

UNIVERZITET U BEOGRADU
HEMIJSKI FAKULTET

Jelena B. Nešić

**Sinteza i karakterizacija dopiranog
mezoporoznog TiO₂ sa unapređenim
fotokatalitičkim osobinama za tretman
otpadnih voda**

Doktorska disertacija

Beograd, 2014

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF CHEMISTRY

Jelena B. Nešić

**Synthesis and characterisation of doped
mesoporous TiO₂ with advanced photocatalytic
properties for waste water treatment**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2014

Komisija:

1. _____
dr Goran Roglić, vanredni profesor (mentor)
Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu

2. _____
dr Dragan Manojlović vanredni profesor
Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu

3. _____
dr Biljana Dojčinović, viši naučni saradnik
Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju,
Univerzitet u Beogradu

4. _____
dr Aleksandar S. Nikolić, viši naučni saradnik
Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu

Datum odbrane:

Datum promocije:

Ova disertacija je urađena na Katedri za primenjenu hemiju Hemijskog fakulteta, Univerziteta u Beogradu, pod mentorstvom prof. dr Gorana Roglića. Ovom prilikom mu se srdačno zahvaljujem na tome što je uvek verovao u moje odluke i davao mi slobodu u istraživanju. Njegov izvanredan metodološki pristup mi je pokazao put ka kreativnosti i inventivnosti u nauci, na čemu sam mu neizmerno zahvalna.

Veliko hvala i prof. dr Draganu Manojloviću na svim stručnim savetima koji su mi značajno pomogli u mom radu. Zajedno sa prof. dr Rogličem, učestvovao je u svim fazama mog rada i uticao na tok izrade i završetak ove disertacije.

Posebno se zahvaljujem dr Biljani Dojčinović, koja je bila uz mene od početka izrade mog Diplomskog rada, i za koju mogu reći da me je uvela ne samo u oblast istraživanja, već i u svet hemije!

Zahvaljujem se dr Aleksandru S. Nikoliću na stručnoj pomoći i savetima pri tumačenju rezultata, kao i pri konačnom formulisanju ove teze.

Takođe se zahvaljujem dr Predragu Vuliću i mr Jugoslavu Krstiću koji su mi obezbedili tehnike karakterizacije materijala koje mi nisu bile dostupne u mojoj laboratoriji.

Zahvaljujem se mojim dragim kolegama Ivanu Radovanoviću, Nenadu Čeperkoviću, Milošu Simiću, Ivanu Anđelkoviću, Daliboru Stankoviću, Mileni Milutinović, Marijani Marković, Milici Jović i Jeleni Mutić koji su mi pomogli u prevazilaženju svih laboratorijskih problema i koji su svakako doprineli da mi vreme provedeno u laboratoriji ostane u prelepom sećanju.

Zahvalila bih se i mojim kolegama iz Lozane, gde sam provela deo doktorskih studija. Dragi prof. dr Juan Kiwi, dr Sami Rtimi i Stefanos Giannakis hvala vam na ljubaznosti i gostoprimstvu!

Posebnu zahvalnost dugujem svojoj porodici, a pre svega mojoj majci Željani, na ogromnoj ljubavi i razumevanju koje su mi pružali tokom celokupnog mog odrastanja i školovanja. Veliku zahvalnost dugujem i mom momku Nenadu čija ljubav, strpljenje i podrška su mi umnogome olakšali da završim ovu disertaciju.

Jelena

Skraćenice i simboli

Skraćenica	Parametar	Engleski naziv
WHO	Svetska zdravstvena organizacija	<i>World Health Organization</i>
AOP	Unapređeni oksidacioni proces	<i>Advanced oxidation process</i>
XRD	Rendgenska strukturna analiza	<i>X-ray diffraction</i>
SEM	Skenirajuća elektronska mikroskopija	<i>Scanning electron microscopy</i>
DRS	Difuzna refleksijska spektroskopija	<i>Diffuse reflectance spectroscopy</i>
Eg	Energetski procep	<i>The band gap energy</i>
VB	Valentna zona	<i>Valence band</i>
CB	Provodna zona	<i>Conduction band</i>
QY	Kvantni prinos	<i>Quantum yield</i>
PTEF	Fotohemijski termodinamički faktor efikasnosti	<i>Photochemical thermodynamic efficiency factor</i>
EEM	Električna energija po jedinici mase	<i>Electric energy per mass</i>
EEO	Električna energija po jedinici veličine	<i>Electric energy per order</i>
EED	Energetska efikasnost degradacije	<i>Energetic efficiency of degradation</i>
PVD	Fizička depozicija iz gasne faze	<i>Physical vapor deposition</i>
CVD	Hemijska depozicija iz gasne faze	<i>Chemical vapor deposition</i>
LSRP	Površinska plazmonska rezonanca	<i>Localized surface plasmon resonance</i>
XPS	Rendgenska fotoelektronska spektroskopija	<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>
TEM	Transmisiona elektronska mikroskopija	<i>Transmission electron microscopy</i>
NHE	Normalna vodonična elektroda	<i>Normal Hydrogen Electrode</i>
A	Apsorbanca	<i>Absorbance</i>
c ₀	Koncentracija pre tretmana plazmom	<i>Concentration before plasma treatment</i>
C.I.	Kolor indeks	<i>Colour Index</i>
ICP-OES	Induktivno kuplovana plazma sa optičkom emisionom spektrometrijom	<i>Inductively coupled plasma-optic emission spectrometry</i>
hν	Foton	<i>Photon</i>
HPLC	Visokoefikasna tečna hromatografija	<i>High Performance Liquid Chromatography</i>
λ	Talasna dužina	<i>Wavelength</i>
λ _{max}	Talasna dužina gde je apsorpcija maksimalna	<i>Maximum absorption wavelength</i>
UV	Ultraljubičasta	<i>Ultraviolet</i>
UV-VIS	Ultraljubičasta/Vidljiva	<i>Ultraviolet/Visible</i>

Sinteza i karakterizacija dopiranog mezoporoznog TiO₂ sa unapređenim fotokatalitičkim osobinama za tretman otpadnih voda

Sintetisani su modifikovani TiO₂ fotokatalizatori hidrotermalnom metodom potpomognutom mikrotalasima za tretman otpadne vode iz tekstilne industrije. Fotokatalitička aktivnost katalizatora je procenjena na osnovu dekolorizacije reaktivne tekstilne boje Reactive Blue 52 pomoću lampe sa Sunčevim spektrom zračenja.

U prvom delu rada sintetisani su TiO₂ katalizatori dopirani jonima La i kodopirani jonima La i V. Utvrđeno je da svi sintetisani katalizatori imaju mezoporoznu strukturu i da joni oba dopanta utiču na morfološke i teksturalne osobine, povećavaju specifičnu površinu i zapreminu pora, a smanjuju veličinu agregata. Dodatak V utiče na produženje apsorpcije katalizatora u vidljivi deo spektra. Optimalna količina jona La kao dopanta je 2% i dalje povećanje sadržaja La vodi do smanjenja efikasnosti katalizatora, pa je katalizator sa 2% La odabran za kodopovanje vanadijumom. Dodatak jona V u kodopiranim uzorcima dodatno doprinosi povećanju fotokatalitičke aktivnosti i kao najefikasniji se pokazao katalizator sa 2% La i 0,02% V. Ispitivanjem uticaja početne koncentracije boje i katalizatora na dekolorizaciju sa najefikasnijim katalizatorom, pokazalo se da procenat dekolorizacije opada sa povećanjem početne koncentracije boje, a da se dekolorizacija povećava sa povećanjem koncentracije katalizatora do jedne određene tačke, gde dostiže maksimum. Ovaj katalizator je pokazao veću aktivnost i brzinu sedimentacije od komercijalno dostupnog Degussa P25 i mogućnost korišćenja u više ciklusa bez gubitka aktivnosti, što čini ovaj katalizator prihvatljivim i za industrijsku primenu.

U drugom delu rada je ispitana mogućnost primene TiO₂ katalizatora dopiranog jonima Fe u heterogenom foto-Fentonskom procesu. Dopiranjem TiO₂ jonima Fe mikrotalarno hidrotermalnom metodom dobijeni su materijali velike specifične površine i razvijene strukture mezopora i mikropora. Uočeno je da povećanje sadržaja jona Fe dovodi do pomeranja apsorpcije katalizatora ka većim talasnim dužinama, u vidljivi region. Rezultati ispitivanja efikasnosti katalizatora za dekolorizaciju tekstilne boje su pokazali da katalizator dopiran Fe jonima ima veću aktivnost od nedopiranog TiO₂. Prisustvo H₂O₂ povećava fotokatalitičku efikasnost kada se upotrebi u procesu sa TiO₂, a u slučaju dopiranog katalizatora sa 3,4% Fe, dodatak H₂O₂ povećava efikasnost u većoj meri nego za čist TiO₂. To znači da H₂O₂ zajedno sa dopiranim katalizatorom učestvuje u heterogenom foto-Fentonskom procesu. Ispitivanjem uticaja količine dopanta na procenat dekolorizacije, došlo se do

zaključka da je optimalna količina Fe 3,4% i pri višim koncentracijama dolazi do pada aktivnosti katalizatora. Rezultati ispitivanja uticaja pH su pokazali da se efikasnost povećava sa smanjenjem pH vrednosti i najbolji rezultati su dobijeni za pH vrednost 3, ali je curenje Fe jona izraženo na ovako niskom pH, tako da je pH 4 odabran kao optimalna vrednost. Rezultati su pokazali da koncentracija H₂O₂ ima uticaj na procenat dekolorizacije: procenat dekolorizacije se povećava sa povećanjem koncentracije H₂O₂ do 20 mM, nakon čega dalje povećanje nema značajan uticaj. Ispitivanje uticaja početne koncentracije boje i katalizatora je dalo iste rezultate kao i u slučaju katalizatora kodopiranog jonima La i V. Povećanje koncentracije boje izaziva smanjenje procenta dekolorizacije, dok veća količina katalizatora povećava efikasnost do jedne granične vrednosti, kada daljim povećanjem ne doprinosi efikasnosti procesa. Ispitivanjem degradacija 4-hlorfenola u heterogenom foto-Fentonskom procesu sa najefikasnijim dopiranim TiO₂ katalizatorom, 3,4% Fe, došlo se do zaključka da je katalizator sposoban i za degradacije bezbojnih zagađivača. Ovaj katalizator je pokazao i mogućnost ponovne upotrebe u više ciklusa bez gubitka aktivnosti. Uzimajući u obzir sve navedene osobine katalizatora, može se smatrati kao dobar kandidat za upotrebu u remedijaciji zagađenih voda.

Ključne reči: TiO₂, fotokataliza, mezoporozni TiO₂, dopiranje, heterogeni foto-Fenton, Reactive Blue 52

Naučna oblast: Primenjena hemija

Uža naučna oblast: Zaštita životne sredine

UDK:

Synthesis and characterisation of doped mesoporous TiO₂ with advanced photocatalytic properties for waste water treatment

Modified TiO₂ photocatalysts were prepared by a microwave-assisted hydrothermal method for the treatment of textile industry wastewater. The photocatalytic activity of the samples was evaluated by the decolorization of textile dye Reactive Blue 52 in aqueous solutions under sun-like radiation.

La doped and V-La co-doped TiO₂ photocatalysts were synthesized. It was found that all the synthesized catalysts had the mesoporous structure and ions of both dopants influenced morphological and textural characteristics of the synthesized photocatalysts, increase specific surface area and pore volume, as well as, reduce the size of aggregates. Vanadium doping plays a role in extending light absorption into the visible region. The optimal amount of lanthanum doping is 2% and further increase of the lanthanum content leads to the decrease of photoactivity. Therefore, the catalyst with 2% of the lanthanum was chosen for co-doping with vanadium. The presence of V ions in the co-doped samples additionally contributes to enhancement of photoactivity and the photocatalyst with 2% La and 0.02% V appeared to be the most photoactive. The effect of the initial dye concentration and catalyst loading with the most efficient catalyst were examined. It was found that percentage of dye removal decreases with the increase of initial dye concentration and the degradation increases with the increasing concentration of the catalyst to a certain point, where it reaches its maximum. The V-La co-doped catalyst showed better photocatalytic activity and sedimentation properties than Degussa P25 and also, excellent photostability and reusability, which make the V-La co-doped catalyst acceptable for industrial application.

It was investigated the applicability of TiO₂ catalyst doped with Fe ions in heterogeneous photo-Fenton process. It was found that all Fe doped materials prepared by microwave-assisted hydrothermal method have high specific surface area and mesoporous structure. Fe doping influenced the extension of light absorption into the visible region. The results indicate that the addition of Fe contributes to the catalytic activity. The presence of H₂O₂ increased the photocatalytic activity with TiO₂, but with 3,4% Fe doped TiO₂ increased efficiency to a higher extent. It means that H₂O₂ has a part in the heterogeneous photo-Fenton process. It was found that the optimal amount of Fe doping is 3,4% and further increase of the Fe content leads to the decrease of photoactivity. Results indicate that the efficiency increase with decreasing the pH value and the best results are obtained for pH value 3, but leakage of

Fe ions was observed at such low pH, therefore pH 4 was chosen as optimal. The results showed that percentage of dye removal increases with the increase of H₂O₂ concentration to a certain point, where it reaches its maximum. The effect of the initial dye concentration and catalyst loading gave the same results as in the case of V-La co-doped catalyst. Degradation of 4-chlorophenol in heterogeneous photo-Fenton process with 3,4% Fe doped catalyst was examined. Under the optimal experimental conditions, the catalyst was able to degrade even colorless pollutant. The catalyst also showed the possibility of recycling without loss of activity. Therefore it can be considered as good candidate for wastewaters remediation purpose.

Keywords: TiO₂, photocatalysis, mesoporous TiO₂, doped, heterogeneous photo-Fenton, Reactive Blue 52

Scientific field: Applied Chemistry

Field of study: Environmental Chemistry

UDC:

SADRŽAJ

1.	UVOD	1
2.	OPŠTI DEO	3
2.1.	Osnovni principi fotokatalize	3
2.2.	Fotokatalitička aktivnost titanijum-dioksida: istorijski osvrt	4
2.3.	Osnovne karakteristike TiO ₂	6
2.4.	Različite primene TiO ₂	8
2.5.	Heterogena TiO ₂ fotokataliza	11
2.5.1.	Hidroksilni radikal - najvažnija oksidaciona vrsta u fotokatalitičkim procesima	14
2.5.2.	Ispitivanje kinetike fotokatalitičke reakcije - Langmuir-Hinshelwood model	15
2.5.3.	Uticaj različitih parametara na fotokatalitičku reakciju	17
2.5.4.	Parametri efikasnosti fotokatalitičkog sistema	20
2.5.4.1.	Kvantni prinos	20
2.5.4.2.	Fotohemijski termodinamički faktor efikasnosti	22
2.5.4.3.	Tehnološki parametri	24
2.6.	Metode pripreme praškastog TiO ₂	27
2.6.1.	Sol-gel metoda	27
2.6.1.1.	Mehanizam sol-gel procesa	28
2.6.1.2.	Uticaj količine vode u sol-gel procesu	30

2.6.1.3.	Uticaj kiselina i baza na mehanizam sol-gel procesa	30
2.6.1.4.	Uticaj hemijskih modifikacija na sol-gel proces	31
2.6.1.5.	Uticaj starenja gela, sušenja i pečenja na osobine TiO ₂	33
2.6.2.	Hidrotermalna sinteza	35
2.6.1.3.	Uticaj kiselina i baza na mehanizam sol-gel procesa	30
2.6.1.4.	Uticaj hemijskih modifikacija na sol-gel proces	31
2.6.1.5.	Uticaj starenja gela, sušenja i pečenja na osobine TiO ₂	33
2.6.2.	Hidrotermalna sinteza	35
2.6.3.	Hidrotermalna sinteza potpomognuta mikrotalasima	36
2.6.4.	Sonohemijska metoda	36
2.6.5.	Solvotermalni metod	37
2.6.6.	Mikroemulziona metoda	37
2.6.7.	Sol metod	39
2.7.	Imobilizacija TiO ₂ na različitim supstratima	40
2.7.1.	Tehnike nanošenja TiO ₂ na supstrate iz rasvora (koloidne tehnike)	41
2.7.1.1.	Nanošenje filma potapanjem (Dip-coating)	41
2.7.1.2.	Nanošenje filma rotiranjem (Spin-coating)	42
2.7.1.3.	Nanošenje filma protočnom metodom (Flow coating)	43
2.7.1.4.	Nanošenje filma sušenjem aerosola u struji vrelog gasa (Spray drying)	44
2.7.1.5.	Sprej piroliza (Spray pyrolysis)	44
2.7.1.6.	Elektrodepozicija	45
2.7.2.	Tehnike nanošenja TiO ₂ na supstrate iz gasne faze	45
2.7.2.1.	Fizička depozicija iz gasne faze (PVD)	46
2.7.2.1.1.	Vakuum depozicija	47
2.7.2.1.2.	Depozicija spaterovanjem	47
2.7.2.1.3.	Depozicija pomoću lučnog pražnjenja	48

2.7.2.1.4.	Jonska galvanizacija	49
2.7.2.2.	Hemijska depozicija iz gasovite faze (CVD)	49
2.8.	Modifikacije fotokatalizatora na bazi TiO ₂	52
2.8.1.	Dopiranje TiO ₂ heteroatomima	53
2.8.1.1.	Dopiranje TiO ₂ prelaznim metalima	53
2.8.1.2.	Dopiranje TiO ₂ plemenitim metalima	54
2.8.1.3.	Dopiranje TiO ₂ retkim zemljama	55
2.8.1.4.	Dopiranje TiO ₂ nemetalima	56
2.8.2.	Površinske modifikacije TiO ₂	57
2.8.2.1.	Depozicija metala na površini TiO ₂	57
2.8.2.2.	Kompozitni fotokatalizatori	58
2.8.2.3.	Modifikacije TiO ₂ organskim bojama	60
2.9.	Metode karakterizacije fotokatalizatora	62
2.9.1.	Rendgenska strukturna analiza (XRD – eng. X-ray diffraction)	62
2.9.2.	Rendgenska fotoelektronska spektroskopija (XPS – eng. X-ray photoelectron spectroscopy)	64
2.9.3.	Difuzna refleksiona spektroskopija (DRS – eng. Diffuse Reflectance Spectroscopy)	66
2.9.4.	Specifična površina i poroznost TiO ₂ materijala	68
2.9.5.	Elektronska mikroskopija	74
2.9.5.1.	SEM – Skenirajuća elektronska mikroskopija	79
2.9.5.2.	TEM - Transmisiona elektronska spektroskopija	80
3.	EKSPERIMENTALNI DEO	83
3.1.	Materijali	83
3.1.1.	Sinteza dopiranih mezoporoznih TiO ₂ katalizatora	83
3.1.2.	Određivanje sadržaja dopanata u sintetisanim katalizatorima	83
3.1.3.	Reaktivna tekstilna boja Reactive Blue 52 i 4-hlorfenol	83
3.1.4.	Ostale hemikalije	85

3.2.	Sinteza i karakterizacija dopiranih TiO ₂ katalizatora	85
3.2.1.	Sinteza dopiranih TiO ₂ katalizatora	85
3.2.1.1.	Sinteza TiO ₂ katalizatora hidrotermalnom metodom potpomognutom mikrotalasima	85
3.2.1.2.	Sinteza TiO ₂ katalizatora klasičnom sol-gel metodom	86
3.2.1.3.	Sinteza TiO ₂ katalizatora sol-gel metodom sa modifikovanim prekursorom	86
3.2.2.	Karakterizacije sintetisanih katalizatora	87
3.2.3.	Ispitivanje fotokatalitičke efikasnosti katalizatora	89
3.2.4.	Određivanje brzine sedimentacije katalizatora	91
3.2.5.	Određivanje mogućnosti ponovnog korišćenja katalizatora	91
4.	Rezultati i diskusija	92
4.1.	Poređenje fotokatalitičke aktivnosti TiO ₂ katalizatora sintetisanih različitim metodama	93
4.2.	Karakterizacija i fotokatalitička aktivnost mezoporoznog TiO ₂ kodopiranog jonima La i V	94
4.2.1	Strukturne karakterizacije TiO ₂ katalizatora dopiranih jonima La i kodopiranih jonima La i V	94
4.2.1.1.	Rendgenska strukturna analiza katalizatora (XRD)	94
4.2.1.2.	Skenirajuća elektronska mikroskopija katalizatora (SEM)	97
4.2.1.3.	Fizisorpcija azota	97
4.2.1.4.	UV-VIS difuzna refleksiona spektroskopija sintetisanih katalizatora (DRS)	100
4.2.2.	Fotokatalitička aktivnost katalizatora	101
4.2.2.1.	Određivanje optimalne količine dopanata za postizanje najviše fotokatalitičke efikasnosti	101
4.2.2.2.	Odnos adsorptivnih osobina katalizatora i njihove fotokatalitičke aktivnosti	105

4.2.2.3.	Uticaj početne koncentracije RB i mase katalizatora na efikasnost dekolorizacije	106
4.2.3.	Brzina sedimentacije 0.02V-2La/TiO ₂ katalizatora	108
4.2.4.	Fotokatalitička aktivnost recikliranog 0.02V-2La/TiO ₂	109
4.3.	Karakterizacija i fotokatalitička aktivnost mezoporoznog TiO ₂ dopiranog jonima Fe u heterogenom foto-Fentonskom procesu	111
4.3.1.	Strukturne karakterizacije TiO ₂ katalizatora dopiranih jonima Fe	111
4.3.1.1.	Rendgenska strukturna analiza katalizatora (XRD)	111
4.3.1.2.	Fizisorpcija azota	113
4.3.1.3.	UV-VIS difuzna refleksiona spektroskopija Fe/TiO ₂ katalizatora (DRS)	114
4.3.2.	Dekolorizacija RB pomoću Fe/TiO ₂ katalizatora u heterogenom foto-Fentonskom procesu	115
4.3.2.1.	Dekolorizacija RB pomoću različitih AOP-a	115
4.3.2.2.	Uticaj količine Fe jona u Fe/TiO ₂ katalizatorima na fotokatalitičku aktivnost i adsorptivne osobine	117
4.3.2.3.	Uticaj inicijalne pH vrednosti rastvora na dekolorizaciju RB uz 3.4Fe/TiO ₂ katalizator	118
4.3.2.4.	Uticaj koncentracije H ₂ O ₂ na dekolorizaciju RB uz 3.4Fe/TiO ₂ katalizator	120
4.3.2.5.	Uticaj koncentracije RB i 3.4Fe/TiO ₂ katalizatora na brzinu dekolorizacije	122
4.3.3.	Dekolorizacija 4-CP pomoću 3.4Fe/TiO ₂ katalizatora u heterogenom foto-Fentonskom procesu	123
4.3.4.	Fotokatalitička aktivnost recikliranog 3.4Fe/TiO ₂ u heterogenom foto-Fentonskom procesu	125
5.	ZAKLJUČAK	127
6.	LITERATURA	131

7.	PRILOZI	145
	PRILOG 1.	145
	PRILOG 2.	145
	PRILOG 3.	146
	BIOGRAFIJA I BIBLIOGRAFIJA	

1. Uvod

Brz razvoj industrije u poslednjih nekoliko decenija doveo je do globalnog zagađenja životne sredine. Toksične otpadne materije se neprestano oslobađaju u vazduh i vodu, što izaziva brojne ekološke i zdravstvene probleme. Značaj vode za živi svet i planetu kao celinu, veoma je veliki i mnogostruk, počev od toga da je voda osnovni preduslov za život svih živih bića na Zemlji. Prema podacima Svetske zdravstvene organizacije (WHO), oko 1,1 milijarda ljudi nema pristup čistoj vodi za piće, a oko 2 miliona ljudi umre svake godine zbog posledica infektivnih bolesti koje se prenose vodom (WHO, 2012). Zato se danas posvećuje sve veća pažnja razvoju i unapređenju procesa prečišćavanja otpadnih voda i očuvanju kvaliteta prirodnih voda.

Osnovni cilj obrade otpadne vode jeste njeno oslobađanje od zagađivača, što se ostvaruje primenom jednog ili više osnovnih procesa obrade. Konvencionalni procesi obrade kao što su koagulacija, adsorpcija na aktivnom uglju, reverzna osmoza, ultrafiltracija i slično, kao i biološki tretmani, ne mogu efikasno da uklone neke komponente koje se mogu naći u otpadnim vodama. Takođe, postoji mogućnost stvaranja sporednih proizvoda koji i sami mogu biti zagađivači. Unapređeni oksidacioni procesi (AOP, Advanced Oxidation Process), razvijeni u poslednje tri decenije, predstavljaju verovatno najbolju alternativu za uklanjanje teško biorazgradivih zagađivača (*Andreozzi et al.*, 1999), kao i za uklanjanje patogena (*Malato et al.*, 2009).

AOP-i se zasnivaju na generisanju reaktivnih oksidacionih vrsta, među kojima su na prvom mestu hidroksilni radikali ($\text{OH}\cdot$) (*Glaze et al.*, 1987). Ovi radikali su neselektivni i sposobni su da oksiduju većinu organskih molekula koji su prisutni u otpadnoj vodi. Zbog svoje visoke reaktivnosti i kratkog vremena života, ne mogu se skladištiti i moraju se generisati na licu mesta u toku procesa obrade vode. Najčešće korišćeni AOP-i su: UV/O_3 , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{UV}/\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{UV}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, UV/TiO_2 , električna pražnjenja...

Među ovim procesima, fotokatalitički procesi pokazuju veliki potencijal u tretmanu otpadnih voda. Katalizatori na bazi TiO_2 pokazali su se kao vrlo efikasni, dovode do potpune mineralizacije gotovo svih organskih zagađivača, čak i onih vrlo rezistentnih. Ovi katalizatori nisu toksični, a degradacioni proizvodi (voda, ugljen-dioksid i mineralne kiseline) nisu štetni, tako da su ekološki prihvatljivi. Velika prednost fotokatalitičkog tretmana je mogućnost

primene u ambijentalnim uslovima, tj. na atmosferskom pritisku i sobnoj temperaturi, bez dodatka oksidacionih sredstava (*Augugliaro et al.*, 2010). Nedostatak TiO_2 kao fotokatalizatora je što apsorbuje UV opseg Sunčevog spektra (talasne dužine manje od 388 nm), što čini samo 4-6 % od ukupnog zračenja. Ovaj problem je prevaziđen dopiranjem TiO_2 različitim heteroatomima, što omogućava aktivnost katalizatora i u vidljivoj oblasti (*Choi et al.*, 1994). Ovako modifikovani katalizatori, kao izvor energije koriste Sunčevo svetlo, tako da su vrlo ekonomični. Takođe, hemijski su vrlo inertni, nerastvorni u vodi, pa se mogu reciklirati.

Cilj ove disertacije je sinteza dopiranih TiO_2 katalizatora sa unapređenim fotokatalitičkim osobinama. Katalizatori su pripremljeni hidrotermalnom metodom potpomognutom mikrotalasima i okarakterisani pomoću tehnika: XRD (rendgenska strukturalna analiza), SEM (skenirajuća elektronska mikroskopija), N_2 fizisorpcija na 77 K i DRS (difuzna refleksiona spektroskopija). Fotokatalitička aktivnost katalizatora je procenjena na osnovu dekolozacije reaktivne tekstilne boje Reactive Blue 52 pomoću lampe sa Sunčevim spektrom zračenja. Efikasnost dekolozacije (%) je merena UV-VIS spektrofotometrijskom tehnikom.

Sintetisan je TiO_2 katalizator kodopiran jonima La i V i ispitan uticaj količine oba dopanta na fotokatalitičku aktivnost. Određena je optimalna količina katalizatora i kinetika dekolozacije. Fotokatalitička efikasnost najaktivnijeg kodopiranog TiO_2 katalizatora je upoređena sa komercijalno dostupnim TiO_2 Degussa P25, ispitana je brzina njegove sedimentacije i mogućnost reciklaže nakon pet katalitičkih ciklusa.

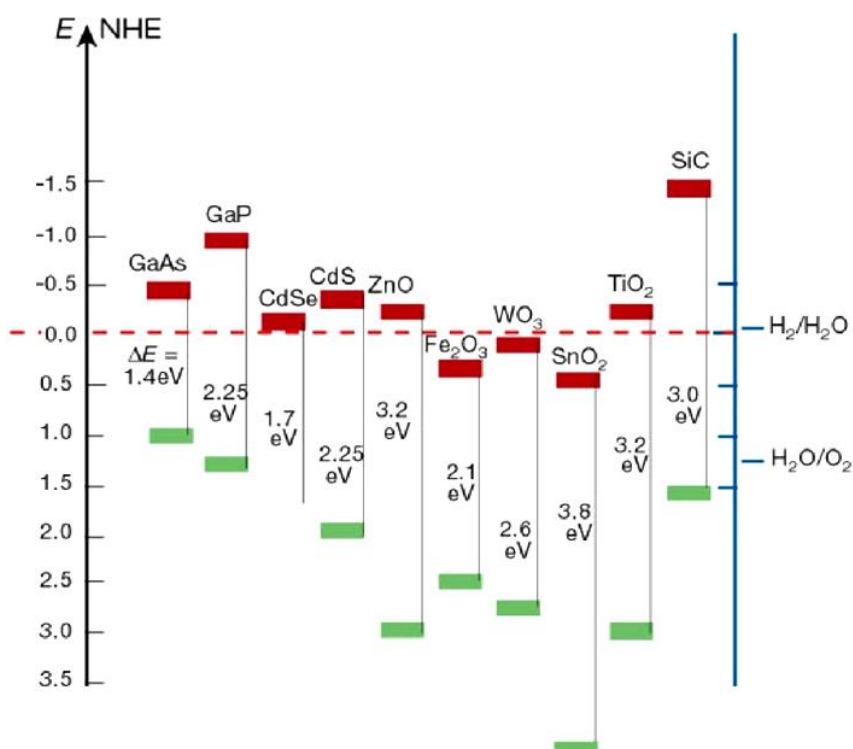
U drugom delu rada ispitana je mogućnost primene TiO_2 katalizatora dopiranog jonima Fe u heterogenom foto-Fentonskom procesu. Ispitan je uticaj količine dopanta i inicijalne vrednosti pH rastvora boje na efikasnost dekolozacije. Određena je optimalna količina katalizatora, ispitana uticaj koncentracije boje i H_2O_2 na efikasnost dekolozacije. Takođe je ispitana zavisnost otpuštanja Fe jona iz katalizatora u rastvor od pH vrednosti rastvora. Ispitana je i degradacija 4-hlorfenola pri optimalnim uslovima, kako bi se potvrdila mogućnost degradacije bezbojnog zagađivača i na ovaj način pokazalo da ekscitacija molekula boje nije osnovni mehanizam, već i ekscitacija samog katalizatora. Stepenn degradacije 4-hlorfenola praćen je HPLC-DAD tehnikom.

2. OPŠTI DEO

2.1. Osnovni principi fotokatalize

Fotokataliza se definiše kao promena brzine reakcije ili njeno pokretanje pod dejstvom svetlosti u prisustvu supstanci koje se nazivaju fotokatalizatorima. Fotokatalizatori su supstance koje se, apsorbujući svetlost, aktiviraju i stupaju u reakcije sa reaktantima. Dakle, svetlost u ovom slučaju nema ulogu katalizatora, već predstavlja izvor energije, koji aktivira katalizator. Najčešće se kao fotokatalizatori koriste poluprovodnički materijali, uglavnom oksidi metala.

Kada svetlost odgovarajuće energije (talasne dužine) intereaguje sa poluprovodnikom, ona izaziva kretanje elektrona iz valentne u provodnu zonu. Da bi došlo do fotoekscitacije, foton svetlosti ($h\nu$) mora da ima istu ili veću energiju od energetske procepa poluprovodnika (E_g), koji predstavlja energetske razliku između provodne i valentne zone. Kao rezultat fotoekscitacije nastaje par naelektrisanja šupljina (h^+_{VB})/elektron (e^-_{CB}), što omogućava da dođe do lančanih oksido-redukcionih reakcija.



Slika 1. Potencijali valentne i provodne zone za odabrane poluprovodničke materijale (Gratzel, 2001)

Na Slici 1 date su vrednosti energetskog procepa i položaja valentnih i provodnih traka za najčešće korišćene poluprovodnike u fotokatalizi. Među svim navedenim poluprovodnicima TiO_2 je najviše korišćen u oblasti fotokatalize zbog svojih osobina kao što su netoksičnost, visoka aktivnost, stabilnost i pristupačna cena.

2.2. Fotokatalitička aktivnost titanijum-dioksida: istorijski osvrt

Titanijum-dioksid u obliku praha se koristio kao pigment za bojenje od davnina. Njegova fotokatalitička dejstva uočena su još početkom dvadesetog veka. Na primer, *Doodeve* je 1938. godine (*Doodeve et al.*, 1938) prijavio fotodekolorizaciju boje pomoću TiO_2 . Objavljeno je nastajanje reaktivnih oksidacionih vrsta na površini TiO_2 pod dejstvom UV zračenja, koje dovode do dekolorizacije. Uočeno je da se TiO_2 sam ne menja u fotoreakciji, ali još uvek nije korišćen termin fotokatalizator, već se nazivao fotosenzitizatorom. *Mashio* i *Kato* su objavili seriju izveštaja 1956. godine pod nazivom „Autooksidacija pomoću TiO_2 kao katalizatora” (*Mashio, Kato*, 1956). Oni su dispergovali TiO_2 u prahu u različite organske rastvarače, kao što su alkohol i ugljovodonici, i izlagali suspenzije UV zračenju. Uočili su autooksidaciju rastvarača i istovremeno stvaranje H_2O_2 . Već tada, oni su poredili fotokatalitičku aktivnost različitih komercijalno dostupnih TiO_2 prahova. Međutim, u to vreme, fotokatalitička moć TiO_2 je privukla pažnju samo malog broja naučnika.

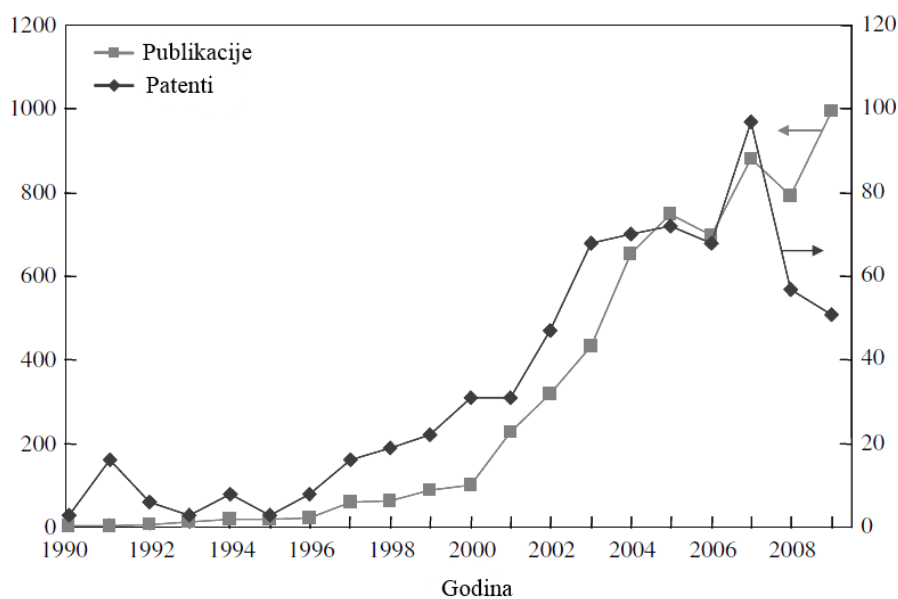
Šezdesetih godina *Fujishima* počinje da istražuje fotoelektrolizu vode. On je prvi put demonstrirao mogućnost solarne fotoelektrolize, pri čemu je kao elektroda korišćena elektroda od čistog titanijum-dioksida, a kao kontra elektroda platinska elektroda (*Fujishima, Honda*, 1972). Kada se površina titanijum-dioksidne elektrode ozrači zračenjem talasne dužine kraće od energetskog procepa TiO_2 (oko 415 nm), dolazi do reakcije oksidacije na ovoj elektrodi, pri čemu nastaje kiseonik, a na platinskoj elektrodi do redukcije, pri čemu se oslobađa vodonik. Ovim je pokazano da se može postići dekompozicija vode samo upotrebom UV zračenja, bez primene spoljnog izvora napona. U to vreme je došlo do iznenadnog porasta cene sirove nafte i ovaj period je poznat kao „naftna kriza”. Samim tim je poraslo interesovanje za ovaj izveštaj i brojne studije na ovu temu su objavljene u sedamdesetim godinama.

Fotokatalitička dekompozicija vode je intezivno proučavana i u suspenzijama titanijum-dioksida, ali uglavnom bezuspešno. *Kawai* i *Sakata* su otkrili 1980. godine (*Kawai, Sakata*,

1980) zašto fotoliza vode nije moguća u sistemu sa praškastim titanijum-dioksidom. Oni su zaključili da nastali gasovi H_2 i O_2 mogu da se rekombinuju i ponovo daju molekul vode, jer se mesta nastanka oba gasa nalaze suviše blizu. Da bi rešili ovaj problem, dodali su organska jedinjenja vodenoj suspenziji platinizovanog titanijum-dioksida. U ovom slučaju, na Pt mestima nastaje gasoviti H_2 , a organska jedinjenja se oksiduju umesto vode na TiO_2 površini. Tako je na primer u prisustvu etanola, produkcija H_2 iznenađujuće efikasna, sa kvantnim prinosom od više od 50%.

Ipak, iako je efikasnost reakcije visoka, TiO_2 može da apsorbuje samo UV deo Sunčevog spektra, a to je samo oko 4-6 % od ukupnog zračenja. Stoga, TiO_2 kao osnova tehnologije za proizvodnju H_2 nije perspektivna. Takođe, i neki drugi materijali kao što su CdS i CdSe su razmatrani za istu primenu, ali njihova efikasnost i stabilnost su se pokazale još znatno niže od TiO_2 . Tako je krajem osamdesetih godina entuzijazam naučnika za proizvodnju H_2 polako nestao.

Istraživači su nakon toga počeli sve više da istražuju upotrebu TiO_2 kao fotokatalizatora za degradacije zagađivača. Prvi rad na ovu temu objavljuju Frank i Bard 1977. godine (Frank, Bard, 1977), u kome opisuju degradaciju cijanida u vodenoj suspenziji TiO_2 . Osamdesetih godina oblast detoksikacije vazduha i vode pomoću TiO_2 postaje sve aktuelnija. Postavlja se pitanje problema odvajanja katalizatora iz suspenzije i kasnih osamdesetih počinju da se razvijaju metode za njegovu imobilizaciju. Ipak, sve do devedestih godina tehnologija nije dovoljno razvijena za širu upotrebu u industriji.



Slika 2. Broj objavljenih naučnih radova i патената o heterogenoj fotokatalizi pomoću TiO_2 (Augugliaro et al., 2010)

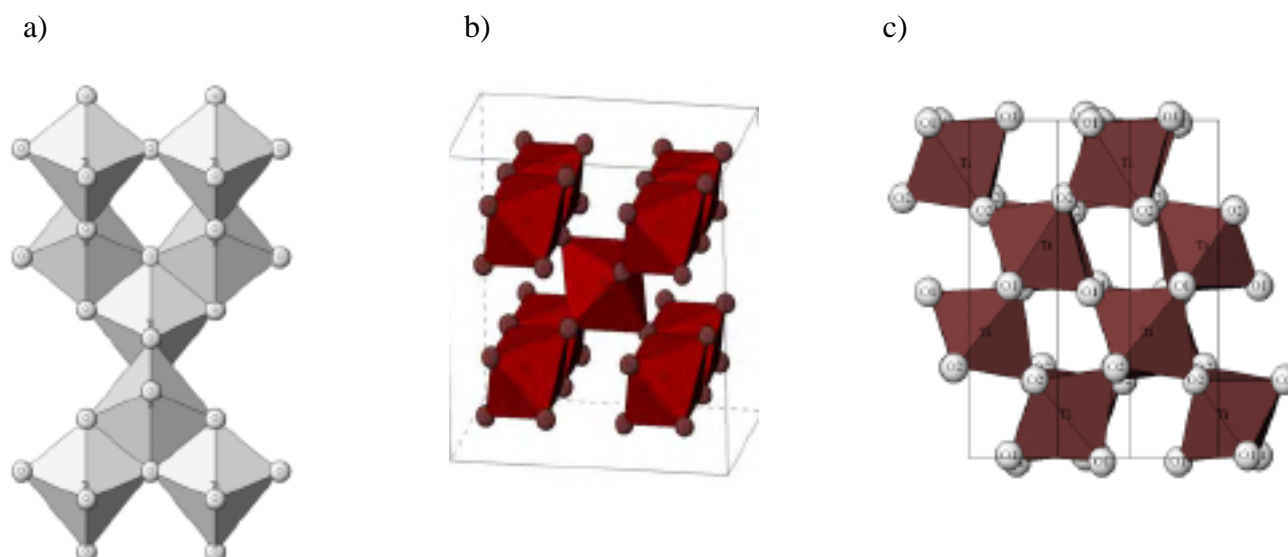
Devedesetih godina istraživanja su fokusirana na modifikacije TiO_2 kako bi se rešio problem male iskorišćenosti Sunčevog spektra. To se uglavnom postiže dopiranjem TiO_2 različitim heteroatomima (*Choi et al.*, 1994) i površinskim modifikacijama (*Linsebigler et al.*, 1995). TiO_2 počinje da se primenjuje i za uništavanje bakterija na površini različitih supstrata, kao i u kontaminiranoj vodi i vazduhu (*Sunada et al.*, 1998). Tako se spektar novih područja upotrebe fotokatalitičkih materijala proširuje i na zatvorene prostore koji zahtevaju posebnu higijenu, kao što su bolnice, zdravstvene ustanove, predškolske i školske ustanove, itd. Ovo ukazuje na mogućnost značajnog smanjenja troškova čišćenja i upotrebe dezinfekcionih sredstava, uz kvalitetniju zaštitu.

Koliko se interes za heterogene fotokatalitičke procese pomoću TiO_2 povećao u poslednjih deset godina, kako u nauci, tako i u industriji, može se videti sa Slike 2. U ovom periodu naučna saznanja o TiO_2 su se pretvorila u tehnološku oblast i stvorila čitavu novu industriju, sa velikim brojem primena.

2.3. Osnovne karakteristike TiO_2

U prirodi se TiO_2 javlja u pet kristalnih modifikacija: anatas, rutil, brukit, monoklinična i ortorombična modifikacija, pri čemu su poslednje dve modifikacije izuzetno retke i pronađene su u kraterima vulkana u Nemačkoj (*Teh, Mohamed*, 2011). Rutil je najstabilnija faza TiO_2 , dok su anatas i brukit metastabilne faze. Metastabilne strukture su stabilne na normalnom pritisku i temperaturi, ali prelaze u rutil zagrevanjem iznad $\sim 600^\circ\text{C}$. Žareni rutilni TiO_2 je naročito stabilan, potpuno je nerastvoran u vodi, a takođe je nerastvoran ili slabo rastvoran u koncentrovanim kiselinama.

U sve tri forme Ti^{4+} joni su koordinovani za šest O^{2-} atoma, formirajući TiO_6 oktaedre. Iako je osnova sve tri forme oktaedar TiO_6 , one se međusobno razlikuju jer su osnovne jedinice drugačije prostorno raspoređene. Kod anatasa oktaedarske strukture dele uglove, a kod rutila dele ivice, dajući u oba slučaja tetragonalnu strukturu. Kod brukita oktaedri dele međusobno i ivice i uglove, dajući ortorombičnu strukturu (Slika 3).



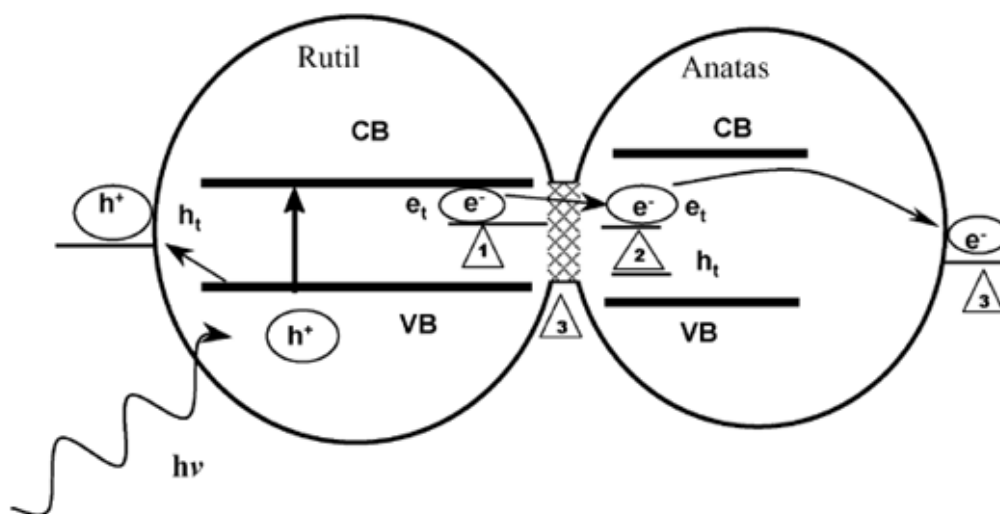
Slika 3. Kristalne strukture TiO_2 : a) anatas, b) rutil i c) brukit

U fotokatalitičkim reakcijama najzastupljenije su anatasna i rutilna forma. Njihove osnovne karakteristike su date u Tabeli 1. Rastojanje Ti-O veze kod rutila iznosi 0,195 - 0,198 nm, a kod anatasa 0,194 - 0,197 nm, dok je rastojanje O-O veze za rutil i anatas isto, 0,243 nm. Razlike u strukturi rešetke rutila i anatasa uslovljavaju različite gustine i samim tim utiču na vrednosti energetskeg procepa kod pomenutih faza: rutil 3,0 eV i anatas 3,2 eV (*Pelaez et al.*, 2012).

Tabela 1. Fizičke i strukturne osobine anatasa i rutila (*Pelaez et al.*, 2012)

Osobine	Anatas	Rutil
Molarna masa (g/mol)	79,88	79,88
Tačka topljenja (°C)	1825	1825
Tačka ključanja (°C)	2500-3000	2500-3000
Apsorpcija svetlosti (nm)	<390	<415
Indeks refrakcije	2,55	2,75
Dielektrična konstanta	31	114
Kristalna struktura	Tetragonalna	Tetragonalna
Konstante rešetke (nm)	$a=3,78$ $c=9,52$	$a=4,59$ $c=2,96$
Gustina (g/cm^3)	3,79	4,13
Dužina Ti-O veze (nm)	0,194 0,197	0,195 0,198

U poređenju sa brukitom i rutilom, anatasa pokazuje najbolju fotokatalitičku aktivnost u razgradnji organskih i neorganskih jedinjenja štetnih za okolinu. Iako se zna da sve tri faze imaju različitu fotokatalitičku aktivnost, razlozi za ovu pojavu još nisu u potpunosti razjašnjeni. Jedan od mogućih razloga je razlika u energetskim strukturama anatasa i rutila. Kod obe kristalne faze pozicija valentne zone (VB – eng. valence band) je duboka, pri čemu pozitivne šupljine pokazuju veliku oksidativnu moć (Slika 4). Međutim, potencijal provodne zone (CB – eng. conduction band) je negativniji kod anatasa nego kod rutila, pa dolazi lakše do redukcije kiseonika i samim tim do smanjenja brzine rekombinacije.



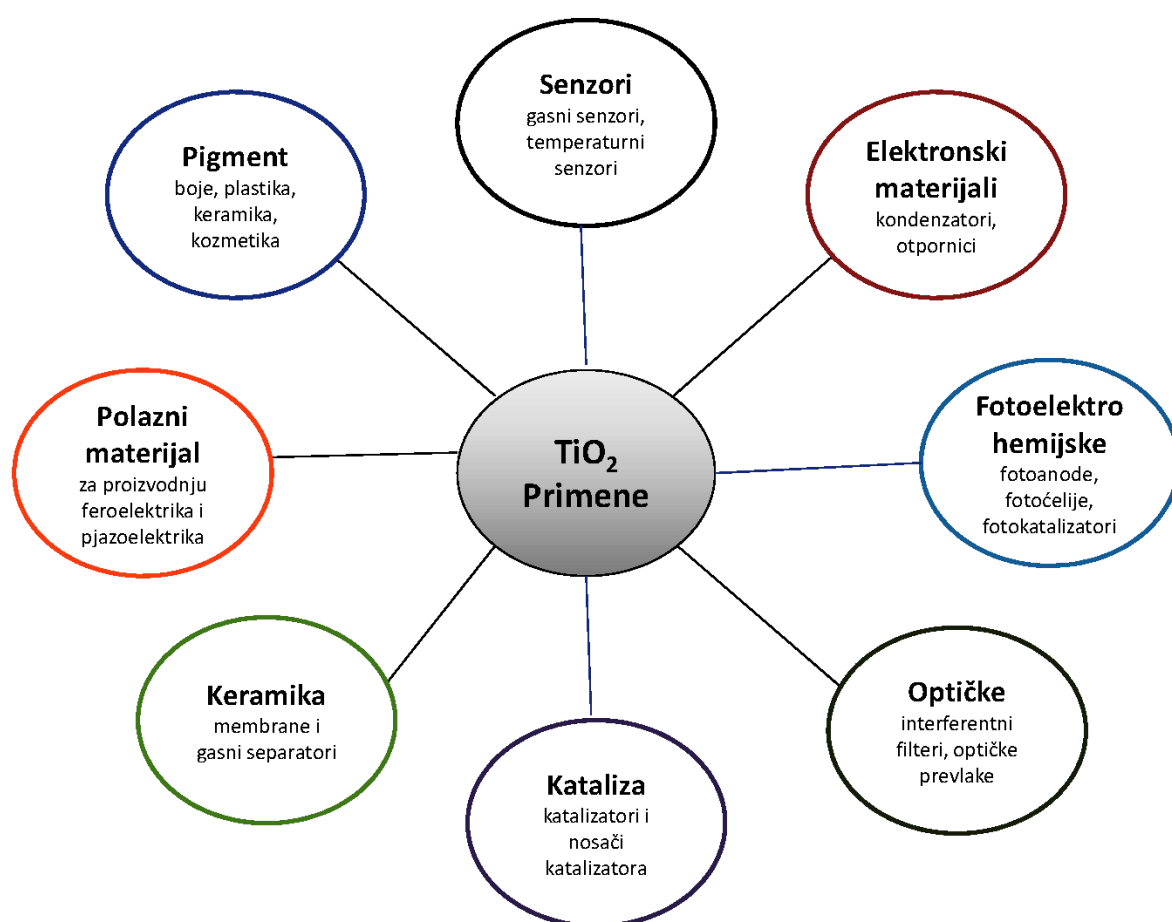
Slika 4. Provodne i valentne zone anatasa i rutila (*Hurum et al., 2006*)

Novija istraživanja međutim, ukazuju da kombinacija faza anatasa i rutila doprinosi većoj fotokatalitičkoj aktivnosti. Zbog različitih potencijala provodnih zona rutila i anatasa, dolazi do boljeg razdvajanja fotogenerisanih elektrona i pozitivnih šupljina, smanjujući brzinu rekombinacije (*Hurum et al., 2006*).

2.4. Različite primene TiO_2

TiO_2 je danas jedan od najšire primenjenih metalnih oksida zahvaljujući svojim jedinstvenim fizičkim, hemijskim i optičkim osobinama. Našao je brojne primene u industriji i neprekidno se vrše dalja istraživanja za pronalazak novih primena (Slika 5). Zahvaljujući visokom indeksu prelamanja, u upotrebi je kao pigment i sačinjava čak 60% od globalne

proizvodnje pigmentata. TiO_2 se takođe upotrebljava u proizvodnji papira, porcelana, plastike i emajla. U kozmetici se upotrebljava kao zaštitni faktor od negativnog Sunčevog zračenja, a u industriji hrane kao aditiv. TiO_2 igra važnu ulogu kao biokompatibilni materijal u izradi koštanih implanta. Takođe je osnova tehnologije protiv magljenja stakla. Do zamagljenja stakla i ogledala dolazi kada se para ohladi na ovim površinama i pri tome nastaju kapljice vode. Međutim, na izrazito hidrofilnim površinama, kakva je površina TiO_2 kada se izloži svetlu, ne dolazi do formiranja kapljica. Umesto toga, dolazi do formiranja tankog uniformnog filma vode na površini i upravo ovaj film sprečava magljenje (*Hashimoto et al., 2005*).



Slika 5. Različite primene TiO_2 (*Augugliaro et al., 2010*)

Među svim primenama TiO_2 , poslednjih godina su u fokusu istraživanja primene koje se zasnivaju na njegovim fotoelektrohemijskim osobinama (Tabela 2). Najvažnije među njima

su fotokatalitičko prečišćavanje vode i vazduha, samočišćenje i samosterilišuće površine i proizvodnja vodonika fotodekompozicijom vode.

Tabela 2. Odabrane primene TiO_2 koje se zasnivaju na njegovim fotoelektrohemijskim osobinama (*Radecka et al.*, 2006; *Hoffmann et al.*, 1995; *Fujishima*, 2000)

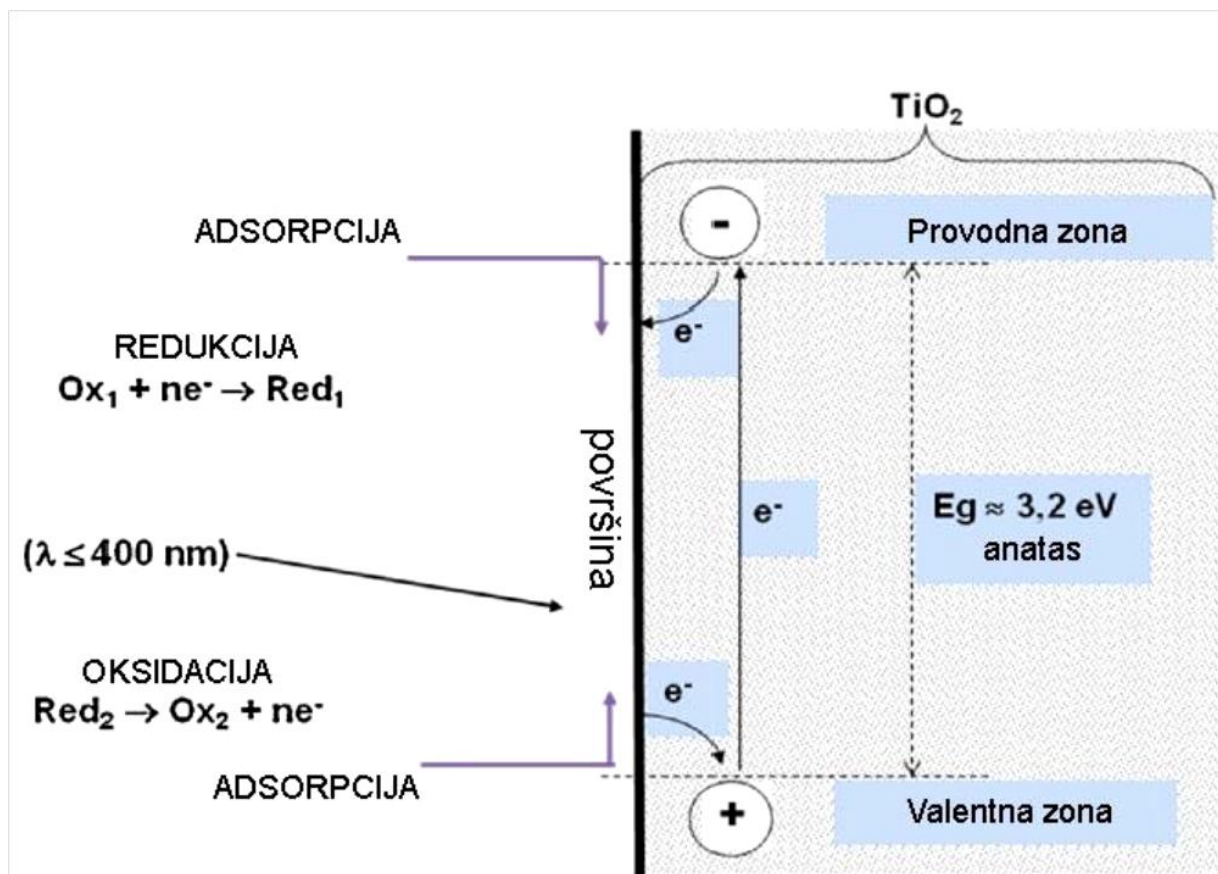
Osobina	Kategorija	Primena
Fotokatalitičko prečišćavanje otpadnih voda	Pijaća voda	Rečna voda, podzemne vode, rezervoari za skladištenje
	Ostalo	Kanalizaciona voda i otpadna voda iz industrije
Fotoelektrohemijska dekompozicija vode	Proizvodnja vodonika	Gorivo za automobile, gorivo za energetski sektor, za farmaceutsku i industriju hrane
Samočišćenje površine	Materijali za stambene i poslovne prostore	Spoljašnje pločice, nameštaj, komponente za kuhinje i kupatila, spoljašnje fasade, roletne za prozore
	Sistemi za osvetljavanje	Papir za abažure za unutrašnje lampe, prevlaka na staklu lampi na autoputu
	Materijal za puteve	Zidovi tunela, saobraćajni znaci, reflektori
	Ostalo	Prevlake za tkanine u bolnici, materijali za šatore
Prečišćavanje vazduha	Prečišćavanje vazduha u zatvorenom prostoru	Klima uređaji sa dodatnim fotokatalizatorom za prečišćavanje vazduha
	Prečišćavanje vazduha u spoljašnjem prostoru	Beton za auto-puteve, zidovi tunela spoljašnji zidovi stambenih objekata
Anti-tumor terapija	Terapija karcinoma	Različite vrste karcinoma
Dezinfekcija	Bolnice	Pločice za zidove i podove u operacionim salama, prevlake za katetere i medicinske uniforme
	Ostalo	Javni toaleti

2.5. Heterogena TiO₂ fotokataliza

Proces fotokatalitičke reakcije (Slika 6) se odigrava u sledećim koracima (*Herrmann, 2012*):

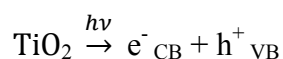
- Prenos reaktanata iz mase fluida do površine katalizatora međufaznom difuzijom. Između mase fluida i međufazne površine se javlja gradijent koncentracije zbog potrošnje reaktanata i nastajanja proizvoda na površini katalizatora;
- Reakcija u adsorbovanoj fazi:
 - a) Apsorpcija fotona na površini fotokatalizatora;
 - b) Formiranje fotogenerisanih elektrona i pozitivnih šupljina, nastajanje parova elektron/šupljina;
 - c) Fizička adsorpcija ili hemisorpcija barem jednog od reaktanata na aktivnom centru, pri čemu dolazi do kidanja međumolekulskih veza i stvaranja veze sa aktivnim centrom na površini katalizatora;
 - d) Reakcija na površini fotokatalizatora, nastajanje prelaznih (aktiviranih) kompleksa, kao i konačnih proizvoda;
- Desorpcija finalnog proizvoda sa površine fotokatalizatora. Kako bi se mogao obnoviti ciklus delovanja fotokatalizatora, proizvodi se moraju desorbovati sa površine i na taj način osloboditi aktivne centre i omogućiti adsorpciju novih molekula reaktanata;
- Prenos proizvoda s površine katalizatora u masu fluida međufaznom difuzijom.

