorpcionom spektru i do širenja energetskog procepa materijala, dok se poroznost strukture može smanjiti sa povećanjem temperature sinterovanja. Stoga, treba naći odgovarajuću ravnotežu između ovih faktora i napraviti takav fotokatalizator koji će imati što veću efikasnost [23, 24]. Da bi se postigla što većá efikasnost fotokatalize, trebalo bi prvo razumeti koji su faktori koji utiču na istu. Iz napred navedenog može se videti da su u pitanju apsorpcija svetlosti, kristaliničnost fotokatalizatora i površina fotokatalizatora. Apsorpcija svetlosti se može analizirati uz pomoć UV-*vis* spektroskopije. Kristaliničnost se može izmeriti iz poluširine pikova na XRD difraktogramu ili pomoću visoko-rezolucionog transmisionog elektronskog mikroskopa. Specifična površina fotokatalizatora se određuje uz pomoć BET merenja.

2.2.2 Zahtevi koje treba da ispuni dobar fotokatalizator

Fotokatalizatori koji se koriste u elektrolizi vode moraju da zadovolje nekoliko kriterijuma imajući u vidu poluprovodna i elektrohemijaska svojstva samog fotokatalizatora: sposobnost apsorpcije u vidljivom delu sunčevog spektra sa

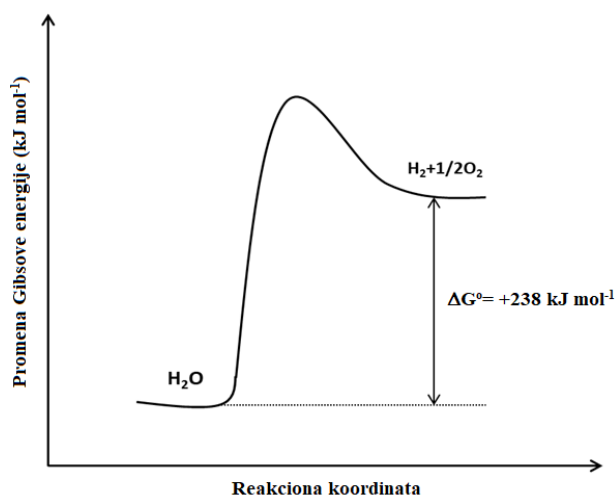
odgovarajućim ivicama energetskog procepa, efikasno razdvajanje naelektrisanja, smanjenje energetskih gubitaka koji se odnose na transport šupljina i elektrona kao i rekombinaciju parova $e^- - h^+$, velika koroziona stabilnost i mala proizvodna cena.

Termodinamički gledano, fotoelektrohemijska elektroliza vode nije spontana reakcija, kao što je pokazano u jednačinama 4 i 7, te je za njeno odigravanje potrebno uložiti energiju iz okoline. Promena standardne Gibsove energije (ΔG°) za njeno odigravanje iznosi $+238 \text{ kJ mol}^{-1}$ (slika 6) [25, 26]. S obzirom na to da reakcija nije spontana, pri standardnim uslovima ($T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 1 \text{ bar}$) standardnoj promeni Gibsove energije odgovara minimalni napon ćelije, ΔE koji je potrebno dovesti iz okoline od 1,23 V (jednačina 8).

$$\Delta G = nF\Delta E \quad (8)$$

gde n predstavlja broj razmenjenih elektrona po proizvodu, a F Faradejevu konstantu. Negativni potencijal sa jedne strane i pozitivna Gibsova energija sa druge strane ukazuju da proces nije termodinamički spontan, tako da je neophodna dodatna slobodna energija da bi se reakcija odigravala. Tokom fotoelektrohemijske elektrolize, slobodna energija se generiše tokom ekscitacije nosilaca naelektrisanja na jednom ili više fotoapsorbera nakon apsorpcije solarnih fotona.

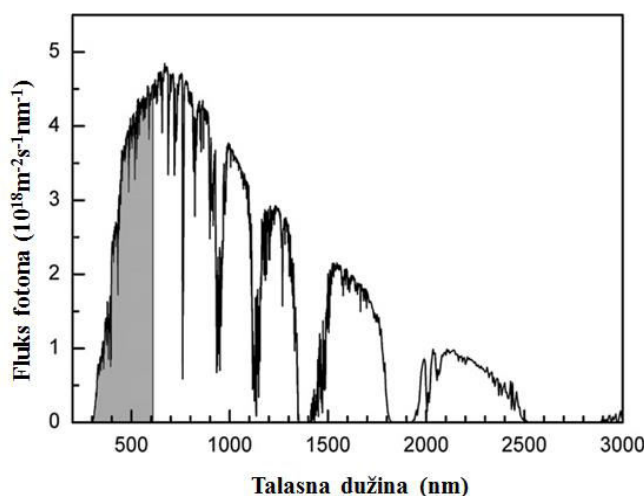
Polureakcije formiranja H_2 i O_2 su date u jednačinama (5) i (6).



Slika 6. Promena Gibsove energije za fotoelektrohemijsku elektrolizu vode

2.2.2.1 Sposobnost apsorpcije vidljive svetlosti

Spektralni region (slika 7) u kome fotokatalizatori apsorbuju svetlost određen je energetskim procepom (E_g) materijala poluprovodnika (slika 8). Minimalni E_g određen je energijom fotona koja je neophodna za fotoelektrohemijsko razlaganje vode (1,23 eV) zajedno sa termodinamičkim gubicima koji u proseku iznose oko 0,4 eV, kao i nadnaponima koji bi trebalo da budu dovoljni za relativno brzo odigravanje reakcije (0,4–0,6 eV).



Slika 7. Intenzitet sunčeve svetlosti vs. talasna dužina

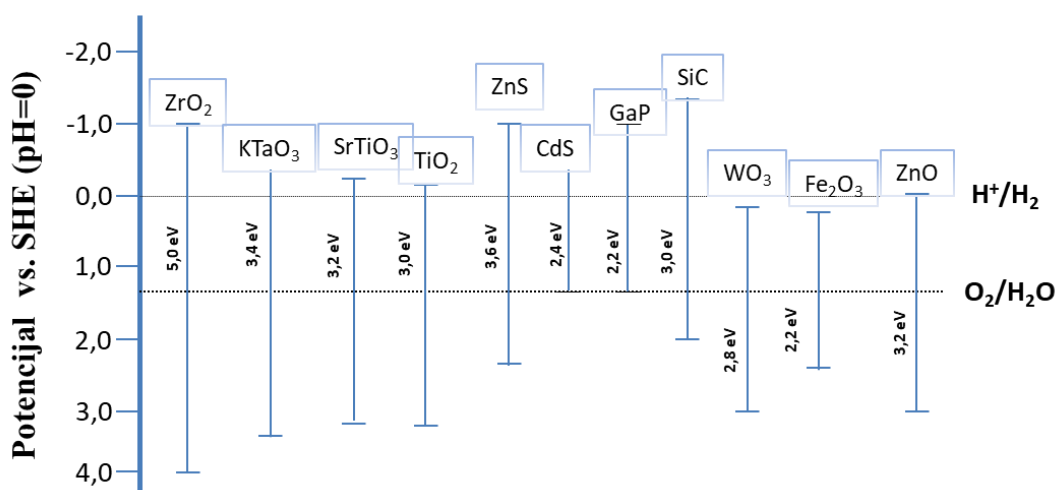
Kao rezultat, E_g bi trebalo da bude oko 1,9 eV što odgovara talasnoj dužini od 625 nm. Ispod 400 nm intenzitet sunčeve svetlosti brzo pada što nameće gornju granicu E_g od 3,1 eV. Stoga, optimalni E_g bi trebalo da se nalazi između 1,9 i 3,1 eV, da bi materijal apsorbovao zračenje u vidljivom delu spektra [27]. Marfi (engl. *Muphy*) i saradnici [28] su predložili maksimalnu efikasnost od 16,8% koju bi trebalo da postigne poluprovodnik sa E_g od 2,03 eV.

2.2.2.2 Ivice energetskog procepa

Redoks potencijali oksido-redukcionih reakcija određuju mogućnost upotrebe poluprovodnih fotokatalizatora i to pozicijom valentnih i provodnih zona, te je njihova upotreba samim tim ograničena. Oksidacioni i redukcionni potencijal fotokatalizatora bi trebalo da se nalaze u okviru energetskog procepa (slika 5a) što za posledicu ima dva osnovna zahteva za dobijanje H_2 , a tiče se elektronske strukture poluprovodnika: (1) energetski procep bi trebalo da iznosi između $1,23 \text{ eV} < E_g < 3,26 \text{ eV}$, (2) ivice zona

bi trebalo da se nalaze tako da maksimum valentne zone kod n-tipa poluprovodnika treba da bude negativniji nego oksidacioni potencijal O_2/H_2O , dok Fermijev nivo treba da bude veći od redukcionog potencijala H^+/H_2 . Kod p-tipa poluprovodnika, Fermijev nivo treba da bude niži od oksidacionog potencijala O_2/H_2O , dok minimum provodne zone treba da bude veći od redukcionog potencijala H^+/H_2 . Što se tiče termodinamičkog pristupa fotoelektrohemijskoj elektrolizi vode, reakcija bi trebalo da se odigrava spontano ukoliko se koriste poluprovodnici koji zadovoljavaju prethodno navedene zahteve.

Ukoliko potencijal valentne zone nije dovoljno pozitivan za oksidaciju vode ili ukoliko potencijal provodne zone nije dovoljno negativan za redukciju protona, elektroliza će se sporije odigravati, te je neophodno nametnuti nadnapon iz spoljašnjeg izvora električne energije [29].



Slika 8. Energetski procep i ivice energetskih procepa poluprovodnika

Kao što se vidi na slici 8, od oksida metala jedino oksidi tipa TiO_2 , $SrTiO_3$ i ZnO mogu da zadovolje kriterijume za fotolizu vode. Međutim, efikasnost konverzije sunčeve svetlosti je izuzetno mala jer sva tri materijala apsorbuju UV vidljivi deo spektra (manje od 4% od ukupnog zračenja Sunca) [30]. Za okside metala sa manjim energetskim procepom kao što su Fe_2O_3 i WO_3 , potencijali za provodnu zonu nisu dovoljno negativni i zato je neophodan spoljašnji izvor napona kako bi se fotoliza odigravala. Pored toga, provodnost Fe_2O_3 je loša i njegov difuzioni put nosioca naelektrisanja (srednja dužina šupljina ili elektrona od trenutka kad su nastali do

trenutka kad počinje njihova rekombinacija) je veoma kratak što obično rezultira u značajnoj rekombinaciji tokom PEC razlaganja vode [31]. Karakteristike fotokatalizatora (apsorpcija svetlosti, električna svojstva, nivoi energetske zone, kao i hemijska stabilnost) mogu se poboljšati nanostrukturiranjem materijala (smanjenjem veličine zrna) ili hemijskim modifikacijama kao što su dopiranje raznim elementima, dizajniranje heterospojeva i modifikacija površine fotokatalizatora kokatalizatorom.

2.2.2.3 Razdvajanje naelektrisanja i njihov transport

Razdvajanje/transport fotogenerisanih parova $e^- - h^+$ i rekombinacija su dva procesa koji su u stalnoj kompeticiji i utiču na efikasnost fotokatalizatora. Da bi bila veća efikasnost, neophodno je da fotogenerisani parovi budu razdvojeni i transportovani do aktivacionih centara gde će se odigravati oksido-redukциони procesi. Do rekombinacije može doći direktnim prelaskom elektrona iz provodne u valentnu zonu ili indirektnim putem na strukturnim defektima u kristalnoj rešetci (kiseonične ili katjonske vakancije). Pored ovih rekombinacionih centara, postoje i tzv. plitki rekombinacioni centri koji predstavljaju centre blizu energetske zone vrha valentne i dna provodne zone [32]. Međutim, povećanjem kristaliničnosti materijala, gustina ovih rekombinacionih centara može biti smanjena [33]. Efikasan transport naelektrisanja zahteva da dužina difuzionog puta naelektrisanja bude veća od veličine čestice ili duže vreme života nosilaca [27], naročito u slučaju poluprovodnika sa indirektnim energetske procepom. Smanjenjem veličine zrna, povećava se mogućnost nosilaca naelektrisanja da efikasno difunduju do površine.

2.2.2.4 Hemijska stabilnost

Otpornost na foto- i elektrohemijску koroziju i procese rastvaranja su kriterijumi koji ograničavaju primenu mnogih fotoaktivnih materijala. Neoksidni materijali (Si, GaAs, GaP, CdS itd.) korodiraju u vodi ili formiraju tanke oksidne slojeve koji onemogućavaju transport naelektrisanja između poluprovodnika i elektrolita. Oksidi poluprovodnika su stabilniji, međutim oni podležu anodnoj i katodnoj dekompoziciji [32]. Međutim, ukoliko je kinetika prenosa naelektrisanja brža nego reakcija anodne dekompozicije, fotokorozija može biti sprečena. Na primer, TiO_2 i SnO_2 pokazuju izuzetnu stabilnost u širokom opsegu pH-vrednosti i datim naponima, dok ZnO pri

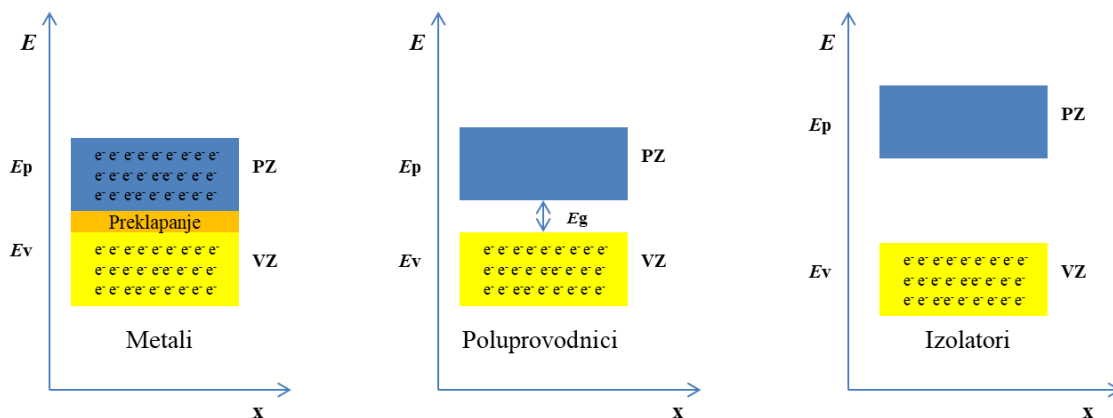
zračenju svetlosti podleže razlaganju u vodenim rastvorima. Sa druge strane stabilnost Fe_2O_3 zavisi od prisustva dopanata, pH kao i stehiometrije kiseonika. Generalno, materijali sa većim energetskeg procepom su stabilniji u odnosu na materijale sa manjim energetskeg procepom što je u suprotnosti sa prvim zahtevom odnosno apsorpcijom u vidljivom delu spektra [34].

2.3 Primena nanostrukturiranih materijala pri izradi fotoanoda

Tokom poslednjih par godina, nanomaterijali i nanotehnologija doživljavaju pravu ekspanziju u oblasti medicine, elektronike, optoelektronike, zaštiti životne sredine i drugim tehnološkim disciplinama. Glavni razlog su jedinstvena fizičko-hemijska svojstva nanomaterijala u poređenju sa drugim materijalima, kao i potencijalna primena u raznim tehnologijama uključujući i konverziju energije. Nanostrukturirane poluprovodničke fotoelektrode su istraživane za veći broj sistema, obično jednokomponentnih nanomaterijala kao što su TiO_2 [35–40], CdS , WO_3 , ZnO [41–46], Fe_2O_3 [47–51]. U odnosu na druge materijale, nanostrukturirane fotoelektrode obezbeđuju veliku specifičnu površinu za odigravanje redoks reakcije, pa je samim tim značajno povećana efikasnost. Međutim, ne mora uvek da znači da će manje čestice dati veću efikasnost u odnosu na druge materijale. Naime, kod nanomaterijala se javlja efekat kvantnog ograničenja veličine kristalita koji nastaje kada veličina kristalita postane jednaka ili manja od veličine veličine ekscitona. Nosioći naelektrisanja su onda ograničeni u prostoru što povećava energiju. Zato veličina ekscitona razdvaja prelaz između kristalnog režima i režima gde optička i elektronska svojstva zavise od veličine nanokristala. Ovo ograničenje dovodi do modifikacije raspodele elektrona što dovodi do širenja energetskeg procepa [52]. Kod nanomaterijala, smanjena je i mogućnost rekombinacije elektrona i šupljina, jer je smanjen difuzioni put koju šupljine treba da pređu da bi difundovale do međupovršine fotoanoda/elektrolit i tu izvršile oksidaciju vode, što je naročito bitno za poluprovodnike sa kratkom difuzionom dužinom šupljina, kao što je Fe_2O_3 [53]. Najzad, u poređenju sa konvencionalnim planarnim fotoelektrodama, depozicija nanomaterijala na provodne supstrate formira antirefleksioni sloj, te gubitak energije usled refleksije svetlosti može biti smanjen [53, 54].

2.4 Poluprovodnici

Poluprovodnici se obično definišu kao materijali čija se električna otpornost nalazi u opsegu $10^{-2} - 10^9 \Omega \text{ cm}^{-1}$. Takođe poluprovodnici se mogu definisati i kao materijali kod kojih je energetska procepa u opsegu 0,5 – 3,5 eV [55]. Energetski procep, E_g predstavlja razliku energije između procepa valentne, E_v i provodne zone E_p . Valentnu zonu čine vakancije (šupljine, h^+) odnosno upražnjena mesta koja su nastala nakon prelaska elektrona iz valentne u provodnu zonu. Provodnu zonu čine slobodni elektroni (slobodni elektroni su oni elektroni koji imaju veću energiju od energije valentne zone) koji su oslobođeni uticaja jezgra i kreću se slobodno kroz materijal. Provodna zona je od valentne zone razdvojena nizom energetskih nivoa koje elektroni ne mogu da zauzimaju i koji se zbog toga, naziva zabranjenom zonom, E_g . Širina zabranjene zone direktno utiče na optičke i električne svojstva materijala u čvrstom stanju. Izolatori i poluprovodnici imaju iste zajedničke osobine-valentna zona je popunjena elektronima dok je provodna zona prazna, jedino je razlika u širini zabranjene zone. Kod izolatora, širina zabranjene zone se nalazi u opsegu 3 – 12 eV, dok je kod poluprovodnika ona manja od 3,5 eV. Broj pokretljivih elektrona kod poluprovodnika je mali. Taj broj se može povećati povišenjem temperature ili fotoekscitacijom elektrona čime se veći broj elektrona pobuđuje iz valentne u provodnu traku, pri čemu nastaju pozitivni nosioci naelektrisanja odnosno šupljine [56]. Kod provodnika, valentna i provodna zona se preklapaju ili dodiruju, odnosno nema zabranjene zone (slika 9).



Slika 9. Šematski prikaz energetskih zona metala, poluprovodnika i izolatora

S obzirom na to da se emisija fotona dešava pri energiji većoj od E_g , pri fotoelektrohemijskom razlaganju vode, talasna dužina apsorbirane svetlosti određena je širinom energetskeg procepa poluprovodnika.

Pokazano je da dopiranje poluprovodnika utiče na povećanje električne provodnosti, σ . Specifična provodnost poluprovodnika, σ , data je sledećom jednačinom:

$$\sigma = en\mu \quad (9)$$

gde je n broj nosilaca naelektrisanja, e naelektrisanje, a μ pokretljivost nosioca naelektrisanja. Usled dejstva sile električnog polja, elektroni će se ubrzavati. Usled interakcije sa kristalnom rešetkom materijala, kao posledica vibriranja atoma i defekata, nosioci naelektrisanja će veoma brzo dostići brzinu kretanja, v , tako da će gustina struje, j , biti:

$$j = env \quad (10)$$

Kako je brzina kretanja nosilaca naelektrisanja, v , proporcionalna sili, F , koja na njih deluje:

$$v = \mu F \quad (11)$$

Jednačina (9) postaje Ohmov zakon,

$$j = \sigma F \quad (12)$$

Specifična otpornost materijala, ρ , jeste recipročna vrednost specifične provodnosti:

$$\rho = 1/\sigma \quad (13)$$

Otpornost, R , i provodnost, G , su povezane preko sledeće jednačine:

$$R = 1/G = \rho A/l \quad (14)$$

$$G = 1/R = \sigma A/l \quad (15)$$

gde je A površina uzorka, l debljina uzorka

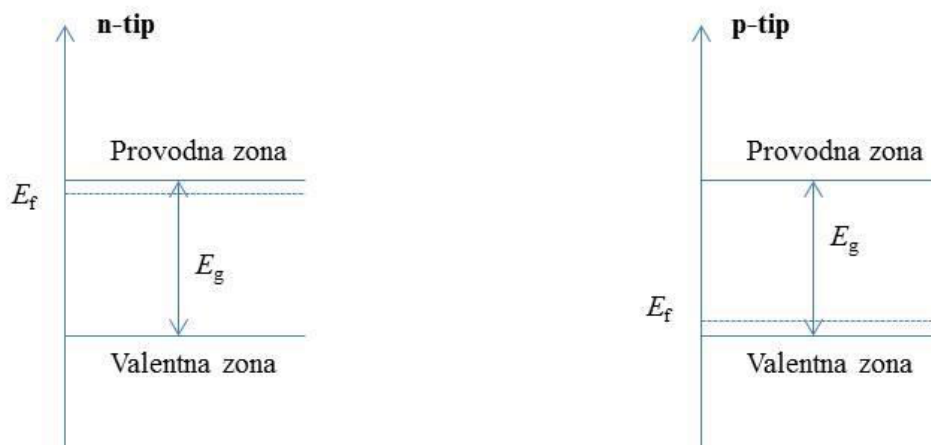
Iz jednačine (14) može se videti da je otpornost materijala proporcionalna debljini i obrnuto proporcionalna površini uzorka, što znači da u praktičnoj upotrebi materijala

posebno treba obratiti pažnju na geometriju uzoraka, jer ona bitno utiče na otpornost materijala [57].

U zavisnosti od željene primene poluprovodnika, poluprovodnici mogu biti p- i n-tipa. Ukoliko su većinski nosioci naelektrisanja šupljine, u pitanju je p-tip poluprovodnika, a ukoliko su elektroni, u pitanju je n-tip poluprovodnika. Pored navedenih veličina, za poluprovodnike je bitna i još jedna veličina, tzv. Fermijeva funkcija odnosno Fermi-Dirakova raspodela, koja opisuje verovatnoću, $f(E-E_f)$ da će dostupno energetska stanje biti zauzeto na datoj temperaturi (T, K) (jednačina 16).

$$f(E-E_f) = \left[1 + e^{\frac{(E-E_f)}{k_B T}} \right]^{-1} \quad (16)$$

gde E predstavlja energiju, E_f - Fermijev nivo koji se definiše kao energija na kojoj je verovatnoća nalazanja elektrona 50% i k_B - Bolcmanova konstanta. Položaj Fermijevog nivoa zavisi od tipa poluprovodnika.



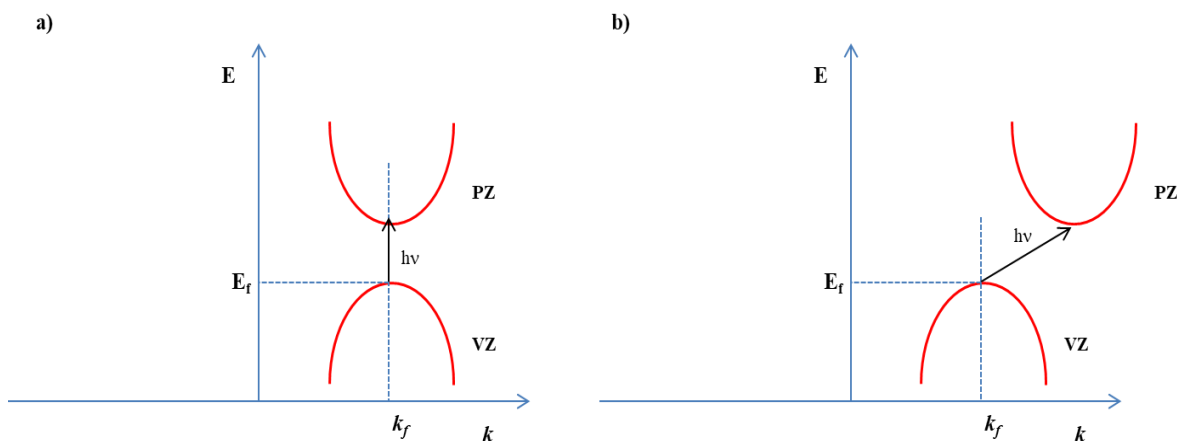
Slika 10. Položaji Fermijevog nivoa kod n- i p-tipa poluprovodnika

Kod n-tipa poluprovodnika, Fermijev nivo je pozicioniran bliže provodnoj zoni, dok je kod p-tipa poluprovodnika Fermijev nivo pozicioniran bliže valentnoj zoni (slika 10).

Poluprovodnici se takođe mogu podeliti i na direktne i indirektne poluprovodnike, što zavisi od širine zabranjene zone, E_g . Ukoliko se minimum provodne zone i maksimum valentne zone nalaze na istom talasnom broju, k , takav

materijal se naziva poluprovodnik sa direktnim energetskim procepom. Međutim, često ne dolazi do preklapanja, odnosno minimum provodne i maksimum valentne zone poluprovodnika se nalaze na različitim talasnim brojevima, te se onda govori o poluprovodnicima sa indirektnim energetskim procepom (slika 11) [58].

Kada poluprovodnik reaguje sa svetlošću određene talasne dužine, dolazi do pomeranja elektrona iz valentne u provodnu zonu i pri tome nastaju parovi $e^- - h^+$. Fotoekscitacija se lakše odvija u poluprovodnicima sa direktnim procepom, jer ekscitovani elektron ne menja talasnu dužinu, što nije slučaj kod poluprovodnika sa indirektnim energetskim procepom [32]. Kod materijala sa indirektnim energetskim procepom, pri prelazu elektrona sa vrha valentne na dno provodne zone usled apsorpcije fotona mora da učestvuje i fonon². Zbog toga je dubina prodiranja svetlosti veća u ovim materijalima, odnosno apsorpcioni koeficijent je mali te su neophodni deblji filmovi da bi apsorbovali više fotona.



Slika 11. Struktura elektronskih zona blizu Fermijevog nivoa, E_f kod poluprovodnika sa (a) direktnim i (b) indirektnim energetskim procepom

2.5 Međupovršina poluprovodnik/elektrolit

Princip rada fotoelektrohemijske ćelije zasniva se na Bekerelovom efektu (engl. *Becquerel*, 1839. godine). Prema Noziku (engl. *Nozik*), Bekerel je prvi demonstrirao fotoelektrohemijski eksperiment [59]. On je u rastvor elektrolita stavio AgCl elektrodu koju je povezao sa pomoćnom elektrodom i pokazao da se ozračivanjem

² Fonon predstavlja kvant energije oscilovanja jona kristalne rešetke na nekoj temperaturi

AgCl elektrode generiše struja. Daljim istraživanjima je dokazao da se struja ne generiše zahvaljujući termalnom efektu, već zbog fotohemijskih reakcija u čvrstom stanju koje se odigravaju na međupovršini poluprovodnik/elektrolit. Drugim rečima, Bekerelev efekat nastaje kao posledica formiranja spoja poluprovodnik/elektrolit [59].

Međupovršina poluprovodnik/elektrolit se obično definiše pomoću Gerišerovog (nem. *Gerischer*) modela [22].

Kada se dve faze različitih hemijskih potencijala dovedu u kontakt, faza koja ima negativniji potencijal težiće da prebaci elektrone u fazu sa pozitivnijim hemijskim potencijalom. Transfer naelektrisanja će se odigravati dok se ne uspostavi ravnoteža. Kada se ravnoteža uspostavi, jedna faza će imati višak pozitivnog, dok će druga faza imati višak negativnog naelektrisanja. Kada poluprovodnik dođe u kontakt sa elektrolitom, H^+ - i OH^- - joni će se neprekidno apsorbovati i desorbovati sa površine.

Transport naelektrisanja dovodi do stvaranja novog sloja, tzv. zone prostornog naelektrisanja na strani poluprovodnika, čija širina je data sledećom jednačinom (17).

$$W_{sc} = \left(\frac{2\Delta\Phi_{sc}\varepsilon\varepsilon_0}{qN_d} \right)^{1/2} \quad (17)$$

$\Delta\Phi_{sc}$ predstavlja pad potencijala, ε dielektričnu konstantu poluprovodnika, ε_0 permitivnost, q elementarno naelektrisanje, N_d gustina koncentracije nosilaca naelektrisanja.

U isto vreme na strani elektrolita se formira Helmholtzov sloj, odnosno potencijalna barijera koja se sastoji od jona adsorbovanih na površini poluprovodnika (H^+ - i OH^- - joni) i najbližih jona iz rastvora, čija širina iznosi svega nekoliko Å zbog velike koncentracije jona [60].

Redoks potencijal rastvora elektrolita, E_{redox} i hemijski potencijal poluprovodnika, $E_{F,redox}$ su povezani sledećom jednačinom [61].

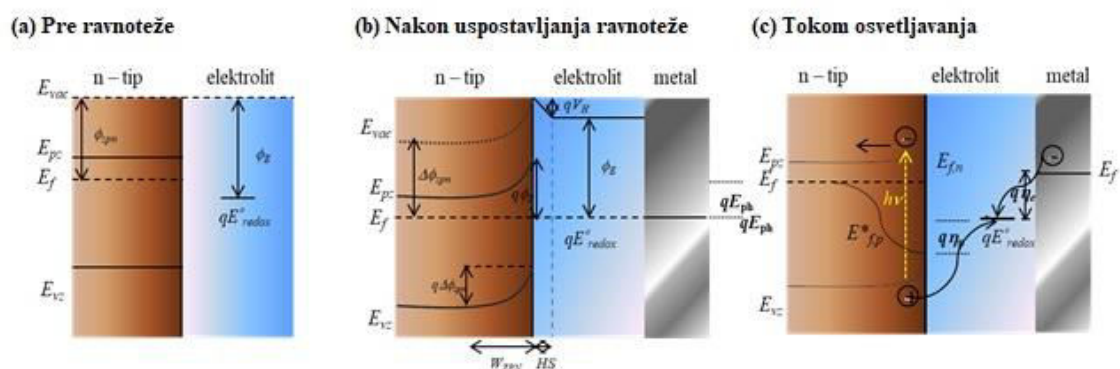
$$E_{F,redox} = -4,5eV - e_0E_{redox}(SHE) \quad (18)$$

gde e_0 predstavlja naelektrisanje, $E_{redox}(SHE)$ predstavlja ravnotežni potencijal dat u odnosu na standardnu vodoničnu elektrodu i opisuje se Nernstovom jednačinom:

$$E_{redox} = E_{redox}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{c_{ox}}{c_{red}} \right] \quad (19)$$

gde n predstavlja broj elektrona, R idealnu gasnu konstantu, F Faradejevu konstantu, c_{ox} i c_{red} predstavljaju molarne koncentracije oksidovanih i redukovanih delova.

Promene na površini poluprovodnika se manifestuju kao zakrivljenje valentne i provodne trake³ (slika 12). U slučaju n-tipa poluprovodnika, Fermijev nivo je veći u odnosu na redoks potencijal elektrolita, te će elektroni prelaziti sa elektrode u elektrolit. S obzirom na to da je došlo do smanjenja koncentracije elektrona na strani poluprovodnika, hemijski potencijal će postati pozitivan i doći će do zakrivljenja valentne i provodne zone naviše u odnosu na Fermijev nivo. Zakrivljenje se odigrava na takav način da se formira potencijalna barijera koja će sprečiti dalji transfer elektrona iz poluprovodnika u elektrolit. Usled smanjenja nosilaca naelektrisanja na strani poluprovodnika, ova oblast se još naziva i zona osiromašenja. Zonu osiromašenja karakterišu širina zone prostornog naelektrisanja, W_{SC} i pad potencijala $\Delta\Phi_{SC}$.



Slika 12. Shematski prikaz Fermijevih nivoa provodne i valentne zone kod n-tipa poluprovodnika pre kontakta (a), pri kontaktu sa elektrolitom, u mraku (b) i nakon osvetljavanja (c)

Potencijal na kome će se ponovo uspostaviti razlika između Fermijevog nivoa poluprovodnika i redoks potencijala elektrolita i na kojem će biti sprečena rekombinacija između šupljina i elektrona, naziva se potencijal ravnih zona i obeležava se sa E_{fb} . Kod p-tipa poluprovodnika, Fermijev nivo poluprovodnika je niži u odnosu na

³ Zakrivljenje zona se definiše kao formiranje električnog polja koje tera negativna naelektrisanja sa površine poluprovodnika ka dubini poluprovodnika, a u isto vreme tera šupljine ka površini

redoks potencijal elektrolita, tako da elektroni iz rastvora prelaze na površinu poluprovodnika kako bi se uspostavila ravnoteža. Ponovo će doći do zakrivljenja valentne i provodne zone, ali naniže usled nagomilavanja negativnog naelektrisanja u zoni prostornog naelektrisanja [62, 63].

2.6 Procesi koji se dešavaju na međupovršini poluprovodnik/elektrolit kod mono- i nanokristalnih elektroda

Osnovni procesi koji se dešavaju pri osvetljavanju poluprovodnika jesu: generisanje parova $e^- - h^+$, koje ujedno predstavlja glavni deo procesa, zatim razdvajanje naelektrisanja i kao krajnji deo procesa transport naelektrisanja (slika 12c). Kada se poluprovodnik osvetli svetlošću čija je energija fotona, $h\nu$, veća od energetskog procepa, E_g , elektroni će se pobuditi iz valentne u provodnu zonu pri čemu će se formirati parovi $e^- - h^+$. Dubina prodiranja svetlosti $L(\lambda)$ određuje se pomoću koeficijenta apsorpcije, α , kao $1/\alpha(\lambda)$. Provodnost pri kojoj su parovi $e^- - h^+$ generisani usled optičkog pobuđivanja, naziva se fotoprovodnost. Da bi se fotostruja generisala neophodno je najpre razdvojiti nastale parove $e^- - h^+$. Ukoliko se proces osvetljavanja dešava u zoni prostornog naelektrisanja, doći će do razdvajanja usled postojanja elektrostatičkog polja koje nastaje kao posledica pada potencijala ($\Delta\Phi_{sc}$) [64]. U slučaju n-tipa poluprovodnika, kao što je napred navedeno, na pozitivnim potencijalima, ivice traka se pomeraju naviše, te se šupljine pomeraju ka površini, a elektroni ka dubini poluprovodnika, pa širina zone prostornog naelektrisanja igra bitnu ulogu u razdvajanju naelektrisanja (jednačina 17). Šupljine su onda sposobne da oduzimaju elektrone iz elektrolita i time ga oksiduju.

Treba napomenuti da Fermijev nivo raste sa fotonaponom, E_{ph} tokom osvetljavanja. Pod ovim uslovima, Fermijev nivo se razdvaja na dva kvazi Fermijeva nivoa – jedan koji se odnosi na koncentraciju elektrona ($E_{f,e}^*$) i drugi koji se odnosi na koncentraciju šupljina ($E_{f,h}^*$). Ukoliko je slobodna energija fotoekscitovanih nosilaca odgovarajuća, redukcija e^- i oksidacija h^+ redoks parova u elektrolitu odigravaće se odvojeno na različitim elektroda/elektrolit međupovršinama. Na slici 12c, vidi se da ove redoks reakcije koje su iako termodinamički favorizovane, zahtevaju nadnapone (η_e i η_h) i kinetički su jako spore.

Do sada su opisivane monokristalne elektrode. Međutim, u ovoj disertaciji kao što će biti pokazano kasnije, proučavane su nanokristalne čestice deponovane na provodnom supstratu. Za razliku od monokristalnih elektroda, nanokristalni filmovi imaju veliku specifičnu površinu koja je u kontaktu sa elektrolitom, što za posledicu ima stvaranje površinskih defekata (kiseonične i katjonske vakancije), koji utiču na povećanje broja aktivnih centara u poređenju sa monokristalnim elektrodama. Elektrolit visoke jonske provodnosti ulazi u poroznu strukturu elektrode i stiže do površine supstrata tako da se međupovršina poluprovodnik/elektrolit formira na svakoj nanočestici [65]. Usled postojanja koncentracionog gradijenta elektrona, dominantan mehanizam za transport naelektrisanja kod nanočestica jeste difuzija elektrona u nanoporoznoj elektrodi koju čine međusobno povezane čestice poluprovodnika nanometarskih dimenzija [66, 67].

