

Sveučilište u Zagrebu
Doktorska disertacija
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

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

Mario Bohač
Institut Ruđer Bošković

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

Kombinacijom fizikalnih i kemijskih sintetskih metoda, te optimizacijom uvjeta sinteze pripremili su se homogeni, transparentni tankoslojni uzorci nanocjevčica s optimalnom širinom i duljinom pora. U prvom koraku metodom magnetronskog rasprašenja najprije su nanoseni tanki filmovi titana na podlogu stakla prekrivenog prozirnim vodljivim oksidom. U drugom koraku elektrokemijskom anodizacijom slojeva titana i naknadnom termalnom obradom pripremljeni su tanki filmovi vertikalno usmjerenih nanocjevčica titanijeva dioksida. U trećem koraku korištenjem hidrotermalne sinteze ili rotacijskog oblaganja otopina barijevog hidroksida, pripremljeni su kompozitni materijali nanocjevčica s barijevim titanatom. Uvjeti pripreme (kao npr. trajanje depozicije titanijeva sloja magnetronskim rasprašenjem, sastav elektrolita i napon kod elektrokemijske anodizacije, koncentracija otopina prekursora) varirani su u širokom rasponu i detaljno je analiziran njihov utjecaj na svojstva tankih filmova nanocjevčica titanijeva dioksida.

U doktorskom radu je pokazano da čiste, odnosno ne modificirane nanocjevčice imaju veliki potencijal za primjenu u fotokatalizi, pogotovo u slučaju razgradnje diklofenaka. Efikasnost fotokatalize se ispitala praćenjem promjene koncentracije onečišćujuće tvari diklofenaka u vremenu. Modificiranjem rotacijskim oblaganjem površine nanocjevčica s barijevim hidroksidom uzrokovalo je pospješivanje efikasnosti fotokatalize za 28 % što je rezultiralo s fotokatalitičkom razgradnjom ≈ 90 % diklofenaka unutar 60 min. Međutim pripremom kompozitnog materijala hidrotermalnom reakcijom rezultiralo je smanjenjem efikasnosti fotokatalize uslijed narušavanja optičkih i električnih svojstava nanocjevčica i

smanjivanja specifične površine nanocjevčica titanijeva dioksida nastankom sloja barijevog titanata.

Tanki filmovi nanocjevčica titanijeva dioksida su također uspješno primijenjeni kao sloj za prijenos elektrona u perovskitnim solarnim ćelijama sa standardnom konfiguracijom. Pri tome je najveća postignuta efikasnost konverzije perovskitnih solarnih ćelija s ugrađenim slojem nanocjevčica titanijeva dioksida iznosila 13,5%. Za daljnje poboljšanje efikasnosti solarnih ćelija potrebno je provesti optimizaciju i ostalih slojeva perovskitne solarne ćelije, što prelazi okvire ovog doktorskog rada i predmet je budućih istraživanja. Kompozitni slojevi pripremljeni u sklopu ovog doktorskog rada su se također ispitali za primjenu u perovskitnim solarnim ćelijama kao slojevi za prijenos elektrona. Korištenje kompozitnog materijala pripremljenog hidrotermalnom reakcijom rezultiralo je smanjenjem efikasnosti i padom parametara solarnih ćelija uslijed smanjenja specifične pokrivanjem pora nanocjevčica, rasta električnog otpora i smanjenja transmisije rastom sloja barijevog titanata.

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

(154 stranica, 108 slika, 15 tablica, 140 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

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

University of Zagreb

Doctoral thesis

Faculty of Chemical Engineering and Technology

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

Mario Boháč

Ruđer Bošković Institute

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

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

In this doctoral dissertation it has been shown that pure, unmodified titania nanotube thin films have great potential in photocatalysis, especially in the case of diclofenac degradation. Photocatalytic degradation has been investigated by tracking the change in diclofenac concentration during photocatalysis experiments. Composite materials prepared by spin coating solutions of barium hydroxide resulted in an increase in photocatalysis rates by 20 % and with the degradation of ≈ 90 % diclofenac under 60 min. However, the composite materials prepared by hydrothermal reactions with barium hydroxide showed a decrease in photocatalytic capabilities due to negative effects on optical and electrical properties of the

nanotubes and due to the decrease in the specific surface of the nanotubes with the growth of the barium titanate layer.

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

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

(154 pages, 108 figures, 15 tables, 140 references, original language: Croatian)

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