Navedene faze su dosta uopštene i jedina razlika između heterogene katalize i heterogene fotokatalize jeste korak aktivacije katalizatora. Aktivacija fotokatalizatora započinje apsorpcijom fotona. Energetski procep (E_g) anatasa iznosi 3,2 eV, a 3,0 eV rutila, što odgovara energiji fotona iz UV oblasti. Apsorpcija fotona dovodi do ekscitacije elektrona (e^-_{CB}) u provodnu zonu i istovremenog stvaranja pozitivne šupljine u valentnoj traci (h^+_{VB}).

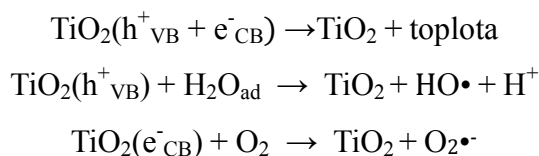


Slika 6. Proces fotokatalitičke reakcije (Herrmann, 2010)

Proces stvaranja para šupljina (h^+_{VB})/elektron (e^-_{CB}) može se prikazati:

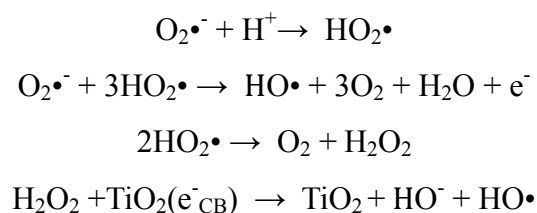


Sudbina fotogenerisanog para elektron/šupljina može biti različita. Nastala naelektrisanja se mogu rekombinovati uz oslobađanje toplote ili mogu migrirati na površinu katalizatora gde učestvuju u oksido-redukcionim reakcijama:

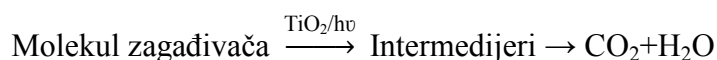


U reakcijama mogu učestvovati i elektroni i pozitivne šupljine, pri čemu elektroni učestvuju u reakcijama redukcije, a šupljine u reakcijama oksidacije na površini fotokatalizatora. Pozitivne šupljine u reakciji sa adsorbovanim molekulom vode daju veoma

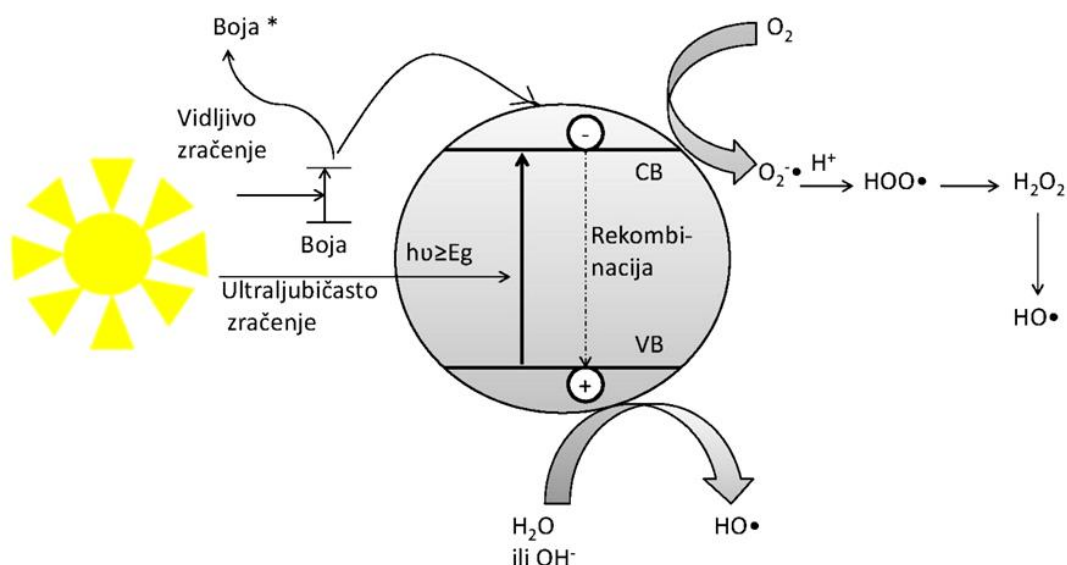
reaktivne hidroksilne radikale, a elektroni reagujući sa molekulom kiseonika daju super-oksida anjon radikal ($O_2^{\bullet-}$). Nastali super-oksida anjon radikal potom učestvuje dalje u reakcijama:



Iz gore navedenih reakcija može se videti da super-oksida anjon radikal daje hidroksilne radikale preko formiranog hidroperoksida radikala (HO_2^{\bullet}) i vodonik-peroksida. Svi formirani reaktivni oksidanti mogu reagovati sa organskim molekulima, ali je reakcija formiranja hidroksilnih radikala najpoželjnija, zbog njihove visoke reaktivnosti. Ukupna reakcija oksidacije molekula organskog zagađivača može se predstaviti (Slika 7):



Rekombinacija formiranog para naelektrisanja je nepoželjna jer dovodi do neefikasnosti procesa i do neiskorišćenosti energije koja je dobijena od fotona. Stoga se rekombinacija smatra kao jedan od glavnih ograničavajućih faktora efikasnosti fotokatalitičkog procesa (Saravan et al., 2009; Puma et al., 2008; de Lasa et al., 2005).



Slika 7. Mehanizam fotokatalitičke reakcije

2.5.1. Hidroksilni radikal - najvažnija oksidaciona vrsta u fotokatalitičkim procesima

Najznačajnija vrsta za fotokatalitičke procese degradacije zagađivača jeste hidroksilni radikal. Hidroksilni radikal je neselektivni oksidans sa visokim oksidacionim potencijalom (Tabela 3). Dovodi do potpune mineralizacije, oksidacije do CO₂ i H₂O, većine organskih molekula koji su prisutni u otpadnoj vodi.

Tabela 3. Standardni oksidacioni potencijali nekih oksidacionih sredstava u kiseljoj sredini (Vanyšek, 2002)

Oksidaciono sredstvo	Standardni potencijal (V, prema NHE)
Fluor (F ₂)	3,03
Hidroksilni radikali ([•] OH)	2,80
Atomski kiseonik	2,42
Ozon (O ₃)	2,07
Vodonik-peroksid (H ₂ O ₂)	1,77
Kalijum-permaganat (KMnO ₄)	1,67
Hipobromna kiselina (HBrO)	1,59
Hlor-dioksid (ClO ₂)	1,50
Hipohlorna kiselina (HClO)	1,49
Hlor (Cl ₂)	1,36
Brom (Br ₂)	1,09

Vreme poluraspada hidroksilnog radikala iznosi oko 10⁻⁹ sekundi (Sies, 1993). Vrlo kratko vreme poluživota i visoka reaktivnost utiču na način njegove primene. Ne može da se skladišti i mora da se generiše *in situ* kada je to potrebno.

Hidroksilni radikal ima elektrofilnu prirodu i njegove reakcije sa organskim molekulima su toliko brze da su uglavnom kontrolisane brzinom difuzije (Sonntag, 2006). Takođe, u prirodi je svuda prisutan kao prelazna vrsta i vrlo je važan uzrok brojnih ljudskih bolesti ili poremećaja i procesa starenja (Knight, 1998).

2.5.2. Ispitivanje kinetike fotokatalitičke reakcije - *Langmuir-Hinshelwood* model

U fotokatalitičkim procesima upotreba odgovarajućeg izvora svetlosti omogućava nastajanje parova šupljina (h^+_{VB})/elektron (e^-_{CB}), koji imaju ključnu ulogu u mehanizmu fotokatalitičke reakcije. Pozitivna šupljina reaguje sa adsorbovanim molekulom zagađivača na površini katalizatora, pri čemu dolazi do formiranja reaktivnog radikala, ključnog za dalji tok reakcije (*Kuriechen et al.*, 2011; *Baran et al.*, 2008). Za objašnjavanje mehanizma fotokatalitičke reakcije, uglavnom se primenjuje *Langmuir-Hinshelwood*-ov kinetički model. Ovaj model se uspešno primenjuje za tačne i gasovite sisteme degradacije organskih zagađivača na površini TiO_2 u prisustvu kiseonika. Model objašnjava kinetiku reakcije koja se odvija između adsorbovanih vrsta, slobodnih radikala i adsorbovanog supstrata.

Langmuir-Hinshelwood kinetički model zasniva se na pretpostavci da je brzina same katalitičke reakcije ograničavajući faktor u brzini ukupnog katalitičkog procesa, odnosno da se reakcija odigrava u kinetičkom, a ne u difuzionom režimu. U reakcionom putu fotokatalitičke reakcije, adsorpcija reaktanata na površini katalizatora (fizička ili hemijska) je nezaobilazna faza u svakom katalitičkom ciklusu. Druga bitna pretpostavka ovog modela da je da u reakciji učestvuju samo adsorbovane vrste, odnosno jedan ili više reaktanata koji su adsorbovani na površini katalizatora. Model, takođe, obuhvata i polazne pretpostavke *Langmuirove* adsorpcione izoterme:

- Adsorpciona površina je uniformna (svi adsorpcioni centri su iste jačine);
- Nema interakcija između adsorbovanih molekula;
- Adsorbovani molekuli se ne kreću po površini adsorbenta;
- Adsorpcija se odigrava samo u jednom sloju (monoslojna);
- U sistemu je uspostavljena dinamička ravnoteža, uz izjednačenje brzina adsorpcije i desorpcije, $r_{ads} = r_{des}$.

Stepen prekrivenosti površine, θ , definiše se kao udeo površine koji je u datim uslovima prekriven adsorbovanim reaktantima u odnosu na ukupnu raspoloživu adsorpcionu površinu (vrednost se kreće od 0 za čistu površinu do 1 za površinu na kojoj su zauzeti svi raspoloživi adsorpcioni centri).

Prema *Langmuir-Hinshelwood*-ovom modelu, brzina fotokatalitičke reakcije, r , je proporcionalna stepenu prekrivenosti površine fotokatalizatora adsorbovanim reaktantom A, θ_A , koji se može dalje izraziti primenom *Langmuirove* adsorpcione izoterme:

$$r = k\theta = k \frac{K_A C_A}{1 + K_A C_A}$$

$$\theta_A = \frac{K_A C_A}{1 + K_A C_A}$$

gde k konstanta brzine heterogene katalitičke reakcije, K_A konstanta ravnoteže adsorpcije reaktanta A, C_A koncentracija reaktanta A u okolnoj reakcionoj fazi (Herrmann, 2010).

Prema *Van t'Hoff*-ovom zakonu konstanta adsorpcije zavisi od temperature, T , gde ΔH predstavlja entalpiju adsorpcije:

$$K_A = (K_A) \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right)$$

Postoje dva granična slučaja u primeni *Langmuir-Hinshelwood*-ovog kinetičkog modela:

a) slučaj izrazito jake adsorpcije reaktanta, kada je koncentracija reaktanta visoka i kada je površina u potpunosti prekrivena reaktantom A, $C = C_{\max}$, $\theta_A \rightarrow 1$ i/ili kada konstanta ravnoteže ima izrazito veliku vrednost, $K_A \gg 1$. Izraz za brzinu reakcije u tom slučaju dobija oblik:

$$r = k$$

Reakcija je nultog reda, a brzina reakcije ne zavisi od koncentracije reaktanta u okolnoj reakcionoj fazi.

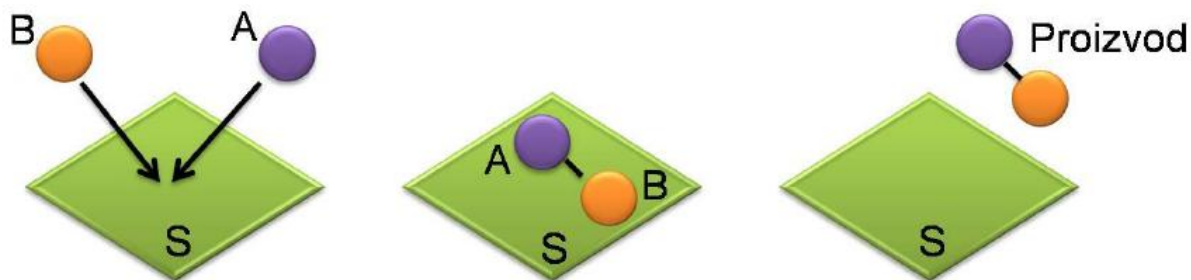
b) slučaj veoma slabe adsorpcije, kada je koncentracija reaktanta veoma mala, $C \ll C_{\max}$, $\theta_A \rightarrow 0$, i/ili je vrednost konstante ravnoteže adsorpcije mala, $K_A \ll 1$. U tom slučaju ova jednačina poprima oblik:

$$\approx K_A C_A \rightarrow r = k K_A C_A = k_p C_A$$

Izraz za brzinu reakcije tada poprima oblik karakterističan za reakcije pseudo-prvog reda, k_p je konstanta brzine pseudo-prvog reda, a brzina reakcije je direktno proporcionalna koncentraciji reaktanta u okolnoj reakcionoj fazi.

Prethodni izrazi izvedeni su za monomolekulsku reakciju koja se odigrava na aktivnom centru katalizatora, uz dodatnu pretpostavku da se produkti reakcije ne adsorbuju na istom centru i time ne utiču na ukupnu brzinu reakcije, ali je primenom ovog modela moguće obuhvatiti i ovakve slučajeve (konkurentna adsorpcija produkata reakcije). Takođe, na osnovu usvojenih pretpostavki *Langmuir-Hinshelwood*-ovog modela moguće je izvesti i izreze za

bimolekulska reakciju koja prati ovaj mehanizam, kada su oba reaktanta adsorbovana na površini katalizatora. Shema *Langmuir-Hinshelwood*-ovog procesa je prikazana na Slici 8. Kao što je već napomenuto, ovaj model predlaže reakciju pozitivnih šupljina sa adsorbovanim molekulom organske boje (B) i nekim drugim adsorbovanim komponentama (A) na površini fotokatalizatora (S) nakon čega dolazi do stvaranja proizvoda ili rekombinacije pozitivnih šupljina i elektrona (*Augugliaro et al.*, 2010).



Slika 8. Grafički prikaz *Langmuir-Hinshelwood*-ovog modela (*Augugliaro et al.*, 2010)

2.5.3. Uticaj različitih parametara na fotokatalitičku reakciju

Kinetika fotokatalitičkih reakcija zavisi od pet fizičkih parametara (*Herrmann*, 2012). Uticaj svakog od njih je predstavljen na Slici 9, a to su: masa katalizatora, talasna dužina upadnog zračenja, inicijalna koncentracija reaktanta, temperatura i svetlosni fluks.

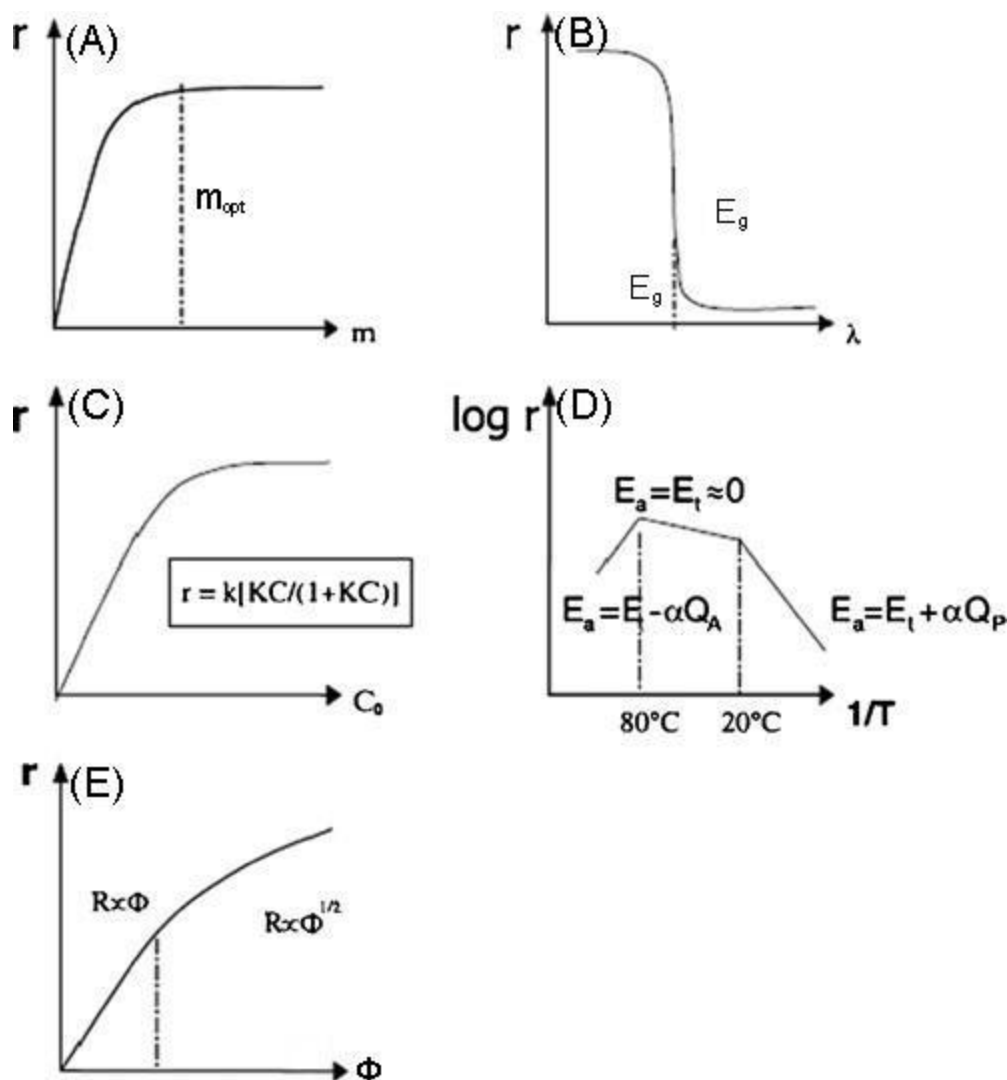
Zavisnost brzine reakcije od mase katalizatora je prikazana na Slici 9 (A). Zapaža se da je brzina fotokatalitičke reakcije proporcionalna masi katalizatora dok se ne postigne konstantna vrednost, plato, usled potpune iskorišćenosti fotona. Aktivnost katalizatora ili brzina reakcije je proporcionalna ukupnom broju aktivnih centara, n_t , na površini katalizatora:

$$n_t = m \times S_{BET} \times d_s$$

gde je S_{BET} specifična površina, a d_s gustina aktivnih centara.

Prema literaturnim navodima, povećanje fotokatalitičke aktivnosti se primećuje kada je količina upotrebljenog fotokatalizatora u intervalu 400–1000 mg/l (*Grzechulska, Morawski*, 2002). Daljim povećanjem količine katalizatora, dolazi do stvaranja platoa ili do blagog smanjenja brzine reakcije. Ovo se može objasniti činjenicom da se sa povećanjem koncentracije katalizatora povećava i površina koja učestvuje u reakcijama, ali nakon

optimalne vrednosti dalje povećanje nema pozitivan efekat na brzinu, jer su svi dostupni fotoni svetla već iskorišćeni (Herrmann, 2012).



Slika 9. Uticaj različitih parametara na brzinu fotokatalitičkih reakcija, r , (A) masa katalizatora m , (B) talasna dužina λ , (C) početna koncentracija reaktanata C_0 , (D) temperatura T , (E) svetlosni fluks Φ (Herrmann, 2012)

Dijagram na Slici 9 (B) predstavlja krivu zavisnosti brzine reakcije od talasne dužine svetlosti, koja se utvrđuje upotrebom monohromatske svetlosti. Pomoću prikazane zavisnosti se može utvrditi energetski procep katalizatora.

Zavisnost brzine reakcije od početne koncentracije supstrata je prikazana na Slici 9 (C). Koncentracija supstrata (organske boje) je od vitalnog značaja za brzinu fotokatalitičke reakcije (Herrmann, 1999). Brzina reakcije se povećava sa povećanjem početne koncentracije

molekula boje. Međutim, ukoliko se koncentracija organskih molekula poveća iznad određenog nivoa, dolazi do smanjenja brzine fotokatalitičke degradacije. Brzina reakcije zavisi od verovatnoće formiranja HO• radikala na površini katalizatora i od verovatnoće njegove reakcije sa molekulom organske boje. Ukoliko se početna koncentracija organske boje poveća, veća je verovatnoća reakcije između molekula zagađivača i oksidujućeg agensa, što dovodi do povećanja brzine reakcije razgradnje. Međutim, efikasnost opada ukoliko se dalje povećava početna koncentracija supstrata, jer pri visokim koncentracijama dolazi do smanjenja količine nastalog HO• na površini katalizatora usled prekrivanja aktivnih centara jonima boje. Takođe, povećanje koncentracije boje, vodi do povećanja broja fotona koje apsorbuju molekuli zagađivača i samim tim se smanjuje broj fotona koji stiže do površine katalizatora (*Konstantinou, Albanis, 2011*).

Zavisnost brzine reakcije od temperature je predstavljena preko *Arrhenius*-ove zavisnosti, Slika 9 (D), međutim treba napomenuti da samo konstanta adsorpcije direktno zavisi od temperature T prema *van't Hoff* –ovom zakonu. Konstanta brzine fotokatalitičke reakcije, k , ne zavisi od temperature usled procesa fotoaktivacije:

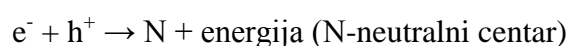
$$\frac{\partial k}{\partial T} = 0$$

Eksperimentalno dobijena kriva se kvalitativno može opisati na sledeći način: pošto je adsorpcija spontan i egzoterman proces, niske temperature ubrzavaju adsorpciju pri čemu se povećava i adsorpcija reakcionih proizvoda, koji se ponašaju kao inhibitori, pa je ukupan efekat smanjenje brzine reakcije. Sa druge strane, više temperature negativno utiču na proces adsorpcije reaktanata, pa takođe dolazi do smanjenja brzine.

Poslednji dijagram, Slika 9 (E), predstavlja zavisnost brzine reakcije od svetlosnog fluksa, Φ , izvora zračenja (W/m^2). Brzina reakcije je proporcionalna sa svetlosnim fluksom pri manjim vrednostima do isprekidane linije, nakon koje brzina reakcije postaje proporcionalna korenu svetlosnog fluksa (*Hermann, 1999*):

$$r \propto \sqrt{\Phi}$$

Visoke vrednosti svetlosnog fluksa povećavaju koncentraciju fotogenerisanih elektrona i pozitivnih šupljina u velikoj meri, i kao posledica dolazi i do povećanja brzine rekombinacije:



$$R = k_R [e^-] [h^+] = k_R [e^-]^2$$

S obzirom da je rekombinacija naelektrisanja egzoterman proces, visoka vrednost svetlosnog fluksa može dovesti do povećanja temperature katalizatora. Kao što je prethodno naglašeno, povišena temperatura negativno utiče na proces adsorpcije reaktanata pri čemu se usporava i zaustavlja reakcija (Hermann, 2012).

Tako se uticaj intenziteta svetlosti na kinetiku fotokatalitičkog procesa može podeliti na tri faze (Ollis et al., 1991):

- Pri malim intenzitetima svetlosti (0–20 mW/cm²), brzina fotokatalitičke reakcije će se linearno povećavati sa povećanjem intenziteta svetlosti (prvi red reakcije);
- Pri srednjim jačinama intenziteta svetlosti (iznad 25 mW/cm²), brzina fotokatalitičke reakcije će zavisiti od korena intenziteta svetlosti;
- Pri visokim intenzitetima svetlosti, brzina ne zavisi od intenziteta svetlosti.

2.5.4. Parametri efikasnosti fotokatalitičkog sistema

2.5.4.1. Kvantni prinos

Kvantni prinos, QY, se definiše kao odnos dve veličine: brzine reakcije, r (broj molekula reaktanta koji su učestvovali u reakciji u sekundi) i fotonskog fluksa upadne svetlosti, φ (broj fotona u sekundi koje apsorbuje površina katalizatora) (Hermann, 1999):

$$\varphi = \frac{\text{broj izreagovanih molekula}}{(\text{vreme}) \times (\text{površina})} \left[\frac{\text{mol}}{\text{s m}^2} \right]$$

$$\varphi = \frac{\text{broj apsorbovanih fotona}}{(\text{vreme}) \times (\text{površina})} \left[\frac{\text{einstein}}{\text{s m}^2} \right]$$

$$QY = \frac{r}{\varphi} = \frac{\text{broj izreagovanih molekula}}{\text{broj apsorbovanih fotona}}$$

Postoji opšta saglasnost da se kvantni prinos koristi kao najpogodniji parametar za izražavanje efikasnosti fotokatalizatora. Ostali parametri koji su u upotrebi za izražavanje efikasnosti (kao što su vreme potrebno da se postigne određeni procenat degradacije, brzina degradacije, vreme poluživota model jedinjenja...) veoma zavise od eksperimentalnih uslova, tako da ih je teško primenjivati za poređenje različitih fotokatalitičkih sistema. Važno je

naglasiti da ni kvantni prinos nije apsolutni parametar, jer i brzina reakcije i apsorpcija fotona zavise od eksperimentalnih uslova. Brzina reakcije zavisi od intenziteta zračenja, količine katalizatora, prirode i koncentracije molekula supstrata, koncentracije rastvorenog kiseonika... Apсорpcija fotona zavisi od geometrije fotoreaktora, udaljenosti od izvora zračenja, aglomeracije čestica...

Stoga tačno određena vrednost kvantnog prinosa zahteva pažljivu procenu broja fotona koje apsorbuje fotokatalizator u reaktoru. Čak i ako je fotoreaktor standardizovan, teško je odrediti tačan broj apsorbovanih fotona zbog refleksije i rasejanja, do kojih dolazi zbog prisustva čestica katalizatora. Uticaj rasejanja svetlosti u suspenziji može biti vrlo značajan, i prema nekim merenjima, može da iznosi čak od 20 do 80% od ukupnog broja fotona. Metode zasnovane na hemijskoj aktinometriji imaju ograničenu primenu, jer one daju samo ukupan broj fotona koji ulaze u reaktor, ne uzimajući u obzir gubitke zbog rasejanja. Štaviše, površina fotokatalizatora je visoko reflektivna tako da vrlo lako dolazi do rasejanja upadne svetlosti. Kako bi se izbegle poteškoće u određivanju broja apsorbovanih fotona i s obzirom da je broj fotona koji ulaze u reaktor parametar koji se znatno lakše određuje, istraživači često upotrebljavaju takozvani prividni kvantni prinos ili fotonsku efikasnost (ξ) kao parametar u fotokatalitičkim procesima (*Augugliaro et al.*, 2010).

Fotonska efikasnost se definiše kao odnos broj molekula koji učestvuju u reakcijama i broja fotona, na datoj talasnoj dužini, koji ulaze u reaktor (ravni paralelni zidovi ćelije). Tako fotonska efikasnost može da se odredi kao odnos početne brzine degradacije supstrata i broja upadnih fotona, koji se određuje hemijskom aktinometrijom (*Serpone, Salinaro*, 1999). U literaturi se vrlo često pogrešno upotrebljava terminologija i ovako određena fotonska efikasnost se označava kao kvantni prinos, što je netačno. Do zablude dolazi jer se u homogenoj katalizi kvantni prinos određuje upravo hemijskom aktinometrijom, ali su u tom slučaju efekti rasejanja svetlosti zanemarljivi.

Kako bi se izbegle greške prilikom poređenja fotonske efikasnosti za različite katalizatore zbog upotrebe različitih reaktora i izvora svetlosti, uveden je pojam relativne fotonske efikasnosti (ξ_r). Da bi se standardizovala efikasnost degradacije različitih organskih supstrata, *Serpone* i *Salinaro* (*Serpone, Salinaro*, 1999) predlažu da se svi rezultati prikazuju u odnosu na rezultate dobijene pod istim uslovima za standardno jedinjenje i standardni fotokatalizator. Degradacija fenola je predložena kao standardni proces, a Degussa P25 kao standardni fotokatalizator. Relativna fotonska efikasnost se određuje prema jednačini:

$$(\xi_r) = \frac{\frac{\text{broj izreagovalih molekula supstrata}}{\text{broj fotona upadne svetlosti}}}{\frac{\text{broj izreagovalih molekula fenola}}{\text{broj fotona upadne svetlosti}}} \left[\frac{\text{mol min}^{-1}/\text{einstein min}^{-1}}{\text{mol min}^{-1}/\text{einstein min}^{-1}} \right]$$

$$(\xi_r) = \frac{\text{broj izreagovalih molekula supstrata}}{\text{broj izreagovalih molekula fenola}}$$

pri čemu su početne brzine za obe reakcije određene pod identičnim uslovima.

Iz jednačine se vidi da kada je fotonska efikasnost određena za test jedinjenje i za standardno jedinjenje (fenol) pod identičnim uslovima, ne postoji potreba za eksperimentalnim određivanjem broja fotona. Štaviše, ako je kvantni prinos za standardni proces određen ispravno, određivanjem relativne fotonske efikasnosti može se doći i do vrednosti za kvantni prinos za dati proces.

Ovaj parametar za poređenje efikasnosti fotokatalizatora ima prednost zbog jednostavnosti i na ovaj način se prevazilaze sve teškoće kao što su određivanje broja apsorbovanih fotona, upotreba različitih izvora svetlosti, različite geometrije reaktora...

2.5.4.2. Fotohemijski termodinamički faktor efikasnosti

Serrano i de Lasa (Serrano, de Lasa, 1997) prvi uvode pojam fotohemijskog termodinamičkog faktora efikasnosti (PTEF- eng. Photochemical thermodynamic efficiency factor), kojim se procenjuju performanse fotokatalitičkog sistema na termodinamičkoj osnovi. U fotokatalitičkom reaktoru koji sadrži katalizator ozračen svetlošću, jedan deo svetlosti koji emituje lampa apsorbuje površina katalizatora, Q_{aps} . Jedan deo ove apsorbovane energije se koristi za formiranje hidroksilnih radikala $\text{HO}\cdot$, Q_{korisno} , dok se jedan deo energije rasipa u vidu toplote i/ili troši na takozvane parazitske reakcije. Značaj Q_{aps} i Q_{korisno} za efikasnost čitavog procesa se izražava preko bezdimenzionog parametra, PTEF:

$$\text{PTEF} = \frac{Q_{\text{korisno}}}{Q_{\text{aps}}}$$

Uzimajući u obzir da katalizator koristi Q_{korisno} energiju da proizvede hidroksilne radikale, izraz za PTEF može da se transformiše:

$$\text{PTEF} = \frac{r_{\text{rad}} \Delta H_{\text{rad}} W}{Q_{\text{aps}}}$$

gde r_{rad} predstavlja brzinu formiranja hidroksilnih radikala po jedinici mase katalizatora, ΔH_{rad} entalpiju formiranja hidroksilnih radikala i W masu katalizatora.

PTEF je funkcija brzine i entalpije formiranja hidroksilnih radikala. Entalpiju formiranja su odredili *Serrano i de Lasa* (*Serrano, Lasa, 1997*) u vodenom rastvoru, polazeći od molekula vode i rastvorenog kiseonika i ona iznosi $94,6 \text{ kJ mol}^{-1}$. Što se tiče vrednosti r_{rad} , uzimajući u obzir da je hidroksilni radikal vrlo reaktivna vrsta, može se pretpostaviti da je brzina formiranja radikala jednaka brzini njegove potrošnje u reakciji sa adsorbovanim molekulima zagađivača i nastalih intermedijera. Na samom početku fotokonverzije, na površini katalizatora su adsorbovani samo molekuli zagađivača i samo oni reaguju sa hidroksilnim radikalima. U ovim uslovima može se smatrati da je brzina potrošnje hidroksilnih radikala jednaka brzini nestanka zagađivača, tako da važi sledeća jednačina:

$$\frac{r_{\text{rad}}}{\vartheta_{\text{rad}}} = \frac{r_{\text{zag}}^0}{\vartheta_{\text{zag}}}$$

gde r_{zag}^0 predstavlja brzinu nestanka molekula zagađivača za vreme $t=0$ (veličina koja se meri direktno), a ϑ_{rad} i ϑ_{zag} predstavljaju stehiometrijske koeficijente hidroksilnih radikala i zagađivača u njihovoj reakciji. PTEF parametar se povećava sa povećanjem početne brzine degradacije zagađivača, odnosno povećanjem njegove početne koncentracije. Pokretačka sila za degradaciju zagađivača jeste adsorpcija na površini katalizatora, tako da vrednost PTEF zavisi od prekrivenosti površine. Ako prekrivenost površine izrazimo podeono, njena maksimalna vrednost je jedan. U tom slučaju PTEF ima maksimalnu vrednost i ova vrednost zavisi od osobina zagađivača, kao i od reaktora. PTEF_{max} zavisi od prinosa:

$$\text{PTEF}_{\text{max}} = \varphi_{\text{max}}^0 \eta_{\text{rad}}$$

gde φ_{max}^0 predstavlja maksimalan broj fotona koje apsorbuje površina katalizatora i η_{rad} frakciju fotona čija je energija iskorišćena za formiranje hidroksilnih radikala. PTEF_{max} kao produkt dva parametra daje ocenu energetske efikasnosti fotoreakcionog sistema. PTEF je bezdimenziona veličina i široko je primenljiva, pokriva različite kinetičke modele i odgovara različitim sistemima, kako homogenim, tako i heterogenim.

2.5.4.3. Tehnološki parametri

Preduslov koji mora da ispunjava bilo koji tehnološki proces za prečišćavanje vode jeste mogućnost uklanjanja zagađivača, kao i pretvaranje ukupnog organskog ugljenika u neorganski. Oksidacioni procesi moraju obezbediti potpunu mineralizaciju, kako bi i zagađivač i produkti oksidacije nastali tokom procesa bili degradirani. Kada je ovaj preduslov zadovoljen, prilikom odabira tehnologije još neki faktori moraju da se razmatraju, kao što su ekonomski aspekt, različiti propisi, standardi kvaliteta, operacije (održavanje, kontrola, bezbednost) i fleksibilnost za promene ili povećanje obima... Iako su svi ovi faktori bitni, ekonomski aspekt je najčešće presudan. Pošto se u fotokatalitičkim procesima kao pokretač koristi zračenje, kako bi se izrazila ekonomska isplativost procesa kombinuju se utrošak električne energije lampe i efikasnost uklanjanja zagađivača. Na ovaj način se za fiksnu zapreminu zagađene vode dobija vrednost efikasnosti sistema kao funkcija primenjene energije (*Daneshvar et al.*, 2005).

Predložene su dve veličine za izražavanje energetske efikasnosti, jedna odgovara visokim, a druga niskim koncentracijama zagađivača u vodi. EEM (EEM- eng. Electric energy per mass) se definiše kao električna energija potrebna za degradaciju jedinice mase zagađivača u vodenom rastvoru. Ovaj parametar se primenjuje kada su koncentracije zagađivača visoke, jer pri tim uslovima reakcije degradacija su nultog reda i brzina uklanjanja zagađivača je direktno proporcionalna upotrebljenoj električnoj energiji.

EEM vrednost može da se izračuna prema sledećoj jednačini:

$$EEM = \frac{P t}{V M (C_i - C_k)}$$

gde je P električna snaga lampe, t je vreme potrebno da se postigne željeni stepen degradacije, V je zapremina tretiranog rastvora, M je molarna masa supstrata i C_i i C_k su inicijalna i konačna koncentracija zagađivača. efikasnost sistema je veća što je EEM vrednost niža (*Augugliaro et al.*, 2010).

Druga definisana veličina za izražavanje energetske efikasnosti sistema je EEO (EEO - eng. Electric energy per order), koja predstavlja broj kWh električne energije potrebnih da se smanji koncentracija zagađivača u jedinici zapremine rastvora za jednu jedinicu veličine (90%). Ova veličina se koristi za niske koncentracije zagađivača, jer je pri tim uslovima količina električne energije potrebna da smanji koncentraciju zagađivača za jednu jedinicu

veličine nezavisna od koncentracije. Pri niskim koncentracijama, degradaciona reakcija je uglavnom reakcija prvog reda, tako da je vreme potrebno za degradaciju potpuno nezavisno od inicijalne koncentracije.

EEO vrednost za jedan fotokatalitički sistem se računa prema sledećoj jednačini:

$$EEO = \frac{P t}{V \log_{10} \left(\frac{C_i}{C_k} \right)} = \frac{P t}{V \log_{10} \left(\frac{C_i}{0,1 C_i} \right)} = \frac{P t}{V}$$

gde su veličine P, t, V, C_i i C_k definisane kao i u prethodnoj jednačini. Za reakcije prvog reda važi:

$$\ln \left(\frac{C_i}{C_k} \right) = 2,3026 \log_{10} \left(\frac{C_i}{C_k} \right) = k_1 t$$

gde je k₁ konstanta za reakciju prvog reda degradacije zagađivača. Vreme potrebno da se početna koncentracija zagađivača smanji za 90% je:

$$t = \frac{2,306}{k_1}$$

Tako se izraz za EEO može dalje transformisati:

$$EEO = \frac{2,306 P}{V k_1}$$

dajući na ovaj način parametar koji se lako može izračunati na osnovu reakcione kinetike i kWh električne energije potrebnih da se koncentracija zagađivača smanji za jedan red veličine (Augugliaro et al., 2010).

Vrednosti EEO parametra su niske za efikasne procese, ukazujući da je potrebno malo energije da bi se postigla željena degradacija zagađivača. Ipak, EEO je parametar baziran samo na energetske zahtevima lampe i ne uzima u obzir efikasnost transformacije električne u iskorišćenu energiju, zračenje koje apsorbuju zidovi reaktora... Takođe, *de Lasa* i saradnici (*Lasa et al.*, 2005) navode da ovaj parametar nije bezdimenzioni, kao što to zahteva termodinamika, da važi samo za reakcije degradacije prvog reda i da posmatra samo

degradaciju polaznog zagađivača, a pritom se zanemaruje degradacija stabilnih intermedijera, čime se fotokatalitička efikasnost ne procenjuje na pravi način.

Kako bi se uzela u obzir i degradacija intermedijera, predložen je još jedan parametar za izražavanje energetske efikasnosti (*Hermann, 1999*), EED (EED - eng. Energetic efficiency of degradation). Ova veličina se definiše kao:

$$EED = \frac{\text{ppm degradiranog organskog ugljenika u tretiranom rastvoru}}{\text{kWh iskorišćenih u procesu}}$$

U industrijskoj primeni, EEO, EEM i EED su vrlo korisni parametri za poređenje ekonomskog aspekta različitih procesa.

2.6. Metode pripreme praškastog TiO₂

Kao što se moglo videti iz prethodnog poglavlja, ekonomski aspekt pri odabiru tehnologije za prečišćavanje vode je uglavnom presudan. Zato se danas pronalaze načini za unapređenje fotokatalitičkih osobina TiO₂: morfološkim modifikacijama, kao što su povećanje specifične površine ili poroznosti samim načinom sinteze materijala, ili hemijskim modifikacijama, dopiranjem heteroatomima ili površinskim modifikacijama. Iako dobijanje TiO₂ koji je aktivan pod vidljivim svetlom zahteva hemijsku modifikaciju, fotokatalitička aktivnost katalizatora može biti značajno unapređena kontrolisanjem njegove morfologije u procesu sinteze.

Mnoge metode se primenjuju za dobijanje praškastog TiO₂. Neke od najvažnijih su sol-gel metoda, sol metod, sinteza sa micelama i inverznim micelama, hidrotermalna, solvotermalna, elektrohemijska, ultrazvučna, mikrotalasna metoda... Za fotokatalitičku primenu, uglavnom je poželjno da TiO₂ bude u obliku anatasa ili rutila. Način sinteze je vrlo bitan, jer može da utiče na dobijanje odgovarajuće faze, kao i željene morfologije materijala.

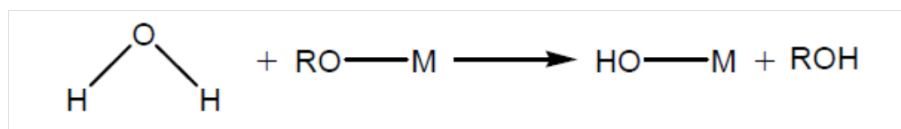
2.6.1. Sol-gel metoda

Sol-gel metoda je široko primenjivana metoda sinteze različitih keramičkih materijala. U tipičnom sol-gel procesu, koloidna suspenzija, sol, se formira hidrolizom i kondenzacijom prekursora. Zatim sledi termalni tretman na povišenim temperaturama, čime se podstiče polimerizacija i stvaranje složene, trodimenzionalne mreže, kako bi se dobile čestice velike specifične površine. Kao prekursor se najčešće koristi neorganska so datog metala ili organsko jedinjenje koje sadrži metal, kao što je na primer metalni alkoksid. Sol je stabilan zahvaljujući *van der Waals*-ovim i *Coulomb*-ovim odbojnim silama među vrlo malim česticama sola, na koje zbog njihove veličine sila gravitacije deluje zanemarljivo. Kompletna polimerizacija i gubitak rastvarača vode do transformacije tečnog sola u čvrsti gel. Vlažni gel je visoko porozan i u svojim porama zadržava molekule rastvarača, a dalje očvršćava sušenjem i pečenjem. Tako je na ovaj način moguće dobiti visoko porozne materijale (Chen, Mao, 2007).

2.6.1.1. Mehanizam sol-gel procesa

Opšti mehanizam ovog procesa je baziran na rastu metalnog okso-polimera u rastvaraču. Mehanizam se odvija u dva koraka:

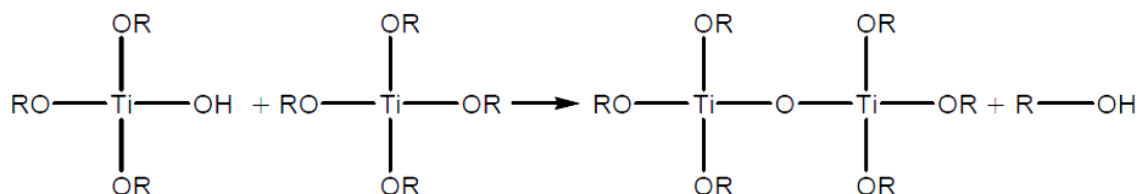
1. Prvi korak - hidroliza alkoksi grupe:



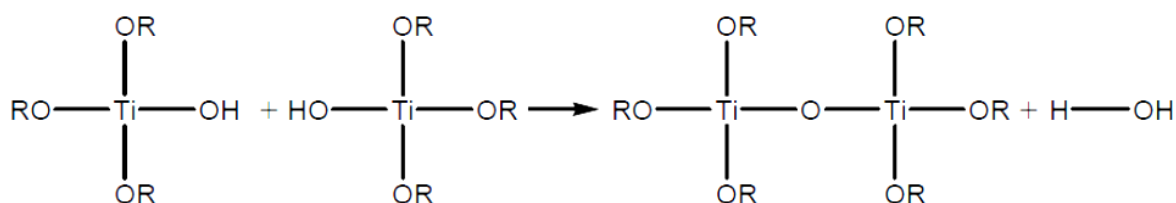
Hidroliza titanijum-alkoksida se odvija preko reakcije nukleofilne supstitucije. Kada se nukleofil, kao što je molekul vode, doda alkoksidu, dolazi do brze egzotermne reakcije. Ova reakcija uključuje transfer protona sa molekula vode na alkoksidnu grupu. Protonovana grupa potom odlazi kao molekul alkohola (*Sanchez et al.*, 1988).

2. Drugi korak – kondenzacija:

Reakcijama polikondenzacije se završava sol-gel proces. Kondenzacija može da se odvija kroz alkoksolaciju ili oksolaciju. U oba procesa dolazi do stvaranja kiseoničnog mosta između dva atoma metala (M-O-M), ali se odlazeće grupe razlikuju. Tokom alkoksolacije, jedan delimično hidrolizovan molekul metalnog alkoksida i nehidrolizovani molekul se kombinuju, a kiseonični most se formira između dva atoma metala, dok je alkohol odlazeća grupa.



U procesu oksolacije dva delimično hidrolizovana molekula metalnog alkoksida se kombinuju preko kiseoničnog mosta, ali je u ovom slučaju voda odlazeća grupa .



Elektrofilnost metala, jačina upotrebljenog nukleofila i stabilnost odlazeće grupe imaju uticaj na termodinamiku reakcija hidrolize i kondenzacije. Kako bi se bolje razumeo mehanizam, *Sanchez* i saradnici (*Sanchez et al.*, 1988) koriste „model parcijalnog

naelektrisanja”, koji se zasniva na elektronegativnosti. Na osnovu ovog modela se izračunava distribucija naelektrisanja oko atoma koji su uključeni u reakcije. Određuje se δ_i za svaki atom X_i u datom molekulu. Pokazalo se da su hidroliza, alkoksolacija i oksolacija favorizovane kada je $\delta(O) \ll 0$, $\delta(M) \gg 0$ i $\delta(H_2O)$ ili $\delta(ROH) > 0$. Izračunavanja su pokazala da je glavni mehanizam kondenzacije alkoksolacija za $Ti(OEt)_4$. Protonovanje etoksidne grupe daje pozitivniju odlazeću grupu ($\delta(EtOH) = 0,02$) nego protonovanje hidroksilne grupe ($\delta(HOH) = -0,25$). Stoga je alkoksolacija termodinamički povoljnija u odnosu na oksolaciju u toku kondenzacije $[Ti_2(OEt)_6(OH)_2]$. Ovi rezultati ukazuju da je alkoksolacija glavni mehanizam za sve titanijumske alkoksidge.

Prelazni metali su izraženo elektropozitivni. *Sanchez* i saradnici (*Sanchez et al.*, 1988) su izračunali parcijalna naelektrisanja $\delta(M)$ 0,61 za $Ti(OPr)_4$ i 0,63 za $Ti(OEt)_4$, u poređenju sa $\delta(M)$ od 0,32 za $Si(OEt)_4$. Ove vrednosti pomažu u objašnjenju brzina hidrolize i kondenzacije ovih alkoksidge. Jasno je da su reakcije znatno brže za $Ti(OR)_4$ nego za $Si(OR)_4$.

Upotrebljeni rastvarač takođe ima uticaj na reakcionu kinetiku. Pravilnim odabirom rastvarača može se kontrolisati kinetika reakcija. *Kundu* i *Ganguli* (*Kundu, Ganguli*, 1986) su pokazali kako odabir rastvarača može da utiče na tok sol-gel procesa. Rastvaranjem $Zr(OPr)_4$ u polarnom izopropanolu dolazi do brzog formiranja precipitata, ali kada se umesto izopropanola upotrebi nepolarni cikloheksan kao rastvarač, dolazi do formiranja homogenog gela. Kada se upotrebi cikloheksan, hidroliza je spora i dolazi do formiranja kiseoničnih mostova i polimernih lanaca. Sa izopropanolom, hidroliza je suviše brza, što dovodi do formiranja precipitata.

Kinetika hidrolize i kondenzacije zavisi i od organskog liganda. Brzina hidrolize se smanjuje sa povećanjem dužine alkil lanca liganda. Ovo je uglavnom posledica sternih efekata. *Livage* i saradnici (*Livage et al.*, 1988) su ukazali na još jedan faktor; sa povećanjem dužine alkil lanca dolazi do smanjenja parcijalnog naelektrisanja $\delta(Ti)$ i $\delta(H)$, što takođe doprinosi sporijoj kinetici. Čak i pri blagim uslovima hidrolize, u slučajevima sa kraćim alkil nizom liganda kao što je Et ili Pr, dolazi do brze precipitacije, dok se dobija stabilan sol sa butoksidnom grupom (*Boyd*, 1951). Uočeno je da su inicijalni proizvodi kondenzacije oligomerne vrste koje se zatim agregiraju u formu gela ili precipitata. Veličina tih oligomera zavisi od dužine alkil niza (R), do formiranja manjih oligomera dolazi u slučajevima dužeg alkil niza. Ova alkil grupa takođe utiče na morfologiju (veličinu čestice i specifičnu površinu) i kristalizaciju dobijenog gela. Ovo je verovatno zbog uticaja na veličinu i strukturu primarnih oligomernih blokova (*Brinker, Scherer*, 1990).

2.6.1.2. Uticaj količine vode u sol-gel procesu

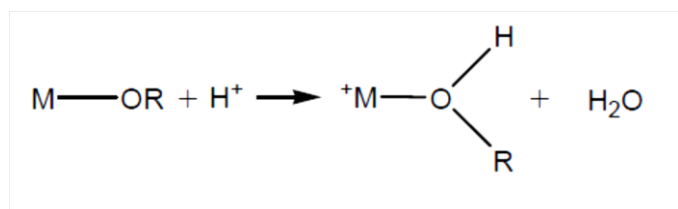
Bessekhouad i saradnici (*Bessekhouad et al.*, 2003) su ispitivali uticaj količine vode na sol-gel proces i na strukturu krajnjeg proizvoda. Kada je sadržaj vode mali, hidroliza je spora i višak titanijum-alkoksida u rastvaraču favorizuje stvaranje Ti-O-Ti lanaca kroz reakcije alkoksolacije. Pošto je svaki atom Ti vezan za četiri atoma kiseonika, dolazi do stvaranja trodimenzionalne, složene mreže sa gustim pakovanjem.

Za umerene količine vode, brza hidroliza favorizuje stvaranje $\text{Ti}(\text{OH})_4$ i smanjuje se doprinos alkoksolacije. Takođe, višak vode sprečava stvaranje složenih Ti-O-Ti lanaca kroz oksolaciju, jer se ravnoteža pomera ka stvaranju Ti-OH vrsta. Kao rezultat toga, nastaje „loše” pakovanje čestica, male specifične površine, zbog nedovoljne razvijenosti polimerne mreže.

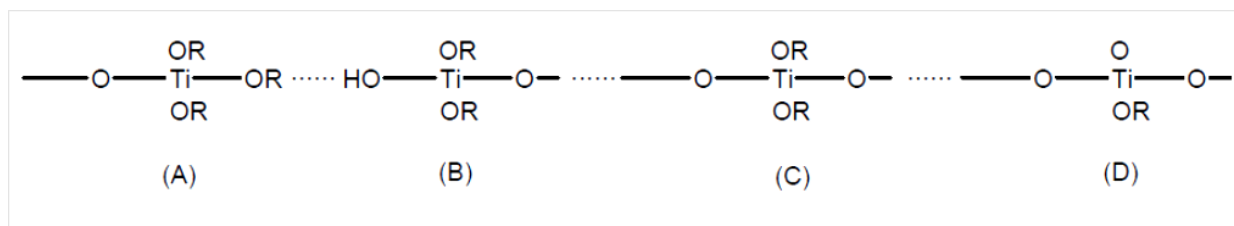
U prisustvu velikog viška vode, dolazi do koordinovanja molekula vode za $\text{Ti}(\text{OH})_4$ (solvacioni fenomen), i ova reaktivna vrsta može da doprinese stvaranju Ti-O-Ti lanaca. Stoga, i na ovaj način nastaje gusto pakovana struktura iz dobro razvijenog trodimenzionalnog gela. Iako višak vode favorizuje nastanak Ti-OH vrste, u velikom višku vode formirana $\text{Ti-O}^+\text{H}_2$ vrsta je veoma reaktivna i brzo se kondenzuje sa drugim Ti-OH dajući vodu ili alkohol. Količina vode koja se koristi u postupku nastanka gela je jedan od odlučujućih faktor za mehanizam kojim će se odvijati geliranje. Kao posledica toga, količina aktivnih mesta na materijalu je određena količinom vode koja je korišćena u ovoj fazi.

2.6.1.3. Uticaj kiselina i baza na mehanizam sol-gel procesa

Inicijalna pH vrednost rastvora ima veliki uticaj na reakcije hidrolize i kondenzacije, kao i na strukturu finalnog proizvoda. U kiselo katalizovanoj hidrolizi, alkoksi grupe su protonovane, što ih čini boljim odlazećim grupama, pa se hidroliza ubrzava.



Mehanizam kondenzacije zavisi od lakoće protonovanja različitih alkosidnih grupa.



Lakoća protonovanja opada u sledećem nizu, $A > B > C > D$, zbog čega u kiselo katalizovanoj kondenzaciji pre dolazi do reakcije na kraju lanca, nego u sredini, pa nastaju dugi, nerazgranati lanci. Kombinacija kisele sredine i male vrednosti odnosa voda:alkoksid, rezultira nastajanjem sola. Pri visokim koncentracijama kiseline, reakcije kondenzacije su suviše spore (*Livage et al.*, 1988).

U baznim uslovima, dolazi do stvaranja snažnog nukleofila deprotonovanjem hidroksoloiganda, $\text{Ti-OH} \leftrightarrow \text{Ti-O}^- + \text{H}^+$, ravnoteža se ovim uslovima pomera nedesno. Brzina hidrolize Ti(OBu)_4 je sporija u baznim nego u kiselim ili neutralnim uslovima. Reakcija hidrolize postaje termodinamički nepovoljnija jer nukleofilni dodatak OH^- smanjuje parcijalno pozitivno naelektrisanje na metalu. Dok je reakcija hidrolize sporija u baznim uslovima, dolazi do ubrzanja reakcija kondenzacije. Suprotno od reaktivnosti u kiselim uslovima, u ovom slučaju opada reaktivnost u nizu $D > C > B > A$. Stoga, do reakcija pre dolazi u sredini lanaca nego na krajevima, pa dolazi do formiranja složene, razgranate mreže i lako dolazi do stvaranja precipitata (*Kallala et al.*, 1992).