Pad potencijala, $\Delta\phi_{sc}$ u zoni prostornog naelektrisanja definiše se sledećim izrazom:

$$\Delta\phi_{sc} = \frac{kT}{6e} \left[\frac{r-(r_0-W)}{L_D} \right]^2 \left[1 + \frac{2(r_0-W)}{r} \right] \quad (20)$$

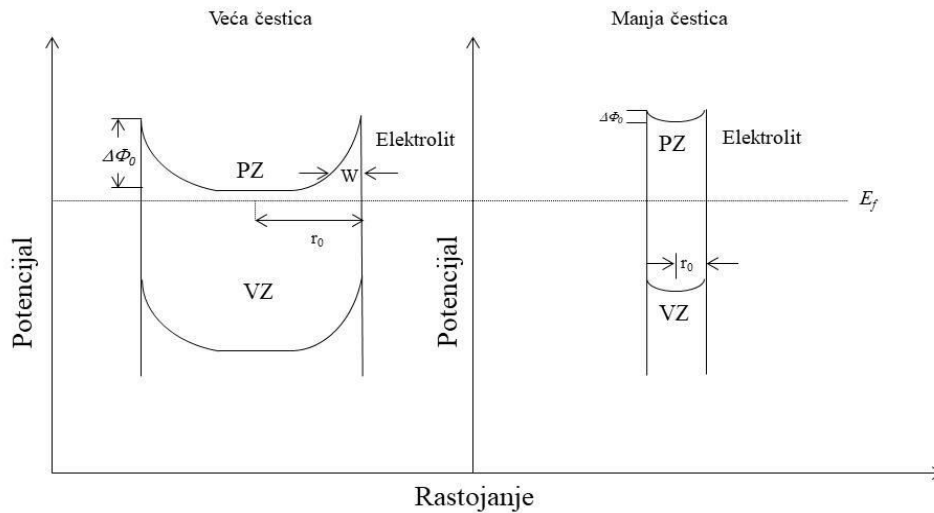
gde L_D predstavlja Debajevu dužinu ($L_D = \left(\frac{\epsilon\epsilon_0 kT}{2e^2 N} \right)^{1/2}$), r_0 dužina od centra čestice

Odakle se dobija jednačina za širinu zone prostornog naelektrisanja, W :

$$W = \left(\frac{2\epsilon\epsilon_0}{2N} \Delta\phi_{sc} \right)^{1/2} = \left[\frac{2\epsilon\epsilon_0}{2N} (V - V_{fb}) \right]^{1/2} \quad (21)$$

Na slici 13 prikazana je raspodela potencijala za n-tip poluprovodnika u masi i čestica nanometarskih dimenzija koji je u ravnoteži sa redoks potencijalom elektrolita.

Prema Osterlohu (engl. *Osterloh*) [68], razdvajanje nosilaca naelektrisanja kod nanomaterijala odvija se na komplikovaniji način, zato što zona prostornog naelektrisanja nije ista kao što je kod poluprovodnika u masi, odnosno debljina zone prostornog naelektrisanja ne može da prevaziđe poluprečnik sferičnih čestica. Tada su zone (slika 12) praktično ravne te je neophodno primeniti spoljašnji izvor potencijala.



Slika 13. Zona prostornog naelektrisanja kod većih i manjih čestica poluprovodnika koje su u ravnoteži sa elektrolitom

S obzirom na to da se radi o prenosu naelektrisanja nakon optičkog pobuđivanja, javljaju se dva granična slučaja: ukoliko su u pitanju veće čestice jednačina (20) postaje

$$\Delta\phi_{sc} = \frac{kT}{2e} \left(\frac{w}{L_D} \right)^2 \quad (22)$$

Ukoliko su u pitanju veoma male čestice, pad potencijala se izračunava kao

$$\Delta\phi_{sc} = \frac{kT}{6e} \left(\frac{r_0}{L_D} \right)^2 \quad (23)$$

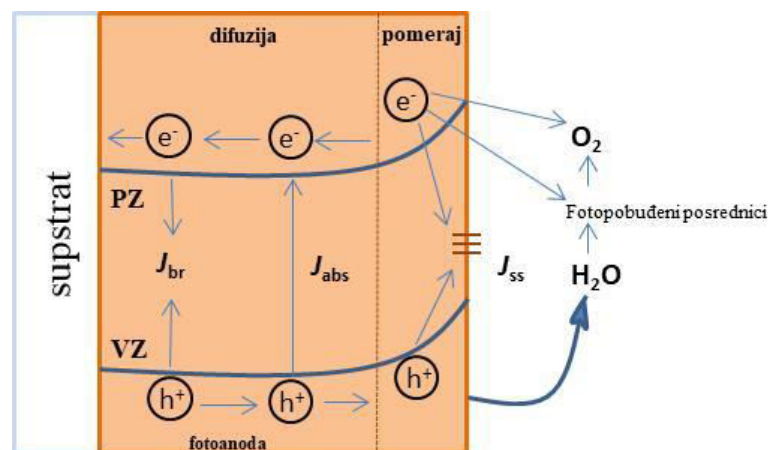
Iz ovoga sledi da kada su u pitanju čestice veoma malih dimenzija, električno polje je relativno malo te su neophodne velike koncentracije nosilaca naelektrisanja da bi došlo do značajne potencijalne razlike između površine i centra čestica. U suštini, mala veličina čestica (5 – 50 nm) povoljna je za fotokatalitičke procese, zato što je rastojanje koje fotogenerisani elektroni i šupljine treba da pređu do aktivnih mesta na površini kratko, te je smanjena mogućnost rekombinacije. Međutim, ukoliko je previše mali prečnik čestice, može doći do rekombinacije te se može reći da ni previše male ni previše velike čestice kod nanokristalnih sistema nisu pokazale dobre rezultate za efikasno dobijanje H₂ i O₂ [69]. Karakteristična veličina kojom se opisuju nanokristalni sistemi je i Debajeva dužina, L_D , $L_D = \left(\frac{\epsilon\epsilon_0 kT}{2e^2(n_0 + p_0)} \right)^{1/2}$, gde je ϵ relativna permitivnost

poluprovodnika, k Bolcmanova konstanta, T temperatura u Kelvinima, a n_0 i p_0 koncentracije elektrona i šupljina u fotoelektrodi. U suštini, L_D je veća od poluprečnika čestica kod nanokristalnih sistema, te ne postoji značajna potencijalna razlika koja nastaje između čestica zbog jonizovanih stanja donora ili akceptora. Zato je u ovom slučaju uticaj električnog polja zanemarljiv. Kod monokristalnih uzoraka kod kojih se razdvajanje naelektrisanja odigrava pod dejstvom električnog polja unutar zone osiromašenja, a kod nanokristalnih materijala naelektrisanja se kreću zahvaljujući prisustvu koncentracionog gradijenta elektrona, te se razdvajanje odigrava difuzijom [70, 71]. Vreme koje je potrebno elektronima i šupljinama da stignu do površine čestice izračunava se prema sledećoj jednačini:

$$t_d = \frac{r_0^2}{\pi^2 D} \quad (24)$$

Za razliku od monokristalnih poluprovodnika kod kojih se najveća efikasnost postiže zračenjem direktno na film, kod nanokristalnih sistema se postiže zračenjem sa strane supstrata što je posledica razlike mehanizama odigravanja reakcija kod monokristalnih i nanokristalnih sistema. Kod monokristalnih sistema, manjinski nosioci odnosno šupljine u odnosu na elektrone treba da pređu manji put da bi stigli do elektrolita, tako da će se veća efikasnost postići zračenjem sa strane filma. Suprotno, kod nanokristalnih sistema glavni proces je difuzija većinskih nosilaca naelektrisanja (elektroni kod n-tipa poluprovodnika) jer manjinski nosioci odmah reaguju sa redoks parovima iz elektrolita. Tako je sprečena rekombinacija jer je njihov difuzioni put skraćen kako bi stigli do supstrata [72].

Međutim, iako nanostrukturiranje može da poboljša apsorpciju svetlosti i transport naelektrisanja, odnosno kinetičke i energetske parametre, nanostrukturiranje može dovesti do nekih nedostataka koji utiču na efikasnost fotoelektrolize. Rekombinacija parova $e^- - h^+$ je jedan od nepovoljnih mehanizama koji se mogu desiti tokom pobuđivanja elektrona i šupljina. Fotogenerisani elektroni i šupljine mogu da se rekombinuju na radijativan i neradijativan način u masi poluprovodnika, u zoni osiromašenja i u defektima na površini poluprovodnika zahvaljujući velikoj specifičnoj površini (slika 14). Rekombinacija se može kontrolisati na površini tako što se površinski defekti smanjuju raznim modifikacijama površine materijala.



Slika 14. Mogući putevi rekombinacije elektrona i šupljina. J_{br} - rekombinacija u masi, J_{ss} - rekombinacija na površini, J_{abs} - brzina apsorpcije fotona izražena kao gustine struje

2.7 Rekombinacija nosilaca naelektrisanja

Smatra se da je glavni nedostatak kod fotoelektrohemijskih ćelija upravo rekombinacija parova $e^- - h^+$ (slika 14). Fotogenerisani nosioci naelektrisanja mogu da se rekombinuju na radijativan način (emitovanje fotona, tzv. luminescencija) i neradijativan način (emitovanje fonona) u masi poluprovodnika (J_{br}), u zoni osiromašenja (J_{dr}) ili na defektima na površini (J_{ss}) i povratnim reakcijama fotooksidovanih proizvoda ukoliko ne postoji membrana koja će razdvojiti nastale proizvode odnosno H_2 i O_2 [73]. Kod nanostrukturnih elektroda, rekombinacija na površini i na međupovršini elektrolit/fotoanoda je pospešena jer je povećana specifična površina [68]. Rekombinacija u masi poluprovodnika (slika 14) se dešava na granicama zrna ili defektima unutar poluprovodnika, odnosno između supstrata i zone osiromašenja prostornog naelektrisanja gde se nosioci naelektrisanja transportuju difuzijom. Ostali deo fotoanode se odnosi na zonu osiromašenja gde se nosioci transportuju pomeranjem.

Da bi došlo do redoks reakcije, fotogenerisani elektroni i šupljina treba da stignu do međupovršine elektrolit/fotoanoda i pomoćne elektrode (Pt katoda). Stoga, efektivna dužina prenosa elektrona i šupljina bi trebalo da bude duža nego njihovi putevi inače dolazi do rekombinacije. Efektivna dužina prenosa manjinskih nosioca naelektrisanja kod n-tipa poluprovodnika, L_{ep} , je data sledećom jednačinom:

$$L_{ep} = L_p + L_{sc} \quad (25)$$

$$L_p = \sqrt{D\tau} = \sqrt{\frac{\mu k_B T \tau}{q}} \quad (26)$$

gde L_{SC} predstavlja širinu zone prostornog naelektrisanja, L_p dužinu difuzionog puta šupljina, D difuzioni koeficijent manjinskih nosioca, μ pokretljivost manjinskih nosioca, k_B Bolcmanova konstanta i q naelektrisanje elektrona [74]. Slično, efektivna dužina prenosa većinskih nosioca naelektrisanja, L_{en} je data jednačinom:

$$L_{en} = L_n + L_{sc} \quad (27)$$

gde je L_n dužina puta difuzije većinskih nosioca kod n-tipa poluprovodnika. Kada su dimenzione karakteristike fotoanoda manje od L_{ep} i L_{en} , fotogenerisani elektroni i šupljine efikasno će dalje učestvovati u redoks reakcijama. Drugi tip rekombinacije $e^- - h^+$ koji se dešava na površini fotoanode, predstavlja tunelovanje⁴ elektrona odnosno elektroni prolaze kroz barijeru zakrivljenja zone.

2.8 Pregled literature u oblasti fotoanodnih materijala

Iz napred navedenog, može se zaključiti da je glavna komponenta fotoelektrohemijske ćelije upravo elektroda na kojoj se odigrava razgradnja vode, odnosno materijal koji je nanešen na provodni supstrat. Od otkrića potencijalne primene TiO_2 kao fotokatalizatora, brojna istraživanja su vršena kako bi se pronašao materijal koji će zadovoljiti najbitnije karakteristike kao što su mali energetske procep, odgovarajuće ivice energetskih zona, visoka efikasnost i stabilnost u vodenim sredinama, kao i jeftina proizvodnja istog.

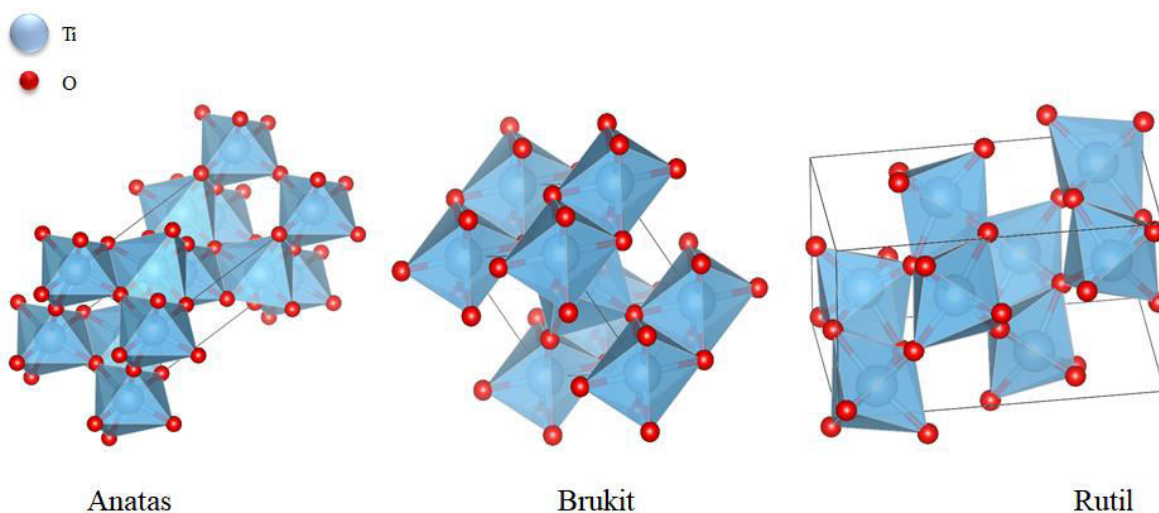
2.8.1 Titan(IV)-oksid – svojstva, struktura i primena

Titan(IV)-oksid (TiO_2) je oksid titanijuma koji pripada familiji oksida prelaznih metala. Zbog povoljnih fizičko-hemijskih svojstava, velike rasprostranjenosti i niske cene, TiO_2 predstavlja jedan od najviše korišćenih materijala. Poznat je kao beli pigment koji se upotrebljava u kozmetici i prehrambenoj tehnologiji. Primena TiO_2 proširena je 1972. godine kada su Fudžišima (engl. *Fujishima*) i Honda (engl. *Honda*) otkrili mogućnost fotokatalitičkog razlaganja vode UV-zracima na elektrodi od TiO_2 [12], pa ovaj materijal privlači veliku pažnju kao fotokatalizator. Veliko interesovanje

⁴ tunel efekat – pojava u kojoj čestica savladava potencijalnu barijeru čak i kad je njena energija niža od visine energetske barijere

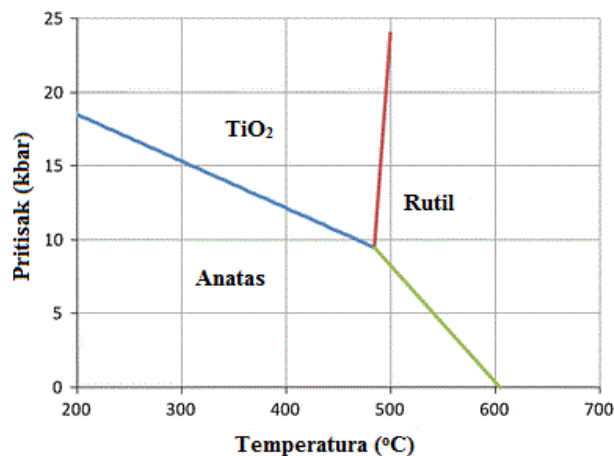
za TiO_2 za primenu u solarnim ćelijama [75], gorivnim ćelijama [76], zaštiti životne sredine [77] dolazi upravo zbog specifičnih fizičkih i hemijskih karakteristika, kao što su hemijska stabilnost i otpornost na koroziju/fotokoroziju [78, 79]. Apsorbuje samo 5% sunčeve svetlosti (TiO_2 je poluprovodnik sa energetske procepom, $E_g \sim 3,0 - 3,2$ eV (odgovara UV-oblasti)) [80] i ima visok indeks prelamanja (2,6 – 2,9) [82]. Ono što TiO_2 čini veoma zanimljivim materijalom za primenu u gore navedenim oblastima jeste mogućnost poboljšanja svojstava TiO_2 unošenjem defekata u kristalnu rešetku, a posebno dopiranjem različitim elementima [81, 82].

TiO_2 se u prirodi javlja u tri osnovne modifikacije: anatas (tetragonalan), rutil (tetragonalan) i brukit (rombičan) (slika 15). Osnovna strukturna jedinica kristalnih modifikacija titan(IV)-oksida je deformisani oktaedar pri čemu je šest kiseonikovih atoma raspoređeno oko centralnog jona titana. Ono po čemu se razlikuju sva tri polimorfna oblika jeste broj ivica koje dele oktaedri pri slaganju u jediničnu ćeliju. U rutilu oktaedri dele dve ivice, u anatasu tri, a u brukitu četiri.



Slika 15. Kristalne modifikacije TiO_2

Najzastupljeniji mineral u prirodi je rutil, koji je ujedno najgušće pakovan i najstabilnija je forma, dok su anatas i brukit metastabilne modifikacije i prelaze u rutil na temperaturama višim od ~ 600 °C [83] (slika 16). Strukturni parametri anatas, rutila i brukita dati su u tabeli 1.



Slika 16. Fazna transformacija anatasa u rutil

Struktura rutila se često opisuje kao deformisani *hcp* raspored oksid jona sa polovinom oktaedarskih mesta koje popunjava Ti. Dok kod pravilnog *hcp* rasporeda, slojevi postoje u samo jednoj orijentaciji (horizontalno), kod rutila postoje i horizontalno i vertikalno nabrani *cp* slojevi. Zauzeta je samo jedna polovina oktaedarskih mesta, tako da je svaki drugi horizontalni niz oktaedara popunjen ili prazan [84]. Anatas ima tetragonalnu strukturu sa gusto pakovanim jonima kiseonika, dok je polovina oktaedarskih šupljina zauzeta jonima titana koji su uređeni u cik-cak položajima [87].

Tabela 1. Strukturni parametri anatasa, rutila i brukita [84-86]

Modifikacija TiO ₂	Prostorna grupa	Parametri jedinične ćelije (Å)	Dužina Ti–O veze (Å)
Anatas	<i>I41/amd</i>	$a = 3,79; c = 9,51$	1,94 –1,97
Rutil	<i>P42/mnm</i>	$a = 4,59; c = 2,96$	1,95 –1,98
Brukite	<i>Pbca</i>	$a = 9,17; b = 5,46;$ $c = 5,14$	1,87 –2,04

Na sobnoj temperaturi, mikrokristalni rutil je termodinamički stabilniji u odnosu na anatas i brukit. Međutim, termodinamička stabilnost zavisi od veličine čestica, što za posledicu ima da je nanokristalni anatas sa česticama veličine manjim od 15 nm stabilniji u odnosu na rutil [88]. Stoga, kinetika fazne transformacije anatas→rutil (ART), zavisi od veličine čestica anatasa, kao i temperature, pritiska, dopanata i nečistoća [89, 90]. Na primer, joni dopanta mogu da uđu u rešetku anatasa i utiču na koncentraciju vakancija kiseonika, sprečavanjem ili potpomaganjem faznog prelaza u rutil.

Dopiranje TiO₂ poluprovodnicima sa uskim energetskeg procepom kao što su PbS, AgI, CdSe, Bi₂S₃ predstavlja jedan od efikasnijih načina za poboljšanje optičke apsorpcije u vidljivom delu spekta. Međutim PbS i CdSe su otrovni, dok su AgI i Bi₂S₃ nestabilni nakon zračenja ili ih je teško dobiti. Za razliku od njih, Fe₂O₃ je netoksičan i jeftin poluprovodnik. Dopiranje anatasa Fe³⁺- jonima poboljšava apsorpciju sunčeve svetlosti pri čemu je sprečena i rekombinacija između fotogenerisanih elektrona i šupljina, čak je i poboljšana produženjem dužine života parova e⁻ – h⁺[91]. Sam mehanizam se verovatno svodi na supstituciju Ti⁴⁺-jona Fe³⁺- jonima [92]. *Gouma* i *Mills* [93] su predložili da transformacija ART uključuje kidanje lanaca Ti–O i pomeranje atoma titana i kiseonika tako da nastale vakancije kiseonika stvaraju prostor za uređivanje atoma. Stoga Fe³⁺- joni ubrzavaju ART. Štaviše, *Hu* i saradnici [94] su predložili da početak ART zavisi od brzine rasta čestica anatasa dok ne dostignu kritičnu veličinu i da vakancije kiseonika favorizuju transport mase neophodan za postizanje kritične veličine kristalita. Osim toga, broj vakancija rastu sa povećanjem količine dopanta, tako da masena frakcija rutila raste sa povećanjem količine dopanta.



Transformacija ART nema određenu temperaturu prelaza. U zavisnosti od veličine kristalita TiO₂, fazni prelaz će se odvijati u širokom opsegu temperatura, 550 – 1200 °C [95–97]. *Ohno* i saradnici [98] su pokazali da se fotokatalitička aktivnost nanostrukturnog TiO₂ značajno povećava ako ovaj sistem sadrži i anatas i rutil, što je verovatno posledica efikasnog razdvajanja nosilaca naelektrisanja, usled suzbijanja rekombinacije parova e⁻ – h⁺.

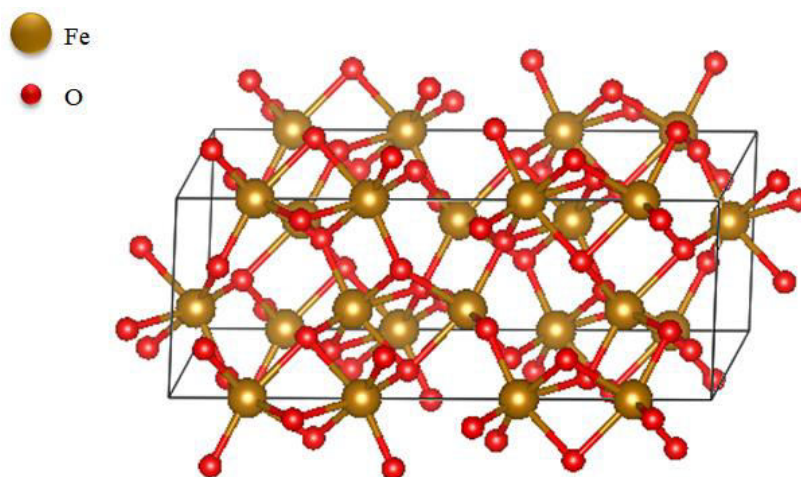
2.8.2 Gvožđe(III)-oksid – svojstva, struktura, uticaj dodavanja Ti^{4+} – jona

Gvožđe(III)-oksid takođe spada u grupu oksida prelaznih metala i u prirodi se javlja u vidu četiri polimorfne modifikacije: α -, β -, γ - i ε - Fe_2O_3 pri čemu su najviše proučavane polimorfne modifikacije α - i γ - Fe_2O_3 , poznatije kao minerali hematit i mahemit [99]. Najstabilnija modifikacija je hematit. Otporan je na fotokoroziju, dostupan, jeftin i netoksičan [100, 101]. Energetski procep (2,0 – 2,2 eV) se nalazi u vidljivom delu spektra (550 – 600) nm, te omogućava apsorpciju 38% fotona iz vidljivog dela sunčevog spektra [102, 103]. Zbog navedenih povoljnih fizičko-hemijskih svojstava, hematit je takođe kao i TiO_2 atraktivan materijal za primenu u fotoelektrohemijskim ćelijama, gasnim senzorima i fotokatalitičkim reakcijama [104–107].

Kristalna struktura hematita (slika 17) određena je davne 1925. godine [108]. Hematit je izostrukturan sa korundom, α - Al_2O_3 , pri čemu su atomi kiseonika heksagonalno gusto pakovani duž pravca [001], a Fe^{3+} -joni zauzimaju 2/3 oktaedarskih šupljina, ali sa drugačijim slaganjem što može rezultovati u blagim deformacijama idealnog oktaedarskog okruženja. Fe^{3+} -joni su raspoređeni tako da sa anjonima formiraju FeO_6 oktaedre koji dele ivice sa tri susedna oktaedra u istoj ravni i jednu površinu sa oktaedrom u susednoj ravni. Površine susednih oktaedra su smeštene duž c -ose [109]. Strukturni parametri hematita dati su u tabeli 2.

Tabela 2. Strukturni parametri hematita [110]

Modifikacija Fe_2O_3	Prostorna grupa	Parametri jedinичne ćelije (Å)	Dužina Fe–O veze (Å) - ne deli ivice	Dužina Fe–O veze (Å) - deli ivice
Hematit	$R\bar{3}c$	$a = 5,038;$ $c = 13,772$	1,96	2,09



Slika 17. Kristalna struktura hematita, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Ispod Nilove temperature (950 K) hematit pokazuje magnetni fazni prelaz na temperaturi $T_M \sim 263$ K, koji se zove Morinov prelaz. Ispod T_M , hematit se ponaša kao antiferomagnet. Sa smanjenjem veličine čestica T_M opada i potpuno nestaje za čestice manje od 8 nm [111]. Iako magnetna svojstva hematita ne utiču na fotoelektrohemijske karakteristike, spinska konfiguracija gvožđa značajno utiče na optoelektronske karakteristike i karakteristike transporta nosilaca naelektrisanja [112]. Prva istraživanja koja se odnose na primenu hematita u fotoelektrohemijskim ćelijama uradili su Hardi (engl. *Hard*) i Bard (engl. *Bard*), 1976. i 1977. godine [113]. Filmove hematita su napravili hemijskom depozicijom slojeva filмова iz parne faze na različitim supstratima, titana i platine. U istom radu uporedili su i fotoelektrohemijske karakteristike filмова TiO_2 i uočili da hematit pokazuje znatno bolje karakteristike u odnosu na TiO_2 . Naime, fotoelektroliza na elektrodama Fe_2O_3 se odigravala na 530 nm, što je efikasnije u odnosu na fotoelektrolizu TiO_2 koja se odigrava na 400 nm. Iako ima uzak energetske procep, ono što ograničava primenu hematita je mali apsorpcioni koeficijent, naročito u opsegu 450 – 610 nm, zbog indirektnog energetskog procepa (2,1 eV), kao i mala difuziona dužina (2 – 4 nm) u poređenju sa TiO_2 (800 nm) [114]. Ono što dodatno ograničava primenu hematita je i mala pokretljivost nosilaca naelektrisanja, što za posledicu ima rekombinaciju parova $e^- - h^+$, kao i to što se ivica provodne zone nalazi ispod redoks potencijala H^+/H_2 , te je neophodan spoljašnji izvor potencijala. Hematit je takođe izolator što znači da ima malu provodnost, to jest veliku

unutrašnju otpornost (nosioci se na kratkom slobodnom putu lako rekombinuju), tako da i to dodatno ograničava njegovu fotoelektrohemijsku aktivnost [114].

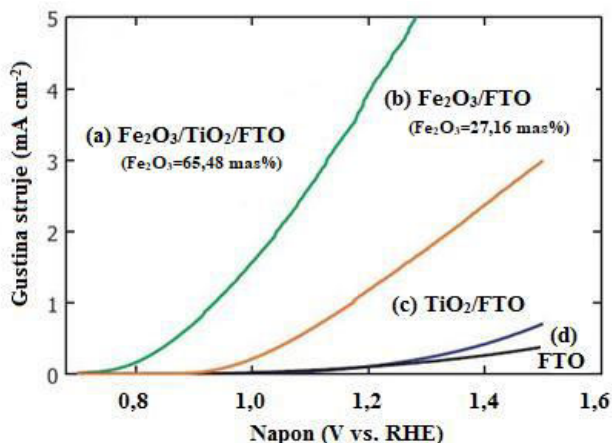
Kako bi se prevazišla navedena ograničenja i poboljšala fotoelektrohemijska efikasnost hematita, pribegava se nanostrukturiranju, S obzirom na to da nanostrukturiranje redukuje difuzionu dužinu šupljina i elektrona koji učestvuju u oksidaciji i redukciji vode i povećava efektivnu površinu za apsorpciju fotona [115–117], kao i dopiranje sa drugim elementima (Si [114, 118, 119], Sn [120,121], Ti [122–125] i drugi) jer je pokazano da elementarno dopiranje poboljšava morfologiju, apsorpciju i električnu provodnost hematita. Međutim, iznad minimalne koncentracije, joni metala služe kao rekombinacioni centri za fotogenerisane $e^- - h^+$ parove. Stoga, iako dopiranje Fe_2O_3 različitim jonima u većini slučajeva utiče na poboljšanje fotokatalitičke aktivnosti, kombinacija Fe_2O_3 sa drugim materijalima pokazuje još veću efikasnost u odnosu na elementarno dopiranje ako su oni činili heterospoj.

S obzirom na to da su joni Fe^{3+} i Ti^{4+} slične veličine (Fe^{3+} 0,069 nm, Ti^{4+} 0,0745 nm, u oktaedarskom okruženju), supstitucija Fe^{3+} - jona u kristalnoj rešetki TiO_2 je favorizovana u poređenju sa ostalim mogućim supstitucionim jonima [125]. Drugim rečima, fotokatalitički nedostaci TiO_2 i Fe_2O_3 bi mogli da budu poboljšani ako bi oni činili jedinjenje, što bi za posledicu imalo poboljšanje svojstava. U heterospoju Fe_2O_3 - TiO_2 , fotoekscitovani elektroni će biti injektovani u Fe_2O_3 , a šupljiine u TiO_2 , pri čemu bi rekombinacija bila izbegnuta [126]. Međutim, ovde bi trebalo spomenuti da se veoma mali broj istraživanja bavio heterospojevima ova dva materijala. Zao (engl. *Zhao*) i saradnici [127] su zaključili da su nanocevi TiO_2 modifikovani hematitom pokazale veće vrednosti fotonapona i fotostruje u odnosu na nemodifikovani TiO_2 . Naime, oni su sintetizovali nanocevi TiO_2 hidrotermalnim putem i nanokompozite TiO_2 - Fe_2O_3 koje su potom deponovali na fluoridom dopirani kalaj oksidni stakleni substrat, FTO. Nanocevi TiO_2 zajedno sa FTO supstratom uronili su u sud u kojem se nalazio rastvor $Fe(NO_3)_3$ i ostavili da odstoji dva dana na sobnoj temperaturi. Da bi dobili kristalinični Fe_2O_3 , dobijene filmove su postepeno žarili 2 h na 450 °C. Rezultati su potvrdili da heterospoj Fe_2O_3 - TiO_2 znatno povećava apsorpciju u vidljivom delu u odnosu na sam TiO_2 , kao i da dodavanje Fe_2O_3 smanjuje energetski procep TiO_2 i pomera apsorpcione ivice ka većim talasnim dužinama, od ultraljubičastog ka vidljivom

delu spektra, zbog manjeg energetskog procepa Fe_2O_3 (2,2 eV). Što se tiče fotoelektrohemijskih karakteristika, Zao i saradnici su pokazali da fotostruja raste sa povećanjem sadržaja Fe_2O_3 , što znači da veća količina Fe_2O_3 može da utiče na povećanje gustine struje, ali do određene koncentracije. Kada je koncentracija hematita bila veća, struja je počela da opada. Ovaj fenomen može biti posledica koaglomeracije i rasta nukleusa Fe_2O_3 , jer tada čestice Fe_2O_3 gube svoju dominaciju i mogu da reaguju kao potencijalne barijere za transport naelektrisanja. Kim (engl. *Kim*) i saradnici [124] su takođe ispitivali fotokatalitička svojstva heterospoja $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{FTO}$ tako što su deponovali višeslojne filmove. Najpre su sintetisali nanotubularne TiO_2 filmove hidrotermalnim putem koje su potom metodom samosakupljanja nanosili na FTO staklo. Dobijene filmove su nakon toga uronili u vodeni rastvor $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ i potom žarili u vazduhu 10 min na 500 °C. Dobijeni filmovi (FTO, TiO_2/FTO , $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{FTO}$ i $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FTO}$) su nakon UV-*vis* ozračivanja pokazali različite vrednosti struje (slika 18). FTO i TiO_2/FTO filmovi su pokazali znatno manje vrednosti struje u odnosu na druga dva filma. Kada su FTO i TiO_2/FTO filmovi bili parcijalno prekriveni sa Fe_2O_3 , njihove struje su značajno porasle, dok kada su u potpunosti bili prekriveni sa Fe_2O_3 filmovima, postigli su relativno male vrednosti ali ipak veće u odnosu na neprekrivene FTO i TiO_2/FTO filmove. Zahvaljujući UV-ozračivanju Fe_2O_3 filmovi su postali fotoaktivni, tako da je početna gustina struje za Fe_2O_3 (65,48 mas%)/ TiO_2/FTO filmove iznosila $4,81 \text{ mA cm}^{-2}$ što je za 3,5 puta veća vrednost u odnosu na gustinu struje za $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FTO}$ filmove. Bez obzira na nedostatke, može se reći da je kombinacija Fe_2O_3 sa drugim materijalom neophodna kako bi se povećala vrednost fotostruje za efikasnu razgradnju vode.

Pored energetskog procepa, efikasnost fotokonverzije zavisi i od strukture materijala od koje je napravljena poluprovodna fotoanoda. Rekombinacija može biti poboljšana smanjivanjem veličine čestice na vrednost koja je manja od najmanjeg difuzionog puta nosilaca naelektrisanja. S tim u vezi, Grims (engl. *Grimes*) i saradnici [128] su pokušali da dobiju takvu strukturu materijala koja će biti efikasna za uspešnu fotoelektrolizu vode. Naime, pokazano je da nanocevasta struktura obezbeđuje veliku specifičnu površinu za efikasan transport nosilaca naelektrisanja. Posmatrajući Ti-Fe filmove, različitog odnosa Ti:Fe spaterovane na FTO staklu nakon fotoelektrohemijskih merenja, za različite vrednosti udela Fe_2O_3 dobili su različite vrednosti fotostruje u

rasponu od 1,5 do 2 mA cm⁻², na osnovu kojih su zaključili da koncentracija Fe³⁺- jona ima veliki uticaj na vrednosti fotostruje. Međutim ovo nije važno za sve uzorke. XRD merenja su pokazala da uzorak sastava 44 mas% Fe – 56 mas% Ti, sadrži pseudobrukritnu fazu i izgleda da prisustvo ove faze suzbija rekombinaciju. Ono što bi verovatno povećalo vrednosti fotostruje jeste smanjenje debljine zida nanocevi na vrednost koja je manja od minimalne difuzione dužine, ≈ 2 – 4 nm.



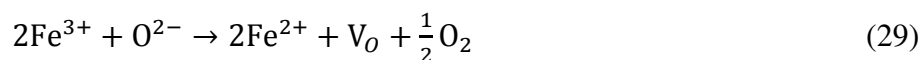
Slika 18. Strujno-naponske karakteristike za (a) Fe₂O₃ (65,48 mas%)/TiO₂/FTO (b) Fe₂O₃ (27,16 mas%)/ FTO (c) TiO₂/FTO (d) FTO filmove

2.8.3 Gvožđe(III)-titanat kao fotoanodni materijal

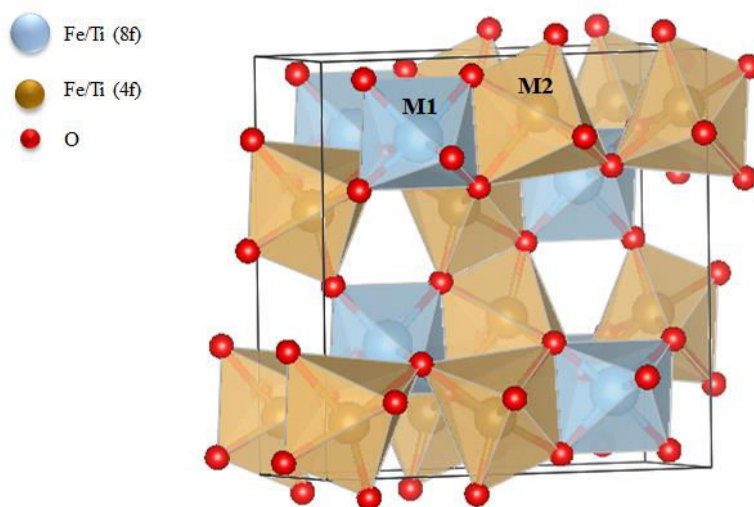
Gvožđe(III)-titanat odnosno pseudobrukrit Fe₂TiO₅, hibrid hematita (Fe₂O₃) i anatasa (TiO₂) najčešće kristališe sa rombičnom strukturom u prostornoj grupi *Cmcm*, pri čemu su katjoni smešteni na dva različita oktaedarska mesta, M1 i M2 (slika 19). Oktaedar M1 (*Wyckoff* položaj *4c*, tačkasta simetrija *mm*) je manje deformisano izdužen i sadrži tri para veza metal-kiseonik na rastojanjima 1,91 – 2,15 Å, dok je M2 oktaedar (*Wyckoff* položaj *8f*, tačkasta simetrija *m*) više deformisano izdužen i srednja dužina veze metal-kiseonik iznosi 2,01 Å. Više izdužen oktaedar, M2 deli ivice kako bi se formirale tri oktaedarske jedinice koje su povezane u duple lance duž *c*-ose, te se na kraju dobija 3D mreža [129]. Kombinovanjem *Mössbauer* i neutronske difrakcije, Teller (engl. *Teller*) i saradnici su predložili da su Fe³⁺-joni preferentno smešteni u M1, dok Ti⁴⁺ zauzimaju M2 mesta [130]. Treba napomenuti da distribucija katjona zavisi od načina sinteze i veličine čestica [131].