2.6.1.4. Uticaj hemijskih modifikacija na sol-gel proces

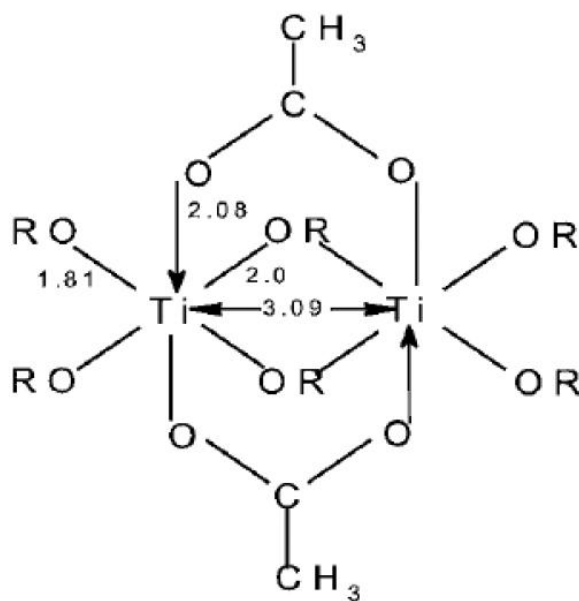
Brzina reakcija hidrolize i kondenzacije lako može da se kontroliše u sol-gel sintezi. Hemijske modifikacije titanijum-alkoksida mogu da uspore reakcije, omogućavajući na ovaj način razvoj polimernih lanaca. Modifikacije najčešće podrazumevaju nukleofilne supstitucije. Na ovaj način nastaje novi prekursor, u reakciji nukleofilnog agensa (XOH) sa metalnim alkoksidom:



Kinetika hidrolize i kondenzacije modifikovanog prekursora zavisi od stabilnosti liganda koji služi za modifikaciju. Uglavnom, prvo su alkoksidni ligandi, koji su manje elektronegativni, odlazeće grupe u hidrolizi. Modifikujući ligand, koji je elektronegativniji, će se zadržati u molekulu tokom procesa hidrolize i biće uklonjen tokom kondenzacije. Stabilni

modifikujući ligandi izazivaju smanjenje brzine kondenzacije i stvaranje manje razgranatog proizvoda. Samim tim dolazi do gelacije, a ne do brzog stvaranja precipitata (*Brinker, Scherer, 1990*).

Sirćetna kiselina se najčešće koristi za modifikacije titanijum-alkoksida. Reakcija sa sirćetnom kiselinom vodi do formiranja metalnog alkoksido-acetata.



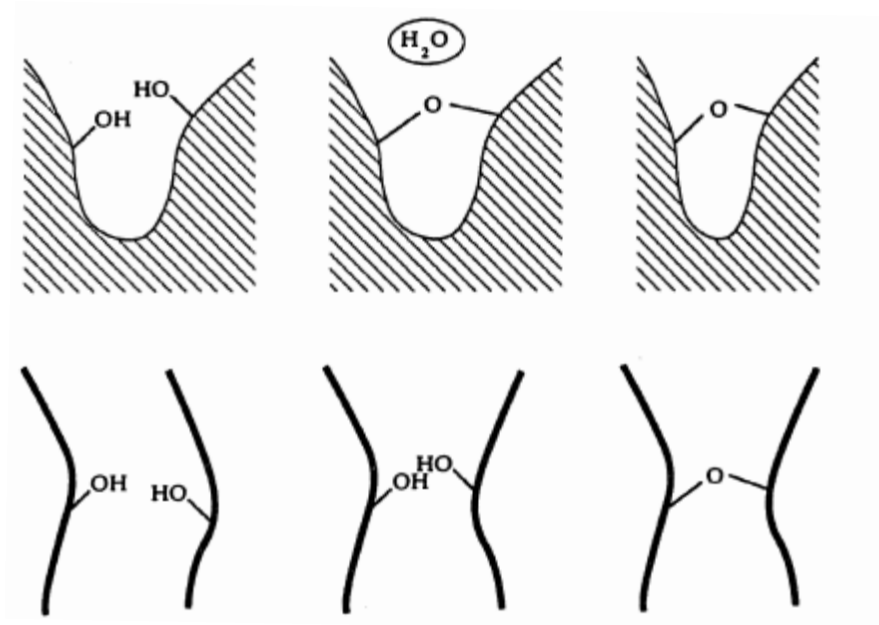
Slika 10. Predložena struktura titanijum-alkoksida modifikovanog sirćetnom kiselinom
(*Livage, 1989*)

Livage i saradnici (*Livage et al., 1989*) su odredili strukturu i ponašanje modifikovanog alkoksida. $\text{Ti}(\text{OPri})_4$ se sastoji od monomernih jedinica i Ti ima koordinacioni broj, $N=4$. Dodatkom sirćetne kiseline dolazi do egzotermne reakcije. Koordinacioni broj Ti se povećava na 6. Dolazi do vezivanja HOAc za Ti, a predložena struktura je prikazana na Slici 10. Modifikovani prekursor se sastoji od dimera koji sadrži slobodne OPri ligande, ligande u mostu i dva CH_3COO^- liganda. Prvenstveno dolazi do hidrolize alkoksidnih OPri liganda, dok acetatni ligandi ostaju vezani za Ti i kroz veći deo kondenzacionog procesa. Pošto acetatni ligandi nisu hidrolizovani, oni određuju put kondenzacije, tako da određuju formiranje linearnih polimera sastavljenih od oktaedara koji dele ivice. Formiranje ovakvih oktaedara stabilizuje anatasnu formu TiO_2 (*Nguyen et al., 2005*).

2.6.1.5. Uticaj starenja gela, sušenja i pečenja na osobine TiO₂

Period između formiranja gela i sušenja je poznat kao starenje, kroz koji se nastavljaju procesi hidrolize i kondenzacije. Starenje gela može da se odvija na sobnoj ili povišenoj temperaturi. Ovaj korak ima veoma važnu ulogu u formiranju čestica, jer se u toku ovog procesa mogu promeniti fizičke osobine gela, kao rezultat ponovnog rastvaranja, polimerizacije i precipitacije čestica. Brojne studije su pokazale da amorfni TiO₂ gel kristališe u anatasnu fazu kroz proces starenja (^aSeo et al., 2001; ^bSeo et al., 2001).

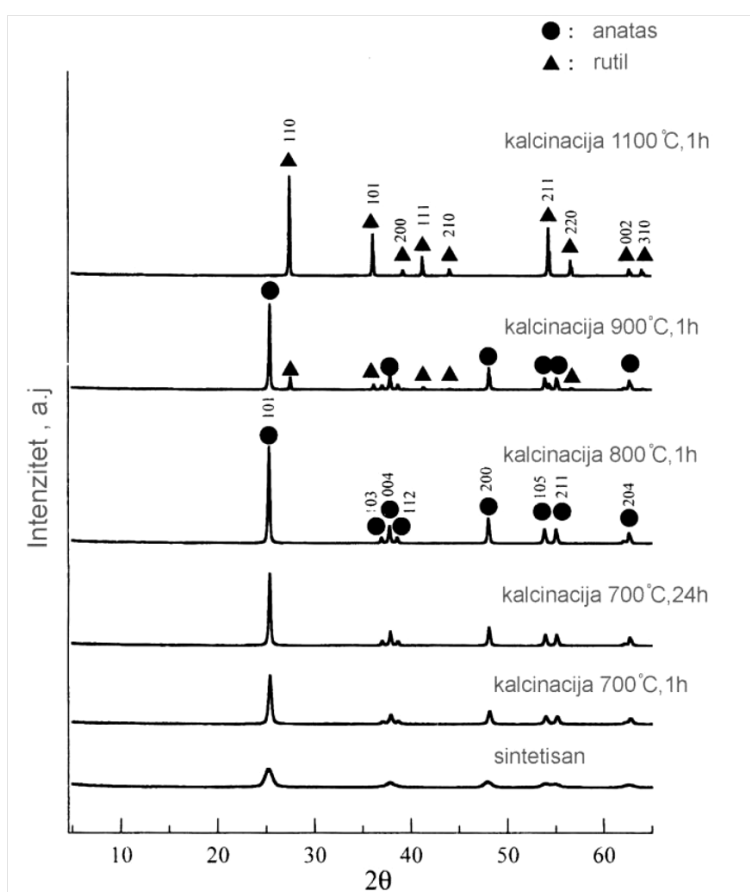
Formirani gel, koji sadrži molekule rastvarača, mora da se suši kako bi se rastvarač uklonio. U toku ove faze dolazi do kontrakcije zapremine gela, jer se stvaraju nove M-O-M veze, koje zauzimaju manje prostora nego dve M-OH grupe iz kojih se formiraju (Slika 11), tako da dolazi do kontrakcije gela usled dalje kondenzacije. Kondenzacija se nastavlja sve dok je mreža dovoljno fleksibilna i obezbeđuje dovoljno približavanje lanaca. U toku ovog procesa dolazi do izbacivanja molekula rastvarača (Brinker, Scherer, 1990). U jednom trenutku, mreža postaje suviše kruta za dalje kontrakcije i u ovoj kritičnoj tački reakcije kondenzacije staju. Upravo ova kritična tačka određuje zapreminu pora, njihovu veličinu i specifičnu površinu gela.



Slika 11. Kontrakcije zapremine gela usled kondenzacije susednih M-OH grupa (Brinker, Scherer, 1990)

Poslednji korak u sol-gel procesu za dobijanje praškastog, kristalnog TiO_2 jeste pečenje na različitim temperaturama, kako bi suvi gel prešao u oblik kristalnog materijala. U toku ovog procesa dolazi do sledećih reakcija:

- Desorpcija fizički adsorbovanog rastvarača i molekula vode sa zidova mikropora (100-200 °C);
- Dekompozicija zaostalih organskih molekula do CO_2 (300-500 °C);
- Kolaps manjih pora (400-500 °C);
- Kolaps većih pora (700-900 °C);
- Reakcije polikondenzacije (100-700 °C).



Slika 12. XRD refleksije TiO_2 pre i posle kalcinacije (Inagaki et al., 2001)

Kao što je u odeljku 2.3. već navedeno, TiO_2 se javlja u tri kristalne modifikacije: anatas, rutil i brukit. Za primenu u fotokatalitičkim procesima najpoželjniji je anatas, koji pokazuje najveću aktivnost. Rutil je najstabilnija forma, dok su anatas i brukit metastabilne modifikacije i prelaze u rutil na višim temperaturama. U obe kristalne strukture osnovna

jedinica su TiO_6 oktaedri, kod rutila su ti oktaedri raspoređeni u ravne lance, a kod anatasa u cik-cak lance. Jasno je iz njihove strukture da fazni prelaz zahteva reorganizaciju strukture. Na povišenim temperaturama dolazi do pucanja dve Ti-O veze od šest, čime se omogućava preuređenje Ti-O oktaedara, dobijaju se oktaedri manje zapremine rutilne faze.

U literaturi se najčešće pojavljuje podatak da do fazne transformacije dolazi na temperaturama između 600-700 °C. Temperatura fazne transformacije anatas-rutil zavisi od brojnih faktora: veličine čestica, oblika čestica, specifične površine, brzine zagrevanja, nečistoća... Ukoliko su male veličine čestica i velike vrednosti specifične površine, povećava se temperatura fazne transformacije, čak i do 900°C (*Inagaki et al.*, 2001) (Slika 12).

2.6.2. Hidrotermalna sinteza

Hidrotermalna sinteza se izvodi u autoklavu, u teflonskom ili čeličnom sudu, pri čemu se kontrolišu pritisak i/ili temperatura. Na ovaj način može da se postigne temperatura viša od tačke ključanja vode, dostižući pritisak zasićenja vodene pare. Temperatura i količina rastvora određuju pritisak koji se postiže. To je metod koji se široko primenjuje za pripremu TiO_2 nanočestica, koje se dobijaju kroz hidrotermalni tretman peptizovanog precipitata titanijumovog prekursora sa vodom. Hidrotermalni tretman je veoma koristan za kontrolu veličine i morfologije čestica, kristalne faze i površinskih osobina, kroz sastav rastvora, reakcionu temperaturu, pritisak, osobine rastvarača, aditive i vreme tretmana (*Carp et al.*, 2004).

Precipitat dobijen klasičnim sol-gel procesom je amorfan i zahteva pečenje na visokim temperaturama da bi došlo do kristalizacije. Na visokim temperaturama uglavnom dolazi do nepoželjne aglomeracije čestica i fazne transformacije. Hidrotermalni tretman precipitata predstavlja alternativu za sintezu kristalnog TiO_2 na nižim temperaturama. Materijali dobijeni na ovaj način imaju veću stabilnost prema faznoj transformaciji (*Seck*, 2013). Do danas nije u potpunosti razjašnjeno iz kog razloga materijali dobijeni na ovaj način pokazuju toliko različitu stabilnost od onih dobijenih termalnim starenjem u sol-gel procesu. Tokom starenja u hidrotermalnom procesu, amorfni gel postepeno prelazi u kristalne čestice, pri čemu se i dalje odigravaju reakcije hidrolize/polikondenzacije i strukturnog preuređenja. Ovaj proces je značajno drugačiji od procesa kristalizacije pečenjem, koji uključuje brzu termalnu transformaciju gela, pri čemu nisu sve reakcije završene. Blaža hidrotermalna sinteza je u stanju da dovede do nastanka bolje definisane strukture, sa manje

nečistoća/defekata, ukoliko se primene odgovarajuća temperatura i vreme, kako bi se obezbedile kompletne sol-gel reakcije i kristalizacija. Takođe, pečenje izaziva stvaranje čvrstih aglomerata, dok u hidrotermalnom tretmanu nastaju takozvani meki aglomerati. Čestice su u čvrstim aglomeratima gusto pakovane, što verovatno olakšava faznu transformaciju (Wang, Ying, 1999).

2.6.3. Hidrotermalna sinteza potpomognuta mikrotalasima

Dielektrični materijali mogu da se zagrevaju interakcijom sa visoko-frekventnim elektromagnetnim talasima. Frekvencije koje se koriste u mikrotalasnom zagrevanju su u opsegu 900-2450 MHz. Na nižim frekvencijama dolazi do zagrevanja preko jonskih konstituenata, provođenjem struje. Na višim frekvencijama apsorpcija energije je primarni mehanizam, jer se molekuli sa permanentnim dipolima reorjentišu pod uticajem mikrotalasnog električnog polja. Ovaj mehanizam proističe iz nesposobnosti polarizacije da prati suviše brze izmene električnog polja, tako da polarizacioni fazor zaostaje za primenjenim električnim poljem. Ovim se obezbeđuje da rezultirajuća struja ima komponentu u fazi sa poljem, i stoga se energija rasipa u dielektričnom materijalu. Osnovne prednosti primene mikrotalasa u industrijskim procesima su velika brzina grejanja i uniformnost prenosa toplote.

Ovom metodom se značajno skraćuje vreme pripreme kristalnog TiO₂ u odnosu na klasičnu hidrotermalnu metodu. Corradi i saradnici (Corradi et al., 2005) su pripremali nanočestice TiO₂ u vremenskom intervalu od 5 minuta do sat vremena primenom mikrotalasnog zračenja. Za pripremu konvencionalnom hidrotermalnom metodom bilo im je potrebno od sat vremena do čak 32 sata.

2.6.4. Sonohemijaska metoda

Primena ultrazvučnih talasa je veoma korisna u sintezi različitih nanostrukturisanih materijala. Hemijski efekat ultrazvuka ne proizilazi iz direktne interakcije sa reakcionim vrstama. Čitava oblast sonohemije proizilazi iz fenomena akustične kavitacije: formiranje, rast i naglo pucanje mehurića u rastvoru. Kavitacioni kolaps dovodi do intenzivnog lokalnog grejanja (~5000 K), visokog pritiska (~1000 atm) i ogromne brzine hlađenja nakon lokalnog zagrevanja (>10⁹ K/s).

Yu i saradnici (Yu *et al.*, 2001) su primenili sonohemijski metod za pripremu visoko fotoaktivnog TiO₂. Dobijena je smesa anatasa i brukita hidrolizom titanijum-tetraizopropoksida u čistoj vodi ili u rastvoru 1:1 etanol:voda uz primenu ultrazvuka.

2.6.5. Solvotermalni metod

Solvotermalni metod je sličan hidrotermalnom, jedino što se umesto vode koriste organski rastvarači. Tako temperatura može biti značajno viša nego u slučaju vodenih rastvora, pošto postoji veliki izbor organskih rastvarača sa visokim tačkama ključanja. Solvotermalni metod ima bolju kontrolu nego hidrotermalni nad veličinom i oblikom sintetisanih čestica. Takođe je veća uniformnost i kristaličnost čestica. Željene osobine čestica se postižu kroz kontrolu sastava sola, reakcione temperature, pritiska, osobina rastvarača, aditiva i vremena tretmana (Chen, Mao, 2007).

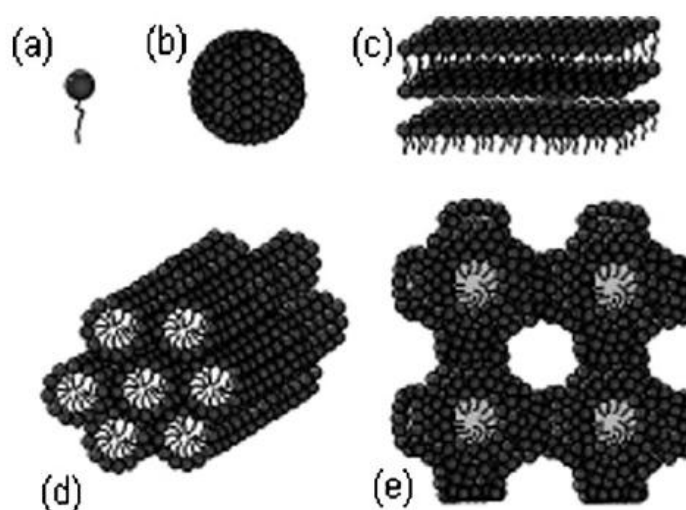
Na primer, u tipičnoj proceduri Kim i saradnici (Kim *et al.*, 2003) su mešali titanijum-izopropoksid sa toluenom u različitim masenim odnosima: 10/100, 20/100 i 30/100. Nakon tri sata sinteze na 250 °C dobijen je nanokristalni TiO₂ uniformne anatasne strukture, sa prosečnom veličinom čestica ispod 20 nm. Prosečna veličina čestica se povećavala sa povećanjem količine titanskog prekursora. Za masene odnose 5/100 i 40/100 ne mogu se dobiti kristalne čestice. Verovatno je za odnos 5/100 količina izopropoksida suviše mala i potrebno je produžiti vreme tretmana da bi se dobile čestice odgovarajuće veličine. U slučaju smeše 40/100, sinteza TiO₂ čestica je verovatno ometena aglomeracijom prekursora, zbog visoke koncentracije (Kim *et al.*, 2003).

2.6.6. Mikroemulzionna metoda

Molekuli surfaktanta dispergovani u sistemu koji sadrži vodu i neki hidrofobni rastvarač, teže da formiraju agregate-micele, ukoliko koncentracija surfaktanta pređe neku kritičnu micelarnu koncentraciju (CMC - eng. Critical micelle concentration). U micelama su hidrofobni ugljovodonični lanci okrenuti ka unutrašnjosti, a hidrofilne glave ka molekulima rastvarača. Inverzne micelle nastaju u nevodenim sredinama, hidrofilne glave su okrenute ka unutrašnjosti micelle, a hidrofobni repovi ka rastvaraču. Inverzne micelle se vrlo često upotrebljavaju u sintezi TiO₂ nanomaterijala.

Sol-gel emulzioni metod uspešno kombinuje prednosti sol-gel metode sa mikroemulzionom tehnikom. Mikroemulzionna tehnika je vrlo zanimljiva za sintezu TiO_2 jer unutrašnjost micide može da se iskoristi kao nanoreaktor i na taj način da se kontroliše veličina i oblik čestice, zbog njihove termodinamičke stabilnosti unutar micide. Procedura najčešće uključuje dodavanje vodenog sola sa prekursorom (vodena faza), pri intenzivnom mešanju nekom hidrofobnom rastvaraču (uljna faza), u kome je prethodno rastvoren odgovarajući surfaktant. Potom je potrebno izazvati precipitaciju čestica, povećanjem pH pomoću amonijum-hidroksida ili trietil-amina na primer, kao gelirajućeg agensa (*Zhou et al.*,2006).

Zhou i saradnici su sintetisali nano TiO_2 koristeći tetrabutyl-titanat ($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$) kao prekursor, cikloheksanol kao uljnu fazu, cetiltrimetilamonium-bromid (CTAB) kao surfaktant i trietil-amin kao gelirajući agens. Pokazalo se da veliki uticaj na veličinu i oblik čestice ima koncentracija surfaktanta. Pri niskim koncentracijama, molekuli surfaktanta su slobodni u rastvoru, tako da se ne mogu formirati fine nanočestice unutar micela. Ali kada koncentracija dostigne CMC, molekuli počinju da se organizuju u formu malih sfernih agregata, čime se obezbeđuje nastanak sitnih čestica unutar velikog broja nanoreaktora. Pri još višim koncentracijama, sferne micide počinju da se spajaju i organizuju u tečne kristalne faze: heksagonalna, kubična i lamelarna faza (Slika 13). Struktura ovih složenih tečnih kristala zavisi od koncentracije surfaktanta, ali i od temperature i prirode surfaktanta, kao što je dužina alkil lanca. Nastale supramolekularne strukture mogu da služe kao templat za sintezu nano i mezoporoznih materijala, što je vrlo korisno u sintezi katalizatora (*Augustin, Hemar*, 2009).

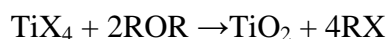
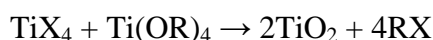


Slika 13. Složene strukture micela: a) slobodni molekul surfaktanta sa polarnom glavom, b) micela, c) heksagonalna faza, d) kubična faza, e) lamelarna faza (*Augustin, Hemar*, 2009)

Materijali pripremljeni ovom metodom imaju amorfnu strukturu i neophodno je pečenje kako bi dobili kristalnu strukturu. Proces može biti značajno unapređen pečenjem u prisustvu micela, jer se na ovaj način se postiže željena kristaličnost na mnogo nižim temperaturama, pa se izbegava aglomeracija (Chen, Mao, 2007).

2.6.7. Sol metod

Sol metod predstavlja nehidrolitički sol-gel proces i obično uključuje reakciju titanijum-hlorida sa različitim molekulima koji su donori kiseonika, na primer metalni alkoksidi ili organski etri:



Kondenzacija između Ti-Cl i Ti-OR vodi do stvaranja Ti-O-Ti mostova. Alkoksidna grupa može da potiče iz titanijum-alkoksida ili može biti formirana *in situ*, reakcijom titanijum-hlorida sa alkoholima ili etrima.

Trentler i saradnici (Trentler *et al.*, 1999) su sintetisali TiO_2 brzim dodavanjem alkoksida u zagrejan rastvor titanijumovog halogenida, izmešanog sa trioktilfosfin oksidom u heptadekanu na 300°C , u atmosferi inertnog gasa i reakcije su završene za svega 5 minuta. Za seriju različitih alkil supstituenta, metil, etil, izopropil i terc-butyl, brzina reakcije se drastično povećava sa povećanjem grananja R grupe, dok većeg uticaja na prosečnu veličinu čestica nema. Različite X grupe imaju uticaj na veličinu čestice, ali ne i na brzinu reakcije. Veća nukleofilnost (odnosno veličina) halogena, daje manje veličine kristalita. Količina pasivirajućeg agensa, trioktilfosfin oksida, utiče na brzinu reakcije. Reakcije u čistom agensu su suviše spore, dok su reakcije u čistom heptadekanu mnogo brže, dajući smesu brukita, rutila i anatasa sa prosečnom veličinom čestice veće od 10 nm.

2.6.8. Sprej piroliza

Sprej piroliza se bazira na formiranju prekursorskog rastvora na bazi titanijumovih soli ili alkoksida i na njegovom propuštanju kroz generator aerosola, kako bi se formirale kapi suspendovane u gasu. Dobijeni aerosol se zatim strujom nosećeg gasa uvodi u reaktor, gde

pod dejstvom odgovarajućeg izvora energije dolazi do razlaganja (dekompozicije) aerosola, odnosno hemijske reakcije i formiranja finih prahova. Kod ove metode čestica nastaje iz kapi aerosola, čime je obezbeđena njena sferična morfologija, dok je njena veličina diktirana veličinom kapi.

Kada se aerosol strujom nosećeg gasa dovede u zonu dekompozicije (reakcionu zonu), dolazi do transformacije kapi u česticu praha zahtevanog faznog sastava i morfologije. Za oksidacione procese, kao struja nosećeg gas se najčešće upotrebljava vazduh, dok potreba za redukcijom ili inertnom atmosferom u procesu sinteze podrazumeva korišćenje gasova N_2 , H_2 i Ar. Protok gasa se podešava da bude reda veličine nekoliko dm^3/min , što uslovljava velike brzine procesa i vreme zadržavanja kapi/čestice od nekoliko sekundi pri atmosferskom pritisku.

Na ovaj način se proizvodi popularni komercijalno dostupni Degussa P25 TiO_2 . Kao prekursor koristi se $TiCl_4$, pomoću sprej raspršivača se fino raspršuje prekursor koji je nošen gasom do torč reaktora. Noseći gas je smeša H_2 i O_2 , tako da u torču nastaje vodena para, koja hidrolizuje prekursor (Augugliaro et al., 2010).

2.7. Imobilizacija TiO_2 na različitim supstratima

Upotreba konvencionalnih praškastih fotokatalizatora u tretmanu otpadnih voda ima nedostatak jer zahteva konstantno mešanje tokom tretmana i odvajanje katalizatora iz suspenzije na kraju procesa. Ponekad je ovo ozbiljan problem, jer je jedan od osnovnih zahteva za visoku efikasnost katalizatora velika specifična površina, pa su čestice suviše sitne, što komplikuje proces separacije. Veoma je bitno da se nanočestice odvoje efikasno, zbog njihovog potencijalnog štetnog dejstva na biološke sisteme. Do danas u literaturi ima vrlo malo informacija o toksičnosti nanomaterijala i obično se oni odnose na njihove efekte kada se udišu. Zbog njihove nanoveličine i visoke specifične površine, čestice mogu lako da intereaguju sa biološkim sistemima, izazivajući veliku štetu.

Liu i saradnici (Liu et al., 2009) su ispitivali potencijalnu toksičnost nano-anatasa TiO_2 (5 nm) na miševu, tako što im je suspenzija ubrizgavana u abdominalnu duplju u roku od 14 dana. Oni su došli do rezultata da se titanijum akumulirao u organima prema sledećem redosledu: jetra > bubrezi > slezina > pluća > mozak > srce. Takođe su jednoj grupi miševa ubrizgavali suspenziju TiO_2 male specifične površine i pokazalo se da se lakše akumulira nano TiO_2 , jer manja veličina čestice olakšava ulazak u ćelije. Merenjima koncentracije

odgovarajućih enzima, došli su do zaključka da nano TiO₂ u višim dozama izaziva ozbiljna oštećenja jetre, bubrega i miokarda i da remeti metabolizam šećera i masti.

Ovaj problem se može prevazići imobilizacijom TiO₂ u obliku tankog filma na različitim supstratima. Ovakvi filmovi imaju manju specifičnu površinu od praškastog TiO₂, tako da uglavnom pokazuju i manju aktivnost. Uprkos tome, imobilizacija TiO₂ je sve popularnija tema istraživanja. Osnovni razlog je lakoća primene u realnim uslovima i mogućnost proširenja na industrijsku skalu.

2.7.1. Tehnike nanošenja TiO₂ na supstrate iz rasvora (koloidne tehnike)

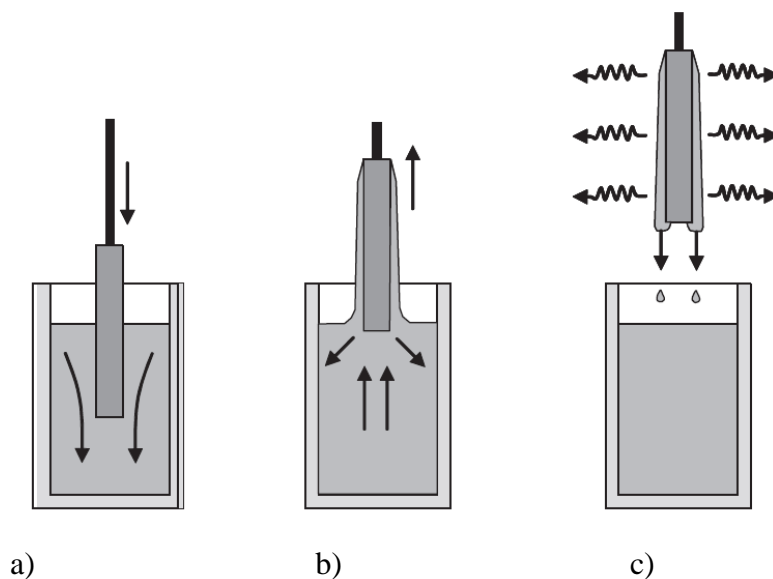
Sol-gel metod je vrlo zgodna tehnika za nanošenje filmova na različite supstrate, kroz procese nanošenja potapanjem (eng. Dip-coating), rotiranjem (eng. Spin-coating), protočnom metodom (eng. Flow coating), nanošenje prskanjem i sušenjem (eng. Spray drying) i proces sprej pirolize (eng. Spray pyrolysis). Ove tehnike su u širokoj upotrebi jer ne zahtevaju komplikovanu i skupu opremu. Velika prednost ovih tehnika je što se može kontrolisati morfologija dobijenog filma, njegova specifična površina, veličina i zapremina pora.

2.7.1.1. Nanošenje filma potapanjem (Dip-coating)

Film se nanosi uranjanjem supstrata u rastvor prekursora i izvlačenjem kontrolisanom brzinom, na konstantoj temperaturi pri atmosferskim uslovima (Slika 14). Ovaj proces može da se koristi kako za ravne, tako i za zakrivljene površine, ali nailazi se na poteškoće u radu sa velikim površinama. Ova tehnologija se koristi za solarne energetske sisteme, anti-reflektivne namaze na prozorima, optičke filtere, fotokatalitičke filmove... Moguće je dobiti debljinu sloja od nekoliko nanometara do 1 mikrometra, sa velikom preciznošću odabirom odgovarajuće viskoznosti rastvora i brzine izvlačenja supstrata, u skladu sa *Landau–Levich* jednačinom:

$$t = \frac{0,94 (\mu U)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} (\rho g)^{1/2}}$$

gde je t debljina sloja, μ je viskozitet rastvora, U je brzina izvlačenja, $\gamma_{LV}^{1/6}$ je površinski napon i ρ je gustina rastvora. Takođe na debljinu sloja utiče i ugao između supstrata i površine rastvora (*Augugliaro et al., 2010*).



Slika 14. Koraci u procesu nanošenja filma potapanjem: a) uranjanje supstrata u rastvor prekursora, b) formiranje sloja izvlačenjem iz rastvora, c) isparavanje rastvarača (Augugliaro *et al.*, 2010)

2.7.1.2. Nanošenje filma rotiranjem (Spin-coating)

Nanošenje filma rotiranjem se najčešće primenjuje za pripremu filmova na ravnim površinama. Supstrat se postavi na disk koji se obrće i na njega se nanosi sol sa prekursorom u višku. Disk rotira velikom brzinom, pa se rastvor širi centrifugalnom silom. Tokom ovog koraka, dolazi do isparavanja rastvarača i stvaranja gela (Slika 15). Debljina sloja varira između nekoliko stotina nanometara i 10 mikrometara, u zavisnosti od vremena i brzine rotacije diska (brzina rotiranja je obično između 500 i 10000 obrtaja u minuti).

Debljina filma može da se odredi na osnovu ugaone brzine diska, isparavanja rastvarača i viskoziteta rastvora na osnovu *Meyerhofer*-ove jednačine:

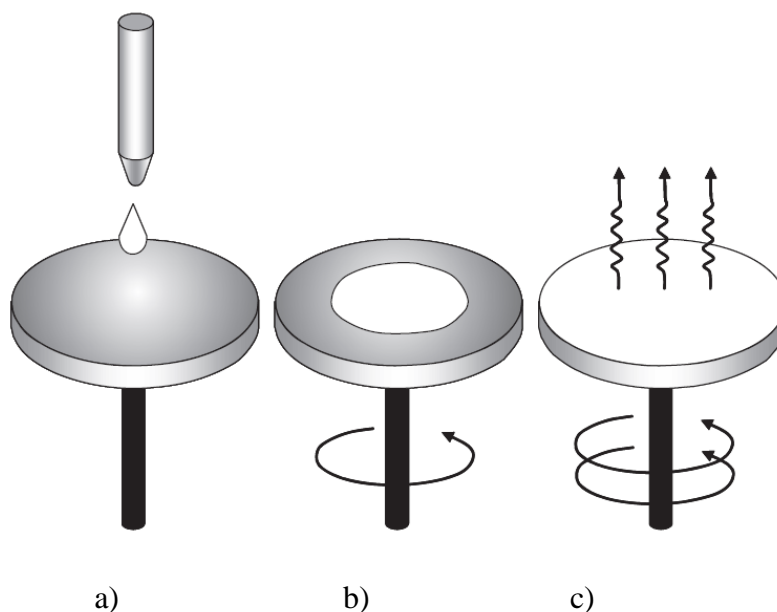
$$t = \left(1 - \frac{\rho_A}{\rho_{A0}}\right) \left(\frac{3 \mu m}{2 \rho_{A0} \omega^2}\right)^{1/3}$$

gde je t debljina sloja, ρ_A gustina isparljivog rastvarača, ρ_{A0} je početna vrednost ρ_A , μ je viskozitet, m brzina isparavanja rastvarača i ω je ugaona brzina.

Može se upotrebiti i jednostavnija jednačina:

$$t = A \omega^B$$

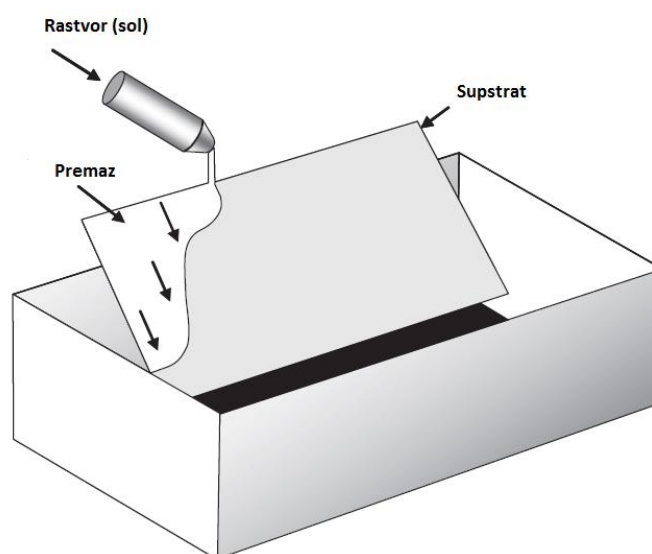
gde A i B moraju empirijski da se odrede (Augugliaro et al., 2010).



Slika 15. Koraci u procesu nanošenja filma rotiranjem: a) nanošenje rastvora, b) rotiranje diska, c) isparavanje rastvarača i stvaranje gela (Augugliaro et al., 2010)

2.7.1.3. Nanošenje filma protočnom metodom (Flow coating)

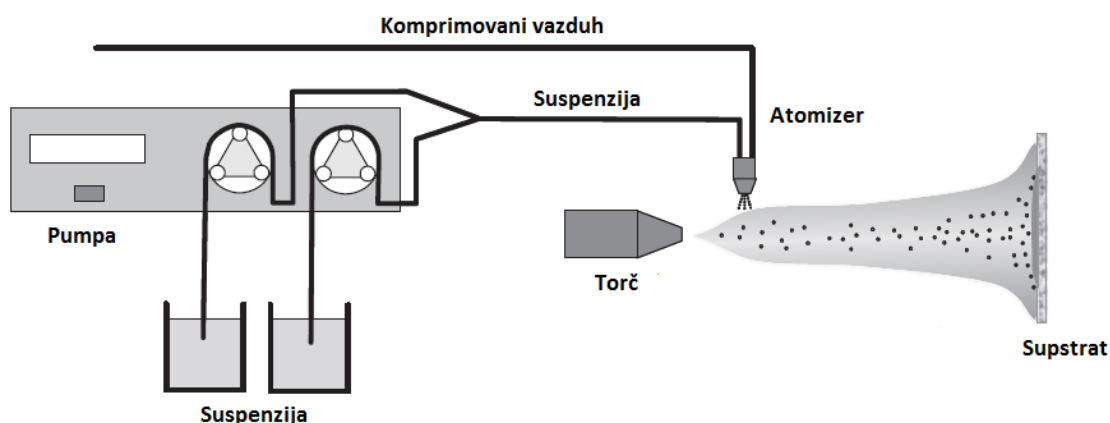
Zbog poteškoća sa dobijanjem uniformnog filma, ova metoda se retko koristi, jer se debljina filma povećava od vrha ka dnu supstrata. Kod ove metode supstrat se nagne pod određenim uglom i rastvor prekursora se pušta da curi niz supstrat. Debljina sloja zavisi od nagiba supstrata, brzine isparavanja rastvarača i viskoziteta rastvora prekursora.



Slika 16. Skica nanošenja filma protočnom metodom (Augugliaro et al., 2010)

2.7.1.4. Nanošenje filma sušenjem aerosola u struji vrelog gasa (Spray drying)

U ovom procesu film se dobija prskanjem i sušenjem suspenzije koja sadrži TiO_2 čestice. Ovaj metod je lako primenljiv u industriji, jer je deset puta brži nego na primer nanošenje potapanjem, iako filmovi uglavnom imaju loše mehaničke osobine. Nanošenje se izvodi tako što se suspenzija rasprši u fini aerosol, a zatim se aerosol suši propuštanjem kroz struju vrelog gasa, pri čemu dolazi do hlađenja i očvršćavanja filma na supstratu (Slika 17).



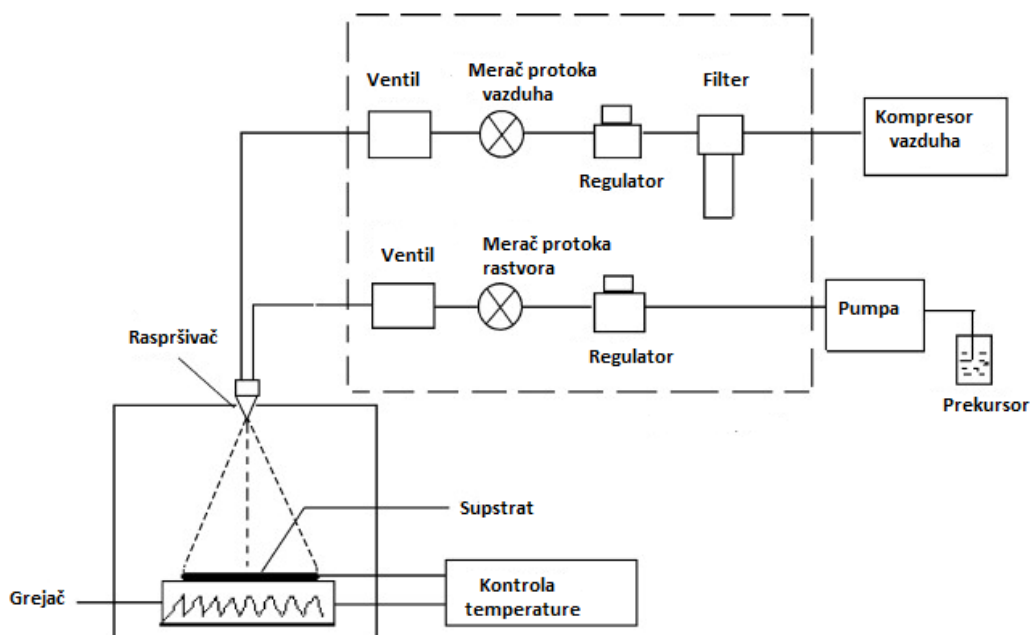
Slika 17. Primer eksperimentalne postavke za Spray drying tehniku (Augugliaro et al., 2010)

Karakteristike formiranog filma ne zavise samo od parametara procesa, već i od karakteristika polazne sirovine. Na primer ukoliko se kao sirovina koristi TiO_2 anatasne forme, ova tehnika dozvoljava zadržavanje originalne kristalne faze, naročito na nižim temperaturama, čime se smanjuje i aglomeracija (Augugliaro et al., 2010).

2.7.1.5. Sprej piroliza (Spray pyrolysis)

Proces sprej pirolize je već objašnjen u prethodnom poglavlju, za dobijanje praškastog TiO_2 . Ova metoda može da se koristi i za nanošenje TiO_2 na različite supstrate. Princip je isti kao i kod dobijanja praškastog materijala, metod se zasniva na pirolitičkoj dekompoziciji neorganskog ili organskog prekursora TiO_2 . Pomoću sprej raspršivača formira se fini aerosol, koji je nošen strujom gasa. Temperatura supstrata se održava konstantnom. Najbolji uslovi za formiranje filma se dobijaju kada kapi aerosola dospeju do supstrata neposredno pre potpunog

isparavanja rastvarača (Slika 18). Filmovi koji se formiraju na temperaturama supstrata nižim od 300 °C su uglavnom amorfni. Da bi se dobio kristalni materijal, potrebno je upotrebiti više temperature ili nakon procesa vršiti kalcinaciju (Weng *et al.*, 2005).



Slika 18. Skica aparature za nanošenje filma pomoću sprej pirolize (Weng *et al.*, 2005)

2.7.1.6. Elektrodepozicija

Elektrodepozicija se uglavnom koristi za dobijanje metalnih filmova, koji nastaju redukcijom na katodi. Supstrat na koji se nanosi film ima ulogu katode i uranja se u rastvor prekursora. Metalni joni su privučeni od strane katode, na kojoj dolazi do redukcije do metalne forme. U tipičnom procesu, elektrodepozicija se izvodi u 0,2M rastvoru TiCl_3 na pH vrednosti 2 i pulsnom elektrodepozicijom Ti se deponuju na katodi. Kasnijim pečenjem nosača sa filmom može se dobiti kristalni TiO_2 (Chen, Mao, 2007).

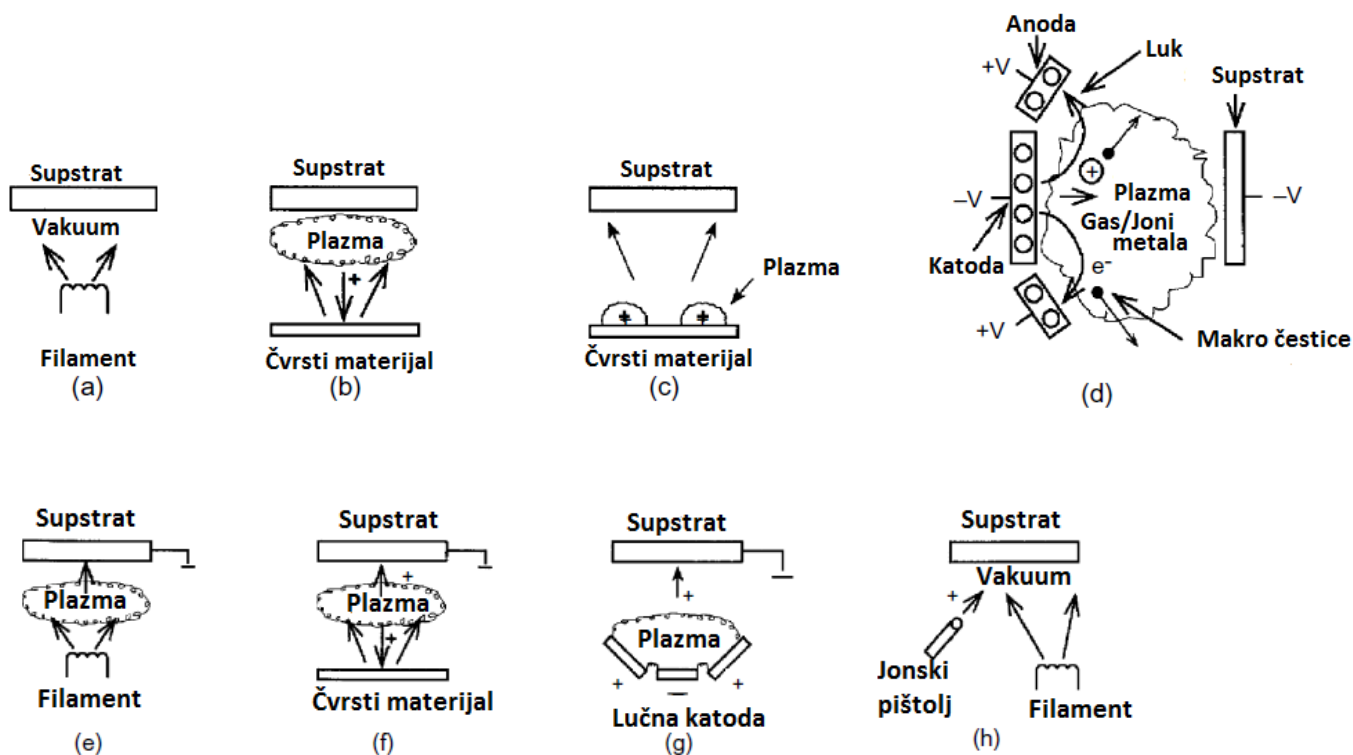
2.7.2. Tehnike nanošenja TiO_2 na supstrate iz gasne faze

Metode nanošenja filmova iz gasne faze se veoma često primenjuju u slučaju oksidnih materijala, i to: fizička depozicija iz gasne faze (PVD – eng. Physical vapor deposition) i hemijska depozicija iz gasne faze (CVD – eng. Chemical vapor deposition). U odnosu na koloidne tehnike, ove tehnike uglavnom zahtevaju složeniju i skuplju opremu, ali daju i bolje

rezultate. Čistoća proizvoda je viša, jer se u ovim procesima ne upotrebljavaju rastvarači (čak i u vodi se uglavnom nalaze tragovi nečistoća). Sa druge strane, u koloidnim tehnikama mnogo je lakše kontrolisati osobine filma kao što su veličina čestice, kristaličnost, poroznost, stehiometrija... Koja tehnika pripreme će se odabrati, zavisi od željenih osobina materijala.

2.7.2.1. Fizička depozicija iz gasne faze (PVD)

Ovaj metod predstavlja čist fizički proces na površini supstrata na koji se nanosi film. Prva faza procesa je prevođenje materijala u gasovitu fazu, a zatim njegova kondenzacija u čvrst materijal. Neke od PVD tehnika su: vakuum depozicija (eng. Vacuum evaporation–deposition), depozicija spaterovanjem (eng. Sputtering deposition), depozicija pomoću lučnog pražnjenja (eng. Arc vapor deposition) i jonska galvanizacija (eng. Ion plating).



Slika 19. PVD tehnike: a) vakuum depozicija, b) depozicija spaterovanjem, c) magnetron spaterovanje, d) depozicija pomoću lučnog pražnjenja, e) jonska galvanizacija sa termalnim uparavanjem, f) jonska galvanizacija sa spaterovanjem, g) jonska galvanizacija sa lučnim pražnjenjem, h) jonska galvanizacija u vakuumu sa termalnim uparavanjem i jonskim pištoljem (Mattox, 2010)

2.7.2.1.1. Vakuum depozicija

Vakuum depozicija je proces u kome dolazi do isparavanja molekula materijala koji se potom kondenzuje na supstratu. Molekuli u gasnoj fazi dolaze do supstrata sa malo ili bez sudara sa molekulima gasa. Molekuli se kreću pravolinijskom putanjom. Depozicija se izvodi u niskom vakuumu, sa pritiskom u opsegu od 10^{-5} do 10^{-9} Torr -a. Termalno uparavanje je veoma brzo u odnosu na druge metode koje koriste u PVD. Materijal u gasnoj fazi ima sastav koji je proporcionalan relativnim naponima pare komponenata u polaznom materijalu. Termalno uparavanje se izvodi zagrevanjem polaznog materijala pomoću kalema volframske žice ili pomoću visoko energetskog elektronskog snopa (e-beam) direktnim zagrevanjem. Udaljenost između materijala i supstrata je obično 10-15 cm, kako bi se smanjilo grejanje supstrata. Kada molekuli u gasovitoj fazi dospeju do površine supstrata, dolazi do hlađenja i kondenzacije sa formiranjem filma (Slika 19 a)).

2.7.2.1.2. Depozicija spaterovanjem

U ovoj tehnici dolazi do isparavanja molekula materijala u procesu fizičkog spaterovanja. Fizičko spaterovanje predstavlja netermalni proces, u kome su površinski atomi fizički izbačeni iz materijala energetskim bombardovanjem jonima ili neutralnim česticama, to su najčešće joni gasa, koji su ubrzani u plazmi. Kao gas se najčešće koristi argon. Ponekad se svi PVD procesi nazivaju spaterovanjem, što nije odgovarajući termin. Ovde je rastojanje između materijala i supstrata mnogo kraće u odnosu na vakuum depoziciju.

Najjednostavnija konfiguracija spaterovanja jeste DC spaterovanje (DC – eng. Direct current), gde se primenjuje visoki negativni napon na polazni materijal koji predstavlja katodu, a držač supstrata predstavlja anodu. Da bi došlo do pražnjenja u argonu, pritisak mora biti veći od 10 mTorr-a. Kada dođe do pražnjenja, pozitivni joni argona pogađaju površinu materijala. Ukoliko njihova energija prelazi trostruku vrednost površinske vezivne energije, dolazi do pucanja veza u materijalu i do raspršenja površinskih atoma mete (Slika 19 b))

Takođe se dosta upotrebljava i RF spaterovanje (RF – eng. Radio frequency), gde se koriste radio talasi frekvencije 0,5-30 MHz. 13,56 MHz je frekvencija koja se najčešće koristi. Takođe, i u ovom slučaju postoji negativni napon na katodi, ali taj negativni napon nastaje jer je materijal povezan za RF izvor preko serije kondenzatora. S obzirom da je anoda uzemljena, a katoda izolovana, na katodi dolazi do akumulacije velike količine negativnog

naelektrisanja. Kao rezultat, formira se veliki jednosmerni napon, koji usmerava jone ka materijalu. RF spaterovanje može da se primeni na nižim pritiscima (< 1 mTorr) od onih koji se primenjuju kod DC spaterovanja. Pošto je materijal povezan kapacitivno sa plazmom, materijal može biti provodnik, ali može biti i izolator, za razliku od DC spaterovanja gde se moraju koristiti provodni materijali. Glavni nedostatak kod RF spaterovanja izolatorskih materijala je njihova loša toplotna provodljivost i to su obično kruti materijali. Pošto bombardovanje jonima proizvodi toplotu, može doći do frakture materijala (Mattox, 2010).

U ovim procesima dolazi i do emisije elektrona sa površine materijala. U konvencionalnom DC i RF spaterovanju, ovi elektroni ne utiče na održavanje pražnjenja. Većina ovih elektrona pada na površinu supstrata i izaziva neželjeno grejanje. Ukoliko se primeni magnetno polje paralelno sa površinom supstrata, sekundarni elektroni počinju da kruže po linijama magnetnog polja i ostaju blizu površine materijala. Ovaj visoki fluks elektrona formira prstenaste zone plazme sa visokom gustinom na samoj površini materijala i na ovaj način se značajno povećava brzina spaterovanja. I DC i RF spaterovanje mogu da se koriste sa primenjenim magnetnim poljem (Slika 19 c) (Nalwa, 2001).

2.7.2.1.3. Depozicija pomoću lučnog pražnjenja

U ovom slučaju visikoenergetski luk se direktno usmerava na materijal. U depoziciji direktnim katodnim lukom, luk visoke struje i niskog napona pogađa malu površinu materijala, koja se naziva katodna tačka. Lokalna temperatura na tom mestu je izrazito visoka, do 15000 °C, što izaziva veliku brzinu čestica materijala u gasovitoj fazi (10 km/s). Luk se primenjuje u jednoj tački materijala samo kratko vreme, a zatim se pomera po površini. Luk ima vrlo veliku gustinu snage, tako da izaziva visok stepen jonizacije (30-100%), pri čemu nastaju neutralne čestice, ali i višestruko naelektrisani joni, klasteri i makro čestice. Ovo je jedna od mana ove tehnike. Formiranje makro čestica može negativno da utiče na osobine filma. Ukoliko se luk zadrži suviše dugo na jednoj tački na materijalu, nastaje velika količina ovih makro čestica. Ovo može da utiče na nehomogenost debljine filma. Broj i veličina makro čestica se povećavaju kod materijala sa nižim tačkama topljenja, kao i kada se primeni luk visoke struje, čime se povećava temperatura. Sa druge strane, ovaj efekat se može minimizirati smanjenjem struje luka, povećanjem rastojanja izvor-materijal i povećanjem pritiska gasa (Slika 19 d) (Mattox, 2010).

2.7.2.1.4. Jonska galvanizacija

U metodi jonske galvanizacije se koristi kontinualno ili periodično bombardovanje supstrata i deponovannog filma visokoenergetskim česticama. Bombardovanje supstrata pre depozicije služi za čišćenje površine. Bombardovanje u toku depozicije se koristi kako bi se dobila bolja adhezija, ili na neki način promenile strukturne i morfološke osobine filma.

Materijal za deponovanje se može prevesti u parno stanje pomoću vakuum depozicije, spaterovanja ili upotrebe luka (Slika 19 e), f), g), h)). U ovoj tehnici depozicije, visokoenergetske čestice kojima se vrši bombardovanje su pozitivno naelektrisani joni gasa, koji nastaju u plazmi i ubrzavaju se do površine supstrata, koja ima negativan potencijal u odnosu na plazmu ili joni nastaju i ubrzavaju se iz takozvanog jonskog pištolja u vakuumu. Kada se kao izvor jona koristi plazma, negativni potencijal na površini supstrata može da se dobije primenom kontinualnog ili pulsnog DC potencijala na provodnu površinu ili primenom RF potencijala na izolatore. Kada se koristi jonski pištolj, ne mora se primenjivati negativni potencijal na supstrat da bi došlo do bombardovanja.

Ovo je vrlo dobra PVD tehnika, jer je oprema gotovo identična onoj za depozicije spaterovanjem, a dobija se mnogo bolja adhezija filma, mogućnost kontrole gustine i morfologije filma, kontrolom bombardovanja (*Mattox*, 2010).

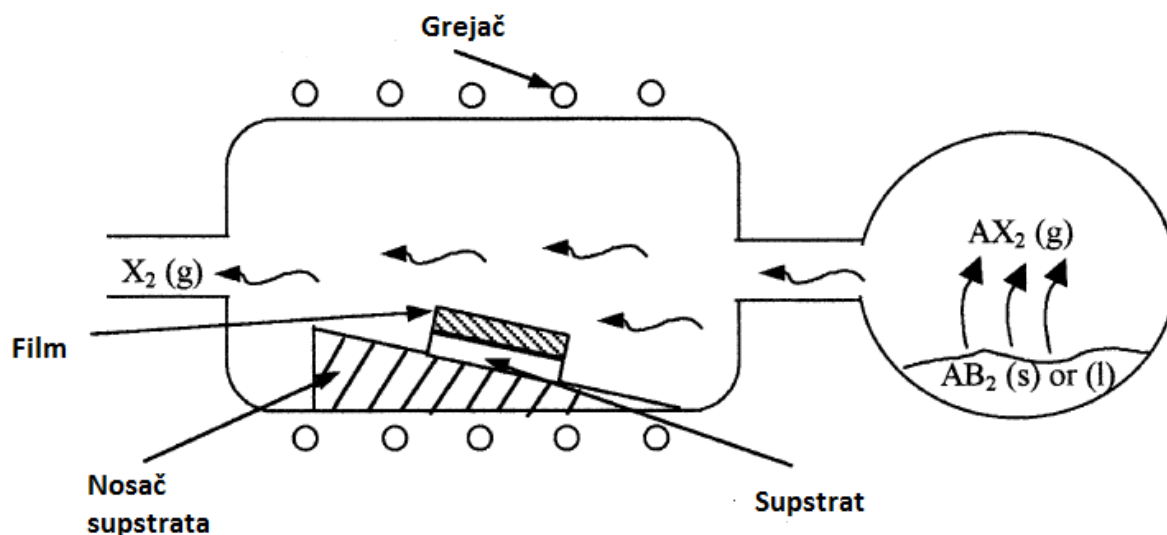
2.7.2.2. Hemijska depozicija iz gasovite faze (CVD)

Hemijska depozicija iz gasovite faze je proces u kome hemijski konstituenti reaguju u gasnoj fazi u blizini ili na površini zagrejanog supstrata, pri čemu nastaje čvrsti film. Različite hemijske reakcije se koriste u CVD tehnici i uključuju termalnu dekompoziciju (piroliza), redukciju, hidrolizu, disproporcionisanje, oksidaciju i nitridizaciju. U toku procesa, može se odvijati jedna ili kombinacija više reakcija.

Na Slici 20 dat je šematski prikaz CVD procesa. Kao što se može videti, sistem se sastoji iz komore u kojoj se prekursor prevodi u gasovito stanje, CVD reaktora i sistema za kontrolu protoka gasa. Do isparavanja prekursora može doći na nekoliko načina, a najvažniji su:

- Termalna aktivacija, koja se obično odvija na temperaturama >900 °C, a temperature takođe mogu biti i niže u slučaju metaloorganskih prekursora;

- Aktivacija pomoću plazme, koja se odvija na znatno nižim temperaturama, 300-500 °C;
- Aktivacija fotonima, obično pomoću UV zračenja, pri čemu to može biti direktna aktivacija reaktanata ili aktivacija intermedijera.



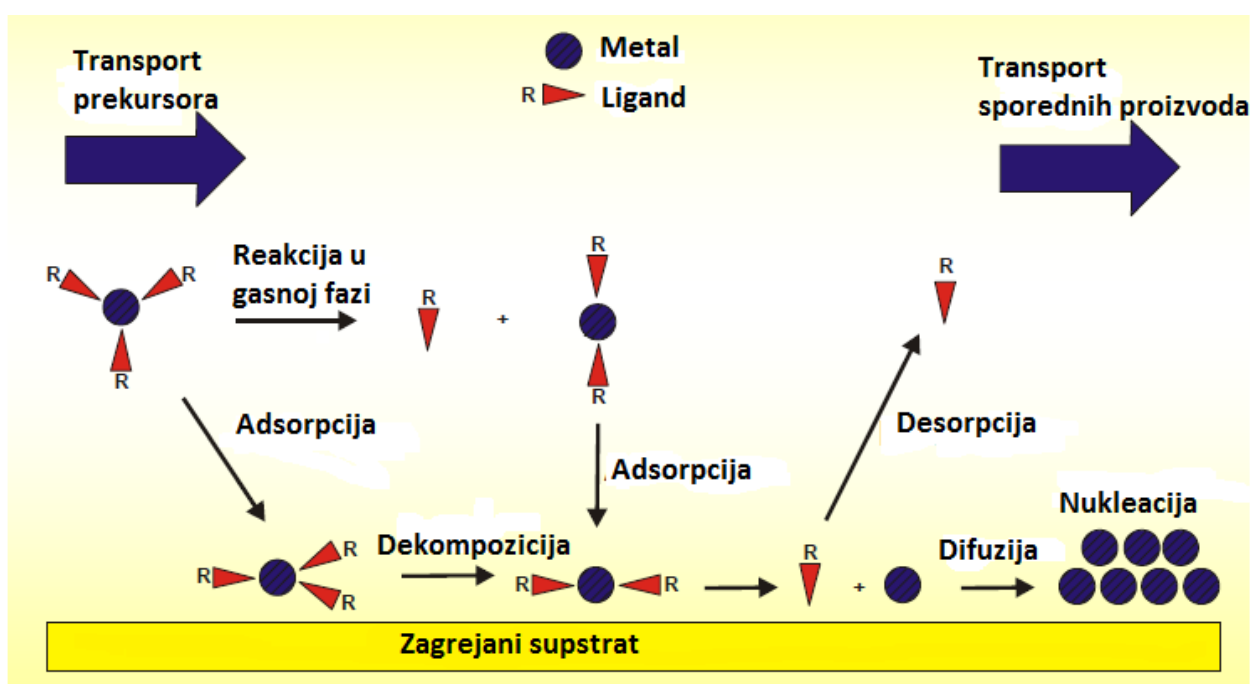
Slika 20. Šematski prikaz CVD procesa (Choy, 2003)

CVD reaktor se sastoji od reakcione komore u kojoj je smešten supstrat i sistema za kontrolu temperature. Osnovna funkcija CVD reaktora je grejanje supstrata na određenu temperaturu. Postoje dve konstrukcije, reaktor sa toplim i reaktor sa hladnim zidovima. Kod konstrukcije sa toplim zidovima, supstrat se smešta u peć i greje indirektno. Nedostatak je što na unutrašnjim zidovima reaktora takođe dolazi do depozicije, što dovodi do problema sa održavanjem i manje depozicione efikasnosti. Kod reaktora sa hladnim zidovima, samo se supstrat zagreva. Pošto je većina CVD reakcija endotermna, do depozicije dolazi samo na površini supstrata. Iako je ova konstrukcija komplikovanija, proces depozicije se lakše kontroliše (Choy, 2003).

U CVD procesima koriste se gasovi visoke čistoće (e.g. 99.9999%). Gas u sistemu može da reaguje sa prekursorom ili da se ponaša samo kao noseći gas. Protok gasa se kontroliše pomoću rotamera i to je jedan vrlo važan parametar od koga zavise osobine filma.

Sekvenca procesa koji se odigravaju u toku CVD reakcije je prikazana na Slici 21 i može se sažeti u nekoliko koraka:

- 1) Generisanje gasovitih reakcionih vrsta;
- 2) Transport molekula reaktanata do reakcione komore;
- 3) Adsorpcija reaktanata na zagrejanj površini supstrata, odvijanje reakcije i depozicija materijala;
- 4) Difuzija i formiranje nukleacionih centara, rast filma;
- 5) Difuzija i desorpcija gasovitih sporednih proizvoda;
- 6) Neizreagovali gasoviti molekuli prekursora i sporedni proizvodi se uklanjaju iz reaktora.



Slika 21. Procesi koji se odvijaju u toku CVD reakcije (Choy, 2003)

Do CVD reakcije može doći i u gasovitoj fazi umesto na površini supstrata, pri visokim koncentracijama prekursora i ako je temperatura suviše visoka. Ovo je nepoželjno, jer nastale čestice se inkorporiraju u film i utiču na neuniformnost filma i lošu adheziju. Ovo se može izbeći podešavanjem parametara procesa. Odabirom odgovarajućih uslova takođe se može kontrolisati morfologija, kristalichnost, debljina filma, adhezija... Osnovni procesni parametri su: vrsta prekursora, temperatura u komori prekursora, temperatura supstrata, protok gasa, pritisak, depoziciono vreme i geometrija reaktora.

CVD tehnika daje mogućnost proizvodnje tankih filmova visokog kvaliteta, uniformnosti, pri čemu dosta lako mogu da se kontrolišu uslovi i dobijaju filmovi odgovarajućih osobina. Ima brojne prednosti:

- Nije ograničena samo na pravolinijsku depoziciju, što je opšta karakteristika PVD tehnika. CVD metoda ima mnogo šire polje depozicije. Na površine sa udubljenjima i drugim nepravilnostima se filmovi nanose bez većih poteškoća;
- Brzina depozicije je velika i proces je kompetitivan, a u nekim slučajevima i ekonomičniji od PDV procesa;
- CVD oprema uglavnom ne zahteva ultravisoki vakuum. Fleksibilnost procesa omogućava mnoge promene u sastavu za vreme depozicije i kodepozicije elemenata ili jedinjenja.

Ipak, CVD proces ima i neke nedostatke. Glavna mana procesa jeste što se najčešće koristi temperatura viša od 600 °C, a mnogi supstrati nisu stabilni na ovako visokim temperaturama. Ovaj problem je delimično rešen upotrebom plazma-CVD procesa. Još jedna mana je što odabrani prekursori moraju da imaju visok napon pare, pa su često vrlo opasni i ponekad izuzetno toksični. Nusproizvodi u CVD procesu su takođe toksični i korozivni i moraju biti neutralisani, što može biti skupa operacija (Pierson, 1999).

2.8. Modifikacije fotokatalizatora na bazi TiO₂

Istraživanja usmerena na poboljšanje katalitičkih osobina TiO₂ zasnovana su generalno na mogućnostima dopiranja ovog oksida i površinskim modifikacijama, kao i na primeni alternativnih postupaka sinteze, uz izmenu bitnih karakteristika za fotokatalitičku aktivnost, kao što su:

- optičke osobine;
- poroznost i porozna struktura;
- kristalna struktura;
- elektronska struktura.

Energetski procep TiO₂ leži u UV oblasti (3,0 eV za rutil i 3,2 eV za anatas), koja sačinjava samo mali deo prirodnog Sunčevog zračenja. Jedan od ciljeva unapređenja TiO₂ materijala kroz modifikacije jeste poboljšanje optičke aktivnosti, pomeranjem energetskog procepa iz UV u vidljivu oblast. Takođe, sa povećavanjem specifične površine i poroznosti

dolazi do bolje fotokatalitičke aktivnosti materijala. Elektronska struktura materijala značajno utiče na brzinu rekombinacije pozitivnih šupljina i elektrona i sprečavanje brze rekombinacije vodi do poboljšanja fotoaktivnosti.

2.8.1. Dopiranje TiO₂ heteroatomima

Jedna od najčešće primenjivanih metoda modifikacije fotokatalizatora za poboljšanje optičkih osobina i brzine rekombinacije fotogenerisanih naelektrisanja jeste dopiranje TiO₂ prelaznim metalima, retkim zemaljama i plemenitim metalima, kao i nekim nemetalima. U procesu dopiranja, metalna (titanijum) ili nemetalna (kiseonik) komponenta se zamenjuje heteroatomom, pri čemu se vodi računa da se zadrži kristalna struktura materijala, tako da heteroatom treba da ima sličan radijus i naelektrisanje. Iz tog razloga je lakše supstituisati Ti⁴⁺ katjon, nego O²⁻ anjom sličnog jonskog radijusa i naelektrisanja (*Chen, Mao, 2007*). Fotokatalitička aktivnost dopiranog TiO₂ zavisi od prirode i koncentracije dopanta, kao i od metode pripreme i termalnog tretmana. Ovako modifikovani katalizatori se pripremaju na neki od predloženih načina sinteze, najčešće sol-gel metodom, dodavanjem odgovarajućih sola dopanta.

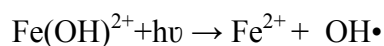
2.8.1.1. Dopiranje TiO₂ prelaznim metalima

Prema IUPAC-ovoj definiciji, prelazni metali se definišu kao elementi čiji atomi imaju nepopunjene d-orbitale ili mogu da formiraju katjone sa delimično popunjenim d-orbitalama. Karakteristika prelaznih metala je da se javljaju u dva ili više oksidacionih stanja, pri čemu se ona razlikuju za po jedan. Upravo ova njihova osobina dovodi do unapređenja fotokatalitičke aktivnosti TiO₂, kada se koriste kao dopanti. Na primer, sposobnost gvožđa (Fe) da formira Fe⁴⁺/Fe³⁺/Fe²⁺ jone inhibira rekombinaciju fotogenerisanih naelektrisanja, pošto deluje kao „zamka” i za elektrone i za šupljine. Jonski radijus Fe³⁺ (0,79 Å) je vrlo sličan radijusu Ti⁴⁺ (0,75 Å), tako da se lako inkorporira u kristalnu rešetku TiO₂ (*Sathishkumar et al., 2011*). Dopiranje prelaznim metalima sužava energetski procep materijala, pa se apsorpcija katalizatora pomera u vidljivu oblast. Fotokatalitička degradacija organskih zagađivača pod vidljivim svetlom moguća je i sa TiO₂ dopiranim kobaltom (*Hamal, Klabunde, 2011*), bakrom (*Colon et al., 2006*), vanadijumom (*Klosek, Raftery, 2001*), volframom (*Couselo et al., 2008*).

Inkorporacija prelaznih metala vodi do pomeranja oblasti apsorpcije usled prelaska elektrona iz d-orbitala metala u provodnu ili valentnu traku TiO₂.

Iz svih literaturnih navoda se može doći do zaključka da postoji optimalna koncentracija dopanta za najbolji fotokatalitički učinak modifikovanog katalizatora. Kada je koncentracija dopanta suviše visoka, brzina rekombinacije fotogenerisanih naelektrisanja se ponovo povećava, jer je udaljenost između jona dopanta koji predstavljaju „zamke” za naelektrisanja suviše mala. U ovom slučaju, verovatnoća rekombinacije elektrona i šupljina se povećava na njihovom putu do površine katalizatora, pa se fotokatalitička aktivnost smanjuje, jer se sve reakcije odigravaju samo na površini (*Teh, Mohamed, 2011*).

U slučaju kada se kao dopant koristi gvožđe, moguće je iskoristiti modifikovani katalizator za heterogeni foto-Fentonski proces. U klasičnom foto-Fentonskom procesu koristi se kombinacija vodonik-peroksida i soli gvožđa. Ova metoda uključuje katalitičku dekompoziciju H₂O₂ u prisustvu fero jona, pri čemu kao rezultat nastaju hidroksilni radikali. Formiranje hidroksilnih radikala i regeneracija Fe²⁺ fotoredukcijom do Fe³⁺ mogu biti predstavljeni reakcijama:



Homogeni foto-Fentonski proces zahteva da pH vrednost rastvora bude ispod 3, kako bi se izbeglo formiranje nerastvornog Fe(OH)₃. Takođe, nakon tretmana je potrebno ukloniti rastvorene jone gvožđa. Zato heterogeni proces pruža mogućnost rada u širokom opsegu pH, katalizator se lakše odvaja nakon procesa, a postoji i dodatni katalitički efekat samog TiO₂. Mazille i saradnici su pokazali da kombinacija ova dva procesa može da ima i sinergijski efekat (*Mazille et al., 2009*).

2.8.1.2. Dopiranje TiO₂ plemenitim metalima

Plemeniti metali kao što su Pt, Pd, Rh i Au su suviše skupi da bi se koristili za modifikacije katalizatora koji bi imao široku primenu. Istraživanja su uglavnom usmerena na TiO₂ dopiran srebrom, zbog većeg praktičnog značaja. Pošto je jonski radijus Ag⁺ jona (1,2 Å) mnogo veći od radijusa Ti⁴⁺, Ag⁺ joni ne mogu da ulaze u kristalnu strukturu anatasa

umesto Ti^{4+} . Ag^+ joni su uniformno dispergovani kroz proces sušenja gela, a potom počinju da migriraju ka površini u toku termalnog tretmana. Na kraju se joni srebra akumuliraju na površini katalizatora i zbog visoke vrednosti redoks potencijala i visoke temperature, dolazi do njihove redukcije do Ag^0 (Chao *et al.*, 2003). Adsorpcija katalizatora se pomera u vidljivi oblast, usled pojave površinskog plazmona zbog prisustva nanočestica elementarnog srebra.

Do istog rezultata su došli i Loganathan i saradnici (Loganathan *et al.*, 2011). Oni su ispitivali osobine dopiranog TiO_2 jonima Ag, Pt i Au i zaključili da sva tri elementa formiraju nanoelementarne čestice na površini. Njihova fotokatalitička aktivnost se može poredati u niz: Ag dopiran TiO_2 < Pt dopiran TiO_2 < Au dopiran TiO_2 , što je u skladu sa njihovim vrednostima elektronegativnosti. Metali na površini deluju kao „zamke” za elektrone i na taj način sprečavaju njihovu rekombinaciju sa pozitivnim šupljinama.

TiO_2 se retko dopira plemenitim metalima, pre svega zbog njihove cene, ali i zbog činjenice da se kao efikasnija pokazala modifikacija katalizatora njihovom depozicijom na površini, o čemu će kasnije biti reči.

2.8.1.3. Dopiranje TiO_2 retkim zemljama

U retke zemlje se svrstavaju metali koji imaju delimično popunjene 4f-orbitale i nepopunjene 5d-orbitale. Lantanidi su poznati po osobini da grade komplekse sa različitim Lewis-ovim bazama kao što su amini, aldehidi, alkoholi, tioli i drugi, interakcijom ovih funkcionalnih grupa sa njihovim f-orbitalama. Na taj način inkorporacija jona lantanida u matriks TiO_2 obezbeđuje koncentrovanje molekula zagađivača na površini katalizatora. Pošto je adsorpcija preduslov za odigravanje fotokatalitičke degradacije, dopiranje lantanidima dovodi po povećanja aktivnosti katalizatora (Teh, Mohamed, 2011; Zhang *et al.*, 2005; Kumaresan *et al.*, 2011; Ranjit *et al.*, 2001).

Takođe, dopiranje lantanidima smanjuje brzinu rekombinacije naelektrisanja, jer njihove 4f-orbitale predstavljaju akceptor elektrona. Ukoliko dopant ima polu-popunjenu orbitalu, kao što je slučaj kod Gd^{3+} , uzimajući u obzir stabilnost takve konfiguracije, prihvatanje fotoekscitovanog elektrona narušava polu-popunjenu konfiguracija i sistem teži da se vrati u stabilnije stanje. U tom slučaju elektron se vrlo lako otpušta i prelazi na molekul kiseonika na površini katalizatora, dovodeći do efikasnog razdvajanja fotogenerisanih naelektrisanja.

Pošto je jonski radijus lantanida mnogo veći od radijusa Ti^{4+} , vrlo teško joni dopanta mogu zameniti Ti^{4+} u kristalnoj rešeci. Ipak, u literaturi se na XRD difraktogramima pojavljuju samo pikovi koji se pripisuju anatasnoj fazi, pa se može doći do zaključka ili da je faza lantanida amorfnu ili da je u obliku oksidnih nanoklastera, koji su uniformno dispergovani u TiO_2 ili na površini katalizatora, čija je veličina ispod granice detekcije XRD. Sa druge strane, moguće je da Ti^{4+} supstituiše lantanidni jon u kristalnoj rešeci lantanid-oksida, pa na ovaj način dolazi do stvaranja Ti-O-Ln veze, što je neophodno da bi došlo do stvaranja disbalansa naelektrisanja unutar rešetke, koji vodi do efikasnog razdvajanja naelektrisanja i poboljšanja fotokatalitičke aktivnosti katalizatora (*Livingston, 2005*).

Dopiranje lantanidnim jonima doprinosi i povećanju specifične površine katalizatora i stvaranju mezoporozne strukture. Pri pokušajima sinteze mezoporoznog TiO_2 upotrebom surfaktanata, uvek se javlja problem prilikom pečenja na visokim temperaturama. Termalni tretman je neophodan, kako bi iz amorfne, materijal prešao u kristalnu strukturu, međutim na visokim temperaturama dolazi do totalnog kolapsa mezoporozne strukture usled rasta nanokristalita. Upotrebom lantana kao dopanta, pokazalo se da dolazi do očuvanja mezoporozne strukture. Čist TiO_2 bez dodatka dopanta ima manju specifičnu površinu, prečnik i zapreminu pora, usled kolapsa mezoporozne strukture u toku kalcinacije, dok dopiranje jonima La povećava termalnu stabilnost mezoporoznog TiO_2 . Pokazalo se da prisustvo čak i malih količina La sprečava rast kristalita (*Anpo, Kamat, 2010*).

2.8.1.4. Dopiranje TiO_2 nemetalima

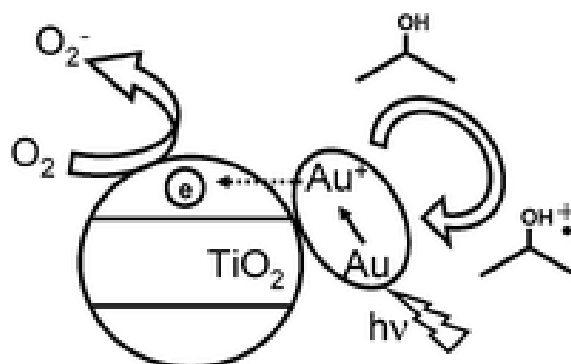
TiO_2 katalizatori dopirani različitim nemetalima, kao što su N (*Asahi et al., 2001*), C (*Sakthivel, Kisch, 2003*), S (*Ohno et al., 2004*), P (*Yu et al., 2003*) i halogeni elementi (*Hong et al., 2005*) pokazali su se kao vrlo efikasni u fotokatalitičkim degradacijama zagađivača sa aktivnošću u vidljivom delu spektra. Pošto je dopiranje nemetalima aktuelna tema tek u nekoliko poslednjih godina, diskusija o njihovim optičkim i fotokatalitičkim osobinama je još uvek otvorena. Dosta kontraverznih eksperimentalnih rezultata se pojavljuje u literaturi. Takođe, teorijske studije i eksperimentalni rezultati najčešće nisu u saglasnosti. Uzrok ovome može biti raznovrsnost metoda pripreme i primene različitih metoda izračunavanja u teorijskom pristupu, a fotokataliza je komplikovan proces koji zavisi od mnogo faktora (*Chen et al., 2009*).

2.8.2. Površinske modifikacije TiO₂

Apsorpcija TiO₂ može biti pomerena u vidljivi deo spektra i površinskim modifikacijama. U ovu svrhu se upotrebljavaju prelazni i plemeniti metali, organske boje ili neorganska jedinjenja sa užim energetskim procepom. U ovom slučaju sam TiO₂ gotovo da nema interakcije sa svetlom, već njegova apsorpcija zavisi samo od optičkih osobina modifikatora. Ključni korak je efikasan prenos naelektrisanja sa ekscitovanog modifikatora na TiO₂ i razdvajanje neelektrisanja.

2.8.2.1. Depozicija metala na površini TiO₂

Depozicije metala, a naročito plemenitih metala Ag, Au, Pt, Pd, na površinu TiO₂ su polje istraživanja koje privlači sve veću pažnju. Dva su osnovna efekta koja donose depozicije plemenitih metala. Prvo, dolazi do smanjenja brzine rekombinacije parova elektron/šupljina, jer su fotogenerisani elektroni „zarobljeni” od strane plemenitih metala. A kao drugo, nanočestice plemenitih metala indukuju snažnu lokalizovanu, površinsku plazmonsku rezonancu, LSRP (LSRP – eng. Localized surface plasmon resonance), koja je odgovorna za apsorpciju u vidljivom delu spektra. Tako na primer pri depoziciji Au dolazi do apsorpcije na talasnoj dužini oko 550 nm. U fotokatalitičkom procesu prvo čestica Au apsorbuje upadni foton kroz LSPR ekscitaciju.

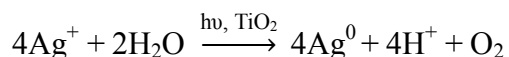


Slika 22. Šematska reprezentacija mehanizma oksidacije organskog jedinjenja pomoću Au površinski modifikovanog TiO₂ pod dejstvom vidljivog zračenja (*Bamwenda et al.*, 1997)

Elektron potom može biti injektovan u provodnu traku TiO₂, pri čemu dolazi do redukcije molekulskog kiseonika koji je adsorbovan na površini katalizatora. Elektron deficitarna čestica Au potom može da oksiduje organsko jedinjenje.

Površinski modifikovani katalizatori se pripremaju na više načina. Pokazalo se da samo dobro dispergovani plemeniti metali na površini TiO₂ vrše svoju funkciju, tako da se mora pronaći odgovarajući način sinteze kako bi se dobile dobro dispergovane nanočestice plemenitih metala, i to ne u obliku tankog filma, već je cilj da se dobiju takozvana ostrva. Vrlo često se koristi depoziciono-precipitaciona metoda. Na primer kao prekursor može da se koristi tetrahlorauratna (III) kiselina H₂AuCl₄, a precipitacija se izvodi pomoću natrijum-hidroksida ili uree u suspenziji čvrstog TiO₂. Zlato se taloži u obliku hidroksida na površini katalizatora, a na temperaturama preko 200 °C prelazi u elementarno zlato. Preporučljiva je upotreba uree za postizanje željene pH vrednosti, jer zagrevanjem rastvora urea se postepeno raspada i polako se postiže povećanje pH vrednosti. Na ovaj način se izbegava naglo, lokalno povećanje pH vrednosti, što može dovesti do precipitacije u rastvoru, umesto na površini katalizatora (*Bamwenda et al.*, 1997).

Za depozicije plemenitih metala veoma često se koristi fotodepozicija (*Chan i Barteau*, 2005). U prisustvu TiO₂ i UV zračenja dolazi do fotoredukcije jona plemenitih metala. Redukciju vrši elektron nastao pod dejstvom UV zračenja na TiO₂:



Nastala pozitivna šupljina prihvata elektron iz molekula vode, koji se nalazi adsorbovan na površini, dajući H⁺ i molekul kiseonika.

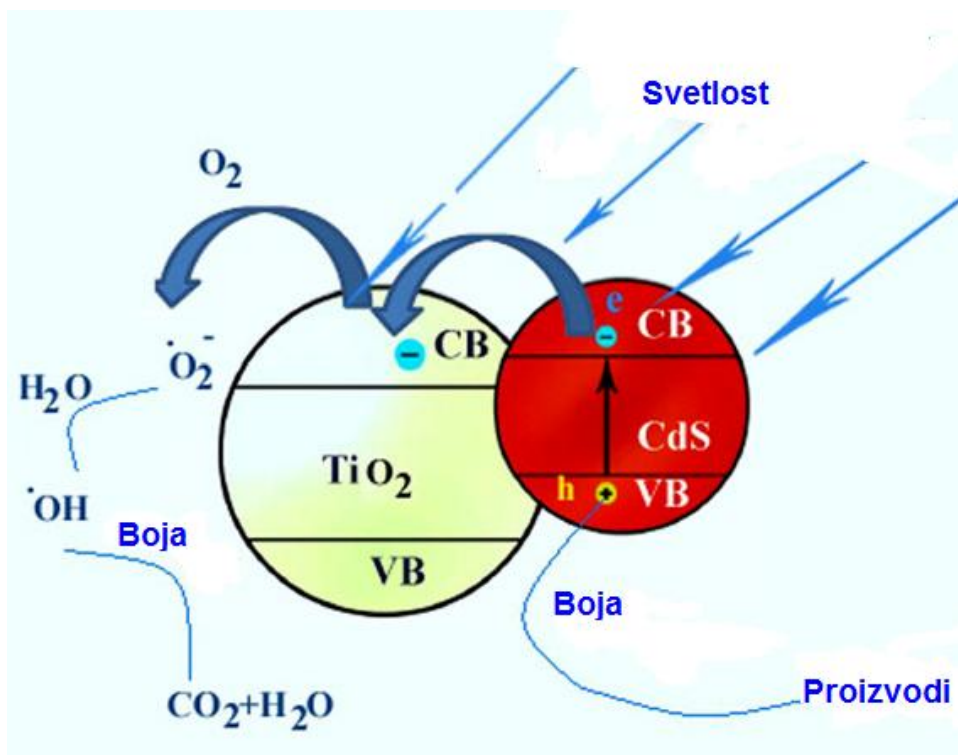
Veoma je jednostavna metoda impregnacije, gde se katalizator dodaje u vodeni rastvor odgovarajuće soli metala. Potom se rastvarač upari do suva na rotacionom uparivaču pod sniženim pritiskom. Dobijena pasta se suši i potom kalcinuje. Međutim, ovom metodom se dobijaju mnogo veći agregati i loša disperzija na površini katalizatora, u odnosu na depoziciono-precipitacionu metodu i fotodepoziciju (*Bamwenda et al.*, 1997).

2.8.2.2. Kompozitni fotokatalizatori

Apsorpcija katalizatora u vidljivom delu spektra se može postići i kuplovanjem TiO₂ sa nekim drugim poluprovodničkim materijalom koji je aktivan u vidljivoj oblasti. Osim

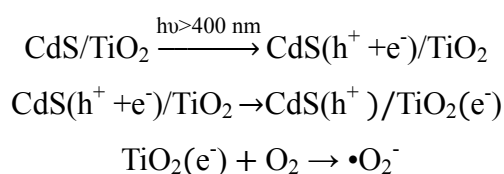
poboljšanja optičkih osobina, kuplovanjem se postiže i smanjenje brzine rekombinacije, jer dodirna površina između dva različita materijala omogućuje efikasnije razdvajanje elektrona i šupljina. U ovu svrhu se koriste ZrO_2 , SnO_2 , WO_3 , $ZnFe_2O_4$, CdS , PbS , Ag_2S , Sb_2S_3 , Bi_2S_3 ...

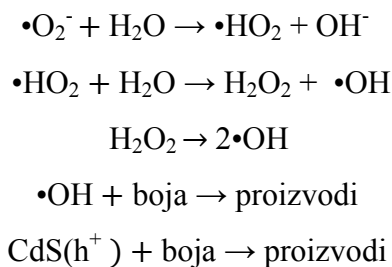
Ghows i *Entezari* (*Ghows, Entezari, 2011*) su sintetisali CdS/TiO_2 nanokompozitni materijal za degradaciju tekstilne boje Reactive Black 5, primenom Sunčevog zračenja. Sam CdS ima idealan energetske procep za primenu u fotokatalizi, ali je u rastvoru vrlo nestabilan prema fotokoroziji. U kompozitnom materijalu sa TiO_2 se značajno povećava njegova fotostabilnost. Mehanizam je predložen na Slici 23. Ova struktura je poznata pod nazivom jezgro-omotač i na njihovom dodiru površina može doći do prenosa elektrona sa fotoekscitovanog CdS u provodnu traku TiO_2 . Na ovaj način dolazi do efikasnog razdvajanja naelektrisanja i do unapređenja fotoaktivnosti.



Slika 23. Mehanizam interakcija jezgra i omotača kompozitnog CdS/TiO_2 katalizatora za degradaciju molekula boje (*Ghows, Entezari, 2011*)

Mehanizam degradacije se može predstaviti sledećim reakcijama:





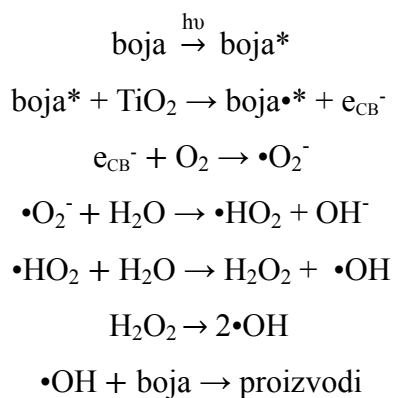
Sinteza nanokompozitnih materijala se izvodi uglavnom nekom od sol-gel metoda, na primer ultrazvučna metoda je pogodna, jer se izbegava stvaranje velikih agregata i ovom metodom se dobijaju uniformni slojevi nanočestica omotača.

2.8.2.3. Modifikacije TiO₂ organskim bojama

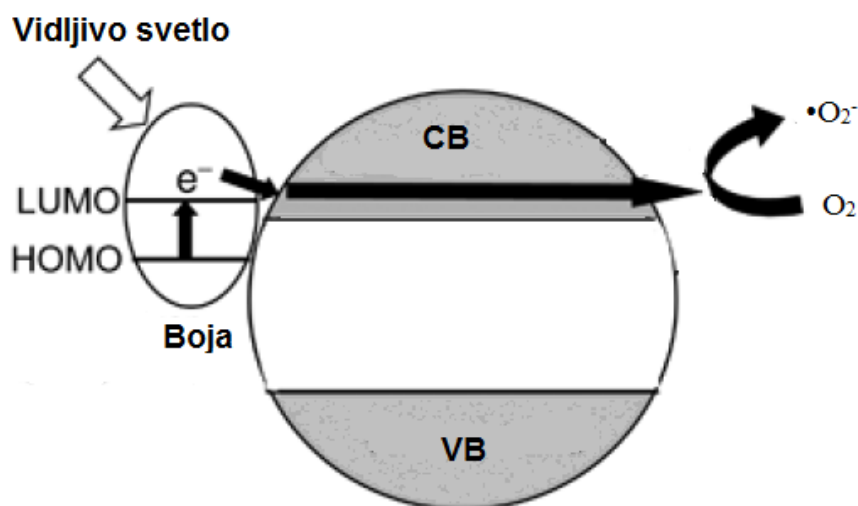
Jedan od najnovijih pristupa u modifikacijama fotokatalizatora na bazi TiO₂, koji se pokazao kao vrlo efikasan, jeste površinsko modifikovanje organskim bojama. Obično se upotrebljavaju boje koje su kompleksi prelaznih metala, kao što su ftalocijanini, metaloporfirini i polipiridinski kompleksi. Metalni centri boja uključuju Ru(II), Zn(II), Mg(II), Fe(II), i Al(III), dok su ligandi azotna heterociklična jedinjenja sa delokalizovanim π ili aromatičnim cikličnim sistemima (*Chen, Mao, 2007*).

Organske boje su vezane za površinu TiO₂ različitim interakcijama funkcionalnih grupa boje i TiO₂ supstrata: a) kovalentno vezivanje, direktnim povezivanjem funkcionalnih grupa boje ili preko vezivnih mostova; b) elektrostatičkim interakcijama, jon-par ili donorsko-akceptorske interakcije; c) vodoničnim vezama; d) *van der Waals*-ovim interakcijama... Većina boja se povezuje na prvi način. Grupe kao što su silanolna grupa (-O-Si-), amidna (-NH-(C=O)-), karboksilna (-O-(C=O)-), i fosfonatna (-O-(HPO₂)-) formiraju stabilne kovalentne veze sa površinskim hidroksilnim grupama TiO₂ (*Pelaez et al., 2012*).

Mehanizam degradacije kod ovako modifikovanih katalizatora se bazira na apsorpciji vidljivog zračenja i ekscitaciji boje, pri čemu dolazi do prelaza elektrona iz HOMO u LUMO orbitalu molekula boje. Potom dolazi do transfera ekscitovanog elektrona u provodnu traku TiO₂, a molekul boje prelazi u radikal katjon. Ovde TiO₂ ima samo ulogu akceptora elektrona, a njegova valentna traka ostaje nepromenjena. Naravno, da bi proces bio moguć, LUMO orbitala boje mora biti negativnija od provodne trake TiO₂. Transfer elektrona je vrlo brz proces i traje obično desetak femtosekundi, a potom reaguje sa adsorbovanim kiseonikom na površini TiO₂, pri čemu se formira superoksid anjon radikal O₂^{•-}:



Mehanizam se može predstaviti i šematski (Slika 24):



Slika 24. Mehanizam fotokatalitičkog procesa pomoću TiO_2 modifikovanog organskom bojom (Chen, Mao, 2007)

Boje koje se upotrebljavaju za modifikaciju moraju da ispunjavaju nekoliko uslova. Boja treba da ima dobre apsorpcione sposobnosti i da apsorbuje u širokom spektralnom opsegu. Takođe, ekscitovano stanje boje treba da ima što duži život, kako bi se povećala verovatnoća da će doći do prelaska elektrona u provodnu traku TiO_2 .

2.9. Metode karakterizacije fotokatalizatora

2.9.1. Rendgenska strukturna analiza (XRD – eng. X-ray diffraction)

XRD je nedestruktivna analitička tehnika koja se upotrebljava za karakterizaciju kristalnih materijala. Ovaj metod služi za identifikaciju i kvantitavnu analizu kristalnih faza i procenu veličine kristalita i napetosti u kristalnoj rešeci. Kristalne faze se identifikuju na osnovu dobijenih difraktograma, koji se potom porede sa difrakcionim podacima u internacionalnoj bazi podataka. Svaka čvrsta kristalna supstanca daje karakterističan difraktogram. Ova tehnika je takođe korisna za karakterizaciju čvrstih heterogenih smesa, za određivanje relativne zastupljenosti kristalnih jedinjenja ili faza.

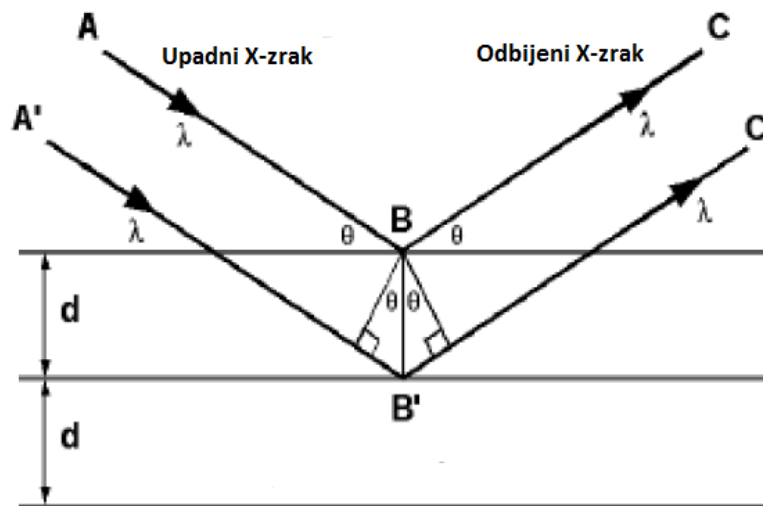
Kada monohromatsko X-zračenje prolazi kroz kristalni uzorak, dolazi do interakcije sa elektronima u atomima, što uzrokuje skretanje zraka sa prvobitne putanje. Ako je materijal kristaličan, odnosno atomi su organizovani u ravni i rastojanja između atoma su istog reda veličine kao talasna dužina X-zraka, doći će do njihove interferencije. U ovoj metodi određuje se ugao Θ , ugao koji formiraju i upadni i odbijeni zrak sa fiksnom kristalnom ravni.

Kada dođe do konstruktivne interferencije između X-zraka i uzorka, važi *Bragg-ov zakon* (*David et al.*, 1992):

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

gde je λ talasna dužina upadnog zračenja, n je ceo pozitivan broj, d je rastojanje između ravni i θ je ugao između upadnog zraka i ravni (Slika 25).

Upadni ugao se podešava rotiranjem kristala u odnosu na upadni snop, talasna dužina ima konstantnu vrednost, tako da može da se odredi interplanarno rastojanje d . Intenzitet reflektovanog zraka zavisi od intenziteta upadnog zraka i koncentracije elektrona reflektujuće ravni.



Slika 25. Bragg-ov zakon. Odbijeni X-zraci pokazuju konstruktivnu interferenciju kada je razlika između rastojanja ABC i A'B'C' jednaka celobrojnemu umnošku talasne dužine λ (David et al., 1992)

Iz ovoga je jasno da jedinjenja različite formule ili jedinične ćelije imaju različita d rastojanja i intenzitete refleksije, tako da se dobijeni difraktogrami i intenziteti mogu koristiti za identifikaciju specifične kristalne faze.

Na osnovu podataka dobijenih iz difraktograma, mogu se računati veličine kristalita prema Scherrer-ovoj formuli:

$$d_{hkl} = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta}$$

gde je d_{hkl} veličina (nm) čestice u vertikalnom pravcu na odgovarajuću ravan rešetke, λ talasna dužina upadnog zračenja, θ je ugao između upadnog zraka i ravni i β širina pika na polovini od maksimalnog intenziteta. Ova formula je zadovoljavajuća kada se porede veličine kristalita različitih uzoraka koji pripadaju istoj seriji, ali treba je koristiti sa oprezom kada su nam potrebne apsolutne veličine, jer na širenja pikova mogu uticati i drugi faktori, o čemu će posle biti reči. Stoga se preporučuje poređenje sa veličinama čestice koje su dobijene nekom drugom tehnikom, na primer pomoću SEM ili TEM analize.

Znači, kod kristalnih materijala položaj difrakcionih linija određen je parametrima jedinične ćelije (a , b , c , α , β , γ), dok relativni intenzitet zavisi od rasporeda i vrste atoma (jona) u jediničnoj ćeliji. Difraktogrami realnih kristala, kod kojih postoje različite vrste defekata tj. odstupanja od idealne periodičnosti u tri dimenzije, razlikuju se od difraktograma

u idealnom slučaju. Defekti kristalne strukture imaju za posledicu širenje i pomeranje difrakcionih linija kao i njihovu asimetriju. Treba napomenuti da pri širenju difrakcionih linija dolazi do smanjenja njihovog maksimalnog intenziteta. Pored defekata u kristalnoj strukturi uzroci širenja linija mogu biti: neidealna optika, disperzija (postojanje više talasnih dužina), transparentija uzorka, necentriranost samog uzorka. Uticaj defekata na širenje i oblik difrakcionih linija razmatra se u okviru tri kategorije: veličina kristalita, naprezanje kristalne strukture i defekti pakovanja tzv. “greške” što je veličina kristalita manja, difrakcione linije su šire i obrnuto. Druga vrsta defekta kristalne strukture, koja utiče i na širenje i na pomeranje linija, je posledica razlike (Δd) u međuravanskim rastojanjima jedne familije ravni tzv. efekat mikronapreznja (eng. strain). Najčešći ali ne i jedini uzrok distorzije elementarne ćelije (mikronapreznja) je prisustvo dislokacija. Takođe, defekti pakovanja, kao što je prisustvo male količine primesnog elementa (dopanta), uzrokuju pojavu asimetrije i pomeranje difrakcionih linija.

Difrakcione linije u sebi sadrže informacije o svim pomenutim efektima i teško se može razgraničiti koji defekti i u kojoj meri utiču na širenje i pomeranje difrakcionih linija. Međutim, ukoliko poredimo katalizatore dobijene različitim metodama sinteze ili sa različitim primesama (dopantima), može se pretpostaviti koji uticaji postaju dominantni. Stoga je XRD nezamenljiva metoda za objašnjenje razlika u njihovoj fotokatalitičkoj aktivnosti, jer različiti defekti u kristalnoj strukturi utiču na mehanizam fotokatalize i XRD rezultati mogu da posluže za optimizaciju uslova sinteze (Fahlman, 2011).

2.9.2. Rendgenska fotoelektronska spektroskopija (XPS – eng. X-ray photoelectron spectroscopy)

XPS predstavlja hemijsku analizu površine materijala koja se bazira na određivanju energije elektrona koje materijal emituje nakon dejstva X-zraka. Koriste se X-zraci energije 200-2000 eV. Tehnika se bazira na pravilu, jedan foton-jedan elektron, što znači da jedan foton izaziva izbacivanje jednog elektrona. Energija fotona je data *Einstein*-ovim izrazom:

$$E=hu$$

gde je h *Planck*-ova konstanta ($6,62 \cdot 10^{-34}$ Js) i u je frekvencija (Hz) zračenja.

Fotoelektronska spektroskopija koristi monohromatski izvor zračenja (fotoni fiksne energije). Atomi uzorka apsorbuju emitovane fotone u visokom vakuumu, pri čemu dolazi do jonizacije i emisije elektrona iz unutrašnjih nivoa. Potom se pomoću odgovarajućeg detektora meri distribucija kinetičke energije fotoelektrona i dobija se fotoelektronski spektar. Proces se odvija u visokom vakuumu kako ne bi dolazilo da sudara fotoelektrona sa molekulima gasa, što bi dovelo do pogrešnih rezultata merenja. Znajući kinetičku energiju emitovanih elektrona (KE) i energiju primarnih fotona ($h\nu$), može se odrediti energija jonizacije za svaki emitovani elektron (EJ):

$$KE = h\nu - EJ$$

Položaji pikova u spektru predstavljeni kao zavisnost emisionog intenziteta od energije jonizacije, daju informaciju o atomskom sastavu površine uzorka. Takođe, intenzitet pikova je proporcionalan koncentraciji elemenata, tako da ova tehnika omogućava i kvantitativnu analizu površine.

Tačna vrednost energije jonizacije elektrona ne zavisi samo od nivoa sa kog dolazi do fotoemisije, već i od formalnog oksidacionog stanja atoma i lokalnog hemijskog i fizičkog okruženja. Promene u jednom ili drugom, izazivaju mala pomeranja položaja pikova u spektru i nazivaju se hemijskim pomeranjem. Takva pomeranja u XPS spektru su lako uočljiva, jer ova tehnika ima visoku rezoluciju (energetski nivoi imaju tačno definisanu energiju).

Atomi u višem oksidacionom stanju imaju veće energije jonizacije, zbog dodatnog privlačenja fotoemitovanog elektrona od strane jezgra. Ova mogućnost razlikovanja oksidacionih stanja i hemijskog okruženja predstavlja ogromnu vrednost ove tehnike.

U praksi je ponekad ograničena mogućnost da se uoče razlike kod pikova koji pokazuju samo mala hemijska pomeranja zbog širine pikova, koja je određena kombinacijom faktora: sama priroda datog energetskog nivoa, širina snopa X-zraka i rezolucija analizatora.

Iz XPS spektara mogu se dobiti vrlo korisne informacije za objašnjenje razlika u fotoaktivnosti različitih TiO_2 materijala. Na primer, može se dobiti kvantitativan odnos Ti^{3+}/Ti^{4+} . Ti^{3+} predstavlja mesto na površini materijala gde dolazi do adsorpcije kiseonika, a takođe predstavlja mesto gde fotogenerisani elektroni ostaju zarobljeni. To znači da se može očekivati da što više ima Ti^{3+} na površini nekog TiO_2 materijala, on će pokazivati veću fotokatalitičku moć. Pored ovoga, vrlo važan faktor za aktivnost katalizatora je koncentracija –OH grupa na površini. Pomoću XPS tehnike može se odrediti koncentracija $Ti^{4+}-O$, $Ti^{3+}-O$, $O-H$ grupa. Površinske –OH grupe predstavljaju mesto zarobljavanja fotogenerisanih

šupljina. U toku fotokatalitičkog procesa dolazi do transfera fotogenerisanih elektrona na površinu i ako je na površini akumulirana velika koncentracija generisanih šupljina, povećava se mogućnost za rekombinaciju, pa se smanjuje aktivnost katalizatora. Stoga je fotokatalitička moć najviša kada je odnos Ti^{3+}/OH približno jednak 1. I pored visoke koncentracije Ti^{3+} , ako i $-OH$ grupe nisu prisutne na površini, brz rekombinacioni proces nije sprečen. Tako se tumačenjem XPS spektara mogu objasniti na primer razlike u fotoaktivnosti TiO_2 katalizatora pečenih na različitim temperaturama, jer sa promenom temperature dolazi do promene odnosa Ti^{3+}/OH (Xiao-Quana et al., 2005).

2.9.3. Difuzna refleksiona spektroskopija (DRS – eng. Diffuse Reflectance Spectroscopy)

DRS tehnika se bazira na interakciji UV ili vidljive svetlosti sa čvrstim uzorkom, od čije površine se svetlosni zrak odbija u svim pravcima. Refleksioni spektar se dobija sakupljanjem i analizom elektromagnetnog zračenja reflektovanog sa površine kao funkcija talasne dužine. Kubelka–Munkova teorija se koristi za analizu difuznih refleksionih spektara.

Kada upadni zrak svetlosti prođe kroz uzorak, javlja se reemisija sa difuzno-reflektujućeg uzorka i ona predstavlja količnik intenziteta reflektovane i upadne svetlosti:

$$R = I/I_0$$

gde je R apsolutna reemisija, I intenzitet reflektovanog zračenja, a I_0 intenzitet upadnog zraka. Savršeno difuzno-reflektujuća površina bi imala $R = 1(100\%)$. Pošto nije praktično meriti R , obično se meri relativna reemisija, R' u odnosu na standard, $BaSO_4$:

$$R' = R_{uzorka}/R_{standarda}$$

Jasno je da je difuzno-refleksioni spektar različit od njegovog spektra apsorpcije, zbog višestrukih refleksija na površini uzorka. Fotoapsorpcija je veoma važan parametar u fotokatalizi, jer predstavlja prvi korak fotohemijske reakcije, ali je vrlo teško dobiti apsorpcioni spektar čvrstog uzorka. U literaturi se apsorpcija kao funkcija talasne dužine najčešće predstavlja kao Kubelka–Munk funkcija. Apsorbanca se definiše kao $\log(I/I_0)$, gde su I i I_0 intenziteti upadne i propuštene svetlosti. Kada se fotoapsorpcija meri u refleksionom

modu, I predstavlja refleksijski intenzitet, a I_0 je refleksija standardnog materijala, kao što je BaSO₄. U ovu svrhu se upotrebljava *Kubelka-Munk* (KM) funkcija:

$$F(R_\infty) = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{\alpha}{s}$$

gde je R_∞ difuzna refleksija (I/I_0), α apsorpcioni koeficijent u cm^{-1} i s faktor rasejanja. Korišćenje jedinica apsorbanca kada se merenja vrše u refleksionom modu nije ispravno, jer apsorbanca može da se definiše samo kada je smanjenje intenziteta svetlosti izazvano fotoapsorpcijom, ali ne i rasejanjem (*Ohtani, 2010*).

U fotokatalizi, naročito kada se radi o dopiranim materijalima, veoma je važno određivanje energetskog procepa materijala. Energetski procep se definiše kao minimalna energija upadne svetlosti koja je potrebna da izazove prelazak elektrona iz najviše zauzete molekulske orbitale (HOMO) u najnižu praznu molekulsku orbitalu (LUMO). Postoje dva osnovna tipa elektronskih prelaza, direktni i indirektni. Kod direktnog prelaza potrebna je samo ekscitaciona energija fotona, dok indirektni prelaz zahteva dodatno usklađivanje vibracija i energiju iz kristalne rešetke (fonon).

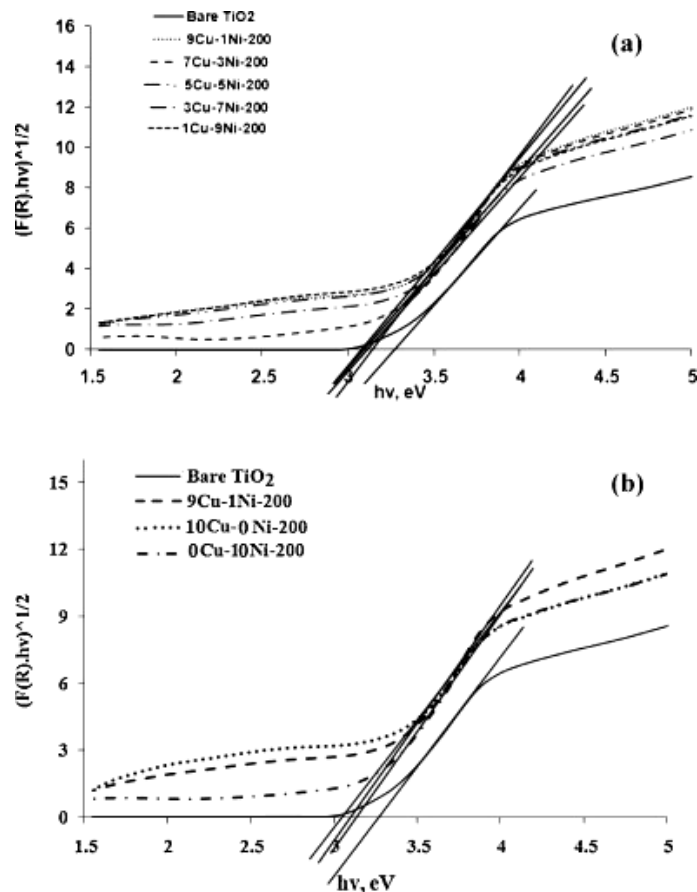
Vrednost energetskog procepa se određuje na sledeći način:

$$\alpha = \frac{(h\nu - E_g)^\eta}{h\nu}$$

gde je α apsorpcioni koeficijent, $h\nu$ energija upadnog zračenja i E_g energetski procep. Promenljiva η zavisi od tipa prelaza izazvanog apsorpcijom fotona. Uzima se da ima sledeće vrednosti: $1/2$ kada je prelaz direktan i dozvoljen; $3/2$ kada je prelaz direktan i zabranjen; 2 kada je prelaz indirektni i dozvoljen i 3 kada je prelaz indirektni i zabranjen. U slučaju TiO₂, obično se smatra da je $\eta = 2$ (*Barton et al., 1999*).

Eksperimentalni podaci dobijeni difuznom refleksijom ne mogu se direktno koristiti za određivanje apsorpcionog koeficijenta α , zbog doprinosa rasejanja spektrima refleksije. Koeficijent rasejanja s , međutim, zavisi u maloj meri od energije i može da se smatra da je $F(R_\infty)$ proporcionalna apsorpcionom koeficijentu u uskom opsegu energije, koji sadrži i energetski procep. Tako da se energetski procep može odrediti iz zavisnosti $(F(R_\infty) \cdot h\nu)^{1/\eta}$ od $h\nu$. Eksperimentalna vrednost energetskog procepa se dobija kao odsečak na x-osi tangente na linearni deo ove zavisnosti.

Određivanje optičkih osobina ima veliki značaj naročito kod modifikovanih TiO₂ materijala. Pošto je ekonomski aspekt vrlo bitan za industrijsku primenu katalizatora, danas se posvećuje sve veća pažnja modifikacijama TiO₂ kako bi se sintetisali materijali koji apsorbuju i vidljivi deo spektra svetlosti, a ne samo UV region i kako bi se moglo koristiti prirodno Sunčevo zračenje u fotokatalitičkim procesima.



Slika 26. Transformisana *Kubelka-Munk* funkcija i određivanje energetske procepa za različite modifikovane TiO₂ (Riaz *et al.*, 2012)

2.9.4. Specifična površina i poroznost TiO₂ materijala

Specifična površina i poroznost materijala su vrlo važni parametri u heterogenoj fotokatalizi. Ove veličine se određuju praćenjem sorpcije nereaktivnih gasova (azot, argon, kripton...) na niskim temperaturama na površini katalizatora.

Pre izvođenja eksperimenta sorpcije, površina materijala mora biti oslobođena od svih adsorbovanih nečistoća kao što su voda ili ulje. Ovaj proces se naziva degasiranje i izvodi se smeštanjem uzorka u staklenu komoru i zagrevanjem u vakuumu, ili pri protoku suvog,

inertnog gasa. Kada je ovaj proces završen, uzorak se termostatira na konstantnu temperaturu, najčešće pomoću tečnog azota, a potom se dodaju male količine gasa (adsorbata) u koracima.

Molekuli adsorbata vrlo brzo nađu put do površine svake pore u materijalu (adsorbent). Ovi molekuli mogu da se odbijaju ili da se vežu za površinu. Za molekule gasa koji se vežu, kažemo da su adsorbovani. U zavisnosti od snage interakcija, adsorpcioni proces može biti fizički (slabe interakcije) ili hemijski (jake interakcije). Hemijska sorpcija se još naziva ireverzibilna ili hemisorpcija i podrazumeva stvaranje hemijske veze, tako da je ograničena na formiranje samo jednog sloja na površini. Zbog formiranja hemijske veze između molekula adsorbata i specifičnih mesta na površini, molekuli gasa ne mogu da se kreću slobodno po površini, što omogućava određivanje aktivnih mesta na katalizatoru jednostavnim merenjem količine hemiadsorbovanog gasa (*Zhao et al.*, 2013).

Fizička ili reverzibilna adsorpcija ima osobine koje omogućavaju određivanje specifične površine i poroznosti materijala:

- Tokom fizičke adsorpcije ne dolazi ni do kakvih strukturnih promena na površini;
- Za razliku od hemisorpcije, fizička adsorpcija vodi do formiranja više od jednog sloja adsorbata na površini. Tako i pore mogu biti u potpunosti ispunjene molekulima gasa i može se određivati njihova zapremina;
- Na povišenim temperaturama ne dolazi do fizičke adsorpcije ili je ona zanemarljiva, tako da može da se pripremi čista površina katalizatora za merenja;
- Ravnoteža kod ove vrste adsorpcije se uspostavlja brzo, pošto ne postoji aktivaciona energija, kao što je slučaj kod hemisorpcije. Izuzetak je adsorpcija u malim porama, gde difuzija ograničava brzinu adsorpcije;
- Fizička adsorpcija je potpuno reverzibilan proces, tako da mogu da se ispituju i proces adsorpcije i proces desorpcije;
- Fizička adsorpcija molekula nije ograničena samo na specifična mesta i prekriva čitavu površinu i iz tog razloga daje mogućnost određivanja specifične površine materijala.

Rezultati merenja se izražavaju u obliku adsorpciono-desorpcione izoterme. Ona predstavlja meru molarne količine gasa n (ili standardna zapremina gasa V_{α}) koja je utrošena ili otpuštena, na konstantnoj temperaturi kao funkcija pritiska. Kako bi se povećala količina adsorbovanih molekula gasa, obično se test izvodi na kriogenim temperaturama, najčešće na tački ključanja tečnog azota ($-195,80$ °C na pritisku od 1 atm). Konvencionalno se količina adsorbovanog gasa izražava kao zapremina na standardnoj temperaturi i pritisku (0 °C i 760

Torr), dok se pritisak izražava kao relativan, gde je pritisak gasa P podeljen sa pritiskom zasićenja P_0 na temperaturi testa. Zavisnost V_α od P/P_0 daje mnogo informacija o strukturi adsorbenta na osnovu oblika funkcije.