Što se tiče monoklincične strukture, Drofenik (engl. *Drofenik*) i saradnici [132] pokazali su da Fe_2TiO_5 kristališe u $C2/c$ prostornoj grupi, sa manje deformisano izduženim TiO_6 i FeO_6 oktaedrima. Struktura monoklincičnog pseudobrukita može se opisati kao heksagonalna sa gustim pakovanjem izvedena iz rutila i može se reći da je slična strukturi V_2O_5 . 4a katjonska mesta zauzeta su Fe^{3+} - jonima, dok 8f mesta nasumice zauzimaju Fe^{3+} i Ti^{4+} - joni [133]. Jin (Engl. *Jin*) i Zou engl. (*Zhou*) [134] su teorijskim proračunima pokazali da je Fe_2TiO_5 poluprovodnik sa indirektnim energetskegim procepom. U poređenju sa anatasom, u vidljivom delu spektra, pseudobrukite pokazuje bolju apsorpciju te može da učestvuje u fotokatalitičkim reakcijama.

Reakcijom u čvrstom stanju između hematita i anatasa, iznad $800\text{ }^\circ\text{C}$, Ti^{4+} - jon difunduje na površinu Fe_2O_3 pri čemu se formira sloj Fe_2TiO_5 oko čestica Fe_2O_3 . Napredak reakcije u čvrstom stanju je potom kontrolisan difuzijom čvrstog stanja kroz ovaj sloj [135]. Pri ovoj reakciji dolazi do fazne transformacije ART, nezavisno od formiranja pseudobrukita, pri čemu joni Fe^{3+} ubrzavaju transformaciju, zbog promene valence gvožđa iz Fe^{3+} u Fe^{2+} , tokom zagrevanja. Pri redukciji gvožđa, nastaje vakancija kiseonika što je pokazano u jednačini (29).

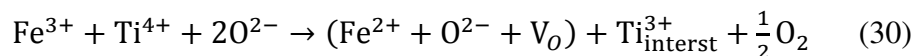


Pri čemu se V_{O} odnosi na vakanciju anjona.



Slika 19. Kristalna struktura pseudobrukita, Fe_2TiO_5

U rešetki TiO₂, fazna transformacija ART, ubrzava se formiranjem vakancija kiseonika, redukcijom Fe³⁺ (jednačina 30) [136]



Pseudobrukit, Fe₂TiO₅ takođe spada u atraktivnije materijale za primenu u fotoelektrohemijskoj razgradnji vode zbog svoje termodinamičke stabilnosti, kao i zbog toga što poseduje energetski procep od ~ 2,0 V sa ivicom valentne zone koja je veća u odnosu na valentnu zonu hematita, što je povoljnije za fotooksidaciju vode do kiseonika [137]. Elektronska i atomska struktura Fe₂TiO₅ je slična strukturi TiO₂, te omogućava dobro razdvajanje fotogenerisanih šupljina na površini čestica [134]. Nanoheterostrukture Fe₂TiO₅ su pokazale da poseduju odgovarajući odgovor u vidljivom delu spektra iako se ne može 100% pripisati fotoaktivnosti Fe₂TiO₅. S obzirom na to da su pored Fe₂TiO₅ nađeni i tragovi Fe₂O₃ [138]. Basi (engl. *Bassi*) i saradnici [139] su solvotermalnim putem sintetizovali jednofazni Fe₂TiO₅ bez tragova hematita i anatasa na supstratu FTO. Fotoelektrohemijska merenja su pokazala relativno male struje na 1,23 V vs. RHE verovatno zbog slabe apsorpcije svetlosti. Da bi se prevazišao ovaj problem, filmove su prevlačili sa SnO_x, pri čemu je dobijena veća struja od 0,36 mA cm⁻² na 1,23 V vs. RHE. Pri tretiranju površine filma dobijeni su manji anodni i katodni prelazi, pri čemu su smanjeni defekti na površini tako da je poboljšan transport šupljina kroz međupovršinu, kao i dobijanje kiseonika.

Heterospoj Fe₂O₃/Fe₂TiO₅ se takođe pokazao kao jedan od načina da se poboljša fotoaktivnost oba materijala, Fe₂O₃ i Fe₂TiO₅ što je detaljno opisano u radu Lia (engl. *Li*) i saradnika [140]. Fotoelektrohemijska ispitivanja su pokazala da je ovaj heterospoj pokazao izuzetno povećanu struju od 1,63 mA cm⁻² na 1,23 V vs. RHE pri 100 mW cm⁻², što je 3,5 više u odnosu na struje koje su dobijene kod Fe₂O₃ fotoanode.

Dosadašnja ispitivanja tankih slojeva Fe₂O₃ i TiO₂ na Si-monokristalnim podlogama i FTO pokazala su da nanokristalizacija i ecovanje u pogodnom elektrolitu mogu dovesti do formiranja nanovlakana, nanocevčica, nanodendrita i sličnih morfologija koje povećavaju slobodnu površinu za dva reda veličine [127]. Time se pospešuje efikasnost anode, a delom i generisanje nosilaca na površini nanostrukture. Dopiranje po površini sa Pt, Pd može da ima katalitičko dejstvo u ograničenoj meri.

Debljine koje se dobijaju ($0,5 - 2 \mu\text{m}$) i površine ($1 - 2 \text{ cm}^2$) zadovoljavaju laboratorijsko-tehnološke aspekte buduće primene [140,141]. Međutim, ono što još uvek ograničava primenu ovog heterospoja jeste da su efekti smanjenja električne otpornosti reda veličine nekoliko puta, što je nedovoljno za dobru provodnu fotoanodu. Iz navedenog možemo videti, da $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ heteronanostrukture poprimaju sve veći značaj. Međutim, prema saznanjima iz literature, postoji samo nekoliko studija gde su proučavali sintezu $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ heteronanostrukturnih debeloslojnih filmova [142].

Za razliku od tankih slojeva, debeli slojevi ova dva materijala imaju za red veličine veću debljinu sloja. Međutim, posmatrano po poprečnom preseku, struktura debelog sloja je polikristalna (dendritna) i ima sastavne delove (konstituente) koji ne postoje u tankim slojevima: polikristalna zrna i pore (mikronske veličine). Veća površina za reakciju i efikasna difuzija elektrolita posledica je veće poroznosti debelog sloja. Nanošenjem više različitih debelih slojeva znatno se može sniziti otpornost ukupnog sloja, pa zbirno gledajući nanostrukturirani debeli slojevi po efikasnosti anode ne zaostaju bitno za tankim slojevima dobijeni hemijskim putem. Anode se kod debelih slojeva mogu dobiti kao homogene na velikim površinama i po niskoj ceni, što je od posebnog značaja za tehnološku primenu.

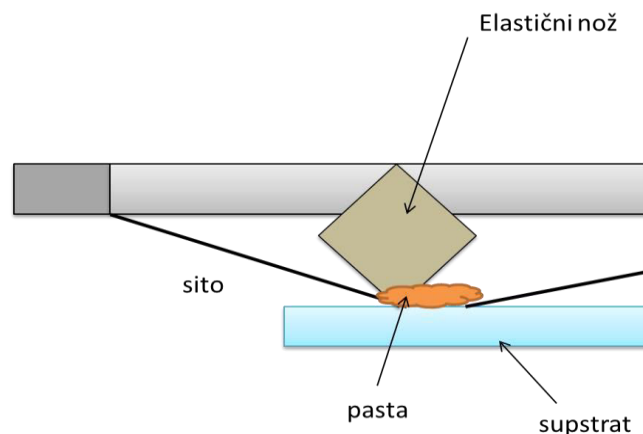
3 EKSPERIMENTALNI DEO

3.1 Sito–štampanje

Deponovanje tankih i debelih filmova može se vršiti na više načina kao što su sito–štampanje, fizička i hemijska depozicija iz parne faze. U ovoj disertaciji pažnja će biti fokusirana na sito–štampanje.

Sito–štampanje predstavlja brzu, jeftinu i efikasnu tehniku deponovanja filmova i najčešće se koristi za štampanje komponenti električnih kola [143], kod solarnih ćelija sa fotoosetljivom bojom [144], kao i kod slika na tekstilima [145]. U literaturi veoma mali broj radova razmatra primenu sito–štampanja u izradi fotoelektroda koje se upotrebljavaju u fotoelektrohemijskoj razgradnji vode [146,147].

Proces sito–štampanja prikazan je na slici 20. Tokom štampanja pasta se elastičnim nožem istiskuje kroz sito na supstrat uz pomoć vakuuma, pri čemu se menja viskoznost paste. Tokom prolaska paste kroz sito, viskoznost se smanjuje, te pasta postaje tečna. Nakon prestanka delovanja pritiska, viskoznost raste, pasta menja agregatno stanje iz tečnog u čvrsto, te se direktno lepi za supstrat.



Slika 20. Proces sito–štampanja

Faktori koji utiču na štampanje su sledeći: rastojanje sita od supstrata, ugao noža u odnosu na supstrat, brzina i pritisak štampanja i viskoznost paste. Takođe na štampanje utiču i gustina otvora na situ, debljina fotoemulzije od koje je napravljeno sito, zategnutost sita itd.

Osnovne komponente pasti za izradu fotoelektroda su prah oksida metala, rastvarač, vezivo i disperziono sredstvo.

Tokom izrade ove doktorske disertacije pripremljene su dve različite paste koristeći prahove $\text{Fe}_2\text{TiO}_5/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ dobijenih reakcijom u čvrstom stanju. Kao polazni materijali korišćeni su komercijalni prahovi TiO_2 (Alfa Aesar, anatas 99,7%, veličina zrna 15 nm) i $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Alfa Aesar, hematit 99%, veličina zrna 20 – 60 nm). Analiza dobijanja nanočestičnog hibridnog poluprovodnika - pseudobrukita, Fe_2TiO_5 , reakcijom u čvrstom stanju je najpre praćena na tabletama radi optimizacije sastava, odnosno početnih udela hematita i anatasa, temperature i vremena sinterovanja.

Najpre su izabrane dve oksidne smeše (težinski odnos prahova 40% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/60\%$ TiO_2 i 60% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/40\%$ TiO_2 što približno odgovara molskom odnosu početnih prahova hematita i anatasa, 1:3 i 1,5:2, koje su homogenizovane 60 min, u planetarnom mlinu (*Fritsch Pulverisette 5*) od nerđajućeg čelika sa nerđajućim čeličnim kuglicama i težinskim odnosom prah:kuglice 1:20. Dva težinska odnosa početnih prahova su izabrana sa manjim i većim sadržajem TiO_2 sa ciljem da se dobije pseudobrukite i analizira uticaj viška anatasa.

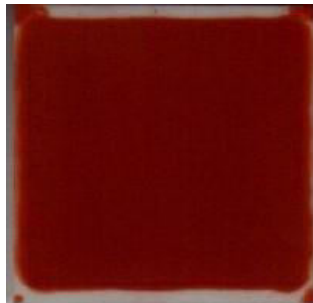
1. Presovanje

Dve smeše uzoraka kao i čisti prahovi hematita i anatasa presovani su u ispreske prečnika 10 mm i debljine oko 1,5 mm (korišćeno je 0,5 g smeše za svaku tabletu). Dobijeni ispresci su potom izotermiski sinterovani na različitim temperaturama u opsegu 750 – 1250 °C, tokom 2 h, u komornoj električnoj peći.

2. Sinteza $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ debeloslojnih filmova

Dve termistorske paste napravljene su mešanjem oksidnih mešavina (40% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/60\%$ TiO_2 i 60% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/40\%$ TiO_2) sa organskim smolom (butil-celuloza) i malom količinom vezivnog stakla ($\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ -frit staklo) kako bi se poboljšala adhezija na supstrat, što su standardni dodaci za formiranje debeloslojne paste. Formirane paste su potom sito-štampane na podlogu od alumine.

Nakon štampanja, dobijeni filmovi su sušeni na 100 °C tokom 60 min i potom izotermiski sinterovani u hibridnoj peći na temperaturama u opsegu 800 – 950 °C, tokom 60 min. Primer debeloslojnog filma dat je na slici 21.



Slika 21. Debeloslojni film štampan na podlozi od alumine

3.2 Metode karakterizacije

Da bi se utvrdio fazni sastav, kristalna struktura, morfologija i veličina čestica, izvršena je karakterizacija na tabletama, a potom i na filmovima primenom sledećih metoda: rendgenska difrakcija (XRD), fotoelektronska spektroskopija rendgenskim zračenjem (XPS), skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM), kao i skenirajuća elektronska mikroskopija na principu emisije elektrona pod dejstvom elektromagnetnog polja (FESEM), transmisiona elektronska mikroskopija (TEM). Širenje uzorka pri zagrevanju i temperature faznih transformacija uzoraka ispitani su dilatometrijom. Optičke karakteristike ispitane su metodom UV-*vis* difuzione refleksione spektroskopije, i metodom fotoluminescentne spektroskopije, dok su transportna svojstva ispitana Holovom metodom. Električna svojstva ispitana su impedansnom spektroskopijom. Pripremljene fotoanode karakterisane su snimanjem strujno-naponskih karakteristika u fotoelektrohemijskoj ćeliji pri osvetljavanju halogene i UV-polihromatske sijalice. Transport nosilaca naelektrisanja ispitan je snimanjem elektrohemijjskih impedansnih spektara.

3.2.1 Rendgenska difrakcija (XRD)

Difrakcija rendgenskih zraka (XRD) je poznata metoda za identifikaciju kristalnih materijala i određivanje kristalne strukture materijala. Koristi difrakcionu sliku koja se dobija rasejavanjem rendgenskog zračenja na ispitivanom materijalu. Da bi došlo do difrakcije elektromagnetnog zračenja, neophodno je da talasna dužina

rendgenskih zraka i međuravansko rastojanje, d , budu istog reda veličine. Difrakciju rendgenskih zraka, kvantitativno je opisao *Bragg* 1912. godine uz pomoć sledeće jednačine:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (31)$$

gde je λ talasna dužina rendgenskih zraka, n red difrakcije, d međuravansko rastojanje, θ Bragov ugao

Posle dobijanja difraktograma, pristupa se identifikaciji sastava ispitivanog uzorka i obeležavanju dobijenih pikova uz pomoć kartica iz kristalografske baze podataka, a zatim se korišćenjem parametara pikova kao što su visina intenziteta (h), širina na poluvisini pika (β) i 2θ može doći do vrednosti za prosečnu dimenziju kristalita (D_{hkl}) koja se izračunava iz Šererove (*Scherrer*) jednačine (32).

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (32)$$

gde λ talasna dužina rendgenskog zračenja, k faktor oblika (0,9), β širina linije na poluvisini pika, θ ugao na kojem se pik dobija. Iz jednačine se može videti da kod materijala gde je veličina kristalita velika vrednost, β mora biti mala te se dobijaju oštriji pikovi.

Struktura oksidnih smeša (40% α -Fe₂O₃/60% TiO₂ i 60% α -Fe₂O₃/40% TiO₂) kao i TiO₂ (anatas) sinterovanih u opsegu 750 – 1250 °C određena je rendgenskom difrakcionom analizom na *Rigaku RINT 2000* difraktometru upotrebom Cu-K α zračenja ($\lambda=1,54178$ Å) u opsegu 2θ uglova 10 – 80°, sa korakom 0,05°, zadržavanje 5s. Struktura sinterovanih filmova određena je rendgenskom difrakcionom analizom na *Philips PW1050* difraktometru upotrebom, Cu-K α zračenja ($\lambda=1,54178$ Å), sa korakom 0,05°, zadržavanje 10s u opsegu 10 – 110°.

3.2.2 Rendgenska fotoelektronska spektroskopija

Rendgenska fotoelektronska spektroskopija je kvantitativna spektroskopska tehnika koja daje informacije o elektronskim stanjima elemenata koji se nalaze unutar ispitivanog materijala. XPS spektri dobijaju se ozračivanjem materijala sa snopom rendgenskog zračenja, koji izbacuju elektrone sa unutrašnjih energetskih nivoa, pri

čemu se meri kinetička energija i broj emitovanih elektrona sa površine materijala koji odgovara raspodeli energija fotoelektrona. Kinetička energija fotoelektrona jednaka je razlici između energije upadnih Rendgenskih zraka i vezivne energije elektrona u atomu. Svaki element proizvodi karakterističan skup XPS pikova kojima odgovaraju karakteristične vrednosti energija vezivanja, koje dalje direktno identifikuju svaki element koji postoji u ili na površini materijala koji se analizira. Ovi karakteristični pikovi odgovaraju elektronskoj konfiguraciji elektrona unutar atoma, na primer 1s, 2s, 2p, 3s itd.

Kvantitativna XPS analiza uzorka 60% α -Fe₂O₃/40% TiO₂ određena je na sistemu *Kratos Axis Ultra XPS* upotrebom zraka monohromatske aluminijumske $K\alpha$ linije rendgenskog zračenja pri potencijalu od 15 kV i struji od 10 mA. Svi podaci su kalibrisani u odnosu na ostatak C (1s) pika na 284,5 eV.

3.2.3 Dilatometrija

Dilatometrija je jedna od metoda termičke analize materijala koja služi za praćenje kinetike fazne transformacije tako što se prati promena dimenzija uzorka u funkciji temperature i vremena.

Ispresci uzoraka, prečnika 8 mm i debljine 2 mm, sinterovani su u peći dilatometarskog uređaja tipa *Bähr Gerätebau Type 802s*, na temperaturi 1200 °C sa brzinom grejanja 10 °/min.

3.2.4 Određivanje gustine

Gustina ispresaka određena je merenjem dimenzija uzoraka. Gustina određena na ovakav način predstavlja gustinu koja je utvrđena merenjem mase ispreska i dimezija cilindričnog ispreska- veličine prečnika i visine.

3.2.5 Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) i skenirajuća elektronska mikroskopija emisijom polja (FESEM)

Skenirajuća elektronska mikroskopija se koristi za ispitivanje morfologije uzoraka. Slika se dobija interakcijom upadnih elektrona sa elektronima u uzorku, pri čemu se formiraju sekundarni elektroni, kao i rasejani i karakteristični Rendgenski zraci nastali jonizacijom fotona. Za snimanje su neophodni provodni materijali, međutim ako

to nije slučaj na neprovodne materijale se nanosi tanak sloj provodnog filma na primer od Au ili Ag.

Kod skenirajućeg elektronskog mikroskopa sa emisijom polja, emisija primarnih elektrona izvora u mikroskopu se postiže pomoću jakih elektromagnetnih polja, pri čemu se postiže rezolucija i do milion puta.

Morfologija uzoraka ispitana je primenom skenirajuće elektronske mikroskopije na uređajima *TESCAN Electron Microscope VEGA TS 5130MM* i *TESCAN MIRA3 FESEM* dok je sastav prisutnih atoma hemijskih elemenata ispitano energetskom disperzionom spektroskopijom (EDS, INCA Penta FETX3).

3.2.6 Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM)

Primenom ove metode moguće je dobiti sliku unutrašnjosti tankih uzoraka materijala. Signal se dobija nakon prolaska snopa elektrona kroz uzorak. Nakon interakcije elektrona, formira se slika, pri čemu ona biva uvećana i fokusirana na određeni ekran, na primer fluorescentni ekran, CCD kameru.

Analiza uzoraka u formi prahova ispitana je na transmisionom elektronskom mikroskopu *JEOL JEM-1400 PLUS*.

3.2.7 Holova metoda

Holova metoda predstavlja jednu od metoda za određivanje transportnih svojstava materijala i omogućava određivanje specifične električne otpornosti (ρ), tipa većinskih nosilaca, njihove koncentracije (n) i pokretljivosti (μ) pod dejstvom magnetnog polja snage 1T. Pokretljivost je jedna od bitnih karakteristika materijala koja određuje mogućnost primene u fotoelektrohemijskoj elektrolizi vode. Specifična električna otpornost određuje se prema relaciji $\rho = (U/I) \cdot (ad/l)$, prema tako izmerenim vrednostima potencijala (U) i struje (I), i poznatim vrednostima bočnih dimenzija uzorka (a, d) i rastojanja između gornjih kontaktnih šiljaka (l). Tip većinskih nosilaca određuje se iz znaka Holove konstante (elektroni, za $R_h < 0$, ili šupljine, za $R_h > 0$), koja se izračunava prema izrazu $R_h = (U_h/I) (d/B)$. Iz tako izračunatih vrednosti R_h i ρ određuju se koncentracija većinskih nosilaca, $n = 1/eR_h$, i njihova pokretljivost, $\mu = R_h/\rho$.

Transportna svojstva određena su na uređaju *Ecopia HMS-3000*.

3.2.8 Optička i električna svojstva

Optička svojstva materijala ispitana su snimanjem refleksionih spektara metodom difuzno-refleksione spektroskopije, te je širina zabranjene zone određena nakon *Kubelka-Munk* transformacije i analize. UV-*vis* spektri prahova i filmova snimani su u opsegu talasnih dužina 220 – 1000 nm na uređaju *Shimadzu 2600*.

Električna svojstva tableta odnosno ispresaka merena su u formi sendviča tako što je na obe baze tablete deponovana srebrna pasta koja služi kao elektroda, te je ostvaren omski kontakt. Ovako pripremljeni uzorci napravljeni su u formi kondenzatora i mogu se smatrati električno ekvivalentnim kapacitivnosti kondenzatora, C_p koji je paralelno vezan sa otpornikom, otpornosti R_p . Za merenje ovih parametara korišćena su dva analizatora impedanse *HP-4194A* i *HP-16047A* u opsegu frekvencija 100 Hz do 10 MHz.

Admitansa uzoraka izračunata je prema sledećoj formuli:

$$Y = \frac{1}{Z} = \frac{1}{R_p} + j\omega C_p = G + jB \quad (33)$$

gde je ω ugaona frekvencija, dok su G i B realni i imaginarni delovi admitanse. Realni i imaginarni deo kompleksne permitivnosti izračunavaju se iz sledećeg izraza:

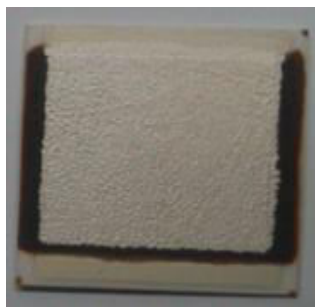
$$Y = \omega \varepsilon'' \frac{S}{d} + j\omega \varepsilon' \frac{S}{d}, \varepsilon' = C \frac{d}{S}, \varepsilon'' = G \frac{d}{\omega S} \quad (34)$$

gde S predstavlja površinu elektrode, dok d predstavlja rastojanje između elektroda.

Iz kompleksne permitivnosti dalje se izračunava specifična otpornost prema sledećoj jednačini:

$$\rho = \frac{1}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon''} \quad (35)$$

Da bi se izmerile strujno-naponske karakteristike filmova, uzorci su pripremljeni u formi sendviča, a potom sinterovani na 850 °C tako što je prvo na aluminu nanešena Pd-Ag pasta, debljine 6-8 μm . Zatim su na sloj Pd-Ag nanešene paste oksidnih smeša, debljine oko 25 μm , pa opet sloj Pd-Ag paste (slika 22). Strujno-naponske karakteristike merene su na *Keithley 237 Sourcemeter* u opsegu napona 0 – 500 V sa korakom 10 V.



Slika 22. Primer sendvič strukture debeloslojnog filma sinterovanog na 850 °C

3.2.9 Fotoluminescentna spektroskopija

Fotoluminescentna spektroskopija kao jedna od važnijih optičkih metoda omogućava dobijanje velikog broja informacija o materijalima. Monohromatska svetlost sa energijom fotona većom od energetske procepa poluprovodničkog materijala, ekscituje višak elektrona i šupljina. Kako se ovi nosioci naelektrisanja radijativno rekombinuju, fotoluminescentan signal se dobija kao intenzitet emitovanog zračenja u funkciji talasne dužine [148].

Za luminescentna merenja, korišćene su tablete napravljene od smeše nanoprahova (40%Fe₂O₃/60%TiO₂ i 60%Fe₂O₃/40%TiO₂) pod pritiskom od 2 GPa. Fotoluminescentni spektri dobijeni su na uređaju Spex Fluorolog spektrofluorometar spegnut sa C31034 fotomultiplikatorom. Kao izvor svetla u uređaju za snimanje fotoluminescentnih spektara korišćena je ksenonska sijalica od 500 W sa talasnom dužinom ekscitovanja od 360 nm.

3.2.10 Fotoelektrohemijske ćelije

Za fotoelektrohemijska merenja pseudobrukritnih fotoanoda korišćena je troelektrodna kvarcna ćelija sa odeljcima za radnu (Fe₂TiO₅), pomoćnu (Pt) i referentnu (zasićena kalomelova elektroda, SCE) elektrodu. Fotoelektrohemijski sistem je sastavljen od potenciostata (*Gamry* uređaj) pri čemu su svi rezultati dati u odnosu na vodoničnu elektrodu (RHE). Kao izvor zračenja korišćena je halogena sijalica, snage 40 W sa spektrom sličnom sunčevom spektralnom distribucijom između 280 – 780 nm. Intenzitet zračenja podešen je da simulira standardni sunčev spektar (AM 1,5⁵ spektar) i

⁵ AM (eng. air mass) predstavlja relativni odnos putanje Sunčevog zraka kroz atmosferu i debljinu atmosfere

meren je pomoću fotometra (*Voltcraft PL-110SM*). Sijalice su bile smeštene u improvizovanoj kutiji koja je opremljena ventilatorom i povezana na strujni izvor. Elektroda je osvetljavana sa strane elektrolita (vodeni rastvor 1 M NaOH) pri čemu je površina elektrode izložena zračenju iznosila oko 1 cm².

3.2.11 Elektrohemijaska impedansna spektroskopija (EIS)

Elektrohemijska impedansna spektroskopija je tehnika koja se između ostalog koristi i za ispitivanje međupovršina poluprovodnik/elektrolit na kojima se odigravaju različiti procesi. Kod EIS metode, na sistem se primenjuje mala sinusoidalna promena napona, te se kao odgovor dobijaju amplituda i fazni pomeraj struje [149]. Na osnovu ovih podataka dobijaju se vrednosti realne i imaginarne komponente impedanse za svaku zadatu frekvenciju. Ako se vrednost realne impedanse nanese na x-osu i imaginarne na y-osu grafika dobija se tzv. Najkistov (engl. *Nyquist*) dijagram. Na osnovu dobijenih rezultata, prepostavlja se ekvivaletno električno kolo sa fizičkim smislom, pomoću kojih se određuju parametri kola koji pomažu u razumevanju procesa koji se dešavaju na fotoanodi [150].

Elektrohemijska impedansna spektroskopija fotoelektrohemijskih ćelija urađena je u mraku i pri osvetljavanju, na uređaju *Gamry PCI4/300 Potentiostat/Galvanostat*. Impedansni spektri snimani su tako što je zadavana amplituda od 5 mV u frekventnom opsegu 10⁵ – 0,01 Hz.

4 REZULTATI I DISKUSIJA

4.1 Karakterizacija proizvoda reakcije u čvrstom stanju

Ispitan je uticaj promene temperature sinterovanja (750 – 1250 °C) na fazni sastav, temperaturu faznog prelaza, morfologiju, kao i električna svojstva sinterovanih uzoraka [TiO₂, 40 wt.% Fe₂O₃/60 wt.% TiO₂ (molarni odnos početnih prahova hematita i anatasa je 1:3, obeležen sa 4F6T) i 60 wt.% Fe₂O₃/40 wt.% TiO₂ (molarni odnos početnih prahova hematita i anatasa 3:4, obeležen sa 6F4T)) da bi se pratila korelacija između strukture i faznog sastava sa jedne strane i električnih svojstava sa druge strane.

4.1.1 Strukturna i mikrostrukturna analiza komercijalnog nanopraha

TiO₂

Na slici 23 prikazan je difraktogram komercijalnog nanopraha TiO₂ (99,7% anatas) sinterovan u temperaturnom intervalu (750 – 1250 °C). Detaljnom analizom utvrđeno je da je u uzorku sinterovanom na 750 °C, pored anatasa (JCPDS 89-4921) prisutan u maloj količini i rutil, (JCPDS 89-4920). Kako se temperatura sinterovanja povećavala, sadržaj rutila je takođe rastao da bi na temperaturi od 950 °C, uzorak sadržao samo rutilnu fazu. Drugim rečima na temperaturi 950 °C završena je fazna transformacija.

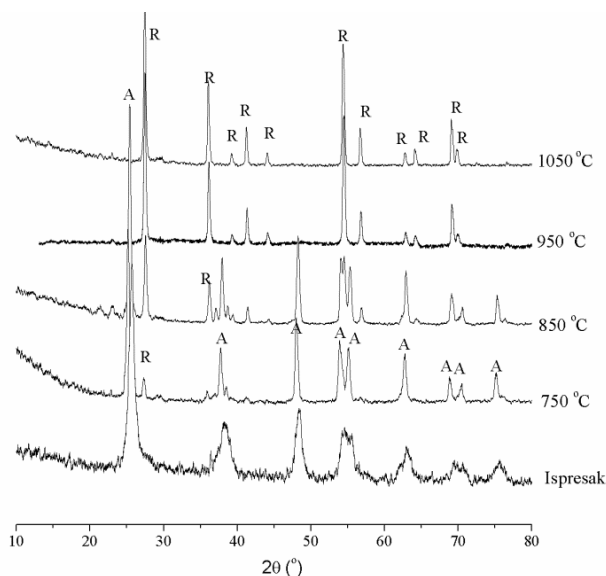
Maseni procenat rutila u uzorcima može se odrediti iz jednačine (36) [136, 151]:

$$X_R = 1 / \left[1 + 0,79 \left(\frac{I_A}{I_R} \right) \right] \quad (36)$$

gde I_A i I_R predstavljaju intenzitete koji odgovaraju najjačim refleksijama anatasa (101) odnosno rutila (110). U našem slučaju maseni procenat rutila u uzorcima sinterovanim na 750 i 850 °C iznosio je 15,61% odnosno 33,92%.

ART transformacija kao što je rečeno u potpoglavlju 3.1 nema karakterističnu temperaturu prelaza jer je fazna ravnoteža između ova dva polimorfa uslovljena uticajem mikrostrukture na kinetiku transformacije [141]. U zavisnosti od karakteristika početnog praha odnosno anatasa, kao što su sadržaj nečistoća, atmosfera u kojoj se reakcija odigrava, odstupanja od stehiometrije i veličina čestica, fazna transformacija će

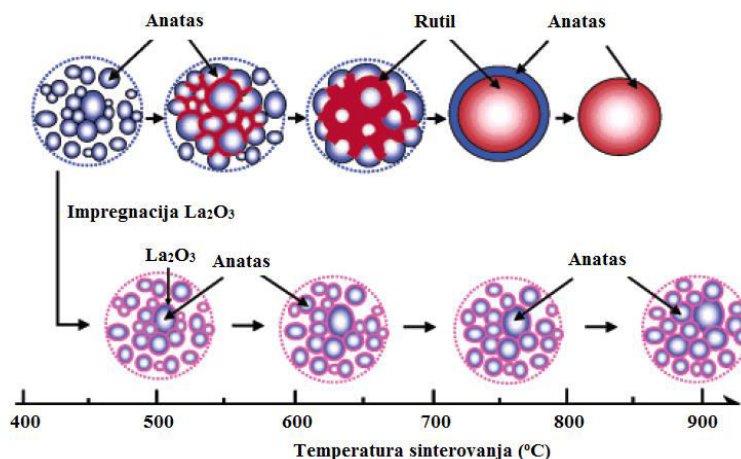
se odigravati u temperaturnom opsegu između 400 i 1000 °C. Prema *Shannon* [152] fazna transformacija ART dešava se zbog narušavanja strukture anatasa sa promenom zapremine od oko 8%. Naime, dve od šest Ti–O veza u oktaedru anatasa se raskidaju i formiraju dve nove veze u rutilu. Ukoliko su čestice praha anatasa sa srednjom veličinom zrna oko 100 nm, u ranim fazama transformacije, uključen je mehanizam smicanja pri čemu se formiraju stranice rutila unutar čestica anatasa [153]. Nakon nukleacije uspostavlja se proces rasta koji se brzo nastavlja zajedno sa formiranjem novih čestica rutila. *Zhang* i saradnici [154] ispitivali su mogućnost inhibiranja ART tako što su dispergovali čestice La_2O_3 oko čestica TiO_2 (slika 24). Naime, međupovršine čestica anatasa koje se dodiruju unutar reaglomerisanih čestica postaju izvori za nukleaciju rutilne faze, nakon čega sledi povećanje veličine čestica. Dispergovanjem čestice La_2O_3 oko čestica TiO_2 , sprečena je mogućnost direktnog kontakta, tako da čestice anatasa ostaju stabilne i nakon 900 °C..



Slika 23. Difraktogram nanopraha TiO_2 sinterovanog u temperaturnom opsegu 750 – 1250 °C

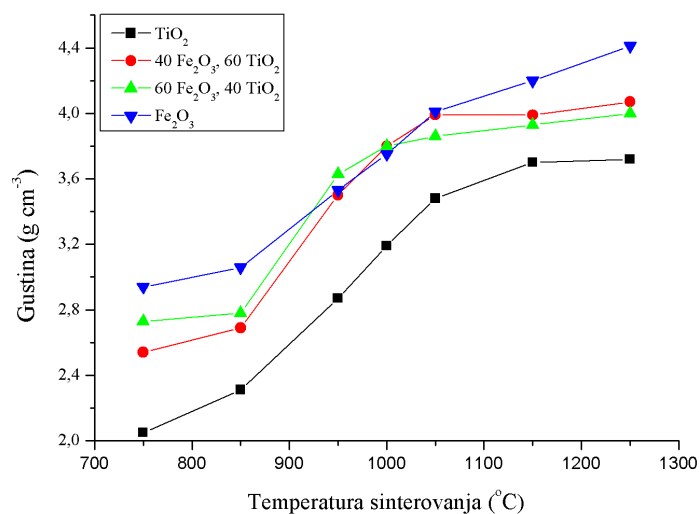
U slučaju nanokristalnog anatasa, *Zhang* i *Banfield* [155] odredili su da je aktivaciona energija za nukleaciju zavisna od veličine čestica. U uzorcima sa gustim pakovanjem čestica, čestice rutila najpre rastu na međupovršinama između čestica anatasa koje su u kontaktu. U slučaju čestica anatasa sa manje gustim pakovanjem,

čestice rutile rastu i na međupovršinama i na mestima anatasa koja nisu zauzeta. Preovlađujući režim nukleacije (slika 24) se menja od nukleacije na međupovršinama na nižim temperaturama (ispod 620 °C) do nukleacije u masi na veoma visokim temperaturama (1150 °C).



Slika 24. Predložena šema fazne transformacije TiO₂ sa povećanjem temperature kalcinacije

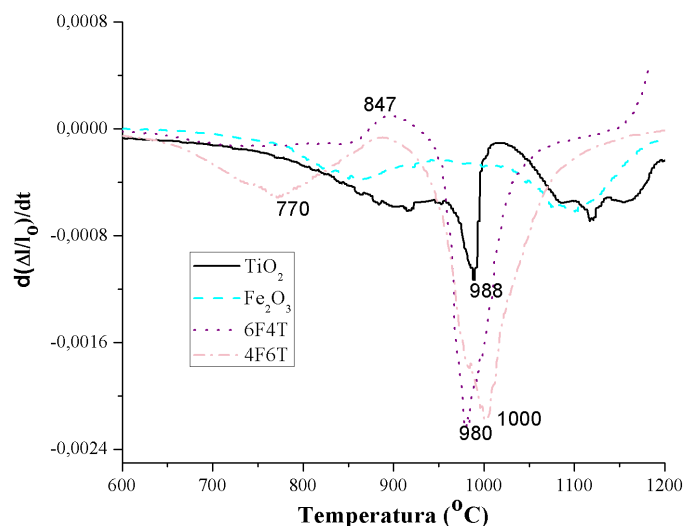
U našem slučaju početni prah anatasa imao je relativno malu veličinu zrna, oko 15 nm, pri čemu je fazna transformacija ART završena na temperaturi 950 °C. Srednja gustina ispresaka iznosila je oko 1,43 g cm⁻³ (36,52% od teorijske gustine, ρ_T), što je malo, ali je očekivano zbog fenomena pakovanja usled male veličine čestice početnog praha. Promena u gustini uzoraka za različite temperature sinterovanja prikazana je na slici 25.