Teorija koja se koristi kako bi se dobile informacije o specifičnoj površini materijala i distribuciji pora iz eksperimentalno dobijene adsorpcione izoterme je poznata kao BET teorija, koja je dobila ime po naučnicima *Brunauer, Emmett i Teller*-u. Osnovna jednačina BET teorije:

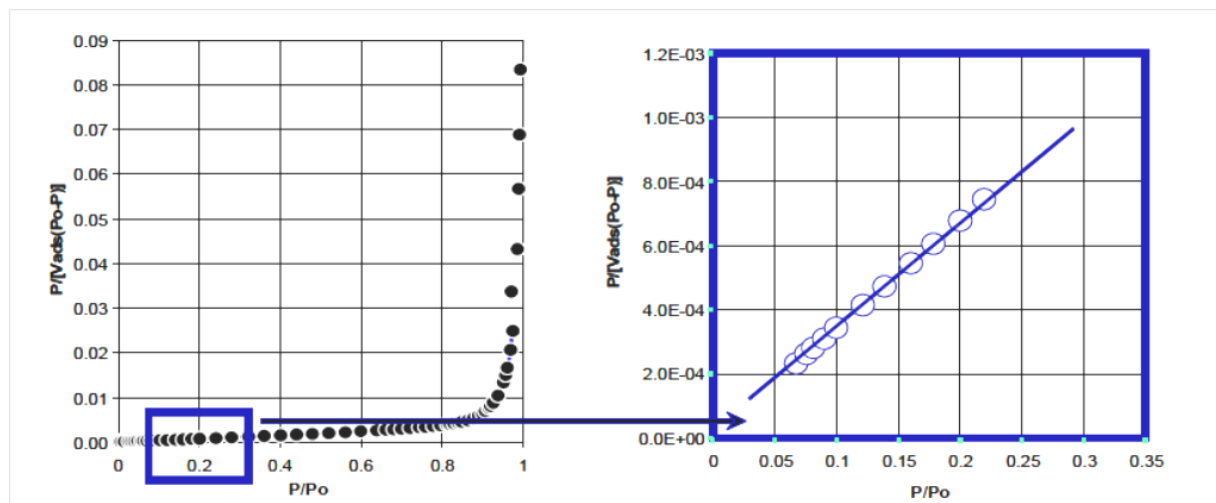
$$V_\alpha = \frac{V_m C P}{(P_0 - P) \left[1 + (C-1) \frac{P}{P_0} \right]}$$

gde je V_α zapremina adsorbovanog gasa na pritisku P , V_m zapremina monosloja, P je pritisak gasa, P_0 je pritisak gasa pri zasićenju i C je konstanta koja se odnosi na razliku između molarne slobodne energije adsorpcije prvog sloja i slobodne energije kondenzacije.

Ova jednačina takođe može da se napiše i u formi:

$$\frac{P}{V_\alpha(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right)$$

Izoterme se prikazuju prema ovoj zavisnosti:



Slika 27. Primer adsorpciono-desorpcione izoterme sa regresionom pravom za linearni deo

(Zhao et al., 2013)

Izoterme za većinu čvrstih materijala, kada se kao gas koristi azot, pokazuju linearni deo u opsegu $0.05 < P/P_0 < 0.35$. Iz nagiba i odsečka ove prave, moguće je izračunati količinu

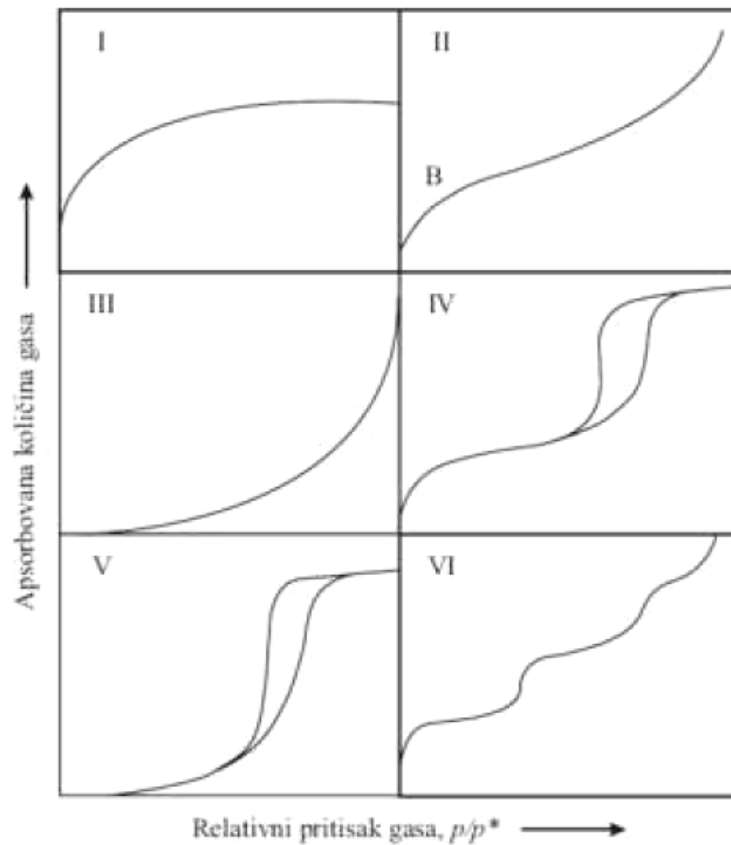
adsorbata koja odgovara prvom monosloju, V_m , i C parametar. Pošto je površina koju zauzima jedan molekul N_2 $16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$, lako je dobiti vrednost specifične površine BET:

$$\text{BET} = \frac{V_m N_A S_{N_2}}{22,414 \text{ g}}$$

gde je N_A Avogadrov broj, S_{N_2} površina koju zauzima jedan molekul N_2 , 22,414 zapremina (dm^3) koju zauzima 1 mol gasa pri standardnim uslovima i g predstavlja masu uzorka (g).

Pored adsorpcione izoterme, prati se i desorpcija gasa sa sniženjem relativnog pritiska. Prema tipu izoterme moguće je doći do zaključka o veličini, distribuciji veličine pora i njihovom obliku. Na osnovu oblika adsorpciono-desorpcione izoterme napravljena je IUPAC-ova klasifikacija (Slika 28):

- I - odgovara mikroporoznim materijalima (npr. zeoliti i aktivni ugalj), gde plato odgovara završetku formiranja monosloja. Tipična za materijale sa dimenzijama pora reda veličine nekoliko prečnika molekula gasa (manjih od 2,5 nm);
- II - karakteriše najveći broj čvrstih materijala, tipičan je za neporozne materijale (pore veće od 20 nm) i polimolekularnu adsorpciju;
- III - konveksna u odnosu na osu pritiska i pokazuje postepeno povećanje brzine adsorpcije što ukazuje na jaču interakciju molekula adsorbat-adsorbat i adsorbat-adsorbent. Nije pogodna za određivanje specifične površine i javlja se kod malog broja materijala;
- IV - karakteriše mezoporozne materijale kod kojih dolazi do višemolekularne adsorpcije i do kapilarne kondenzacije adsorbata na višim relativnim pritiscima. Tipična za porozne materijale sa porama prečnika od 2,5 -20 nm;
- V - konvesna u odnosu na osu relativnog pritiska i karakteristična za slabe adsorbat-adsorbent interakcije. Tipična za mikroporozne i mezoporozne čvrste materijale;
- VI - Predstavljena kao hipotetička adsorpciona izoterma. Pretpostavlja se da se ovaj oblik izoterme pojavljuje kod adsorpcije na ekstremno homogenim, neporoznim površinama gde kapacitet jednog monosloja odgovara visini stepenice izoterme.



Slika 28. IUPAC klasifikacija izotermi (*Sing et al.*, 1985)

Odavde se vidi da materijali bez velikih pora (mezopora) pokazuju totalnu reverzibilnost pri desorpciji (I, II, III), dok mezopore uzrokuju pojavu histereziisa (IV, V).

Uzrok pojave histereziisne petlje je kapilarna kondenzacija (*Sing et al.*, 1985). U ovom slučaju dolazi do kondenzacije iz gasne faze na pritisku ispod vrednosti za zasićeni napon pare, usled povećanog broja *van der Waals*-ovih interakcija između molekula gasa u skućenom prostoru unutar kapilare. Kada dođe do kondenzacije, istovremeno se stvara menisk na dodiru faza tečnost-gas i do uspostavljanja ravnoteže ispod pritiska zasićenja pare. Kao i za bilo koji dodir površina tečnost-gas koji uključuje menisk, *Kelvin*-ova jednačina opisuje razliku između ravnotežnog i zasićenog napona pare (*Park et al.*, 2003):

$$\ln \frac{P}{P^*} = - \frac{2\gamma V_M \cos\theta}{R T r_m}$$

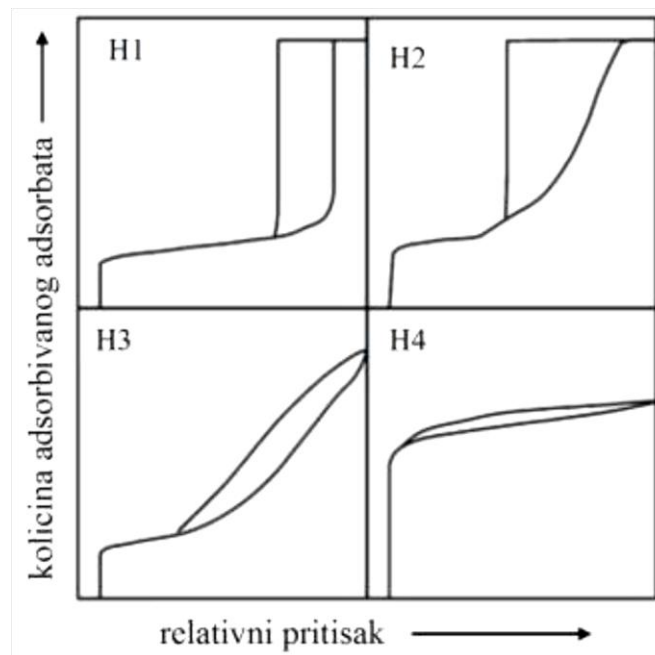
gde je γ površinski napon na granici tečne i gasne faze, V_M molarna zapremina tečnosti, θ ugao kvašenja za datu tečnost i čvrstu površinu, R je univerzalna gasna konstanta, T temperatura i r_m Kelvin-ov poluprečnik pore, to jest poluprečnik zakrivljenosti.

Kelvin-ova jednačina predstavlja zavisnost sniženja napona pare od poluprečnika zakrivljenosti, odnosno poluprečnika pore, usled činjenice da je napon pare gasa na ravnoj površini, P^* , viši od napona pare iznad konkavne površine, P , kakva je u pori ispunjenoj tečnošću. Stoga se kapilarna kondenzacija i kapilarno isparavanje odvijaju na različitim relativnim pritiscima, što vodi do nastanka histerezisa. Raspodele pora po prečnicima kod mezoporoznih materijala se najčešće određuje pomoću BJH metode (BJH - *Barret, Joyner i Halend*), koja je bazirana na *Kelvin*-ovoj jednačini i konceptu pražnjenja pora - desorpcionoj grani izoterme.

Oblik histerezisne petlje zavisi od oblika pora, pa je IUPAC izvršio raspodelu (Slika 29):

- H1 tip – pore su cilindričnog oblika sa definisanom geometrijom;
- H2 tip – pokazuje prisustvo mreže kompleksnih međupovezanih mezopora različitih dimenzija;
- H3 tip – prisustvo agregata pločastih čestica koji formiraju neuniformne pore tipa proreza;
- H4 tip – prisustvo aglomerata kristalita koji formiraju mezoporoznu strukuru

Informacije o specifičnoj površini, veličini, obliku i distribuciji pora fotokatalizatora su vrlo bitne, jer od ovih osobina zavisi adsorpcija molekula zagađivača na površini, što je preduslov za odigravanje reakcije degradacije. Na ovaj način se mogu objasniti razlike u adsorpciji i fotokatalitičkoj aktivnosti katalizatora koji su pripremljeni na različite načine, pojasniti mehanizme i lakše odabrati optimalni uslovi za pripremu.



Slika 29. IUPAC klasifikacija histerezisnih petlji (Sing *et al.*, 1985)

2.9.5. Elektronska mikroskopija

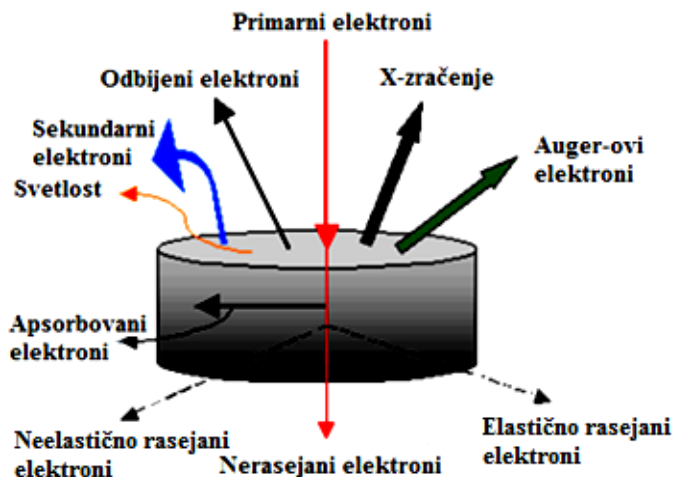
Pošto je talasna dužina vidljivog zračenja $\sim 10^2\text{-}10^3$ nm, moć razdvajanja optičke mikroskopije je zbog difrakcije ograničena na detalje strukture istog reda veličine, što spada u domen ispitivanja makroskopskih defekata. Umesto vidljive svetlosti i optičkih sočiva, koji se koriste u optičkoj mikroskopiji, za dobijanje uveličane slike objekta kod elektronskog mikroskopa, koristi se snop elektrona koji se usmerava i fokusira uz pomoć elektromagnetnog polja.

Elektronska mikroskopija se zasniva na talasnim svojstvima elektrona. Louis *de Broglie* je predložio izraz za talasnu dužinu elektrona:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{(m/v)}$$

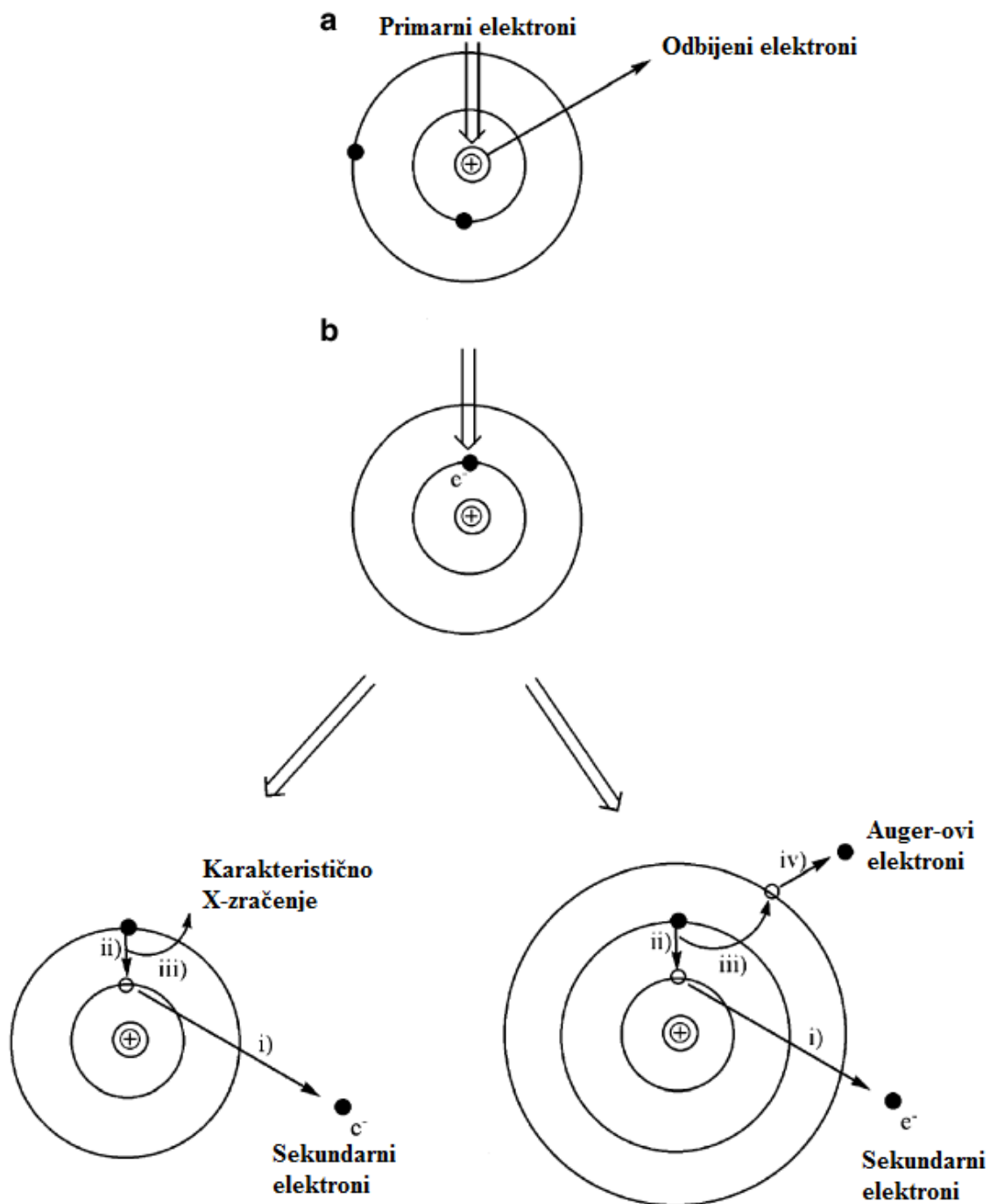
gde je *Planck*-ova konstanta $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Js, p predstavlja moment, m masu i v je brzina elektrona. Da bi se mogao raspoznati objekat veličine 10^{-9} m (1 nm), potrebno je na njega usmeriti elektrone koji će imati brzinu približno $100\,000$ ms^{-1} . Ubrzavanje elektrona do potrebnih brzina za ovu svrhu zahteva veliki napon (50 - 100 000 V). Elektronska mikroskopija se zasniva na ubrzanju elektrona ovako visokim naponom i daje informacije o

topografiji (površinske karakteristike objekta), morfologiji (oblik i veličina čestica materijala), sastavu (elementarni sastav jedinjenja) i kristalografskim osobinama (kako su atomi uređeni u materijalu).



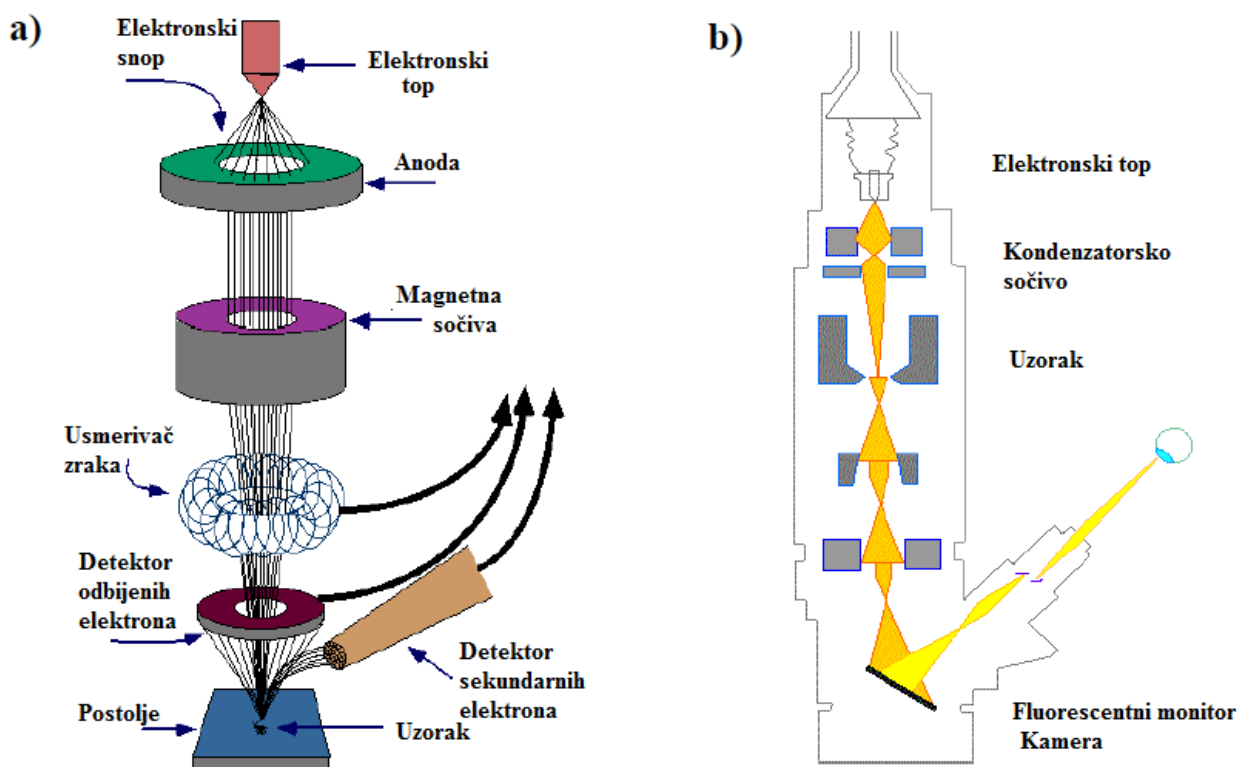
Slika 30. Interakcija elektronskog snopa i uzorka (Fahlman, 2011)

Kada elektronski snop interaguje sa atomima u uzorku, može doći do dva tipa rasejanja: elastičnog i neelastičnog (Slika 30). U prvom slučaju menja se samo putanja elektrona usled sudara sa jezgrom atoma, dolazi do njihovog odbijanja, a kinetička energija i brzina ostaju nepromenjene. To su takozvani odbijeni elektroni. U slučaju neelastičnog rasejanja, primarni elektroni u sudarima predaju deo svoje energije elektronima u materijalu, a potom dolazi do njihove emisije iz materijala u vidu sekundarnih elektrona, koji obično imaju energiju manju od 50 eV. Sekundarni elektroni su uvek praćeni karakterističnim X-zracima ili Auger-ovim elektronima. U neelastičnom rasejanju dolazi do jonizacije unutrašnjih elektrona pri sudarima (elektrona u blizini jezgra), pri čemu iza elektrona ostaje pozitivna šupljina, čime je energija tog atoma značajno povećana, što je vrlo nestabilno stanje. Spoljašnji elektron popunjava ovu šupljinu, pri čemu popunjava nivo znatno niže energije, pa postoje dva načina da se oslobodi višak energije: emitovanje X-zračenja ili ova energija može biti iskorišćena da se izbací drugi spoljašnji elektron iz atoma, koji se zove Auger-ov elektron (Fahlman, 2011). Procesi pri ovim interakcijama dati su na Slici 31.



Slika 31. Tipovi mogućih interakcija između primarnih elektrona i a) jezgara atoma uzorka i b) elektrona površinskih atoma u uzorku (Fahlman, 2011)

Kao što se može videti sa Slike 30, ovim interakcijama se dobija ogromna količina informacija. Danas postoji veliki broj mikroskopskih tehnika koje se zasnivaju na nekoj od ovih interakcija, a dve svakako najvažnije tehnike su skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM – eng. Scanning electron microscopy) i transmisiona elektronska mikroskopija (TEM – eng. Transmission electron microscopy). Osnovna razlika između ove dve tehnike je što se SEM tehnika zasniva na proučavanju sekundarnih i odbijenih elektrona, a TEM se bavi elektronima koji prolaze kroz uzorak, elastično ili neelastično rasejanim elektronima koji se detektuju sa suprotne strane u odnosu na upadni elektronski snop. Znači osnovna razlika je položaj uzorka u mikroskopu, kao što se može videti sa Slike 32. U obe tehnike primenjuju se zračenje elektronima, ali za stvaranje slike se koriste različiti mehanizmi: SEM skenira površinu preparata - sliku oblikuje detekcijom elektrona koji se odbijaju od spoljašnje površine preparata, a TEM oblikuje sliku pomoću elektrona koji se propuštaju kroz preparat.



Slika 32. Skica instrumenata: a) SEM i b) TEM (Egerton, 2005)

Oba instrumenta moraju da rade u visokom vakuumu (10^{-7} - 10^{-8} Pa), kako bi se izbegla bilo koja vrsta sudara između elektrona i atoma, koji ne potiču iz uzorka. Osnovne

komponente instrumenata su zajedničke za SEM i TEM: elektronski top, koji može biti termo-jonski ili emisija poljem, metalne blende i magnetna sočiva, neophodna da ograniče i fokusiraju elektronski snop prema uzorku.

Elektronski top proizvodi snop elektrona, čija je kinetička energija dovoljna da prodru kroz tanak uzorak, što je neophodno u slučaju TEM tehnike. Top se sastoji od izvora elektrona, koji je poznat i pod nazivom katoda zbog visokog negativnog napona i komore za ubrzanje elektrona. Postoji nekoliko različitih elektronskih izvora. Veoma često se upotrebljavaju termojonski izvori. U ovom slučaju je izvor elektrona volframska žica u obliku latiničnog slova v, koja je smeštena u keramičko postolje. Žica se zagreva jednosmernom strujom na temperaturu oko 2700 K, na kojoj volfram emituje elektrone u vakuum i ovaj proces je poznat pod nazivom termojonska emisija. Takođe se umesto volframske žice može upotrebljavati i lantan-heksaborid, u obliku kratke šipke koja je zašiljena na vrhu, sa kog se emituju elektroni. LaB₆ kristal ne mora da se zagreva na tako visoke temperature kao volfram, radna temperatura je 1400-2000 K. Postavlja se isto u keramičko postolje, pa se u istom aparatu mogu po izboru koristiti ova dva izvora. Ipak, lantan-heksaborid je vrlo osetljiv na tragove kiseonika za razliku od volframa, tako da zahteva visoki vakuum ($< 10^{-4}$ Pa). U poređenju sa volframskom žicom, ovaj izvor je znatno skuplji, ali ima svoje prednosti. On proizvodi istu gustinu elektrona sa znatno manje površine u odnosu na volfram, pa kao rezultat nastaje snop znatno veće elektronske gustine, čime se dobija kvalitetnija slika.

Emisija elektrona može biti povećana primenom elektrostatičkog polja na površinu katode i primena ovakvih izvora se naziva emisija poljem. Dve su osnovne konstrukcije ovakvih emitera: *Schottky* izvori i hladna emisija. *Schottky* izvori kombinuju toplotnu i emisiju poljem. Kod emisije poljem upotrebljava se takozvana ekstraktorska anoda, koja je naelektrisana pozitivno u odnosu na vrh izvora i na taj način se stvara ubrzavajuće polje koje deluje na vrh izvora. Ovo polje snižava visinu potencijalne barijere (koja zadržava elektrone unutar katode) i naziva se *Schottky* efekat. Kao rezultat značajno se povećava gustina emitovanih elektrona. Kod *Schottky* izvora vrh volframske žice se prevlači cirkonijum-oksidiom, čime se povećava električna provodljivost i potrebno je da se zagreva na temperaturu od oko 1800 K, pri čemu se dobija zadovoljavajuća emisija. Znači, kod *Schottky* izvora elektroni su emitovani i zbog termalne ekscitacije i zbog primenjenog električnog polja na vrh izvora ekstraktorske elektrode. Kod hladne emisije, primenjeno polje na vrh katode je povećano toliko da širina potencijalne barijere postaje dovoljno mala da elektroni napuštaju površinu kroz proces kvantno-mehaničkog tunelovanja. Pošto u ovom slučaju dolazi do

emisije elektrona na sobnoj temperaturi, ne dolazi do isparavanja volframa, pa volframski filament može da se koristi čak i godinama bez zamene. Ipak, hladna emisija zahteva ultra-visoki vakuum ($\sim 10^{-8}$ Pa) kako bi sistem bio stabilan, što značajno povećava cenu instrumenta. Ukoliko krenemo od volframskog filameta do hladne emisije, efektivni prečnik i emitujuća površina izvora se smanjuju, pa se povećava gustina elektrona, čime se dobija veći kvalitet slike.

Emitovani elektroni se potom ubrzavaju prema anodi, koja ima funkciju propuštanja elektrona tačno definisanih energija. Elektronski snop fokusira se sistemom elektromagnetnih sočiva (kalemova) smeštenih u središnjem delu mikroskopske kolone. Otklon snopa omogućuju elektromagnetni kalemovi smešteni pri dnu mikroskopske kolone (Egerton, 2005).

2.9.5.1. SEM – Skenirajuća elektronska mikroskopija

U ovoj vrsti mikroskopije skeniranje površine se ostvaruje prelaženjem uskog snopa (primarnih) elektrona preko površine uzorka. U svakoj tački uzorka u interakciji elektrona primarnog snopa i molekula (atoma) uzorka dolazi do stvaranja “signala” koji se detektuje. Pri interakciji upadnih elektrona sa atomima ispitivanog uzorka dolazi do njihovog rasejanja i do jonizacije atoma uzorka. Produkt jonizacije su sekundarni elektroni, koji su uvek praćeni karakterističnim X-zracima koji nastaju u rekombinacionim procesima u samom atomu. Pored njih kao proizvod nastaju i Auger-ovi elektroni i odbijeni elektroni.

Ova tehnika daje topografsku sliku uzorka, ali interakcije elektronskog snopa nisu ograničene samo na samu površinu, već elektroni inereaguju i sa dubljim slojevima uzorka. Da bi nastale čestice učestvovala u stvaranju slike i hemijske analize, moraju dospeti do detektora koji se nalazi iznad površine uzorka. Relativne energije čestica se kreću u nizu:

Auger-ovi < sekundarni < odbijeni elektroni < X-zračenje.

Čestice najmanje energije neće dospeti do površine iz dubljih slojeva uzorka. Na primer, Auger-ovi elektroni emitovani iz dubljih slojeva uzorka gube energiju kroz sudare sa atomima uzorka pre nego što stignu do detektora. Kao rezultat, SEM je vrlo osetljiva tehnika za određivanje hemijskog sastava samo za površinske slojeve, 50-100 Å. Maksimalna dubina sekundarnih elektrona koji stižu do detektora je 5 nm za metale i oko 50 nm za izolatore. Na jačinu interakcije utiče gustina upadnog snopa elektrona, kao i priroda i gustina uzorka.

Slika nastaje kao rezultat emisije različitog broja sekundarnih elektrona koji imaju dovoljno energije da stignu do detektora, gde se indukuje električni signal koji se pojačava i digitalizuje. Kao rezultat, na ekranu se pojavljuje topografska slika površine ispitivanog objekta. Pored „bright-field” slika koje nastaju emisijom sekundarnih elektrona, odbijeni elektroni se mogu koristiti za određivanje kristalografskih osobina površine uzorka. SEM se takođe može koristiti za elementalnu analizu i hemijski mapping površine uzorka, upotrebom EDS (EDS – eng. Energy dispersive X-ray spectroscopy), detekcijom X-zraka, pošto su oni karakteristični za svaki element. Ipak, EDS analiza nije uspešna u slučaju elemenata malog atomskog broj ($Z < 11$), kao što su B, C, N, O, F. U ovom slučaju može da se primeni merenje energije Auger-ovih elektrona, kao karakterističnih signala za svaki element, ali pošto imaju relativno nisku energiju, većina ovih elektrona iz dubljih slojeva je apsorbovana. Tako ovaj signal predstavlja meru hemijskog sastava na samoj površini, koji može biti drugačiji od sastava u dubljim slojevima. Na primer, većina materijala na površini adsorbuje nekoliko slojeva vode i ugljovodonika na vazduhu. SEM-om se obično snimaju provodni materijali dok je za neprovodne materijale potrebna posebna priprema. Uobičajena tehnika pripreme neprovodnih materijala je nanošenje nanometarskog sloja provodnog materijala kao što su Au i Pt na uzorak, ili njihovim rasprskivanjem po uzorku. Ova druga metoda može da ošteti osetljivije uzorke, pa se u zavisnosti od samog uzorka koriste različiti načini pripreme. Uzorak se stavlja u komoru, na provodnik od ugljenika u atmosferu inertnog gasa argona (Ar). Katoda- omotač komore je od zlata i služi za oblaganje uzorka ovim metalom. Kada se elektrode priključe na jak napon, argon će se jonizovati. Joni Ar^+ će udarati u katodu i izbijati atome Au koji će oblagati uzorak.

2.9.5.2. TEM - Transmisiona elektronska spektroskopija

Kada ubrzavajući potencijal ima vrednost između 100 kV i 300 kV, nastaju visoko energetske elektroni koji mogu da prođu kroz uzorak debljine nekoliko mikrona (μm). Dok SEM tehnika daje sliku površine objekta, TEM daje sliku kroz objekat. TEM oblikuje sliku pomoću elektrona koji se propuštaju kroz preparat: nerasejanih i elastično rasejanih (difraktovanih) elektrona (Slika 30). Kada upadni elektroni prođu kroz tanak uzorak bez ikakve interakcije, oni se nazivaju nerasejanim elektronima. Ovi elektroni zadržavaju prvobitnu putanju. Ako se ovakvi elektroni, koji prolaze kroz uzorak netaknuti, odaberu da formiraju sliku, nastaje takozvana „bright-field” slika. Slika ispitivanog dela uzorka koji ne

sadrži atome, kao što su različite šupljine, se pojavljuje kao svetliji region u odnosu na ostatak slike. Ovo se postiže tako što se blenda podese da propušta samo nedifraktovane elektrone. Drugi deo upadnih elektrona skreće sa svoje putanje, usled elastičnih sudara sa atomima (bez gubitka energije). Ukoliko se blenda podese da propušta difraktovane elektrone, regioni uzorka u kojima dolazi do snažne difrakcije, biće prikazani na slici kao svetli, a regioni bez interakcija kao tamni. Ovakav način formiranja slike je poznat pod nazivom „dark-field”. Ovi elektroni su difraktovani prema *Bragg*-ovom zakonu i prolazeći kroz uzorak, daju difraktogram za nanometarski region uzorka iz koga se dobijaju informacije o orijentaciji i uređenju atoma i faza koje su prisutne u ispitivanom delu uzorka. Kod TEM-a visoke rezolucije (HRTEM – eng. High resolution TEM) kombinuje se detekcija obe vrste elektrona. Slika se u ovom slučaju formira kao interferencija transmitovanih i difraktovanih elektronskih talasa koji izlaze iz uzorka. Ova tehnika omogućava stvaranje slike sa rezolucijom ispod 0,1 nm, pri čemu se dobijaju vrlo korisne informacije na nivou atomske strukture. Na ovaj način nastaje dvodimenzionalna slika kristala sa svim defektima.

Elektroni koji učestvuju u neelastičnim sudarima prolaze kroz uzorak i gube deo svoje energije u interakcijama. Ovi elektroni mogu da se iskoriste za određivanje elementalnog sastava uzorka, pomoću spektroskopa kao dodatnog dela instrumenta. Ova tehnika se naziva EELS (EELS – eng. Electron Energy Loss Spectroscopy). Na ovaj način može da se odabere veoma mali deo uzorka koji se analizira, a takođe odabirom elektrona sa odgovarajućim „gubitkom” energije, može se dobiti distribucija odgovarajućeg elementa u uzorku.

Zbog interakcija elektrona upadnog zraka sa atomima uzorka, uzorci koji se pripremaju za TEM analizu moraju biti izuzetno tanki, kako bi elektroni bili propušteni kroz uzorak. Debljina uzorka mora biti u opsegu od 10 nm do 1 μ m. Instrument koji se najčešće koristi za tu svrhu naziva se ultramikrotom i opremljen je dijamantnim nožem - može seći preseke debljine do 20 nm (*Fultz, Howe, 2008*).

Razvoj elektronske mikroskopije je dao mogućnost proučavanja materijala i fenomena sa rezolucijom na nanometarskom nivou, što je dovelo do mnogo dubljeg razumevanja nanostrukturisanih materijala. TEM i XDR su centralne tehnike za određivanje strukture i veličine jedinične ćelije i ostalih parametara kristalne rešetke. SEM daje nezamenljive informacije o morfologiji, veličini i distribuciji veličine čestica nanomaterijala. Takođe, TEM može dati informacije o veličini i obliku pora materijala. Ipak, informacije o veličini, obliku čestice, kristalografske osobine, hemijski sastav se odnose samo na ispitivani region uzorka, i uvek ih treba porediti sa rezultatima drugih tehnika, kako bi se potvrdilo da je mikroskopska

slika reprezentativna za čitav uzorak. Elektronski mikroskopi su zahtevni u pogledu tehničke podrške jer zahtevaju ekstremno stabilan napon i struju, ultra-vakuumski sistem (uzorci moraju biti u vakuumu kako molekuli koji se nalaze u vazduhu ne bi ometali elektronski snop) i stalno hlađenje detektorskog sistema vodom. Zbog velike osetljivosti na vibracije i spoljna magnetna polja moraju se držati u posebnim prostorijama.

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1. Materijali

3.1.1. Sinteza dopiranih mezoporoznih TiO₂ katalizatora

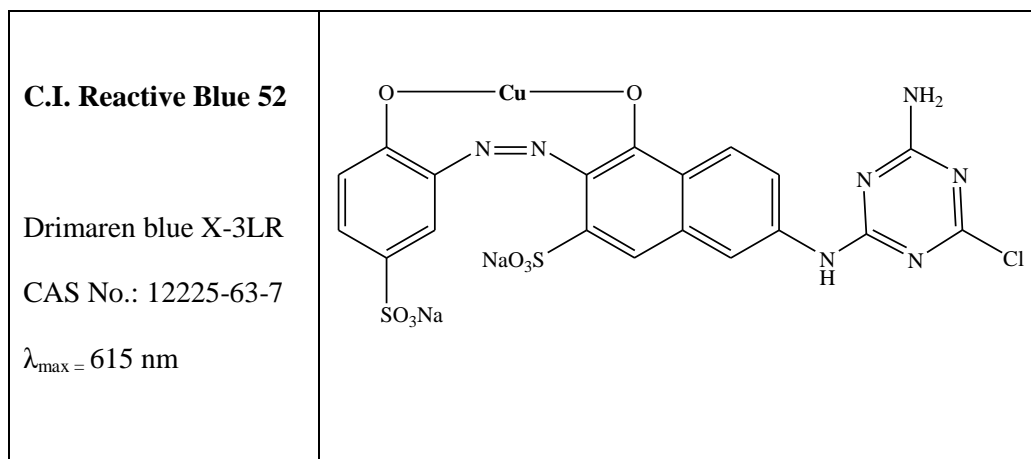
Za sintezu katalizatora kao prekursor je korišćen titanijum-tetrahlorid, TiCl₄, 98% (*Sigma-Aldrich*, Nemačka). Lantan(III)-nitrat heksahidrat, La(NO₃)₃•6H₂O (*Merck*, Nemačka), amonijum-metavanadat, NH₄VO₃ (*Merck*, Nemačka) i gvožđe(III)-hlorid heksahidrat, FeCl₃•6H₂O (*Merck*, Nemačka) su korišćeni za dopiranje katalizatora odgovarajućim katjonima. Za postizanje odgovarajuće pH vrednosti rastvora u procesu sinteze, korišćen je amonijum-hidroksid, NH₄OH, 25% (*Sigma-Aldrich*, Nemačka).

3.1.2. Određivanje sadržaja dopanata u sintetisanim katalizatorima

Za pripremu uzoraka za određivanje sadržaja dopanata u katalizatorima korišćene su sumporna kiselina, H₂SO₄, 98%, azotna kiselina, HNO₃, 65% i fluorovodonična kiselina, HF, 50%. Sve korišćene kiseline su analitičke čistoće, proizvođača Carlo Erba, Italija. Za kalibraciju aparata prilikom određivanja koncentracije metala ICP-OES tehnikom korišćeni su sertifikovani multielementarni ICP-OES standardi: Multi-Element Plasma Standard Solution 4, Specpure®, Semiquantitative Standard 1, Specpure®, Vanadium plasma standard solution, Specpure® i Titanium plasma standard solution, Specpure® (*Alfa Aesar*, Nemačka).

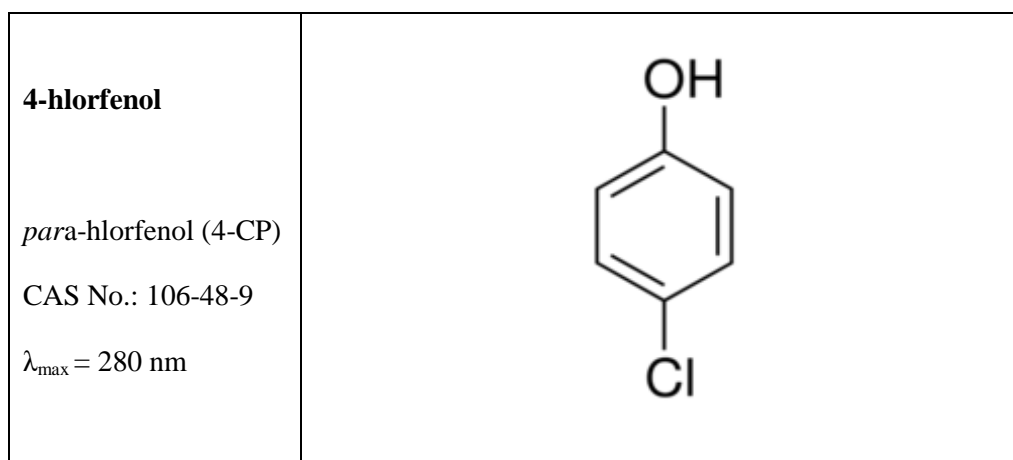
3.1.3. Reaktivna tekstilna boja Reactive Blue 52 i 4-hlorfenol

Za ispitivanje fotokatalitičke moći sintetisanih katalizatora kao model jedinjenja korišćeni su reaktivna tekstilna boja Reactive Blue 52 i 4-hlorfenol. Reactive Blue 52 proizvođača *Clariant* (Švajcarska) je korišćena iz originalnog pakovanja bez prethodne pripreme. Molekulska struktura i karakteristike ove boje su prikazane na Slici 33. Pre ispitivanja efikasnosti dekolorizacije, snimljen je UV-VIS spektar vodenog rastvora boje, u cilju provere talasnih dužina pri kojoj je apsorbancija najveća, λ_{max} (Prilog I).



Slika 33. Strukturna formula i osnovne karakteristike reaktivne tekstilne boje Reactive Blue52

4-hlorfenol, $\geq 99\%$, (*Sigma-Aldrich*, Nemačka) je takođe korišćen bez prethodne pripreme i njegova strukturna formula je data na Slici 34. Za određivanje njegove koncentracije hromatografskom metodom korišćeni su acetonitril i voda HPLC čistoće (*Sigma-Aldrich*, Nemačka).



Slika 34. Strukturna formula i osnovne karakteristike 4-hlorfenola

3.1.4 Ostale hemikalije

U eksperimentu poređenja metoda sinteze TiO₂ katalizatora, u sol-gel metodi sa modifikovanim prekursorom, kao prekursor je korišćen titanijum-izopropoksid, Ti[OCH(CH₃)₂]₄, 97% (*Sigma-Aldrich*, Nemačka) i glacijalna sirćetna kiselina, CH₃COOH, 100% (*Merck*, Nemačka). U eksperimentima ispitivanja efikasnosti sintetisanih katalizatora korišćen je i vodonik-peroksid, H₂O₂, 30% (*Carlo Erba*, Italija) i komercijalno dostupni TiO₂ Degussa P25 za poređenje efikasnosti (*Degussa*, Japan). Za podešavanje početne vrednosti pH rastvora korišćeni su sumporna kiselina, H₂SO₄, 98% (*Carlo Erba*, Italija) i natrijum-hidroksid, NaOH (*Sigma Aldrich*, Nemačka). Za kalibraciju pH-metra korišćeni su biftalatni (pH 4,01) i fosfatni (pH 7,00) puferi (*Carlo Erba*, Italija). Svi rastvori su pravljani u dejonizovanoj vodi koja je imala provodljivost od 0,5 do 1,0 μS/cm.

3.2. Sinteza i karakterizacija dopiranih TiO₂ katalizatora

3.2.1. Sinteza dopiranih TiO₂ katalizatora

Svi dopirani katalizatori su pripremljeni hidrotermalnom metodom potpomognutom mikrotalasima. U eksperimentu poređenja metoda sinteze, TiO₂ katalizatori su osim hidrotermalno mikrotalasnom metodom pripremljeni i klasičnom sol-gel metodom i sol-gel metodom sa modifikovanim prekursorom.

3.2.1.1. Sinteza TiO₂ katalizatora hidrotermalnom metodom potpomognutom mikrotalasima

Titanijum-tetrahlorid je dodat u jednoj porciji u smešu vode sa ledom (TiCl₄:H₂O (V/V) 1:10), pri čemu je dobijen homogeni rastvor. Potom je ovom rastvoru dodavan u kapima amonijum-hidroksid (25%), uz intenzivno mešanje na sobnoj temperaturi. Amonijum-hidroksid je dodavan, sve dok nije postignuta pH vrednost rastvora oko 7. Kada se postigne ova vrednost pH, dolazi do nagle precipitacije. Dobijena suspenzija je zatim prebačena u teflonsku kivetu, koja je zatvorena i smeštena u mikrotalasni reaktor (*ETHOS 1 Milestone sa segmentiranim rotorom HPR-1000/10S*, Italija), za dalji hidrotermalni tretman. Sadržaj je u zatvorenoj kiveti na visokom pritisku (do 100 bara) postepeno zagrevan 10 minuta do 150 °C,

a potom je 15 minuta održavan na konstantnoj temperaturi od 150 °C. Posle hlađenja sadržaja u kiveti do sobne temperature, kivete su otvorene i precipitat je odvojen od rastvora centrifugiranjem (5000 obrtaja u minuti, 10 minuta). Nakon toga je precipitat ispiran vodom kako bi se uklonili zaostali hloridni joni, koji mogu negativno da utiču na kristalnu strukturu krajnjeg proizvoda. Ispiranje je vršeno sve do negativne kvalitativne reakcije na prisustvo hloridnih jona pomoću rastvora srebro-nitrata (Prilog II). U poslednjoj fazi je talog sušen na 80 °C 5 sati, a potom pečen na 500 °C u toku 10 sati.

Dopirani katalizatori su pripremljeni na isti način, uključujući dodatak odgovarajućih količina soli dopanata u vodeni rastvor pre dodatka titanijum-tetrahlorida. U prvom delu rada sintetisani su katalizatori dopirani jonima lantana i kodopirani lantanom i vanadijumom, kako bi se utvrdio doprinos dodatka još jednog dopanta na fotokatalitičku aktivnost. U drugom delu rada, sintetisani su katalizatori dopirani jonima gvožđa, da bi se ispitala njihova mogućnost primene u heterogenom foto-Fentonskom procesu.

3.2.1.2. Sinteza TiO₂ katalizatora klasičnom sol-gel metodom

U klasičnoj sol-gel sintezi, suspenzija je dobijena na gore opisani način, rastvaranjem TiCl₄ u vodi i dodavanjem NH₄OH u kapima do postizanja pH vrednosti 7. Precipitat je potom ispiran dejonizovanom vodom do potpunog uklanjanja hloridnih jona i tako dobijen talog prebačen je u čašu sa toplom vodom i pomoću rastvora HNO₃ (HNO₃:voda (V/V) 1:1) podešena je pH vrednost rastvora između 1 i 2. Ovaj rastvor je ostavljen preko noći da stoji, a sutradan je pH vrednost podešena na oko 6, pomoću NH₄OH. Suspenzija je potom ostavljena da stoji jedan dan, a onda je talog odvojen centrifugiranjem. Talog je potom sušen i pečen na isti način kao kod prethodnog načina sinteze.

3.2.1.3. Sinteza TiO₂ katalizatora sol-gel metodom sa modifikovanim prekursorom

U reaktor sa 71 ml glacijalne sirćetne kiseline, uz intenzivno mešanje pomoću mehaničke mešalice, ukapavano je 37 ml titanijum-izopropoksida. Nakon toga u reaktor je dodato 223 ml dejonizovane vode. Rastvor je intezivno mešan 1h, nakon čega je uz mešanje zagrevan na uljanom kupatilu na temperaturi od 100 °C, uz refluks kondenzator, pri čemu je nastao gel, koji je podvrgnut termalnom tretmanu u toku 24h. Dobijeni katalizator je nakon toga odvojen od rastvora centrifugiranjem, sušen i pečen na gore opisani način.

3.2.2. Karakterizacije sintetisanih katalizatora

Sadržaj dopanata u sintetisanim katalizatorima je određen tehnikom induktivno spregnute plazme sa optičkom emisionom spektrometrijom, ICP-OES (ICP-OES - eng. Inductively coupled plasma - optic emission spectrometry). Ova tehnika zahteva tečne uzorke, tako da su uzorci praškastih katalizatora pripremljeni mikrotalasnom digestijom. Digestija je izvođena u istom mikrotalasnom reaktoru kao i sinteza katalizatora (*ETHOS 1 Milestone*, Italija). Odmereno je oko 0,1 g svakog uzorka u teflonske kivete i dodato 5 ml H₂SO₄ (98%), 2 ml HNO₃ (65%) i 1 ml HF (50%). Maksimalna temperatura od 220 °C je postignuta za 15 minuta i potom je održavana još 20 minuta. Nakon hlađenja uzoraka na sobnu temperaturu, rastvor iz kiveta je prebačen u normalne sudove i razblažen vodom do odgovarajuće zapremine.

ICP-OES je analitička tehnika koja se upotrebljava za istovremeno multielementarno određivanje, odnosno za kvantitativno i kvalitativno određivanje makro i mikro elemenata u uzorcima. Analiza je rađena na instrumentu Thermo Scientific iCAP 6500 Duo ICP (*Thermo Fisher Scientific*, Cambridge, Belika Britanija). Optički sistem je bio ispran argonom, a Echelle polihromator je termostatiran na 38 °C. Instrumentalni operacioni uslovi su optimizovani za dobijanje dovoljne osetljivosti i preciznosti i prikazani su u Tabeli 4. Dobijeni rezultati su uzraženi kao maseni procenti svakog dopanta u odnosu na masu katalizatora. Ovom metodom je takođe određena koncentracija dopanata u rastvoru nakon tretmana, kako bi se utvrdilo potencijalno otpuštanje jona iz katalizatora u rastvor. Na osnovu masenih procenata dopanata, katalizatori su imenovani: serija sa lantanom kao dopantom 0.2La/TiO₂, 2La/TiO₂ i 4La/TiO₂; serija kodopovanih katalizatora sa lantanom i vanadijumom 0.01V-2La/TiO₂, 0.02V-2La/TiO₂ i 0.05V-2La/TiO₂ i serija katalizatora dopovanih gvožđem 0.5Fe/TiO₂, 1.6Fe/TiO₂, 3.4Fe/TiO₂ i 6.4Fe/TiO₂.

Tabela 4. Instrumentalni operacioni uslovi za ICP-OES snimanje elemenata

Parametar	Vrednost
Snaga radiofrekventnog generatora (RF)	1150 W
Orijentacija plazme	Aksijalno
Raspršivač	Standardni koncentrični (Al ₂ O ₃)
Raspršivačka komora	Standardni ciklonski (politeflonski)
Creva za pumpu (Tygon)	Uzorak (Narandžasto-Belo) Otpad (Belo-Belo)
Centralna keramička (Al ₂ O ₃) cev	2 mm
Noseći gas	Argon
Protok argona kroz raspršivač	0,50 L/min
Protok argona za formiranje plazme	0,5 L/min
Protok argona za hlađenje	12 L/min
Vreme ispiranja	40 s
Broj obrtaja pumpe tokom analize	50 rpm
Vreme integracije	
Niske (166 -230 nm)	15 s
Visoke (230-847 nm)	5 s
Brzina analize	Brza (eng. <i>speed</i>)
Program	iTEVA

Rendgenska strukturna analiza, XRD, je korišćena za identifikaciju kristalnih faza i njihove zastupljenosti u datim uzorcima i za određivanje veličine kristalita i naprezanja u kristalnoj rešeci. Difraktogrami su dobijeni pomoću *Philips difraktometra (PW1710)*, koristeći CuK $\alpha_{1,2}$ zračenje. Skeniranje je izvršeno u opsegu uglova difrakcije od 20 to 100°, sa korakom od 0,080° i vremenom od 5 sekundi po koraku. Za obradu dobijenih

kristalografskih podataka korišćen je FullProf (*Rodríguez-Carvajal*, <http://www.ill.eu/sites/fullprof/>) kompjuterski program koristeći *Rietveld*-ovu metodu.

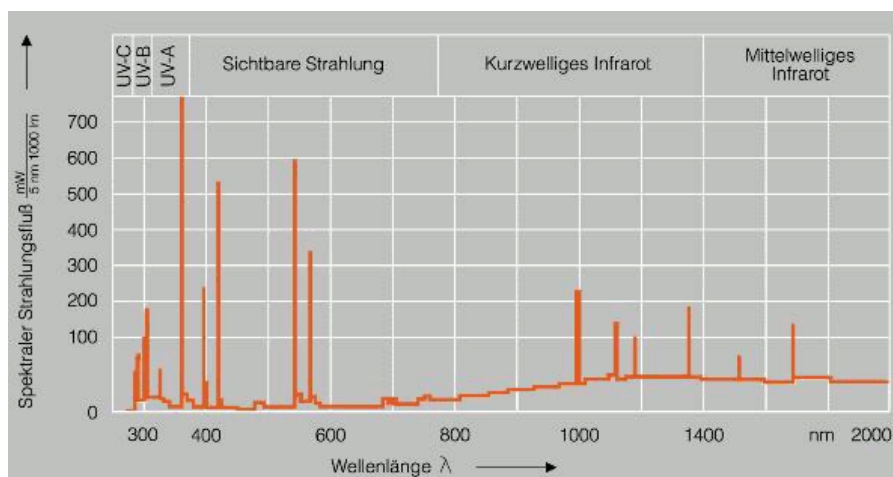
U cilju ispitivanja morfoloških karakteristika i mikrostrukture čestica katalizatora, snimljena je njihova površina skenirajućim elektronskim mikroskopom *JSM-6610LV JEOL*.

Adsorpciono-desorpcione izoterme su dobijene adsorpcijom azota na 77 K pomoću instrumenta *Sorptomatic 1990 Thermo Finnigan*. Pre adsorpcije, uzorci su degasirani 1 sat na sobnoj temperaturi pod vakuumom i dodatnih 16 sati na 110 °C, takođe pod vakuumom. Specifična površina uzoraka je izračunata primenom *Brunauer–Emmet–Teller* jednačine, iz linearnog dela adsorpcione izoterme (*Brunauer et al.*, 1938). Ukupna zapremina pora (V_{tot}) je određena prema *Gurvich*-u (*Gregg, Sing*, 1982). Zapremina mikropora (V_{mic}) je određena prema *Dubinin–Radushkevich* metodi (*Rouquerol et al.*, 1999), a zapremina mezopora prema metodi *Barrett, Joyner, Halenda* (*Barrett et al.*, 1951) iz desorpcione grane izoterme.

Difuzna refleksiona spektroskopija je izvedena na spektrofotometru *Perkin-Elmer Lambda 900 UV-vis-NIR*, opremljenim *PELA-1000* dodatkom, u opsegu talasnih dužina 200-800 nm, sa rezolucijom od 1 nm. Rezultati su uzraženi kao zavisnost *Kubelka-Munk* (KM) funkcije od talasne dužine. Refleksija je snimana u odnosu na MgO kao standard.

3.2.3. Ispitivanje fotokatalitičke efikasnosti katalizatora

Svi fotokatalitički eksperimenti su izvođeni u cilindričnom reaktoru na konstantnoj temperaturi 22 ± 1 °C. Temperatura je održavana protokom vode iz termostata kroz dupli zid reaktora. Kao izvor zračenja korišćena je lampa *Osram Ultra-Vitalux* (300 W) sa spektrom sličnim spektru Sunčevog zračenja (Slika 35). Udaljenost između lampe i uzorka je iznosila 25 cm. Određena količina katalizatora je dodavana u 100 ml rastvora boje RB i pre izlaganja zračenju suspenzija je držana u mraku uz mešanje do uspostavljanja adsorpciono-desorpcione ravnoteže.