Slika 25. Promena gustine u funkciji temperature

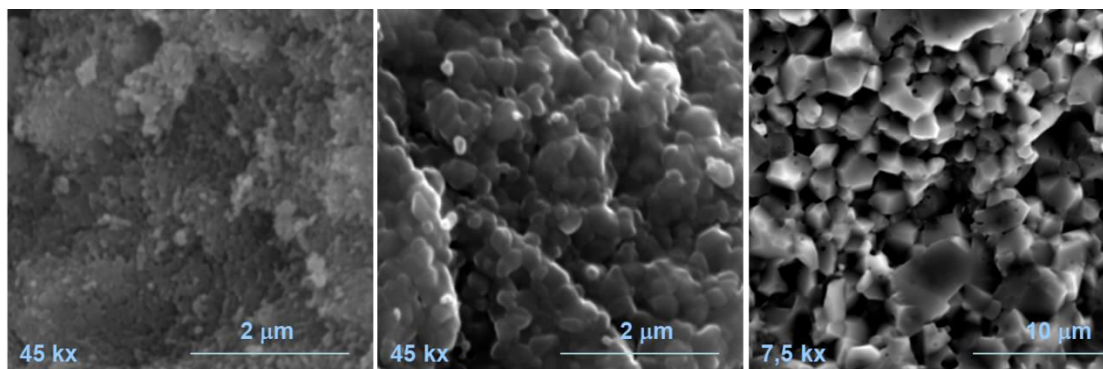
U poređenju sa malom gustinom nesinterovanih ispresaka, brzina promene gustine se brzo menjala sa promenom temperature, posebno u temperaturnom opsegu 750 – 1050 °C , počev od 2,05 g cm⁻³ (51,62% od ρ_T) na 750 °C, da bi dostigla gustinu 3,48 g cm⁻³ (81,38% od ρ_T) na 1050 °C i konačno 3,72 g cm⁻³ (86,99% od ρ_T) na 1250 °C.

Promene u brzini skupljanja određene su dilatometrijom i prikazane su na slici 26, na kojoj se može videti da je najveća brzina skupljanja dostignuta između 950 i 1010 °C, sa pikom oko 988 °C, gde je inače prema XRD analizi završena fazna transformacija ART.



Slika 26. Promena brzine skupljanja u funkciji temperature

SEM mikrografije uzoraka TiO₂ sinterovanih na temperaturama (950, 1050 i 1150 °C) prikazane su na slici 27. Na 950 °C veličina zrna je još uvek mala i uočava se otvorena poroznost. Rast zrna je primetan sa povećanjem temperature (1050 °C), a znatno veće čestice i zatvorena poroznost se uočavaju na 1150 °C.

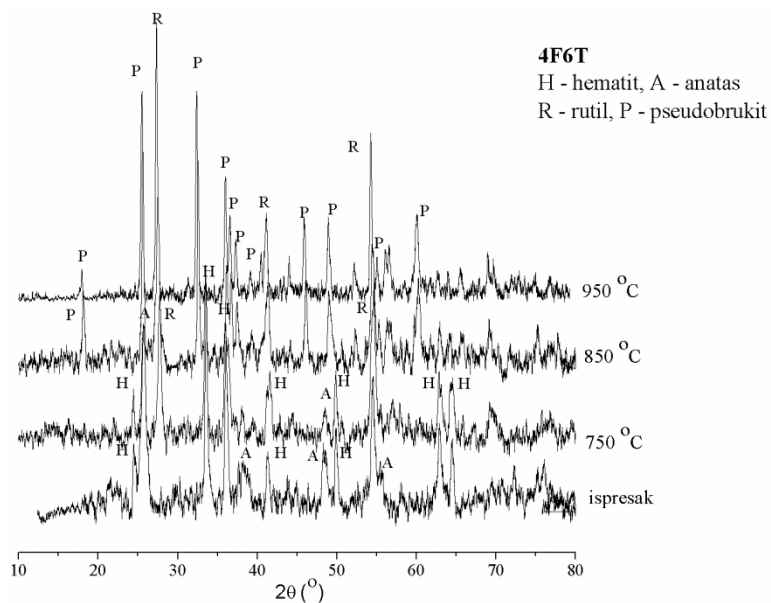


Slika 27. SEM mikrografije uzoraka TiO_2 sinterovanih na temperaturama 950, 1050 i 1150 °C.

4.1.2 Strukturna i mikrostrukturna analiza sinterovanih oksidnih smeša Fe_2O_3 i TiO_2

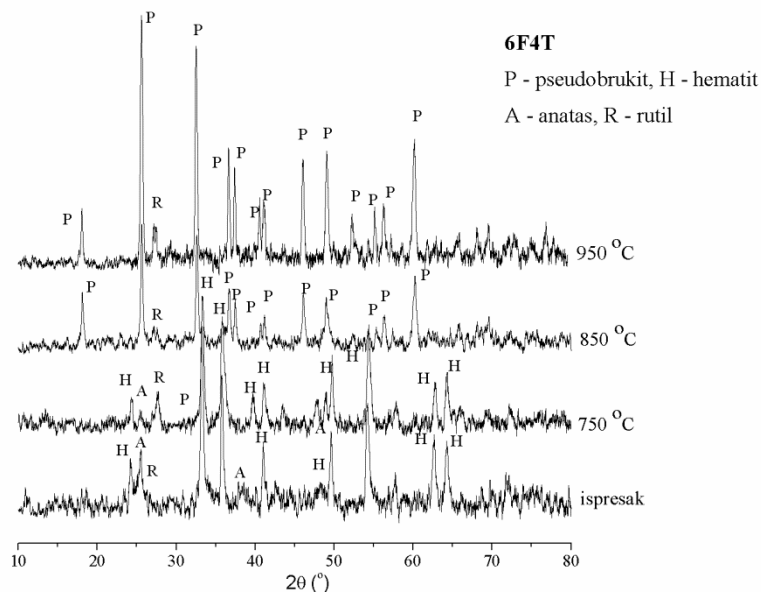
XRD analiza uzoraka 4F6T i 6F4T sinterovanih u temperaturnom intervalu 750 – 1250 °C (slika 28 i 29) pokazala je da su uzorci sinterovani na 750 °C, pored faze anatasa (JCPDS 89-4921) sadržali i fazu rutila (JCPDS 89-4920) i hematita (JCPDS 89-8104). Sadržaj rutila određen je pomoću jednačine (36) i kod uzorka 6F4T iznosio je 67 mas% dok je kod 4F6T iznosio 64 mas%. Uzorci sinterovani na temperaturi od 850 °C sadržali su rutil i pseudobrukit sa rombičnom strukturom (JCPDS 76-1158), čime je potvrđeno da gvožđe, ubrzava transformaciju ART pri čemu se formira i pseudobrukitna faza. Uzorci sinterovani na višim temperaturama (950 – 1250 °C) takođe su sadržali pseudobrukit i rutil.

Kao što je navedeno u potpoglavlju 3.3, pseudobrukit se formira reakcijom u čvrstom stanju pri čemu Ti^{4+} -jon difunduje na površinu Fe_2O_3 i sloj pseudobrukita nastaje oko čestica Fe_2O_3 . Do fazne transformacije ART dolazi nezavisno od formiranja pseudobrukita pri čemu prisutvo Fe^{3+} -jona ubrzava ovu transformaciju [136]. Napredak reakcije u čvrstom stanju je potom kontrolisan difuzijom u čvrstom stanju kroz ovaj sloj, koja počinje u delovima gde se čestice Fe_2O_3 i TiO_2 dodiruju, pri čemu je Fe^{3+} -jon rastvorljiv i u anatasu i u rutilu. Pretpostavlja se da su vakancije kiseonika najverovatnije formirane na površini TiO_2 . Potom vakancije sa površine migriraju u masu TiO_2 , što dalje favorizuje nukleaciju rutila i na površini i u masi čestica anatasa. Brži rast rutila se očekuje zbog veće rastvorljivosti i difuzije jona Fe^{3+} , čiji se rast još više povećava, ukoliko temperatura raste.



Slika 28. Difraktogrami uzorka 4F6T sinterovanih u temperaturnom intervalu 750 –1250 °C

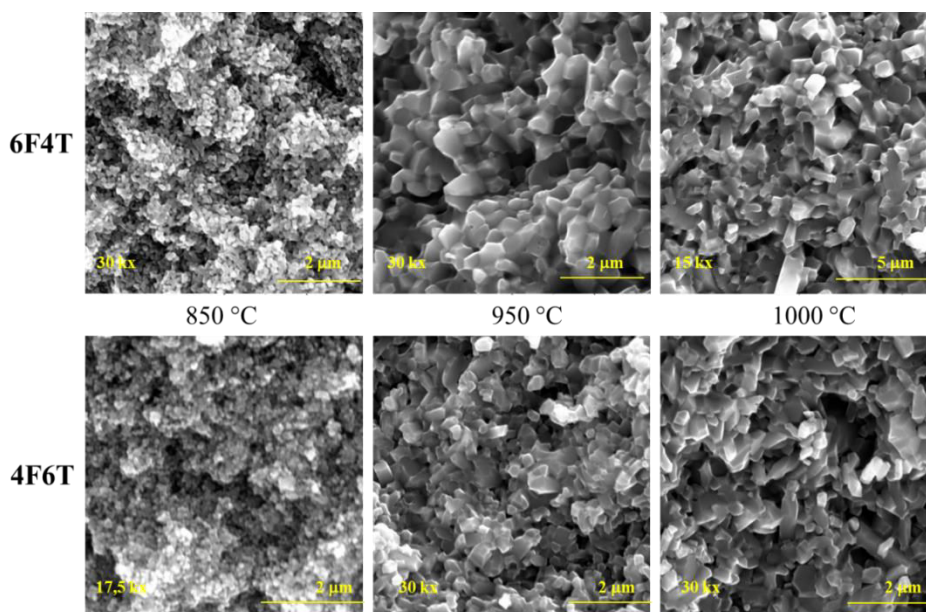
Veličina kristalita određena pomoću jednačine (31) prikazana je u tabeli 3. Za proračun veličine kristalita pseudobrukita korišćena je najjača refleksija (110) na 2θ oko 25,5, a za rutil isto najjača refleksija (110) na 2θ oko 27,5. Veličina kristalita rutila nije određena u slučajevima kada je refleksija bila suviše slaba, što je slučaj za smešu 6F4T.



Slika 29. Difraktogrami uzorka 6F4T sinterovanih u temperaturnom intervalu 750 –1250 °C

Ispresci 6F4T i 4F6T u poređenju sa isprescima anatasa i hematita su pre sinterovanja imali veće gustine, $2,59 \text{ g cm}^{-3}$ (54,47% od ρ_T) i $2,24 \text{ g cm}^{-3}$ (50,13% od ρ_T), što se može pripisati homogenizaciji početnih prahova i boljem pakovanju čestica praha različitih veličina. Promene u gustinama sa povišenjem temperature su prikazane na slici 25, dok su promene u brzinama skupljanja prikazane na slici 26. Vrednosti gustina su znatno porasle od 2,78 (63,86% od ρ_T) i $2,69 \text{ g/cm}^3$ (62,17% od ρ_T) na $850 \text{ }^\circ\text{C}$ (kada dolazi do formiranja pseudobrukita i kada je završena transformacija ART) do 3,63 (83,39% od ρ_T) i 3,5 (80,88% od ρ_T) na $950 \text{ }^\circ\text{C}$ dostižući 92% (6F4T) i 94% (4F6T) od ρ_T na $1250 \text{ }^\circ\text{C}$ što je posledica procesa sinterovanja.

Kao što se može videti sa slike 26, brzina skupljanja kod oba uzorka (4F6T i 6F4T) je znatno povećana nakon formiranja pseudobrukita i transformacije ART. Najveća brzina je bila između 880 i $1100 \text{ }^\circ\text{C}$, sa maksimumima na $980 \text{ }^\circ\text{C}$ (6F4T) i $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ (4F6T).



Slika 30. SEM mikrografije uzoraka 6F4T i 4F6T sinterovanih na temperaturama 850, 950 i $1000 \text{ }^\circ\text{C}$

Interesantno je ispitati kako temperature sinterovanja iznad $850 \text{ }^\circ\text{C}$, utiču na morfologiju uzoraka kad je pseudobrukite formiran i kada je završena transformacija ART. SEM mikrografije uzoraka 6F4T i 4F6T sinterovanih na 850 , 950 i $1000 \text{ }^\circ\text{C}$

prikazane su na slici 30. Srednje veličine zrna određene sa SEM mikrografija date su u tabeli 3. Na 850 °C, kod oba uzorka veličina zrna je relativno mala, primetna je poroznost i teško je uočiti razliku između faza pseudobrukita i rutila.

Tabela 3. Veličina kristalita kod uzoraka 6F4T i 4F6T određena Šererovom jednačinom i veličine zrna određene SEM analizom

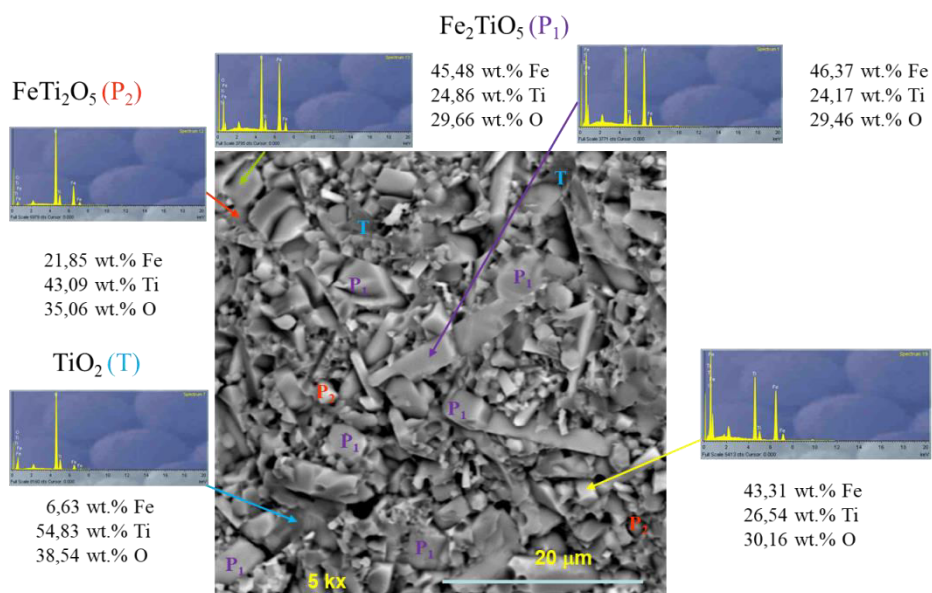
Uzorak	T (°C)	Faze	Veličina kristalita (nm)	Veličina zrna (μm)
4F6T	750	A+R+H	A – 29, R – 25, H – 29	-
	850	R+P	R – 24, P – 34	$0,080 \pm 0,015$
	950	R+P	R – 36, P – 37	$0,38 \pm 0,15$
	1000	R+P	R – 36, P – 38	$0,50 \pm 0,24$
	1050	R+P	R – 40, P – 39	Manja zrna $0,905 \pm 0,32$
				Veća zrna
				Duža strana $8,17 \pm 2,8$ Kraća strana $2,73 \pm 0,98$
	1150	R+P	R – 41, P – 40	$4,90 \pm 2,67$
1250	R+P	R – 45, P – 40	$5,82 \pm 3,36$	
6F4T	750	A+R+H	R – 25, H – 25	-
	850	R+P	P – 35	$0,158 \pm 0,032$
	950	R+P	P – 36	$0,54 \pm 0,19$
	1000	R+P	P – 36	$0,88 \pm 0,31$
	1050	R+P	P – 36	Manja zrna $0,95 \pm 0,32$
				Veća zrna
				Duža strana $4,13 \pm 1,34$ Kraća strana $1,94 \pm 0,72$
	1150	R+P	P – 37	$5,27 \pm 2,53$
1250	R+P	P – 38	$12,69 \pm 8,96$	

Veličina zrna kod uzorka 4F6T je manja u odnosu veličinu zrna kod uzorka 6F4T, što je posledica veličine zrna početnog praha anatasa kojeg ima više kod uzorka 4F6T. Na 950 °C mogu se uočiti različite veličine zrna kao i različiti oblici, što ukazuje na

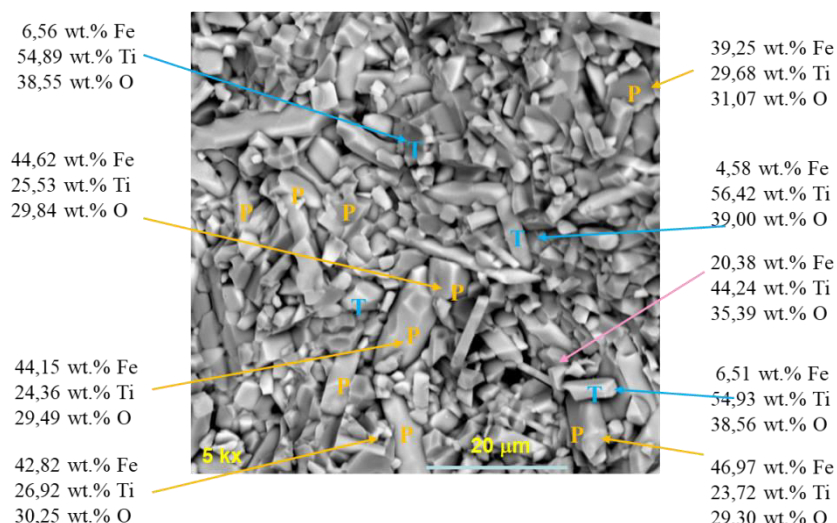
prisutnost dve faze. Veličina zrna je još uvek manja kod uzorka 4F6T. Ono što je karakteristično za ovu temperaturu jeste prisustvo zrna štapičastog cilindričnog oblika karakterističnih za pseudobrukit, koja su još vidljivija na temperaturi 1000 °C. Sa daljim povećanjem temperature primetan je brži rast zrna. Slične mikrostrukture dobili su *Tan* i saradnici [156] kada su na 900 °C sinterovali smešu mikroprahova Fe₂O₃ i TiO₂. Na 1050 °C kod oba uzorka primećuje se nehomogena mikrostruktura koja se sastoji od manjih i većih zrna (slika 31).

Srednja veličina zrna određena je za veća i manja zrna (tabela 3). Mikrografije dobijene povratnim rasejanjem oba uzorka sinterovana na 1050 °C kombinovane sa EDS analizom pokazale su isti fazni sastav većih cilindričnih štapičastih zrna i većine manjih zrna i to stehiometrije pseudobrukita, Fe₂TiO₅. Neznatno tamnija veća zrna su zrna rutila sa malom količinom Fe³⁺-jona.

Poređenja radi, *Gennari* i saradnici [133] sintetizovali su pseudobrukit na dva načina, u zavisnosti od reakcione atmosfere, pri čemu su dobili veća zrna pseudobrukita. Naime, u atmosferi vazduha i argona, postigli su da se reakcijom u čvrstom stanju formira sloj pseudobrukita oko čestica Fe₂O₃, pri čemu joni Ti⁴⁺ difunduju na površinu Fe₂O₃. U atmosferi hlora, pseudobrukit je formiran transportom pare kroz gas hlorida.

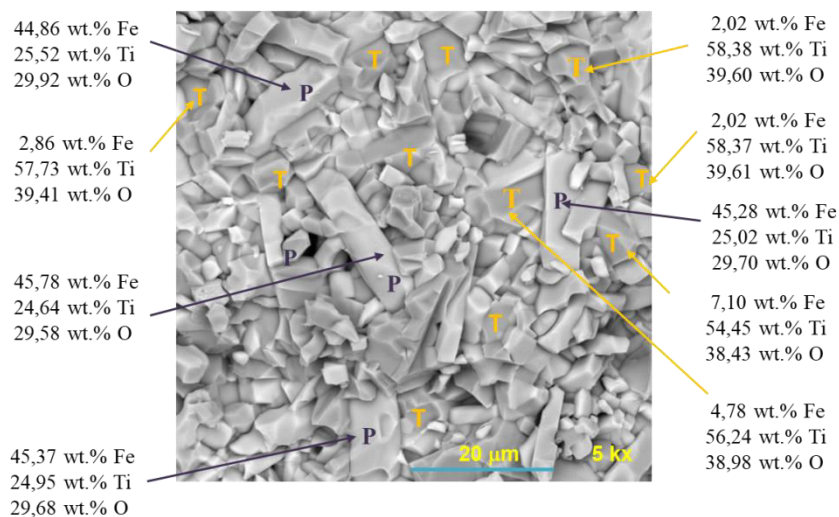


Slika 31. SEM mikrografija i EDS analiza uzorka 4F6T sinterovanog na 1050 °C



Slika 32. SEM mikrografija i EDS analiza uzorka 4F6T sinterovanog na 1150 °C

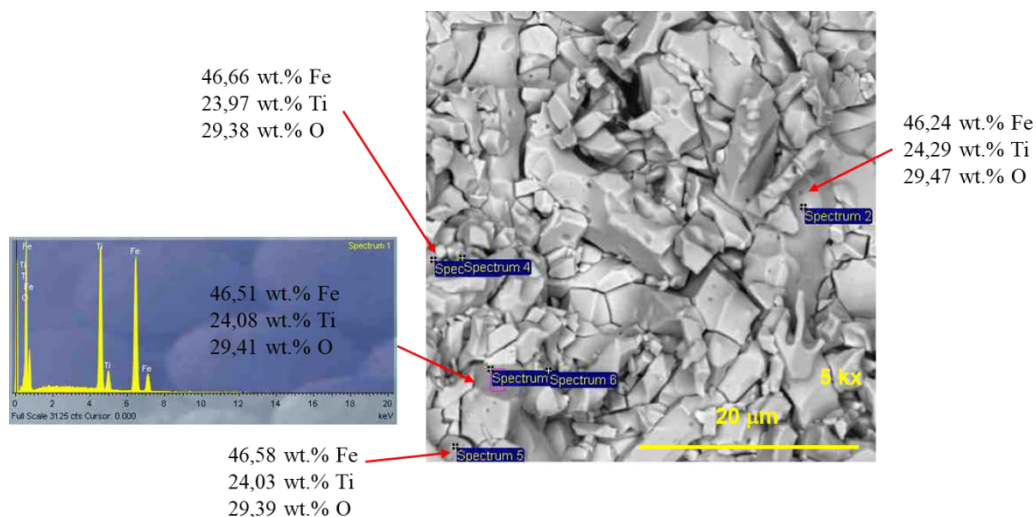
U našem slučaju, početni prahovi bili su nano dimenzija sa visokom specifičnom površinom. Aglomeracija je prisutna pri čemu se formiraju velike makropore između aglomerata pored nanopora između individualnih nanočestica. Ovo može da utiče na pojavu mikrostrukturne heterogenosti i teže je kontrolisati rast zrna [157].



Slika 33. SEM mikrografija i EDS analiza uzorka 4F6T sinterovanog na 1250 °C

Rast zrna je nastavljen sa povišenjem temperature (slika 32). Srednja veličina zrna 4F6T i 6F4T sinterovanih na 1150 °C prikazana je u tabeli 3, za veća zrna (12 – 14 µm) i manja zrna (2 – 6 µm). Uzorci sinterovani na 1250 °C sastoje se od

većih i manjih zrna koji odgovaraju fazi Fe_2TiO_5 i rutilu (takođe veća zrna koja su приметnija kod 4F6T uzorka) (slike 33 i 34). Iz tabele 3 se vidi da su veća zrna prisutna kod uzorka 6F4T.



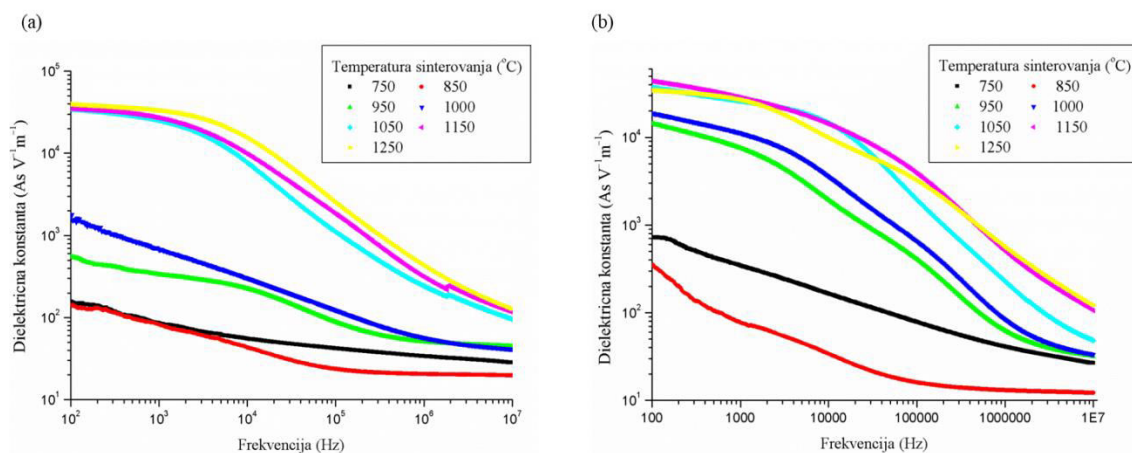
Slika 34. SEM mikrografija i EDS analiza uzorka 6F4T sinterovanog na 1250 °C

4.1.3 Električna i dielektrična svojstva

Promene dielektrične konstante i električne provodnosti sa frekvencijom određene su na sobnoj temperaturi za obe oksidne smeše, 4F6T i 6F4T, sinterovane u temperaturnom intervalu 750 – 1250 °C (slike 35 i 36). Promene u električnoj otpornosti na 100 Hz u zavisnosti od temperature sinterovanja, prikazane su na slici 37, dok su promene u Holovom koeficijentu prikazane na slici 38. Ova četiri parametra zavise od sastava uzorka i morfologije. Vrednosti koje su dobijene na sobnoj temperaturi za električnu otpornost su manje nego za hematit (2 MΩ cm) [158]. Prema XRD analizi, oba uzorka 4F6T i 6F4T sinterovana na 750 °C sadrže anatas, rutil i hematit, dok uzorci sinterovani na 850 °C sadrže različite količine pseudobrukita i rutila, u zavisnosti od sastava uzorka. S tim u vezi, električna otpornost oba uzorka je povećana, pa je samim tim električna provodnost smanjena nakon formiranja pseudobrukita i transformacije ART. Kako je kod uzorka 4F6T sadržaj rutila bio veći, električna otpornost je neznatno veća, te su vrednosti u temperaturnom intervalu 1050 – 1250 °C za oba uzorka veoma slične. Promene u Holovom koeficijentu

korelisane su sa promenama u električnoj otpornosti (slika 38a). Na slici 38b prikazane su promene Holove pokretljivosti sa temperaturom sinterovanja za oba uzorka. Vrednosti Holovog koeficijenta i pokretljivosti kao i provodnosti date su u tabelama 4 i 5.

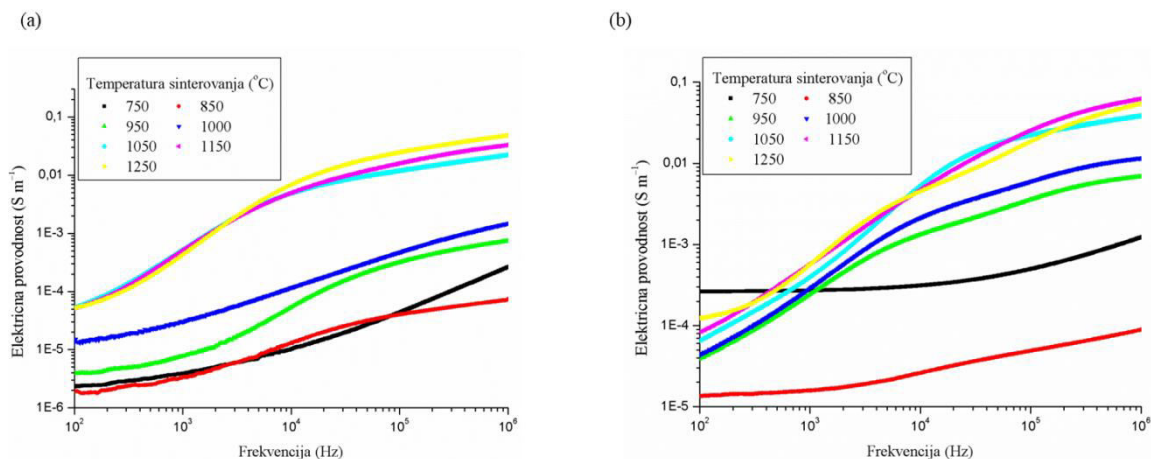
Kod oba uzorka, 4F6T i 6F4T, dielektrična konstanta brzo opada na manjim frekvencijama, dok se na većim frekvencijama menja veoma malo (skoro je ostala konstantna) ukazujući na dielektričnu disperziju odnosno polarizaciju dielektrika [159]. Na većim frekvencijama dielektrična konstanta je nezavisna od frekvencije zbog nemogućnosti električnih dipola da prate brze promene naizmeničnog napona. Stoga se disperzija dešava na manjim frekvencijama i pripisuje se međupovršinskoj polarizaciji na granicama zrna jer elektronska i atomska polarizacija ostaju nepromenjene na ovim frekvencijama. Na slici 35a, za uzorak 4F6T koji je sinterovan na 750 i 850 °C, može se videti da su vrednosti dielektrične konstante slične, što ukazuje da fazna transformacija ART nije imala uticaj na promenu dielektrične konstante. Dalje povišenje temperature sinterovanja uticalo je na povećanje dielektrične konstante, oko 3 puta na 950 °C, 10 puta na 1000 °C i 100 puta iznad 1050 °C (slične vrednosti su dobijene za uzorke sinterovane u temperaturnom intervalu 1050 – 1250°C). Isti trend zabeležen je kod uzorka 6F4T (slika 35b).



Slika 35. Promene dielektrične konstante sa frekvencijom kod uzorka 4F6T (a), kod uzorka 6F4T (b) sinterovanih u temperaturnom opsegu 750 – 1250 °C

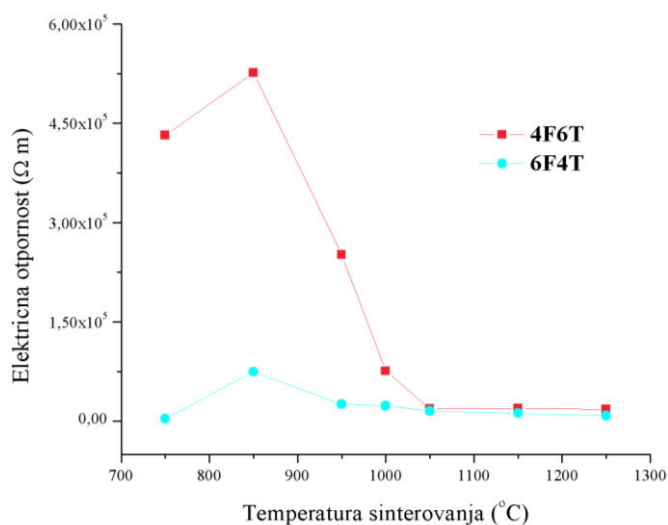
Nakon ART transformacije i formiranja pseudobrukita na 850 °C, električna provodnost je bila najniža (više je izraženo kod uzorka 6F4T), dok je sa povišenjem

temperature sinterovanja povećana oko 10 puta, a kod uzorka 6F4T (slika 36a) i više nego kod uzorka 4F6T (slika 36b).

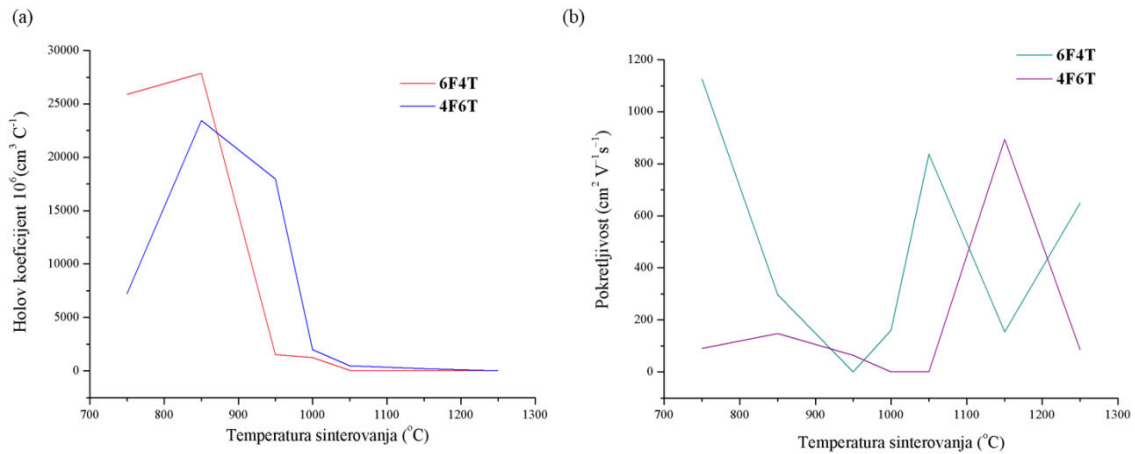


Slika 36. Promena električne provodnosti sa frekvencijom kod uzorka 4F6T (a), kod uzorka 6F4T (b) sinterovanih u temperaturnom opsegu 750 – 1250 °C

Gurav (engl. *Gurav*) i Salvi (engl. *Salvi*) [160] ispitivali su uticaj početnih faza, rutila i hematita ili anatasa i hematita i temperature na formiranje pseudobrukita. Povišenje temperature sinterovanja uticalo je na povećanje dielektrične konstante i električne provodnosti pseudobrukita. Na višim temperaturama prisutan je veći broj prostornih nosilaca naelektrisanja koji nastaje usled narušavanja antiferomagnetne organizacije kratkog dometa na višim temperaturama sinterovanja.



Slika 37. Promena električne otpornosti sa promenom temperature sinterovanja kod 4F6T i 6F4T



Slika 38. Promena Holovog koeficijenta (a) i Holove pokretljivosti (b) sa promenom temperature sinterovanja kod 4F6T i 6F4T

Tabela 4. Vrednosti Holovog koeficijenta, R_H , gustine nosilaca naelektrisanja, N_b , pokretljivosti, μ , i provodnosti, σ , pri različitim ulaznim strujama za uzorak 4F6T

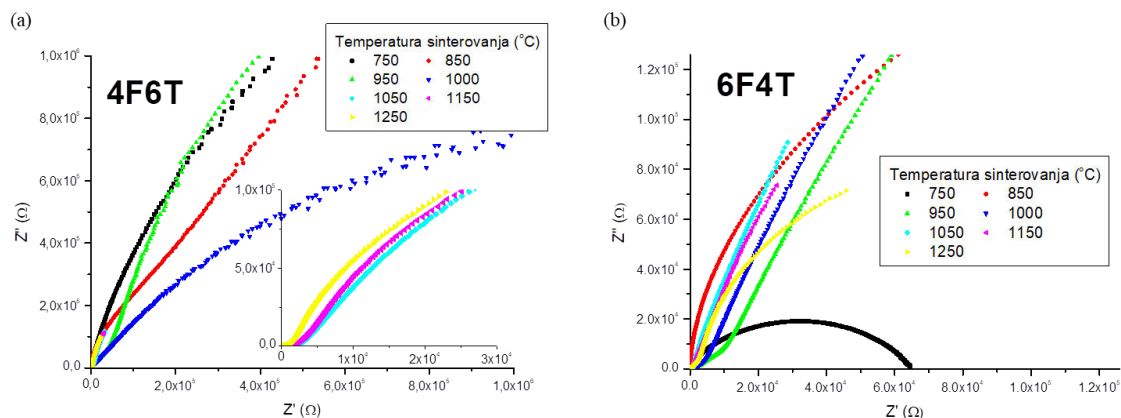
T ($^{\circ}\text{C}$)	I (nA)	N_b (cm^{-3})	μ ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	σ (S m^{-1})	R_H ($\text{cm}^3 \text{C}^{-1}$)
750	10	$8,65 \cdot 10^8$	$9,05 \cdot 10^1$	$1,23 \cdot 10^{-8}$	$7,21 \cdot 10^9$
850	1	$2,66 \cdot 10^8$	$1,48 \cdot 10^2$	$6,30 \cdot 10^{-9}$	$2,34 \cdot 10^{10}$
950	1	$3,47 \cdot 10^8$	$6,39 \cdot 10^1$	$3,55 \cdot 10^{-9}$	$1,8 \cdot 10^{10}$
1000	10	$3,14 \cdot 10^9$	$8,85 \cdot 10^{-1}$	$4,46 \cdot 10^{-10}$	$1,99 \cdot 10^9$
1050	10	$1,29 \cdot 10^{10}$	$2,52 \cdot 10^{-1}$	$5,23 \cdot 10^{-10}$	$4,82 \cdot 10^8$
1150	100	$2,96 \cdot 10^{10}$	$8,94 \cdot 10^2$	$4,28 \cdot 10^{-6}$	$2,13 \cdot 10^8$
1250	100	$2,27 \cdot 10^{12}$	$8,54 \cdot 10^1$	$3,1 \cdot 10^{-5}$	$2,75 \cdot 10^6$

Tabela 5. Vrednosti Holovog koeficijenta, R_H , gustine nosilaca naelektrisanja, N_b , pokretljivosti, μ , i provodnosti, σ , pri različitim ulaznim strujama za uzorak 6F4T

T (°C)	I (nA)	N_b (cm ⁻³)	μ (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	σ (S m ⁻¹)	R_H (cm ³ C ⁻¹)
750	10	$2,41 \cdot 10^8$	$1,13 \cdot 10^3$	$4,352 \cdot 10^{-8}$	$2,59 \cdot 10^{10}$
850	1	$2,24 \cdot 10^8$	$2,96 \cdot 10^2$	$1,064 \cdot 10^{-8}$	$2,79 \cdot 10^{10}$
950	10	$4,08 \cdot 10^9$	$1,51 \cdot 10^{-1}$	$9,89 \cdot 10^{-11}$	$1,53 \cdot 10^9$
1000	10	$4,91 \cdot 10^9$	$1,60 \cdot 10^2$	$1,262 \cdot 10^{-7}$	$1,27 \cdot 10^9$
1050	100	$1,51 \cdot 10^{11}$	$8,37 \cdot 10^2$	$2,029 \cdot 10^{-5}$	$4,13 \cdot 10^7$
1150	100	$2,31 \cdot 10^{12}$	$1,53 \cdot 10^2$	$5,684 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^6$
1250	100	$2,79 \cdot 10^{11}$	$6,49 \cdot 10^2$	$2,907 \cdot 10^{-5}$	$2,233 \cdot 10^7$

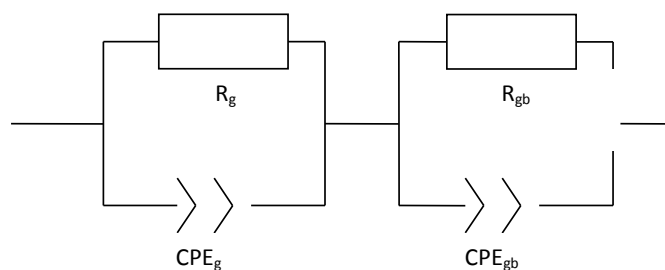
4.1.4 Impedansna analiza

Impedansni dijagrami za 4F6T i 6F4T dati su na slici 39. Kod uzorka 6F4T sinterovanog na 750 °C za smešu hematita, anatasa i rutila, dobijen je jedan polukružni luk. Nakon formiranja pseudobrukita, na višim temperaturama sinterovanja, oblik polukruga nije potpun (850 °C) što ukazuje na uticaj i zrna i granice zrna na ukupnu kompleksnu impedansu. Oblik krive se menja sa daljim povišenjem temperature sinterovanja pri čemu se uočava uticaj granice zrna na višim frekvencijama – prikazan kao mali iskrivljeni polukrug (slika 39b). Ovo je u saglasnosti sa promenama u veličini zrna te je uticaj granice zrna dominantniji u odnosu na uticaj samog zrna. Kod uzorka 4F6T koji je sadržao višak rutila, impedansni dijagrami su slični na svim temperaturama sinterovanja ukazujući na uticaj granice zrna. Kod uzorka sinterovanog na 950 °C, uočljiv je iskrivljen polukrug na višim frekvencijama ukazujući, kao kod uzorka 4F6T, na uticaj granice zrna. Takođe, impedansne vrednosti za uzorke sinterovane u temperaturnom opsegu 1050 – 1250 °C (prikazano kao umetak na slici 39a) su mnogo manje i veoma slične vrednostima koje su dobijene za uzorak 6F4T, što je u saglasnosti sa promenama u otpornosti uzorka (slika 36), kao i promenama u veličini zrna sa povišenjem temperature sinterovanja.



Slika 39. Impedansni dijagram za 4F6T (a) i 6F4T (b) u zavisnosti od temperature sinterovanja

Za predstavljanje impedansnih karakteristika, podaci su analizirani korišćenjem ekvivalentnog kola (slika 40) sa diskretnim električnim komponentama, pri čemu se R_g i R_{gb} odnose na otpornosti zrna i granice zrna, dok se konstantni fazni elementi (CPE) koriste kao zamena kapacitivnostima u kolu, kada su centri polukrugova potisnuti ispod realne ose. CPE elementi uzimaju u obzir fenomene koji se dešavaju na graničnoj površini, a povezani su sa nehomogenošću i difuzionim procesima [161,162].



Slika 40. Ekvivalentno kolo

Impedansa faznog elementa, CPE, opisuje se pomoću sledeće jednačine [163]:

$$Z_{CPE} = A^{-1} \cdot (j \cdot \omega)^{-n} \quad (37)$$

gde je ω ugaona frekvencija, A i n ($0 \leq n \leq 1$) su fitovani parametri. Kada je $n = 1$, onda CPE opisuje idealan kondenzator sa $C = A$; kada je $n = 0$ CPE opisuje idealni otpornik sa $R = 1/A$. Realna vrednost kapacitivnosti je data sledećom jednačinom (38):

$$C_{CPE} = \left(A \cdot R^{(n-1)} \right)^{1/n} \quad (38)$$

gde je R izračunata otpornost, dok su A i n fitovani parametri. Za analizu i simulaciju dobijenih impedansnih spektara korišćen je softver *EIS spectrum analyzer software* [164]. U tabeli 6 i 7, dati su parametri koji se odnose na komponente u masi i na granici zrna, određeni za otpornost, kapacitivnost i frekvenciju relaksacije. Kod oba uzorka, vrednosti parametara se smanjuju sa povišenjem temperature sinterovanja i promenom u morfologiji i sastavu. Kao posledica povišenja temperature sinterovanja frekvencija je pomerenka ka manjim vrednostima, posebno kod granica zrna sa većom veličinom zrna.

Tabela 6. Parametri 4F6T uzorka dobijeni nakon fitovanja impedansnih spektara

T (°C)	R_g (Ω)	C_g (F)	ω_g (Hz)	R_{gb} (Ω)	C_{gb} (F)	ω_{gb} (Hz)
750	$1,50 \cdot 10^6$	$4,78 \cdot 10^{-11}$	$1,39 \cdot 10^4$	$7,78 \cdot 10^6$	$7,73 \cdot 10^{-11}$	$1,66 \cdot 10^3$
850	$2,79 \cdot 10^5$	$1,90 \cdot 10^{-11}$	$1,87 \cdot 10^5$	$1,03 \cdot 10^7$	$4,43 \cdot 10^{-11}$	$2,17 \cdot 10^3$
950	$2,49 \cdot 10^4$	$3,51 \cdot 10^{-11}$	$1,14 \cdot 10^6$	$7,74 \cdot 10^6$	$1,79 \cdot 10^{-10}$	$7,20 \cdot 10^2$
1000	$8,69 \cdot 10^3$	$6,58 \cdot 10^{-11}$	$1,74 \cdot 10^6$	$2,16 \cdot 10^6$	$5,37 \cdot 10^{-10}$	$8,58 \cdot 10^2$
1050	$3,55 \cdot 10^3$	$6,32 \cdot 10^{-10}$	$4,44 \cdot 10^5$	$1,24 \cdot 10^6$	$1,62 \cdot 10^{-8}$	$5,07 \cdot 10^1$
1150	$2,53 \cdot 10^3$	$9,41 \cdot 10^{-10}$	$4,18 \cdot 10^5$	$1,20 \cdot 10^6$	$1,69 \cdot 10^{-8}$	$4,91 \cdot 10^1$
1250	$1,97 \cdot 10^3$	$3,45 \cdot 10^{-9}$	$1,43 \cdot 10^5$	$7,89 \cdot 10^5$	$1,72 \cdot 10^{-8}$	$7,34 \cdot 10^1$

Tabela 7. Parametri 6F4T uzorka dobijeni nakon fitovanja impedansnih spektara

T (°C)	R_g (Ω)	C_g (F)	ω_g (Hz)	R_{gb} (Ω)	C_{gb} (F)	ω_{gb} (Hz)
750	$1,05 \cdot 10^4$	$1,08 \cdot 10^{-10}$	$8,72 \cdot 10^5$	$5,42 \cdot 10^4$	$1,01 \cdot 10^{-10}$	$1,83 \cdot 10^5$
850	$2,53 \cdot 10^5$	$1,07 \cdot 10^{-11}$	$3,66 \cdot 10^5$	$8,44 \cdot 10^5$	$5,33 \cdot 10^{-11}$	$2,22 \cdot 10^4$
950	$1,04 \cdot 10^4$	$3,50 \cdot 10^{-10}$	$2,73 \cdot 10^5$	$2,36 \cdot 10^6$	$1,22 \cdot 10^{-8}$	$3,44 \cdot 10^1$
1000	$4,52 \cdot 10^3$	$1,98 \cdot 10^{-10}$	$1,11 \cdot 10^6$	$2,38 \cdot 10^6$	$1,56 \cdot 10^{-8}$	$2,68 \cdot 10^1$
1050	$6,28 \cdot 10^2$	$3,92 \cdot 10^{-11}$	$4,05 \cdot 10^7$	$1,37 \cdot 10^6$	$2,59 \cdot 10^{-8}$	$2,82 \cdot 10^1$
1150	$1,07 \cdot 10^3$	$3,32 \cdot 10^{-9}$	$2,80 \cdot 10^5$	$1,22 \cdot 10^6$	$3,42 \cdot 10^{-8}$	$2,38 \cdot 10^1$
1250	$3,59 \cdot 10^3$	$6,74 \cdot 10^{-9}$	$4,12 \cdot 10^4$	$1,87 \cdot 10^5$	$1,71 \cdot 10^{-8}$	$3,10 \cdot 10^2$

Na osnovu XRD analize sintetisanih materijala utvrđeno je da nije dobijen monofazan sistem. Mala veličina zrna početnih prahova ubrzala je faznu transformaciju ART, koja je završena na 850 °C, kada je formiran i rombičan pseudobrukrit. Na 850 °C

dobijena je homogena struktura, što nije bio slučaj na višim temperaturama sinterovanja koja je uticala na manju poroznost i na rast zrna, što je i potvrđeno SEM analizom. Smanjenje veličine čestica utiče na povećanje specifične površine čestica, što može poboljšati apsorpciju svetlosti i povećati fotostruju, što je i bilo predmet dalje analize.

4.2 Karakterizacija sito–štampanih filmova

4.2.1 Strukturna i mikrostrukturalna analiza sito–štampanih filmova

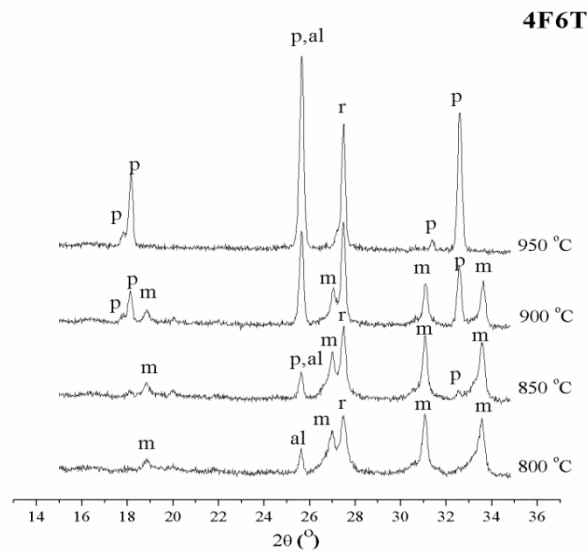
Nakon reakcije u čvrstom stanju i detaljne analize, dobijeni prahovi su iskorišćeni za dobijanje pasta čijim su nanošenjem na supstrat od alumine pripremljeni filmovi. Cilj je bio ispitivanje strukturnih i električnih svojstava debelih filmova štampanih na alumini. Napravljene su dve paste sa manjim (60:40 Fe/Ti) i većim (40:60 Fe/Ti) masenim udelom TiO_2 u odnosu na idealni molarni odnos za dobijanje pseudobrukita. Debeloslojne paste dobijene su mešanjem homogenizovanih prahova sa organskom smolom (butil celuloza), rastvaračem terpinolom i malom količinom veziva – $\text{RO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ staklo (RO-oksidi zemalja). Dobijene paste deponovane su sito–štampano na supstrat od alumine i potom sinterovane u hibridnoj peći u temperaturnom opsegu 800 – 950 °C, tokom 60 min. Primer odštampanog filma dat je na slici 22.

Na slikama 41 i 42 prikazani su difraktogrami 4F6T i 6F4T pri čemu se uočavaju pikovi alumine koji pripadaju supstratu, kao i pik monokliničnog pseudobrukita i rutila, na 800 °C. Na 850 °C pored monokliničnog pseudobrukita i rutila uočavaju se mali pikovi koji pripadaju rombičnom pseudobrukitu ((023) ravan koja odgovara pikovima na $32,5 2\theta$ i ravan (110) na oko $25,5 2\theta$ preklapa se sa pikom od alumine te ih je teško razdvojiti). Na 900 °C prisutne su sve tri faze sa masenim odnosom između monokliničnog i rombičnog pseudobrukita 17,48:50,86%, dok je na 950 °C monoklinični pseudobrukite prešao u rombični pseudobrukite. XRD analiza uzorka 6F4T uzorka pokazala je da je na temperaturi 800 °C dominantna faza monoklinični pseudobrukite, dok su mali pikovi rutila takođe prisutni. Kao i kod uzorka 4F6T, na 850 °C monoklinični pseudobrukite ostaje dominantna faza, ali pored malog pika koji pripada rutilu, uočavaju se slabe refleksije rombičnog pseudobrukita, pri čemu je ravan (023) uočljivija u odnosu na ravan (110) S obzirom na to da se ne preklapa sa pikovima

alumine. Na 900 °C nastavljena je transformacija u rombični pseudobrukit (maseni odnos monoklinični/rombični pseudobrukit iznosio je 46,81:19,76%), dok je na 950 °C transformacija skoro završena pri čemu odnos monoklinični/rombični pseudobrukit iznosi 3,75:87,31%. Parametri jediničnih ćelija nastalih faza dati su u tabeli 8, dok je srednja veličina kristalita data u tabeli 9.

Tabela 8. Parametri jedinične ćelije određeni za štampane filmove 4F6T i 6F4T sinterovane u temperaturnom opsegu 800 – 950 °C (dati u Å)

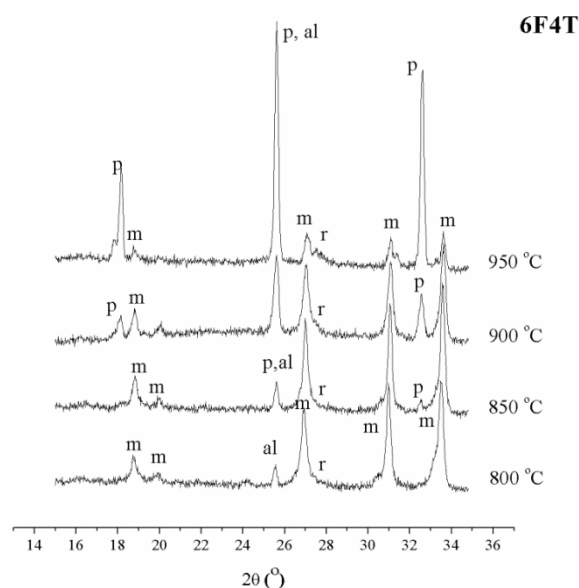
4F6T	T (°C)			
Faze	800	850	900	950
Rutil	$a = 4,586(15)$ $c = 2,963(2)$	$a = 4,585(11)$ $c = 2,959(13)$	$a = 4,587(5)$ $c = 2,958(7)$	$a = 4,586(5)$ $c = 2,958(6)$
Monoklinični pseudobrukit	$a = 10,143(3)$ $b = 5,020(2)$ $c = 7,014(2)$	$a = 10,116(2)$ $b = 5,019(14)$ $c = 7,019(16)$	$a = 10,101(2)$ $b = 5,018(14)$ $c = 7,011(18)$	
Rombični pseudobrukit			$a = 3,709(7)$ $b = 9,778(3)$ $c = 9,964(3)$	$a = 3,710(3)$ $b = 9,767(16)$ $c = 9,960(18)$
6F4T	T (°C)			
Faze	800	850	900	950
Monoklinični pseudobrukit	$a = 10,133 (17)$ $b = 5,034 (7)$ $c = 7,037 (10)$	$a = 10,118(12)$ $b = 5,029(6)$ $c = 7,027(8)$	$a = 10,116(2)$ $b = 5,027 (10)$ $c = 7,026 (12)$	$a = 10,131(4)$ $b = 5,024(2)$ $c = 7,022(2)$
Rombični pseudobrukit			$a = 3,7365(6)$ $b = 9,803(3)$ $c = 9,985(2)$	$a = 3,171 (4)$ $b = 9,766(2)$ $c = 9,955(2)$



Slika 41. Difraktogram uzorka 4F6T sinterovan u temperaturnom intervalu 800 – 950 °C (p-rombični pseudobrukite, m-monoklinični pseudobrukite, r-rutil, al-alumina)

Tabela 9. Veličina kristalita određena za uzorke 4F6T i 6F4T sinterovane u temperaturnom interval 800-950 °C

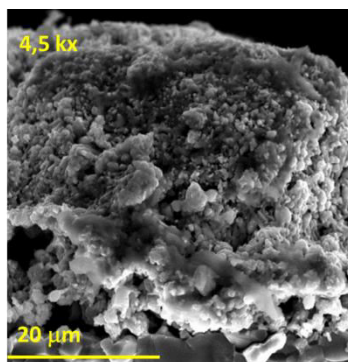
4F6T	T (°C)			
Faze	800	850	900	950
Rutil	23,4	29,6	54,3	62,5
Monoklinični pseudobrukite	18,1	37,7	58,2	/
Rombični pseudobrukite	/	/	268,4	277,3
6F4T	T (°C)			
Faze	800	850	900	950
Monoklinični pseudobrukite	43,2	80,6	164,7	194,8
Rombični pseudobrukite	/	/	/	167,1



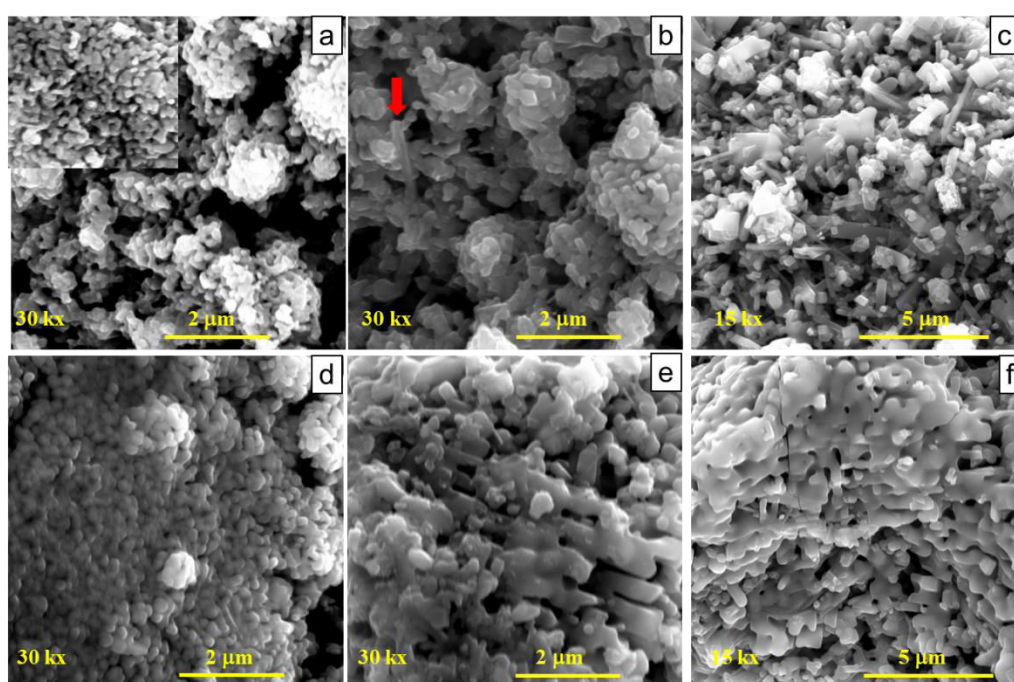
Slika 42. Difraktogram uzorka 6F4T sinterovan u temperaturnom intervalu 800 – 950 °C (p- rombični pseudobrukrit, m-monoklinični pseudobrukrit, r-rutil, al-alumina)

Veličina kristalita monokliničnog pseudobrukita je manja u odnosu na veličinu kristalita rombičnog (tabela 5) i raste sa povišenjem temperature sinterovanja. Pored temperature sinterovanja, veličina kristalita zavisi i od sastava uzoraka. Kod uzorka sa većim sadržajem TiO_2 (4F6T) kristaliti su bili manjih dimenzija.

Poprečni presek debeloslojnih filmova prikazan je na slici 43, pri čemu je izmerena srednja debljina uzoraka od oko 25 μm . SEM analiza 4F6T i 6F4T uzoraka (slika 44), pokazala je da je na 850 °C, veličina zrna još uvek mala, pri čemu je dobijena relativno homogena struktura (slika 44a i 44d). XRD analiza na ovoj temperaturi ukazuje na formiranje monokliničnog pseudobrukita. Na 900 °C, uočavaju se i velika zrna štapićastog oblika, pri čemu su kod uzorka 4F6T (slika 44b) dobijeni regularni štapićasti oblici, dok to nije bio slučaj kod uzorka 6F4T (slika 44e).



Slika 43. Poprečni presek 6F4T uzorka sinterovanog na 950 °C



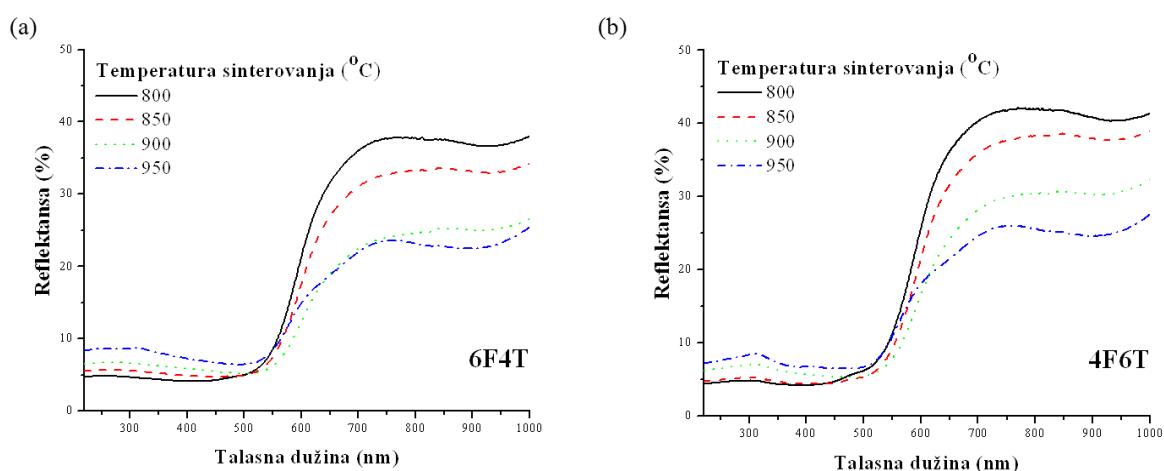
Slika 44. SEM mikrografije 4F6T (sinterovan na 850 °C (a), 900 °C (b) i 950 °C (c)) i 6F4T (sinterovan na 850 °C (d), 900 °C (e) i 950 °C (f)) debeloslojnih filmova

Poređenja radi, slična mikrostruktura dobijena je i kod sinterovanih ispresaka, pri čemu je EDS analizom utvrđeno da se štapići odnose na rombični pseudobrukite. SEM analiza je u saglasnosti sa XRD analizom, jer je XRD analizom potvrđeno da je uzorak 4F6T sadržao tri puta više rombičnog pseudobrukita nego monokliničnog, dok je uzorak 6F4T sinterovan na 900 °C sadržao dva puta više monokliničnog pseudobrukita nego rombičnog. Što se tiče transformacije monokliničnog pseudobrukita u rombični, pretpostavlja se da je to posledica viška TiO_2 , što se može videti na slici 44c, kod uzorka 4F6T sinterovanog na 950 °C kod koga je rast zrna nastavljen sa velikim

štapičastim zrnima. Kod uzorka 6F4T, sinterovanog na 950 °C, primetna je zatvorena poroznost, kao i mala količina monokliničnog pseudobrukita (slika 44 e).

4.2.2 Optičke karakteristike filmova

Primena filmova u optoelektronskim uređajima pre svega zavisi od njihove apsorpcione ili transparentne moći. Optička svojstva debeloslojnih filmova ispitana su snimanjem refleksionih spektara (slika 45).

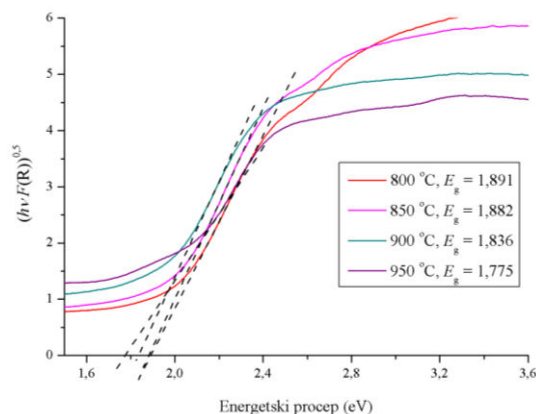


Slika 45. Refleksioni spektri 6F4T (a) i 4F6T (b) uzorka

Širina zabranjene zone odnosno energetski procep određena je prema metodi koju su dali Tauc (engl. *Tauc*), Dejvis (engl. *Davis*) i Mot (engl. *Mott*) [165, 166], odnosno iz zavisnosti između koeficijenta apsorpcije i širine zabranjene zone za direktne i indirektno elektronske prelaze:

$$h\nu \cdot F(R_{\infty}) = A \cdot (h\nu - E_g)^m \quad (39)$$

gde su: h Plankova konstanta, ν frekvencija, $F(R)$ funkcija Kubelka i Munka, srazmerna koeficijentu apsorpcije α , m eksponent kojim se definiše tip energetskog procepa, A konstanta proporcionalnosti, E_g širina energetskog procepa. Za indirektno dozvoljene prelaze, vrednost eksponenta m iznosi 2 dok za direktne prelaze iznosi 1/2. Crtanjem gore navedene zavisnosti, dobija se kriva predstavljena na slici 46 (uzorak 4F6T, indirektni prelaz). Presekom tangente na krivoj i nule na apscisi dobija se vrednost širine energetskog procepa.

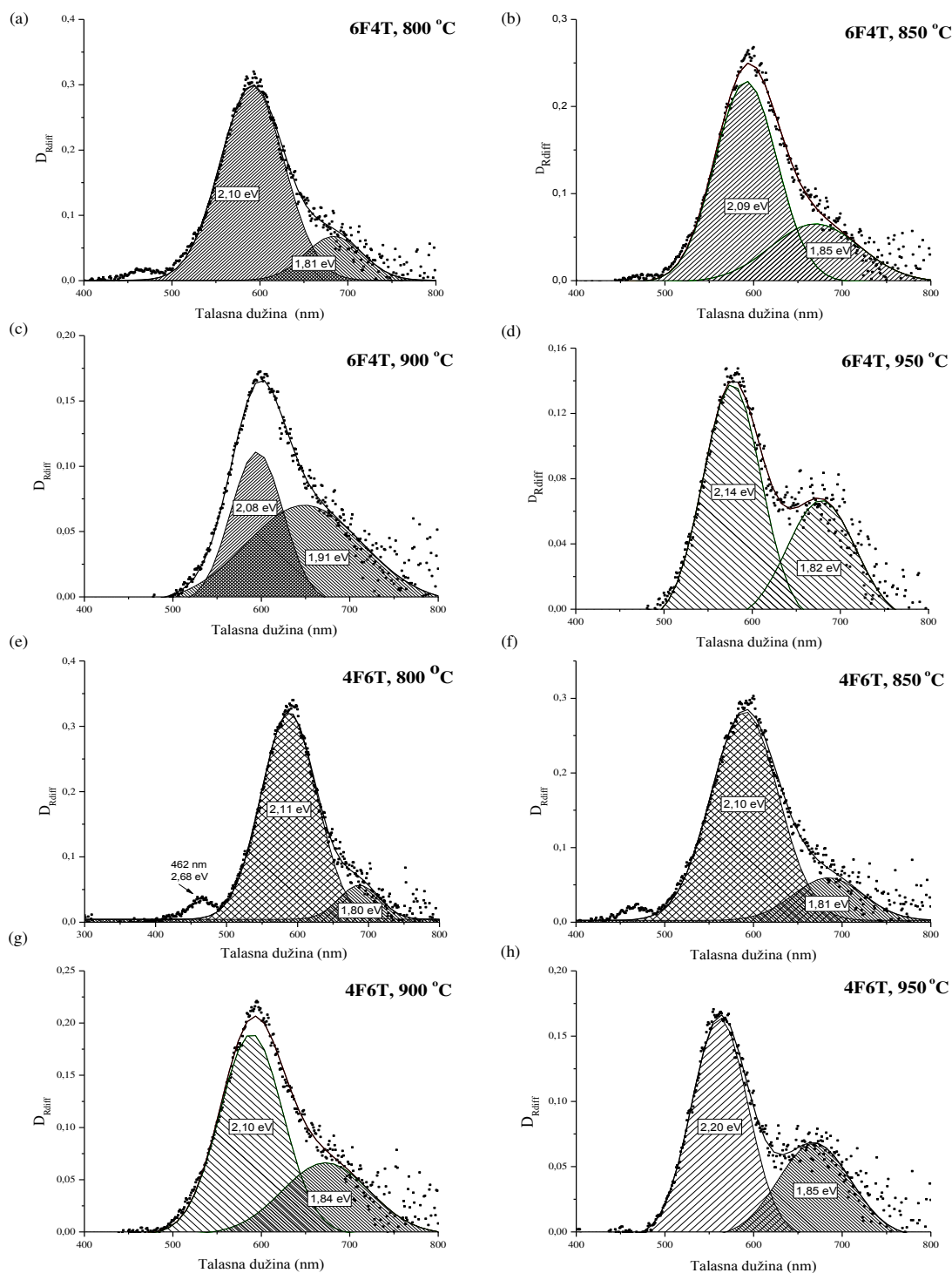


Slika 46. Određivanje širine zabranjene zone 4F6T debeloslojnog filma sinterovanog u temperaturnom opsegu 800 – 950 °C

Tabela 10. Širina zabranjene zone za direktne i indirektne prelaze za 4F6T i 6F4T uzorke

T (°C)	4F6T		6F4T	
	Energetski procep (eV)		Energetski procep (eV)	
	Direktni	Indirektni	Direktni	Indirektni
800	2,21	1,89	2,17	1,90
850	2,21	1,89	2,16	1,85
900	2,14	1,83	2,07	1,74
950	2,19	1,78	2,11	1,72

U tabeli 10 date su vrednosti širine zabranjene zone za indirektne i direktne prelaze iz koje se može zaključiti da su vrednosti za direktne prelaze bliže energetskom procepu čistog, rombičnog pseudobrukita koji iznosi oko 2,18 eV [167].



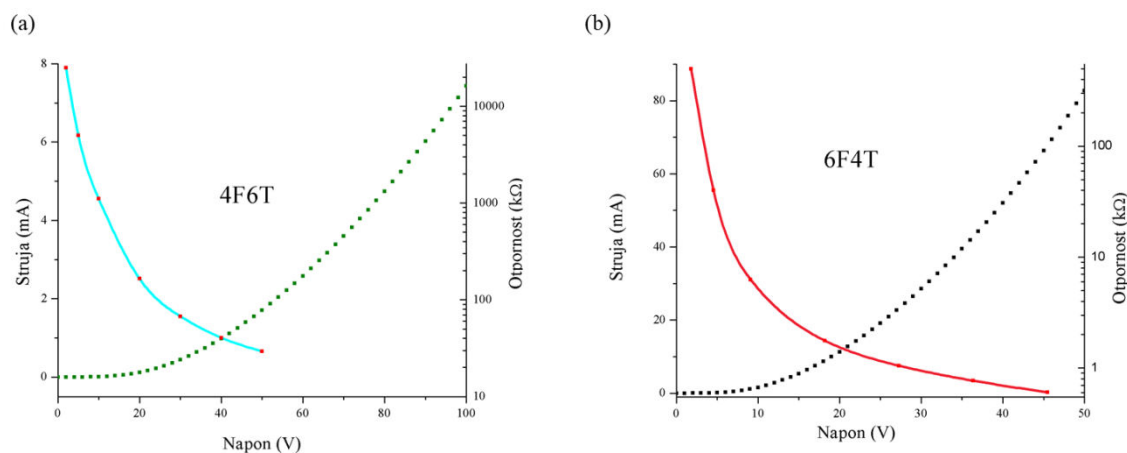
Slika 47. Diferencijalna analiza refleksionih spektara 4F6T i 6F4T uzoraka

Diferencijalna reflektansa ($dR/d\lambda$) u funkciji talasne dužine (λ) prikazana je na slici 47. Na svim temperaturama kod oba uzorka uočavaju se dodatne prelazne energije (jedna prelazna energija se nalazi između 2,08 i 2,2eV, dok se druga nalazi između 1,80

i 1,85 eV, čime je potvrđena Tauc analiza). Najveći pikovi predstavljaju širine zabranjene zone dok manji pikovi predstavljaju dodatne prelaze unutar širine zabranjene zone [161, 168]. Sa povišenjem temperature sinterovanja menja se doprinos pojedinih prelaza. Na primer, drugi pik je izraženiji za oba uzorka sinterovana na 950 °C, što se može povezati sa faznom transformacijom monokliničnog u rombični pseudobrukite, prema XRD analizi. Doprinos rutilne faze koja je prema XRD analizi u manjoj količini kod uzorka 6F4T, a u većoj količini kod uzorka 4F6T nema preveliki uticaj na prelazne energije, jer se ne može razdvojiti kao poseban pik. Treći, manji pik uočava se kod oba uzorka sinterovana na 800 °C i kod uzorka 4F6T sinterovanog na 850 °C, na oko 2,6 eV. Ovaj pik se može nekad pripisati amorfnoj fazi, što ovde nije slučaj [161].

4.2.3 Strujno-naponska analiza filmova

Prema optičkoj analizi filmova, oba uzorka sinterovana na 850 °C pokazala su potencijal za dalju moguću primenu [169]. Na ovoj temperaturi je prisutna monoklinična faza pseudobrukita sa malim veličinama zrna. Strujno-naponska karakteristika kao i zavisnost otpornosti od napona, za oba uzorka sinterovana na 850 °C prikazana je na slici 48.



Slika 48. Zavisnost struje i otpornosti od napona za uzorke 4F6T (a) i 6F4T (b)

Sa slike se može videti da je za isti napon dobijena veća struja kod uzorka 6F4T, što se i očekuje jer je kod ovog uzorka prisutna faza monokliničnog pseudobrukita, dok je kod 4F6T uzorka prisutna i rutilna faza. Otpornost se kod uzorka 6F4T menja između

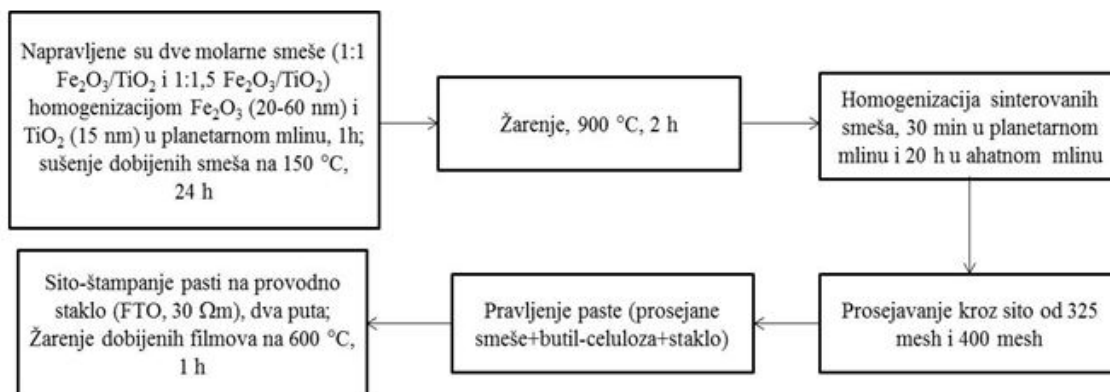
500 k Ω i 600 Ω u zavisnosti od primenjenog napona. Očigledno, otpornost zavisi od debljine filma i razmaka na elektrodama i dalje će se analizirati uzorak 6F4T.



Slika 49. Primer odštampanih fotoanoda (levo – uzorak 1:1 Fe₂O₃/TiO₂, desno – 1:1,5 Fe₂O₃/TiO₂)

4.3 Fotoelektrohemijska svojstva ćelija

Fotoanode, debljine oko 12 μ m pripremljene su sito–štampanjem dve paste, označene kao 1:1 Fe₂O₃/TiO₂ i 1:1,5 Fe₂O₃/TiO₂, na transparentni provodni fluoridom dopirani kalaj oksidni stakleni substrat, FTO, čija površinska otpornost iznosi oko 30 Ω m (slika 49). Eksperimentalna šema data je na slici 50



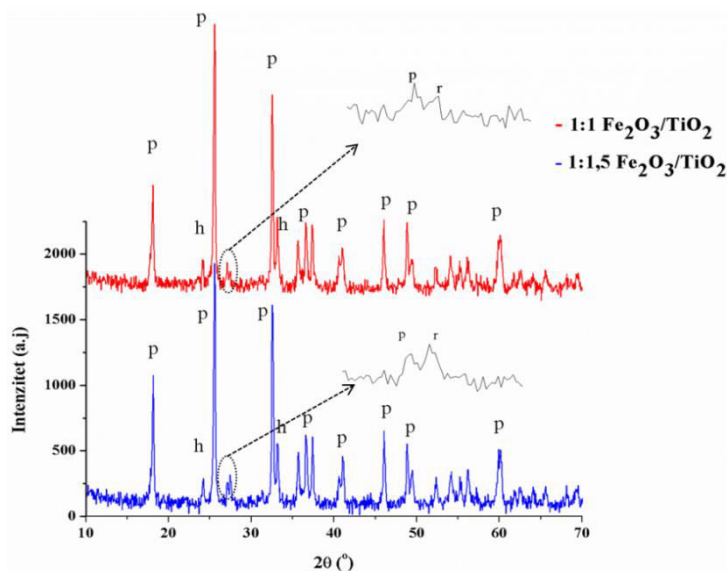
Slika 50. Eksperimentalna šema

4.3.1 Strukturna i mikrostrukturna analiza fotoanoda

Na slici 51 prikazani su difraktogrami koji odgovaraju prahovima oba uzorka sinterovanim na 900 °C. Difrakcionom analizom korišćenjem softvera *GSAS* i *EXPGUI* [170, 171] dobijenih dijagrama praha, utvrđeno je da se oba uzorka sastoje od rombičnog pseudobrukita i male količine hematita i rutila.