Slika 35. Spektar *Osram Ultra-Vitalux* (300 W) lampe iz specifikacije proizvođača

Promene koncentracije boje su praćene na osnovu smanjenja apsorpcije na apsorpcionom maksimumu boje na 615 nm. Tokom trajanja eksperimenta, suspenzija je intezivno mešana kako bi se održala homogenost i u određenim vremenskim intervalima su uzimani alikvoti uzorka od 4 ml, zatim su centrifugirani i snimani su apsorpcioni spektri boje pomoću UV-VIS spektrofotometra *Cintra 10* (*GBC Scientific Equipment Pty Ltd.*, Australija), sa korakom snimanja od 1 nm, uz upotrebu kvarcne kivete širine 1 cm. Efikasnost dekolizacije je određena prema jednačini:

$$\text{Dekolorizacija}(\%) = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100$$

gde je A_0 apsorbanca na talasnoj dužini svetlosti kada je apsorbanca početnog rastvora boje maksimalna (λ_{\max}), a A je apsorbanca na λ_{\max} rastvora boje nakon tretmana. U nekim slučajevima je efikasnost katalizatora izražena kroz smanjenje početne koncentracije boje (kalibraciona kriva Prilog III).

Degradacija 4-hlorfenola je praćena pomoću HPLC-DAD tehnike (HPLC-DAD – eng. high-performance liquid chromatography with photodiode array detection). Uzorci su filtrirani kroz filter koji je imao veličinu pora od 0,45 μm . Za analizu je korišćen aparat *Dionex UltiMate 3000* sa kolonom *Hypersil Gold C8* (150mm x 3mm, 3 μm). Injektovana zapremina je iznosila 10 μl . Eluent je bio binarna smeša vode (komponenta A) i acetonitrila (komponenta B), a korišćen je gradijentni režim rada: 30-80% komponente B u toku 20 minuta. Komponente su eluirane pri protoku 1,0 ml/min i temperaturi kolone 40 °C. Detektor je bio podešen na fiksnu talasnu dužinu svetlosti od 254 nm. Analiza dobijenih podataka je

izvedena pomoću kompjutera opremljenog softverom *Chromeleon 6.8* (*ThermoFisher Scientific*, Bremen, Germany).

Većina eksperimenata je izvođena na nativnoj vrednosti pH rastvora boje. U eksperimentima u kojima je ispitivan uticaj početne vrednosti pH rastvora na efikasnost dekolizacije, pH je podešavan dodatkom H₂SO₄ ili NaOH (0,1 M rastvori) a merenja su izvođena pomoću pH-metra (*Microcomputer pH-vision 6071*, *JENCO Electronics. Ltd.*, Tajvan) sa kombinovanom elektrodom tipa HI 1131 (*Hanna Instruments*).

3.2.4. Određivanje brzine sedimentacije katalizatora

Brzina sedimentacije katalizatora je određena turbidimetrijskom metodom. Rezultat je izražen u formazinskim jedinicama mutnoće, FTU (FTU – eng. Formazin Turbidity Units) upotrebom turbidimetra (*HANNA Instruments, LP-2000*, Italy). Turbidimetrijska merenja su izvođena na konstantnoj temperaturi 22 ± 1 °C.

3.2.5. Određivanje mogućnosti ponovnog korišćenja katalizatora

U cilju određivanja mogućnosti reciklaže najefikasnijih katalizatora, nakon procesa dekolizacije boje čestice katalizatora su odvojene centrifugiranjem, sušene na 110 °C i ponovo korišćene za dekolizaciju boje u tri sukcesivna ciklusa. U ovom slučaju svaki ciklus je trajao 5 sati, iako do potpunog obezbojavanja rastvora dolazi mnogo brže. Trajanje tretmana je produženo, kako bi se obezbedila i degradacija svih bezbojnih intermedijera, jer bi njihovo prisustvo moglo da blokira aktivna mesta na površini u narednom ciklusu, uspori degradaciju boje i da lažnu predstavu da se smanjila aktivnost katalizatora.

4. Rezultati i diskusija

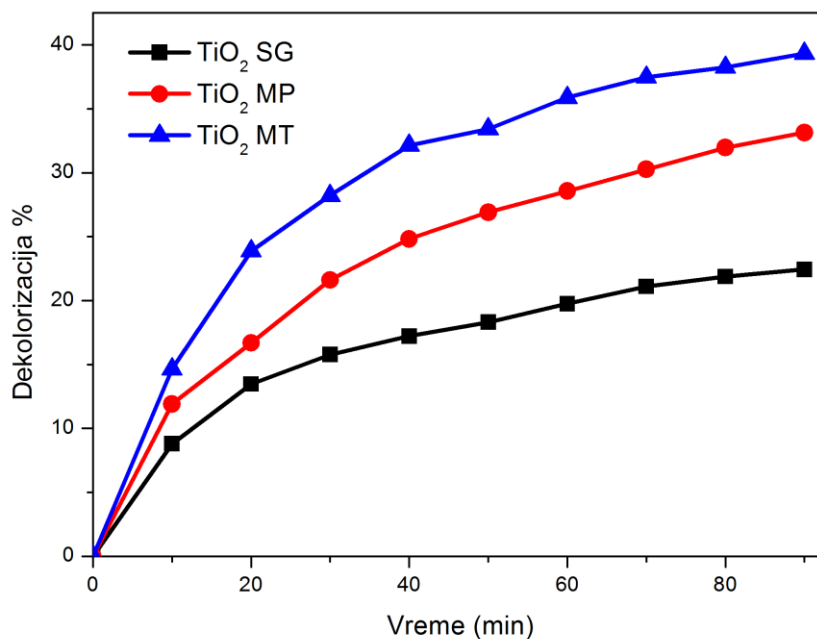
U ovoj disertaciji sintetisani su dopirani TiO₂ katalizatori sa unapređenim fotokatalitičkim osobinama. Katalizatori su pripremljeni hidrotermalnom metodom potpomognutom mikrotalasima i okarakterisani su pomoću tehnika: XRD (rendgenska strukturna analiza), SEM (skenirajuća elektronska mikroskopija), N₂ fizisorpcija na 77 K i DRS (difuzna refleksiona spektroskopija). Fotokatalitička aktivnost katalizatora je procenjena na osnovu dekolorizacije reaktivne tekstilne boje Reactive Blue 52 pomoću lampe sa Sunčevim spektrom zračenja. Efikasnost dekolorizacije (%) je merena UV-VIS spektrofotometrijskom tehnikom.

U prvom delu rada upoređene su klasična sol-gel sinteza, sol-gel sinteza sa modifikovanim prekursorom i hidrotermalna metoda potpomognuta mikrotalasima. Pošto se poslednja metoda pokazala najefikasnijom, svi TiO₂ katalizatori u daljem radu sintetisani su hidrotermalno mikrotalasnom metodom. Sintetisani su TiO₂ katalizatori dopirani jonima La, a potom su sintetisani i katalizatori sa optimalnom količinom La kodopirani različitim koncentracijama V. Ispitan je uticaj količine oba dopanta na fotokatalitičku aktivnost. Određena je optimalna količina katalizatora i kinetika dekolorizacije. Fotokatalitička efikasnost najaktivnijeg kodopiranog TiO₂ katalizatora je upoređena sa komercijalno dostupnim TiO₂ Degussa P25, ispitana je brzina njegove sedimentacije i mogućnost reciklaže nakon tri katalitička ciklusa (^aNešić et al., 2013).

U drugom delu rada je ispitana mogućnost primene TiO₂ katalizatora dopiranog jonima Fe u heterogenom foto-Fentonskom procesu. Ispitan je uticaj količine dopanta i inicijalne vrednosti pH rastvora boje na efikasnost dekolorizacije. Određena je optimalna količina katalizatora, ispitana uticaj koncentracije boje i H₂O₂ na efikasnost dekolorizacije. Takođe je ispitana zavisnost otpuštanja Fe jona iz katalizatora u rastvor od pH vrednosti rastvora. Ispitana je i degradacija 4-hlorfenola pri optimalnim uslovima, kako bi se potvrdila mogućnost degradacije bezbojnog zagađivača i na ovaj način pokazalo da ekscitacija molekula boje nije osnovni mehanizam, već i ekscitacija samog katalizatora. Stepen degradacije 4-hlorfenola praćen je HPLC-DAD tehnikom (^bNešić et al., 2013).

4.1. Poređenje fotokatalitičke aktivnosti TiO₂ katalizatora sintetisanih različitim metodama

Upoređena je fotokatalitička aktivnost TiO₂ katalizatora sintetisanih klasičnom sol-gel metodom, sol-gel metodom sa modifikovanim prekursorom i hidrotermalnom metodom potpomognutom mikrotalasima. Fotokatalitička aktivnost sintetisanih katalizatora ispitana je u eksperimentima dekolorizacije rastvora tekstilne boje Reactive blue 52 (RB) na nativnoj vrednosti pH ovog rastvora. Rezultati su prikazani na Slici 36.



Slika 36. Dekolorizacija tekstilne boje RB uz upotrebu: TiO₂ SG (klasična sol-gel metoda), TiO₂ MP (sol-gel metoda sa modifikovanim prekursorom) i TiO₂ MT (hidrotermalna mikrotalasna metoda). Radni uslovi: [RB]₀ = 100 mg L⁻¹, fotokatalizator = 1 g L⁻¹ i nativni pH

Sa Slike 36 se uočava da katalizator pripremljen klasičnom sol-gel metodom ima najmanju efikasnost. Metoda sa modifikovanim prekursorom je odabrana jer, kao što je već objašnjeno u poglavlju 2.6.1.4. Opšteg dela, dolazi do formiranja metalnog alkoksacetata, čime se usporava kondenzacija, nastaje stabilan sol trodimenzionalne strukture i izbegava se brzo stvaranje precipitata. Na ovaj način nastaju čestice veće specifične površine, uniformne veličine i oblika (Brinker, Scherer, 1990). Još veću efikasnost je pokazao TiO₂ sintetisan hidrotermalno mikrotalasnom metodom. Upotreba mikrotalasnog zračenja omogućava vrlo

brzo i uniformno zagrevanje i veliku brzinu kristalizacije (Wilson *et al.*, 2002; Addamo *et al.*, 2008). Pošto se ovaj metod sinteze pokazao kao najefikasniji, a uzimajući u obzir i vreme pripreme (u slučaju hidrotermalno mikrotalasne metode čitav proces sinteze je kraći od 1h), svi katalizatori u daljem radu su pripremljeni upravo na ovaj način.

4.2. Karakterizacija i fotokatalitička aktivnost mezoporoznog TiO₂ kodopiranog jonima La i V

4.2.1. Strukturne karakterizacije TiO₂ katalizatora dopiranih jonima La i kodopiranih jonima La i V

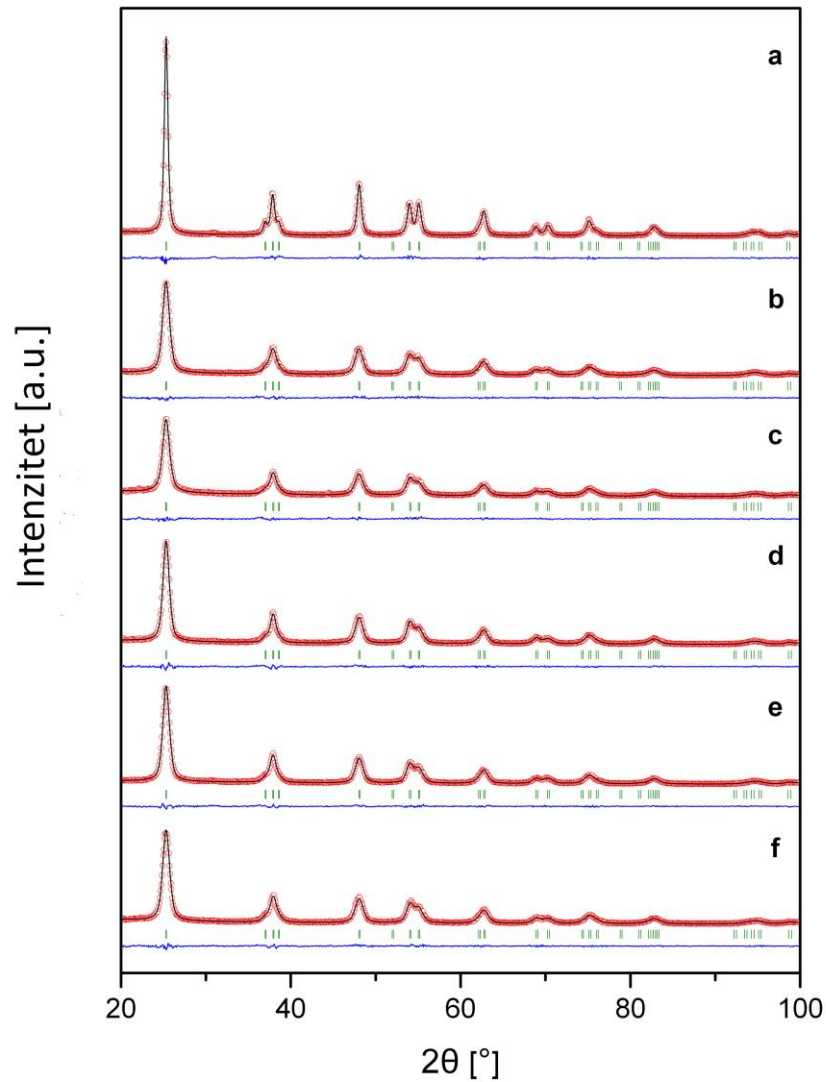
4.2.1.1. Rendgenska strukturna analiza katalizatora (XRD)

Na dobijenim difraktogramima najintezivniji pik može da se pripíše anatasnoj kristalnoj fazi (JCPDS card 78-2486). Prisustvo pika malog intenziteta na $2\theta \approx 30,8^\circ$ koji je uočen samo za nedopirani TiO₂, može da se pripíše brukitnoj fazi (JCPDS card 29-1360). Procenjeno je da je sadržaj brukita manji od 3% u ovom uzorku (Slika 37).

Za utučnjavanje kristalne strukture korišćena je *Rietveld*-ova metoda. Primenom *Rietveld*-ove metode moguće je utučnjavanje atomskih parametara, parametara elementarne ćelije, magnetnih momenata, kvantitativna fazna analiza, određivanje mikrostrukturnih parametara veličine kristalita i mikronaprezanja. Podaci dobijeni difrakcijom X-zraka koji se koriste u *Rietveld* analizi predstavljaju parove brojnih vrednosti (y_i , $2\theta_i$) od kojih prva predstavlja intenzitet difrakcije, a druga ugao difrakcije. U osnovi *Rietveld*-ove metode je minimiziranje razlike eksperimentalnih i izračunatih intenziteta za svako $2\theta_i$, metodom najmanjih kvadrata. Postoji više softverskih paketa baziranih na *Rietveld*-ovoj metodi. Jedan od njih je programski paket Fullprof, koji smo mi koristili. Kod ove metode potrebno je da model bude poznat. Polazni model najčešće se preuzima iz baze podataka, najpoznatija baza podataka je ICSD (Inorganic Crystal Structure Data Base). Ispravnost izabranog modela i uspešnost utučnjavanja strukture mogu se pratiti na osnovu vrednosti profilnog reziduala R_p , težinskog profilnog reziduala R_{wp} , očekivanog reziduala R_{exp} , faktora fitovanja χ^2 i *Bragg*-ovog reziduala R_B .

Podaci dobijeni *Rietveld*-ovom metodom utučnjavanja za sintetisane katalizatore su prikazani u Tabeli 5, a na Slici 37 su upoređeni eksperimentalno dobijeni difraktogramima sa

onim izračunatim pomoću *Rietveld*-ove metode. Male vrednosti *Rietveld*-ovih faktora (ispod 10%) ukazuju na dobar kvalitet fitovanja.



Slika 37. Difraktogrami dobijeni eksperimentalno (predstavljeno crvenim kružićima) i pomoću Rietveld-ovog utičnjavanja (predstavljeno kontinualnom linijom) za uzorke: a) TiO₂, b) 2La/TiO₂, c) 4La/TiO₂, d) 0.01V-2La/TiO₂, e) 0.02V-2La/TiO₂ i f) 0.05V-2La/TiO₂

Jonski radijus je najvažniji uslov, koji snažno utiče na sposobnost dopanta da uđe u kristalnu rešetku TiO₂. Jonski radijus La³⁺ (0,115 nm) je mnogo veći od radijusa Ti⁴⁺ (0,068 nm), pa je malo verovatno da La³⁺ može da uđe u rešetku i da izmenjuje jone Ti⁴⁺ na njihovim

mestima (*Sadhu, Poddar, 2013*). Verovatnije je da su La^{3+} joni dispergovani u obliku oksida u kristalnom matriksu ili na površini TiO_2 . Sa difraktograma se može videti da se ne uočava nijedan difrakcioni pik koji bi se mogao pripisati dopantima. Verovatno su La^{3+} joni dispergovani uniformno unutar TiO_2 matriksa u obliku malih klastera La_2O_3 , ali u tom opsegu veličina ne mogu biti detektovani pomoću XRD tehnike. Sa druge strane, jonski radijusi V^{4+} (0,058 nm) i V^{3+} (0,064 nm) su vrlo slični radijusu Ti^{4+} , pa se očekuje da će se $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$ joni ugrađivati u kristalnu rešetku TiO_2 (*Chang, Liu, 2011*). Kao i u slučaju La^{3+} jona, nije uočen nijedan difrakcioni pik vanadijumovih oksida. Tako se može doći do zaključka ili da su V joni fino dispergovani unutar rešetke na mestima Ti^{4+} ili da ukoliko formiraju okside, detekcija nije moguća zbog njihove veličine. U slučaju V jona, detekcija možda nije moguća ni zbog niske koncentracije, jer su količine dopanta ispod 1%.

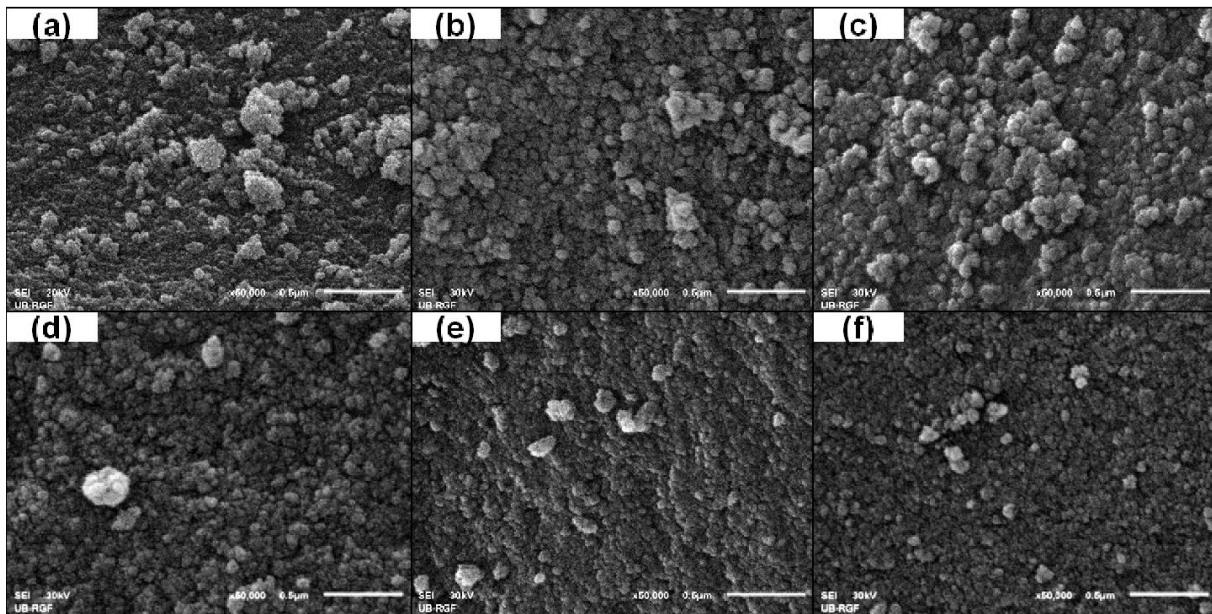
Tabela 5. Rezultati *Rietveld*-ove analize anatasne faze (parametri jedinične ćelije, mikrostrukturni parametri i *Rietveld*-ovi reziduali)

Uzorak	Parametri jedinične ćelije		Mikrostrukturni parametri		Rietveld reziduali				
	$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	Prosečna veličina (Å)	Prosečno mikronaprezanje ($\times 10^{-3}$)	R_p	R_{wp}	R_{exp}	χ^2	R_B
TiO_2	3,7860(2)	9,5032(7)	175	24	7,4	10,2	8,1	1,59	2,29
2La/ TiO_2	3,7878(4)	9,4982(9)	84	37	8,0	10,7	9,0	1,41	2,21
4La/ TiO_2	3,7883(5)	9,4902(10)	79	30	9,3	11,7	10,1	1,34	2,59
0.01V-	3,7872(4)	9,4913(9)	94	35	8,3	10,5	9,1	1,30	1,44
0.02V-	3,7868(4)	9,4938(9)	86	30	7,8	10,2	9,2	1,22	1,32
0.05V-	3,7871(4)	9,4883(9)	82	29	8,3	10,7	9,2	1,36	1,57

Dobijene vrednosti za parametre jedinične ćelije anatasa pokazuju da parametar a varira oko referentne vrednosti ($a_0 = 3,78479(3) \text{ Å}$), dok je vrednost parametra c u svim uzorcima niža od referentne ($c_0 = 9.51237(12) \text{ Å}$). Prosečna veličina kristalita blago opada sa povećanjem sadržaja La u prvoj grupi katalizatora (katalizatori dopovani samo La) i sa povećanjem sadržaja V u drugoj grupi (katalizatori kodopovani La i V). Do smanjenja prosečne veličine kristalita verovatno dolazi zbog odvajanja katjona dopanta na ivicama kristalita, čime se inhibira dalji rast sprečavanjem direktnog kontakta sa drugim kristalitimima (*Zhang et al., 2004*).

4.2.1.2. Skenirajuća elektronska mikroskopija katalizatora (SEM)

SEM analiza uzoraka je izvedena kako bi se utvrdile morfološke osobine uzoraka TiO_2 dopiranih La i kodopiranih La i V. SEM slike su prikazane na Slici 38. Može se uočiti da se svi sintetisani katalizatori uglavnom sastoje od sfernih agregata. Ovi agregati imaju različite veličine, sa prečnikom u opsegu od nekoliko desetina do nekoliko stotina nanometara. Sa slika se uočava da dodatak oba dopanta utiče na morfološke promene: sa povećanjem koncentracije dopanata, dolazi do smanjenja prečnika sfernih agregata.



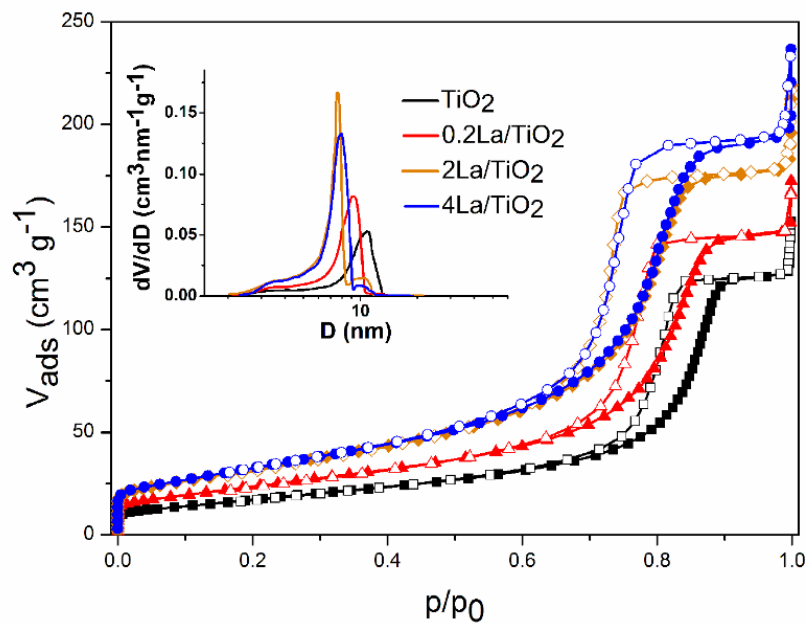
Slika 38. SEM slike katalizatora: (a) TiO_2 , (b) $0.2\text{La}/\text{TiO}_2$, (c) $2\text{La}/\text{TiO}_2$, (d) $4\text{La}/\text{TiO}_2$, (e) $0.02\text{V}-2\text{La}/\text{TiO}_2$, (f) $0.05\text{V}-2\text{La}/\text{TiO}_2$, merna traka $0.5 \mu\text{m}$

4.2.1.3. Fizisorpcija azota

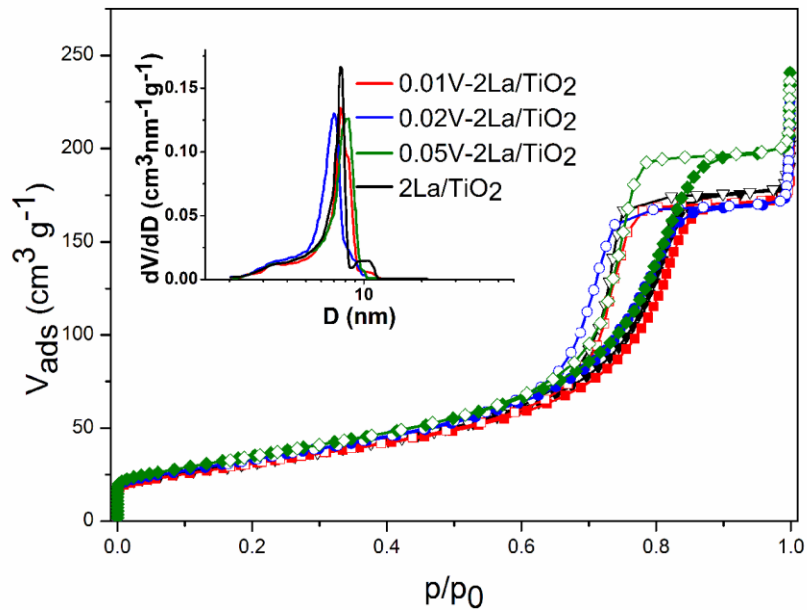
Informacije o specifičnoj površini, zapremini i prečniku pora sintetisanih katalizatora su dati u Tabeli 6. U Tabeli 6 su dati i rezultati ICP-OES određivanja sadržaja dopanata u uzorcima. Rezultati su izraženi u masenim % i može se videti da su u skladu da nominalnim koncentracijama, odnosno sa količinama dopanata koje su dodate u sintezi i koje su očekivane.

Tabela 6. Teksturalne i strukturne osobine TiO₂ katalizatora dopiranih jonima La i V

Uzorak	Sadržaj (wt.%)			S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _{tot} (cm ³ g ⁻¹)	V _{mic} (cm ³ g ⁻¹)	V _{meso} (cm ³ g ⁻¹)	Prečnik pora (nm)
	La	Ti	V					
TiO ₂	-	58,83	-	65,7	0,236	0,018	0,206	10,2
0.2La/TiO ₂	0,22	57,12	-	88,4	0,267	0,026	0,239	8,7
2La/TiO ₂	1,84	55,51	-	120	0,339	0,036	0,297	7,5
4La/TiO ₂	4,48	54,02	-	123	0,366	0,037	0,322	7,7
0.01V-2La/TiO ₂	1,99	54,39	0,01	116	0,322	0,035	0,284	7,5
0.02V-2La/TiO ₂	1,98	53,59	0,02	125	0,348	0,036	0,284	6,8
0.05V-2La/TiO ₂	2,19	53,56	0,05	132	0,372	0,039	0,327	7,7



Slika 39. Adsorpciono-desorpcione izoterme dobijene fizisorpcijom azota na 77 K za TiO₂ katalizatore, dopirane jonima La. Prazni simboli predstavljaju adsorpcione tačke, a popunjeni simboli desorpcione tačke



Slika 40. Adsorpciono-desorpcione izoterme dobijene fizisorpcijom azota na 77 K za 2La/TiO₂ i katalizatore kodopirane jonima La i V. Prazni simboli predstavljaju adsorpcione tačke, a popunjeni simboli desorpcione tačke

Iz Tabele 6 se može videti da i sam čist, nedopiran TiO₂ sintetisan mikrotalasnom metodom, ima relativno veliku specifičnu površinu (na primer, specifična površina komercijalno dostupnog Degussa P25 TiO₂ iznosi 51,0 m² g⁻¹), tako da ova osobina materijala može da se pripiše samoj metodi sinteze. Takođe, specifična površina katalizatora zavisi i od količine oba dopanta. Može se uočiti da se vrednost specifične površine značajno povećava sa povećanjem sadržaja La do 2%, a potom uzorak sa 4% La ima neznatno veću površinu u odnosu na uzorak sa 2% La. Sličan trend može se uočiti i za seriju kodopiranih uzoraka sa različitim sadržajem V.

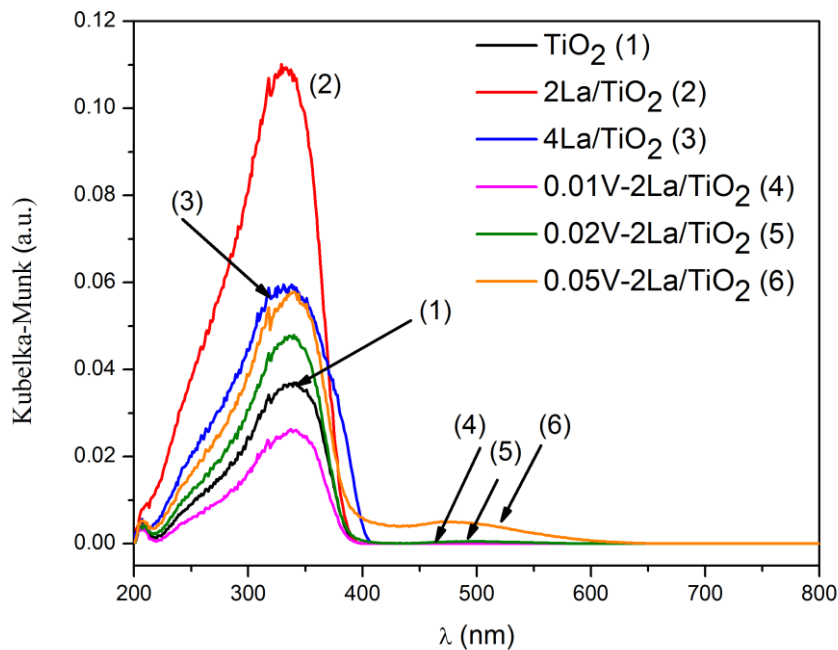
Adsorpciono-desorpcione izoterme sintetisanih katalizatora su prikazane na Slikama 39 i 40. Na osnovu IUPAC-ove klasifikacije izotermi, mogu se tumačiti kao tip IV sa H2 tipom histerezisne petlje, što je tipično za mezoporožne materijale (*Rouquerol et al., 1999*). Sve izoterme pokazuju veliki korak između adsorpcije i desorpcije i zadržavaju oblik petlje u odnosu na nedopiran TiO₂. Povećanje koncentracije oba dopanta utiče na prečnik i zapreminu pora i to na sledeći način: sa povećanjem koncentracije oba dopanta dolazi do povećanja zapremine i smanjenja prečnika pora. Takođe je prikazana distribucija veličine pora na

umecima Slika 39 i 40 i može se uočiti da se veličina pora za sve materijale kreće u veoma uskom opsegu, znači da svi materijali imaju uniformne veličine pora.

Povećanje specifične površine može biti objašnjeno na dva načina: reorganizacija sistema pora, pri čemu manje čestice ulaze u pore i/ili formiranjem nove faze na površini, koja ima veću specifičnu površinu. Reorganizacija pora bi usled ulaska manjih čestica u pore, dovela do smanjenja zapremine pora, a u našem slučaju se zapremina pora povećava sa koncentracijom dopanata. Takođe, sve adsorpciono-desorpcione izoterme zadržavaju prvobitan oblik histerezisne petlje, što ukazuje da nije došlo do značajnijih promena u organizaciji mreže pora. Stoga postaje jasno da dodatak dopanata menja teksturalne osobine kroz formiranje nove faze.

4.2.1.4. UV-VIS difuzna refleksijska spektroskopija sintetisanih katalizatora (DRS)

DRS spektri sintetisanih katalizatora su prikazani na Slici 41. Sa slike se može uočiti da se spektar TiO_2 gotovo ne menja nakon dodatka La jona. Dolazi samo do neznatnog pomeranja ka većim talasnim dužinama, što se može pripisati interakciji lantanovih f-elektrona i provodne ili valentne trake TiO_2 (Xu *et al.*, 2002). Na spektrima kodopiranih uzoraka može se uočiti jedan dodatni pik u vidljivom regionu. Čist V_2O_5 pokazuje apsorpciju u vidljivom delu spektra sa maksimumima na 476 i 338 nm (Bhattacharyya *et al.*, 2008). Pošto se intenzitet ovog dodatnog pika kod kodopiranih uzoraka povećava sa povećanjem koncentracije V i odgovara po položaju, pik se može pripisati prisustvu kristalnog V_2O_5 na površini TiO_2 . Kada je vanadijum uniformno raspoređen u kristalnoj rešetci i izmenjuje Ti^{4+} , umesto ovog pika, spektar pokazuje apsorpciju sve do 779 nm, sa repom na dugotalasnom kraju emisije trake (Chang, Liu, 2011; Bhattacharyya *et al.*, 2008).



Slika 41. DRS spektri nedopiranog, dopiranog jonima La i kodopiranog TiO_2 jonima La i V

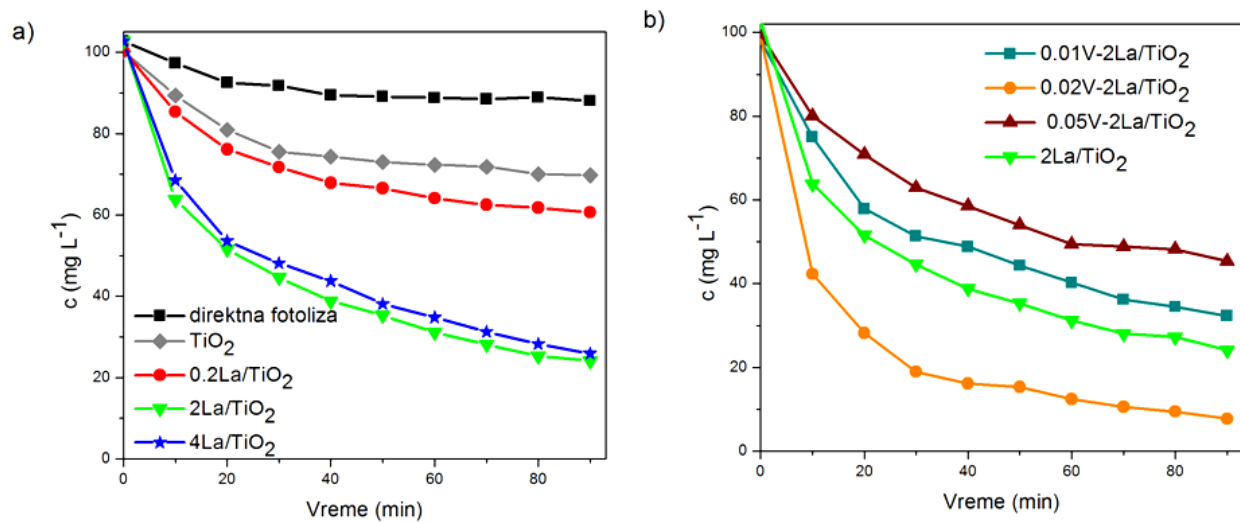
4.2.2. Fotokatalitička aktivnost katalizatora

4.2.2.1. Određivanje optimalne količine dopanata za postizanje najviše fotokatalitičke efikasnosti

Fotokatalitička aktivnost sintetisanih katalizatora ispitana je u eksperimentima dekolorizacije rastvora tekstilne boje Reactive blue 52 (RB) na nativnoj vrednosti pH ovog rastvora. Na Slici 42 a) prikazana je dekolorizacija rastvora RB početne koncentracije 100 mg L^{-1} u prisustvu katalizatora dopiranih La, a na Slici 42 b) u prisustvu katalizatora kodopiranih La i V. Rezultati sa Slike 42 a) pokazuju da katalizatori dopirani La imaju veću katalitičku moć nego nedopiran TiO_2 . Optimalna količina La kao dopanta je 2%. Dalje povećanje sadržaja La vodi do smanjenja efikasnosti katalizatora, pri čemu je fotoreaktivnost katalizatora sa 4% La i dalje viša nego nemodifikovanog TiO_2 .

Prema tome, katalizator sa 2% lantana je odabran za kodopovanje vanadijumom, kako bi se utvrdilo da li se na ovaj način može postići dodatno povećanje efikasnosti katalizatora ili možda dodatak vanadijuma čak ima štetno dejstvo na aktivnost. Sa Slike 42 b) se može videti da dotatak odgovarajuće količine vanadijuma katalizatoru sa optimalnom količinom lantana

značajno povećava fotoaktivnost. Slično kao i na Slici 42 a) i ovde se uočava da postoji optimalna količina vanadijuma.



Slika 42. Dekolorizacija tekstilne boje RB uz upotrebu a) TiO₂ dopiranog La i b) TiO₂ kodopiranog La i V. Radni uslovi: [RB]₀ = 100 mg L⁻¹, fotokatalizator = 1 g L⁻¹ i nativni pH

Mehanizam fotokatalitičkih reakcija pomoću TiO₂ je predmet stalnog istraživanja (*Konstantinou, Albanis, 2011*). Osnova mehanizma je generisanje naelektrisanja elektron/pozitivna šupljina kada se suspenzija katalizatora izloži zračenju koje ima energiju veću od energetske procepa katalizatora. Fotogenerisani elektron može da redukuje molekul boje ili da reaguje sa kiseonikom adsorbovanim na površini katalizatora, pri čemu nastaje superoksid anjon radikal O₂^{•-}. Fotogenerisana šupljina može da oksiduje boju ili da reaguje sa OH⁻ ili H₂O, oksidujući ih do hidroksilnog radikala OH[•], koji je najreaktivnija i najpoželjnija vrsta u ovim reakcijama. Da bi proces bio efikasan, molekul boje mora biti adsorbovan na površini katalizatora, jer se tu odigravaju sve reakcije.

Da bi fotogenerisana naelektrisanja učestvovala u reakcijama na površini, mora se sprečiti njihova brza rekombinacija (*Bahnmann et al., 1997*). Smanjenje brzine rekombinacije značajno doprinosi povećanju fotokatalitičke aktivnosti katalizatora. Kao vrlo efikasan metod za odvajanje elektrona i pozitivnih šupljina pokazalo se uvođenje različitih defekata u kristalnu strukturu TiO₂ (*Zhang et al., 1998*).

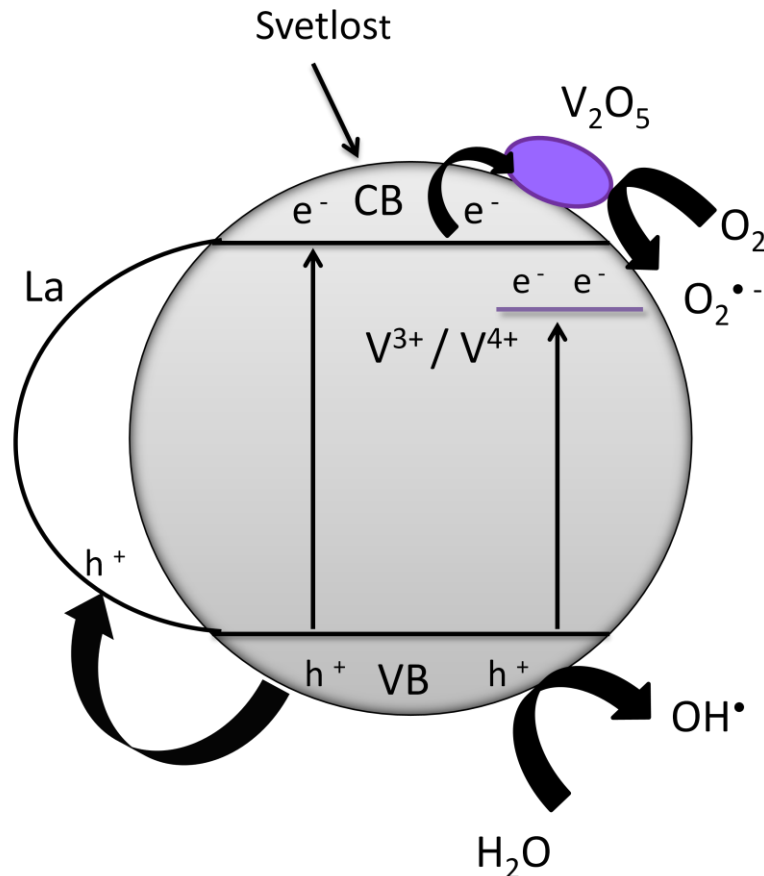
Na XRD difraktogramima La₂O₃ faza nije detektovana, čak ni za katalizator sa 4% La. Kao što je već objašnjeno ranije, zbog relativno velike razlike u jonskim prečnicima između La³⁺ i Ti⁴⁺ jona, vrlo je teško da lantan supstituiše titanijumov jon u kristalnoj rešeci. La³⁺ joni

su verovatno dispergovani uniformno u TiO_2 matriksu u obliku malih klastera La_2O_3 . Međutim, titanijum jon može da supstituiše lantan u kristalnoj rešetki La_2O_3 i na ovaj način može doći do stvaranja Ti-O-La veze (*Li et al.*, 2004). Na ovaj način dolazi do pojave disbalansa naelektrisanja i La može da se ponaša kao zamka za elektrone u kristalnoj strukturi TiO_2 . Lantan joni zadržavajući elektrone, dovode do toga da vreme dolaska elektrona i šupljine na površinu bude različito i time smanjuju mogućnost da se rekombinuju na tom putu. Kada je koncentracija La jona suviše visoka dolazi do opadanja aktivnosti katalizatora. Visoka koncentracija dopanta uslovljava i visoku koncentraciju generisanih naelektrisanja, pa se ponovo povećava verovatnoća njihove rekombinacije na putu do površine.

TiO_2 kodopiran jonima La i V pokazuje veću aktivnost nego nedopiran katalizator i dopiran samo jonima La. Chang i Liu (*Chang, Liu, 2011*) su pokazali da dopiranje V u kristalnoj strukturi TiO_2 čak ima štetan efekat, dok V joni na površini katalizatora povećavaju efikasnost fotokatalize. Migracija jona kroz čvrsti matriks zavisi od *Tammann*-ove temperature; to je temperatura dovoljno visoka da joni ili atomi nekog elementa postanu dovoljno pokretljivi da mogu da migriraju iz kristalne rešetke na površinu materijala. Ona je jednaka približno polovini tačke topljenja za datu fazu. V_2O_5 ima nisku tačku topljenja, pa samim tim i veliku pokretljivost čak i pri blagim termalnim uslovima. U našem slučaju, temperatura pečenja je bila dovoljno visoka (500 °C) da izazove difuziju V jona (*Tammann*-ova temperatura je 209 °C). Migracija V_2O_5 na površinu još uvek nije razjašnjena do detalja (*Haber et al.*, 1995). V_2O_5 faza nije mogla biti detektovana pomoću XRD zbog suviše niske koncentracije vanadijuma, ali je izdvajanje kristalnog V_2O_5 na površini TiO_2 dokazano na DRS spektru.

Kao što se može videti sa Slike 42 b) postoji i optimalna količina V jona za najefikasniji fotokatalitički proces. Joni V na površini, koji se izdvajaju kao V_2O_5 klasteri, dovode do transformacije anatasa u rutil na nižim temperaturama i izazivaju lošu kristaličnost na dodiru faza (*Chang, Liu, 2011*). Potpuno prekrivanje površine katalizatora sa V_2O_5 bi sprečilo adsorpciju molekula zagađivača i dovelo do preterane akumulacije elektrona na površini, pa bi se i rekombinacija ubrzala, što bi zajedno dovelo do smanjenja aktivnosti. *Chang* i *Liu* (*Chang, Liu, 2011*) su došli do rezultata za V dopiran u rešetki da se uglavnom nalazi u obliku $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$ vrsta i da samo kada je odnos V/Ti $4,4 \times 10^{-5}$ dolazi do poboljšanja fotokatalize. Znači da je dopiranje efikasno za proces u vrlo niskim koncentracijama V, kada je u rešetki prisutan samo u tragovima, kako bi se izbegla ubrzana rekombinacija. U ovom radu su ispitane i više koncentracije V kao dopanta, reda veličina nekoliko %. Rezultati nisu

prikazani, jer je dolazilo do smanjenja aktivnosti u odnosu na nedopiran TiO_2 , što je u skladu sa rezultatima ostalih grupa. Na primer Martin i saradnici (*Martin et al.*, 1994) su dobili smanjenu fotokatalitičku aktivnost TiO_2 sa 1% V jona u rešetci. Stoga je za optimalne uslove neophodna koncentracija V u rešetci u tragovima, a na površini takođe relativno niska koncentracija V_2O_5 , kako ne bi došlo do stvaranja monosloja.



Slika 43. Pretpostavljeni mehanizam fotokatalitičkog dejstva TiO_2 kodopiranog jonima La i V

Samo optimalna količina oba dopanta daje dobre rezultate i iznad koje rekombinacija elektrona i šupljina postaje suviše brza (*Turchi, Ollis*, 1990). Pretpostavljeni mehanizam fotokatalitičkog procesa za kodopirani katalizator je dat na Slici 43. Odgovarajuća količina V_2O_5 faze na površini katalizatora je neophodna. Pošto je jonski radijus V i Ti vrlo sličan, očekuje se da je jedan deo V jona ugrađen u kristalnoj rešetci TiO_2 , a s obzirom na vrlo nisku *Tammann*-ovu temperaturu V_2O_5 , drugi deo V jona se izdvaja na površini katalizatora u obliku V_2O_5 klastera. Zbog ugrađivanja jednog dela V jona, kao i La jona u kristalnu rešetku TiO_2 , dolazi do pomeranja apsorpcije ka većim talasnim dužinama, pa uz upotrebu lampe širokog spektra kakvu smo mi koristili, dolazi do stvaranja parova elektron/pozitivna šupljina

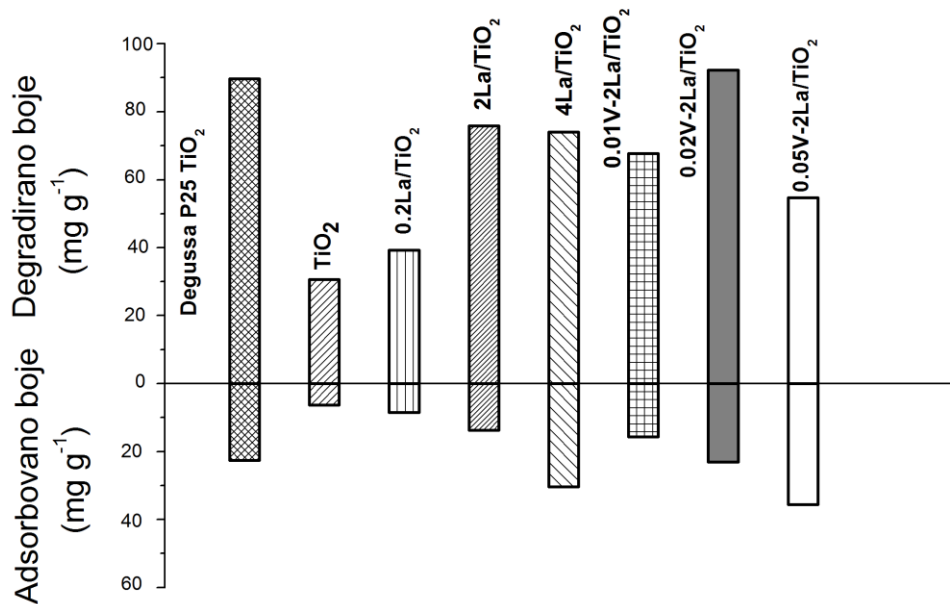
u rešetci TiO_2 . Zbog prisustva V_2O_5 na površini katalizatora, na dodiru faza sa TiO_2 nastaje stacionarno električno polje zbog razlike u elektrohemijskim potencijalima (*Liu et al.*, 2009). Ovo stacionarno električno polje predstavlja pokretačku snagu da fotogenerisani elektroni u TiO_2 rešetci budu odmah injektovani u V_2O_5 oksidnu fazu na površini, gde V^{5+} prihvata elektron. Pri tome se formira V^{4+} , koji lako otpušta zarobljeni elektron, koji reaguje sa adsorbovanim molekulom kiseonika na površini, pri čemu nastaje superoksid anjon radikal $\text{O}_2\cdot^-$. Injektovanjem elektrona iz TiO_2 u V_2O_5 fazu, ostaje nesparena šupljina u rešetci TiO_2 i na ovaj način se postiže efikasno razdvajanje naelektrisanja (*Dholam et al.*, 2011). Šupljine u valentnoj traci TiO_2 u reakciji sa OH^- ili H_2O daju hidroksilne radikale (*Wang et al.*, 2011). La i V joni u rešetci deluju kao zamke za generisana naelektrisanja. Joni V, kao i joni ostalih prelaznih metala, zahvaljujući svom redoks potencijalu vrlo lako se i oksiduju i redukuju, pa predstavljaju zamku i za elektrone i za šupljine. I joni La smanjuju brzinu rekombinacionog procesa. Zbog disbalansa naelektrisanja koji nastaje ulaskom titanijuma u rešetku La_2O_3 , u toku termalnog tretmana dolazi do redukcije Ti^{4+} do Ti^{3+} , koji potom deluje kao zamka za pozitivne šupljine (*Li et al.*, 2004). Stoga možemo reći da u ukupnom procesu, joni La igraju ulogu zamki za šupljine. Da bi došlo do poboljšanja fotokatalitičke aktivnosti prema predloženom mehanizmu, oba dopanta moraju biti dodata u optimalnim količinama.

4.2.2.2. Odnos adsorptivnih osobina katalizatora i njihove fotokatalitičke aktivnosti

Odnos između fotokatalitičkih i adsorptivnih osobina svih sintetisanih katalizatora prikazan je na Slici 44. Rezultati pokazuju da svi dopirani katalizatori imaju veći adsorptivni kapacitet prema RB na nativnom pH nego čist TiO_2 . Adsorptivni kapacitet se povećava sa povećanjem koncentracije oba dopanta. Faktori koji vode do poboljšane adsorpcije uključuju promene fizičkih osobina, u našem slučaju dodatak oba dopanta vodi do povećanja specifične površine i zapremine pora. Iz Tabele 6 može se uočiti da sa dodatkom V jona čak i u vrlo niskim koncentracijama dolazi do značajnog povećanja specifične površine, kao i adsorpcije boje, verovatno zbog položaja na površini katalizatora.

Sa Slike 44 se može zaključiti da fotokatalitička aktivnost ne sledi promene u adsorptivnoj sposobnosti katalizatora. Adsorpcija je neophodan preduslov za odigravanje fotokatalitičke degradacije, ali visoka adsorpcija ne mora obavezno da znači i bržu degradaciju zagađivača. Uočava se porast fotoaktivnosti sa povećanjem količine dopanata, ali do jedne određene granice. Za uzorak TiO_2 sa 4% La i kodopirani katalizator sa 2% La i

0,05% V, i pored najboljih adsorptivnih osobina, dolazi do značajnog pada fotoaktivnosti. Ovo nam govori da neki drugi faktori utiču na efikasnost degradacije. Efikasnost je niža zbog brže rekombinacije fotogenerisanih naelektrisanja, zbog više koncentracije dopanata i ovaj efekat postaje dominantan.

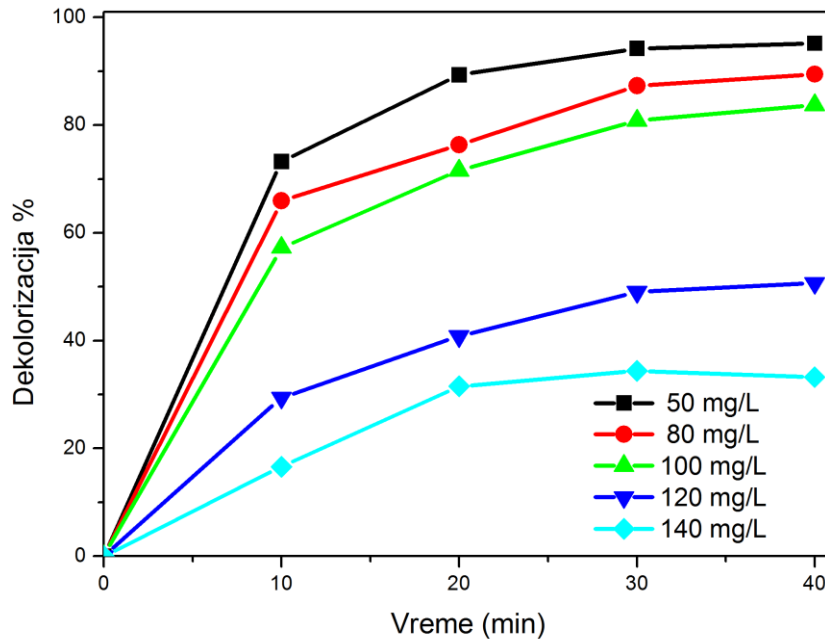


Slika 44. Sorpcija i fotokatalitička aktivnost sintetisanih TiO₂ katalizatora. Radni uslovi:

$$[RB]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}, \text{ fotokatalizator} = 1 \text{ g L}^{-1} \text{ i nativni pH}$$

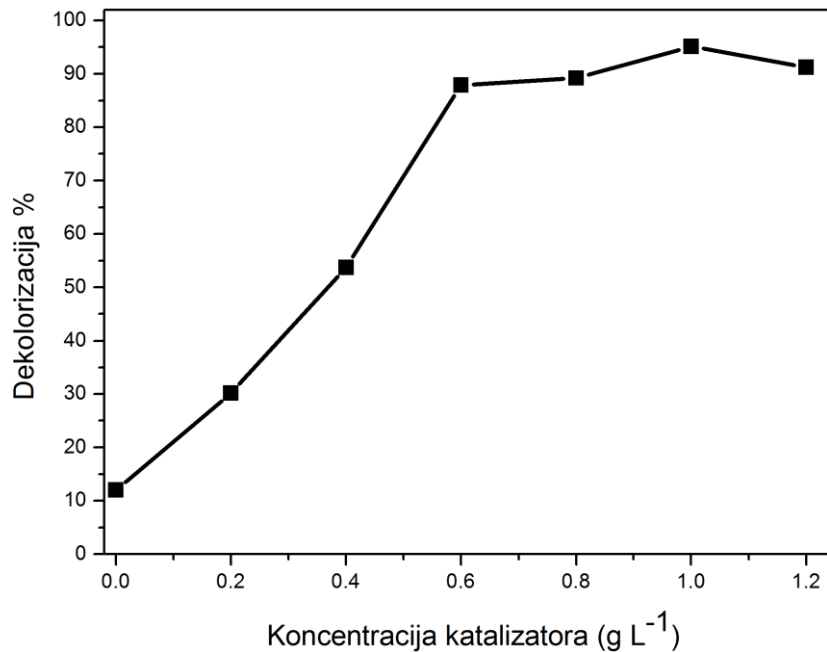
4.2.2.3. Uticaj početne koncentracije RB i mase katalizatora na efikasnost dekolozacije

Rezultati uticaja početne koncentracije RB na efikasnost dekolozacije u prisustvu najefikasnijeg sintetisanog katalizatora 0.02V-2La/TiO₂ su prikazani na Slici 45. Koncentracija boje je varirana u opsegu od 50 do 140 mg L⁻¹, pri koncentraciji katalizatora od 1,0 g L⁻¹. Pokazalo se da procenat dekolozacije opada sa povećanjem početne koncentracije boje, što je uobičajeno u fotokatalizi (*Turchi, Ollis, 1990; Cunningham et al., 1999*). Ovo se može objasniti činjenicom da je smanjeno generisanje OH• radikala na površini katalizatora, jer sva aktivna mesta zauzimaju joni boje. Takođe, povećanje koncentracije boje vodi do povećanja broja fotona koje apsorbuju molekuli boje, tako da se smanjuje broj fotona dostupnih površini katalizatora (*Kiriakidou et al., 1999; Banić et al., 2011*).