Difraktogrami debeloslojnih filmova štampanih na FTO provodnom staklu (slike 52a i 52b) takođe su pokazali da je u oba slučaja sastav ostao isti - rombični pseudobrukit i male količine hematita i rutila sa većim sadržajem rutila kod uzorka 1:1,5, što ukazuje da je temperatura sinterovanja od 650 °C bila isuviše niska da bi imala uticaj na sastav uzoraka.

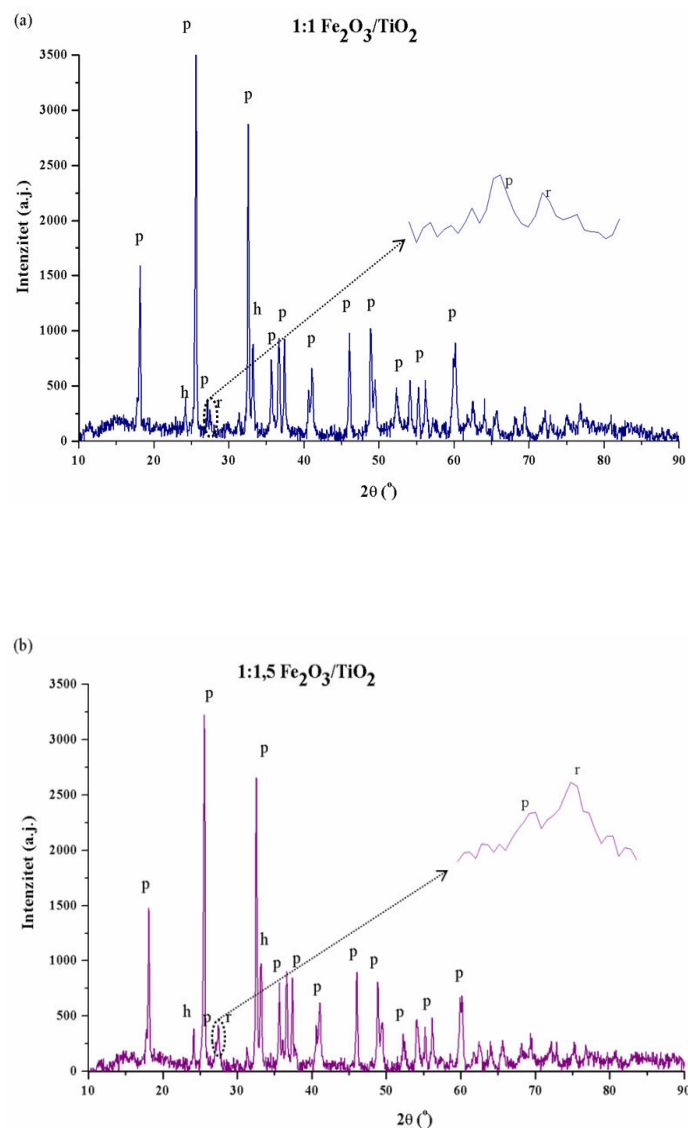
Veličina kristalita za sva četiri uzorka određena Šererovom jednačinom (jednačina 32) i parametri jediničnih ćelija određeni difrakcionom analizom dati su u tabeli 11. Iz tabele se može videti da su za filmove parametri rešetke manji u odnosu na prahove, dok je veličina kristalita povećala - 44 nm za 1:1 Fe₂O₃/TiO₂ i 45 nm za 1:1,5 Fe₂O₃/TiO₂.



Slika 51. Difraktogrami nanoprahova 1:1 Fe₂O₃/TiO₂ i 1:1,5 Fe₂O₃/TiO₂. Dodaci na slikama su uvećani delovi sa difraktograma koji pripadaju opsegu 25° < 2θ < 30°. Faze su obeležene simbolima: „p” za Fe₂TiO₅ (pseudobrukit), „h” za α-Fe₂O₃ (hematit) i “r” za TiO₂ (rutil)

Guo (engl. *Guo*) i saradnici [172] su nakon ispitivanja kristalne strukture i distribucije katjona u čvrstom rastvoru FeTi₂O₅-Fe₂TiO₅, zaključili da Fe³⁺-joni dominantno zauzimaju 4c položaje, i da kako sadržaj Fe³⁺ raste (od FeTi₂O₅ do Fe₂TiO₅), parametri ćelije postaju manji što je povezano sa promenom efektivnog

jonskog radijusa Fe u oksidima $[\frac{(1+2x)}{3}Fe_2O_3 + (2-x)TiO_2 + \frac{(1-x)}{3}Fe \rightarrow Fe_{1+x}Ti_{2-x}O_5, x \in (0,0 - 1,0)]$.



Slika 52. Difraktogrami debeloslojnih filmova 1:1 Fe₂O₃/TiO₂ (a) i 1:1,5 Fe₂O₃/TiO₂ (b). Dodaci na slikama su uvećani delovi sa difraktograma koji pripadaju opsegu 25° < 2θ < 30°. Faze su obeležene simbolima: „p” za Fe₂TiO₅ (pseudobrukit), „h” za α-Fe₂O₃ (hematit) i „r” za TiO₂ (rutil)

Poredeći ovde dobijene parametre jedinične ćelije za prahove sa vrednostima koje su odredili Guo (engl. *Guo*) i saradnici [172] ($a = 3,7318(2)$, $b = 9,7933(5)$, $c = 9,9786(5)$), može se zaključiti da su najbliži sastavu pseudobrukita, Fe₂TiO₅.

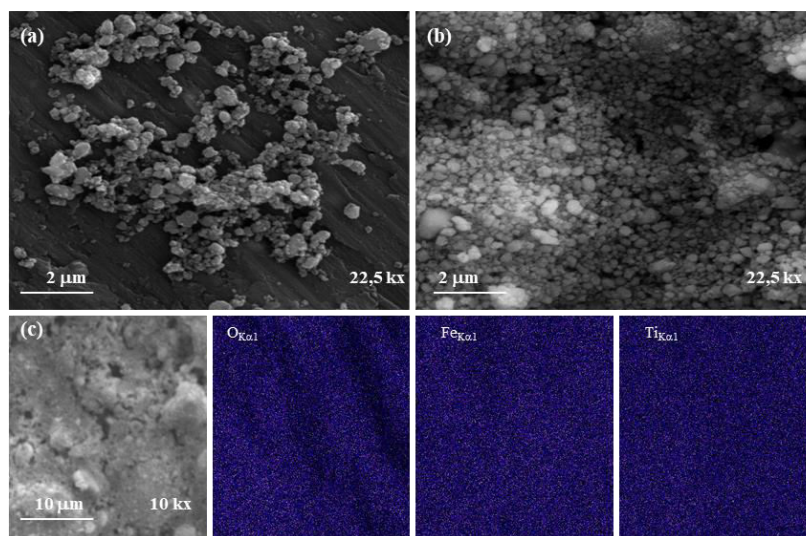
Tabela 11. Parametri jedinične ćelije i veličine kristalita određeni za smeše prahova i debeloslojne filmove

Faza	1:1 Fe ₂ O ₃ /TiO ₂ , prah	1:1,5 Fe ₂ O ₃ /TiO ₂ , prah
Rombični pseudobrukite	$a = 3,7234(5), b = 9,777(4),$ $c = 9,965(3) \text{ \AA};$ Veličina kristalita 38 nm	$a = 3,7315(7), b = 9,797(4),$ $c = 9,975(5) \text{ \AA};$ Veličina kristalita 36 nm
Hematit	$a = b = 5,0334(6), c = 13,759(2) \text{ \AA}$	$a = b = 5,0328(7) \text{ \AA},$ $c = 13,758(2) \text{ \AA}$
Rutil		$a = b = 4,5918(18) \text{ \AA},$ $c = 2,961(2) \text{ \AA}$
	1:1 Fe ₂ O ₃ /TiO ₂ , debeli film	1:1,5 Fe ₂ O ₃ /TiO ₂ , debeli film
Rombični pseudobrukite	$a = 3,6981(2), b = 9,7074(17),$ $c = 9,9191(16) \text{ \AA};$ Veličina kristalita 44 nm	$a = 3,7131(8), b = 9,7890(11),$ $c = 9,9504(12) \text{ \AA};$ Veličina kristalita 45 nm
Hematit	$a = b = 5,031(6) \text{ \AA}, c = 13,80(2) \text{ \AA}$	$a = b = 5,0272(6) \text{ \AA},$ $c = 13,769(2) \text{ \AA}$
Rutil		$a = b = 4,5916(15) \text{ \AA},$ $c = 2,968(2) \text{ \AA}$

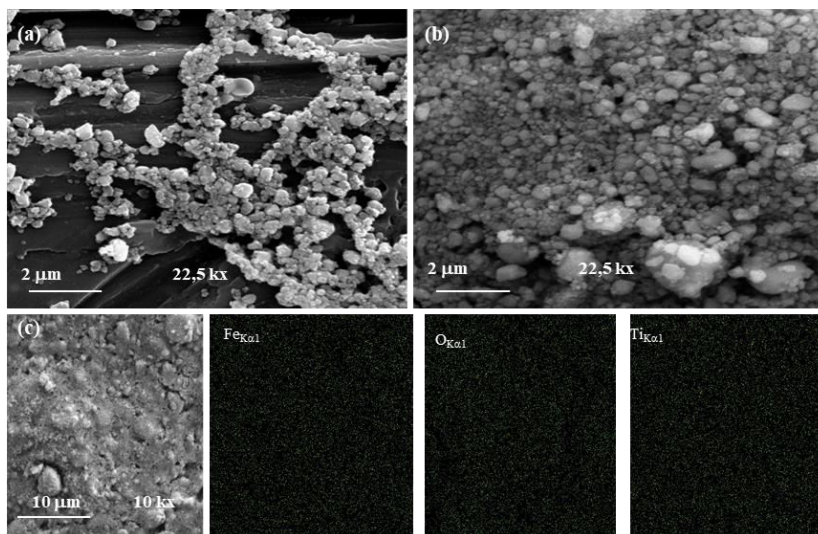
Sadržaj hematita je redukovano dodatkom viška TiO₂, ali ne i eliminisan (kao što je bio slučaj kod smeše nanoprahova 4F6T). S tim u vezi, Seic (engl. *Seitz*) i saradnici [173] utvrdili su da sastav i temperatura sinterovanja bitno utiču na pojavu sekundarnih faza (hematit i rutil) pored primarne faze pseudobrukita. Umereno dodavanje viška TiO₂ kombinovano sa odgovarajućim višim temperaturama sinterovanja utiču na formiranje jednofaznog sistema - pseudobrukita, dok dalje povećanje TiO₂ dovodi do formiranja

sekundarne faze - rutila. Prema Seicu (engl. *Seitz*) [173] formiranje sekundarne faze - ili hematita ili rutila povezano je sa vakancijama katjona koje su prisutne u pseudobrukitoj strukturi, a koje rezultuju takođe i u promeni boje - od tamne do mrke boje pseudobrukita. Poređenjem boje uzoraka (slika 51a), crvenkasto-oker sa bojama uzoraka koje je dobio *Seitz*, utvrđeno je da uzorci odgovaraju uzorku koji je sinterovan na 900 °C. Povišenje temperature sinterovanja (900 – 1400 °C) favorizuje formiranje rutilne faze kao sekundarne, pri čemu je smanjena koncentracija vakancija katjona, ali povećava se veličina zrna, a samim tim i kristaliničnost [173].

SEM-mikrografije nanoprahova 1:1 Fe₂O₃/TiO₂ i 1:1,5 Fe₂O₃/TiO₂ (slike 53a i 54a) pokazuju da su nanoprahovi sastavljeni od iregularnih čestica sa srednjim prečnikom od oko 50 nm. SEM mikrografije debeloslojnih uzoraka na različitim uvećanjima (slike 53b i 54b) ukazuju na relativno homogenu strukturu sa aglomeratima stakla iz paste. EDS analiza je pokazala da se oba uzorka sastoje od Fe, Ti i O elemenata i da je njihova raspodela homogena (slike 53c i 54c).

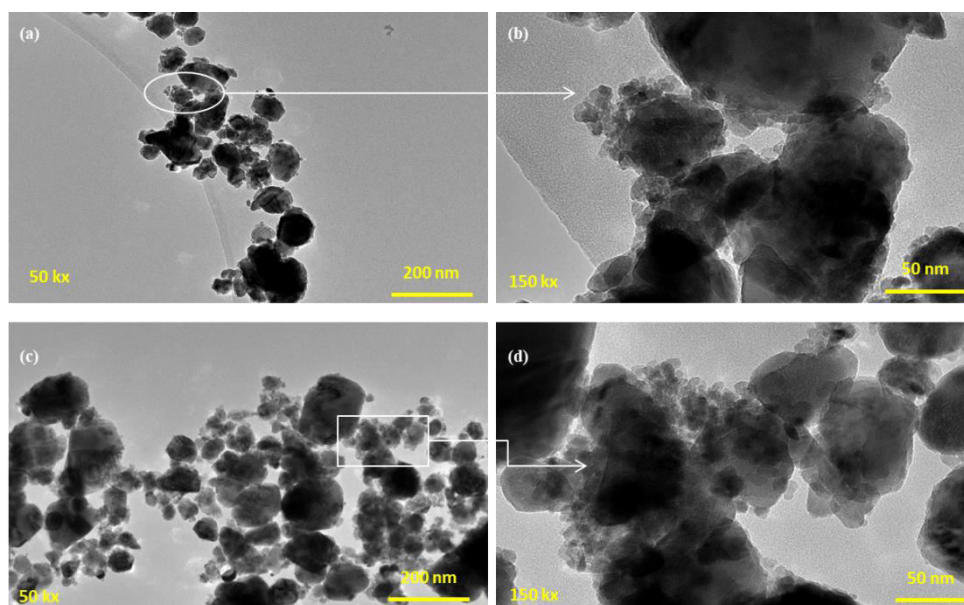


Slika 53. SEM mikrografije (a) 1:1 Fe₂O₃/TiO₂ nanopraha kalcinisanog na 900 °C (b) debeloslojnog filma sinterovanog na 650 °C, (c) EDS mape sa površine filma 1:1 Fe₂O₃/TiO₂



Slika 54. SEM mikrografije (a) 1:1,5 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nanopraha kalcinisanog na $900\text{ }^\circ\text{C}$ (b) debeloslojnog filma sinterovanog na $650\text{ }^\circ\text{C}$ (c) EDS mape sa površine filma 1:1,5 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$

Sa TEM slika (slike 55a i 55b) uočeno je da oba uzorka sadrže aglomerate sa različitim veličinama, pri čemu se aglomerati takođe sastoje od manjih čestica što može biti posledica koalescencije malih čestica u aglomeratima [174].



Slika 55. TEM slike (a) 1:1 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (b) 1:1,5 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nanoprahova

Prema Veibel (engl. *Weibel*) i saradnicima [174] distribucija veličine zrna u polikristalnim aglomeratima zavisi od temperature sinterovanja i koordinacionog broja čestica koje se dodiruju u aglomeratima te mogu da nastaju veće čestice. Veličina čestica iznosi između 5 i 8 nm za uzorak 1:1 Fe₂O₃/TiO₂ i 3 – 6 nm za 1:1,5 Fe₂O₃/TiO₂, te je višak TiO₂ uticao na formiranje manjih čestica.

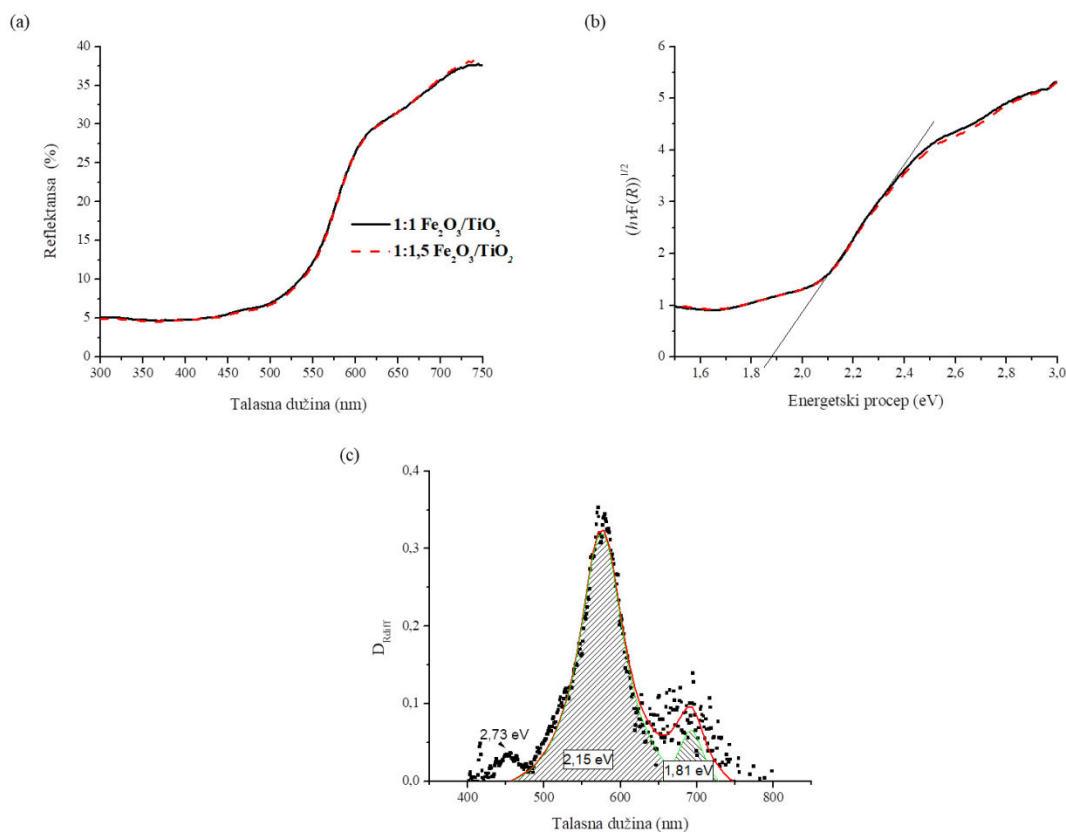
4.3.2 Optička svojstva

4.3.2.1 UV-vis spektroskopija fotoanoda

Spektri difuzione reflektanse za uzorke 1:1 Fe₂O₃/TiO₂ i 1:1,5 Fe₂O₃/TiO₂ prikazani su na slici 56a. Širina zabranjene zone odnosno energetski procep određena je iz zavisnosti između koeficijenta apsorcije i širine zabranjene zone za direktne elektronske prelaze (jednačina 39). Taucovi dijagrami za debeloslojne filmove, 1:1 Fe₂O₃/TiO₂ i 1:1,5 Fe₂O₃/TiO₂ dati su na slici 56b. Širina zabranjene zone određena je ekstrapolacijom prave linije na apscisi, pri čemu su dobijene sledeće vrednosti: 2,24 i 2,23 eV. Ove vrednosti slične su onima dobijenim za nanoprahove, a u saglasnosti su sa poznatim vrednostima [138, 175, 176]. Pozicija apsorpcionih ivica određena je iz prvog izvoda ($D_{R_{diff}}$) analizom difuzione reflektanse (slika 56c):

$$D_{R_{diff}} = \frac{dR_{diff}}{d\lambda} \quad (40)$$

Pored energije koja se odnosi na širinu zabranjene zone, uočavaju se dodatne manje energije na 2,73, 2,15 i 1,81 eV, čime je potvrđena Taucova analiza. Doprinos rutilne faze i u ovom slučaju se ne može razlikovati kao poseban pik. Mali pik na oko 2,73 eV može se pripisati amorfnoj fazi [163].

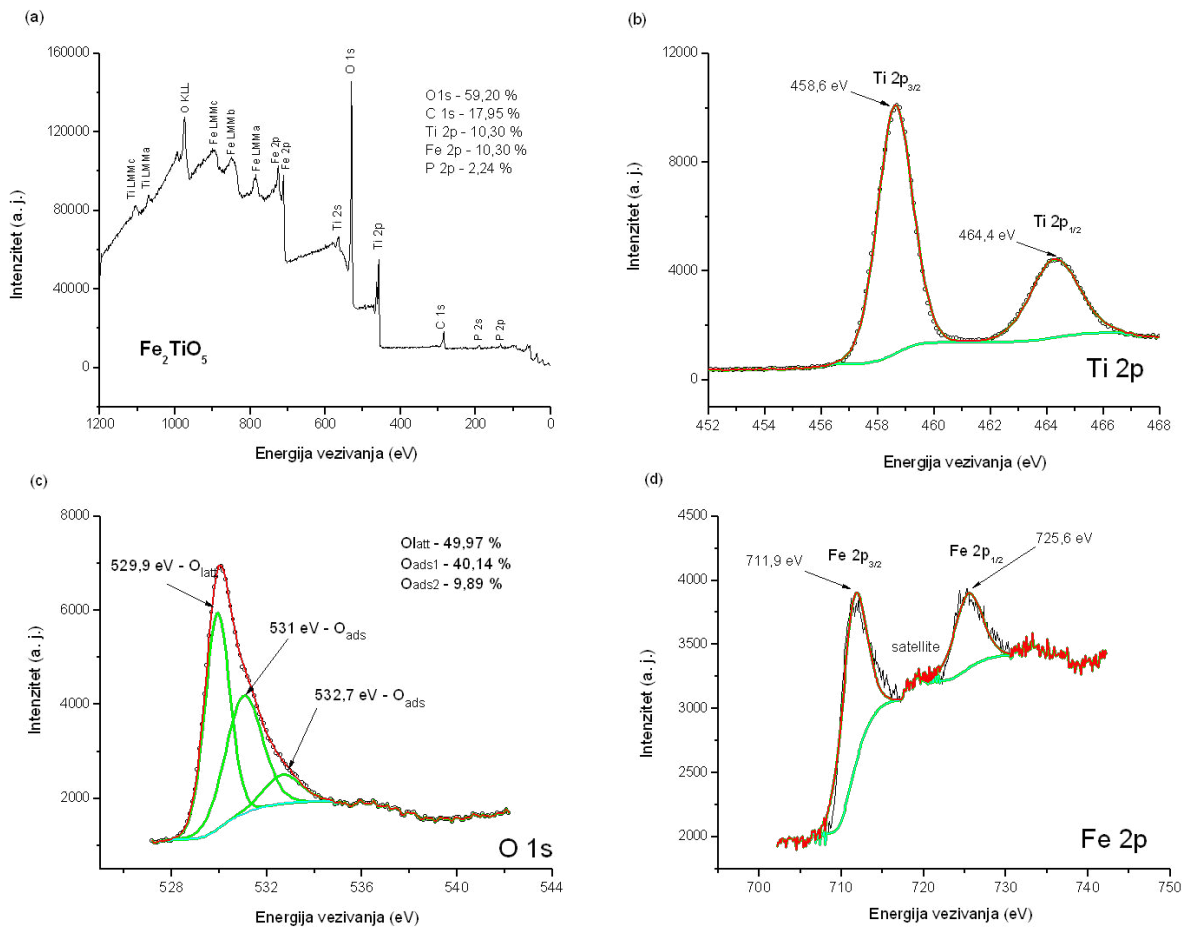


Slika 56. (a) Spektri difuzne reflektanse za uzorke 1:1 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ i 1:1,5 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (b) Tauc analiza za dozvoljene indirektne prelaze (c) Prvi izvod difuznih reflektansi i vrednosti prelaznih energija

4.3.2.2 Fotoelektronska spektroskopija Rendgenskim zračenjem (XPS)

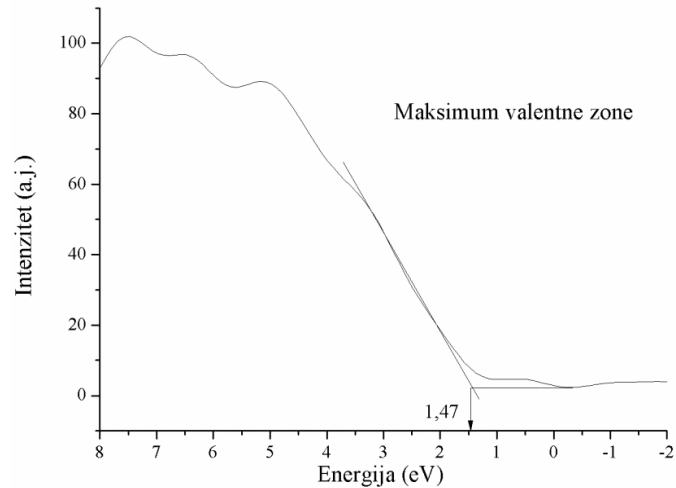
fotoanoda

Kako bi identifikovali i utvrdili oksidaciona stanja Fe, Ti i O u uzorku 1:1,5 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, urađena je XPS analiza (slika 57a). XPS skenovi visoke rezolucije pikova dokazali su prisustvo jona Ti^{4+} , O^{2-} i Fe^{3+} (slika 57).



Slika 57. (a) XPS spektar uzorka 1:1,5 Fe₂O₃/TiO₂, XPS skenovi visoke rezolucije pikova koji se odnose na (b) Ti⁴⁺, (c) O²⁻ i (d) Fe³⁺– jone

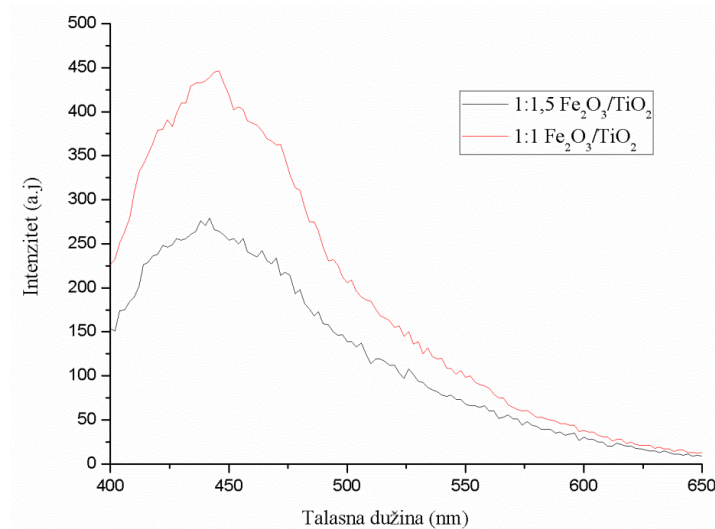
Pomoću XPS analize takođe su određeni i nivoi ivica energetskih zona (slika 58). Maksimum valentne zone (VZM) za pseudobrukit iznosi 1,47 eV, odnosno nivo minimuma provodne zone iznosi $-0,77$ eV, te se može reći da nivoi provodne i valentne zone pokrivaju nivo oksidacije tj. redukcije vode. Ovi zaključci su u saglasnosti sa objavljenim rezultatima gde su određivane ivice energetskih zona pseudobrukita [177,178].



Slika 58. XPS spektar maksimuma valentne zone pseudobrukita

4.3.2.3 Fotoluminescentna spektroskopija fotoanoda

Kao što je navedeno u potpoglavlju 2.7 rekombinacija nosilaca naelektrisanja je jedan od glavnih uzroka slabih performansi fotoelektrohemijskih karakteristika poluprovodnika. Fotoluminescencija je jedna od korisnijih metoda za ispitivanje efikasnosti hvatanja, migriranja i transporta nosilaca naelektrisanja s obzirom na to da se prilikom rekombinacije elektrona i šupljina energija oslobađa u vidu forme fotoluminescentnog emisionog spektra.



Slika 59. Fotoluminescentni spektri 1:1 Fe₂O₃/TiO₂ i 1:1,5 Fe₂O₃/TiO₂ nanoprahova

Stoga, manji fotoluminescentni intenzitet ukazuje na manju brzinu rekombinacije ekscitovanih elektrona i šupljina [179,180]. Emisioni spektri za prahove 1:1,5 Fe₂O₃/TiO₂ i 1:1 Fe₂O₃/TiO₂ (slika 59) pokazuju da je intenzitet manji kod uzorka 1:1,5 Fe₂O₃/TiO₂ te je i brzina rekombinacije ekscitovanih naelektrisanja smanjena u odnosu na uzorak 1:1 Fe₂O₃/TiO₂.

4.3.3 Strujno-naponske karakteristike fotoelektrohemijskih ćelija

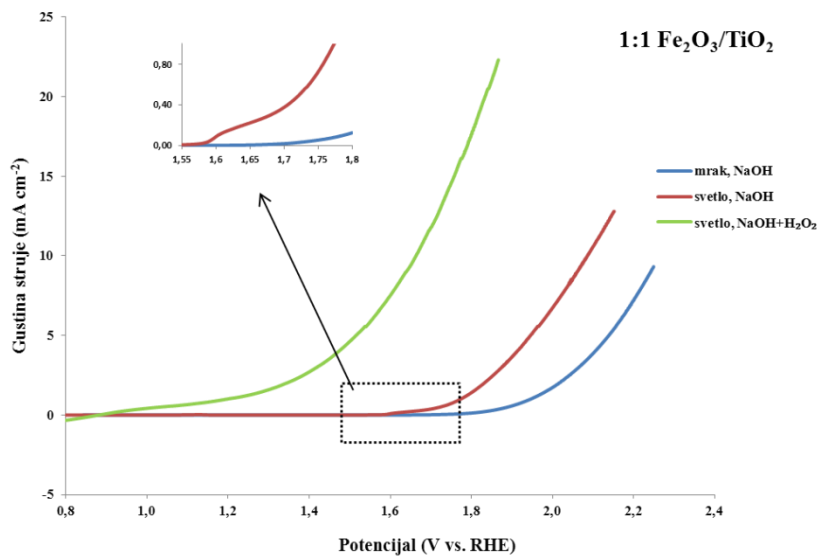
Funkcionalnost pripremljenih fotoanoda ispitivana je snimanjem strujno-naponskih karakteristika pri osvetljavanju halogenom sijalicom snage 40 W.

Strujno-naponske karakteristike merene su linearnom cikličnom voltametrijom (LSV) u uslovima mraka i pri osvetljavanju za oba uzorka (slike 60 i 61). Odziv je praktično isti za oba uzorka, što implicira da molarni odnos između hematita i pseudobrukita, kao i male količine rutila nemaju uticaj na kinetiku dobijanja kiseonika.

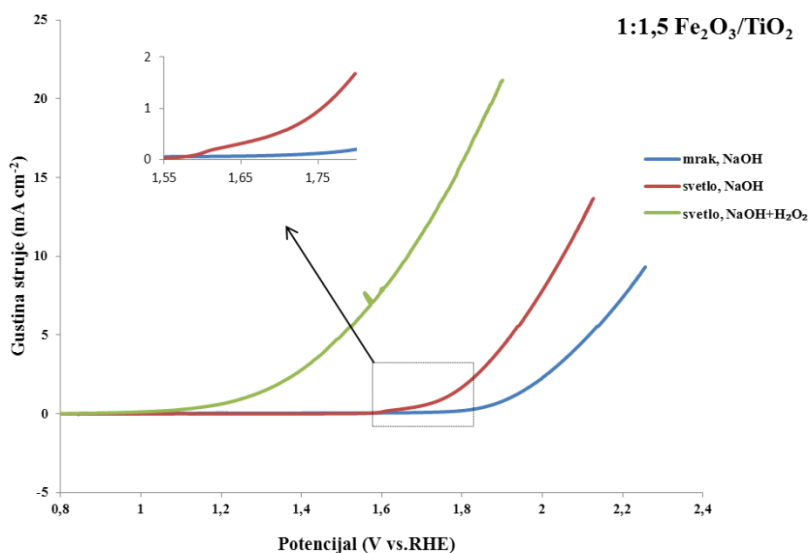
Nakon osvetljavanja uzoraka, nadnaponi su pomereni ka manjim vrednostima dok je gustina struje povećana, te je poboljšana kinetika dobijanja kiseonika [181]. Naime, za oba uzorka početni potencijal na kojem počinje izdvajanje kiseonika smanjen je sa ~1,63 V vs. RHE (mrak) na ~1,54 V vs. RHE (svetlo), dok je gustina struje izmerena na 2 V vs. RHE, povećana sa ~1,7 mA cm⁻² (u uslovima mraka za oba uzorka) na ~7 mA cm⁻² (pri osvetljavanju, 1:1 Fe₂O₃/TiO₂) i ~8 mA cm⁻² (pri osvetljavanju, 1:1,5 Fe₂O₃/TiO₂).

Međutim, plato koji je karakterističan za materijale kod kojih postoji fotoefekat, ovde je izostao, odnosno počinje da raste na visokim potencijalima, što implicira relativno sporu oksidaciju na površini filmova. Zapravo, početni potencijal na kojem se izdvaja kiseonik veći je od termodinamičkog potencijala na kojem se izdvaja kiseonik (1,23 V vs. RHE) kao i od početnog potencijala koji su dobili Basi (engl. *Bassi*) i saradnici [182]. Slične rezultate dobili su Baroso (engl. *Barosso*) i saradnici [183] kada su ispitivali izdvajanje kiseonika na modifikovanom hematitu, te možemo zaključiti da se fotofekat na ovde dobijenim filmovima ipak javlja na potencijalu otvorenog kola, OCP (slika 62), ali njegov već prepoznatljiv uticaj na izdvajanje kiseonika nije u potpunosti dobijen. Najverovatnije su karakteristike samog FTO supstrata uticale na izostanak značajnijeg fotoefekta [184]. Naime, kod transparentnih provodnih stakala,

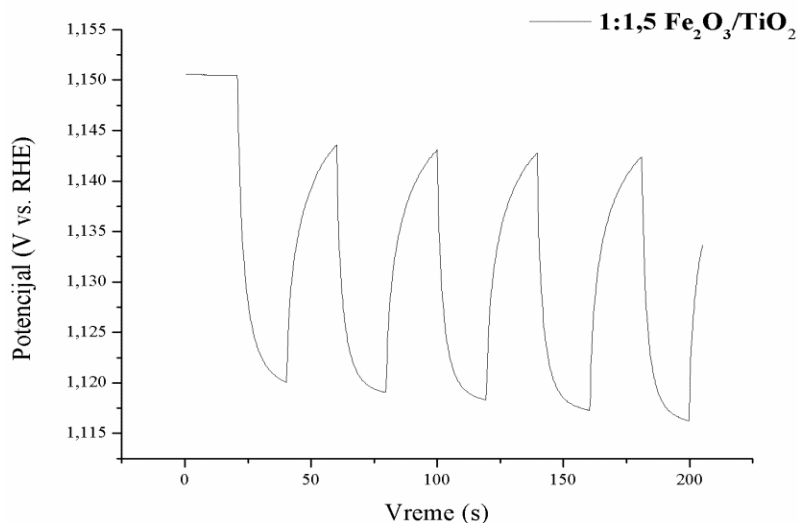
električna provodnost i transparentija su usko povezani. Kao posledica, ukoliko nema dovoljno provodnosti, transport fotogenerisanih nosilaca će biti ograničen te je i hvatanje šupljina za dalju oksidaciju jako sporo i šanse za rekombinaciju su povećane [185,186] što se verovatno desilo u našem slučaju.



Slika 60. LSV- krive za uzorak 1:1 Fe₂O₃/TiO₂



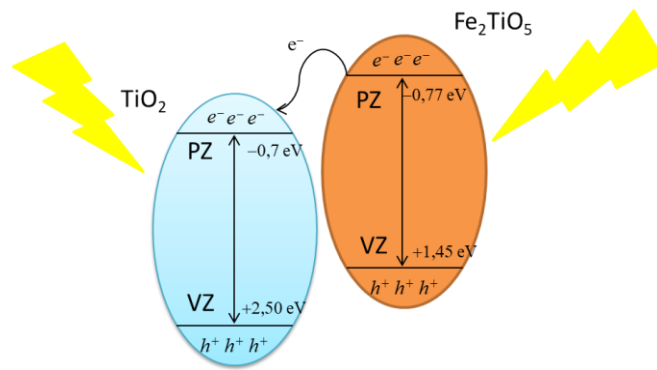
Slika 61. LSV- krive za uzorak 1:1,5 Fe₂O₃/TiO₂



Slika 62. Zavisnost potencijala otvorenog kola u funkciji od vremena pri osvetljavanju i u mraku

Sa druge strane, gustine struja koje su izmerene za oba uzorka na većim potencijalima ($\sim 8 \text{ mA cm}^{-2}$ na 2 V vs. RHE) značajno su veće od struja koje su *Courtin* i saradnici [137] dobili pri ispitivanju nanoheterostruktura $\text{Fe}_2\text{TiO}_5/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, što implicira moguću praktičnu primenu ovih materijala. Treba napomenuti da je malo bolja kinetika izdvajanja kiseonika nakon osvetljavanja dobijena kod uzorka sa većim sadržajem rutila, što se može pripisati ne samo manjoj veličini zrna već i boljem slaganju elektronske i atomske strukture Fe_2TiO_5 i TiO_2 (slika 63). Naime provodna zona Fe_2TiO_5 se nalazi na skoro istom položaju kao i provodna zona kod TiO_2 , te fotoekscitovani elektroni u Fe_2TiO_5 transportuju se do provodne zone TiO_2 . Slično, fotogenerisane šupljine u TiO_2 transportuju se do valentne zone Fe_2TiO_5 te je inhibirana rekombinacija i redukovana akumulacija šupljina na površini TiO_2 [178].

Na uzorku sa većim sadržajem rutila, takođe su izvršena i Holova merenja kako bi se odredila i pokretljivost nosioca naelektrisanja materijala. Električna svojstva uzorka 1:1,5 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ prikazana su u tabeli 12. Kao što se može videti Holova merenja su pokazala pokretljivost 1:1,5 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ uzorka od oko $5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ što ukazuje na dobra transportna svojstva debeloslojnog filma.



Slika 63. Izjednačavanje energetske zone i očekivani transfer parova $e^- - h^+$ tokom osvetljavanja solarnog simulatora u nanoheterostrukturi Fe_2TiO_5/TiO_2

Tabela 12. Električna svojstva uzorka 1:1,5 Fe_2O_3/TiO_2 (Holova merenja)

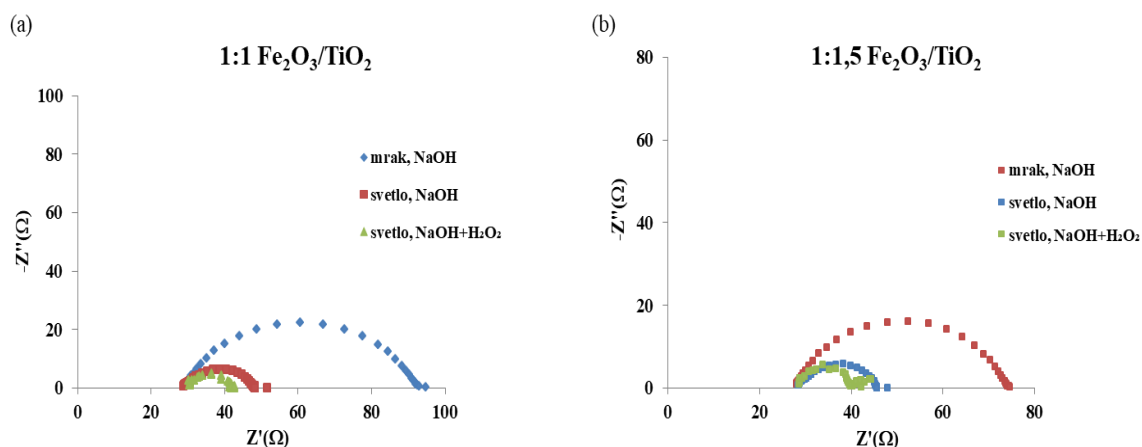
Otpornost ($\Omega \text{ cm}^{-2}$)	$2,49 \cdot 10^4$
Pokretljivost ($\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	5,46
Gustina nosioca naelektrisanja	$4,36 \cdot 10^{10}$

Značajno povećanje gustine struje ($\sim 12 \text{ mA cm}^{-2}$ na 1,7 V vs. RHE za obe elektrode) kao i katodno pomeranje početnog potencijala (sa 1,58 V na 0,85 V vs. RHE) dobijeno je nakon dodavanja vodonik peroksida, H_2O_2 . Uloga H_2O_2 jeste da reaguje sa šupljinama i samim tim da spreči rekombinaciju nosilaca naelektrisanja na površini materijala. Nakon dodavanja H_2O_2 u elektrolit, barijera za šupljine je praktično uklonjena te šupljine mogu da stignu na međupovršinu elektroda/elektrolit i da učestvuju u daljoj oksidaciji [187]. *Courtin* i saradnici [137] pokazali su da dodavanje H_2O_2 u vodeni rastvor NaOH utiče na povećanje struje i katodno smanjenje početnog potencijala za dobijanje kiseonika. Međutim, na potencijalima višim od 1,8 V vs. RHE, foto gustina struje dobijena nakon dodavanja H_2O_2 dostiže gustinu struje izmerenu pri istim uslovima snimanja, ali bez H_2O_2 . Gustine struja koje su dobijene u našem slučaju, za razliku su mnogo više, čak i u uslovima kad H_2O_2 nije dodat. Štaviše, materijal 1:1,5 Fe_2O_3/TiO_2 je pokazao bolje performanse u poređenju sa već poznatim katalizatorima koji se koriste pri elektrolizi vode za dobijanje kiseonika (Co_3O_4/N grafen, IrO_2 nanočestice, $Mn_3O_4/CoSe_2$ hibridi, N/C-NiOx i Pt/C (20% Pt)) [188,189].

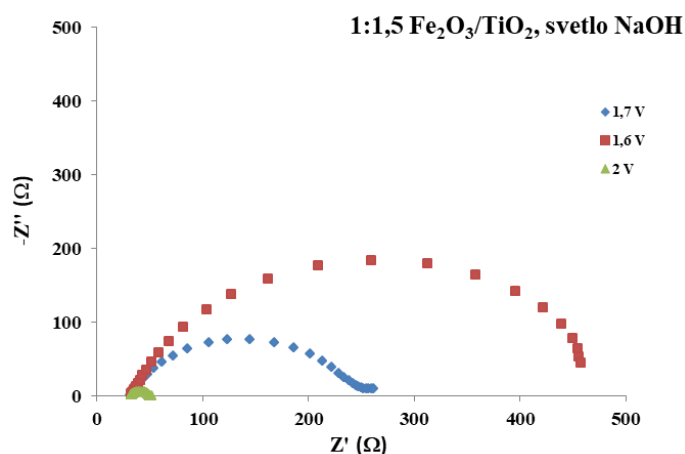
4.3.4 Transport nosilaca naelektrisanja fotoanoda

4.3.4.1 Elektrohemijska impedansna spektroskopija ćelija

U cilju ispitivanja transporta nosilaca naelektrisanja korišćena je metoda elektrohemijske impedansne spektroskopije pri osvetljavanju simulatora i u mraku, pri potencijalu od 2 V vs. RHE i opsegu frekvencija $10^5 - 0,01$ Hz. Impedansni spektri u formi Najkvistovih krivih za uzorke 1:1 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ i 1:1,5 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ u mraku, pri osvetljavanju i nakon dodavanja H_2O_2 prikazani su na slikama 64a i 64b dok su na slici 65 prikazani Najkvistovi spektri za uzorak 1:1,5 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ pri osvetljavanju simulatora na različitim potencijalima.



Slika 64. Impedansni spektri uzorka 1:1 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (a) i 1,5 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (b)



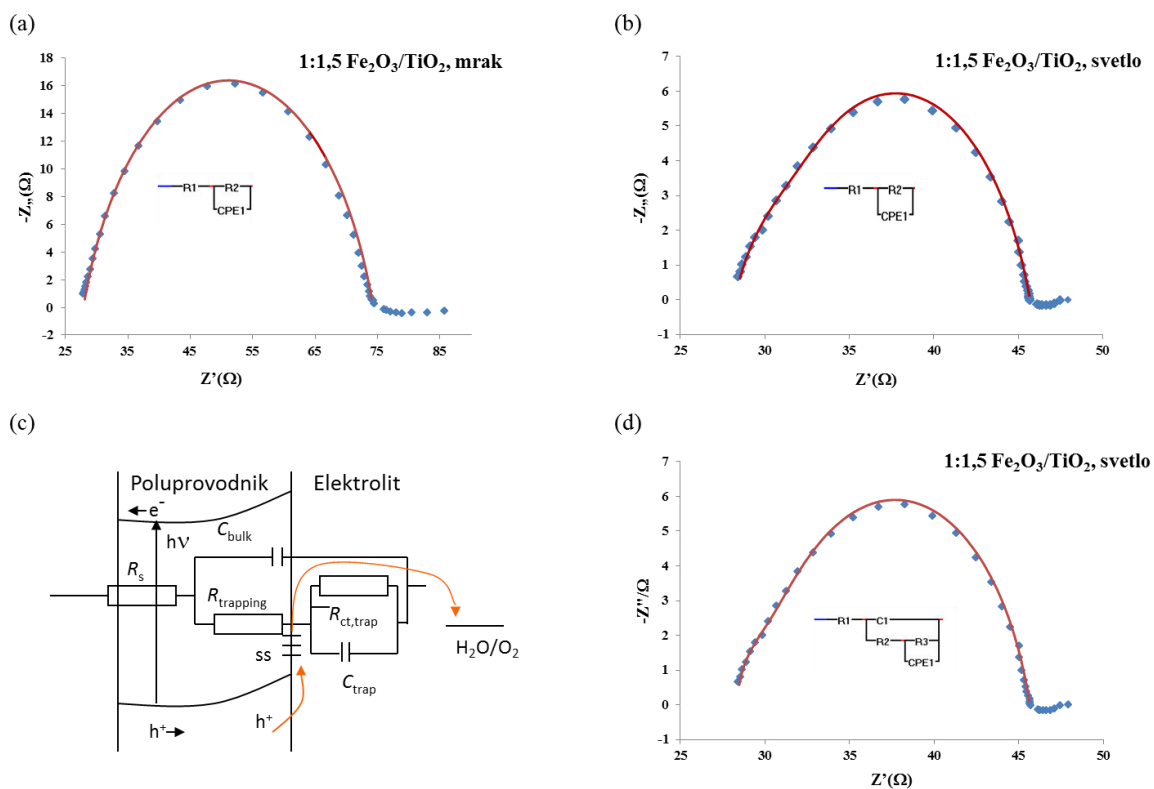
Slika 65. Impedansni spektri uzorka 1,5 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ mereni pri različitim potencijalima

Tačka preseka na visokim frekvencijama odnosno R_s , predstavlja zbir otpornosti kontakata, otpornosti elektrolita i sopstvene otpornosti filma [188]. U slučaju 1:1 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ R_s je iznosio oko $24 - 30 \Omega \text{ cm}^{-2}$, kolika je bila i otpornost samog FTO stakla ($R_{\text{FTO}} = 30 \Omega \text{ cm}^{-2}$). Polukrug sa slike 64a, čiji prečnik odgovara otpornosti transporta naelektrisanja, R_{ct} značajno se razlikuje od drugih. Naime, vrednosti R_{ct} dobijene za uzorak 1:1 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ u uslovima mraka iznosile su oko $54 \Omega \text{ cm}^{-2}$, pri osvetljavanju oko $16 \Omega \text{ cm}^{-2}$ a nakon dodavanja H_2O_2 oko $10 \Omega \text{ cm}^{-2}$, dok su za uzorak 1:1,5 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ iznosile redom $38 \Omega \text{ cm}^{-2}$, $14 \Omega \text{ cm}^{-2}$ i oko $10 \Omega \text{ cm}^{-2}$. Iz napred navedenog, može se zaključiti da se trend smanjivanja R_{ct} poklapa sa povećanjem gustina struja (slike 60 i 61).

Fotoelektrohemijski sistemi mogu se opisati različitim ekvivalentnim električnim kolima kao što su (i) Rendelov model koji u svoj račun uključuje otpornost transporta naelektrisanja, R_{ct} i kapacitivnost koja se odnosi na Helmholtcov sloj na međupovršini poluprovodnik/elektrolit, C_{H} ; (ii) kola koja uključuju mesta za zarobljavanje šupljina odnosno površinska stanja na nižim potencijalima i stanja u masi na potencijalima višim od potencijala ravnih zona, E_{fb} ; (iii) model koji uključuje nezanemarljivu Helmholtcovu kapacitivnost koja se odnosi na velike površine odnosno nanostrukture ili površinska stanja; (iv) površinska stanja reaguju kao rekombinacioni centri za zarobljavanje elektrona iz provodnih zona i šupljina iz valentnih zona nakon osvetljavanja [149, 186].

Na slici 64 pri uslovima snimanja u mraku jasno se vidi po jedan polukrug. Nakon fitovanja istih Rendelovim modelom dobija se jako dobro slaganje sa eksperimentalnim podacima za uzorak 1:1,5 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (slika 66a). Sa slike 64, u uslovima osvetljavanja na višim frekvencijama uočava se polukrug koji je udubljen i uključuje još jedan mali polukrug, te fitovanje podataka u visokofrekventnom opsegu nije bilo moguće Rendelovim modelom (slika 66b). Najbolja utičnjavanja su ostvarena pomoću ekvivalentnog električnog kola koji uključuje transport naelektrisanja na osvetljenoj površini (slika 66c). Ovaj model pretpostavlja da je prenos šupljina dominantniji mehanizam transporta naelektrisanja u odnosu na transport šupljina iz valentne zone [190]. U ovom modelu R_s se odnosi na otpornost kontakata, otpornost elektrolita i otpornost samog filma, R_{trap} predstavlja otpornost hvatanju šupljina sa

površine, $R_{ct,trap}$ se odnosi na otpornost transportu naelektrisanja sa površine, n predstavlja empirijsku konstantu ($0 < n < 1$) dok su C_{bulk} i C_{trap} redom kapacitivnosti koje se odnose na akumulaciju naelektrisanja u masi i akumulaciju naelektrisanja na površini. S obzirom na to da se kod heterogenih materijala javljaju neidealne vrednosti kapacitivnosti, kao zamena u ekvivalentnim kolima najčešće se koriste elementi sa konstantnom fazom. Odstupanje od idealne kapacitivnosti na impedansnim dijagramima ogleda se u širenju i deformaciji polukrugova [149, 190], te je C_{trap} element zamenjen sa elementom sa konstantnom fazom, CPE. Nakon primene ovog modela, primećuje se dobro slaganje između eksperimentalnih i fitovanih podataka (slika 66d).



Slika 66. Najkvistovi dijagrami za uzorak 1:1,5 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ fitovani Rendelovim modelom pri uslovima snimanja u mraku (a) pri uslovima osvetljavanja simulatora (b) Šematski prikaz predloženog modela koji uključuje transport naelektrisanja na površini koja je osvetljavana (c) Najkvistov dijagram za uzorak 1:1,5 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ fitovan predloženim modelom (d)

Vrednosti određene za Rendelov model dati su tabeli 13 dok su za ekvivalentno kolo (slika 65c) dati u tabeli 14.

U tabeli 14, može se primetiti veći doprinos $R_{ct,trap}$ u odnosu na R_{trap} što implicira da je prenos šupljina odlučujući korak u kinetici dobijanja kiseonika [191]. $R_{ct,trap}$ opada eksponencijalno sa povećanjem potencijala što dalje implicira mnogo lakši prenos šupljina u elektrolit na većim potencijalima, a u saglasnosti je sa LSV merenjima.

Tabela 13. Parametri dobijeni nakon fitovanja impedansnih spektara ispitivanih ćelija, upotrebom Rendelovog modela

Uzorak	R_s (Ω cm ⁻²)	R_{ct} (Ω cm ⁻²)	n	C_H (μ F cm ⁻²)
1:1 Fe ₂ O ₃ /TiO ₂ , mrak	24,365	52,985	0,786	13,058
1:1,5 Fe ₂ O ₃ /TiO ₂ , mrak	23,242	38,659	0,783	15,556
1:1 Fe ₂ O ₃ /TiO ₂ , svetlo, 2V	24,140	16,157	0,734	15,230
1:1,5 Fe ₂ O ₃ /TiO ₂ , svetlo, 2V	23,682	14,582	0,733	13,176
1:1 Fe ₂ O ₃ /TiO ₂ , NaOH	25,146	10,09	0,856	4,768
1:1,5 Fe ₂ O ₃ /TiO ₂ , NaOH	23,551	9,920	0,883	5,179
1:1,5 Fe ₂ O ₃ /TiO ₂ , svetlo, 1,7V	27,261	180,317	0,790	26,021
1:1,5 Fe ₂ O ₃ /TiO ₂ , svetlo, 1,6V	28,261	370,083	0,856	25,328

Tabela 14. Parametri dobijeni nakon fitovanja impedansnih spektara ispitivanih ćelija, upotrebom ekvivalentnog kola datog na slici 66c

Uzorak	R_s ($\Omega \text{ cm}^{-2}$)	R_{trap} ($\Omega \text{ cm}^{-2}$)	n	C_{bulk} ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	$R_{\text{ct,trap}}$ (Ωcm^{-2})	C_{trap} ($\mu\text{F cm}^{-2}$)
1:1 Fe ₂ O ₃ /TiO ₂ , svetlo, 2V	24,073	2,387	0,769	3,674	13,637	17,369
1:1,5 Fe ₂ O ₃ /TiO ₂ , svetlo, 2V	23,647	2,750	0,783	3,683	11,644	16,766
1:1,5 Fe ₂ O ₃ /TiO ₂ , svetlo, 1,7V	26,902	4,333	0,769	4,347	176,10	21,538
1:1,5 Fe ₂ O ₃ /TiO ₂ , svetlo, 1,6V	30,473	26,019	0,796	10,007	344,8	16,669

S obzirom na to da je pretpostavljeno da su naelektrisanja transportovana sa površina, velike vrednosti C_{trap} i male vrednosti otpora transporta naelektrisanja, $R_{\text{ct,trap}}$ mogu da rezultuju većim vrednostima fotostruja [192]. Analizom dobijenih podataka koji su dati u tabeli 14, može se zaključiti da za različite potencijale transport naelektrisanja i otpor transporta opadaju sa povećanjem potencijala.

5 ZAKLJUČAK

- U doktorskoj disertaciji prikazano je dobijanje debeloslojnih filmova pseudobrukita, Fe_2TiO_5 za primenu u fotoelektrohemijskim ćelijama.
- Nanometarski prahovi pseudobrukita, Fe_2TiO_5 sintetisani su reakcijom u čvrstom stanju između komercijalnih nano prahova hematita, Fe_2O_3 i anatasa, TiO_2 , koji su mešani u različitim težinskim odnosima, i to: 40 mas.% Fe_2O_3 /60 mas.% TiO_2 - molarni odnos hematita:anatas 1:3, oznaka 4F6T i 60 mas.% Fe_2O_3 /40 mas.% TiO_2 - molarni odnos hematit:anatas 3:4, oznaka 6F4T. Ispitivan je uticaj promene temperature sinterovanja (750 – 1250 °C) na fazni sastav, temperaturu faznog prelaza, morfologiju, kao i električna svojstva sinterovanih uzoraka sa ciljem utvrđivanja korelacije između morfologije i faznog sastava sa jedne strane, i električnih svojstava sa druge strane.
- Rendgenskom analizom uzoraka sinterovanih na 850 °C utvrđeno je prisustvo faza rutila i pseudobrukita sa rombičnom strukturom kod oba uzorka 4F6T i 6F4T, čime je zaključeno da gvožđe ubrzava faznu transformaciju anatasa u rutil pri čemu se formira i pseudobrukita faza. Dilatometrijom je potvrđeno da je fazna transformacija anatasa u rutil (ART) završena na 988 °C.
- Na mikrografijama uzoraka 6F4T i 4F6T sinterovanih na 850, 950 i 1000 °C uočena su manja zrna prečnika oko 0,905 μm . Veličina zrna kod uzorka 4F6T manja je u odnosu veličinu zrna kod uzorka 6F4T, što je posledica veličine zrna početnog praha anatasa koji je unet u većem težinskom udelu kod uzorka 4F6T. Na 950 °C prisutna su i zrna štapićastog cilindričnog oblika karakteristična za rombični pseudobrukita. Utvrđeno je da se sa povišenjem temperature sinterovanja rast zrna povećava.
- Povišenje temperature sinterovanja uticalo je na povećanje dielektrične konstante i električne provodnosti pseudobrukita. Za uzorak 4F6T, na frekvenciji od 10^5 Hz i temperaturi 1250 °C vrednosti dielektrične konstante i električne provodnosti iznosile su redom $130 \text{ As V}^{-1}\text{m}^{-1}$ i $0,09 \text{ S m}^{-1}$. Vrednosti dielektrične konstante i provodnosti kod uzorka 6F4T sinterovanog na 1250 °C iznosile su $122 \text{ As V}^{-1}\text{m}^{-1}$ i $0,1 \text{ S m}^{-1}$.

- Proizvodi reakcije u čvrstom stanju procesuirani su sito–štamptom u debeloslojne filmove.
- Napravljene su dve paste sa manjim (60:40 Fe/Ti) i većim (40:60 Fe/Ti) udelom TiO_2 u odnosu na idealni molarni odnos za dobijanje pseudobrukita, koje su potom sinterovane u hibridnoj peći u temperaturnom opsegu 800 – 950 °C, 60 min.
- Rendgenskom analizom uzorka 6F4T utvrđeno je da je na temperaturi 800 °C pored monokliničnog pseudobrukita koji je dominantna faza, prisutna i mala količina rutila. Takođe, kod uzorka 4F6T na 850 °C monoklinični pseudobrukite ostaje dominantna faza, ali pored male količine rutila, uočava se i prisustvo male količine rombičnog pseudobrukita. Na 900 °C nastavljena je fazna transformacija u rombični pseudobrukite, koja je završena na 950 °C.
- U poređenju sa isprescima, rendgenska analiza pokazala je da je na 800 °C završena fazna transformacija anatas→rutil, kao i formiranje monokliničnog pseudobrukita. S obzirom na to da su štampani filmovi porozniji u odnosu na ispreske jer sadrže i vezivo kao jednu od komponenti pasti, pretpostavlja se da je to upravo razlog formiranja monokliničnog pseudobrukita u štampanim filmovima.
- Strujno-naponskom analizom pokazano je da potencijal za dalju primenu ima uzorak 6F4T, S obzirom na to da je za isti napon dobijena veća gustina struje u odnosu na uzorak 4F6T. Pri naponu od 10 V, gustina struje za uzorak 4F6T iznosila je $4,5 \text{ mA cm}^{-2}$, dok je za uzorak 6F4T iznosila 33 mA cm^{-2} .
- Pripremljene su dve vrste fotoanoda (1:1 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ i 1:1,5 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$) od napravljenih pasti nanošenjem na FTO provodno staklo.
- Rendgenskom analizom dobijenih fotoanoda zaključeno je da nije dobijen monofazan sistem. Kao i u slučaju ispresaka, sastav fotoanoda je ostao isti - rombični pseudobrukite i male količine hematita i rutila sa većim sadržajem rutila kod uzorka 4F6T.
- Skenirajućom elektronskom mikroskopijom fotoanoda 1:1 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ i 1:1,5 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ pokazano je da su dobijene iregularne čestice sa srednjim prečnikom od oko 50 nm, dok je EDS analizom utvrđeno da se oba uzorka sastoje od Fe, Ti i O elemenata i da je njihova raspodela homogena.

- XPS analizom pored oksidacionih stanja Fe, Ti i O u uzorcima, određeni su i nivoi ivica energetske zone. Maksimum valentne zone pseudobrukita iznosi 1,47 eV, odnosno nivo minimuma provodne zone iznosi -0,77 eV, pa je zaključeno da nivoi provodne i valentne zone pokrivaju nivoe oksidacije i redukcije vode.
- Fotoluminescentnom spektroskopijom utvrđeno je da je brzina rekombinacije fotoekscitovanih elektrona i šupljina manja kod uzorka 1:1,5 Fe₂O₃/TiO₂, te veći broj fotoekscitovanih parova e⁻ – h⁺ može da migrira do aktivnih mesta na površini fotokatalizatora gde se odigrava reakcija oksido-redukcije.
- Strujno-naponske karakteristike pripremljenih fotoanoda pokazale su da je dobijen sličan odziv kod oba uzorka što ukazuje da molarni odnos hematita i pseudobrukita, kao i male količine rutila nije imao uticaj na kinetiku dobijanja kiseonika.
- Slabiji fotoelektrohemijski odziv pripremljenih fotoanoda može se pripisati većoj otpornosti slabijoj FTO supstrata (30 Ω cm⁻²).
- Efikasnije izdvajanje kiseonika, to jest bolja kinetika izdvajanja kiseonika nakon osvetljavanja dobijena je kod uzorka sa većim sadržajem rutila, što se može pripisati ne samo manjoj veličini zrna već i boljem slaganju elektronske strukture Fe₂TiO₅ i TiO₂ čime je olakšano razdvajanje fotogenerisanih nosioca naelektrisanja. Pri potencijalu od 1,6 V za uzorak 1:1,5 Fe₂O₃/TiO₂ dobijena je gustina struje od 0,03 mA cm⁻², dok je pokretljivost na osnovu rezultata Holovih merenja, pokretljivost uzorka 1:1,5 Fe₂O₃/TiO₂ iznosila 5,5 cm² V⁻¹s⁻¹, te je zaključeno da je ispitani uzorak fotoaktivan, što pruža mogućnost primene istog kao potencijalnog materijala za izradu fotoanoda koje se koriste u fotoelektrohemijskim ćelijama.

6 LITERATURA

- [1] International Energy Agency. World Energy Outlook, OECD Publishing, London, 2015
- [2] M. Guarnieri, P. Alotto, F. Moro, *Modeling the performance of hydrogen oxygen unitized regenerative proton exchange membrane fuel cells for energy storage*, Journal of Power Sources 297 (2015) 23 - 32
- [3] M. Grätzel, *Photoelectrochemical cells*, Nature 414 (2001) 338 - 344
- [4] Nathan S. Lewis, *Toward Cost-Effective Solar Energy Use*, Science 315 (2007) 798 - 801
- [5] R. M. N. Yerga, M. C. A. Galvan, F. del Valle, J. A. V. de la Mano, J. L. G. Fierro, *Water Splitting on Semiconductor Catalysts under Visible-Light Irradiation*, ChemSusChem: chemistry and sustainability, energy and materials 2 (2009) 471 - 485
- [6] Z. Li, J. Feng, S. Yan, Z. Zou, *Solar fuel production: Strategies and new opportunities with nanostructures*, Nano Today 10 (2015) 468 - 486
- [7] Yat Li, Jin Zhong Zhang, *Hydrogen generation from photoelectrochemical water splitting based on nanomaterials*, Laser Photonics 4 (2010) 517 - 528
- [8] A. Sharma, V. V. Tyagi, C. R. Chen, D. Buddhi, *Review on thermal energy storage with phase change materials and applications*, Renewable and Sustainable Energy Reviews 13 (2009) 318 - 345
- [9] M. Grätzel, *Solar Energy Conversion by Dye-Sensitized Photovoltaic Cells*, Inorganic Chemistry 44 (2005) 6841 - 6851
- [10] K. Sivula, *Solar-to-Chemical Energy Conversion with Photoelectrochemical Tandem Cells*, Chimia 67 (2013) 155 - 161
- [11] S. Licht, *Thermochemical solar hydrogen generation*, Chemical Communications (2005) 4635 - 4646
- [12] A. Fujishima, K. Honda, *Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode*, Nature 238 (1972) 37- 38
- [13] Z. Xing, Xu Zong, Jian Pan, Lianzhou Wang, *On the engineering part of solar hydrogen production from water splitting: Photo reactor design* Chemical Engineering, Science 104 (2013) 125 - 146

- [14] I. Dincer, *Green methods for hydrogen production*, International journal of hydrogen energy 37 (2012) 1954 - 1971
- [15] Z. Xing, X. Zong, J. Pan, L. Wang, *On the engineering part of solar hydrogen production from water splitting: Photoreactor design*, Chemical Engineering Science 104 (2013) 125 - 146
- [16] R. Krol, Y. Liang, J. Schoonman, *Solar hydrogen production with nanostructured metal oxides*, Journal of Materials Chemistry 18 (2008) 2311 - 2320
- [17] L. J. Minggu, Wan R. Daud, M. B. Kassim, *An overview of photocells and photoreactors for photoelectrochemical water splitting*, International Journal of Hydrogen Energy 35 (2010) 5233 - 5244
- [18] C. Carver, Z. Ulissi, C. K. Ong, S. Dennison, G. H. Kelsall, K. Hellgardt, *Modelling and development of photoelectrochemical reactor for H₂ production*, International Journal of Hydrogen Energy 37 (2012) 2911 -2923
- [19] C. Acar, I. Dincer, *A review and evaluation of photoelectrode coating materials and methods for photoelectrochemical hydrogen production*, International Journal of Hydrogen Energy 41 (2016) 7950 - 7959
- [20] Z. Zou, H. Arakawa, *Direct water splitting into H₂ and O₂ under visible light irradiation with a new series of mixed oxide semiconductor photocatalysts*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 158 (2003) 145 - 162
- [21] A. A. Ismail, D. W. Bahnemann, *Photochemical splitting of water for hydrogen production by photocatalysis: A review*, Solar Energy Materials & Solar Cells 128 (2014) 85 - 101
- [22] K. Maeda, *Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: History and recent developments*, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 12 (2011) 237 - 268
- [23] M. G. Walter, E. L. Warren, J. R. McKone, S. W. Boettcher, Q. Mi, E. A. Santori, N. S. Lewis, *Solar Water Splitting Cells*, Chemical Reviews 110 (2010) 6446 - 6473

- [24] R. M. Navarro, F. del Valle, J.A. Villoria de la Mano, M.C. Alvarez-Galvan, and J .L. G. Fierro, *Photocatalytic Water Splitting Under Visible Light: Concept and Catalysts Development*, *Advances in Chemical Engineering* 36 (2009) 111 - 143
- [25] I. H.-Gentle, K. Hellgardt, *A versatile open-source analysis of the limiting efficiency of photo electrochemical water-splitting*, *Scientific Reports* 8 (2018) 12807
- [26] C. Acar, I. Dincer, *A review and evaluation of photoelectrode coating materials and methods for photoelectrochemical hydrogen production*, *International Journal of Hydrogen energy* 41 (2016) 7950 - 7959
- [27] R. de Krol, Y. Liang, J. Schoonman, *Solar hydrogen production with nanostructured metal oxides*, *Journal of Materials Chemistry* 18 (2008) 2311 - 2320
- [28] A. B. Murphy, P. R. F. Barnes, L. K. Randeniya, I. C. Plumb, I. E. Grey, M. D. Horne, J. A. Glasscock, *Efficiency of solar water splitting using semiconductor electrodes*, *International Journal of Hydrogen Energy* 31 (2006) 1999 - 2017
- [29] G. Kolon, *Towards the hydrogen production by photocatalysis*, *Applied Catalysis A: General* 518 (2016) 48 - 59
- [30] L. M. Peter. and K. G. U. Wijayantha, *Photoelectrochemical Water Splitting at Semiconductor Electrodes: Fundamental Problems and New Perspectives*, *ChemPhysChem: a European journal of chemical physics and physical chemistry*, 15 (2014) 1983 - 1995
- [31] G. M. Wang, Y. C. Ling, Y. Li, *Oxygen-deficient metal oxide nanostructures for photoelectrochemical water oxidation and other applications*, *Nanoscale* 4 (2012) 6682 - 6691
- [32] R. de Krol, M. Grätzel, *Photoelectrochemical Hydrogen Production 2011*: Springer Verlag, Heidelberg, London, UK
- [33] S. L. Suib, *New and Future Developments in Catalysis: Solar Photocatalysis*, Elsevier, 2013

- [34] N.S. Lewis, *Chemical Control of Charge Preons and Recombination at Semiconductor Photoelectrode Surfaces*, *Inorganic Chemistry* 44 (2005) 6900 - 6911
- [35] J. H. Park, S. Kim, A. J. Bard, *Novel Carbon-Doped TiO₂ Nanotube Arrays with High Aspect Ratios for Efficient Solar Water Splitting*, *Nano Letters* 6 (2006) 24 - 28
- [36] N. Lu, X. Quan, J. Y. Li, S. Chen, H. T. Yu, G. H. Chen, *Fabrication of Boron-Doped TiO₂ Nanotube Array Electrode and Investigation of Its Photoelectrochemical Capability*, *The Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007) 11836 - 11842
- [37] E. M. Rockafellow, L. K. Stewart, W. S. Jenks, *Is sulfur-doped TiO₂ an effective visible light photocatalyst for remediation?* *Applied Catalysis B-Environmental* 91 (2009) 554 - 562
- [38] J. Hensel, G. M. Wang, Y. Li, J. Z. Zhang, *Synergistic Effect of CdSe Quantum Dot Sensitization and Nitrogen Doping of TiO₂ Nanostructures for Photoelectrochemical Solar Hydrogen Generation*, *Nano Letters* 10 (2010) 478 - 483
- [39] S. Hoang, S. P. Berglund, N. T. Hahn, A. J. Bard, C. B. Mullins, *Enhancing Visible Light Photo-oxidation of Water with TiO₂ Nanowire Arrays via Cotreatment with H₂ and NH₃: Synergistic Effects between Ti³⁺ and N*, *Journal of American Chemical Society* 134 (2012) 3659 - 3662
- [40] Y. Li, H. Yu, C. Zhang, W. Song, G. Li, Z. Shao, B. Yi, *Effect of water and annealing temperature of anodized TiO₂ nanotubes on hydrogen production in photoelectrochemical cell*, *Electrochimica Acta* 107 (2013) 313 - 319
- [41] H. Wang, T. Lindgren, J. He, A. Hagfeldt and S.-E. Lindquist, *Photoelectrochemistry of Nanostructured WO₃ Thin Film Electrodes for Water Oxidation: Mechanism of Electron Transport*, *The Journal of Physical Chemistry B* 104 (2000) 5686 - 5696
- [42] A. Wolcott, T. R. Kuykendall, W. Chen, S. Chen and J. Z. Zhang, *Synthesis and Characterization of Ultrathin WO₃ Nanodisks Utilizing*

Long-Chain Poly(ethylene glycol), The Journal of Physical Chemistry B
110 (2006) 25288 - 25296

- [43] K. S. Ahn, Y. Yan, S.-H. Lee, T. Deutsch, J. Turner, C. E. Tracy, C. L. Perkins, M. Al-Jassim, *Photoelectrochemical Properties of N-Incorporated ZnO Films Deposited by Reactive RF Magnetron Sputtering*, The Journal of The Electrochemical Society 154 (2007) 956 - 959
- [44] K. S. Ahn, S. Shet, T. Deutsch, C.-S. Jiang, Y. Yan, M. Al-Jassim, J. Turner, *Enhancement of photoelectrochemical response by aligned nanorods in ZnO thin films*, Journal of Power Sources 176 (2008) 387 - 392
- [45] K. K. Kasem, M. Dahn, N. Zia, A. Finney, *Photoelectrochemical Production of Hydrogen in Aqueous Suspensions Nanoparticles Composites of CdS/ZnS*, Materials Sciences and Applications 2 (2011) 1631 - 1638
- [46] K. Heejin, S. Minsu, L. Junghan, Y. Kijung, *Highly Efficient Photoelectrochemical Hydrogen Generation Using Hierarchical ZnO/WO_x Nanowires Cosensitized with CdSe/CdS*, The Journal of Physical Chemistry C 115 (2011) 25429 - 25436
- [47] S. Kuang, L. Yang, S. Luo, Q. Cai, *Fabrication, characterization and photoelectrochemical properties of Fe₂O₃ modified TiO₂ nanotube arrays*, Applied Surface Science 255 (2009) 7385 - 7388
- [48] Z. Zhang, F. Hossain, T. Takahashi, *Self-assembled hematite (α -Fe₂O₃) nanotube arrays for photoelectrocatalytic degradation of azo dye under simulated solar light irradiation*, Applied Catalysis B: Environmental 95 (2010) 423 - 429
- [49] P. Kumar, P. Sharma, R. Shrivastav, S. Dass, V. R. Satsangi, *Electrodeposited zirconium-doped α -Fe₂O₃ thin film for photoelectrochemical water splitting*, International Journal of Hydrogen Energy 36 (2011) 2777 - 2784

- [50] G. Rahman, O.S. Joo, *Photoelectrochemical water splitting at nanostructured $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ electrodes*, International Journal of Hydrogen Energy 37 (2012) 13989 - 13997
- [51] H. Y. Chen, D. B. Kuang, C. Y. Su, *Hierarchically micro/nanostructured photoanode materials for dye-sensitized solar cells*, Journal of Materials Chemistry, 22 (2012) 15475
- [52] A. W. Smith, S. Nie, *Semiconductor Nanocrystals: Structure, Properties, and Band Gap Engineering*, Accounts of Chemical Research 43 (2010) 190 - 200
- [53] L. Yat, Z. Z. Jin, *Hydrogen generation from photoelectrochemical water splitting based on nanomaterials*, Laser and Photonics Reviews 4 (2010) 517 - 528
- [54] J. S. Lee, J. Jang, *Hetero-structured semiconductor nanomaterials for photocatalytic applications*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 20 (2014) 363 - 371
- [55] Peter Y. Yu, Manuel Cardona, *Fundamentals of Semiconductors, Physics and Materials Properties*, 4th Edition
- [56] Stojan Ristic, *Elektronska fizika čvrstog tela*, Elektronski fakultet, Niš, 2010/11
- [57] A. J. Moulson, J. M. Herbert, *Electroceramics: materials, properties, applications, second edition*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, England, 2003
- [58] D. K. Seo, R. Hofmann, *Direct and indirect band gap types in one-dimensional conjugated or stacked organic materials*, Theoretical Chemistry Accounts 102 (1999) 23 - 32
- [59] M. D. Archer, A. Nozik, *Nanostructured and photoelectrochemical systems for solar photon conversion*, Series on Photoconversion of Solar Energy - Vol. 3
- [60] N. Guijarro, M. S. Prevot, K. Sivula, *Surface modification of semiconductor photoelectrodes*, Physical Chemistry Chemical Physics 17 (2015) 15655