Slika 45. Uticaj početne koncentracije RB na fotokatalitičku dekolozaciju pomoću katalizatora $0.02V-2La/TiO_2$

Ispitan je i uticaj količine katalizatora na fotokatalitičku degradaciju 100 ml rastvora RB, početne koncentracije 100 mg L^{-1} , variranjem koncentracije $0.02V-2La/TiO_2$ katalizatora u opsegu od $0,2$ do 1 g L^{-1} . Rezultati su prikazani na Slici 46. Nađeno je da se dekolozacija povećava sa povećanjem koncentracije katalizatora, ali do jedne određene tačke, gde dostiže maksimum. Ovo se objašnjava time što se broj aktivnih mesta na katalizatoru povećava sa povećanjem koncentracije, ali dalje povećanje nakon postignute optimalne vrednosti više nema uticaja, jer su svi dostupni fotoni upadnog svetla već iskorišćeni. Stoga dolazi do pojave platoa i samog blagog pada fotoaktivnosti. Ovo je vrlo pozitivna osobina katalizatora, jer vrlo često dolazi do pada aktivnosti na višim koncentracijama, usled agregacije čestica i rasipanja svetlosti (Banić *et al.*, 2011).



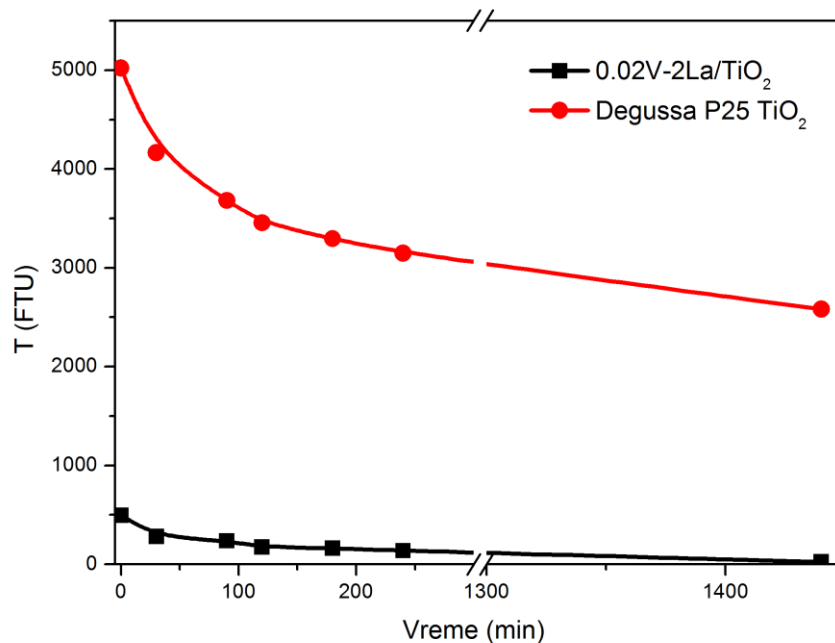
Slika 46. Uticaj koncentracije 0.02V-2La/TiO₂ katalizatora na efikasnost RB dekolozacije

4.2.3. Brzina sedimentacije 0.02V-2La/TiO₂ katalizatora

Nakon degradacije zagađivača, neophodno je odvajanje katalizatora. Ponekad ova faza predstavlja ozbiljan problem, jer je neophodna velika specifična površina katalizatora za efikasnu fotokatalizu, pa su čestice vrlo sitne, što otežava separaciju. Veoma je važno odvojiti čestice efikasno, zbog njihove potencijalne toksičnosti na žive organizme. Do danas, u literaturi ima vrlo malo toksikoloških informacija o nanomaterijalima i obično se odnose na štetne efekte inhalacije. Takođe, nanočestice imaju veliku specifičnu površinu i mogu da formiraju agregate, pri čemu adsorbuju i zagađivače, što stvara dodatne toksikološke probleme (Servin *et al.*, 2012).

U solarnim sistemima za tretman otpadne vode, suspenzija može da se ostavi preko noći da se TiO₂ slegne. Za 0.02V-2La/TiO₂ katalizator ispitana je brzina spontane sedimentacije. Nakon prestanka mešanja 0,3 g L⁻¹ suspenzije, alikvoti su uzimani u odgovarajućim vremenskim intervalima. Brzina sedimentacije je prikazana na Slici 47 i upoređena je sa komercijalno dostupnim TiO₂ Degussa P25. Kao što se može videti sa slike, sintetisani katalizator može da se odvoji iz suspenzije za manje od 4 sata spontanom sedimentacijom, dok je suspenzija Degussa P25 TiO₂ još uvek mutna i nakon 24 sata. Pošto

dolazi do spontane sedimentacije ispitanog katalizatora, nije potrebno dodavati koagulanate ili elektrolite suspenziji. Sa Slike 44 se vidi da 0.02V-2La/TiO₂ katalizator ima veću fotokatalitičku moć od Degussa P25, a ima i značajnu prednost u brzini sedimentacije.

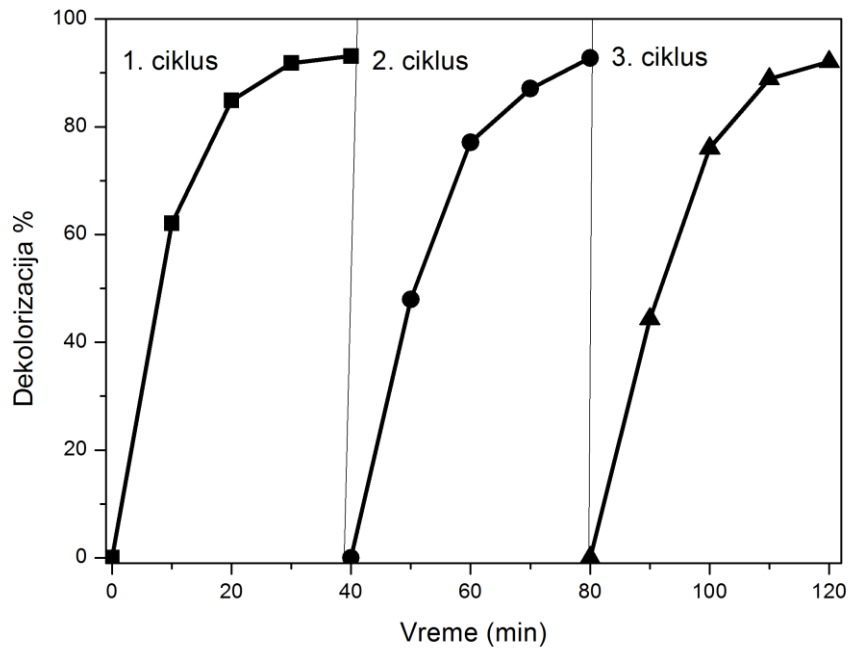


Slika 47. Poređenje brzina sedimentacije između 0.02V-2La/TiO₂ katalizatora i komercijalno dostupnog Degussa P25

4.2.4. Fotokatalitička aktivnost recikliranog 0.02V-2La/TiO₂

Nakon fotokatalitičkog tretmana i odvajanja katalizatora, jedan od osnovnih zahteva za komercijalnu primenu katalizatora jeste mogućnost njegove reciklaže. Kako bi se ispitala mogućnost reciklaže 0.02V-2La/TiO₂ katalizatora, nakon procesa dekolorizacije nanočestice su prikupljene, osušene na 110 °C i korišćene u tri sukcesivna fotodegradaciona ciklusa.

Na Slici 48 se vidi da je stepen degradacije RB u tri sukcesivna ciklusa gotovo isti. Iz ovoga se može zaključiti da je 0.02V-2La/TiO₂ katalizator fotohemijski stabilan i da ne postoji potreba za dodatnim procedurama za regeneraciju katalizatora, kao što su termalni ili tretman sa H₂O₂ pod UV zračenjem (*Han et al.*, 2009), pa je prihvatljiv za industrijsku primenu.



Slika 48. Dekolorizacija RB pomoću 0.02V-2La/TiO₂ katalizatora u tri sukcesivna ciklusa.

Radni uslovi: [RB]₀ = 50 mg L⁻¹, fotokatalizator = 1 g L⁻¹ i nativni pH

4.3. Karakterizacija i fotokatalitička aktivnost mezoporoznog TiO₂ dopiranog jonima Fe u heterogenom foto-Fentonskom procesu

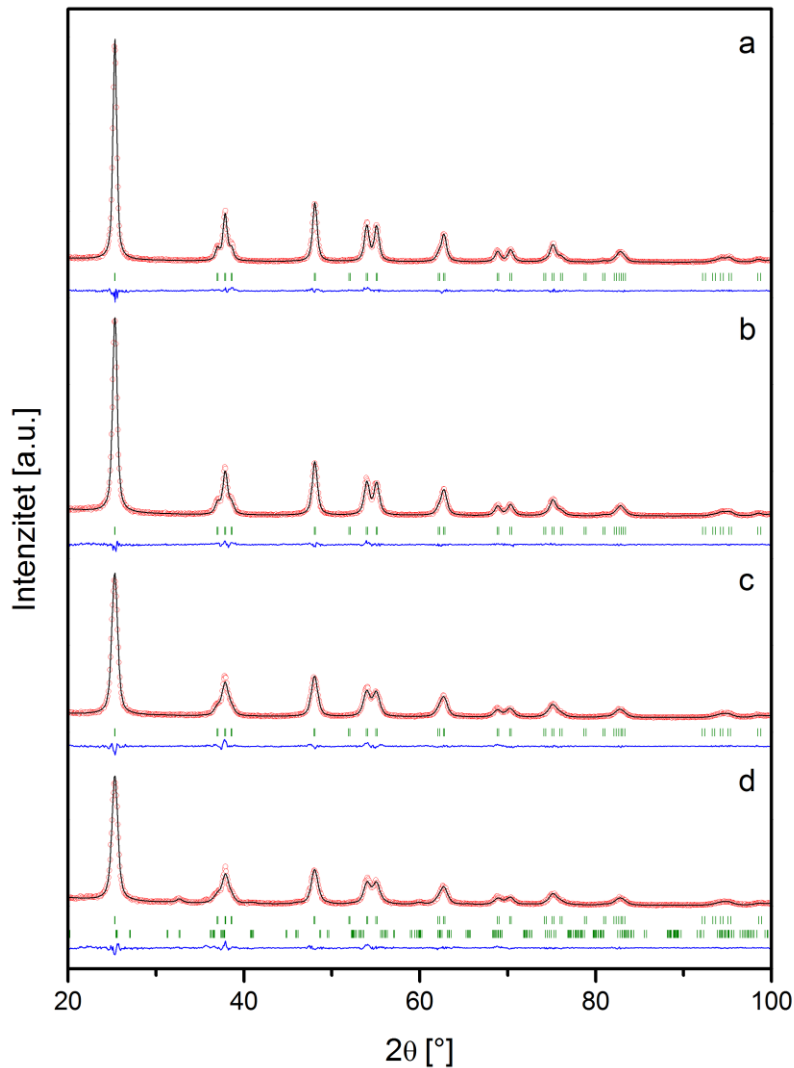
4.3.1. Strukturne karakterizacije TiO₂ katalizatora dopiranih jonima Fe

4.3.1.1. Rendgenska strukturna analiza katalizatora (XRD)

Na Slici 49 prikazani su difraktogrami četiri sintetisana TiO₂ katalizatora dopirana različitim sadržajem Fe. Na difraktogramima se uočava sama anatasna faza (JCPDS card 78-2486), sve dok sadržaj gvožđa ne dostigne vrednost od 6,4%. Prisustvo širokog pika malog intenziteta na $2\theta \approx 32.5^\circ$ za 6.4Fe/TiO₂ katalizator može da se pripíše pseudobrukitoj (Fe₂TiO₅) fazi (JCPDS card 29-1360). Određeno je da je sadržaj ove faze 3%. Do pojave ove faze dolazi usled supstitucije Ti⁴⁺ jona u kristalnoj rešetci jonima Fe³⁺, jer su jonski radijusi Ti⁴⁺ (0,69 nm) i Fe³⁺ (0,64 nm) jona vrlo slični (Chen *et al.*, 2008), a i vrednosti njihovih elektronegativnosti su približne, Fe³⁺: 1,96 (Chen *et al.*, 2008) i Ti⁴⁺: 1,522 (Cao *et al.*, 2010). Stoga je moguće da dođe do umetanja Fe³⁺ jona u kristalnu rešetku TiO₂. Nije uočen nijedan pik koji bi se mogao pripisati oksidnoj fazi gvožđa, što znači da su Fe³⁺ joni uniformno dispergovani unutar rešetke.

Tabela 7. Rezultati *Rietveld*-ove analize anatazne faze (parametri jedinične ćelije, mikrostrukturni parametri i *Rietveld*-ovi reziduali)

Uzorak	Parametri jedinične ćelije		Mikrostrukturni parametri		Rietveld reziduali utičnjavanja				
	$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	Prosečna veličina (Å)	Prosečno naprežanje ($\times 10^{-3}$)	R_p	R_{wp}	R_{exp}	χ^2	R_B
0.5Fe/TiO ₂	3.7854(2)	9.5049(6)	163	20	7.5	9.9	8.5	1.37	2.77
1.6Fe/TiO ₂	3.7858(2)	9.5039(7)	128	16	7.4	9.9	8.4	1.39	1.95
3.4Fe/TiO ₂	3.7884(3)	9.5040(10)	97	15	8.9	11.1	8.9	1.54	2.58
6.4Fe/TiO ₂	3.7881(4)	9.4958(13)	94	15	9.7	12.1	9.3	1.69	2.34



Slika 49. Difraktogrami dobijeni eksperimentalno (predstavljeno crvenim kružićima) i pomoću Rietveld-ovog utičnjavanja (predstavljeno kontinualnom linijom) za uzorke: a) $0.5\text{Fe}/\text{TiO}_2$, b) $1.6\text{Fe}/\text{TiO}_2$, c) $3.4\text{Fe}/\text{TiO}_2$ d) $6.4\text{Fe}/\text{TiO}_2$

Utačnjavanje strukture je izvedeno pomoću *Rietveld*-ove metode. Podaci dobijeni *Rietveld*-ovom metodom utičnjavanja za sintetisane katalizatore su prikazani u Tabeli 7, a na Slici 49 su upoređeni eksperimentalno dobijeni difraktogrami sa onim izračunatim pomoću *Rietveld*-ove metode. Niske vrednosti Ritveldovih faktora, koje se dobijaju na osnovu slaganja modela i dobijenih XRD podataka, ukazuju na dobar kvalitet fitovanja. Dobijene vrednosti za parametre jedinične ćelije anatasa pokazuju da parametar a varira oko referentne vrednosti ($a_0 = 3,78479(3) \text{ \AA}$), dok je vrednost parametra c u svim uzorcima niža od

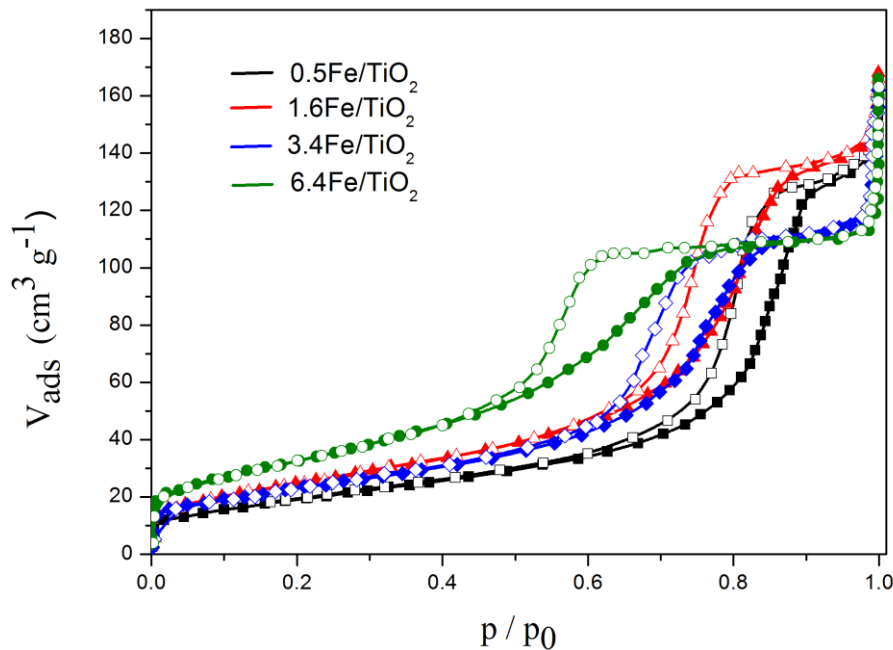
referentne ($c_0 = 9.51237(12) \text{ \AA}$). Prosečna veličina kristalita blago opada sa povećanjem sadržaja Fe jona. Radijus Fe^{3+} jona je manji nego Ti^{4+} jona, tako da dopiranje Fe jonima utiče da parametri jedinične ćelije budu manji nego za čist anatas (Wang *et al.*, 1999).

4.3.1.2. Fiziorpcija azota

Informacije o specifičnoj površini, zapremini i prečniku pora sintetisanih katalizatora su dati u Tabeli 8. U Tabeli 8 su dati i rezultati ICP-OES određivanja sadržaja dopanta u uzorcima. Rezultati su izraženi u masenim % i na osnovu sadržaja dopanta su katalizatori imenovani. Adsorpciono-desorpcione izoterme, prikazane na Slici 50. Na osnovu IUPAC-ove klasifikacije mogu se svrstati u tip IV, koji je karakterističan za mezoporozne materijale. Oblik histerezisne petlje je tipa H2, što ukazuje na prisustvo mreže pora. Može se uočiti da su položaji adsorpcije i desorpcije na osi pritiska, specifična površina i zapremina pora uslovljeni količinom dopanta. Dodatak Fe jona utiče na povećanje specifične površine i smanjenje zapremine pora. Do povećanja specifične površine može doći usled reorganizacije sistema pora, tako što sitne čestice ulaze unutar pora ili usled formiranja nove faze, koja ima veću specifičnu površinu. Ukoliko je uzrok reorganizacija pora, usled ulaska čestica u sistem, mora doći i do smanjenja ukupne zapremine pora. Iz rezultata za V_{mic} , V_{meso} i V_{tot} koji su prikazani u Tabeli 8, jasno je da je to slučaj za sintetisane Fe/TiO₂ katalizatore. Joni gvožđa se ne izdvajaju na površini TiO₂ čestice kao odvojena oksidna faza. Ovo je takođe potvrđeno i rezultatima XRD analize, da su Fe joni uniformno dispergovani u kristalnoj rešeci TiO₂.

Tabela 8. Teksturalne i strukturne osobine Fe/TiO₂ katalizatora

Uzorak	Sadržaj Fe/ %	$S_{\text{BET}}/\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	$V_{\text{tot}}/\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	$V_{\text{mic}}/\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	$V_{\text{meso}}/\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$
0.5Fe/TiO ₂	0,47	72,4	0,252	0,021	0,2189
1.6Fe/TiO ₂	1,60	93,5	0,261	0,027	0,232
3.4Fe/TiO ₂	3,42	83,7	0,250	0,028	0,191
6.4Fe/TiO ₂	6,41	123,1	0,257	0,037	0,189

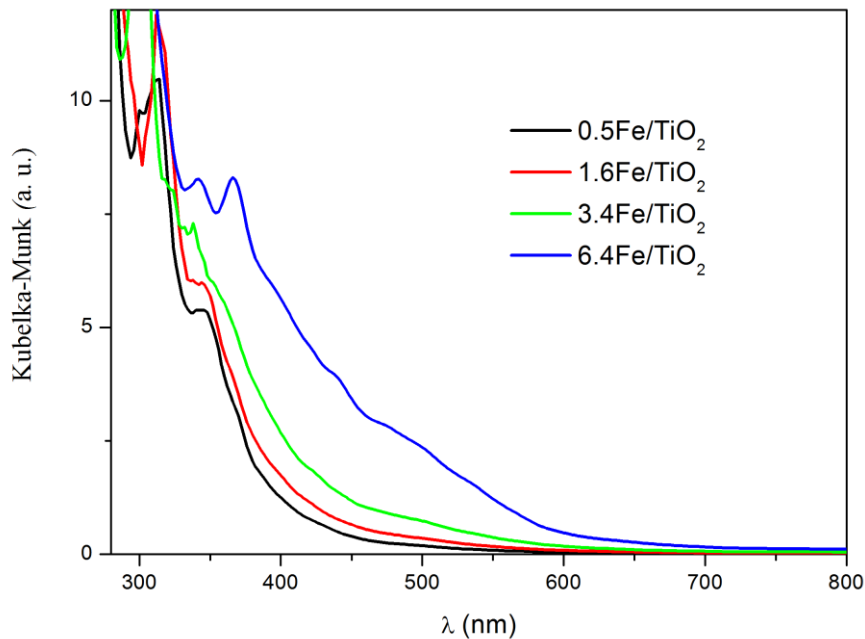


Slika 50. Adsorpciono-desorpcione izoterme dobijene fizisorpcijom azota na 77 K za TiO_2 katalizatore, dopirane jonima Fe. Prazni simboli predstavljaju adsorpcione tačke, a popunjeni simboli desorpcione tačke

4.3.1.3. UV-VIS difuzna refleksijska spektroskopija Fe/TiO_2 katalizatora (DRS)

DRS spektri sintetisanih katalizatora su prikazani na Slici 51. Može se uočiti da sa povećanjem sadržaja Fe dolazi do pomeranja apsorpcije ka većim talasnim dužinama, a istovremeno dolazi i do promene boje katalizatora, od žućkaste do braon. Do apsorpcije u vidljivom delu spektra dolazi zbog ekscitacije 3d elektrona Fe^{3+} u provodnu traku TiO_2 na 415 nm (Umebayashi *et al.*, 2002). Za više koncentracije Fe jona, dolazi i do dodatne apsorpcije na oko 500 nm, koja se pripisuje d-d prelazu Fe^{3+} (${}^2\text{T}_{2g} \rightarrow {}^2\text{A}_{2g}$, ${}^2\text{T}_{1g}$) ili zbog prenosa naelektrisanja između dva jona Fe^{3+} ($\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{4+} + \text{Fe}^{2+}$), što je mnogo ređe i dešava se samo ako dva intereagujuća Fe^{3+} jona imaju potpuno drugačije okruženje u kristalnoj rešeci TiO_2 (Zhu *et al.*, 2004; Jiaguo *et al.*, 2009).

Ovi rezultati su u saglasnosti sa XRD i rezultatima dobijenim fizisorpcijom azota i potvrđuju da su Fe joni ugrađeni u kristalnu rešetku TiO_2 , pa stoga utiču na kristalnu i elektronsku strukturu.



Slika 51. DRS spektri Fe/TiO₂ katalizatora

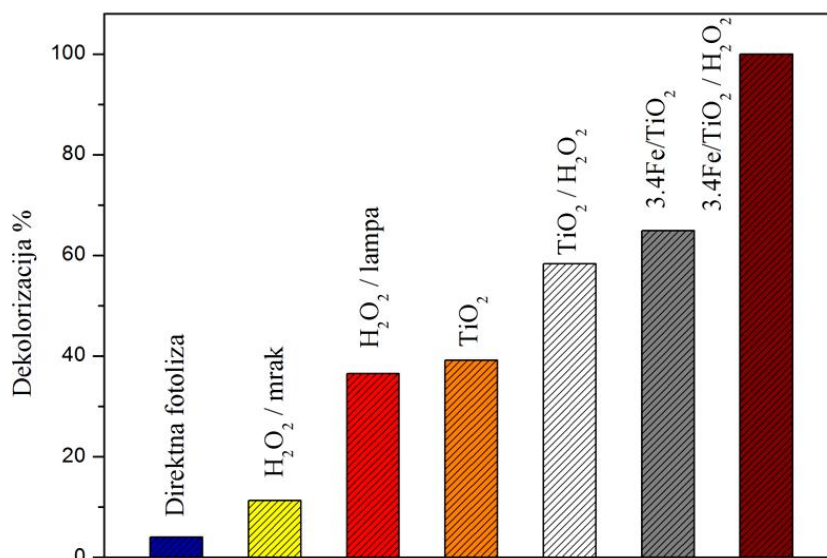
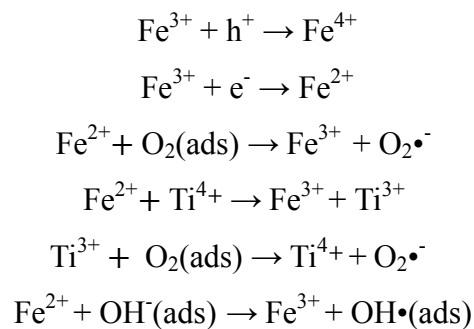
4.3.2. Dekolorizacija RB pomoću Fe/TiO₂ katalizatora u heterogenom foto-Fentonskom procesu

4.3.2.1. Dekolorizacija RB pomoću različitih AOP-a

Efikasnost različitih AOP sistema je ispitana za dekolozaciju RB i rezultati su prikazani na Slici 52. Kao što se može videti, efikasnost je vrlo niska za proces direktne fotolize pod dejstvom zračenja sličnog Sunčevom spektru. Efikasnost procesa sa H₂O₂ je mnogo veća kada se H₂O₂ upotrebi u kombinaciji sa svetlom. Proces je u ovom slučaju mnogo efikasniji, jer dolazi do proizvodnje OH• radikala direktnom fotolizom H₂O₂ (Mitrović *et al.*, 2012). Do fotolize H₂O₂ dolazi u opsegu talasnih dužina od 200 nm do 350 nm, a pošto je lampa koju smo upotrebljavali u eksperimentima aktivna u UV-B i UV-A oblasti, reakcija je moguća.

U cilju ispitivanja uticaja Fe jona u Fe/TiO₂ na efikasnost dekolozacije RB, uporedili smo fotoaktivnost 3.4Fe/TiO₂ katalizatora sa čistim, nedopiranim TiO₂. Fotoaktivnost je viša uz 3.4Fe/TiO₂ katalizator, što znači da dodatak Fe jona doprinosi povećanju fotokatalitičke moći. Doprinos Fe jona može da se objasni povećanjem efikasnosti razdvajanja

fotoekscitovanih elektrona i šupljina (Tong *et al.*, 2008). Pošto je energetska nivo $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ iznad valentne trake anatasa, Fe^{3+} može da se ponaša kao zamka za elektrone. Fe^{3+} takođe može da deluje i kao zamka za fotogenerisane šupljine, jer je energetska nivo $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ispod provodne trake TiO_2 . Na taj način Fe^{3+} jon kao dopant, može da služi kao zamka i za elektrone i za šupljine, redukcijom do Fe^{2+} , odnosno oksidacijom do Fe^{4+} . Dobijeni Fe^{2+} jon potom može da preda elektron adsorbovanom molekulu O_2 na površini TiO_2 ili susednom Ti^{4+} jonu, koji potom vrši redukciju O_2 . Šupljine koje oksidacijom daju Fe^{4+} jon, mogu da migriraju na površinu i oksiduju OH^- jon, pri čemu nastaje reaktivni $\text{OH}\cdot$ radikal. Kao rezultat, dopiranje Fe jonima smanjuje brzinu rekombinacije elektron-šupljina, pri čemu se povećava fotokatalitička aktivnost katalizatora (Zhu *et al.*, 2006).

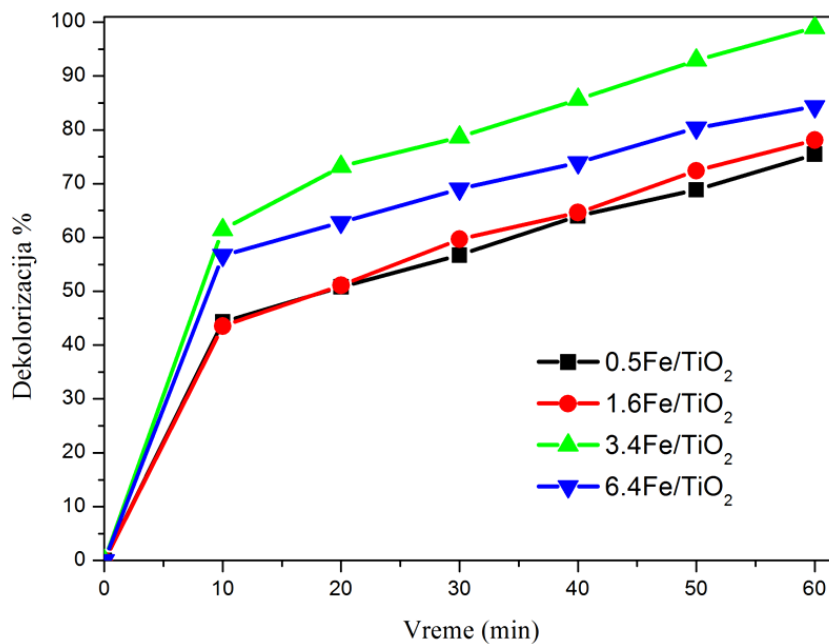


Slika 52. Dekolorizacija RB primenom različitih AOP-a. Radni uslovi: $[\text{RB}]_0 = 60 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 20 \text{ mM}$, fotokatalizator = $0,5 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH}=4$ i vreme=60 min

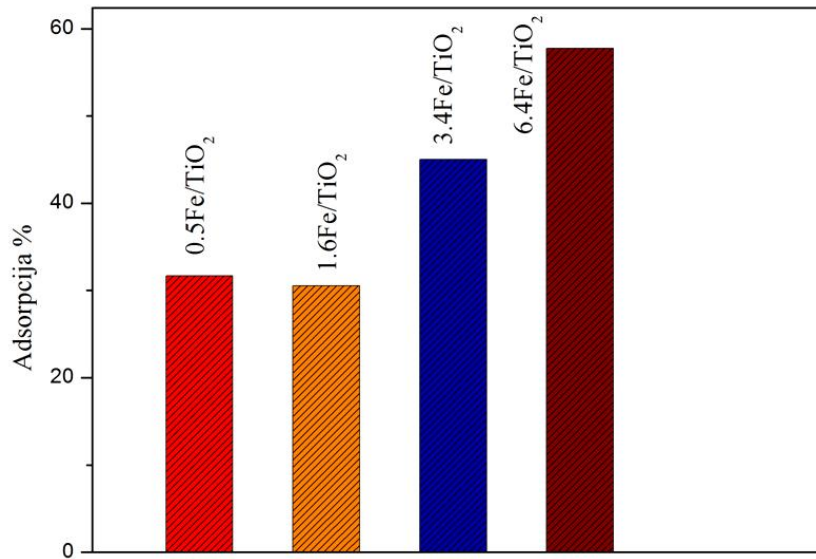
Sa Slike 52 uočava se da prisustvo H_2O_2 povećava fotokatalitičku efikasnost kada se upotrebi u procesu sa TiO_2 , što se može objasniti elektron-akceptorskom ulogom H_2O_2 . U slučaju $3.4\text{Fe}/\text{TiO}_2$ katalizatora, dodatak H_2O_2 povećava efikasnost u većoj meri nego za čist TiO_2 . To znači da pored elektron-akceptorske uloge, H_2O_2 učestvuje u heterogenom foto-Fentonskom procesu.

4.3.2.2. Uticaj količine Fe jona u Fe/TiO_2 katalizatorima na fotokatalitičku aktivnost i adsorptivne osobine

Ispitan je uticaj količine gvožđa u dopiranim katalizatorima u heterogenom foto-Fentonskom procesu i rezultati su prikazani na Slici 53. Uočava se da je optimalna količina dopanta 3,4%, kada se postiže totalna dekolorizacija rastvora RB za 60 minuta. Stoga je ovaj katalizator korišćen u svim eksperimentima. Sa daljim povećanjem sadržaja Fe, dolazi do smanjenja fotokatalitičke aktivnosti. Kao što je već objašnjeno, Fe^{3+} joni se ponašaju kao zamka i za elektrone i za šupljine. Kada je koncentracija dopanta suviše visoka, rekombinacija se ubrzava jer su Fe^{3+} joni suviše blizu jedan drugom u rešetci, pa se verovatnoća rekombinacije povećava. Dolazi do rekombinacije elektrona i pozitivnih šupljina pre nego što stignu do površine katalizatora, pa se aktivnost smanjuje jer se sve reakcije odigravaju samo na površini katalizatora (Zhaoa *et al.*, 2010).



Slika 53. Uticaj količine Fe jona u dopiranom Fe/TiO_2 katalizatoru. Radni uslovi: $[\text{RB}]_0 = 60 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 20 \text{ mM}$, fotokatalizator = $0,5 \text{ g L}^{-1}$ i $\text{pH}=4$



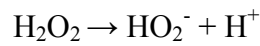
Slika 54. Adsorptivne osobine Fe/TiO₂ katalizatora. Radni uslovi: [RB]₀ = 60 mg L⁻¹,
fotokatalizator = 0,5 g L⁻¹ i pH=4

Adsorptivne osobine Fe/TiO₂ katalizatora su prikazane na Slici 54. Kapacitet adsorpcije se povećava sa povećanjem količine Fe. To je u skladu sa dobijenim rezultatima fizisorpcije azota, jer se istovremeno povećava i specifična površina. Katalizator sa 6,4 % Fe ima najveću specifičnu površinu, a i najvišu koncentraciju Fe jona u kombinaciji sa H₂O₂ u Fentonskom procesu, pa bi se moglo očekivati da će on biti najefikasniji. Sa Slika 53 i 54 se uočava da fotokatalitička aktivnost ne sledi promene u adsorptivnim sposobnostima katalizatora. Iako je adsorpcija preduslov degradacije na površini katalizatora, suviše visoka koncentracija Fe unutar rešetke utiče na ubrzanje rekombinacije elektrona i šupljina i ovaj efekat postaje dominantan.

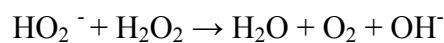
4.3.2.3. Uticaj inicijalne pH vrednosti rastvora na dekolorizaciju RB uz 3.4Fe/TiO₂ katalizator

pH vrednost igra veoma važnu ulogu u fotokatalitičkoj degradaciji zagađivača (*Lizama et al.*, 2002; *Sakthivel et al.*, 2003). Na Slici 55 je prikazan uticaj pH rastvora na kinetiku RB dekolorizacije pomoću 3.4Fe/TiO₂ katalizatora. Iz rezultata se jasno vidi da pH vrednost ima

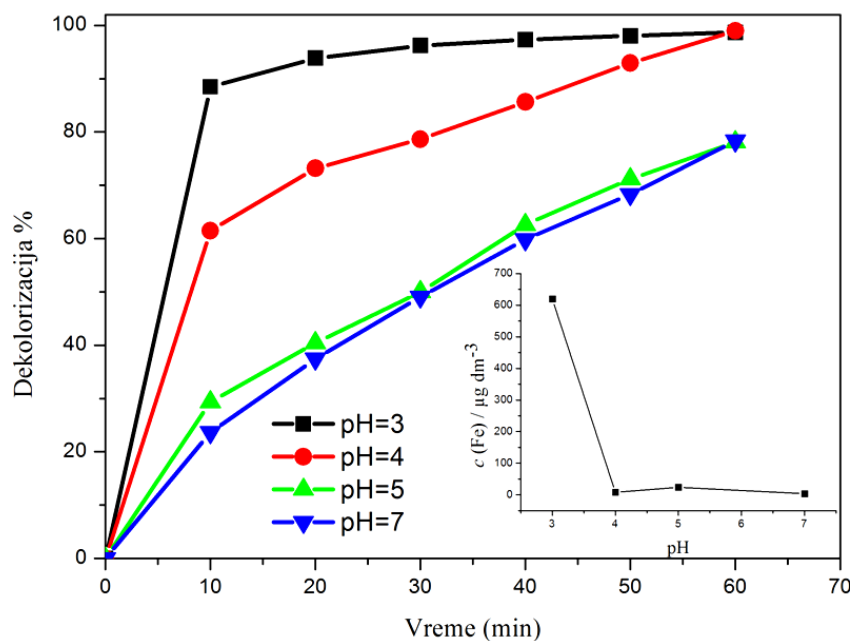
ogroman uticaj na efikasnost procesa. Efikasnost se povećava sa smanjenjem pH vrednosti. Ovo može da se objasni činjenicom da više pH vrednosti favorizuju disocijaciju H_2O_2 , pri čemu se formira HO_2^- :



HO_2^- reaguje sa nedisosovanim molekulom H_2O_2 , što vodi do nastanka kiseonika i vode, umesto reaktivnih hidroksilnih radikala:



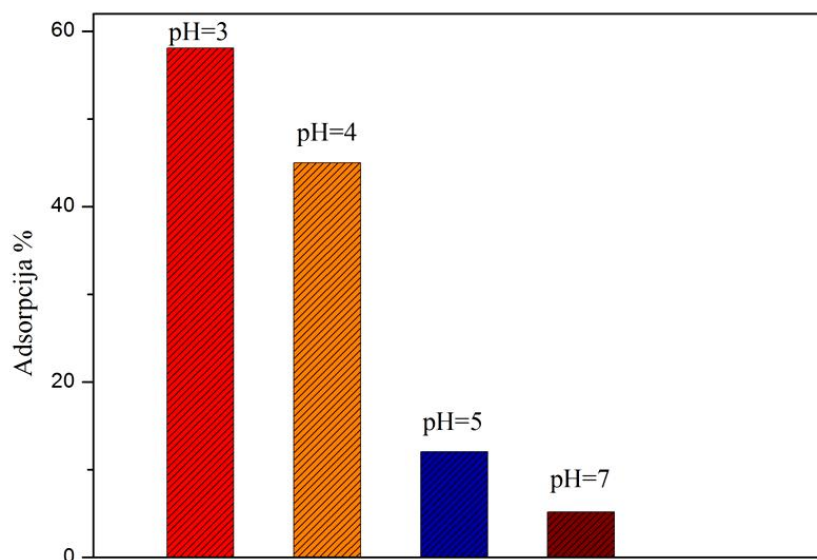
Na pH vrednostima > 7 , jonska disocijacija postaje dominantan proces, tako da nismo izvodili eksperimente u baznoj sredini (Stefan *et al.*, 1996). Uzrok sporije dekolorizacije u baznoj sredini takođe može biti i niži redoks potencijal OH^\bullet radikala na višim pH (Eisenhauer, 1964).



Slika 55. Uticaj početnog pH rastvora na dekolorizaciju RB u prisustvu $3.4\text{Fe}/\text{TiO}_2$ katalizatora. Radni uslovi: $[\text{RB}]_0 = 60 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 20 \text{ mM}$ i fotokatalizator = $0,5 \text{ g L}^{-1}$

Najbolji rezultati su dobijeni za pH vrednost 3. Na umetku na Slici 55 prikazano je otpuštanje jona Fe iz katalizatora u rastvor, mereno na kraju procesa. Otpuštanje jona je izraženo na pH 3, tako da imamo doprinos homogenog foto-Fentonskog procesa. Pošto je efikasnost dekolorizacije ista nakon 60 minuta i na pH 4, samo se kinetika razlikuje, a detektovana koncentracija Fe jona je $24 \mu\text{g L}^{-1}$, ova vrednost pH je odabrana kao optimalna za sve eksperimente. Otpuštanje jona u ovako maloj meri nema značajan uticaj na fotodegradaciju, a ni na karakteristike katalizatora.

Još jedan mogući razlog ovakve zavisnosti fotoaktivnosti od pH vrednosti je uticaj adsorpcije. Rezultati su predstavljeni na Slici 56. Kada je površina Fe/TiO₂ pozitivno naelektrisana, a molekul boje negativno, dolazi do snažnih elektrostatičkih interakcija. Na niskim pH vrednostima su postignuti ovi optimalni uslovi za adsorpciju.



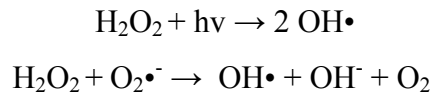
Slika 56. Adsorpcija 3.4Fe/TiO₂ katalizatora na različitim pH vrednostima rastvora boje.

Radni uslovi: $[\text{RB}]_0 = 60 \text{ mg L}^{-1}$, fotokatalizator = $0,5 \text{ g L}^{-1}$ i vreme=60 min

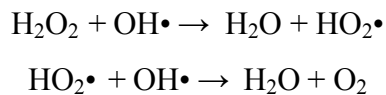
4.3.2.4. Uticaj koncentracije H₂O₂ na dekolorizaciju RB uz 3.4Fe/TiO₂ katalizator

Na Slici 57 prikazan je uticaj dodatka različitih koncentracija H₂O₂ na efikasnost dekolorizacije RB uz 3.4Fe/TiO₂ katalizator. Rezultati pokazuju da kinetika reakcije dekolorizacije zavisi od količine dodatog H₂O₂. Između koncentracije H₂O₂ 10 mM i 20 mM

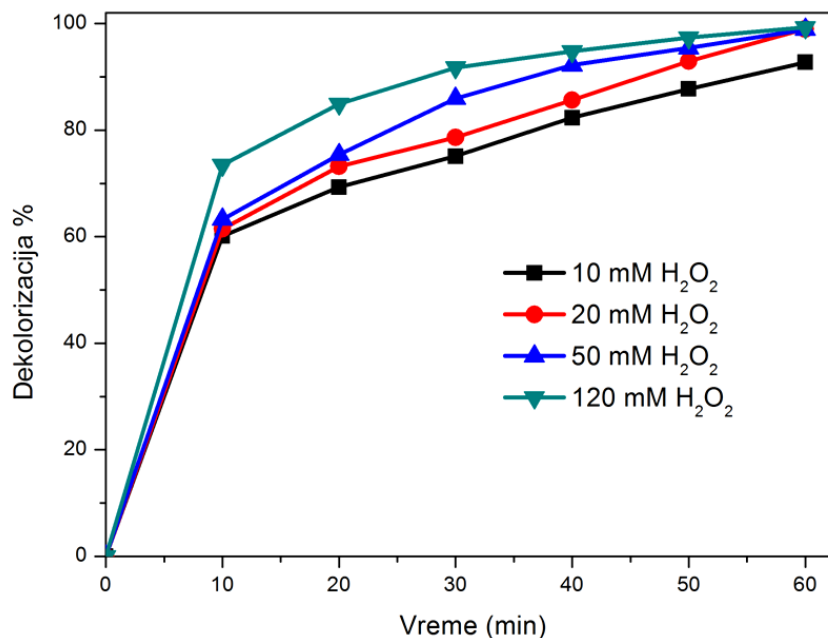
postoji razlika u efikasnosti, a potom se za više koncentracije može uočiti brža dekolorizacija na samom početku procesa da bi kasnije procenat dekolorizacije nakon 60 minuta bio isti kao u slučaju 20 mM H₂O₂. Ovo se može objasniti na osnovu efikasnijeg generisanja OH• prema sledećim jednačinama:



Međutim, kada je istovremeno prisutna viša koncentracija H₂O₂ i OH• u rastvoru, dolazi do potrošnje radikala od strane H₂O₂ prema sledećim jednačinama:



Na ovaj način se samanjuje efektivna koncentracija H₂O₂ i OH• u rastvoru i kao rezultat toga ne dolazi do očekivanog porasta procenta dekolorizacije na kraju procesa (*Herney-Ramirez et al., 2010*). Iz tog razloga je koncentracija H₂O₂ od 20 mM izabrana kao optimalna, jer sa daljim povećanjem koncentracije ne može da se postigne viši stepen dekolorizacije za 60 minuta.



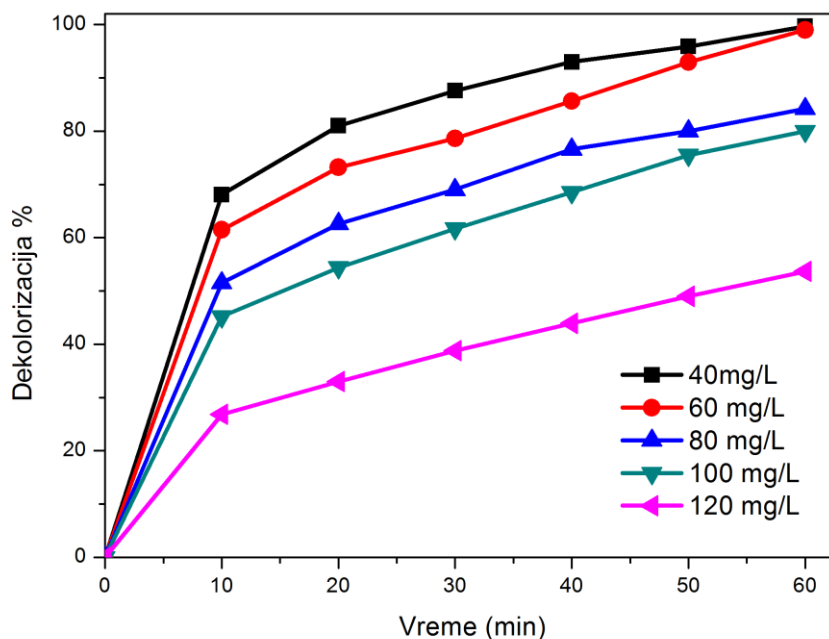
Slika 57. Uticaj koncentracije H₂O₂ na efikasnost dekolorizacije RB.

Radni uslovi: [RB]₀ = 60 mg L⁻¹, fotokatalizator = 0,5 g L⁻¹ i pH=4

4.3.2.5. Uticaj koncentracije RB i $3.4\text{Fe}/\text{TiO}_2$ katalizatora na brzinu dekolorizacije

Na Slici 58 je prikazan uticaj početne koncentracije RB na stepen dekolorizacije, variranjem koncentracije boje u opsegu od 40 do 120 mg/L. Kao što je već objašnjeno u prvom delu rada (Poglavlje 4.2.2.3.), smanjenje brzine dekolorizacije sa povećanjem koncentracije boje je uobičajena pojava u fotokatalizi. Uzrok može biti smanjeno generisanje $\text{OH}\cdot$ radikala na površini katalizatora, jer sva aktivna mesta zauzimaju joni boje. Takođe, povećanje koncentracije boje vodi do povećanja broja fotona koje apsorbuju molekuli boje, tako da se smanjuje broj fotona dostupnih površini katalizatora.

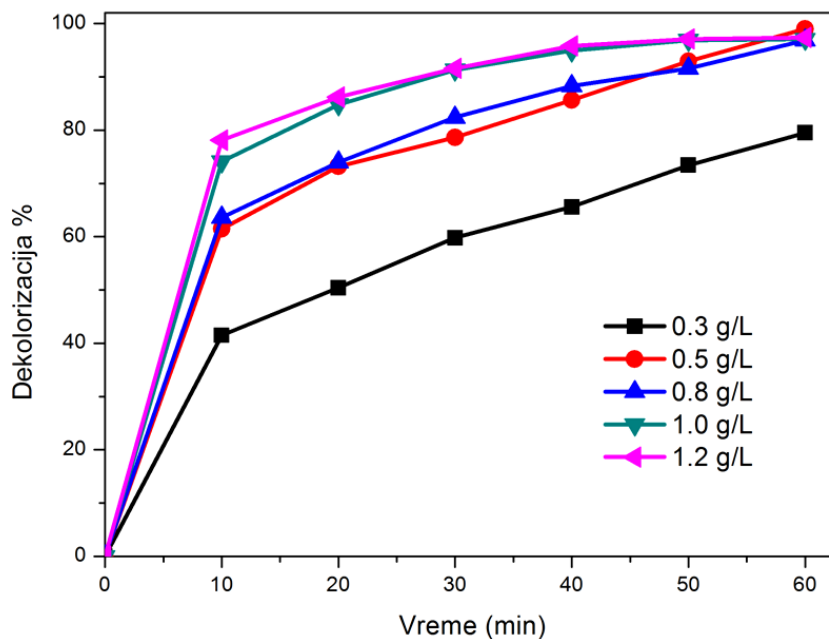
Smanjenje brzine dekolorizacije može da se pripíše i formiranju intermedijera u reakcijama degradacije, koji i same troše reaktivne oksidacione vrste. Za više koncentracije boje, inicijalno nastaju i više koncentracije intermedijera, pa se brzina degradacije molekula boje smanjuje zbog kompetitivnih reakcija sa intermedijerima (*Herney-Ramirez et al., 2010*).



Slika 58. Uticaj početne koncentracije RB na brzinu dekolorizacije pomoću $3.4\text{Fe}/\text{TiO}_2$ katalizatora. Radni uslovi: $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 20 \text{ mM}$, fotokatalizator = $0,5 \text{ g L}^{-1}$ i $\text{pH}=4$

Uticaj količine katalizatora na efikasnost dekolorizacije RB ispitan je variranjem koncentracije $3.4\text{Fe}/\text{TiO}_2$ katalizatora od 30 do 120 mg/L i rezultati su prikazani na Slici 59. Očekuje se da sa povećanjem koncentracije katalizatora dođe do brže dekolorizacije, jer

dolazi do povećanja brzine dekompozicije H_2O_2 usled veće količine Fe jona, pri čemu nastaju $\text{OH}\cdot$ radikali. Ipak, to je slučaj samo za niske koncentracije. Kada koncentracija katalizatora pređe jednu graničnu vrednost, daljim povećanjem se ne doprinosi efikasnosti procesa. Takođe, i ovaj fenomen je objašnjen u prvom delu rada (Poglavlje 4.2.2.3.). Objašnjenje je dato na osnovu iskorišćenosti svih dostupnih fotona svetla i dalje povećanje koncentracije katalizatora može samo da ima štetan efekat zbog povećane mutnoće suspenzije i rasipanja svetlosti (Banić *et al.*, 2011).



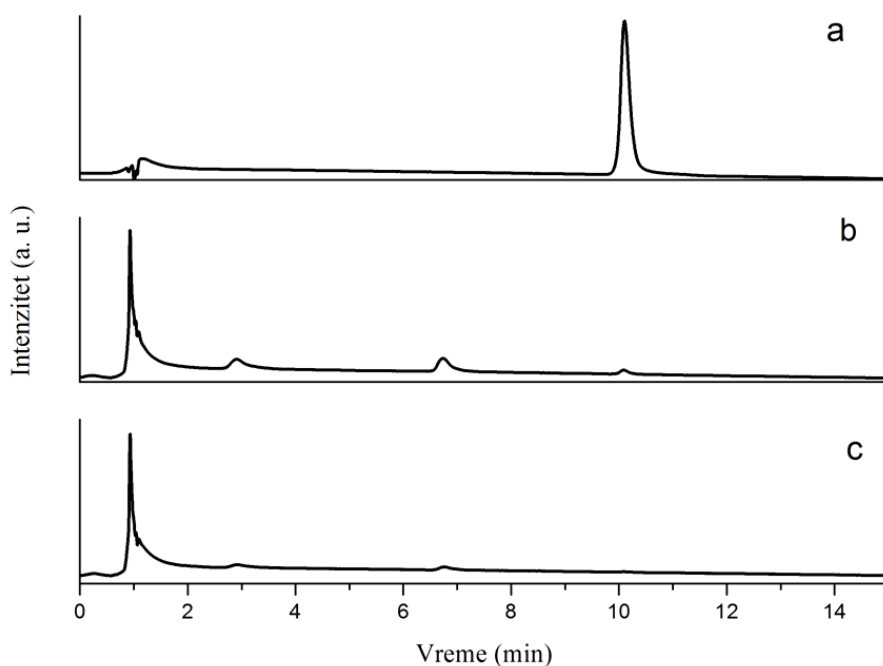
Slika 59. Uticaj koncentracije $3.4\text{Fe}/\text{TiO}_2$ katalizatora na brzinu dekolorizacije RB. Radni uslovi: $[\text{RB}]_0 = 60 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 20 \text{ mM}$ i $\text{pH}=4$

4.3.3. Dekolorizacija 4-CP pomoću $3.4\text{Fe}/\text{TiO}_2$ katalizatora u heterogenom foto-Fentonskom procesu

Kada jedinjenje, koje se koristi kao model zagađivača, apsorbuje u vidljivom delu spektra kao što je slučaj sa azo-bojom koju smo mi koristili, moguće je da dolazi do ekscitacije molekula boje adsorbovanih na površini TiO_2 , umesto ekscitacije samog katalizatora. Nakon ekscitacije, elektron iz molekula boje može biti injektovan u provodnu traku TiO_2 . U tom slučaju, TiO_2 deluje samo kao posrednik za prenos elektrona (Fox, Dulay, 1993).

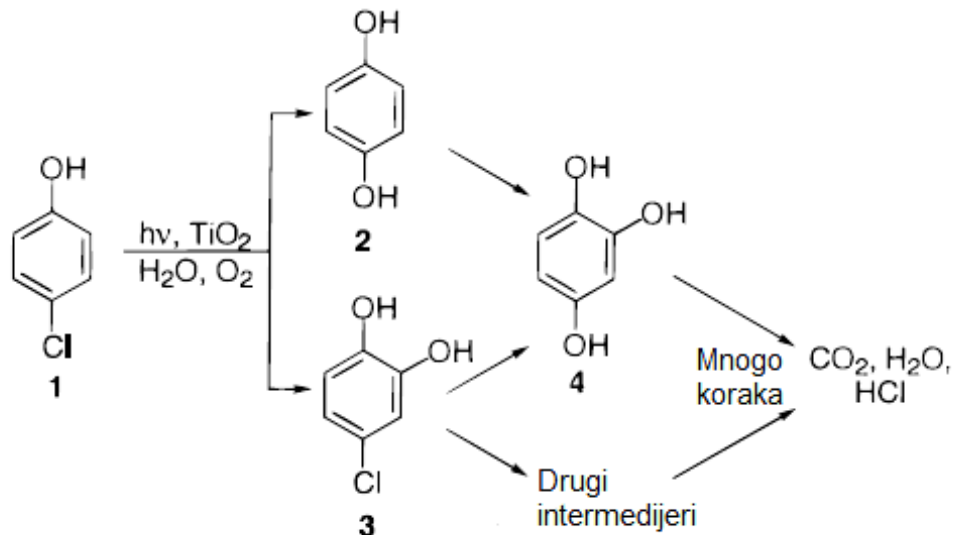
Iz tog razloga smo izveli eksperiment sa 4-CP, kako bi dokazali da je $3.4\text{Fe}/\text{TiO}_2$ katalizator sposoban i za degradacije bezbojnih jedinjenja. To znači da dolazi do stvaranja reaktivnih kiseoničnih vrsta i da ekscitacija adsorbovanih molekula boje nije jedini mehanizam.

Rezultati su prikazani na Slici 60. Koncentracija 4-CP je određivana HPLC-DAD tehnikom. Metoda je optimizovana podešavanjem instrumentalnih operacionih parametara za efikasno odvajanje i kvalitativnu analizu aromatičnih degradacionih proizvoda. Sa dobijenih hromatograma uočava se da dolazi do iščezavanja pika koji potiče od 4-CP sa retencionim vremenom oko 10 min, već nakon 10 minuta tretmana. Dolazi do pojave tri dodatna pika koji potiču od degradacionih proizvoda, sa retencionim vremenima 6,8, 2,9 i 1 min. Na Slici 69 c), nakon 20 minuta tretmana, uočava se dalje smanjenje intenziteta svih pikova, što ukazuje dalju degradaciju do manjih molekula.