- [61] K. Rajeshwar 2007, *Fundamentals of Semiconductor Electrochemistry and Photoelectrochemistry*, Encyclopedia of Electrochemistry
- [62] N. S. Lewis, *Chemical Control of Charge Transfer and Recombination at Semiconductor Photoelectrode Surfaces*, Inorganic Chemistry 44 (2005) 6900 - 6911
- [63] L. M. Peter, *Photocatalysis: Fundamentals and Perspectives, Photoelectrochemistry: From Basic Principles to Photocatalysis*, RSC Energy and Environment Series No. 14
- [64] J. J. Kelly, D. Vanmaekelbergh, *Charge carrier dynamics in nanoporous photoelectrodes*, Electrochimica Acta 43 (1998) 2773 - 2780
- [65] A. Hagfeldt, S. -E. Lindquist, M. Graetzel, *Charge carrier separation and charge transport in nanocrystalline junctions*, Solar Energy Materials and Solar Cells 32 (1994) 245 - 257
- [66] J. Bisquert, *Chemical Diffusion Coefficient of Electrons in Nanostructured Semiconductor Electrodes and Dye-Sensitized Solar Cells*, The Journal of Physical Chemistry B 108 (2004) 2323 - 2332
- [67] W. John Albery, Philip N. Bartlett, *The Transport and Kinetics of Photogenerated Carriers in Colloidal Semiconductor Electrode Particles*, Journal of The Electrochemical Society 131 (1984) 315 - 325
- [68] F. E. Osterloh, *Inorganic nanostructures for photoelectrochemical and photocatalytic water splitting*, Chemical Society Reviews 42 (2013) 2294
- [69] S. Shen, J. Shi, P. Guo, L. Guo, *Visible-light-driven photocatalytic water splitting on nanostructured semiconducting materials*, International Journal of Nanotechnology 8 (2011) 523 - 591
- [70] A. Hagfeldt, M. Graetzel, *Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems*, Chemical Reviews 95 (1995) 49 - 68
- [71] L. M. Peter, E.A. Ponomarev, G. Franco, N. J. Shaw, *Aspects of the photoelectrochemistry of nanocrystalline systems*, Electrochimica Acta 45 (1999) 549 - 560

- [72] A. Hagfeldt, U. Bjorksten, S. E. Lindquist, *Photoelectrochemical studies of colloidal TiO₂-films: the charge separation process studied by means of action spectra in the UV region*, Solar Energy Materials and Solar Cells 27 (1992) 293 - 304
- [73] Z. Li, J. Feng, S. Yan, Z. Zou, *Solar fuel production: Strategies and new opportunities with nanostructures*, Nano Today 10 (2015) 468 - 486
- [74] Z. S. Li, W. J. Luo, M. L. Zhang, J. Y. Feng, Z. G. Zou, *Photoelectrochemical cells for solar hydrogen production: current state of promising photoelectrodes, methods to improve their properties, and outlook*, Energy Environmental Science 6 (2013) 347 - 370
- [75] M. Gratzel, *Dye-sensitized solar cells*, Journal of Photochemistry and Photobiology C 4 (2003) 145 - 153
- [76] S.-Y. Huang, P. Ganesan, S. Park, B. N. Popov, *Development of a Titanium Dioxide-Supported Platinum Catalyst with Ultrahigh Stability for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Applications*, Journal of the American Chemical Society 131 (2009) 13898 - 13899
- [77] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Y. Choi, D. W. Bahnemann, *Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis*, Chemical Reviews 95 (1995) 69 - 96
- [78] N. L. Wu, M. S. Lee, Z. J. Pon, J. Z. Hsu, *Effect of calcination atmosphere on TiO₂ photocatalysis in hydrogen production from methanol/water solution*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 163 (2004) 277 - 280
- [79] Q. R. Deng, X. H. Xia, M. L. Gao, Y. Gao, G. Shao, *Mn-doped TiO₂ nanopowders with remarkable visible light photocatalytic activity*, Materials Letters 65 (2011) 2051 - 2054
- [80] K. Pomoni, A. Vomvas, Chr. Trapalis, *Electrical conductivity and photoconductivity studies of TiO₂ sol-gel thin films and the effect of N-doping*, Journal of Non-Crystalline Solids 354 (2008) 4448 - 4457
- [81] B. Huber, A. Brodyanski, M. Scheib, A. Orendorz, C. Ziegler, H. Gnaser, *Nanocrystalline anatase TiO₂ thin films: preparation and*

- crystallite size-dependent properties*, Thin Solid Films 472 (2005) 114 - 124
- [82] T. Bak, J. Nowotny, M. Rekas, C.C. Sorrell, *Defect chemistry and semiconducting properties of titanium dioxide: I. Intrinsic electronic equilibrium*, Journal of Physics and Chemistry of Solids 64 (2003) 1043 - 1056
- [83] A. Primo, A. Corma and H. Garcia, *Titania supported gold nanoparticles as photocatalyst*, Physical Chemistry Chemical Physics 13 (2011) 886 - 910
- [84] J. F. Banfield, D. R. Veblen, *Conversion of perovskite to anatase and TiO₂ (B): A TEM study and the use of fundamental building blocks for understanding relationships among the TiO₂ minerals*, American Mineralogist 77 (1992) 545 - 557
- [85] D. T. Cromer, K. Herrington, *The Structures of Anatase and Rutile*, Journal of the American Chemical Society 77 (1955) 4708
- [86] L. Kavan, M. Gratzel, S. E. Gilbert, C. Klemenz, H. J. Scheel, *Electrochemical and Photoelectrochemical Investigation of Single-Crystal Anatase*, Journal of the American Chemical Society 118 (1996) 6716
- [87] D. W. Kim, N. Enomoto, Z. Nakagawa, *Molecular Dynamic Simulation in Titanium Dioxide Polymorphs: Rutile, Brookite, and Anatase*, Journal of the American Ceramic Society 79 (1996) 1095 - 1099
- [88] H. Zhang, J. F. Bandfield, *Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania*, Journal of Materials Chemistry 8 (1998) 2073 -2076
- [89] P. C. Ricci, C. M. Carbonaro, L. Stagi, M. Salis, A. Casu, S. Enzo, F. Delogu, *Optically Controlled Phase Variation of TiO₂ Nanoparticles*, The Journal of Physical Chemistry C 117 (2013) 7850 - 7857

- [90] R. L. Penn, J. F. Banfield, *Formation of rutile nuclei at anatase {112} twin interfaces and the phase transformation mechanism in nanocrystalline titania*, *American Mineralogist* 84 (1999) 871 - 876
- [91] L. Sun, J. Li, C. Li. Wang, S. F. Li, H. B. Chen, C. J. Lin, *An electrochemical strategy of doping Fe^{3+} into TiO_2 nanotube array films for enhancement in photocatalytic activity*, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 93 (2009) 1875 - 1880
- [92] Y. Sun, T. Egawa, L. Zhang, X. Yao, *High Anatase-Rutile Transformation Temperature of Anatase Titania Nanoparticles Prepared by Metalorganic Chemical Vapor Deposition*, *Japanese Journal of Applied Physic* 41(2002) 945 - 948
- [93] P. I. Gouma, M. J. Mills, *Anatase-to-Rutile Transformation in Titania Powders*, *Journal of the American Ceramic Society* 84 (2001) 619 -622
- [94] Y. Hu, H. L. Tsai, C. L. Huang, *Phase transformation of precipitated TiO_2 nanoparticles*, *Materials and Science Engineering: A* 344 (2003) 209 -214
- [95] H. Zhang, J. F. Banfield, *Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO_2* , *The Journal of Physical Chemistry B* 104 (2000) 3481-3487
- [96] M. Pal, J. G.Serrano, P. Santiago, U. Pal, *Size-Controlled Synthesis of Spherical TiO_2 Nanoparticles: Morphology, Crystallization, and Phase Transition*, *The Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007) 96 - 102
- [97] H. Zhang, J. F. Banfield, *Size Dependence of the Kinetic Rate Constant for Phase Transformation in TiO_2 Nanoparticles*, *Chemistry of Materials* 17 (2005) 3421 - 3425
- [98] T. Ohno, K. Tokieda, S. Higashida, M. Matsumura, *Synergism between rutile and anatase TiO_2 particles in photocatalytic oxidation of naphthalene*, *Applied Catalysis* 244 (2003) 383 - 391

- [99] R. Zboril, M. Mashlan, D. Petridis, *Iron(III) Oxides from Thermal Processes Synthesis, Structural and Magnetic Properties, Mössbauer Spectroscopy Characterization, and Applications*, Chemistry of Materials 14 (2002) 969 - 982
- [100] P. Sharma, P. Kumar, D. Deva, R. Shrivastav, S. Dass, V. R. Satsang, *Nanostructured Zn-Fe₂O₃ thin film modified by Fe-TiO₂ for photoelectrochemical generation of hydrogen*, International Journal of Hydrogen Energy 35 (2010) 10883 - 10889
- [101] V. R. Satsangi, S. Kumari, A. P. Singha, R. Shrivastavb, S. Dassb, *Nanostructured hematite for photoelectrochemical generation of hydrogen*, International Journal of Hydrogen Energy 33 (2008) 312 - 318
- [102] Y. Wang, T. Yu, X. Chen, H. Zhang, S. Ouyang, Z. Li, J. Ye, Z. Zou, *Enhancement of photoelectric conversion properties of SrTiO₃/α-Fe₂O₃ heterojunction photoanode*, Journal of Physics D: Applied Physics 40 (2007) 3925 - 3930
- [103] W. B. Ingler, J. P. Baltrus, S. Khan, *Photoresponse of p-Type Zinc-Doped Iron(III) Oxide Thin Films*, Journal of American Chemical Society 126 (2004) 10238 - 10239
- [104] Z.Y. Sun, H. Q. Yuan, Z. M. Liu, B. X. Han, X. R. Zhang, A *Highly Efficient Chemical Sensor Material for H₂S: α-Fe₂O₃ Nanotubes Fabricated Using Carbon Nanotube Templates*, Advanced Materials 17 (2005) 2993 -2997
- [105] M. Sorescu, R. A. Brand, D. Mihaila-Tarabasanu, L. Diamandescu, *The crucial role of particle morphology in the magnetic properties of hematite*, Journal of Applied Physics 85 (1999) 5546 - 5548
- [106] X. H. Wang, J. G. Li, H. Kamiyama, Y. Moriyoshi, T. Ishigaki, *Wavelength-Sensitive Photocatalytic Degradation of Methyl Orange in Aqueous Suspension over Iron(III)-doped TiO₂ Nanopowders under UV and Visible Light Irradiation*, The Journal of Physical Chemistry B 110 (2006) 6804 - 6813
- [107] C. Y. Wang, C. Bottcher, D. W. Bahnemann, J. K. Dohrmann, A *comparative study of nanometer sized Fe(III)-doped TiO₂ photocatalysts:*

- synthesis, characterization and activity*, Journal of Materials Chemistry 13 (2003) 2322 - 2329
- [108] R. L. Blake, R. E. Hessevick, *Refinement of the hematite structure*, The American Mineralogist 51 (1966) 123 - 129
- [109] C. M. Eggleston, M. F. Hochella, *The structure of hematite {001} surfaces by scanning tunneling microscopy: Image interpretation, surface relaxation, and step structure*, American Mineralogist 77 (1992) 911 - 922
- [110] <http://www.minweb.co.uk/oxides/hematite.html>, Datum poslednjeg pristupa 20.06.2019.
- [111] F. J. Morin, *Electrical properties of α -Fe₂O₃ and α -Fe₂O₃ containing Titanium*, Physical Review 83 (1951) 1005
- [112] K. Sivula, F. L. Formal, M. Gratzel, *Solar Water Splitting: Progress Using Hematite (α -Fe₂O₃) Photoelectrodes*, ChemSusChem: chemistry and sustainability, energy and materials 4 (2011) 432 - 449
- [113] K. Hardee, A. Bard, *Semiconductor electrodes. V. The application of chemically vapor deposited iron oxide films to photosensitized*, Journal of the Electrochemical Society 123 (1976) 1024 - 1026
- [114] A. Kay, I. Cesar, M. Gratzel, *New Benchmark for Water Photooxidation by Nanostructured α -Fe₂O₃ Films*, Journal of American Chemical Society 128 (2006) 15714 - 15721
- [115] Y. J. Lin, G. B. Yuan, S. Sheehan, S. Zhou, D. W. Wang, *Hematite-based solar water splitting: challenges and opportunities*, Energy Environmental Science 4 (2011) 4862 - 4869
- [116] S. D. Tilley, M. Cornuz, K. Sivula, M. Gratzel, *Light-Induced Water Splitting with Hematite: Improved Nanostructure and Iridium Oxide Catalysis*, Angewandte Chemie International Edition, 49 (2010) 6405 - 6408
- [117] J. Brillet, M. Gratzel, K. Sivula, *Decoupling Feature Size and Functionality in Solution-Processed, Porous Hematite Electrodes for Solar Water Splitting*, Nano Letters 10 (2010) 4155 - 4160

- [118] I. Cesar, K. Sivula, A. Kay, R. Zboril, M. Gratzel, *Influence of Feature Size, Film Thickness, and Silicon Doping on the Performance of Nanostructured Hematite Photoanodes for Solar Water Splitting*, The Journal of Physical Chemistry 113 (2009) 772 - 782
- [119] M. A. Lukowski and S. Jin, *Improved Synthesis and Electrical Properties of Si-Doped α -Fe₂O₃ Nanowires*, The Journal of Physical Chemistry 115 (2011) 12388 - 12395
- [120] Y. C. Ling, G. M. Wang, D. A. Wheeler, J. Z. Zhang, Y. Li, *Sn-Doped Hematite Nanostructures for Photoelectrochemical Water Splitting*, Nano Letters 11 (2011) 2119 - 2125
- [121] M. Gaudon, N. Pailhe, J. Majimel, A. Wattiaux, J. Abel, A. Demourgues, *Influence of Sn⁴⁺ and Sn⁴⁺/Mg²⁺ doping on structural features and visible absorption properties of α -Fe₂O₃ hematite*, Journal of Solid State Chemistry 183 (2010) 2101 - 2109
- [122] G. M. Wang, Y. C. Ling, D. A. Wheeler, K. E. N. George, K. Horsley, C. Heske, J. Z. Zhang, Y. Li, *Facile Synthesis of Highly Photoactive α -Fe₂O₃-Based Films for Water Oxidation*, Nano Letters 11 (2011) 3503 - 3509
- [123] N. T. Hahn, C. B. Mullins, *Photoelectrochemical Performance of Nanostructured Ti- and Sn-Doped α -Fe₂O₃ Photoanodes*, Chemistry Materials 22 (2010) 6474 - 6482
- [124] B. R. Kim, H.-J. Oh, K.S. Yun, S. C. Jung, W. Kang, S.J. Kim, *Effect of TiO₂ supporting layer on Fe₂O₃ photoanode for efficient water splitting*, Progress in Organic Coatings 76 (2013) 1869 - 1873
- [125] A. P. Singh, S. Kumari, R. Shrivastav, S. Dass, V. R. Satsangi, *Iron doped nanostructured TiO₂ for photoelectrochemical generation of hydrogen*, International Journal of Hydrogen Energy 33 (2008) 5363 - 5368
- [126] O. Akhavan, *Thickness dependent activity of nanostructured TiO₂/ α -Fe₂O₃ photocatalyst thin films*, Applied Surface Science 257 (2010) 1724 - 1728

- [127] H. Zhao, W. Fu, H. Yang, Y. Xu, W. Zhao, Y. Zhang, H. Chen, Q. Jing, X. Qi, J. Cao, X. Zhou, Y. Li, *Synthesis and characterization of TiO₂/Fe₂O₃ core-shell nanocomposition film and their photoelectrochemical property*, Applied Surface Science 257 (2011) 8778 - 8783
- [128] G. K. Mor, H. E. Prakasam, O. K. Varghese, K. Shankar, C. A. Grimes, *Vertically Oriented Ti-Fe-O Nanotube Array Films: Toward a Useful Material Architecture for Solar Spectrum Water Photoelectrolysis*, Nano Letters 7 (2007) 2356 - 2364
- [129] M. Dondi, F. Matteucci, G. Cruciani, Giorgio Gasparotto, and D. M. Tobaldi, *Pseudobrookite ceramic pigments: Crystal structural, optical and technological properties*, Solid State Sciences 9 (2007) 362 - 369
- [130] R. G. Teller, M. R. Antonio, A. E. Grau, M. Gueguin, E. Kostiner, *Structural analysis of metastable pseudobrookite ferrous titanium oxides with neutron diffraction and Mossbauer spectroscopy*, Journal of Solid State Chemistry 88 (1990) 334 - 350
- [131] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, John Wiley: New York 1963
- [132] M. Drogenik, L. Golič, D. Hanžel, V. Kraševc, A. Prodan, M. Bakker, and D. Kolar, *A new monoclinic phase in the Fe₂O₃-TiO₂ system. I. structure determination and mössbauer spectroscopy*, Journal of Solid State Chemistry, 40 (1981) 47 - 51
- [133] F. C. Gennari, J. J. Andrade Gamboa, D. M. Pasquevich, *Formation of pseudobrookite through gaseous chlorides and by solid-state reaction*, Journal of Materials Science 33 (1998) 1563 - 1569
- [134] L. Jin, C. Zhou, *Electronic structures and optic properties of Fe₂TiO₅ using LSDA+U approach*, Progress in Natural Science: Materials International 23 (2013) 413 - 419
- [135] D. Hanžel, F. Sevšek, *Characterization of monoclinic Fe₂TiO₅ by mössbauer spectroscopy and magnetic susceptibility*, Materials Research Bulletin 19 (1984) 35 - 39

- [136] D. A. Hanaor, C. C. Sorrell, *Review of the anatase to rutile phase transformation*, Journal of Materials Science 46 (2011) 855 - 874
- [137] E. Courtin, G. Baldinozzi, M. T. Sougrati, L. Stievano, C. Sanchez and C. Laberty-Robert, *New Fe₂TiO₅-based nanoheterostructured mesoporous photoanodes with improved visible light photoresponses*, Journal of Materials Chemistry A 2 (2014) 6567 - 6577
- [138] Q. Liu, J. He, T. Yao, Z. Sun, W. Cheng, S. He, Y. Xie, Y. Peng, H. Cheng, Y. Sun, Y. Jiang, F. Hu, Z. Xie, W. Yan, Z. Pan, Z. Wu, S. Wei, *Aligned Fe₂TiO₅-containing nanotube arrays with low onset potential for visible-light water oxidation*, Nature Communications 5 (2014) 5122
- [139] P. S. Bassi, S. Y. Chiam, Gurudayal, J. Barber, and L. H. Wong, *Hydrothermal Grown Nanoporous Iron Based Titanate, Fe₂TiO₅ for Light Driven Water Splitting*, ACS Applied Materials Interfaces 6 (2014) 22490 -22495
- [140] C. Li, T. Wang, Z. Luo, S. Liu, and J. Gong, *Enhanced Charge Separation through ALD-Modified Fe₂O₃/Fe₂TiO₅ Nanorod Heterojunction for Photoelectrochemical Water Oxidation*, Materials Views 12 (2016) 3145 - 3422
- [141] J. A. Glasscock, P. R. F. Barnes, I. C. Plumb, N. Savvides, *Enhancement of Photoelectrochemical Hydrogen Production from Hematite Thin Films by the Introduction of Ti and Si*, The Journal of Physical Chemistry C 111 (2007) 16477 - 16488
- [142] C. J. Sartoretti, B. D. Alexander, R. Solarska, I. A. Rutkowska, J. Augustynski, *Photoelectrochemical Oxidation of Water at Transparent Ferric Oxide Film Electrodes*, The Journal of Physical Chemistry B 109 (2005) 13685 - 13692
- [143] A. E. Ostfeld, I. Deckman, A. M. Gaikwad, C. M. Lochner, A. C. Arias, *Screen printed passive components for flexible power electronics*, Scientific Reports 5 (2015) 15959

- [144] S. Ito, P. Chen, P. Comte, M. K. Nazeeruddin, P. Liska, P. Péchy, M. Grätzel, *Fabrication of screen-printing pastes from TiO₂ powders for dye-sensitised solar cells*, *Progress in Photovoltaics* 15 (2007) 603 - 612
- [145] I. Jurič, N. Kašiković, M. Stančić, D. Novaković, G. Vladić, I. Majnarić, *The influence of heat treatment on print mottle of screen printed textile knitted fabrics*, *Applied Thermal Engineering* 90 (2015) 215 - 220
- [146] R. S. Moakhar, S. Masudy-Panah, M. Jalali, G. K. Liang Goh, A. Dolati, M. Ghorbani, N. Riahi-Noori, *Sunlight driven photoelectrochemical light-to-electricity conversion of screen-printed surface nanostructured TiO₂ decorated with plasmonic Au nanoparticles*, *Electrochimica Acta* 219 (2016) 386 - 393
- [147] A. Yasin, F. Guo, G. P. Demopoulos, *Aqueous, Screen-Printable Paste for Fabrication of Mesoporous Composite Anatase–Rutile TiO₂ Nanoparticle Thin Films for Photoelectrochemical Devices*, *ACS Sustainable Chemical Engineering* 4 (2016) 2173 - 2181
- [148] J. S. Bhosale, J. E. Moore, X. Wang, P. Bermel, M. S. Lundstrom, *Steady-state photoluminescent excitation characterization of semiconductor carrier recombination*, *Review of Scientific Instruments* 87 (2016) 013104
- [149] T. Lopes, L. Andrade, F. Formal, M. Gratzel, K. Sivula, A. Mendes, *Hematite photoelectrodes for water splitting: evaluation of the role of film thickness by impedance spectroscopy*, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16 (2014) 16515
- [150] Z. Li, W. Luo, M. Zhang, J. Feng, Z. Zou, *Photoelectrochemical cells for solar hydrogen production: current state of promising photoelectrodes, methods to improve their properties, and outlook*, *Energy Environmental Science* 6 (2013) 347 - 370
- [151] F. C. Gennari, D. M. Pasquevich, *Kinetics of the anatase-rutile transformation in TiO₂ in the presence of Fe₂O₃*, *Journal of Materials Science* 33 (1998) 1571 - 1578

- [152] R. D. Shannon, *Phase transformation studies in TiO₂ supporting different defect mechanisms in vacuum-reduced and hydrogen-reduced rutile*, Journal of Applied Physics 35 (1964) 3414 - 3416
- [153] P. I. Gouma, M. J. Mills, *Anatase-to-rutile transformation in titania powders*, Journal of American Ceramical Society 84 (2001) 619 - 622
- [154] J. Zhang, M. J. Li, Z. C. Feng, J. Chen, C. Li, *UV Raman Spectroscopic study on TiO₂. I. Phase transformation at the surface and in the bulk*, The Journal of the Physical Chemistry B 110 (2006) 927 - 935
- [155] H. Z. Zhang, J. F. Banfield, *Phase transformation of nanocrystalline anatase-to-rutile via combined interface and surface nucleation*, Journal of Materials Research 15 (2000) 437 - 448
- [156] S. Tan, T. Ors, M. Kadri Aydinol, T. Ozturk, I. Karakaya, *Synthesis of FeTi from mixed oxide precursors*, Journal of Alloys and Compounds 475 (2009) 368 - 372
- [157] F. Maglia, I. G. Tredici, U. Anselmi-Tamburini, *Densification and properties of bulk nanocrystalline functional ceramics with grain size below 50 nm*, Journal of European Ceramical Society 33 (2013) 1045 - 1066
- [158] Zorka Z. Djuric, Obrad S. Aleksic, Maria V. Nikolic, Nebojsa Labus, Milan Radovanovic, Miloljub D. Lukovic, *Structural and electrical properties of sintered Fe₂O₃/TiO₂ nanopowder mixtures*, Ceramics International 40 (2014) 15131 - 15141
- [159] M. S. Khandekar, R. C. Kambale, J. Y. Patil, Y. D. Kolekar, S. S. Suryavanshi, *Effect of calcination temperature on the structural and electric properties of cobalt ferrite synthesized by combustion method*, Journal of Alloys and Compounds 508 (2011) 1861 - 1865
- [160] S. S. Gurav, S. V. Salvi, *Effect of temperature and phase on properties of metal pseudobrookite*, International Journal of Chemical Sciences 11 (2013) 341 - 349

- [161] D. Flak, A. Braun, A. Vollmer, M. Rekas, *Effect of titania substitution on the electric structure and transport properties of FSS-made Fe₂O₃ nanoparticles for hydrogen sensing*, Sensors and Actuators B: Chemical 187 (2013) 347 - 355
- [162] M. V. Nikolic, M. P. Slankamenac, N. Nikolic, D. L. Sekulic, O. S. Aleksic, M. Mitric, T. Ivetic, V. B. Pavlovic, P. M. Nikolic, *Study of dielectric behavior and electrical properties of hematite α -Fe₂O₃ doped with Zn*, Science of Sintering 44 (2012) 307 - 321
- [163] R. Martinez, A. Kumar, R. Palai, J. F. Scott, R. S. Katiyar, *Impedance spectroscopy analysis of Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ heterostructure*, Journal of Physics D: Applied Physics 44 (2011) 105302
- [164] A. S. Bondarenko, G. Ragoisha, EIS Spectrum Analyzer, <http://www.abc.chemistry.bsu.by>, Datum poslednjeg pristupa 20.06.2019.
- [165] D. L. Wood, J. Tauc, *Weak absorption tails in amorphous semiconductors*, Physical Review B 5 (1972) 3144 - 3151
- [166] E. A. Davis, N. F. Mott, *Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors*, The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics 22 (1970) 903 - 922
- [167] D. S. Ginley, M. A. Butler, *The photoelectrolysis of water using iron titanate anodes*, Journal of Applied Physics 48 (1977) 2019 - 2021
- [168] Z. Zhang, *Optical properties and spectroscopy of nanomaterials*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore (2008)
- [169] Zorka Z. Vasiljevic, Miloljub D. Lukovic, Maria V. Nikolic, Nikola B. Tasic, Miodrag Mitric, Obrad S. Aleksic, *Nanostructured Fe₂O₃/TiO₂ thick films: Analysis of structural and electronic properties*, Ceramics International 41 (2015) 6889–6897
- [170] A. C. Larson, R. B. Von Dreele, General Structure Analysis System (GSAS) Los Alamos National Laboratory Report LAUR (2004) 86 - 748

- [171] B. H. Toby, *EXPGUI*, A graphical user interface for GSAS, *Journal of Applied Crystallography* 34 (2001) 210 - 213
- [172] W. Q. Guo, S. Malus, D. H. Ryan, Z. Altounian, *Crystal structure and cation distributions in the $FeTi_2O_5$ - Fe_2TiO_5 solid solution series*, *Journal of Physics: Condensed Matter* 11 (1999) 6337 - 6346
- [173] G. Seitz, N. Penin, L. Decoux, A. Wattiaux, M. Duttine, and M. Gaudon, *Near the Ferric Pseudobrookite Composition (Fe_2TiO_5)*, *Inorganic Chemistry* 55 (2016) 2499 - 2507
- [174] A. Weibel, R. Bouchet, F. Boule'h, P. Knauth, *The Big Problem of Small Particles: A Comparison of Methods for Determination of Particle Size in Nanocrystalline Anatase Powders*, *Chemistry of Materials* 17 (2005) 2378 - 2385
- [175] P. S. Bassi, S. Y. Chiam, G., J. Barber, L. H. Wong, *Hydrothermal Grown Nanoporous Iron Based Titanate, Fe_2TiO_5 for Light Driven Water Splitting*, *ACS Applied Materials Interfaces* 6 (2014) 22490 - 22495
- [176] N. Verma, S. Singh, R. Srivastava, B.C. Yadav, *Fabrication of iron titanium oxide thin film and its application as opto-electronic humidity and liquefied petroleum gas sensors*, *Optics and Laser Technology* 57 (2014) 181-188
- [177] Z. Lou, Y. Li, H. Song, Z. Ye, L. Zhu, *Fabrication of Fe_2TiO_5/TiO_2 nanoheterostructures with enhanced visible-light photocatalytic activity*, *RSC Advances* 6 (2016) 45343 - 45348
- [178] M. Waqas, Y. Wei, D. Mao, J. Qi, Y. Yang, B. Wang, D. Wang, *Multi-shelled TiO_2/Fe_2TiO_5 heterostructured hollow microspheres for enhanced solar water oxidation*, *Nano Research* 10 (2017) 3920 - 3928
- [179] X. Wang, M. Blackford, K. Prince, R. A. Caruso, *Preparation of Boron-Doped Porous Titania Networks Containing Gold Nanoparticles with Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity*, *ACS Applied Materials Interfaces* 4 (2012) 476 - 482

- [180] X. Z. Li, F. B. Li, *Study of Au/Au³⁺-TiO₂ Photocatalysts toward Visible Photooxidation for Water and Wastewater Treatment*, Environmental Science Technology 35 (2001) 2381 - 2387
- [181] O. S. Aleksić, Z. Ž. Vasiljević, M. Vujković, M. Nikolić, N. Labus, M. D. Luković, M. V. Nikolić, *Structural and electronic properties of screen-printed Fe₂O₃/TiO₂ thick films and their photoelectrochemical behavior*, Journal of Materials Science 52 (2017) 5938 - 5953
- [182] P. S. Bassi, R. P. Antony, P. P. Boix, Y. Fang, J. Barber, L. H. Wong, *Crystalline Fe₂O₃/Fe₂TiO₅ heterojunction nanorods with efficient charge separation and hole injection as photoanode for solar water oxidation*, Nano Energy 22 (2016) 310 - 318
- [183] M. Barroso, C. A. Mesa, S. R. Pendlebury, A. J. Cowan, T. Hisatomi, K. Sivula, M. Grätzel, D. R. Klug, J. R. Durrant, *Dynamics of photogenerated holes in surface modified α -Fe₂O₃ photoanodes for solar water splitting*, Proceedings of the National Academy of Sciences 109 (2012) 15640 - 15645
- [184] K. Sivula, R. Zboril, F. Le Formal, R. Robert, A. Weidenkaff, J. Tucek, J. Frydrych, M. Gratzel, *Photoelectrochemical Water Splitting with Mesoporous Hematite Prepared by a Solution-Based Colloidal Approach*, Journal of the American Chemical Society 132 (2010) 7436 - 7444
- [185] D. S. Ginley, C. Bright, *Transparent Conductive Materials*, Materials Research Bulletin 25 (2000) 15 - 18
- [186] B. Klahr, S. Gimenez, F. Fabregat-Santiago, T. Hamann, J. Bisquert, *Water Oxidation at Hematite Photoelectrodes: The Role of Surface States*, Journal of the American Chemical Society 134 (2012) 4294 - 4302
- [187] H. Dotan, K. Sivula, M. Gratzel, A. Rothschild, S. C. Warren, *Probing the photoelectrochemical properties of hematite (α -Fe₂O₃) electrodes using hydrogen peroxide as a hole scavenger*, Energy Environmental Science 4 (2011) 958 - 964

- [188] Y. Zhao, R. Nakamura, K. Kamiya, S. Nakanishi, K. Hashimoto, *Nitrogen-doped carbon nanomaterials as non-metal electrocatalysts for water oxidation*, *Nature Communications* 4 (2013) 1 - 7
- [189] B. Šljukić, M. Vujković, L. Amaral, D. M F. Santos, R. P. Rocha, C. A. C. Sequeira, J. L. Figueiredo, *Carbon-supported Mo₂C electrocatalysis for hydrogen evolution reaction*, *Journal of Materials Chemistry A* 3 (2015) 15505 - 15512
- [190] M. R. S. Abouzari, F. Berkemeier, G. Schmitz, D. Wilmer, *On the physical interpretation of constant phase elements*, *Solid State Ionics* 180 (2009) 922 - 927
- [191] R. Martinez, A. Kumar, R. Palai, J. F. Scott, R. S. Katiyar, *Impedance spectroscopy analysis of Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ heterostructure*, *The Journal of Physics D: Applied Physics* 44 (2011) 105302
- [192] D. Monllor-Satoca, M. Bartsch, C. Fabrega, A. Genc, S. Reinhard, T. Andreu, J. Arbiol, M. Niederberger, J. R. Morante, *What Do you Do, Titanium? Insight into the Role of Titanium Oxide as Water Oxidation Promoter in Hematite-based Photoanodes*, *Energy Environmental Science* 8 (2015) 3242 - 3254

BIOGRAFIJA

Zorka Vasiljević (devojačko prezime Đurić), master inženjer tehnologije, rođena je 6. 10. 1987. godine u Beogradu. Zemunsku gimnaziju prirodno-matematičkog smera završila je 2006. godine, nakon čega je upisala Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu. Diplomirala je 2010. godine na Katedri za hemijsko inženjerstvo, odsek Farmaceutsko inženjerstvo, sa prosečnom ocenom 8,86. Iste godine upisala je master studije, smer Hemijsko inženjerstvo. Master rad je odbranila 2011. godine i završila master studije sa prosečnom ocenom 10. Doktorske studije upisala je šk. 2011/12. godine na Tehnološko-metalurškom fakultetu, na smeru Inženjerstvo materijala, pod mentorstvom dr Jelene Rogan, vanrednog profesora na Katedri za opštu i neorgansku hemiju.

Od aprila 2012. godine zaposlena je u Institutu tehničkih nauka SANU kao istraživač-pripravnik. U januaru 2013. godine izabrana je u zvanje istraživač-saradnik. U martu 2017. godine, reizabrana je u zvanje istraživač-saradnik. Na porodiljskom odsustvu i odsustvu radi nege deteta je bila u periodu 1. 7. 2014 – 1. 7. 2015. godine i u periodu 5. 11. 2017 – 5. 11. 2018. godine. Aktivno se služi engleskim jezikom i poseduje osnovno znanje francuskog jezika.

Zorka Vasiljević je od aprila 2012. godine do danas angažovana na projektu Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije (broj projekta III 45007) pod nazivom „0-3D nanostrukture za primenu u elektronici i obnovljivim izvorima energije: sinteza, karakterizacija, procesiranje“, pod rukovodstvom dr Gorana Brankovića. Autor je i koautor jednog rada objavljenog u međunarodnom časopisu izuzetnih vrednosti (M21a), dva rada objavljena u vrhunskim međunarodnim časopisima (M21), pet radova objavljenih u istaknutim međunarodnim časopisima (M22), sedam radova objavljenih u međunarodnim časopisima (M23), jednog rada objavljenog u međunarodnom časopisu verifikovanom posebnom odlukom Ministarstva (M24) i šest radova saopštenih na skupovima međunarodnog značaja štampanih u izvodu (M34). Od toga, tri rada objavljena u vrhunskim i istaknutim međunarodnim časopisima odnose se na problematiku izloženu u doktorskoj disertaciji.

Radovi objavljeni u međunarodnim časopisima koji se odnose na problematiku izloženu u doktorskoj disertaciji:

1. **Vasiljević Z. Z.**, Luković M. D., Nikolić M. V., Tasić N. B., Mitrić M. N., Aleksić O. S. *Nanostructured Fe₂O₃/TiO₂ thick films: analysis of structural and electronic properties*, Ceramics International vol. 41 pp. 6889-6897, 2015 (**IF=2,605**) (ISSN: 0272-8842)
2. **Đurić Z. Z.**, Aleksić O. S., Nikolić M. V., Labus N., Radovanović M., Luković M. D., *Structural and electrical properties of sintered Fe₂O₃/TiO₂ nanopowder mixtures*, Ceramics International vol. 40 pp. 15131-15141, 2014 (**IF=2,605**) (ISSN: 0272-8842)
3. Aleksić O. S., **Vasiljević Z. Ž.**, Vujković M., Nikolić M., Labus N., Luković M. D., Nikolić M. V., *Structural and electronic properties of screen-printed Fe₂O₃/TiO₂ thick films and their photoelectrochemical behavior*, Journal of Materials Science vol. 52, pp. 5938-5953, 2017 (**IF=2,993**) (ISSN: 0022-2461)

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора: Зорка Васиљевић

Број индекса: 4014/2011

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Синтеза, структура, карактеризација и фотоелектрохемијска примена дебелих слојева псеудобрукита, Fe_2TiO_5

- 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, 20.06.2019.

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора: Зорка Васиљевић

Број индекса: 4014/2011

Студијски програм: Инжењерство материјала

Наслов рада: Синтеза, структура, карактеризација и фотоелектрохемијска примена дебелих слојева псеудобрукита, Fe_2TiO_5

Ментор: др Јелена Роган, ванредни професор Технолошко-металуршког факултета, Универзитета у Београду

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, 20.06.2019.

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

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

Синтеза, структура, карактеризација и фотоелектрохемијска примена дебелих слојева псеудобрукита, Fe_2TiO_5

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, 20.06.2019.

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.