Slika 60. Hromatogrami 4-CP dobijeni procesom degradacije pomoću $3.4\text{Fe}/\text{TiO}_2$ katalizatora: a) 0 min, b) 10 min i c) 20 min tretmana. Radni uslovi: $[\text{4-CP}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 20 \text{ mM}$, fotokatalizator = $0,5 \text{ g L}^{-1}$ i $\text{pH}=4$

Mehanizam degradacije 4-CP i identifikacija intermedijera su predmet brojnih studija. Opažanja sa hromatograma su u skladu sa rezultatima ostalih autora. Opšti mehanizam degradacije dat je na Slici 61:



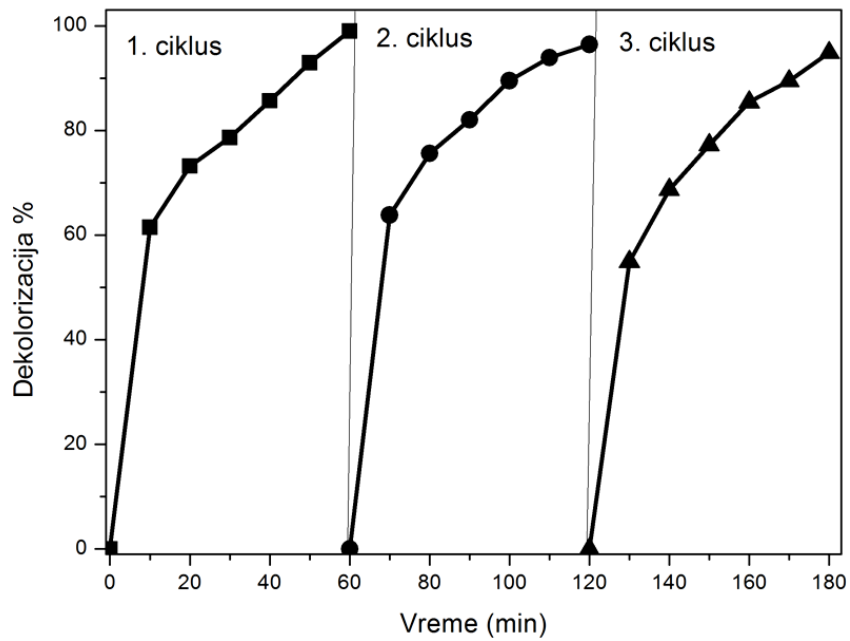
Slika 61. Mehanizam fotokatalitičke degradacije 4-CP (Li et al., 1999)

Opšte je poznato da u prvom koraku degradacije 4-CP uz TiO_2 kao katalizator, nastaju hidrohinon i 4-hlorkatehol (Li et al., 1999; Al-Sayyed et al., 1991; Mills et al., 1993; Theurich et al., 1996). Koji će od ova dva proizvoda nastati kao glavni proizvod, zavisi od eksperimentalnih uslova. Daljom oksidacijom oba proizvoda nastala u prvom koraku nastaje hidroksi-hidrokinon. Napad još jednog hidroksilnog radikala vodi do otvaranja aromatičnog prstena i do stvaranja necikličnih intermedijera. Znači, hidroksi-hidrokinon je poslednji aromatični intermedijer u degradacionom procesu. Sa produžetkom vremena tretmana, aromatični intermedijeri nestaju i više se ne mogu identifikovati (Theurich et al., 1996).

4.3.4. Fotokatalitička aktivnost recikliranog $3.4\text{Fe}/\text{TiO}_2$ u heterogenom foto-Fentonskom procesu

U poglavlju 4.2.4. je već istaknuto koliko je bitno da postoji mogućnost primene katalizatora u više katalitičkih ciklusa, kako bi imao i komercijalnu primenu. Iz tog razloga je ispitana mogućnost reciklaže $3.4\text{Fe}/\text{TiO}_2$ katalizatora u tri sukcesivna fotokatalitička ciklusa. Nakon procesa dekolorizacije u foto-Fentonskom procesu, nanočestice su prikupljene, osušene na 110°C i korišćene ponovo.

Na Slici 62 se vidi da ne dolazi do značajnog pada stepena dekolorizacije RB u tri sukcesivna ciklusa, pa možemo zaključiti da je katalizator fotohemijski stabilan i da ne zahteva dodatne procese regeneracije.



Slika 62. Dekolorizacija RB pomoću 3.4Fe/TiO₂ katalizatora u tri sukcesivna ciklusa. Radni uslovi: [RB]₀ = 60 mg L⁻¹, [H₂O₂]₀ = 20 mM, fotokatalizator = 0,5 g L⁻¹ i pH=4

5. Zaključak

Predmet istraživanja ove disertacije bili su sinteza i karakterizacija nanostrukturisanih katalizatora na bazi TiO_2 sa unapređenim fotokatalitičkim osobinama. Kako bi se povećala fotokatalitička efikasnost katalizatora za degradacije organskih zagađivača u vodi, TiO_2 je modifikovan dopiranjem jonima La, V i Fe. Fotokatalitička aktivnost katalizatora je procenjena na osnovu dekolizacije reaktivne tekstilne boje *Reactive Blue 52* pomoću lampe sa Sunčevim spektrom zračenja. Promena koncentracije boje je praćena UV-VIS spektrofotometrijskom tehnikom.

Upoređene su tri različite metode sinteze TiO_2 katalizatora: klasična sol-gel sinteza, sol-gel sinteza sa modifikovanim prekursorom i hidrotermalna metoda potpomognuta mikrotalasima. Pošto se poslednja metoda pokazala najefikasnijom, svi dopirani TiO_2 katalizatori su sintetisani hidrotermalno mikrotalasnom metodom.

Sintetisani su TiO_2 katalizatori dopirani jonima lantana i kodopirani jonima lantana i vanadijuma. Rezultati XRD analize su pokazali da svi dopirani katalizatori imaju anatasnu kristalnu strukturu, pri čemu nije uočen nijedan pik koji bi se mogao pripisati oksidnim fazama dopanata. Na osnovu poređenja jonskih radijusa Ti^{4+} jona i jona dopanata, može se zaključiti da su joni La^{3+} uniformno dispergovani u obliku oksida u kristalnom matriksu ili na površini katalizatora, ali u obliku malih klastera La_2O_3 i u tom opsegu veličina ne mogu biti detektovani pomoću XRD tehnike. Joni vanadijuma su ili fino dispergovani unutar rešetke na mestima Ti^{4+} ili ukoliko formiraju okside, njihova detekcija nije moguća zbog veličine oksidnih klastera i niske koncentracije vanadijuma.

Utvrđeno je da oba dopanta utiču na morfološke i teksturalne osobine sintetisanih katalizatora. SEM analiza je pokazala da su uzorci nanočestični materijali koji se uglavnom sastoje od sfernih agregata, sa prečnikom u opsegu od nekoliko desetina do nekoliko stotina nanometara. Sa povećanjem koncentracije dopanata, dolazi do smanjenja veličine agregata. Rezultati dobijeni fizisorpcijom N_2 pokazuju da svi katalizatori imaju mezoporoznu strukturu i da dodatak oba dopanta izaziva povećanje specifične površine i zapremine pora, kroz formiranje nove faze.

Dodatak lantana izaziva samo neznatno pomeranje apsorpcije ka većim talasnim dužinama na DRS spektru, dok na spektrima kodopiranih uzoraka može da se uoči jedan dodatni pik u vidljivom regionu. Ovaj pik se može pripisati prisustvu kristalnog V_2O_5 na površini TiO_2 .

Rezultati fotokatalitičke degradacije tekstilne boje *Reactive Blue 52* pokazuju da katalizatori dopirani jonima lantana imaju veću katalitičku moć nego nedopiran TiO_2 . Optimalna količina jona La kao dopanta je 2%. Dalje povećanje sadržaja lantana vodi do smanjenja efikasnosti katalizatora. S toga je upravo katalizator dopiran sa 2% jona La odabran za kodopiranje jonima vanadijuma. Utvrđeno je da prisustvo optimalne količine jona V od 0,02% dodatno doprinosi povećanju fotoaktivnosti katalizatora. Ispitivanjem adsorptivnih osobina katalizatora došlo se do zaključka da svi dopirani katalizatori imaju veći adsorptivni kapacitet prema RB na nativnom pH nego čist TiO_2 i da fotokatalitička aktivnost ne sledi promene u adsorptivnim sposobnostima katalizatora. Katalizatori sa višim sadržajem dopanata i pored boljih adsorptivnih osobina, pokazuju značajan pad fotoaktivnosti, jer dolazi do brže rekombinacije fotogenerisanih naelektrisanja zbog više koncentracije dopanata. Kodopirani katalizator sa 2% La i 0,02% V se pokazao kao najefikasniji, jer upravo ove koncentracije predstavljaju optimalne uslove između povećanja adsorpcije i negativnog uticaja povećanja brzine rekombinacije sa povećanjem količine dopanata.

Ispitani su uticaj početne koncentracije boje i koncentracije katalizatora na efikasnost dekolorizacije pomoću najefikasnijeg katalizatora $0.02\text{V}-2\text{La}/\text{TiO}_2$. Sa povećanjem koncentracije boje dolazi do smanjenja procenta dekolorizacije, a sa povećanjem količine katalizatora povećava se dekolorizacija do jedne određene tačke, kada se dostiže maksimum. Na visokim koncentracijama katalizatora ne dolazi do pada procenta dekolorizacije, što je čest slučaj u fotokatalizi usled aglomeracije čestica i rasipanja svetlosti, pa se ovo može istaći kao pozitivna osobina katalizatora.

Kodopirani katalizator $0.02\text{V}-2\text{La}/\text{TiO}_2$ je pokazao veću fotokatalitičku moć od komercijalno dostupnog Degussa P25 i veliku brzinu sedimentacije. Visoka efikasnost u procesu dekolorizacije, mogućnost odvajanja nakon procesa spontanom taloženjem i fotostabilnost, koja je dokazana recikliranjem katalizatora u tri sukcesivna ciklusa, čine ovaj katalizator prihvatljivim i za industrijsku primenu.

TiO_2 katalizatori dopirani jonima gvožđa su pripremljeni hidrotermalnom metodom potpomognutom mikrotalasima i ispitana je mogućnost primene sintetisanih katalizatora u heterogenom foto-Fentonskom procesu. Na XRD difraktogramima uzoraka uočena je samo anatasna faza, osim za uzorak sa visokim sadržajem Fe od 6,4%, kada se javlja pik koji se može pripisati pseudobrukitoj (Fe_2TiO_5) fazi, koji se javlja usled supstitucije Ti^{4+} jona u kristalnoj rešetci jonima Fe^{3+} , jer su im jonski radijusi vrlo slični. Nije uočen nijedan pik koji

bi se mogao pripisati oksidnoj fazi gvožđa, što znači da su Fe^{3+} joni uniformno dispergovani unutar rešetke.

Adsorpciono-desorpcione izoterme uzoraka dobijene fizisorpcijom N_2 pokazuju da svi uzorci imaju mezoporoznu strukturu. Dodatak Fe jona utiče na povećanje specifične površine i smanjenje zapremine pora. Do ovih promena dolazi usled reorganizacije sistema pora, a ne zbog izdvajanja jona Fe na površini u obliku oksida, što je potvrđeno i XRD rezultatima. Na DRS spektrima uzoraka se uočava da sa povećanjem sadržaja Fe jona dolazi do pomeranja apsorpcije ka većim talasnim dužinama, pri čemu ne dolazi do pojave dodatnih pikova koji bi se mogli pripisati drugoj oksidnoj fazi. Ovi rezultati potvrđuju da su Fe joni ugrađeni u kristalnu rešetku TiO_2 , što je u skladu sa rezultatima dobijenim ostalim metodama karakterizacije.

Efikasnost sintetisanih katalizatora je ispitana u procesima dekolorizacije tekstilne boje *Reactive Blue 52*. Rezultati pokazuju da katalizator dopiran Fe jonima ima veću aktivnost od nedopiranog TiO_2 , što se objašnjava povećanjem efikasnosti razdvajanja fotoekscitovanih elektrona i šupljina. Prisustvo H_2O_2 povećava fotokatalitičku efikasnost kada se upotrebi u procesu sa TiO_2 , što se može objasniti elektron-akceptorskom ulogom H_2O_2 . U slučaju $3.4\text{Fe}/\text{TiO}_2$ katalizatora, dodatak H_2O_2 povećava efikasnost u većoj meri nego za čist TiO_2 . To znači da pored elektron-akceptorske uloge, H_2O_2 učestvuje u heterogenom foto-Fentonskom procesu.

Ispitan je uticaj količine jona gvožđa u dopiranim katalizatorima u heterogenom foto-Fentonskom procesu, kao i uticaj na adsorptivne osobine. Pokazalo se da se kapacitet adsorpcije povećava sa povećanjem količine jona Fe. To je u skladu sa dobijenim rezultatima fizisorpcije azota, jer se istovremeno povećava i specifična površina. Ispitivanjem uticaja količine dopanta na procenat dekolorizacije, došlo se do zaključka da je optimalna količina Fe jona 3,4% i pri višim koncentracijama dolazi do pada aktivnosti katalizatora usled povećanja brzine rekombinacije fotogenerisanih elektrona i šupljina. Iako je adsorpcija boje najviša za katalizator sa 6,4% jona Fe, najviša je koncentracija Fe, pa bi se u kombinaciji sa H_2O_2 u Fentonskom procesu očekivala i najveća efikasnost ovog katalizatora, on je pokazao manji procenat dekolorizacije od katalizatora sa 3,4% Fe jona, jer suviše visoka koncentracija jona dopanta unutar rešetke utiče na ubrzanje rekombinacije elektrona i šupljina i ovaj efekat postaje dominantan.

Ispitan je uticaj početne vrednosti pH rastvora boje na dekolorizaciju u heterogenom foto-Fentonskom procesu sa $3.4\text{Fe}/\text{TiO}_2$ katalizatorom. Rezultati su pokazali da se efikasnost

povećava sa smanjenjem pH vrednosti i najbolji rezultati su dobijeni za pH vrednost 3. Ovo može da se objasni činjenicom da više pH vrednosti favorizuju disocijaciju H_2O_2 . Ispitivanje otpuštanja Fe jona iz katalizatora u rastvor na kraju procesa je pokazalo da je curenje izraženo na pH 3, tako da imamo doprinos homogenog foto-Fentonskog procesa, s toga je pH 4 odabran kao optimalni pH. Još jedan mogući razlog ovakve zavisnosti fotoaktivnosti od pH vrednosti je uticaj adsorpcije. Kada je površina Fe/TiO₂ pozitivno naelektrisana, a molekul boje negativno, dolazi do snažnih elektrostatičkih interakcija. Na niskim pH vrednostima su postignuti ovi optimalni uslovi za adsorpciju.

Rezultati su pokazali da koncentracija H_2O_2 ima uticaj na procenat dekolorizacije: procenat dekolorizacije se povećava sa povećanjem koncentracije H_2O_2 do 20 mM, nakon čega dalje povećanje nema značajan uticaj. Ovaj trend se objašnjava činjenicom da kada je istovremeno prisutna viša koncentracija H_2O_2 i $\text{OH}\cdot$ u rastvoru, dolazi do potrošnje radikala od strane H_2O_2 , pri čemu nastaju manje reaktivne vrste. Na ovaj način se smanjuje efektivna koncentracija H_2O_2 i $\text{OH}\cdot$ u rastvoru i kao rezultat toga ne dolazi do očekivanog porasta procenta dekolorizacije na kraju procesa.

Ispitivanje uticaja početne koncentracije boje i katalizatora je dalo iste rezultate kao i u slučaju katalizatora kodopiranog jonima La i V. Povećanje koncentracije boje izaziva smanjenje procenta dekolorizacije, dok veća količina katalizatora povećava efikasnost do jedne granične vrednosti, kada daljim povećanjem ne doprinosi efikasnosti procesa.

Osim dekolorizacije tekstilne boje *Reactive Blue 5*, ispitana je degradacija 4-hlorfenola u heterogenom foto-Fentonskom procesu sa najefikasnijim 3.4Fe/TiO₂ katalizatorom. Pokazalo se da je katalizator sposoban i za degradacije bezbojnih jedinjenja, pa ekscitacija molekula boje adsorbovanih na površini TiO₂ nije jedini mehanizam u kome bi TiO₂ delovao samo kao posrednik za prenos elektrona.

Sintetisani 3.4Fe/TiO₂ katalizator je pokazao i mogućnost ponovne upotrebe u više ciklusa bez gubitka aktivnosti, što je vrlo važna osobina za mogućnost praktične primene u industriji. Uzimajući u obzir sve navedene osobine katalizatora, može se smatrati potencijalno primenljivim za upotrebu u remedijaciji zagađenih voda.

6. Literatura

A

- Addamo M., Bellardita M., Carriazo D., Paola A., Milioto S., Palmisano L., Rives V.** (2008) Inorganic gels as precursors of TiO₂ photocatalysts prepared by low temperature microwave or thermal treatment, *Appl. Catal. B. Environ.* **84**, 742–748.
- Al-Sayyed G., D'Oliveira J.-C., Pichat J.** (1991) Semiconductor-sensitized photodegradation of 4-chlorophenol in water, *Photochem. Photobiol. A* **58**, 99–114.
- Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R.** (1999) Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Catal. Today* **53**, 51–59.
- Anpo M., Kamat P.** (2010) *Environmentally Benign Photocatalysts, Applications of Titanium Oxide-based Materials*, Springer, New York.
- Asahi R., Morikawa T., Ohwaki T., Aoki K., Taga Y.** (2001) Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides, *Science* **293**, 269–271.
- Augugliaro V., Loddo V., Pagliaro M., Palmisano G., Palmisano L.** (2010) *Clean by light irradiation: Practical applications of supported TiO₂*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK.
- Augustin M., Hemar Y.** (2009) Nano- and micro-structured assemblies for encapsulation of food ingredients, *Chem. Soc. Rev.* **38**, 902–912.

B

- Bahnemann D., Hilgendorff M., Memming R.** (1997) Charge Carrier Dynamics at TiO₂ Particles: Reactivity of Free and Trapped Holes, *J. Phys. Chem. B* **101**, 4265–4275.
- Banić N., Abramović B., Krstić J., Šojčić D., Lončarević D., Cherkezova-Zheleva Z., Guzsány V.** (2011) Photodegradation of thiacloprid using Fe/TiO₂ as a heterogeneous photo-Fenton catalyst, *Appl. Catal. B. Environ.* **107**, 363–371.
- Bamwenda G., Tsubota S., Nakamura T., Haruta M.** (1997) The influence of the preparation methods on the catalytic activity of platinum and gold supported on TiO₂ for CO oxidation, *Catal. Lett.* **44**, 83–87.

- Baran W., Adamek E., Makowski A.**, (2008) The influence of selected parameters on the photocatalytic degradation of azo-dyes in the presence of TiO₂ aqueous suspension *Chem. Eng. J.* **145**, 242–248.
- Barrett E., Joyner L., Halenda P.** (1951) The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 373–380.
- Barton D., Sthein M., Wilson R., Soled S., Iglesia E.** (1999) Structure and Electronic Properties of Solid Acids Based on Tungsten Oxide Nanostructures, *J. Phys. Chem. B* **103**, 630-640.
- Bessekhouad Y., Robert D., Weber J.** (2003) Synthesis of photocatalytic TiO₂ nanoparticles: optimization of the preparation conditions, *J. Photochem. Photobiol. A* **157**, 47–53.
- Bhattacharyya K., Varma S., Tripathi A., Bharadwaj S., Tyagi A.** (2008) Effect of Vanadia Doping and Its Oxidation State on the Photocatalytic Activity of TiO₂ for Gas-Phase Oxidation of Ethene, *J. Phys. Chem. C* **112**, 19102–19112.
- Boyd, T.** (1951) Preparation and properties of esters of polyorthotitanic acid, *J. Polym. Sci.* **7**, 591–602.
- Brinker J., Sehgal R., Hietala S., Deshpande R., Smith D., Lop D., Ashley C.** (1994) Sol-gel strategies for controlled porosity inorganic materials, *J. Membr. Sci.* **94**, 85-102.
- Brinker J., Scherer, W.** (1990) *The Physics and Chemistry of Sol-Gel Science*, Academic Press: New York.
- Brunauer S., Emmett P. , Teller E.** (1938) Adsorption of gasses in multimolecular layers, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309-319.

C

- Cao Y., He T., Chen Y., Cao Y.** (2010) Fabrication of Rutile TiO₂-Sn/Anatase TiO₂-N Heterostructure and Its Application in Visible-Light Photocatalysis, *J. Phys. Chem. C* **114**, 3627-3633.
- Carp, O., Huisman, L., Reller, A.** (2004) Photoinduced reactivity of titanium dioxide *Progress in Solid State Chem.* **32**, 33-177.
- Chan S., Barteau M.** (2005) Preparation of Highly Uniform Ag/TiO₂ and Au/TiO₂ Supported Nanoparticle Catalysts by Photodeposition, *Langmuir* **21**, 5588–5595.

- Chang S., Liu W.** (2011) Surface doping is more beneficial than bulk doping to the photocatalytic activity of vanadium-doped TiO₂, *Appl. Catal. B. Environ.* **101**, 333-342.
- Chao H., Yun Y., Xiangfang H., Larbot A.** (2003) Effect of silver doping on the phase transformation and grain growth of sol-gel titania powder *J. Eur. Ceram. Soc.* **23**, 1457.
- Chen D., Jiang Z., Geng J., Zhu J., Yang D.** (2009) A facile method to synthesize nitrogen and fluorine co-doped TiO₂ nanoparticles by pyrolysis of (NH₄)₂TiF₆, *J Nanopart Res* **11**, 303–313.
- Chen J., Yao M., Wang X.** (2008) Investigation of transition metal ion doping behaviors on TiO₂ nanoparticles, *J. Nanopart. Res.* **10**, 163-171.
- Chen X., Mao S.** (2007) Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications, *Chem. Rev.* **107**, 2891-2959.
- Choi W., Termin A., Hoffmann M.** (1994) The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO₂: Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics, *J. Phys. Chem.* **98**, 13669–13679.
- Choy K.** (2003) Chemical vapour deposition of coatings, *Prog. Mater Sci.* **48**, 57–170.
- Colon G., Maicu M., Hidalgo M., Navio J.** (2006) Cu-doped TiO₂ systems with improved photocatalytic activity, *Appl. Catal. B* **67**, 41–51.
- Corradi B., Bondioli F., Focher B., Ferrari M., Grippo C., Mariani E., Villa C.** (2005) Conventional and Microwave-Hydrothermal Synthesis of TiO₂ Nanopowders, *J. Am. Ceram. Soc.* **88**, 2639-2641.
- Couselo N., Einschlag F., Candal R., Jobbágy M.** (2008) Tungsten-Doped TiO₂ vs Pure TiO₂ Photocatalysts: Effects on Photobleaching Kinetics and Mechanism, *J. Phys. Chem. C* **112**, 1094–1100.
- Cunningham J., Al-Sayyed G., Sedlak P., Caffrey J.** (1999) Aerobic and anaerobic TiO₂-photocatalysed purifications of waters containing organic pollutants, *Catal. Today* **53**, 145-158.

D

- Daneshvar N., Aleboyyeh A., Khataee A.** (2005) The evaluation of electrical energy per order (EEo) for photooxidative decolorization of four textile dye solutions by the kinetic model, *Chemosphere* **59**, 761–767

David W., Shankland K, Mc Cusker L., Baerlocher C. (1992) Structure Determination from Powder Diffraction Data, Oxford Science Publications.

Dholam R., Patel N., Miotello A. (2011) Efficient H₂ production by water-splitting using indiumtin-oxide/V-doped TiO₂ multilayer thin film photocatalyst, *Int. J. Hydrogen Energy* **36**, 6519–6528.

E

Egerton R. (2005) *Physical Principles of Electron Microscopy An Introduction to TEM, SEM, and AEM*, Springer, New York.

Eisenhauer H. (1964) Oxidation of phenolic wastes, *J. Water Pollut. Control Fed.* **36**, 1116-1128.

F

Fahlman B. (2011) *Materials Chemistry, Second Edition*, Springer, New York.

Frank S., Bard A. (1977) Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solutions at titanium dioxide powder, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 303-304.

Fujishima A., Honda K. (1972) Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature* **238**, 37-38.

Fujishima A., Rao T., Tryk D. (2000) Titanium dioxide photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol., C* **1**, 1–21.

Fultz B., Howe J. (2008) *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials, Third Edition*, Springer, New York.

G

Ghows N., Entezari M. (2011) Exceptional catalytic efficiency in mineralization of the reactive textile azo dye (RB5) by a combination of ultrasound and core–shell nanoparticles (CdS/TiO₂), *J. Hazard M.* **195**, 132– 138.

Glaze W.H., Kang J.W., Chapin D.H. (1987) The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet irradiation, *Ozone Sci. Eng.* **9**, 335–352.

Gratzel M. (2001) Photoelectrochemical cells: review article, *Nature* **414**, 338-344.

Gregg S., Sing K. (1982) Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press, London, UK.

Grzechulska J., Morawski A. (2002) Photocatalytic decomposition of azo-dye acid black 1 in water over modified titanium dioxide Appl Catal B: **36**, 45.

H

Haber J., Machej T., Senvicka E., Wachs I. (1995) Mechanism of surface spreading in vanadia-titania system, Catal. Lett. **32**, 101-114.

Han F., Kambala V., Srinivasan M., Rajarathnam D., Naidu R. (2009) Tailored titanium dioxide photocatalysts for the degradation of organic dyes in wastewater treatment: A review, Appl. Catal. A-Gen. **359**, 25-40.

Hamal D., Klabunde K. (2011) Valence State and Catalytic Role of Cobalt Ions in Cobalt TiO₂ Nanoparticle Photocatalysts for Acetaldehyde Degradation under Visible Light, J. Phys. Chem. C **115**, 17359–17367.

Hashimoto K., Irie H., Fujishima A. (2005) TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects, Jpn. J. Appl. Phys. **44**, 8269–8285.

Herrmann J. M. (1999) Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, Catal Today **53**, 115-129.

Herrmann J.M. (2010) Fundamentals and misconceptions in photocatalysis, J. Photochem. Photobiol. A **216**, 85-93.

Herrmann J.M. (2012) Titania-based true heterogeneous photocatalysis, Environ Sci Pollut Res Int. **19**, 3655–3665.

Hoffmann J.M., Martin S., Choi W., Bahnemann D. (1995) Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, Chem. Rev. **95**, 69-96.

Hong T., Wang P., Cai M., Lu F., Zhang J., Yang Z., Ma N., Liu J. (2005) Visible- light-activated nanoparticle photocatalyst of iodine-doped titanium dioxide. Chem Mater **17**, 1548–1552.

Hurum D., Agrios A., Crist S., Gray K., Rajh T., Thurnauer M. (2006) Probing reaction mechanisms in mixed phase TiO₂ by EPR, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **150**, 155–163.

I

Inagaki M., Nakazawa Y., Hirano M., Kobayashi Y., Toyoba M. (2001) Preparation of stable anatase-type TiO₂ and its photocatalytic performance, *Int J Inorg Mater* **3**, 809-811.

J

Jiaguo Y., Quanjun X., Minghua Z. (2009) Preparation, characterization and visible-light-driven photocatalytic activity of Fe-doped titania nanorods and first-principles study for electronic structures, *Appl. Catal. B* **90**, 595-602.

K

Kallala K., Sanchez C., Cabana B. (1992) SAXS study of gelation and precipitation in titanium-based systems, *J Non-crystal Solids* **147–148**, 189–193.

Kawai T., Sakata T. (1980) Conversion of carbohydrate into hydrogen fuel by a photocatalytic process, *Nature* **286**, 474-476.

Kim S., Moon K., Park, H., Chung T., Son J. (2003) Synthesis of nanocrystalline TiO₂ in toluene by a solvothermal route, *Cryst. Growth* **254**, 405-410.

Kiriakidou F., Kondarides D., Verykios X. (1999) The effect of operational parameters and TiO₂-doping on the photocatalytic degradation of azo-dyes, *Catal. Today* **54**, 119–130.

Klosek S., Raftery D. (2001) Visible Light Driven V-Doped TiO₂ Photocatalyst and Its Photooxidation of Ethanol, *J. Phys. Chem. B* **105**, 2815–2819.

Knight J.A. (1998) Free Radicals: Their History and Current Status in Aging and Disease, *Ann. Clin. Lab. Sci.* **28**, 331–346.

Konstantinou I., Albanis T. (2011) TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review, *Appl Catal B*: **49**, 1-14.

Kumaresan L., Prabhu A., Palanichamy M., Arumugam E., Murugesan V. (2011) Synthesis and characterization of Zr⁴⁺, La³⁺ and Ce³⁺ doped mesoporous TiO₂: Evaluation of their photocatalytic activity, *J. Hazard. Mater.* **186**, 1183–1192.

Kundu, D., Ganguli, D. (1986) Monolithic zirconia gels from metal—organic solutions, *J. Mater. Sci. Lett.* **5**, 293-295.

Kuriechen S., Murugesan S., Raj S., Maruthamuthu P. (2011) Visible light assisted photocatalytic mineralization of Reactive Red 180 using colloidal TiO₂ and oxone, *Chem Eng J.* **174**, 530-538.

L

de Lasa B., Serrano M., Salices M. (2005) *Photocatalytic Reaction Engineering*, Springer, New York.

Li F., Li X., Hou M. (2004) Photocatalytic degradation of 2-mercaptobenzothiazole in aqueous La³⁺-TiO₂ suspension for odor control, *Appl. Catal. B. Environ.* **48**, 85-194.

Li X., Cabbage J., Jenks W. (1999) Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol. 2. The 4-Chlorocatechol Pathway, *J. Org. Chem.* **64**, 8525-8536.

Linsebigler A., Lu G., Yates J. (1995) Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results, *Chem. Rev.* **95**, 735-758.

Lizama C., Freer J., Baeza J., Mansilla H. (2002) Optimized photodegradation of Reactive Blue 19 on TiO₂ and ZnO suspensions, *Catal. Today* **76**, 235-246.

Liu S., Xie T., Chan Z., Wu J. (2009) Highly active V-TiO₂ for photocatalytic degradation of methyl orange, *Appl. Surf. Sci.* **255**, 8587-8592.

Livage J., Henry M., Sanchez C. (1988) Sol-gel chemistry of transition metal oxides, *Prog. Sol. State Chem.* **18**, 259-341.

Livage J., Sanchez C., Henry M., Doeuff S. (1989) The chemistry of the sol-gel process, *Solid State Ionics* **32-33**, 633-638.

Livingston J. (2005) *Trends in water pollution research*, Nova Science Publishers, New York.

Liu H., Ma L., Zhao J., Liu J., Yan J., Ruan J., Hong F. (2009) Biochemical Toxicity of Nano-anatase TiO₂ Particles in Mice, *Biol Trace Elem Res* **129**, 170-180.

Loganathan K., Bommusamy P., Muthaiahpillai P., Velayutham M. (2011) The Syntheses, Characterizations, and Photocatalytic Activities of Silver, Platinum, and Gold Doped TiO₂ Nanoparticles, *Environ. Eng. Res.* **16**, 81-90.

M

Malato S., Fernandez-Ibanez P., Maldonado M.I., Blanco J., Gernjak W. (2009) Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends, *Catal. Today* **147**, 1-59.

- Martin S., Morrison C., Hoffmann M.** (1994) Photochemical Mechanism of Size-Quantized Vanadium-Doped TiO₂ Particles, *J. Phys. Chem.* **98**, 13695–13704.
- Mashio F., Kato S.** (1956) Autooxidation by TiO₂ as a photocatalyst, *Abtr. Book Annu. Meet. Chemical Society of Japan*, 223.
- Mattox D.** (2010) *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*, Second Edition, Elsevier, Amsterdam.
- Mazille F., Schoettl T., Pulgarin C.** (2009) Synergistic effect of TiO₂ and iron oxide supported on fluorocarbon films. Part 1: Effect of preparation parameters on photocatalytic degradation of organic pollutant at neutral pH, *Appl. Catal. B. Environ.* **89**, 635–644.
- Melada S, Signoretto M., Ardizzone S., Bianchi C.** (2001) Physico-chemical features and catalytic activity of sulfated zirconia prepared by sol–gel method. The role of the solvent evaporation step, *Catal. Lett.* **75**, 199-204.
- Mills A., Morris S., Davies J.** (1993) Photomineralisation of 4-chlorophenol sensitised by titanium dioxide: a study of the intermediates, *Photochem. Photobiol. A* **70**, 183-191.
- Mitrović J., Radović M., Bojić D., Anđelković T., Purenović M., Bojić A.** (2012) Decolorization of the textile azo dye Reactive Orange 16 by the UV/H₂O₂ process, *J. Serb. Chem. Soc.* **77**, 465-481.

N

- Nalwa H.** (2001) *Handbook of Thin Films: Deposition and Processing*, Academic Press: New York.
- Namura K.** (2002) Minerals, Crystal structure gallery, <http://staff.aist.go.jp/nomura-k/english/itscgallery-e.htm>.
- Nguyen V., Choi J., Yang B.** (2005) Effect of chelating agents on the properties of TiO₂–SiO₂ mixed oxide for photocatalytic water decomposition, *Res. Chem. intermed.* **31**, 483-491.
- ^a**Nešić J., Manojlović D., Anđelković I., Dojčinović B., Vulić P., Krstić J, Roglić G.** (2013) Preparation, characterization and photocatalytic activity of lanthanum and vanadium co-doped mesoporous TiO₂ for azo-dye degradation, *J. Mol. Catal. A - Chemical*, **378**, 67– 75.
- ^b**Nešić J., Manojlović D., Jović M., Dojčinović B., Vulić P., Krstić J, Roglić G.** (2013) Fenton-like oxidation of azo dye using mesoporous Fe/TiO₂ prepared by

microwave-assisted hydrothermal process, *J. Serb. Chem. Soc.*, doi: 10.2298/JSC131001143N

O

Ohno T., Akiyoshi M., Umebayashi T., Asai K., Mitsui T., Matsumura M. (2004) Preparation of S-doped TiO₂ photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light, *Appl Catal A: General* **265**, 115–121.

Ohtani B. (2010) Photocatalysis A to Z—What we know and what we do not know in a scientific sense, *J. Photochem. Photobiol., C* **11**, 157–178.

Ollis D., Pelizzetti E., Serpone N. (1991) Photocatalyzed destruction of water contaminants, *Environ Sci Technol.* **25**, 1522-1529.

P

Park E., Ryoo R., Ahn S., Lee W., Chang S. (2003) Nanotechnology in Mesostructured Materials: Proceedings of the 3rd International Mesostructured Materials Symposium, Jeju, Korea, Elsevier, Amsterdam.

Pelaez M., Nolan N., Pillai S., Seery M., Falaras P., Kontos A., Dunlop P., Hamilton J., Byrne A., O'Shea K., Entezari M., Dyonysiou D. (2012) A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications, *Appl Catal B* **125**, 331-349.

Pierson H. (1999) *Handbook of Chemical Vapor Deposition, Second Edition: Principles, Technology and Applications*, William Andrew Publishing, New York.

Puma L., Krishnaiah B., Collin J. (2008) Preparation of titanium dioxide photocatalyst loaded onto activated carbon support using chemical vapor deposition: a review paper, *J Hazard Mater.* **157**, 209-219.

Q

R

Radecka M., Rekas M., Zakrzewska K. (2006) Titanium dioxide in photoelectrolysis of water, *Trends in Inorganic Chemistry* **9**, 81–125.

-
- Ranjit K., Willner I., Bossmann S., Braun A.** (2001) Lanthanide Oxide-Doped Titanium Dioxide Photocatalysts: Novel Photocatalysts for the Enhanced Degradation of p-Chlorophenoxyacetic Acid, *Environ. Sci. Technol.* **35**, 1544–1549.
- Riaz N., Chong F., Dutta B., Man Z., Khan M., Nurlael E.** (2012) Photodegradation of Orange II under visible light using Cu–Ni/TiO₂: Effect of calcination temperature, *Chem. Eng. J.* **185–186**, 108–119.
- Rodríguez-Carvajal J.**, FullProf Suite: Crystallographic tools for Rietveld, profile matching & integrated intensity refinements of X-ray and/or neutron data. <http://www.ill.eu/sites/fullprof/>.
- Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K.** (1999) Adsorption by powders and porous solids: Principles, Methodology and Applications, Academic Press, London, UK.

S

- Sadhu S., Poddar P.** (2013) Growth of oriented single crystalline La-doped TiO₂ nanorod arrays electrode and investigation of optoelectronic properties for enhanced photoelectrochemical activity, *RSC Advances* **3**, 10363- 10369.
- Sakthivel S., Kisch H.** (2003) Daylight photocatalysis by carbon-modified titanium dioxide, *Angew Chem Int Ed* **42**, 4908–4911.
- Sakthivel S., Neppolian B., Shankar M., Arabindo B., Palanichamy M., Murugesan V.** (2003) Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂ *Solar Energy Mater. Solar Cells* **77**, 65-82.
- Sanchez, C., Livage, J., Henry, M., Babonneau J.** (1988) Chemical modification of alkoxide precursors, *Non-Cryst. Solids* **100**, 65–76.
- Saravanan P., Pakshirajan K., Saha P.** (2009) Degradation of phenol by TiO₂-based heterogeneous photocatalysts in presence of sunlight, *J. Hydro-Environ. Res.* **3**, 45-50.
- Sathishkumar P., Anandan S., Maruthamuthu P., Swaminathan T., Zhou M., Ashokkumar M.** (2011) Synthesis of Fe³⁺ doped TiO₂ photocatalysts for the visible assisted degradation of an azo dye, *Colloids Surf. A* **375**, 231–236.
- Seck E., Doña-Rodríguez J., Melián E., Fernández-Rodríguez C., González-Díaz O., Portillo-Carrizo D., Pérez-Peña J.** (2013) Comparative study of nanocrystalline titanium dioxide obtained through sol–gel and sol–gel–hydrothermal synthesis, *J Colloid Interface Sci.* **400**, 31–40.
- ^a**Seo D., Lee J., Kim H.** (2001) Synthesis of TiO₂ nanocrystalline powder by aging

- at low temperature, *J. Cryst. Growth* **233**, 298–302.
- ^b**Seo D., Lee J., Lee E., Kim H.** (2001) Effect of aging agents on the formation of TiO₂ nanocrystalline powder, *Mater. Lett.* **51**, 115-119.
- Serrano B., de Lasa H.** (1997) Photocatalytic degradation of water organic pollutants. Kinetic modelling and energy efficiency, *Ind. Eng. Chem. Res.* **36**, 4705–4711.
- Serpone N., Salinaro A.** (1999) Terminology, relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis. Part I: Suggested protocol, *Pure & Appl. Chem.* **71**, 303–320.
- Servin A., Castillo-Michel H., Hernandez-Viezcas J., Corral B., Peralta-Videa J., Gardea-Torresdey J.** (2012) Synchrotron Micro-XRF and Micro-XANES Confirmation of the Uptake and Translocation of TiO₂ Nanoparticles in cucumber (*Cucumis sativus*) Plants, *Environ. Sci. Technol.* **46**, 7637–7643.
- Sies H.** (1993) Strategies of antioxidant defense, *Eur J Biochem.* **215**, 213–219.
- Sing K., Everett D., Haul R., Moscou L., Pierotti R., Rouquerol J., Siemieniowska T.** (1985) Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity *Pure Appl. Chem.* **57**, 603-619.
- Sonntag C.** (2006) *Free-Radical-Induce DNA Damage and Its Repair: A Chemical Perspective*, Springer, New York.
- Stefan M., Hoy A., Bolton J.** (1996) Kinetics and mechanism of the degradation and mineralization of acetone in dilute aqueous solution sensitised by UV photolysis of hydrogen peroxide, *Environ. Sci. Technol.* **30**, 2382-2390.
- Sunada K., Kikuchi Y., Hashimoto K., Fujishima A.** (1998) Bactericidal and Detoxification Effects of TiO₂ Thin Film Photocatalysts, *Environ. Sci. Technol.* **32**, 726-728.

T

- Teh C., Mohamed A.** (2011) Roles of titanium dioxide and ion-doped titanium dioxide on photocatalytic degradation of organic pollutants (phenolic compounds and dyes) in aqueous solutions: A review, *J Alloys Compd* **509**, 1648-1660.
- Theurich J., Lindner M., Bahnemann W.** (1996) Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol in Aerated Aqueous Titanium Dioxide Suspensions: A Kinetic and Mechanistic Study, *Langmuir* **12**, 6368-6376.

- Tong T., Zhang J., Tian B., Chen F., He D.** (2008) Preparation of Fe³⁺-doped TiO₂ catalysts by controlled hydrolysis of titanium alkoxide and study on their photocatalytic activity for methyl orange degradation, *J. Hazard. Mater.* **155**, 572-579.
- Trentler J., Denler E., Bertone F., Agrawal A., Colvin L.** (1999) Synthesis of TiO₂ Nanocrystals by Nonhydrolytic Solution-Based Reactions, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 1613-1614.
- Turchi C., Ollis D.** (1990) Photocatalytic degradation of organic water contaminants: Mechanisms involving hydroxyl radical attack, *J. Catal.* **122**, 178–185.

U

- Umebayashi T., Yamaki T., Itoh H., Asail K.** (2002) Analysis of electronic structures of 3d transition metal-doped TiO₂ based on band calculations, *J. Phys. Chem. Solids* **63**, 1909-1920.

V

- Vanýsek P.** (2002) Standard reduction potentials, in: David R. Lide (Ed.), *Handbook of Chemistry and Physics*, 82th ed., CRC Press, Ohio.

W

- Wang C., Ying Y.** (1999) Sol-Gel Synthesis and Hydrothermal Processing of Anatase and Rutile Titania Nanocrystals, *Chem. Mater.* **11**, 3113-3120.
- Wang Y., Cheng H., Hao Y., Ma J., Li W., Cai S.** (1999) Preparation, characterization and photoelectrochemical behaviors of Fe(III)-doped TiO₂ nanoparticles *J. Mater. Sci.* **34**, 3721-3729.
- Wang Y., Su Y., Qiao L., Liu L., Su Q., Zhu C., Liu X.** (2011) Synthesis of one-dimensional TiO₂/V₂O₅ branched heterostructures and their visible light photocatalytic activity towards Rhodamine B, *Nanotechnology* **22**, 225702–225709.
- Weng W., Ma ., Du P., Zhao G., Shen G., Wang J., Han G.** (2005) Superhydrophilic Fe doped titanium dioxide thin films prepared by a spray pyrolysis deposition, *Surf. Coat. Technol.* **198**, 340–344.

Wilson G., Frost G., Montgomery S. (2002) Efficient microwave hydrothermal preparation of nanocrystalline anatase TiO₂ colloids, *J. Mater. Chem.* **12**, 1787–1791.

World Health Organization (2012), UN-Global analysis and assessment of sanitation and drinking-water (GLAAS), Report, http://www.who.int/water_sanitation_health/hygiene/en/

X

Xiao-Quana C., Huan-Bina L., Guo-Bang G. (2005) Preparation of nanometer crystalline TiO₂ with high photo-catalytic activity by pyrolysis of titanyl organic compounds and photo-catalytic mechanism, *Mater. Chem. Phys.* **91**, 317–324.

Xu A., Gao Y., Liu H. (2002) The Preparation, Characterization, and their Photocatalytic Activities of Rare-Earth-Doped TiO₂ Nanoparticles, *J. Catal.* **207**, 151–157.

Y

Yu C., Yu J., Ho W., Zhang L. (2001) Preparation of highly photocatalytic active nano-sized TiO₂ particles via ultrasonic irradiation, *Chem. Commun.* **7**, 1942-1943.

Yu C., Zhang Z., Zhang L., Zhao C. (2003) Synthesis and characterization of phosphated mesoporous titanium dioxide with high photocatalytic activity, *Chem Mater* **15**, 280–2286.

Z

Zhang Y., Xu H., Xu Y., Zhang H., Wang Y. (2005) The effect of lanthanide on the degradation of RB in nanocrystalline Ln/TiO₂ aqueous solution, *J. Photochem. Photobiol., A* **170**, 279–285.

Zhang Y., Zhang H., Xu Y., Wang Y. (2004) Significant effect of lanthanide doping on the texture and properties of nanocrystalline mesoporous TiO₂, *J. Solid State Chem.* **177**, 3490–3498.

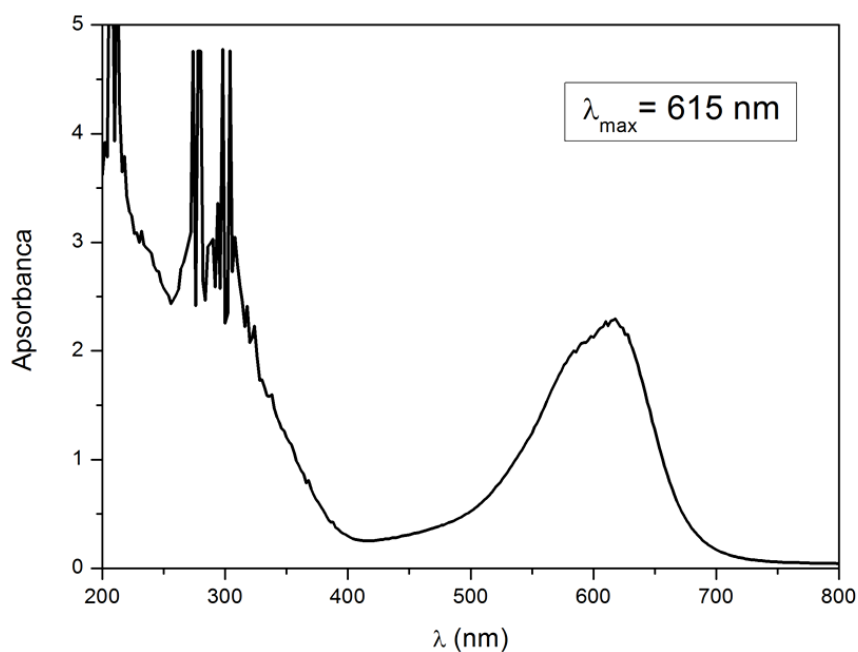
Zhang Z., Wang C., Zakaria R., Ying J. (1998) Role of Particle Size in Nanocrystalline TiO₂-Based Photocatalysts, *J. Phys. Chem. B* **102**, 10871-10878.

- Zhao B., Mele G., Pio I., Li J., Palmisano L., Vasapollo G.** (2010) Degradation of 4-nitrophenol (4-NP) using Fe–TiO₂ as a heterogeneous photo-Fenton catalyst J. Hazard. Mater. **176**, 569-574.
- Zhao D., Wan Y., Zhou W.** (2013) Ordered Mesoporous Materials, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany.
- Zhou W., Cao Q., Tang S.** (2006) Effects on the size of nano-TiO₂ powders prepared with sol–emulsion–gel method, Powder Technol. **168**, 32–36.
- Zhu J., Chen F., Zhang J., Chen H., Anpo M.** (2006) Fe³⁺-TiO₂ photocatalysts prepared by combining sol–gel method with hydrothermal treatment and their characterization, J. Photochem. Photobiol., A **180**, 196-204.
- Zhu J., Zheng W., He B., Zhang J., Anpo M.** (2004) Characterization of Fe–TiO₂ photocatalysts synthesized by hydrothermal method and their photocatalytic reactivity for photodegradation of XRG dye diluted in water, J. Mol. Catal. A Chem. **216**, 35-43.

7. PRILOZI

PRLOG 1.

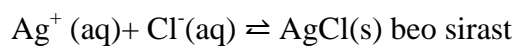
UV-VIS spektar vodenog rastvora boje Reactive Blue 52



PRILOG 2.

Dokazna reakcija za prisustvo hloridnih jona u rastvoru

AgNO_3 sa Cl^- jonom daje beo, sirast talog, AgCl , koji stajanjem na svetlosti potamni, usled redukcije Ag^+ jona do elementarnog Ag .



Talog se rastvara u amonijaku i amonijum-karbonatu, a dodatkom razblažene azotne kiseline ponovo se izdvaja beo sirast talog. Dodavanjem HNO_3 , reakcija disocijacije amonijačnog kompleksa srebra dovodi do stvaranja stabilnijeg NH_4^+ jona, pri čemu se povećava i koncentracija Ag^+ jona koji sa Cl^- jonima, prisutnim urastvoru, gradi talog AgCl .

Izvođenje reakcije: U epruvetu se prenese desetak kapi ispitivanog rastvora, doda 5 kapi HNO_3 koncentracije 5 mol/dm^3 i proveriti lakmusom da li je reakcija rastvora kisela. Dodati rastvor AgNO_3 koncentracije 5 mol/dm^3 .

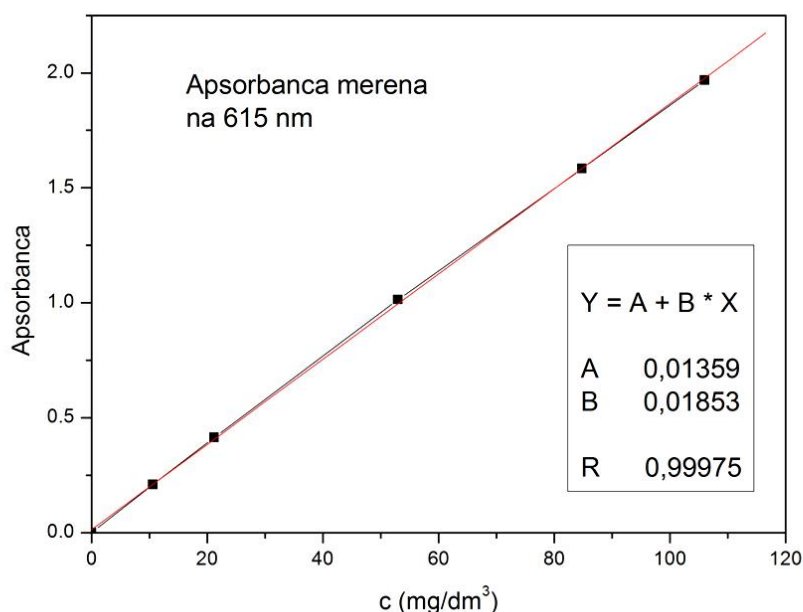
DOKAZ: Beo sirast talog koji se rastvarau NH_3 i ponovo pada pri zakišeljavanju sa razblaženom HNO_3 (lakmus) dokaz je za hloride.

Smetnje pri dokazivanju Cl^- jona rastvorom srebro-nitrata: S_2^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, J^- , Br^- . U prisustvu navedenih jona, AgNO_3 stvara talog (Ag_2S -crn, AgJ -žut, AgBr -žuti $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -beo) koji može da navede na pogrešan rezultat.

Uklanjanje smetnji: S_2^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, J^- , Br^- i $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. Anjoni S_2^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ se uklanjaju dodatkom HNO_3 ; anjoni J^- i Br^- se uklanjaju sukcesivno taloženjem sa AgNO_3 i selektivnim rastvaranjem $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, a uticaj $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ jona se otklanja podešavanjem kiselosti rastvora sa HNO_3 jer se utim uslovima ne taloži $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

PRILOG 3.

Kalibraciona kriva za spektrofotometrijsko određivanje tekstilne boje Reactive Blue 52



BIOGRAFIJA I BIBLIOGRAFIJA

Jelena Nešić je rođena 24. septembra 1984. godine u Sremskoj Mitrovici, Republika Srbija. Završila je gimnaziju 2003. godine u Sremskoj Mitrovici. Diplomirala je na Hemijskom fakultetu Univerziteta u Beogradu na Katedri za analitičku hemiju maja 2009. godine sa prosečnom ocenom 8,57. Doktorske akademske studije pri katedri za primenjenu hemiju Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu upisala je 2010. godine.

Od januara 2011. godine radila je kao istraživač-pripravnik Inovacionog centra Hemijskog fakulteta. U septembru 2011. godine izabrana je u zvanje istraživača-saradnika na Inovacionom centru Hemijskog fakulteta i u tom zvanju se i sada nalazi. Trenutno je angažovana na projektu Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj pod nazivom: "*Primena unapređenih oksidacionih procesa i nanostrukturisanih oksidnih materijala za uklanjanje zagađivača iz životne sredine, razvoj i optimizacija instrumentalnih tehnika za praćenje efikasnosti*".

Dobitnik je stipendije "*Swiss Government Excellence Scholarships for Foreign Scholars for the Academic Year 2012-2013*" i u okviru tog programa provela je školsku 2012-13 godinu na École Polytechnique Fédérale de Lausanne u Lozani u Švajcarskoj.

Jelena Nešić je koautor četiri naučna rada publikovana u međunarodnim časopisima: jedan u vrhunskom međunarodnom časopisu (M21), dva rada objavljena u vodećim časopisima međunarodnog značaja (M22) i jedan rad u časopisu međunarodnog značaja (M23). Koautor je pet naučnih saopštenja na međunarodnim naučnim skupovima i na skupovima nacionalnog značaja. Celokupna bibliografija kandidata, kategorisana prema kriterijumima Ministarstva nauke Republike Srbije, data je u Prilogu koji sledi.

PRILOG: Bibliografija kandidata

M 21 – Radovi objavljeni u vrhunskim časopisima međunarodnog značaja

- Biljana P. Dojčinović, Goran M. Roglić, Bratislav M. Obradović, Milorad M. Kuraica, Mirjana M. Kostić, **Jelena Nešić**, Dragan D. Manojlović; Decolorization of reactive textile dyes using water falling film dielectric barrier discharge, *Journal of Hazardous Materials* 192 (2011) 763-771.

M 22 - Radovi objavljeni u istaknutim časopisima međunarodnog značaja

- **Jelena Nešić**, Dragan D. Manojlović, Ivan Anđelković, Biljana P. Dojčinović, Predrag J. Vulić, Jugoslav Krstić, Goran M. Roglić; Preparation, characterization and photocatalytic activity of lanthanum and vanadium co-doped mesoporous TiO₂ for azo-dye degradation, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 378 (2013) 67–75.
- Ivan Andjelkovic, **Jelena Nesic**, Dalibor Stankovic, Dragan Manojlovic, Miodrag B. Pavlovic, Cedomir Jovalekic, Goran Roglic, Investigation of sorbents synthesised by mechanical-chemical reaction for sorption of As(III) and As(V) from aqueous medium, *Clean technologies and Environmental Policy* DOI 10.1007/s10098-013-0635-1.

M 23 - Radovi objavljeni u časopisima međunarodnog značaja

- **Jelena Nešić**, Dragan D. Manojlović, Milica Jović, Biljana P. Dojčinović, Predrag J. Vulić, Jugoslav Krstić, Goran M. Roglić, Fenton-like oxidation of azo dye using mesoporous Fe/TiO₂ prepared by microwave-assisted hydrothermal process, *Journal of the Serbian Chemical Society* doi: 10.2298/JSC131001143N.

M 34 - Radovi saopšteni na skupu međunarodnog značaja štampani u izvodu

- Anđelija Milić, Goran Roglić, Ivan Anđelković, **Jelena Nešić**, Dalibor Stanković, Jelena Mutić, Microwave-assisted phosphorus sequential extraction using BCR procedure Euroanalysis XVI, Beograd, Septembar 11-15, 2011, pp 78.
- **Jelena Nešić**, Biljana P. Dojčinović, Ivan Anđelković, Munera Mustafa Aonyas, Dragan D. Manojlović, Goran M. Roglić, Preparation and Photoactivity of La³⁺ doped TiO₂ prepared by Microwave Assisted Hydrothermal Process, 12th Eurasia Conference on Chemical Sciences, 12th EuAsC2S, 16-21 April (2012), Corfu, Greece. pp. S4-PP7.

M 63 – Radovi saopšteni na skupu nacionalnog značaja štampani u celini

- Milica N. Sentić, Goran Roglić, Dragan Manojlović, **Jelena Nešić**, Biljana Dojčinović, Primena unapređenih oksidacionih postupaka, AOP-a, za uklanjanje boje Ractive black 5 iz vode, XLIX Savetovanje Srpskog hemijskog društva, 13. i 14. maj 2011, Kragujevac; Knjiga radova, 129-132.

M 64 – Radovi saopšteni na skupu od nacionalnog značaja štampani u izvodu

- Milica S. Jović, Biljana Dojčinović, **Jelena Nešić**, Bratislav Obradović, Goran Roglić, Degradacija mezotriona primenom unapređenih oksidacionih postupaka (AOP), XLIX savetovanje Srpskog hemijskog društva, Kragujevac, Srbija, Maj 13-14, 2011, pp 62.
- Anđelija V. Milić, Goran Roglić, Ivan Anđelković, **Jelena Nešić**, Milica Jović, Biljana Dojčinović, Dragan Manojlović, SMT protokol za određivanje frakcija fosfora primenom mikrotalasa, Prva konferencija mladih hemičara, Beograd, Srbija, Oktobar 19-20, 2012, pp 25.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Јелена Нешић

број уписа 8/2010

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Синтеза и карактеризација допираног мезопорозног TiO_2 са унапређеним фотокаталитичким особинама за третман отпадних вода

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

Потпис докторанда

У Београду, 03.02.2014



Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора _____ Јелена Нешић _____

Број уписа _____ 8/2010 _____

Студијски програм _____ Доктор хемијских наука _____

Наслов рада _____ Синтеза и карактеризација допираног мезопорозног TiO_2 са
унапређеним фотокаталитичким особинама за третман отпадних вода

Ментор _____ проф. др Горан Роглић _____

Потписани _____ Јелена Нешић _____

изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања 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 докторанда

У Београду, 06.02.2014 _____

_____ 

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

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

Синтеза и карактеризација допираног мезопорозног TiO_2 са унапређеним

фотокаталитичким особинама за третман отпадних вода

која је моје ауторско дело.

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

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

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
- ④ Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, 03.02.2014

